

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

Cobalt(III)-Kohlenhydrat-Verbindungen

von
Diplom-Chemikerin

Evgenia Önem-Siakou

aus
Filiates-Thesprotias (Griechenland)

2003

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

Cobalt(III)-Kohlenhydrat-Verbindungen

von
Diplom-Chemikerin

Evgenia Önem-Siakou

aus
Filiates-Thesprotias (Griechenland)

2003

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

Augsburg, 03.09.2003

Evgenia Önem-Siakou

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2000 bis August 2003 am Institut für anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Herrn Professor Dr. P. Klüfers durchgeführt.

| | |
|-----------------------------|--------------------------|
| Dissertation eingereicht am | 03.09.2003 |
| 1. Gutachter | Professor Dr. P. Klüfers |
| 2. Gutachter | Professor Dr. W. Beck |
| Mündliche Prüfung am | 01.10.2003 |

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Bioanorganische Chemie des Cobalts | 1 |
| 1.2 | Allgemeines über Cobalt | 3 |
| 1.3 | ^{59}Co -NMR-Spektroskopie | 3 |
| 1.4 | Komplexchemie der Kohlenhydrate | 4 |
| 1.5 | Bekannte Cobalt-Kohlenhydrat-Komplexe | 4 |
| 1.6 | Zielsetzung | 7 |
| 2 | Ergebnisse | 8 |
| 2.1 | Allgemeine Reaktionsbedingungen | 8 |
| 2.2 | Untersuchungsmethoden | 9 |
| 2.3 | Polyalkohole | 11 |
| 2.3.1 | Anhydroerythrit | 11 |
| 2.3.2 | Erythrit | 15 |
| 2.3.3 | D-Threit | 24 |
| 2.3.4 | Ribit | 28 |
| 2.3.5 | D-Arabit | 31 |
| 2.3.6 | Xylit | 37 |
| 2.3.7 | D-Sorbit | 40 |
| 2.3.8 | Dulcit | 42 |
| 2.4 | Reduzierende Zucker | 45 |
| 2.4.1 | D-Ribose | 45 |
| 2.4.2 | D-Arabinose | 49 |
| 2.4.3 | D-Mannose | 54 |
| 2.4.4 | D-Galactose | 58 |
| 2.5 | Co^{III} -Peroxide und Co^{II} -Komplexe | 63 |
| 3 | Diskussion | 67 |
| 3.1 | Was geschieht in einer Co-haltigen alkalischen Lösung? | 67 |
| 3.2 | Cobalt-Diolato-Komplexe | 69 |
| 3.3 | Erythrit- und Threit-Teilstruktur in der Koordination von Polyalkoholen | 70 |
| 3.4 | Komplexe des $(\text{en})_2\text{Co}^{\text{III}}$ -Fragments mit reduzierenden Zuckern | 71 |
| 4 | Zusammenfassung | 74 |
| 5 | Experimenteller Teil | 76 |
| 5.1 | Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik | 76 |
| 5.2 | Verwendete Geräte | 76 |
| 5.3 | Ausgangssubstanzen, Lösungsmittel und Reagenzien | 77 |
| 5.4 | Arbeitsvorschriften zur Herstellung von Ausgangsstoffen | 78 |
| 5.4.1 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Anhydroerythrit | 78 |
| 5.4.2 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von <i>trans</i> -Dichloro-bis(ethylen-diammin)-cobalt(III)-chlorid, <i>trans</i> - $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ | 78 |
| 5.4.3 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von <i>cis</i> -Dichloro-bis(phenanthrolin)-cobalt(III)-chlorid, <i>cis</i> - $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ | 79 |
| 5.4.4 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Dichloro {Tris(2-aminoethyl)}-cobalt(III)-chlorid, $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ | 80 |
| 5.4.5 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Dichloro {Tris(2-aminoethyl)}-cobalt(III) perchlorat, $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{ClO}_4$ | 80 |
| 5.5 | Darstellung der kristallinen Verbindungen | 81 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.5.1 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{tren})\text{Co}(\text{AnEryt}2,3\text{H}_2)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) | 81 |
| 5.5.2 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{AnEryt}2,3\text{H}_2)]\text{Cl} \cdot 6,1 \text{ H}_2\text{O}$ (2) | 82 |
| 5.5.3 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_4)]\text{I}_2 \cdot 6 \text{ CH}_3\text{OH}$ (3) | 83 |
| 5.5.4 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Na}[(\text{tren})\text{Co}(\text{Eryt}1,2\text{H}_2)]\text{I}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (4) | 84 |
| 5.5.5 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{Thre}2,3\text{H}_2)]\text{Cl} \cdot 6,5 \text{ H}_2\text{O}$ (5) | 85 |
| 5.5.6 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Na}[(\text{tren})\text{Co}(\text{Ribt}1,2\text{H}_2)]\text{I}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (6) | 86 |
| 5.5.7 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Na}_2[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Arab}2,3,4,5\text{H}_4)]\text{I}_4 \cdot 7,74 \text{ H}_2\text{O}$ (7) | 87 |
| 5.5.8 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{phen})_4\text{Co}_2(\text{Xylt}1,2,3,4\text{H}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 6,5 \text{ H}_2\text{O}$ (8) | 88 |
| 5.5.9 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Na}_2[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Sorb}3,4,5,6\text{H}_2)]\text{I}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (9) | 89 |
| 5.5.10 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)]\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (10) | 90 |
| 5.5.11 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})_4\text{Co}_3(\alpha\text{-RibpH}_4)]\text{Cl} \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ (11) | 91 |
| 5.5.12 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Na}_{2,5}[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\mu\text{-O}_2)_2(\text{OH}_{0,5})]\text{I}_5 \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ (12) | 92 |
| 5.5.13 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Ag}_2[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{OH}^-)]\text{I}_5 \cdot (\text{CH}_3\text{OH}) \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ (13) | 93 |
| 5.5.14 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (14) | 94 |
| 5.6 | Darstellung der Lösungen für NMR-Untersuchungen | 95 |
| 5.6.1 | Erythrit, $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{ClO}_4$ und KOH im Verhältnis 1,5:1:2,5 | 95 |
| 5.6.2 | Erythrit, <i>cis</i> - $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und NaOH im Verhältnis 1,1:1:2,2 | 95 |
| 5.6.3 | D-Threit, <i>trans</i> - $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und KOH im Verhältnis 1,5:1:3 | 95 |
| 5.6.4 | D-Arabit, $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{ClO}_4$ und NaOH im 1,1:1:4 Verhältnis | 96 |
| 5.6.5 | D-Mannit; $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und KOH im 1:2:10 Verhältnis | 96 |
| 5.6.6 | D-Arabinose, <i>cis</i> - $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und NaOH im 1:2:4 Verhältnis | 96 |
| 5.6.7 | L-Arabinose, <i>cis</i> - $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und NaOH im 1:2,2:5 Verhältnis | 97 |
| 5.6.8 | D-Arabinose, <i>cis</i> - $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und KOH im 1,1:1:2,2 Verhältnis | 97 |
| 5.6.9 | D-Mannose, <i>cis</i> - $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und NaOH im 1,5:1:3 Verhältnis | 97 |
| 5.6.10 | D-Mannose, <i>cis</i> - $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und KOH im 1,5:1:2 Verhältnis | 98 |
| 5.6.11 | D-Mannose, <i>cis</i> - $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und NaOH im 1:2:5 Verhältnis | 98 |
| 5.6.12 | D-Galactose, <i>cis</i> - $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und KOH im 1:2:4 Verhältnis | 98 |
| 5.6.13 | D-Galactose, <i>cis</i> - $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und NaOH im 1:2,2:5 Verhältnis | 99 |
| 5.7 | Aufnahme der NMR-Spektren | 100 |
| 5.8 | Kristallstrukturbestimmung | 100 |
| 6 | Anhang | 102 |
| 6.1 | Angaben zu den Strukturbestimmungen | 102 |
| 6.2 | Abbildungen der Kristallstrukturen | 109 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 123 |

Verzeichnis der Verbindungen

In dieser Arbeit neu vorgestellt:

- 1 [(tren)Co(AnEryt_{2,3H₂})]ClO₄ · H₂O
- 2 [(phen)₂Co(AnEryt_{2,3H₂})]Cl · 6,1 H₂O
- 3 [(tren)₂Co₂(ErytH₋₄)]I₂ · 6 CH₃OH
- 4 Na[(tren)Co(Eryt_{1,2H₂})]I₂ · 2 H₂O
- 5 [(phen)₂Co(D-Thre_{2,3H₂})]Cl · 6,5 H₂O
- 6 Na[(tren)Co(Ribt_{1,2H₂})]I₂ · 6 H₂O
- 7 Na₂[(tren)₂Co₂(D-Arab_{2,3,4,5H₄})]I₄ · 7,74 H₂O
- 8 Na₂[(phen)₄Co₂(Xylt_{1,2,3,4H₄})]I₂Cl₂ · 10 H₂O
- 9 Na₂[(tren)₂Co₂(D-Sorb_{3,4,5,6H₄})]I₄ · 5 H₂O
- 10 [(tren)₂Co₂(Dulc_{2,3,4,5H₄})]Cl₂ · 7 H₂O
- 11 [(en)₄Co₃(α-D-RibpH₋₄)]Cl · 14 H₂O
- 12 Na₅[(tren)₄Co₄(μ-O₂)₂(O)(OH)]I₁₀ · 2 CH₃CH₂OH · CH₃OH · 5 H₂O
- 13 Ag₂[(tren)₂Co₂(μ-O₂)(OH)]I₅ · CH₃OH · CH₃CH₂OH
- 14 [(phen)₂Co(H₂O)Cl]Cl · C₃H₆O

Abkürzungen

| | |
|-------------------------|--|
| AnEryt | Anhydroerythrit |
| Arab | Arabit |
| Ara | Arabinose |
| Dulc | Dulcit |
| en | Ethylendiamin |
| Eryt | Erythrit |
| Gal | Galactose |
| (Glc ₂)tren | mehrzähliger Ligand für Cobalt entstanden durch tren und glycosidisch gebundenen Glucose-Einheiten |
| Man | Mannose |
| Pd-en | [(en)Pd(OH) ₂] in Wasser |
| phen | 1,10-Phenanthrolin |
| Rib | Ribose |
| Ribt | Ribit |
| Sorb | Sorbit |
| Thre | Threit |
| tren | Tris(2-aminoethyl)amin |
| Xylt | Xylit |
| <i>f</i> | furanose (IUPAC-Nomenklatur) |
| <i>p</i> | pyranose (IUPAC-Nomenklatur) |

1 Einleitung

1.1 Bioanorganische Chemie des Cobalts

Cobalt kommt in der Lithosphäre gebunden in Form von Cobalterzen sowie cobalthaltigen Erzen vor.^[1] Der Cobaltgehalt im Erdkern liegt bei ungefähr 1 % und in Eisenmeteoriten bei 0,6 %.

Obwohl Cobalt das seltenste Element der ersten Übergangsmetallreihe ist, kommt es doch im lebenswichtigen Vitamin B₁₂ vor (siehe Abbildung 1.1.1).

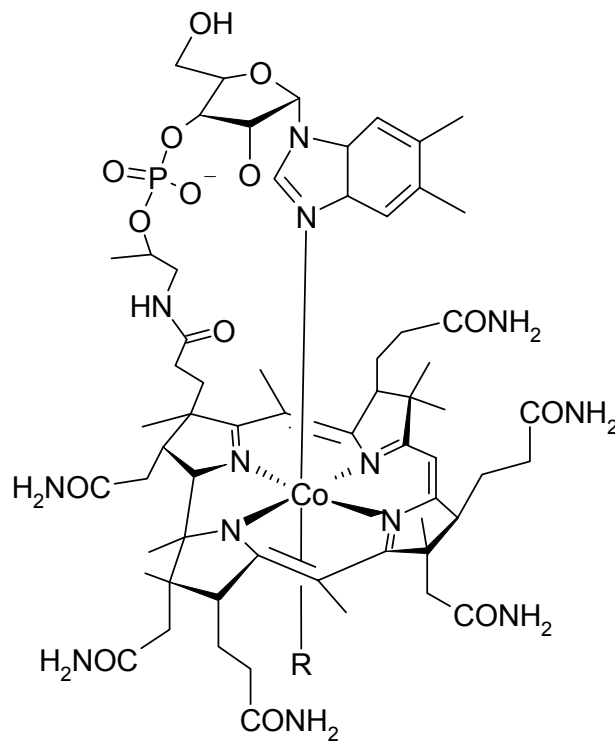


Abbildung 1.1.1: Cobalamine. R = CN: Cyanocobalamin (Vitamin B₁₂); R = OH: Hydroxycobalamin; R = CH₃: Methylcobalamin; R = 5-Desoxyadenosin: 5-Desoxyadenosylcobalamin

In den zwanziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts wurde Vitamin B₁₂ zufällig aus Extrakten frischer Leber gewonnen, welche zur Behandlung von perniziöser Anämie verwendet wurde.^[2]

Die Darstellung von Vitamin B₁₂ erfolgte erstmalig 1948 durch *Folkers*.^[3] Die biologische Wirkung der Vitamin-B₁₂-Coenzyme ist auf die Anwesenheit des Cobaltatoms im Molekül zurückzuführen. Der Einbau von Cobalt in das Corrinssystem ändert das Redox-Verhalten des Cobalts und ermöglicht die einwertige (Vitamin B_{12s}), zweiwertige (Vitamin B_{12r}) und dreiwertige Stufe.^[4] In den Co^I-Derivaten liegt das Metall in einer Singulett-d⁸-Konfiguration

vor. Das schwach antibindende $3d_z^2$ -Orbital ist von zwei Elektronen besetzt und Co^I erreicht außerordentlich hohe nucleophile Reaktivität.^[5] Vitamin B_{12} ist eines der stärksten in der Natur vorkommenden Nucleophile.^[6] Besonders interessant ist seine Existenzfähigkeit im physiologischen pH-Bereich.

In der fünften Koordinationsstelle tritt in Methylcobalamin eine primäre Alkylgruppe auf, wobei eine Co-C-Bindung entsteht. Es handelt sich um eine natürlich vorkommende metallorganische Verbindung.^[7] Die Reaktivität der Alkylcobalamine basiert auf der Fähigkeit die Alkylgruppe in kontrollierter Form zur Verfügung zu stellen. Heute wird immer noch die hydrolysestabile Konstellation $\text{Co-CH}_2\text{-R}$ wegen ihrer enzymatisch kontrollierten Bildung reaktiver Radikale untersucht.^[8]

Für die Co-C-Bindungsspaltung existieren zwei heterolytische und ein homolytisches Spaltungsmuster (Abbildung 1.1.2).

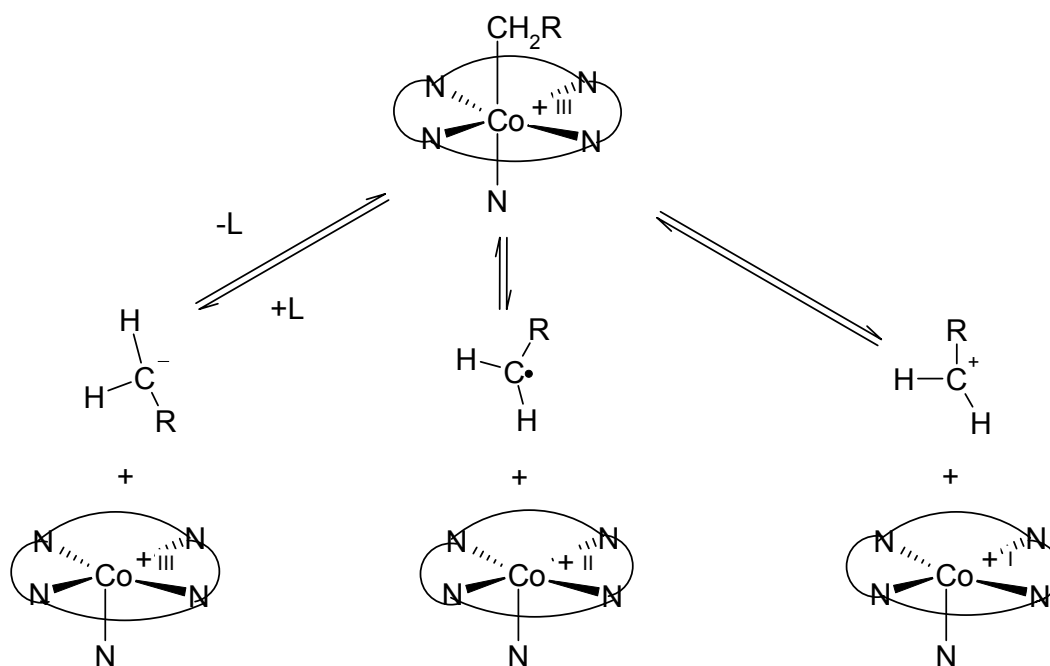


Abbildung 1.1.2: Spaltung der Co-C-Bindung, rechts und links Heterolyse, Mitte Homolyse

Vitamin B_{12} wird für eine Reihe von Mutasen, Dehydratasen und Lyasen benötigt.^[7] Unter physiologischen Bedingungen kann Xylose mittels des Mangan-Enzyms Xylose-Isomerase in Xylulose umgewandelt werden.^[9] Die Mangan-Atome können unter Aktivitätsverlust durch andere zweiwertige Metalle ersetzt werden, darunter auch Cobalt. Hierbei bewirkt das Manganzentrum die Umsetzung eines 2-Hydroxyaldehyds zu einem 1-Hydroxy-2-keton, so dass Xylose in Xylulose überführt wird.^[10] In der Xylose-Isomerase von *Streptomyces rubiginosus* wird das Zuckermolekül als Substrat in seiner offenkettigen Form festgehalten.^[11, 12] Für die Xylose-Isomerase sind zwei Mn^{2+} Zentralatome wichtig, das eine bindet an das Substrat und das andere katalysiert den Hydrid-Shift.^[13, 14] Besonders interessant ist die

Tatsache, dass Xylose in der Xylose-Isomerase in der offenkettigen Form vorliegt, obwohl diese Form in einer wässrigen Lösung nur zu 0,02 % vorhanden ist.^[15]

1.2 Allgemeines über Cobalt

Cobalt ist ein Element der achten Nebengruppe des Periodensystems und liegt vorwiegend in den Oxidationsstufen II und III vor.^[16] In Co^{II} -Verbindungen tritt Cobalt hauptsächlich mit den Koordinationszahlen vier bis sechs auf. Hierbei kann Cobalt(II) eine tetraedrische Umgebung wie in $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, eine quadratisch-pyramidale wie in $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ oder eine oktaedrische Umgebung wie in $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ausbilden. Co^{III} besitzt sechs d-Elektronen und bildet in der Regel die low-spin- t_{2g}^6 -Konfiguration aus. Im Aquakomplex ist die zweiwertige Stufe wesentlich beständiger als die dreiwertige und eine Oxidation kann nur durch starke Oxidationsmittel wie Ozon stattfinden. Co^{III} ($E^0 = 1,808 \text{ V}$ für $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$) ist in saurer Lösung in der Lage, Wasser zu O_2 ($E^0 = 1,229 \text{ V}$ für $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$) zu oxidieren. Beim Übergang zu basischen Lösungen wird das Standardpotential für $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ auf 0,17 V erniedrigt und durch Koordination mit N-haltigen Liganden wird die dreiwertige low-spin-Stufe zusätzlich stabilisiert, so dass Co^{III} -Verbindungen weniger oxidierend und in Wasser beständig sind. Im Gegensatz zu den stabilen N-haltigen Cobalt(III)-Verbindungen sind die analogen Cobalt(II)-Verbindungen nicht nur substitutionslabil, sondern reagieren mit O_2 zu Co^{III} .^[17]

1.3 ^{59}Co -NMR-Spektroskopie

^{59}Co besitzt eine natürliche Häufigkeit von 100 % und kann dementsprechend mit einer 1572-mal besseren Sensitivität im Vergleich zu ^{13}C untersucht werden.^[18] Es besitzt einen Kernspin von 7/2 und ein Quadrupolmoment. Wegen des Quadrupolmoments ist die Linienbreite der ^{59}Co -Signale empfindlich vom elektrischen Feldgradienten und von der Symmetrie des Komplexes abhängig. Die chemische Verschiebung der ^{59}Co -Signale kann sich in einem extrem großen Bereich bewegen. Als Beispiel sei die chemische Verschiebung von $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ bei 0 ppm und von $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ bei 14130 ppm erwähnt.

Es konnte eine lineare Abhängigkeit zwischen der chemischen Verschiebung eines Co^{III} -Komplexes und der Energie des ersten d-d-Übergangs (ν_1) gezeigt werden.^[19]

Juranic und *Bramley* beschreiben eine lineare Abhängigkeit zwischen der chemischen Verschiebung von ^{59}Co und $\beta \cdot \nu_1$ ($\beta = B/B_g$; B_g ist der B -Wert für das freie Ion in der Gasphase^[21]).^[20,21,22] Die Übereinstimmung ist für O_h -symmetrische-Komplexe besonders gut, aber weniger gut für deformierte Komplexformen.

1.4 Komplexchemie der Kohlenhydrate

Im Allgemeinen stieg das Interesse der Kohlenhydrat-Metall-Komplexen in den letzten zwanzig Jahren an.^[23] Da Kohlenhydrate zu der Substanzklasse der nachwachsenden Rohstoffe gehören und eine praktisch unerschöpfliche Rohstoffquelle darstellen, wäre eine intensivere Nutzung dieser umweltschonenden Ressource wünschenswert. Mit Hilfe von Kohlenhydrat-Metall-Komplexen sollen neue Syntheseverfahren entwickelt werden, die in der Lage sind, die langen Reaktionswege von Kohlenhydraten und deren Derivatisierung zu ersetzen.^[24,25]

1.5 Bekannte Cobalt-Kohlenhydrat-Komplexe

Die bekannten Cobalt-Kohlenhydrat-Verbindungen lassen sich in zwei Kategorien ordnen. In der ersten Kategorie werden koordinative Bindungen zwischen Kohlenhydrat und Cobalt ausschließlich durch O-Atome vermittelt. In der zweiten Kategorie liegt das Kohlenhydrat als N-Glycosid vor, in dem für die Bindung an Cobalt auch Nicht-Kohlenhydrat-Donoren betätigt werden. Abbildung 1.5.1 zeigt am Beispiel einer Pentose die Koordinationsmöglichkeiten in beiden Kategorien.

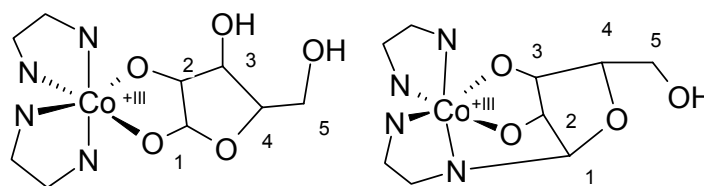


Abbildung 1.5.1: Links: koordinative Bindung von O1 zum Co (Kategorie 1), rechts: glycosidische Bindung von C1 zum N (Kategorie 2)

Komplexspezies mit reduzierenden Zuckern aus Kategorie 1 sind bis zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt.

Es existieren jedoch drei durch Einkristallstrukturanalyse bekannte Cobalt-Kohlenhydrat-Komplexe der Kategorie 1.^[26] Hierbei fungiert Anhydroerythrit (A in Abbildung 1.5.2), Methyl- α -D-manno-pyranosid (B in Abbildung 1.5.2), Methyl- β -D-galactopyranosid (C in Abbildung 1.5.2) als Ligand. Die hervorgerufene Koordination wird zwischen den Diolatgruppen des Kohlenhydrats und des $(en)_2Co$ -Fragmentes ausgebildet (Abbildung 1.5.2).

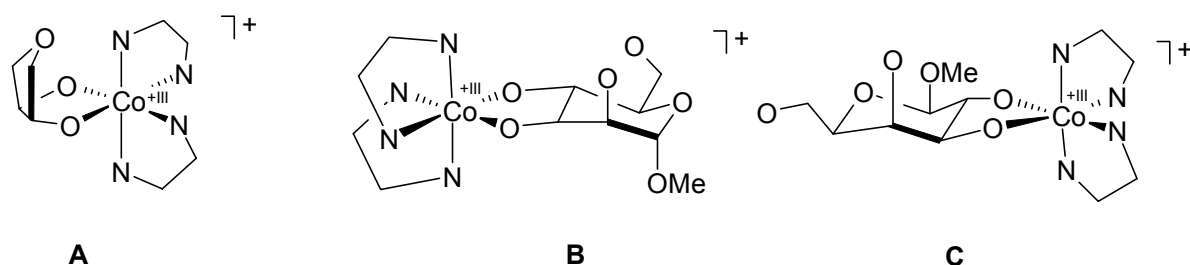


Abbildung 1.5.2: A: $[(en)_2Co(AnErytH_2)]^+$, B: $[(en)_2Co(Me-\alpha-D-Manp3,4H_2)]^+$, C: $[(en)_2Co(Me-\beta-D-Galp2,3H_2)]^+$, ^[26] H-Atome wurden nicht eingezeichnet

Eine Komplexspezies der zweiten Kategorie tritt bei der Reaktion von $[(tren)CoCl_2]Cl$ mit Glucose und Peroxid auf.^[27] Die Synthese dieses Komplexes lässt sich in zwei Schritten beschreiben. Im ersten Schritt wird tren und Glucose durch Wasserabspaltung glycosidisch gebunden. Im zweiten Schritt erfolgt durch $CoCl_2$ -Zugabe und Einleiten von Sauerstoff die Komplexbildung. Hierbei ist ein Co^{III} -Atom von einem Liganden koordiniert, bei dem zwei Glucose-Moleküle mit einem Tetra-Amin-Molekül kondensiert sind (Abbildung 1.5.3). Neben den vier N-Atomen tritt eine zusätzliche Koordination durch das O₂-Atom eines der beiden Glucosereste auf. Das Cobalt-Atom ist über eine Peroxo-Einheit mit einem zweiten Cobalt-Atom verbrückt, so dass ein binucleares Teilchen entsteht.

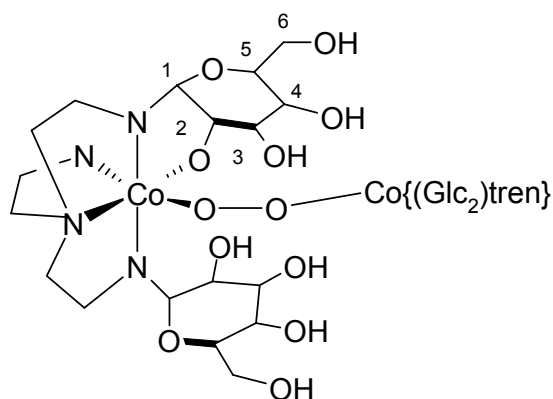


Abbildung 1.5.3: Struktur von $[Co\{(D-Glc)_2tren\}]_2(\mu-O_2)Cl_3$, ^[27] H-Atome wurden nicht eingezeichnet

L-Rhamnose bildet ebenfalls mit einem primären N-Atom des trens eine glycosidische Bindung und mit dem nicht-deprotonierten O₂ eine koordinative Bindung zu Co^{II} .^[28, 29] Insgesamt ist das Cobalt-Atom von einem Liganden koordiniert, bei dem drei Rhamnose-Einheiten mit einem Tetra-Amin-Molekül kondensiert sind. Der gebildete Komplex ist zweifach positiv geladen und kristallisiert als Sulfat aus (Abbildung 1.5.4).

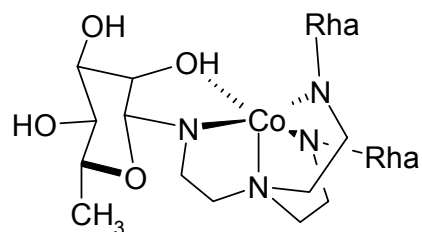


Abbildung 1.5.4: $[\text{Co}\{(\text{L-Rha})_3\text{-tren}\}]^{2+}$, alle Rhamnose-Einheiten koordinieren auf dieselbe art und weise mit Cobalt.^[28] Es wurden keine H-Atome am Liganden gezeichnet

Am Beispiel der glycosidischen Komplexspezies von Glucose und Rhamnose wird die wichtigste Konkurrenzreaktion für die Bildung von Spezies der ersten Kategorie deutlich. In der Literatur werden außerdem Komplexe zwischen reduzierenden Zuckern und dem $(\text{phen})_2\text{Co}^{\text{III}}$ -Fragment beschrieben. Die entstandenen Komplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie, CD- und ORD-Spektroskopie untersucht. Hierbei koordiniert L-Sorbose über O1 und O2, wobei überwiegend die stabilere Λ -Koordination entsteht.^[30] D-Fructose koordiniert über O2 und O3, wobei hier auch das Λ -Isomer als Hauptspezies vorliegt.^[31] Beide Komplexspezies konnten in einer wässrig-alkalischen Lösung in einer Reaktionszeit von ungefähr drei Tagen hergestellt werden.

1.6 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es Koordinationsverbindungen von Co^{III} mit Kohlenhydraten herzustellen und zu charakterisieren. Dabei soll auf dem Wissenstand bisheriger Untersuchungen aufgebaut werden.^[32, 33,26]

Hauptziel der Arbeit ist es, Kohlenhydrat-Cobalt(III)-Komplexe unter so milden Bedingungen herzustellen, dass Komplexe der Kategorie 1 auch mit reduzierenden Zuckern zugänglich werden.

Die oktaedrischen Co^{III} -Komplexe enthalten dabei in der Regel vier N-Atome, so dass die Kohlenhydrate mit einer Diol-Funktion binden können. Als N-Hilfsliganden werden Ethylendiamin (en), 1,10-Phenanthrolin (phen) und Tris(2-aminoethyl)-amin (tren) eingesetzt. Die Untersuchungen werden in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und im festen Zustand mittels Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Anwendung der ^{59}Co -NMR-Spektroskopie zur Identifikation der Komplexe ist auf dem Gebiet der Kohlenhydrat-Chemie neu.

2 Ergebnisse

2.1 Allgemeine Reaktionsbedingungen

Als Ausgangsstoffe werden in dieser Arbeit die Chloride der in Abbildung 2.1.1 gezeigten N_4Co^{III} -Fragmente eingesetzt.

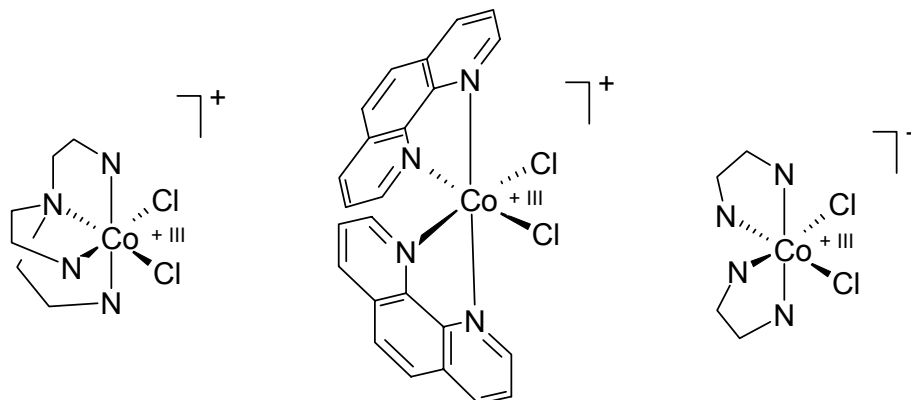


Abbildung 2.1.1: Co^{III} -Edukt-Komplexe, links: $[(tren)CoCl_2]^+$, Mitte: $cis-[(phen)_2CoCl_2]^+$ und rechts: $cis-[(en)_2CoCl_2]^+$, wobei die H-Atome nicht eingezeichnet wurden

Nach etwa einen Tag Reaktionszeit beobachtet man in wässrig-alkalischen-Lösungen die Umsetzung von $[(tren)CoCl_2]Cl$ mit Polyalkoholen ($c = 0,5\text{ M}$) bei Raumtemperatur, wenn zusätzlich Aktivkohle eingesetzt wird. Die entstandenen Komplexe sind tief violett gefärbt und lassen sich durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachweisen.

$cis-[(phen)_2CoCl_2]Cl$ reagiert mit Polyalkoholen unter anderen Reaktionsbedingungen als $[(tren)CoCl_2]Cl$. Polyalkohole gehen mit $cis-[(phen)_2CoCl_2]Cl$ in wässrig-alkalischer Lösung bei Raumtemperatur und in Anwesenheit von Aktivkohle (außer Anhydroerythrit) oft keine Koordination ein. Koordination des $(phen)_2Co$ -Fragments an Polyalkohole kann nur durch Erhöhen der Reaktionstemperatur erzielt werden, wobei in diesem Fall die Zugabe von Aktivkohle entfällt.

Reduzierende Zucker konnten nach einem Tag bei Raumtemperatur weder mit $[(tren)CoCl_2]Cl$ noch mit $cis-[(phen)_2CoCl_2]Cl$ zu Reaktion gebracht werden, wie durch die Abwesenheit von neuen ^{13}C -Signalen im NMR-Spektrum deutlich wird. Nur $cis-[(en)_2CoCl_2]Cl$ war in der Lage, mit vielen reduzierenden Zuckern Komplexe auszubilden. Für die Umsetzung von reduzierenden Zuckern mit $cis-[(en)_2CoCl_2]Cl$ erwies sich der Zusatz von Aktivkohle als unbedingt notwendig.

2.2 Untersuchungsmethoden

Die cobalthaltigen Verbindungen können wegen des Diamagnetismus von low-spin-Co^{III}-Zentralatomen NMR-spektroskopisch untersucht werden. Durch die große Anzahl unterschiedlicher H-Atome des Kohlenhydrats und der Entstehung von Komplexbesetzungen ist es schwer, Aussagen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie zu treffen. Einfacher ist die Bestätigung der Komplexbildung mittels ¹³C- und ⁵⁹Co-NMR-Spektroskopie.

Koordiniert eine Diolatogruppe an einen stickstoffhaltigen Co^{III}-Komplex, so ist im ¹³C-NMR-Spektrum ein *Coordination Induced Shift* (CIS) sichtbar. Die Veränderung der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffatome, die direkt an die koordinierenden Alkoxyfunktionen gebunden sind, nimmt Werte zwischen 6 und 10 ppm an. Damit Vergleiche zwischen den chemischen Verschiebungen der unterschiedlichen Reaktionsansätze möglich werden, wurden den untersuchten wässrigen Lösungen Kapillaren mit C₆D₆ zur Kalibrierung beigelegt. Die chemischen Verschiebungen der ¹³C-Signale der verwendeten Reagenzien ist in Tabelle 2.2.1 aufgeführt und soll im Folgenden nicht explizit erwähnt werden.

Tabelle 2.2.1: Chemische Verschiebungen der eingesetzten Edukte im ¹³C-NMR-Spektrum

| Co ^{III} -Edukt | δ (in ppm) | |
|--|-------------------|-------|
| <i>cis</i> -[(en) ₂ CoCl ₂]Cl | 44–45 | |
| [(tren)CoCl ₂]Cl | 43–45 | 59–62 |
| [(phen) ₂ CoCl ₂]Cl ^[34] | 126–156 | |

Die ⁵⁹Co-NMR-Spektroskopie wurde bis jetzt nicht zur Aufklärung von Co^{III}-Kohlenhydrat-Komplexen herangezogen. Literaturbekannte chemische Verschiebungen existieren nur für homoleptische stickstoffhaltige Co^{III}-Komplexe. Dies liegt möglicherweise an der großen Signalbreite der Cobalt-Signale, die oftmals dann beobachtet wird, wenn die Umgebung des Cobalt-Atoms nicht symmetrisch ist. Die große Signalbreite von unsymmetrischen Cobalt-Komplexen kann mit den kurzen Relaxationszeiten von Cobalt-Kernen erklärt werden.^[35] So ist im Falle von kurzen Relaxationszeiten die Halbwertsbreite der Signale hoch (Heisenbergschen Unschärferelation: $\Delta\nu \cdot \Delta t = \text{konstant}$). Dagegen ist die Relaxationszeit in hochsymmetrischer Umgebung des Cobalt-Kerns vergrößert und die Halbwertsbreite verringert.

Damit überhaupt Aussagen mittels ⁵⁹Co-NMR-Spektroskopie getroffen werden können, war eine Untersuchung der eingesetzten Edukte notwendig. Die ⁵⁹Co-Signale aller cobalthaltigen Edukte sind in Tabelle 2.2.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.2.2: Chemische Verschiebungen in ppm der ^{59}Co -Signale der eingesetzten Co^{III} -Verbindungen (Signalbreite in ppm und *Intensität* in Klammern). Zur Berechnung der Intensität wurde das Signal mit der höchsten Intensität als 100 eingesetzt und die restlichen Signale im Verhältnis gesetzt

| | Signal 1 | Signal 2 |
|--|-----------------|----------------|
| $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ | 8874 (75, 18) | 8668 (70, 100) |
| <i>cis</i> - $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ | 8927 (95, 100) | |
| <i>cis</i> - $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ | 8862 (80, 100) | 8683 (30, 7) |
| <i>trans</i> - $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ | 8937 (110, 100) | |
| $[(\text{en})_3\text{Co}]\text{Cl}_3$ ^[36] | 7150 (1, 100) | |

$[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ zeigt im ^{59}Co -NMR-Spektrum zwei Signale. Die Integration der Signale zeigt, dass das Signal bei höherem Feld der überwiegend vorliegenden Spezies zuzuordnen ist (Intensitätsverhältnis 5:1). Dieses Hauptsignal deutet auf die hydratisierte Form von $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]^+$ hin, beim Signal 1 handelt es sich um ein Nebenprodukt.

cis- $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ zeigt in wässriger Lösung im ^{59}Co -NMR-Spektrum ein Signal mit hoher Intensität und großer Linienbreite bei 8927 ppm (Signal 1).

$[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ zeigt im ^{59}Co -NMR-Spektrum ein Signal mit hoher Intensität und großer Linienbreite bei 8862 ppm. Bei diesem Signal dürfte es sich um die hydratisierte Form von $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]^+$ handeln. Ein Signal bei 8862 ppm mit kleiner Intensität und geringer Linienbreite belegt eine Verunreinigung.

Kristalline Verbindungen wurden mittels Röntgenbeugung charakterisiert. Zur Bezeichnung dieser Verbindungen werden Zahlen verwendet (**1–14**). Komplexverbindungen, die nur durch spektroskopische Methoden identifiziert wurden, sind durch Buchstaben (A, B...) benannt.

2.3 Polyalkohole

2.3.1 Anhydroerythrit

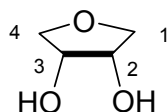


Abbildung 2.3.1.1: Anhydroerythrit mit der verwendeten Nummerierung der C-Atome

Anhydroerythrit besitzt zwei *cis*-ständige Hydroxygruppen, die in der Lage sind, koordinative Bindungen auszubilden (Abbildung 2.3.1.1). Ein Cobaltkomplex von Anhydroerythrit wurde von *Burger* strukturell charakterisiert.^[26] Hierbei wurden Anhydroerythrit und *trans*-[(en)₂CoCl₂]Cl in einer wässrig-alkalischen Lösung bei 80 °C umgesetzt (Abbildung 2.3.1.2). Die entstandenen Kristalle hatten die Zusammensetzung [(en)₂Co(AnErytH₋₂)]I.

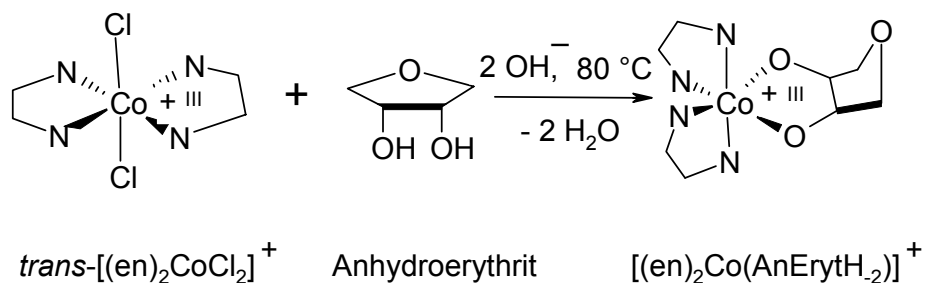


Abbildung 2.3.1.2: Synthese von [(en)₂Co(AnEryt_{2,3}H₋₂)]⁺ nach *Burger*,^[26] wobei die H-Atome der en-Liganden nicht eingezeichnet wurden

[(tren)Co(AnEryt_{2,3}H₋₂)]ClO₄ · H₂O (1) aus [(tren)CoCl₂]Cl und Anhydroerythrit

Setzt man statt *trans*-[(en)₂CoCl₂]Cl [(tren)CoCl₂]Cl mit Anhydroerythrit in einer wässrig-alkalischen-Lösung um, so entsteht nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur eine tiefrote Lösung. Das ¹³C-NMR-Spektrum der Lösung zeigt die Entstehung des Komplexes [(tren)Co(AnErytH₋₂)]⁺, der als Hauptspezies in Lösung vorliegt.

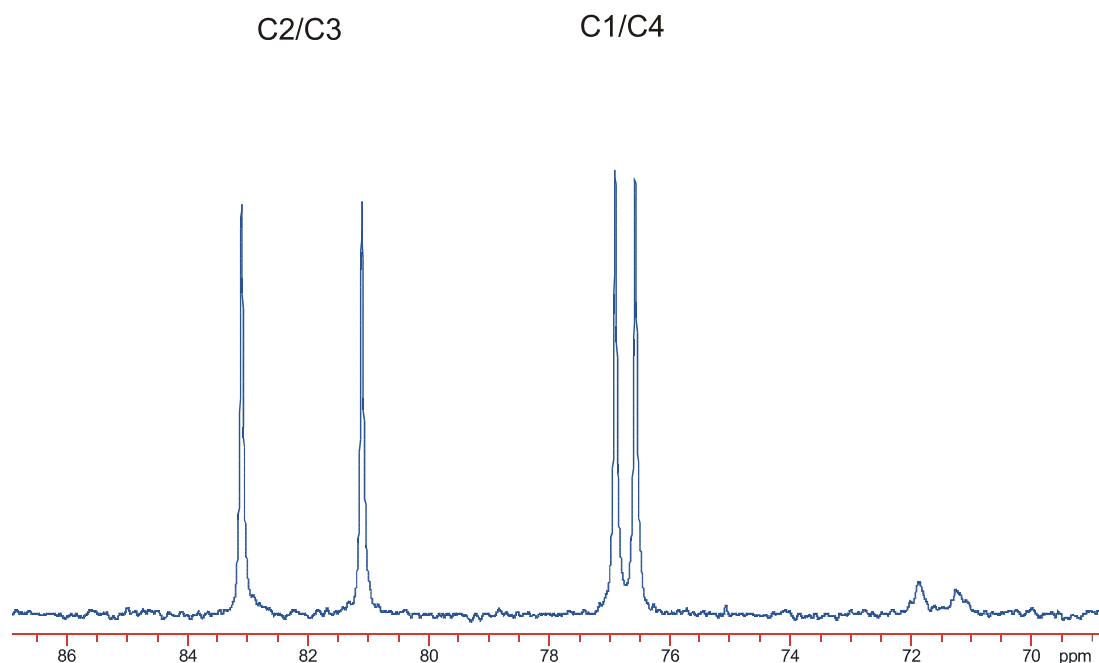


Abbildung 2.3.1.3: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes $[(\text{tren})\text{Co}(\text{AnErytH}_{-2})]^+$, der durch Umsetzung von Anhydroerythrit, $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Base im Molverhältnis 1,2:1:2,4 entsteht

Das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abbildung 2.3.1.3 zeigt nur noch mit geringer Intensität die Signale des freien Anhydroerythrits (71,5 ppm für C1/C4 und 70,8 ppm für C2/C3). Die Signale zwischen 76,6 und 83,1 ppm gehören zum koordinierten Anhydroerythrit. Das Auftreten von vier Signalen für koordinierten Anhydroerythrit kann durch Aufhebung der Symmetrieebene erklärt werden. Die Kohlenstoffatome C1 und C4 im koordinierten Anhydroerythrit erfahren eine Tieffeldverschiebung von ungefähr 5 ppm verglichen mit ungebundenem Anhydroerythrit. C2 und C3, deren O-Atome direkt an Co^{III} koordinieren, zeigen eine chemische Verschiebung ins Tieffeld zwischen 10 und 12 ppm (Tabelle 2.3.1.1).

Tabelle 2.3.1.1: Chemische Verschiebungen (in ppm) von $[(\text{tren})\text{Co}(\text{AnErytH}_{-2})]^+$

| | ppm | C1/C4 | C2/C3 | C3/C2 | C4/C1 |
|--|----------------|-------|-------|-------|-------|
| $[(\text{tren})\text{CoAnErytH}_{-2}]^+$ | δ | 76,9 | 83,1 | 81,1 | 76,6 |
| AnEryt | δ | 71,5 | 70,8 | 70,8 | 71,5 |
| | $\Delta\delta$ | 5,4 | 12,3 | 10,3 | 5,1 |

Die Zuordnung der ^{13}C -Signale zu einem Komplex der Formel $[(\text{tren})\text{Co}(\text{AnErytH}_{-2})]^+$ konnte mittels Röntgenbeugung bestätigt werden.

Zur Kristallisation von $[(\text{tren})\text{Co}(\text{AnErytH}_{-2})]^+$ musste die Reaktionslösung mittels Sephadex gereinigt werden. Hierbei diente eine 0,5 M NaClO_4 -Lösung als Laufmittel.

Violette Kristalle von $[(\text{tren})\text{Co}(\text{AnEryt}2,3\text{H}_2)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) wurden aus einer ethanolischen Lösung durch Eindiffundieren von Ether erhalten (Abbildung 2.3.1.4). **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$.

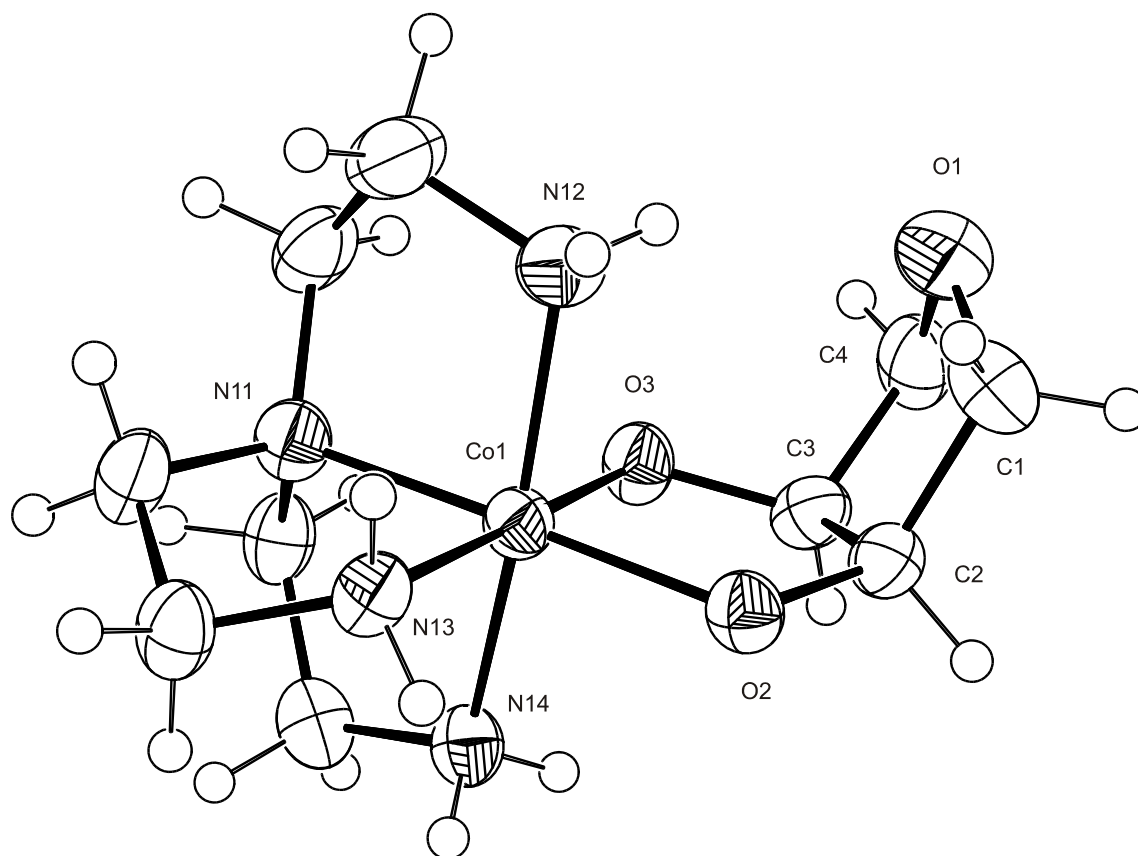


Abbildung 2.3.1.4: ORTEP-Darstellung eines von zwei Kationen $[(\text{tren})\text{Co}(\text{AnErytH}_2)]^+$ in **1**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht beschriftet. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Co1-O2 187,5(3), Co1-O3 189,1(4), Co1-N11 196,2(4), Co1-N13 196,6(4), Co1-N12 196,8(5), Co1-N14 197,3(5), O12-Co1-O13 88,58(15). Torsionswinkel ($^\circ$): O2-C2-C3-O3: 22,9 $^\circ$ (6). Faltungparameter^[37]: O1-C1-C2-C3-C4: Q : 40,76(63) pm und ϕ : 336,1 $^\circ$ (9)

Die asymmetrische Einheit von **1** enthält zwei $(\text{tren})\text{Co}(\text{AnErytH}_2)$ -Einheiten. Daneben finden sich zwei Perchlorat-Anionen und zwei Wassermoleküle. Die Wasser-H-Atome konnten nicht lokalisiert werden. Aus diesem Grund lässt sich kein Wasserstoffbrückenbindungssystem aufstellen. Drei O-Atome der Perchlorat-Ionen wurden auf Split-Lagen verfeinert.

Die Co^{III} -Atome sind in **1** oktaedrisch von vier N-Atomen und zwei O-Atomen umgeben (Abbildung 2.3.1.4), wobei der Mittelwert der Co-O-Abstände mit 188,4 pm etwas kürzer als der Mittelwert der Co-N-Abstände (196,0 pm) ist. Die Winkel zwischen den Ligandatomen um das Zentralatom bestätigen mit Werten von annähernd 90 oder 180 $^\circ$ die oktaedrische Umgebung des Cobalt-Atomes. Anhydroerythrit koordiniert wie erwartet mit seinen zwei deprotonierten Hydroxygruppen an die $(\text{tren})\text{Co}$ -Einheit. Hierbei entsteht zwischen der Diolatogruppe und Cobalt ein Chelat-Fünfring. Die H-Atome an den primären Aminogruppen

des tren-Liganden bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den O-Atomen der Kristallwassermoleküle und den O-Atomen des Perchlorats aus.

$[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{AnEryt2,3H}_2)]\text{Cl} \cdot 6,1 \text{ H}_2\text{O}$ (2**) aus *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Anhydroerythrit**

Verwendet man statt $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ als Cobalt-Edukt, so entsteht $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{AnEryt2,3H}_2)]^+$, bei dem Anhydroerythrit ähnlich wie bei **1** mit seinen an C2 und C3 gebundenen O-Atomen koordiniert. Wird *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ mit Anhydroerythrit und Base im Molverhältnis 1:1:2,3 unter Zugabe von Aktivkohle umgesetzt, färbt sich die Lösung sofort dunkelbraun. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung zeigt neben den zwei intensitätsschwachen Signalen des freien Anhydroerythrits die Signale von $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{AnErytH}_2)]^+$. Auch die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale von $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{AnErytH}_2)]^+$ befinden sich im üblichen Bereich (Tabelle 2.3.1.2).

Tabelle 2.3.1.2: Chemische Verschiebungen (in ppm) von $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{AnErytH}_2)]^+$

| | ppm | C1/C4 | C2/C3 |
|--|----------------|------------|------------|
| $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{AnErytH}_2)]^+$ | δ | 74,5; 74,2 | 84,7; 84,0 |
| Anhydroerythrit | δ | 71,5 | 70,8 |
| | $\Delta\delta$ | 3,0; 2,8 | 13,9; 13,2 |

Aus der Lösung konnten mittels Aceton-Überschichtung Kristalle gezüchtet werden. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte die NMR-Ergebnisse. $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{AnEryt2,3H}_2)]\text{Cl} \cdot 6,1 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P 1$ (Abbildung 2.3.1.1). Möglich wäre auch eine Lösung der Struktur in $P \bar{1}$. Genauere Ergebnisse können durch Kristalle mit besseren Kristalldaten erhalten werden. Die Elementarzelle in **2** enthält acht $(\text{phen})_2\text{Co}$ -AnEryt-Einheiten. Daneben finden sich acht Chloridanionen und 49 Wassermoleküle. Zwei Chlorid-Atome befinden sich auf Split-Lagen. Die Wasser-H-Atome konnten nicht lokalisiert werden. Der Co-Kern von **2** ist jeweils von vier N-Atomen und zwei O-Atomen umgeben. Der Mittelwert der Co-N-Abstände ist mit 194,1 pm etwas länger als der Mittelwert der Co-O-Abstände (184,85 pm) und stimmt mit den Literaturwerten gut überein.^[38, 39, 40] **2** kristallisiert in Λ - und Δ -Isomeren-Form aus. In Abbildung 2.3.1.5 ist nur eine der acht $(\text{phen})_2\text{Co}$ -AnEryt-Einheiten der Elementarzelle dargestellt.

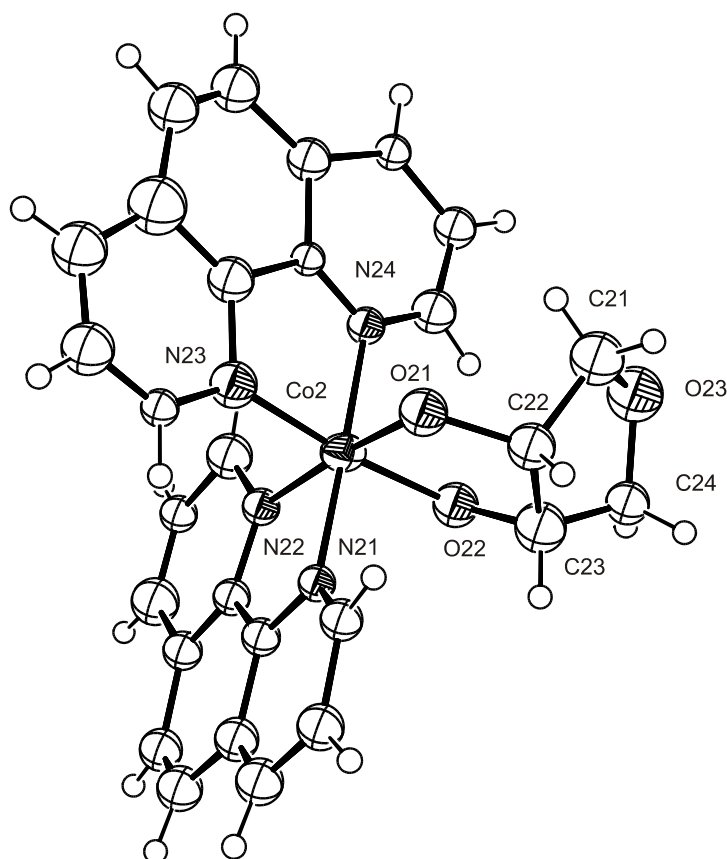


Abbildung 2.3.1.1: ORTEP-Darstellung eines von acht Kationen $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{AnErytH}_2)]^+$ in **2**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffatome der phen-Ringe sowie H-Atome sind nicht beschriftet. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Co2-O21 184,7(15), Co2-O22 190,3(16), Co2-N21 197,1(15), Co2-N22 198,2(16), Co2-N23 190,0(2), Co2-N24 196,8(16), O22-Co21-O21 90,0(6). Torsionswinkel ($^\circ$): O21-C22-C23-O22: 27 $^\circ$ (2). Faltungsparameter^[36]: O23-C21-C22-C23-C24 Q : 35,21(254) pm und ϕ : 319 $^\circ$ (4)

Anhydroerythrit koordiniert mit den zwei deprotonierten Hydroxygruppen an einem $(\text{phen})_2\text{Co}$ -Fragment unter Bildung eines Chelat-Fünfringes.

2.3.2 Erythrit

Erythrit kann als Tetrat im Gegensatz zum Anhydroerythrit mit Metallen verschiedene Koordinationen eingehen.^[41, 42, 43] Aufgrund seiner Struktur kann Erythrit mit $(\text{tren})\text{Co}$ -Fragmente drei Koordinationen eingehen (Fälle **A**, **B** und **C** in Abbildung 2.3.2.1), wenn man davon ausgeht, dass ein Chelat-Fünfring mit zwei Sauerstoffatomen gebildet wird.

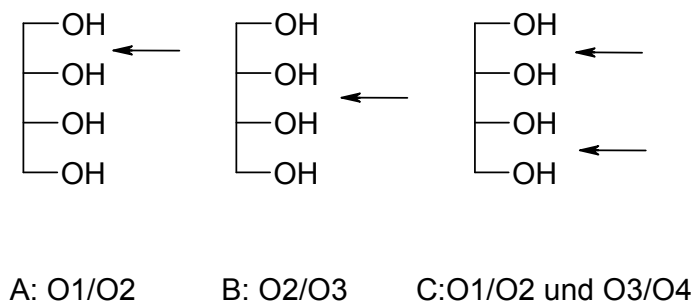


Abbildung 2.3.2.1: Mögliche Chelatfünfring-Spezies bei der Umsetzung von Erythrit mit $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$. Ein Pfeil deutet die Koordination eines Co^{III} -Fragmentes an, wobei die Hydroxygruppen dann deprotoniert werden. Die H-Atome am C-Gerüst sind nicht eingezeichnet

Die Fähigkeit von Erythrit als zweizähliger (Fall A und B in Abbildung 2.3.2.1) sowie auch als vierzähliger (Fall C) Ligand zu koordinieren soll im Folgenden mit $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und *cis*- $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ überprüft werden.

$[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_4)]\text{I}_2 \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$ (3) aus $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Erythrit

$[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, Erythrit und KOH (Molverhältnis 2:1:6) reagieren in wässriger Lösung unter Anwesenheit von Aktivkohle zu einem Hauptprodukt, das mit Hilfe seines ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.3.2.2) charakterisiert wurde.

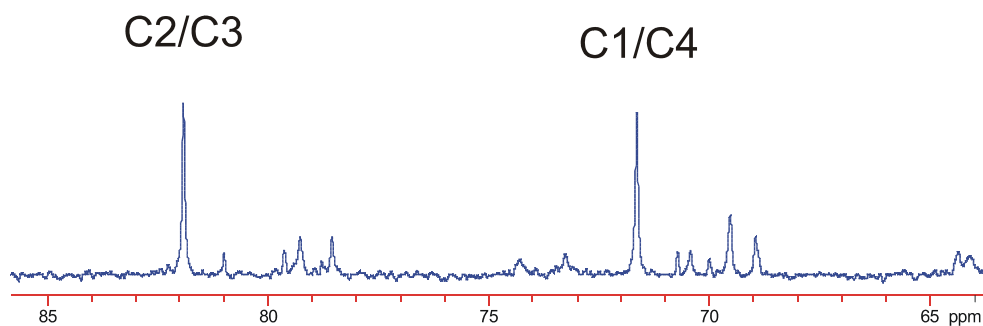


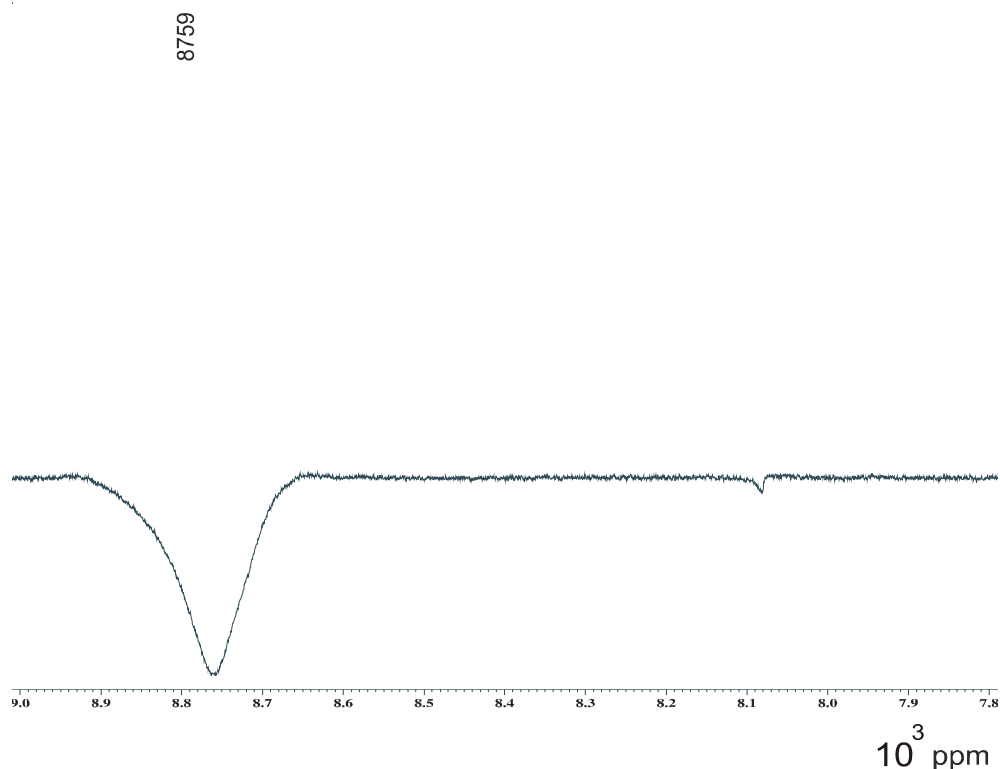
Abbildung 2.3.2.2: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_4)]^{2+}$, der aus der Umsetzung von Erythrit, $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und KOH im Molverhältnis 1:2:6 entsteht

Tabelle 2.3.2 1: Chemische Verschiebung (in ppm) von Komplex $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_{-4})]^{2+}$

| | ppm | C1/C4 | C2/C3 |
|--|----------------|-------|-------|
| $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_{-4})]^{2+}$ | δ | 71,6 | 81,9 |
| Erythrit | δ | 63,2 | 72,5 |
| | $\Delta\delta$ | 8,4 | 9,4 |

Da das entstandene Hauptprodukt nur zwei ^{13}C -Signale besitzt, handelt es sich um eine symmetrische Spezies (Tabelle 2.3.2.1). Es existiert nur eine Möglichkeit für die Bildung eines symmetrischen Komplexes aus Erythrit und Cobalt, bei dem alle ^{13}C -Signale die beobachtete chemische Verschiebung aufweisen (Abbildung 2.3.2.2). Bei dieser Spezies kann es sich nur um $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_{-4})]^{2+}$ handeln. Daneben werden nur noch kleine Mengen an nicht umgesetztem Erythrit beobachtet (^{13}C -Signale bei 72,5 und 63,2 ppm). Die Entstehung der restlichen Nebenprodukte wird im Folgenden genauer erläutert.

Die Entstehung von $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_{-4})]^{2+}$ zeigt sich auch im ^{59}Co -NMR-Spektrum (Abbildung 2.3.2.3) der Lösung.

**Abbildung 2.3.2.3:** ^{59}Co -NMR-Spektrum von $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_{-4})]^{2+}$ (Umsetzung von Erythrit, $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und KOH im Verhältnis 1:2,3:8)

Das Signal bei 8752 ppm besitzt eine Linienbreite von ungefähr 100 ppm und gehört deswegen höchstwahrscheinlich zur Hauptspezies $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_2)]^{2+}$. In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen ist die Abwesenheit eines ^{59}Co -Signals um 8668 ppm, welches dem Edukt $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ zugeordnet werden müsste (Tabelle 2.2.2).

Das Hauptprodukt $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_4)]^{2+}$ wurde von den Nebenprodukten durch eine Sephadex-Säule getrennt, wobei als Laufmittel eine 0,5 M NaI-Lösung diente.

Aus den Kristallisationsansätzen der ersten Säulenfraktion konnten Kristalle erhalten werden. Diese wurden durch Röntgenbeugung charakterisiert. $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_4)]\text{I}_2 \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$.

Die Kristallstruktur von **3** bestätigt die ^{13}C -NMR-Ergebnisse. So sind in Abbildung 2.3.2.4 zwei $(\text{tren})\text{Co}$ -Fragmente an die O-Atome O1/O2 und O3/O4 des Erythrits koordiniert.

Hierbei bilden sich zwischen den koordinierenden O-Atomen des Erythrits und den Co-Zentralatomen zwei Chelat-Fünfringe. Die Mittelwerte der Abstände für Co-O (188,8 pm) und Co-N (195,7 pm) liegen im Bereich der Werte, die für die entsprechenden Abstände bei **1** und **2** ermittelt wurden. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle beinhaltet nur eine Hälfte des Komplexes $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_2)]^{2+}$, da die Gesamtstruktur inversionssymmetrisch ist. Dies führt zur chemischen Äquivalenz der Atome C2 und C3 sowie C1 und C4. Neben dem halben Komplexkation finden sich in der asymmetrischen Einheit ein Iodidion und drei Methanolkole. Die H-Atome der primären Aminogruppen des tren-Liganden bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den O-Atomen der Methanolkole und den Iodid-Ionen.

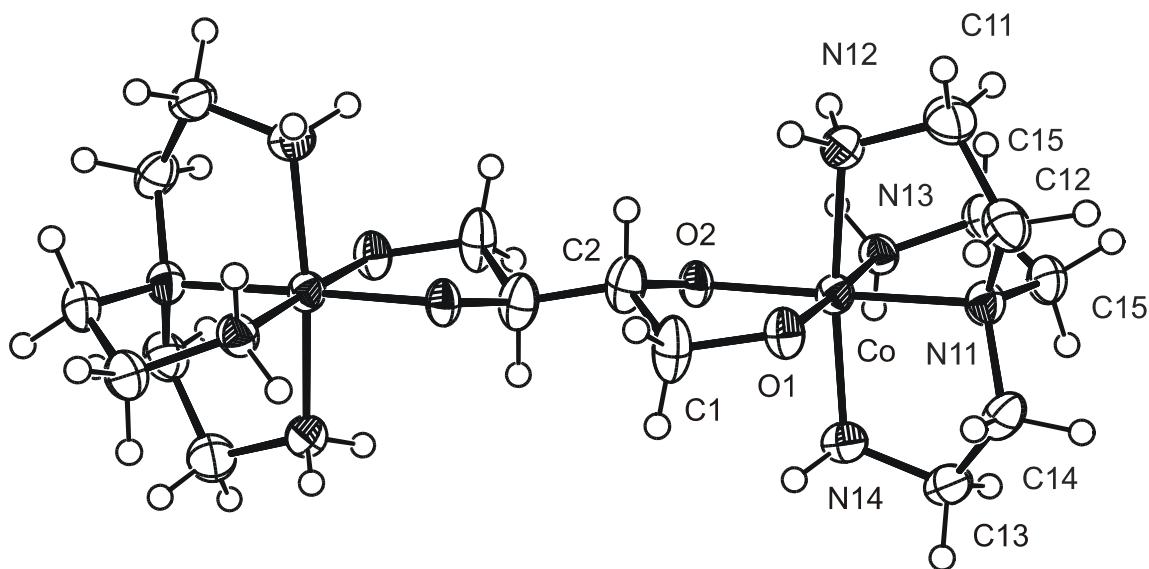


Abbildung 2.3.2.4: ORTEP-Darstellung des Kations $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_4)]^{+}$ in **3**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Co1-O2 188,1(3), Co1-O1 189,4(3), Co1-N13 194,3(3), Co1-N11 195,7(4), Co1-N12 196,1(3), Co1-N14 196,6(4), O2-Co1-O1 87,66(12). Torsionswinkel ($^{\circ}$): O1-C1-C2-O2: 38,6(6)

Komplex **A₄** aus [(tren)CoCl₂]ClO₄ und Erythrit

Werden [(tren)CoCl₂]ClO₄, Erythrit und NaOH im Molverhältnis 1:1,5:2,5 eingesetzt, so entsteht der Komplex **A₄**, in dem Erythrit mit den Sauerstoffatomen O1 und O2 (oder O3 und O4) an das Cobalt-Atom koordiniert.

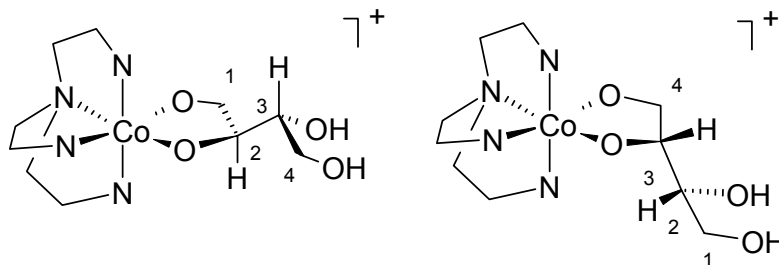


Abbildung 2.3.2.5: O1/O2- (links) und O3/O4-Koordination des Erythrits an ein (tren)Co-Fragment

Mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie kann keine Zuordnung der ¹³C-Signalen für die O1/O2- oder O3/O4-Koordination stattfinden (ab jetzt an soll im Laufe dieser Arbeit in solchen Fällen als Standardfall die O1/O2-Koordination verwendet werden).

Die Koordination des Erythrits lässt sich aus dem ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 2.3.2.6) ableiten. Die ¹³C-Signale von C1 und C2 (oder C4 und C3) zeigen einen typischen CIS von ungefähr 7 ppm, die Kohlenstoffatome C3 und C4 (oder C2 und C1) an den nicht koordinierten Hydroxygruppen weisen dagegen nur Verschiebungen unter 2 ppm auf. Die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 2.3.2.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.3.2.2: Chemische Verschiebung (in ppm) von **A₄**, wobei die Koordination von Erythrit an ein (tren)Co-Fragment über O1/O2 stattfindet

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 |
|--|-----|------|------|------|------|
| [(tren)Co(ErytH ₋₂)] ⁺ (A₄) | δ | 69,7 | 79,2 | 74,3 | 64,0 |
| Erythrit | δ | 63,2 | 72,5 | 72,5 | 63,1 |
| | Δδ | 6,5 | 6,7 | 1,8 | 0,9 |

Komplexspezies **A₄** wurde bereits als Nebenprodukt in Abbildung 2.3.2.2 beobachtet.

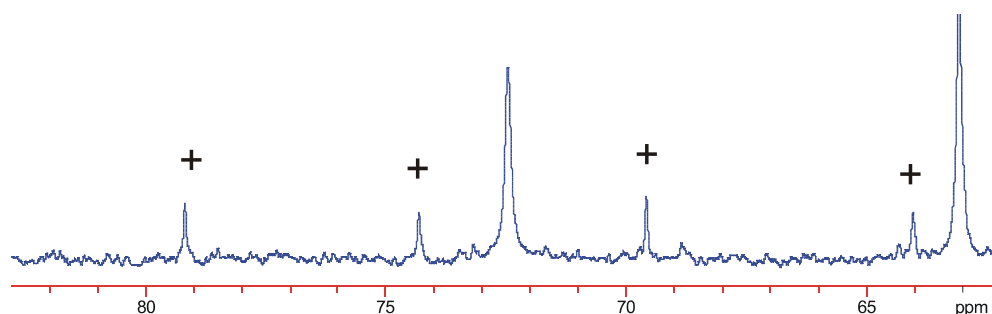


Abbildung 2.3.2.6: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes (A_4^+), der aus der Umsetzung von Erythrit, $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{ClO}_4$ und NaOH im Verhältnis 1,5:1:2,5 entsteht. ^{13}C -Signale des freien Erythrits sind unmarkiert

Komplex A_4^1 und A_4^2 aus $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Erythrit

Wird die Basenkonzentration im Vergleich zur Darstellung von A_4 erhöht und $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ durch *cis*- $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ ersetzt, so dass Erythrit und NaOH im 1:2-Molverhältnis vorliegen, entstehen die Komplexspezies A_4^1 und A_4^2 . Da die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale von A_4^1 und A_4^2 eine große Ähnlichkeit aufweisen, koordinieren Co^{III} und Erythrit in beiden Spezies sehr ähnlich (siehe Abbildung 2.3.2.7).

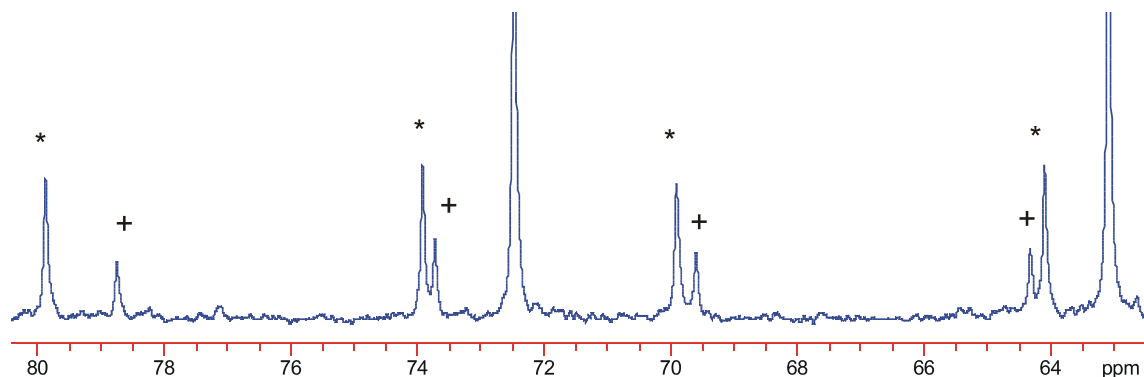


Abbildung 2.3.2.7: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Gemisches von A_4^1 (*) und A_4^2 (+), das aus der Umsetzung von Erythrit, *cis*- $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und NaOH im Verhältnis 1,1:1:2,2 entsteht. Die unmarkierten ^{13}C -Signale werden dem unkoordinierten Erythrit zugeordnet

In beiden Komplexspezies koordiniert Erythrit an einem $(\text{en})_2\text{Co}$ -Fragment durch unterschiedliche O-Atome. Bei der ersten Komplexspezies findet eine Koordination über die Sauerstoff-Atome O1/O2 und bei der zweiten über die Sauerstoff-Atome O3/O4 statt (Abbildung 2.3.2.8). Die C-Atome von Erythrit in A_4^1 und A_4^2 verspüren somit eine unterschiedliche Umgebung, da in der ersten Komplexspezies der *S*-C2 und bei der zweiten Komplexspezies der *R*-C3 (siehe Abbildung 2.3.2.8) koordiniert (*R*- und *S*-Definitionen nach der CIP-Regel).

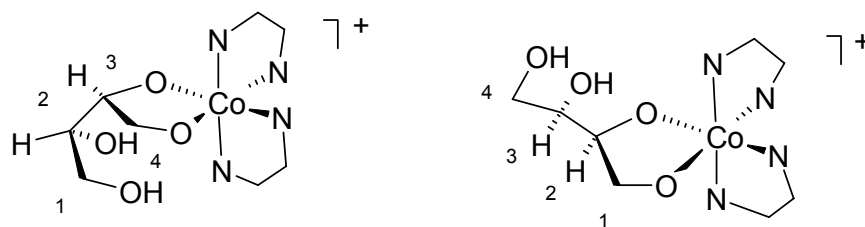


Abbildung 2.3.2.8: Darstellung von A_4^1 und A_4^2 . O1/O2- (rechts) und O3/O4-Koordination (links) des Erythrits an ein $(en)_2Co$ -Fragment. Es sind nur die H-Atome an C2 und C3 eingezeichnet

Es konnte keine genaue Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von A_4^1 und A_4^2 zu der *S*- oder *R*-Konfiguration stattfinden. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von A_4^1 und A_4^2 ist in Tabelle 2.3.2.3 aufgestellt.

Tabelle 2.3.2.3: Zuordnung der ^{13}C -Signale von A_4^1 und A_4^2 , wobei wenn A_4^1 über O1/O2 koordiniert, sollte A_4^2 über O3/O4 koordinieren (und umgekehrt)

| | ppm | C1 (C4) | C2 (C3) | C3 (C2) | C4 (C1) |
|---------------------------------------|----------------|---------|---------|---------|---------|
| Erythrit | δ | 63,1 | 72,5 | 72,5 | 63,1 |
| $cis-[(en)_2Co(ErytH_{-2})]^+(A_4^1)$ | δ | 69,9 | 79,9 | 73,9 | 64,1 |
| | $\Delta\delta$ | 6,8 | 7,4 | 1,4 | 1,0 |
| $cis-[(en)_2Co(ErytH_{-2})]^+(A_4^2)$ | δ | 69,6 | 78,8 | 73,7 | 64,3 |
| | $\Delta\delta$ | 6,5 | 6,3 | 1,2 | 1,1 |

$Na[(tren)Co(Eryt1,2H_{-2})]I_2 \cdot 2 H_2O$ (4) aus $[(tren)CoCl_2]Cl$ und Erythrit

Bei einer weiteren Erhöhung der Basenkonzentration (Cobalt:Erythrit:NaOH wie 1:1:2,5) zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abbildung 2.3.2.9 die Anwesenheit von $[(tren)_2Co_2(ErytH_{-4})]^{2+}$, A_4^3 und A_4^4 .

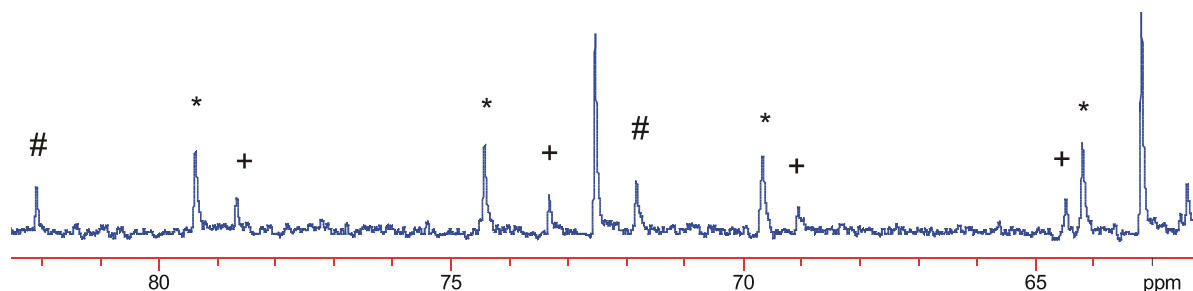


Abbildung 2.3.2.9: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(tren)_2Co_2(ErytH_{-4})]^{2+}$ (#), A_4^3 (+) und A_4^4 (*), die aus der Umsetzung von Erythrit, $[(tren)CoCl_2]Cl$ und NaOH im Verhältnis 1:1:2,5 entstehen. Die unmarkierte ^{13}C -Signale bei 63,2 und 72,5 ppm gehören dem freien Erythrit

Die Zuordnung der ^{13}C -Signale von $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_4)]^{2+}$ und \mathbf{A}_4 wurde bereits in Tabelle 2.3.2.1 und 2.3.2.2 zusammengefasst. In Komplex \mathbf{A}_4 ist das tertiäre-N-Atom des tren-Liganden in *trans*-Stellung zu O2. In Komplex \mathbf{A}_4^3 dagegen befindet sich das tertiäre N-Atom des tren-Liganden in *trans*-Stellung zur O1 (siehe Abbildung 2.3.2.10).



Abbildung 2.3.2.10: Aufbau von \mathbf{A}_4 (links) und \mathbf{A}_4^3 (rechts)

Die Zuordnung der ^{13}C -Signale von \mathbf{A}_4^3 befindet sich in Tabelle 2.3.2.4.

Tabelle 2.3.2.4: Zuordnung der ^{13}C -Signale von \mathbf{A}_4^3

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 |
|---|----------------|------|------|------|------|
| <i>cis</i> - $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{ErytH}_2)]^+(\mathbf{A}_4^3)$ | δ | 69,1 | 78,7 | 73,3 | 64,5 |
| Erythrit | δ | 63,1 | 72,5 | 72,5 | 63,1 |
| | $\Delta\delta$ | 6,0 | 6,2 | 0,8 | 1,4 |

Die Entstehung von \mathbf{A}_4 in wässrig-alkalischer Lösung konnte durch Bildung von $\text{Na}[(\text{tren})\text{Co}(\text{Eryt1,2H}_2)]\text{I}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**4**) bestätigt werden (Abbildung 2.3.2.11).

Kristalle, die aus der ersten Säulenfraktion über Sephadex entstanden (es wurden nur zwei Säulenfraktionen erhalten wobei als Laufmittel eine 0,5 M NaI-Lösung diente), wurden durch Röntgenbeugung untersucht. **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. In der asymmetrischen Einheit liegen ein Komplexkation, ein Natrium-, zwei Iodid-Ionen und zwei Wassermoleküle vor. Die Kristallstruktur von **4** zeigt ein $(\text{tren})\text{Co}^{\text{III}}$ -Fragment das an die Sauerstoff-Atome O1 und O2 des Erythrits koordiniert, während nicht deprotonierten O-Atome O3 und O4 eine Bindung mit dem Na-Atom eingehen. Der Mittelwert der Co-O-Abstände für Co-O1 und Co-O2 ist mit 188,8 pm etwas kürzer als der Mittelwert aller Co-N-Abstände (196,6 pm). Der Na-O-Abstand für O3 und O4 liegt zwischen 230 und 250 pm.

Wasserstoffbrückenbindungen werden zwischen den Aminogruppen des tren-Ligands und den Iodid-Ionen ausgebildet ($363,3 \text{ pm} < \text{N-I-Abstand} < 383,7 \text{ pm}$). Außerdem werden intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den freien Hydroxygruppen und O2 ausgebildet (O3-O2-Abstand: 298,2 pm und O4-O2-Abstand: 274,4 pm). Die Wasser-H-Atome konnten nicht lokalisiert werden.

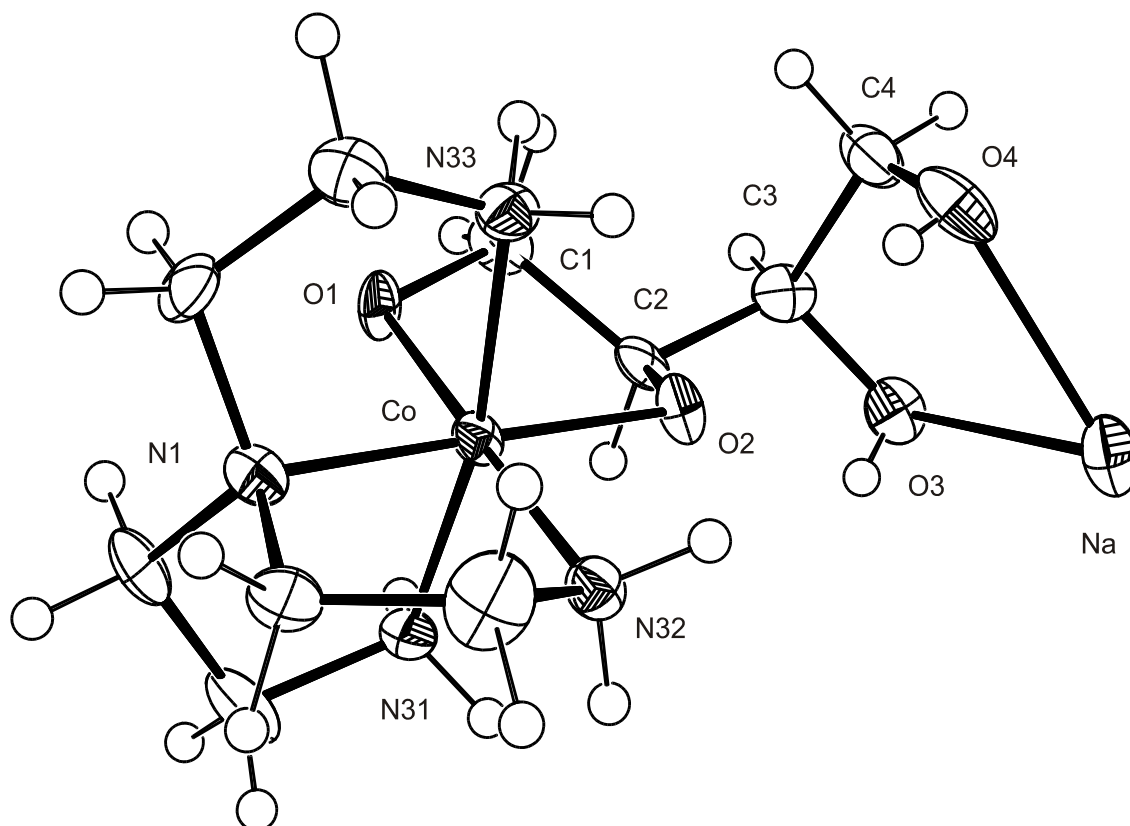


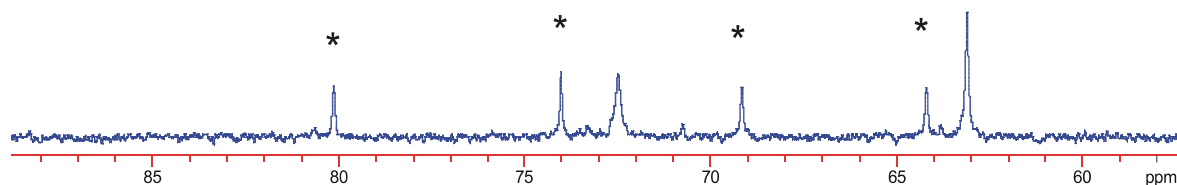
Abbildung 2.3.2.11: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[(\text{tren})\text{Co}(\text{Eryt}1,2\text{H}_2)]^+$ in **4**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome und C-Atome des tren-Liganden sind nicht beschriftet. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Co-O2 188,3(4), Co-O1 189,3(4), Co-N32 195,4(5), Co-N31 196,8(5), Co-N1 196,8(5), Co-N33 197,3(5), O2-Co-O1 87,53(17). Torsionswinkel ($^\circ$): O1-C1-C2-O2: 44,7(6); O3-C3-C4-O4: 56,1(7)

Komplex A_4^4 aus $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Erythrit

Erythrit reagiert mit *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ in einer wässrig-alkalischen Lösung erst bei Erhitzen auf ungefähr 100 $^\circ\text{C}$. Hierbei färbt sich die Lösung tiefrot und ein bräunlicher Niederschlag fällt aus. Ein Massenspektrum dieses Niederschlages zeigt neben anderen Signalen einen Massenpeak, der auf $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{ErytH}_2)]^+$ (A_4^4) hinweist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der tiefroten Lösung deutet ebenfalls auf die Entstehung von $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{Eryt}1,2\text{H}_2)]^+$ hin (Abbildung 2.3.2.12). Der Komplex $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{Eryt}1,2\text{H}_2)]^+$ zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum wie erwartet vier verschiedene Signale für die Kohlenstoffatome des koordinierten Erythrits. Die C-Atome, die direkt an die koordinierenden O-Atomen gebunden sind (C1 und C2), zeigen den erwarteten CIS von 6 bis 8 ppm (Tabelle 2.3.2.5).

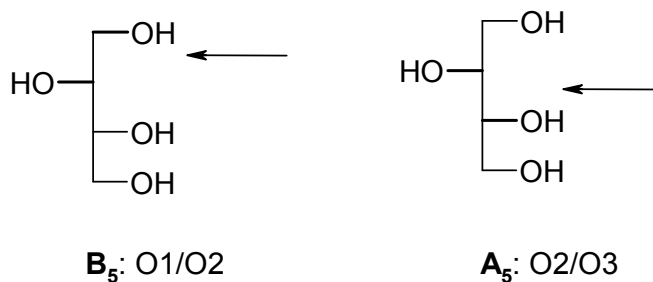
Tabelle 2.3.2.5: Zuordnung der ^{13}C -Signale von $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{Eryt1,2H}_2)]^+$ (\mathbf{A}_4^4)

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 |
|---|----------------|------|------|------|------|
| $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{ErytH}_2)]^+$ (\mathbf{A}_4^4) | δ | 69,2 | 80,1 | 74,0 | 64,2 |
| Erythrit | δ | 63,2 | 72,4 | 72,4 | 63,2 |
| | $\Delta\delta$ | 6,0 | 7,7 | 1,6 | 1,0 |

**Abbildung 2.3.2.12:** ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{Eryt1,2H}_2)]^+$ (\mathbf{A}_4^4 ; markiert durch *) der aus der Umsetzung von Erythrit, *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und NaOH im Molverhältnis 1,6:1:3 entsteht. Die unmarkierte ^{13}C -Signale bei 63,2 und 72,4 ppm werden dem freien Erythrit zugeordnet

2.3.3 D-Threit

Auch D-Threit ist in der Lage verschiedene Koordinationsmuster aufzubauen.^[44, 45] Aufgrund seiner Struktur kann D-Threit mit einem Äquivalent Metall zwei unterschiedliche Koordinationen eingehen (Fälle \mathbf{A}_5 und \mathbf{B}_5 in Abbildung 2.3.3.1), wenn man davon ausgeht, dass ein Chelat-Fünfring mit zwei Sauerstoffatomen gebildet wird.

**Abbildung 2.3.3.1:** Mögliche Koordinationen \mathbf{A}_5 und \mathbf{B}_5 bei der Umsetzung von Threit mit Co^{III} . Der Pfeil deutet die Koordination eines Co^{III} -Fragments an, wobei die Hydroxygruppen dann deprotoniert vorliegen. H-Atome am C-Gerüst nicht eingezeichnet

Komplexe **A₅** und **B₅** aus *trans*-[(**en**)₂CoCl₂]Cl und D-Threit

Wird *trans*-[(**en**)₂CoCl₂]Cl mit einem Überschuss an D-Threit in einer wässrig-alkalischen Lösung bei 70 °C umgesetzt, so entsteht ein Produktgemisch, dessen ¹³C-NMR-Spektrum in Abbildung 2.3.3.2 zu sehen ist.

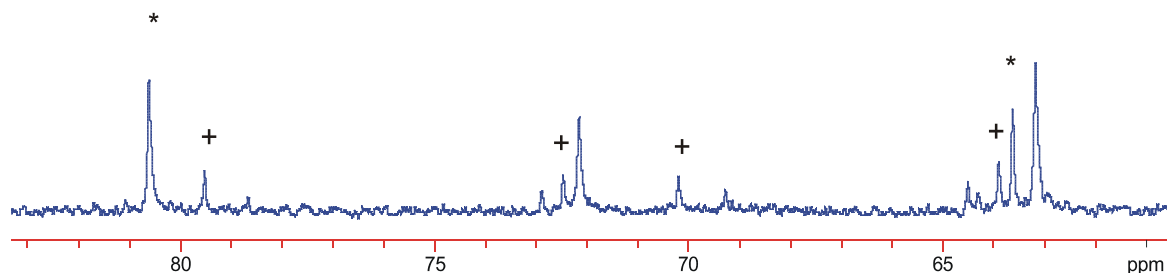


Abbildung 2.3.3.2: ¹³C-NMR-Spektrum der Komplexe **A₅** (*) und **B₅** (+), die aus der Umsetzung von D-Threit, *trans*-[(**en**)₂CoCl₂]Cl und KOH im Molverhältnis 1,5:1:3 entstehen. Freies Threit bei 63,2 und 72,2 ppm (nicht markierte Signale)

Neben den Signalen bei 80,6 und 63,6 ppm, die einer Hauptspezies (**A₅**) zugeordnet werden können, und den Signalen bei 63,18 und 72,16 ppm für das freie D-Threit, sind noch Signale mit geringer Intensität sichtbar. Bei den vier C-Signalen mit geringer Intensität dürfte es sich um [*cis*-(**en**)₂Co(Thre1,2H₂)]⁺ (**B₅**) handeln. Die chemischen Verschiebungen und Zuordnungen sind in Tabelle 2.3.3.1 aufgeführt.

Tabelle 2.3.3.1: Zuordnung der ¹³C-Signale von **A₅** und **B₅**

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 |
|----------------------|----------------|------|------|------|------|
| Threit | δ | 63,2 | 72,2 | 72,2 | 63,2 |
| A₅ | δ | 63,6 | 80,6 | 80,6 | 63,6 |
| | $\Delta\delta$ | 0,4 | 8,4 | 8,4 | 0,4 |
| B₅ | δ | 70,2 | 79,5 | 72,9 | 63,9 |
| | $\Delta\delta$ | 7,0 | 7,3 | 0,7 | 0,7 |

A₅ zeigt im ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 2.3.3.2) zwei ¹³C-Signale. Dies kann mit der Anwesenheit einer C₂-Achse erklärt werden, wobei die Kohlenstoffatome C1 und C4 wie auch C3 und C2 chemisch äquivalent sein müssen. Die einzig denkbare Komplexierungsmöglichkeit eines Äquivalentes Cobalt(III) an Threit ist in diesem Fall das Kation *cis*-[(**en**)₂Co(Thre2,3H₂)]⁺.

¹³C-NMR-Spektren von Versuchen, einen äquivalenten Threit-Komplex aus [(**tren**)CoCl₂]Cl zu erhalten, zeigten zwar eine Komplexierung des Cobalts durch Threit an, die Auswertung leidet aber an der geringen Intensität der beobachteten Signale. Bessere Ergebnisse können durch Umsetzung von Threit mit *cis*-[(**phen**)₂CoCl₂]Cl erzielt werden.

$[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{D-Thre2,3H}_2)]\text{Cl} \cdot 6,5 \text{ H}_2\text{O}$ (5**) aus *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und D-Threit**

Wird ein Gemisch aus D-Threit, *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Base (Molverhältnis 1,3:1:3) für eine Stunde auf 100 °C erhitzt, so entsteht eine rötliche Lösung und ein rotbrauner Niederschlag. Der Niederschlag wurde mittels FAB⁺-Massenspektroskopie untersucht, wobei der Massenpeak auf $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{ThreH}_2)]^+$ hinweist. Die Lösung wurde mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht.

Das erhaltene ¹³C-NMR-Spektrum weist wegen des Auftretens von nur zwei ¹³C-Signalen auf die Entstehung einer bezüglich des Threit-Liganden symmetrischen Spezies hin. Aus den chemischen Verschiebungen der ¹³C-Atome von $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{D-Thre2,3H}_2)]^+$ muss in Einklang damit eine Koordination an die Sauerstoffatome O2 und O3 stattgefunden haben. Der CIS beträgt 11,1 ppm (Tabelle 2.3.3.2).

Tabelle 2.3.3.2: Zuordnung der ¹³C-Signale von $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{D-ThreH}_2)]^+$

| | ppm | C1/C4 | C2/C3 |
|---|----------------|-------|-------|
| $[(\text{phen})_2\text{CoThreitH}_2]^+$ | δ | 64,8 | 84,0 |
| Threit | δ | 63,9 | 72,9 |
| | $\Delta\delta$ | 0,9 | 11,1 |

Auch die erhaltene kristalline Verbindung $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{D-Thre2,3H}_2)]\text{Cl} \cdot 6,5 \text{ H}_2\text{O}$ (**5**) (Abbildung 2.3.3.3) bestätigt die bereits durch ¹³C-NMR-Spektroskopie ermittelte O2/O3-Koordination.

5 konnte direkt aus dem Reaktionsgemisch durch Überschichtung mit Aceton kristallin erhalten werden. **5** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $I 2_12_12_1$.

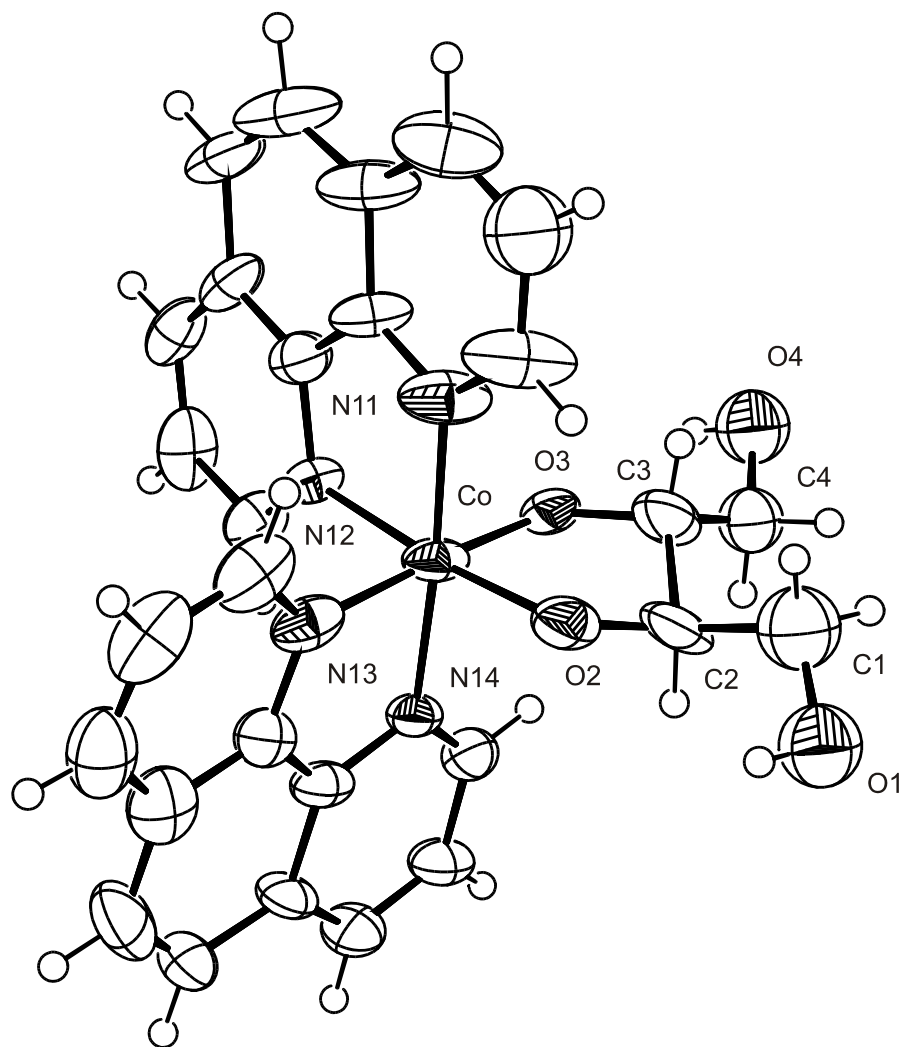


Abbildung 2.3.3.3: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{D-Thre2,3H}_2)]^+$ in **5**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Co-O3 185,7(6), Co-O2 186,1(5), Co-N11 193,2(7), Co-N13 194,7(7), Co-N14 195,0(6), Co-N12 196,5(6), O3-Co-O2 88,6(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O2-C2-C3-O3: 47,3(12), C4 und O4 wurden auf Split-Lagen berechnet

In der asymmetrischen Einheit liegen ein Komplexkation, ein Chlorid-Ion und 6,5 Wassermoleküle vor. D-Threitol koordiniert mit den Sauerstoffatomen O2 und O3 an das Zentralatom unter Bildung eines Chelat-Fünfringes. Der Co-O-Abstand beträgt 185,9 pm, der Co-N-Abstand 194,9 pm. In **5** kristallisiert das Λ -Isomer (Definition der Konformationsisomere siehe Referenz^[46]). Die endständigen C4- und O4-Atome befinden sich auf Splitlagen.

Wasserstoffbrückenbindungen werden zwischen den endständigen Hydroxygruppen des Threits und Kristallwassermolekülen ausgebildet ($260,2 \text{ pm} < \text{O-O-Abstand} < 324 \text{ pm}$). Die Wasser-H-Atome konnten nicht lokalisiert werden.

2.3.4 Ribit

Der nichtchirale Pentit Ribit besitzt fünf Hydroxygruppen und kann mit einem oder zwei Co^{III} -Atomen vier unterschiedliche Koordinationen eingehen (Abbildung 2.3.4.1).

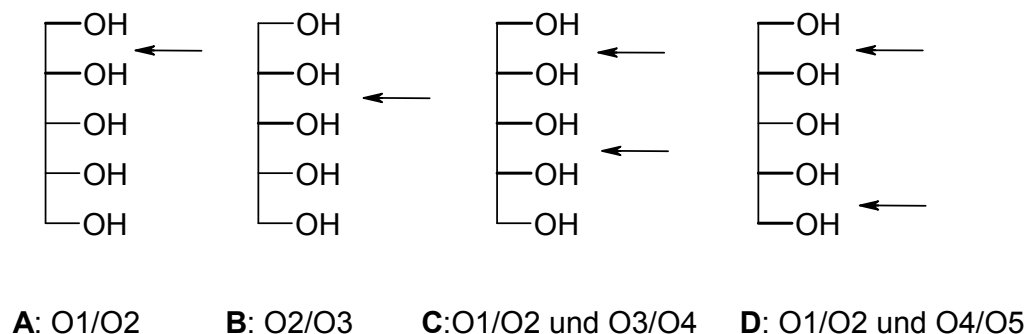


Abbildung 2.3.4.1: Mögliche Spezies bei der Umsetzung von Ribit mit $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$. Ein Pfeil deutet die Koordination eines Co^{III} -Fragmentes an, wobei die Hydroxygruppen dann deprotoniert vorliegen. Die H-Atome am C-Gerüst sind nicht eingezeichnet worden

$\text{Na}[(\text{tren})\text{Co}(\text{Ribit}1,2\text{H}_2)]\text{I}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (6) aus $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Ribit

Die Umsetzung von $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, Ribit und NaOH (Molverhältnis 1,3:1:4,3) führt zur Bildung einer tiefroten Lösung, von der folgendes ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen wurde.

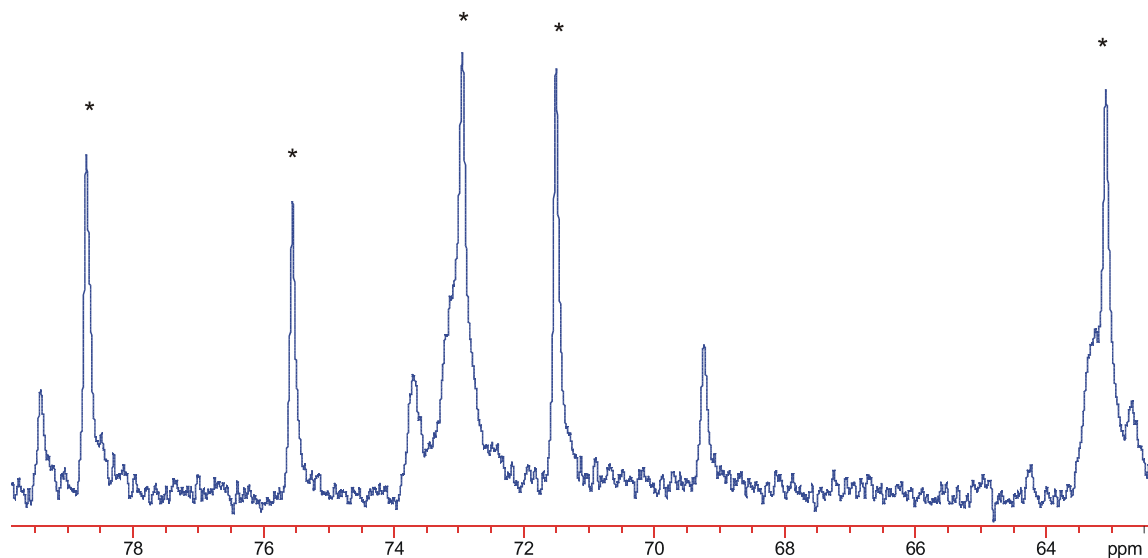


Abbildung 2.3.4.2: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes $[(\text{tren})\text{Co}(\text{Ribit}1,2\text{H}_2)]^+$ (*), der aus der Umsetzung von $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, Ribit und NaOH im Molverhältnis 1:1,3:4,3 entsteht

Das Spektrum in Abbildung 2.3.4.2 zeigt neben den fünf Signalen des Hauptprodukts $[(\text{tren})\text{Co}(\text{Ribt}1,2\text{H}_2)]^+$ Signale mit geringer Intensität, die einem Nebenprodukten zugeordnet werden (*trans*- und *cis*-Stellung des tertiären N-Atoms des tren-Ligands). In Tabelle 2.3.4.1 sind die ^{13}C -Signale des Hauptproduktes $[(\text{tren})\text{Co}(\text{Ribt}1,2\text{H}_2)]^+$ aufgelistet (da vom Nebenprodukt nur drei ^{13}C -Signale sichtbar sind kann keine Zuordnung getroffen werden).

Tabelle 2.3.4.1: Zuordnung der ^{13}C -Signale von $[(\text{tren})\text{Co}(\text{Ribt}1,2\text{H}_2)]^+$

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|--|----------------|------|------|------|------|------|
| $[(\text{tren})\text{Co}(\text{Ribt}1,2\text{H}_2)]^+$ | δ | 72,9 | 78,7 | 75,6 | 71,5 | 63,1 |
| Ribit | δ | 62,9 | 72,7 | 73,1 | 72,7 | 62,9 |
| | $\Delta\delta$ | 10,0 | 6,0 | 2,5 | -1,2 | 0,2 |

Die chemische Verschiebung der Signale zeigt die Koordination des Ribits über die Sauerstoffatome O1 und O2 an das Co^{III} -Zentralatom an. Merkwürdig klein ist der CIS von C2 mit 6,0 ppm. Genauere Erkenntnisse über die Hauptspezies $[(\text{tren})\text{Co}(\text{Ribt}1,2\text{H}_2)]^+$ sollten mittels Röntgenbeugung erhalten werden.

Zur genaueren Untersuchung wurde die rohe Reaktionsmischung über Sephadex aufgetrennt (Laufmittel: 0,5 M NaI-Lösung). Aus der ersten violett gefärbten Fraktion konnten, nach dem Entfernen des Wassers, durch Eindiffundieren von Ethanol Kristalle erhalten werden. $\text{Na}[(\text{tren})\text{Co}(\text{Ribt}1,2\text{H}_2)]\text{I}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**6**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ (Abbildung 2.3.4.3). In der asymmetrischen Einheit sind ein Komplexkation, ein Natriumatom, zwei Iodid-Ionen und sechs Wassermoleküle enthalten.

Die Röntgenstrukturanalyse der tiefroten Kristalle zeigt in Übereinstimmung mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum eine Koordination des Ribits mit einem Äquivalent $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ über die Sauerstoffatome O1 und O2 (Abbildung 2.3.4.3). Der Mittelwert der Co-O-Abstände beträgt 189,5 pm, der Co-N-Abstände 196,3 pm. O3 bindet an ein Na-Atom mit einem Abstand von 263,5 pm. Drei der das Natrium-Atom koordinierenden Wassermoleküle wurden als fehlgeordnet berechnet.

Eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung wird von der 5-Hydroxygruppe des Ribits zum Sauerstoff O2 ausgebildet. Die Wasser-H-Atome konnten nicht lokalisiert und kein Wasserstoffbrückenbindungssystem aufgestellt werden.

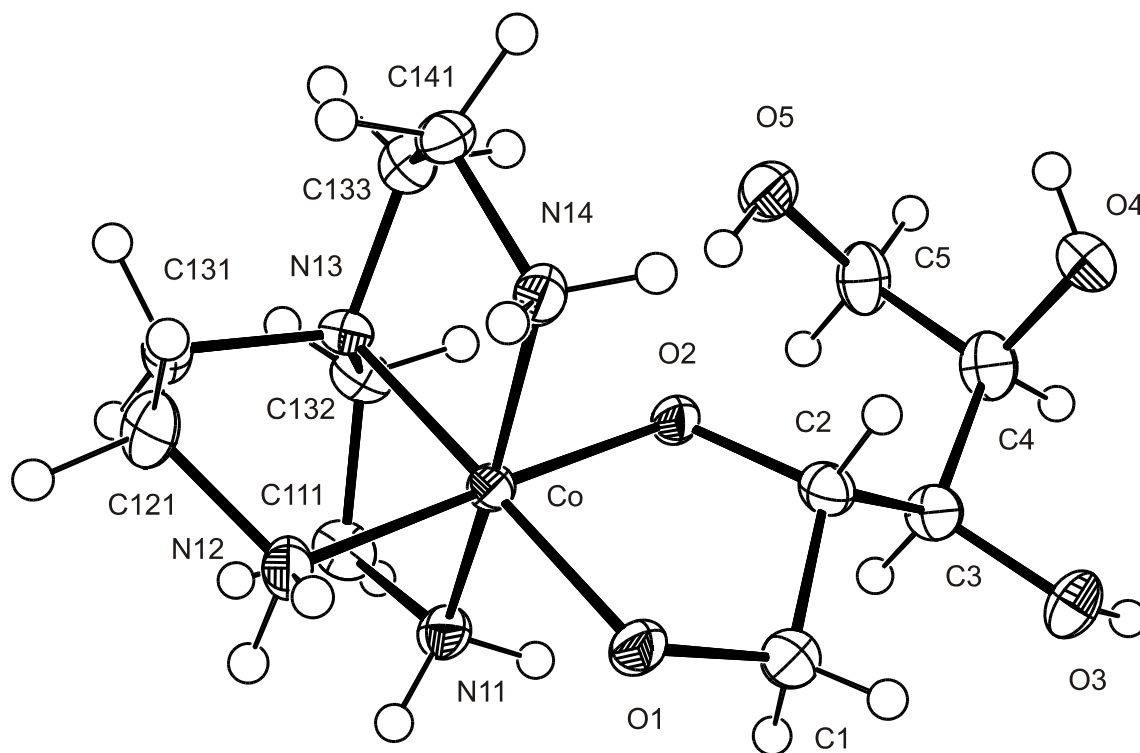


Abbildung 2.3.4.3: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[(\text{tren})\text{Co}(\text{Ribt}1,2\text{H}_2)]^+$ in **6**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Co-O1 189,5(7), Co-O2 189,6(7), Co-N12 195,1(8), Co-N13 195,4(8), Co-N14 196,1(9), Co-N11 198,4(8), O1-Co-O2 87,1(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O1-C1-C2-O2: 42,3 $^\circ$ (11)

Weitere Versuche mit abgewandelten Verhältnissen von Ribit, $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Base führen zur Entstehung von neuen Komplexen, die aufgrund der Vielzahl von Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum aber nicht weiter charakterisiert werden konnten.

$[(\text{phen})_2\text{CoRibtH}_2]^+$ aus *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Ribit

Für die Reaktion von Ribit mit *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Base (Molverhältnis 1,1:1:3,5) sind Temperaturen von etwa 100 $^\circ\text{C}$ nötig. Das ^{59}Co -NMR-Spektrum der rot-braunen Lösung zeigt zwei breite Signale bei 8620 und 8430 ppm (Abbildung 2.3.4.4). Diese Signale unterscheiden sich von den $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ -Signalen in wässriger Lösung (8862, 8681 ppm, siehe Tabelle 2.2.2), woraus eine Komplexierung abgeleitet werden kann. Die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren war aufgrund der ungenügenden Löslichkeit der Reaktionsprodukte nicht möglich.

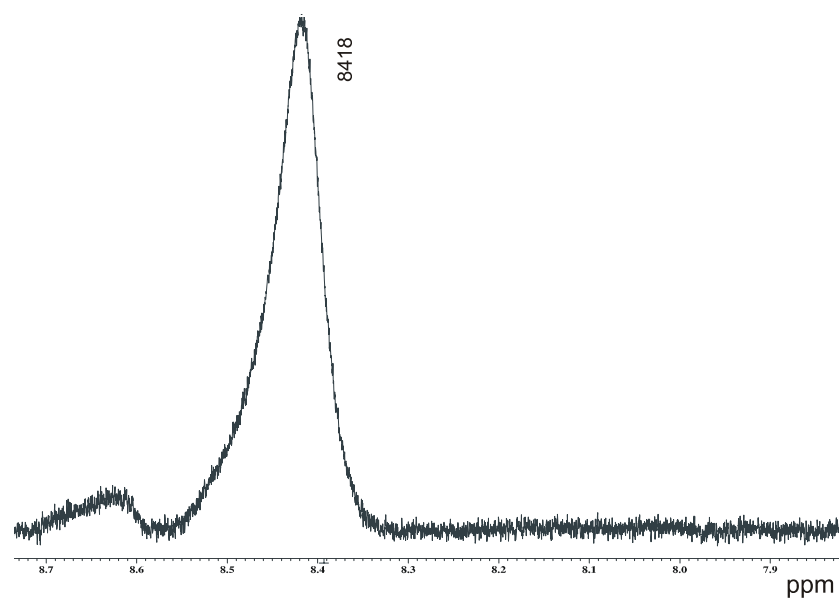


Abbildung 2.3.4.4: ^{59}Co -NMR-Spektrum der Produkte, die aus der Umsetzung von Ribit, *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und KOH im Verhältnis 1,1:1:3,5 entstehen (auf der Skala sind 10^3 ppm aufgetragen)

Wird der bei der Reaktion entstehende Niederschlag mittels Massenspektrometrie untersucht, so erhält man durch den Massenpeak $m/z = 569$ einen Hinweis auf die Bildung von $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{RibtH}_2)]^+$.

2.3.5 D-Arabit

D-Arabit ist ein C_1 -symmetrischer Pentit und kann somit mit einem Äquivalent Cobalt(III) unter Entstehung von Chelat-Fünfringen vier Komplexe bilden (Abbildung 2.3.5.1).

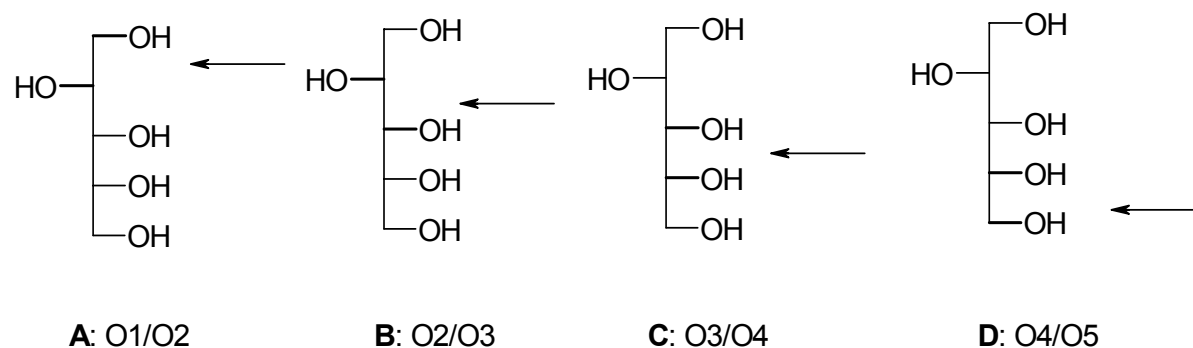


Abbildung 2.3.5.1: Mögliche Spezies bei der Umsetzung von D-Arabit mit $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$. Der Pfeil deutet die Koordination eines Co^{III} -Fragmentes an, wobei die Hydroxygruppen dann deprotoniert vorliegen. Die H-Atome am C-Gerüst sind nicht eingezeichnet

Werden D-Arabit, $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Base im Molverhältnis 1,1:1:4 zur Reaktion gebracht, entsteht nach zwei Tagen Rühren eine tiefrote Lösung. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.3.5.2) dieser Lösung wird eine Vielzahl von Komplexspezies sichtbar. Außergewöhnlich ist das Auftreten des ^{13}C -Signals bei 87,5 ppm, das einen Tieffeld-Shift von mindestens 15,3 ppm aufweist.

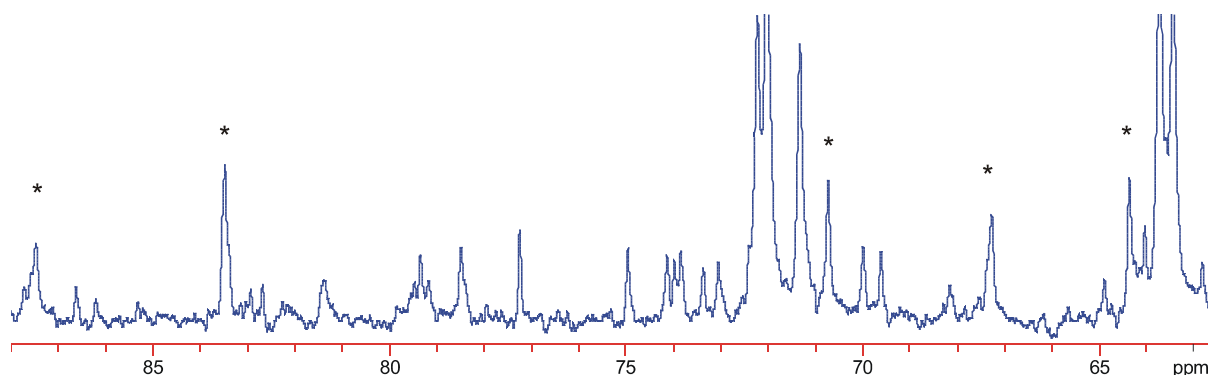


Abbildung 2.3.5.2: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{ClO}_4$, D-Arabit und NaOH im Verhältnis 1:1,1:4. Mögliche Signale einer Komplexspezies sind mit * markiert. Freier D-Arabit bei 63,2, 63,7, 71,3, 72,0 und 72,3 ppm (unbeschriftete Signale mit hoher Intensität)

Werden $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, D-Arabit und KOH in einem veränderten Molverhältnis von 1:2:8 zur Reaktion gebracht, so entsteht eine dunkelviolette Lösung. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ebenfalls die Anwesenheit mehrerer Komplex-Spezies.

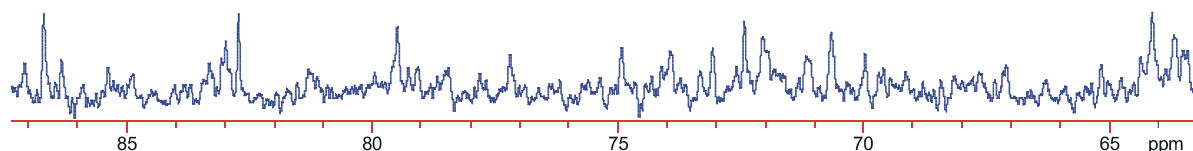


Abbildung 2.3.5.3: ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches, das aus der Umsetzung von $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, D-Arabit und KOH im Molverhältnis 2:1:8 entsteht

Ein Vergleich zwischen den ^{13}C -NMR-Spektren in den Abbildungen 2.3.5.2 und 2.3.5.3 zeigt die Anwesenheit gemeinsamer Signale. Wegen der beobachteten Vielzahl an Signalen in den ^{13}C -NMR-Spektren (Abbildung 2.3.5.2 und 2.3.5.3) kann mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie keine Zuordnung zu den erwarteten Komplexspezies getroffen werden.

Die erhaltenen Komplexspezies konnten zwar mittels Säulenchromatographie aufgetrennt werden, die Identifizierung der Spezies mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie scheiterte aber an den geringen Produktmengen. Im Gegensatz zur ^{13}C - besitzt die ^{59}Co -NMR-Spektroskopie eine höhere Empfindlichkeit und könnte auch zur Identifizierung von weniger konzentrierten Lösungen herangezogen werden. Im Folgenden wird am Beispiel der Reaktionslösung aus

[[tren)CoCl₂]Cl, D-Arabit und KOH (Molverhältnis 1:2:8) die Trennung mittels Säulenchromatographie und die Identifikation der Spezies mittels ⁵⁹Co-NMR-Spektroskopie durchgeführt werden.

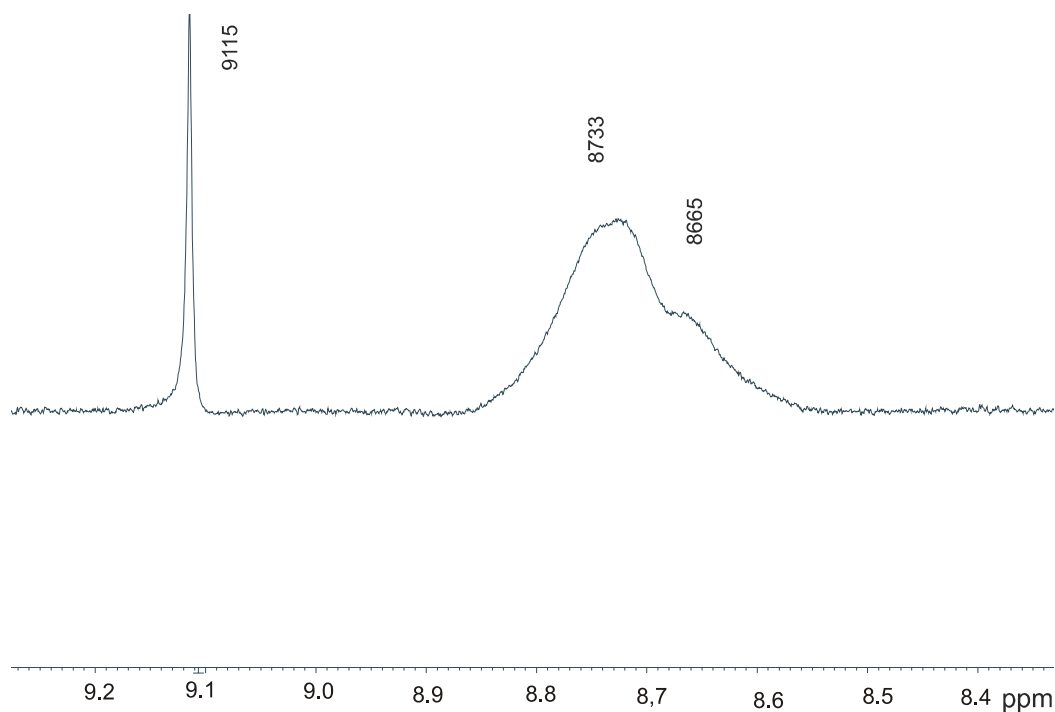


Abbildung 2.3.5.4: ⁵⁹Co-NMR-Spektrum der ungereinigten Reaktionslösung (aus D-Arabit, [(tren)CoCl₂]Cl und NaOH). Auf der horizontalen Achse sind 10³ ppm dargestellt

Das ⁵⁹Co-NMR-Spektrum (Abbildung 2.3.5.4) der ungereinigten Reaktionslösung zeigt ein sehr scharfes Signal bei 9114 (Signal A) und ein breites Signal mit Schulter bei 8722 (Signal B) und 8670 ppm (Signal C).

Die Reinigung des Komplexes [(tren)₂Co₂(Arab_{2,3,4,5}H₄)]²⁺ wurde an der Sephadex-Säule durchgeführt, wobei fünf Fraktionen erhalten wurden (Abbildung 2.3.5.5). Als Laufmittel diente eine 0,5 M NaI-Lösung.

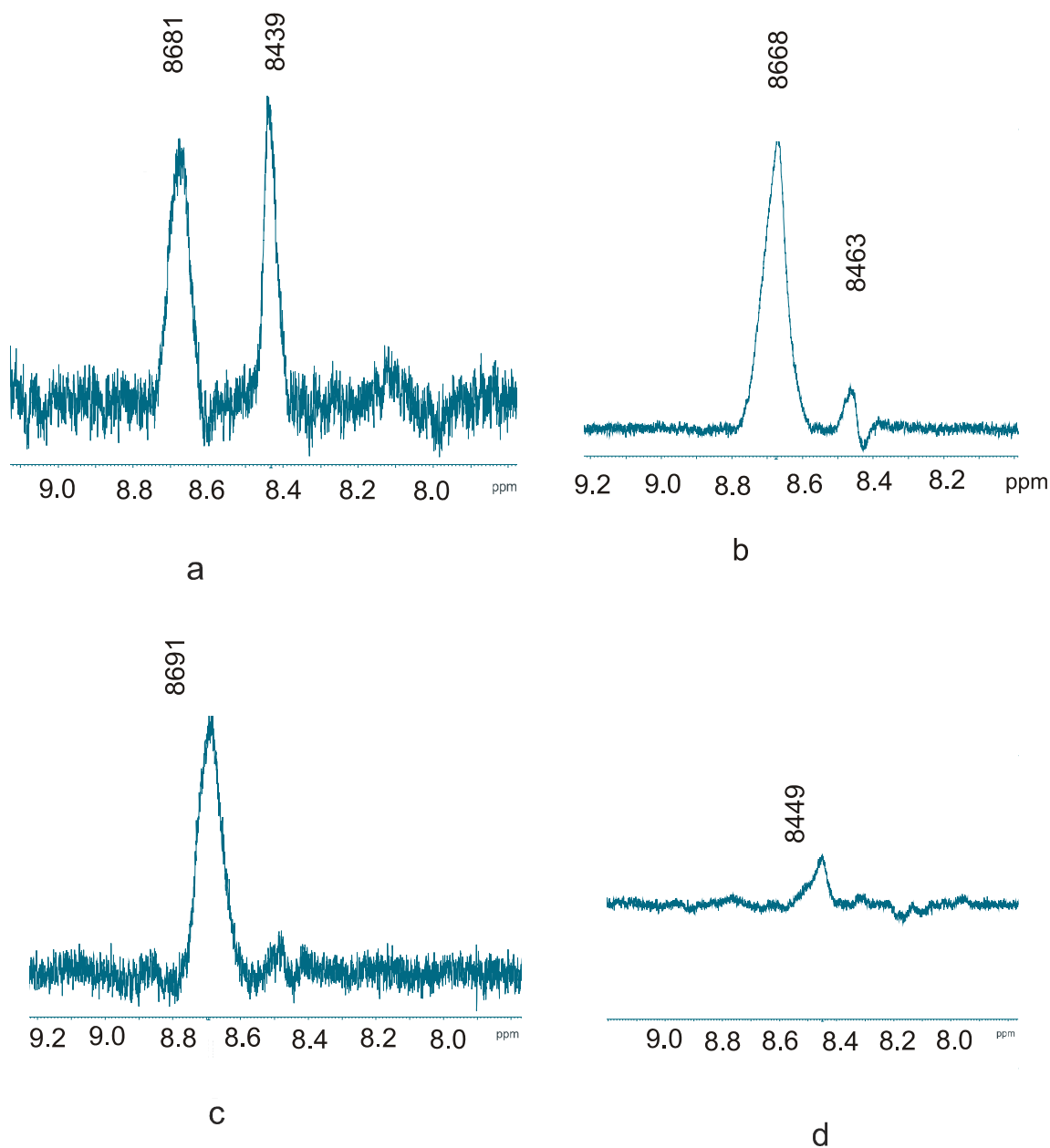


Abbildung 2.3.5.5: ^{59}Co -NMR-Spektren der fünf durch Säulenchromatographie getrennten Fraktionen, wobei in a die erste, zweite und dritte in b, die vierte in c und in d die fünfte Fraktion abgebildet ist

Das ^{59}Co -NMR-Spektrum der ersten Bande zeigt ein scharfes Signal bei 9114 (Signal A, nicht abgebildet), ein breites Signal bei 8681 (Signal C) und bei 8439 ppm (Signal D). In den ^{59}Co -NMR-Spektren der zweiten und dritten Fraktion werden bei 8668 ppm (Signal C) und 8463 ppm (Signal D) zwei Signale sichtbar. Das Spektrum der vierten Bande zeigt zwei Signale bei 8691 (Signal B) und 8442 ppm (Signal D) und der fünften Fraktion nur ein Signal bei 8449 ppm (Signal D).

Die Betrachtung der ^{59}Co -NMR-Spektren der einzelnen Fraktionen zeigt, dass eine Trennung der Verbindungen der Gesamtlösung teilweise möglich ist. Signal A kommt nur im Spektrum der ersten Fraktion vor, Signal D befindet sich in den Spektren aller Fraktionen und kann in der fünften Fraktion isoliert erhalten werden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus der

Chromatographie und ^{59}Co -NMR-Spektroskopie im Falle von Arabit ist in Tabelle 2.3.5.1 dargestellt.

Tabelle 2.3.5.1: Zusammenfassung und Zuordnung der ^{59}Co -Signale aus den Spektren der Reaktionslösung und fünf Fraktionen

| Signal (ppm) | Reaktionslösung | F. 1 | F. 2 | F. 3 | F. 4 | F. 5 | Zuordnung |
|--------------|-----------------|------|------|------|------|------|---|
| A (9115) | + | + | | | | | |
| B (8691) | + | | | | + | | $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{D-ArabH}_4)]^{2+}$ |
| C (8668) | + | + | + | + | | | $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ |
| D (8449) | + | + | + | + | + | + | |

Das ^{59}Co -NMR-Spektrum zeigt bei 8668 ppm (Signal C) die Anwesenheit von nicht koordiniertem $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ (Tabelle 2.2.2). Signal A besitzt eine geringe Linienbreite (5 ppm) und sollte einer symmetrischen Co-Verbindung zugeordnet werden. Signal B erscheint nur im ^{59}Co -NMR-Spektrum der vierten Säulenfraktion und besitzt eine Linienbreite von 115 ppm. Da aus dieser Säulenfraktion auch Kristalle erhalten werden konnten, kann der Co-Verschiebung von 8691 ppm ein gesicherter Komplex zugeordnet werden. $\text{Na}_2[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{D-Arab}_{2,3,4,5}\text{H}_4)]\text{I}_4 \cdot 7,74 \text{ H}_2\text{O}$ (7) kristallisierte aus einem Gemisch der Lösungsmittel Ethanol und Methanol durch Eindiffusion von Ether (Abbildung 2.3.5.6). Die Kristalle liegen in der hexagonalen Raumgruppe $P6_2$ vor.

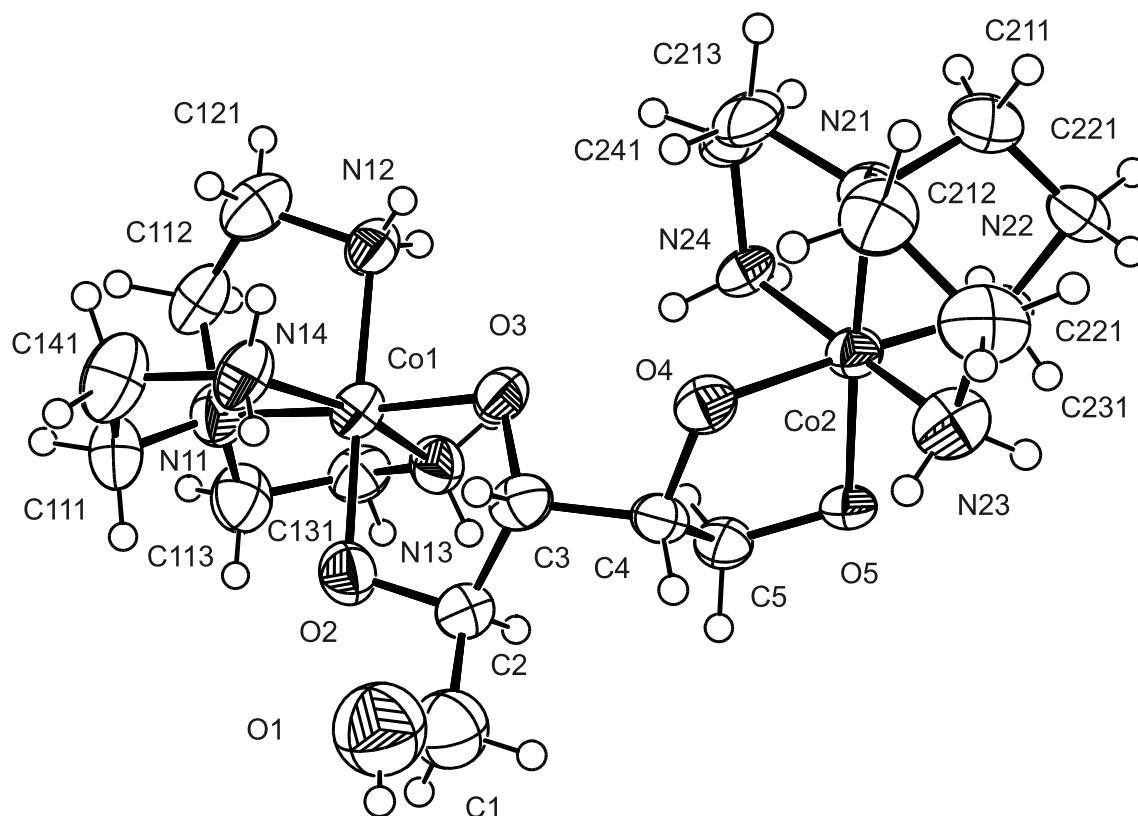


Abbildung 2.3.5.6: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{D-Arab}_{2,3,4,5\text{H-4}})]^{2+}$ in 7. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Co1-O2 188,3(8), Co1-O3 188,6(7), Co1-N12 194,6(9), Co1-N11 195,6(11), Co1-N13 197,1(9), Co1-N14 198,2(9), Co2-O4 188,9(7), Co2-O5 190,9(6), Co2-N23 193,0(11), Co2-N22 194,2(10), Co2-N21 194,3(9), Co2-N24 197,4(9), O2-Co1-O3 87,6(3), O4-Co2-O5 85,9(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O2-C2-C3-O3: 45,3(11); O4-C4-C5-O5: 37,0(11)

Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexkation, vier Iod-Atome, zwei Natrium-Atome und 7,7 Wassermoleküle. Eines der Iod-Atome ist über drei Lagen fehlgeordnet ($1/2+1/4+1/4$). Die Strukturlösung erwies sich ebenfalls problematisch bei den Natrium-Atomen sowie den umgebenen Wassermolekülen. Für die Natrium- und die O-Atome der Wassermoleküle wurde ein Fehlordnungsmodell aufgestellt. Die Wasser-H-Atome konnten nicht lokalisiert werden.

D-Arabit koordiniert mit den vier deprotonierten Sauerstoffatomen O2, O3, O4 und O5 an zwei Cobalt-Atome unter Bildung von zwei Chelat-Fünfringen (Abbildung 2.3.5.6). Der Mittelwert der Co-N-Abstände beträgt 195,5 pm, der Co-O-Abstände 189,2 pm. Die Chelat-Fünfringe N13-C131-C113-N11, N12-C121-C112-N11, N21-C213-C241-N24, O5-C5-C4-O4 und N21-C211-C221-N22 liegen in der δ -Konformation vor, die N11-C111-C141-N14, O2-C2-C3-O3 und N23-C231-C212-N21 Fünfringe in λ -Konformation. Die H-Atome der Aminogruppen der tren-Liganden bilden intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den Iodatomen aus ($354,1 < \text{N-I-Abstand} < 388,6$ pm).

2.3.6 Xylit

Xylit besitzt fünf Hydroxygruppen und kann als meso-konfigurierter Pentit mit einem Äquivalent Cobalt(III) zwei Fünfring-Chelatkomplexe bilden (Fall **A₉** und **B₉**). Mit zwei Äquivalenten Cobalt(III) ist Xylit in der Lage, die Koordinationen **C₉** und **D₉** einzugehen (Abbildung 2.3.6.1).

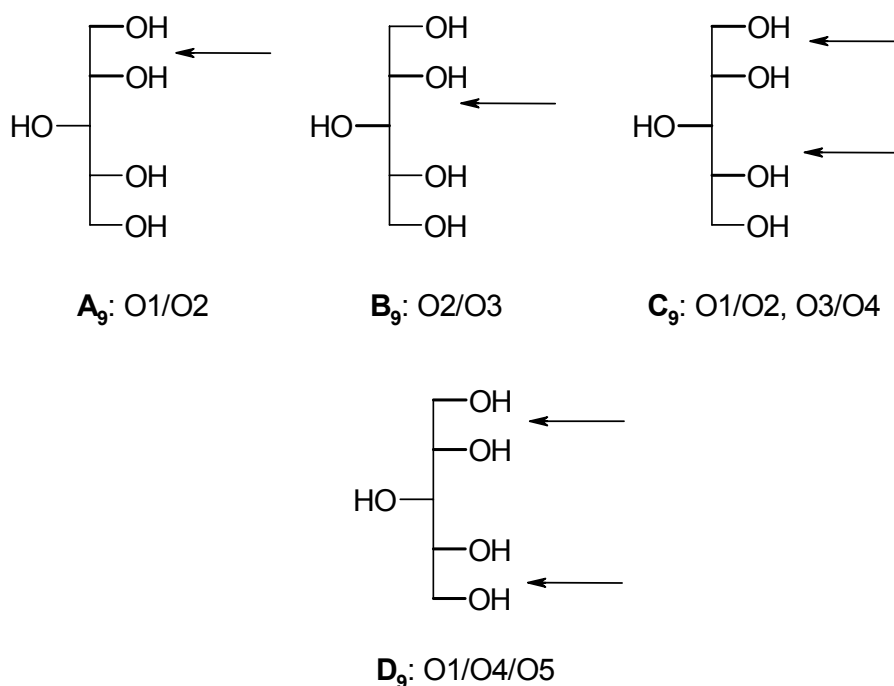


Abbildung 2.3.6.1: Mögliche Spezies bei der Umsetzung von Xylit mit *cis*-[(phen)₂CoCl₂]Cl. Der Pfeil deutet die Koordination eines Cobalt-Fragmentes an, wobei die Hydroxygruppen dann deprotoniert vorliegen. Die H-Atome am C-Gerüst sind nicht eingezeichnet

Xylitkomplexe konnten mit Pd(en) bereits hergestellt und strukturell aufgeklärt werden.^[71] Hierbei koordinieren zwei Pd(en)-Fragmente an die Sauerstoffatome O1, O2, O3 und O4 des Xylits (Fall C₉ aus Abbildung 2.3.6.1). *Burger* konnte mit Xylit und Cobalt einen homoleptischen Zweikernkomplex kristallisieren.^[47] Alle fünf Hydroxygruppen sind hierbei deprotoniert und bilden vier Chelat-Fünfringe pro Xylit-Einheit mit den Cobalt-Atomen aus.

Na₂[(phen)₄Co₂(Xylt1,2,3,4H₄)]I₂Cl₂ · 10 H₂O (8) aus *cis*-[(phen)₂CoCl₂]Cl und Xylit

Werden Xylit, [(phen)₂CoCl₂]Cl und Base für eine Stunde auf 100 °C erhitzt (Molverhältnis 1,2:1:3), so entsteht eine tiefrote Lösung. Diese wurde mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht.

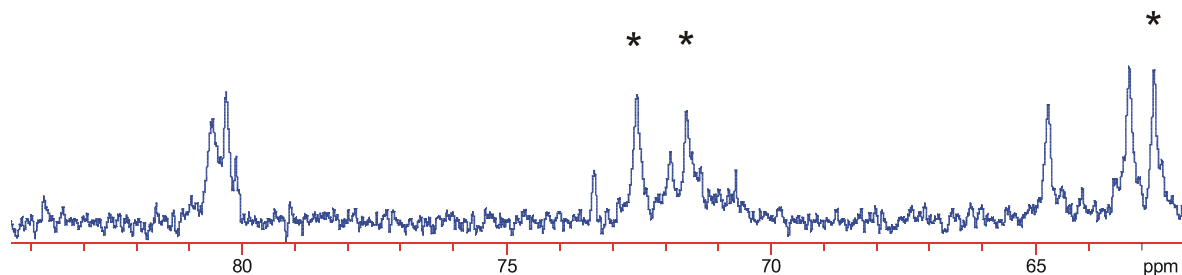


Abbildung 2.3.6.2: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes $[(\text{phen})_4\text{Co}_2(\text{Xylt}1,2,3,4\text{H}_4)]^{2+}$, der aus der Umsetzung von Xylit, *cis*- $(\text{phen})_2\text{CoCl}_2\text{Cl}$ und Base im Molverhältnis 1,2:1:3 entsteht. ^{13}C -Signale des freien Xylits sind durch * markiert

Das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abbildung 2.3.6.2 zeigt die Bildung von mindestens zwei Komplexen. Das am weitesten ins Tieffeld verschobene ^{13}C -Signal des koordinierenden Xylits erscheint bei 80,5 ppm. Das entspricht einem erwarteten CIS-Wert zwischen 8 und 10 ppm. Kristalle konnten aus einer wässrigen Reaktionslösung erhalten werden. Die Konzentrationen dieses Ansatzes wurden so gewählt, dass Xylit an einem $(\text{phen})_2\text{Co}$ -Fragment koordinieren sollte. Unerwarteter Weise kristallisierte jedoch in der monoklinen Raumgruppe *C* 2/*c* der Zweikernkomplex $\text{Na}_2[(\text{phen})_4\text{Co}_2(\text{Xylt}1,2,3,4\text{H}_4)]\text{I}_2\text{Cl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (**8**) aus (Abbildung 2.3.6.3).

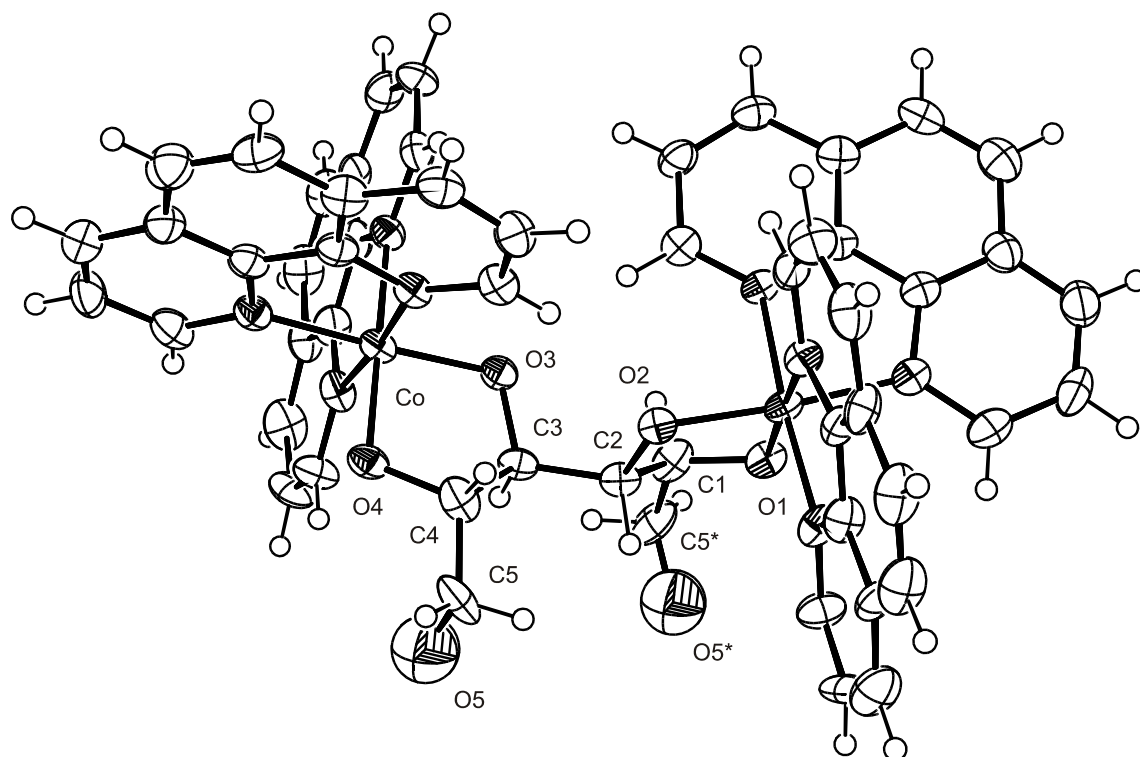


Abbildung 2.3.6.3: ORTEP-Darstellung des Kations $[(\text{phen})_4\text{Co}_2(\text{Xylt}1,2,3,4\text{H-4})]^{2+}$ in **8**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Co-O4 185,3(5), Co-O3 187,2(5), Co-N11 194,2(6), Co-N14 194,5(6), Co-N12 195,7(6), Co-N13 196,2(7), O4-Co-O3 88,6(2), O1-Co-O2 88,6. Torsionswinkel ($^\circ$): O4-C4-C3-O3 44,2(8), O5-C5 durch kristallographische Symmetrie fehlgeordnet

Ein Cobalt-Atom ist von vier N- und zwei O-Atomen umgeben. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält nur eine Hälfte des Komplexes **8**, da in der C2-C3-Bindung eine kristallographische C_2 -Achse auftritt. Daneben finden sich ein Chlor-, ein Iod-Atom und vier Wassermoleküle. Die C5-O5-Einheit ist wegen der kristallographischen Symmetrie fehlgeordnet. Xylit koordiniert mit den Sauerstoffatomen O1, O2, O3 und O4 an zwei $(\text{phen})_2\text{Co}$ -Fragmente unter der Bildung von zwei Chelat-Fünfringen. Der Mittelwert der Co-O-Abstände beträgt 186,3 pm und der N-Co-Abstände 195,2 pm.

Die Wasser-H-Atome konnten nicht lokalisiert werden. In der Kristallstruktur wurde nur eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen O5-H5 und ein Kristallwassermolekül beobachtet (O5-O901-Abstand: 297,0 pm).

2.3.7 Sorbit

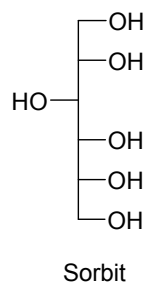


Abbildung 2.3.7.1: Fischerprojektion von Sorbit

Sorbit kann aufgrund seiner Struktur fünf Komplexe mit einem Äquivalent Co^{III} und sechs Komplexe mit zwei Äquivalenten Co^{III} ausbilden.

$\text{Na}_2[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Sorb3,4,5,6H}_4)]\text{I}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (9) aus $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und D-Sorbit

Werden D-Sorbit, $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Base (Molverhältnis 1:2:10) einen Tag lang bei Raumtemperatur gerührt, so entsteht eine tiefviolette Lösung. Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt neben der Entstehung einer Hauptspezies auch die Bildung von Nebenprodukten (Abbildung 2.3.7.2).

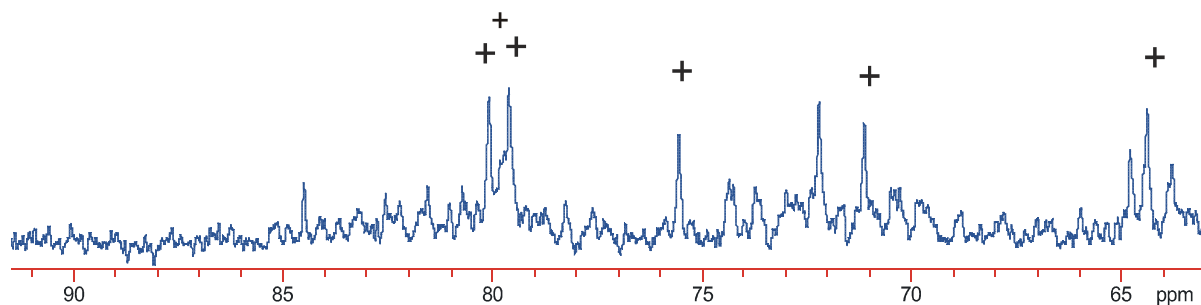


Abbildung 2.3.7.2: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes, der aus der Umsetzung von Sorbit: $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}:\text{KOH}$ im Molverhältnis 1:2:10 entsteht. Die Komplexsignale der Hauptspezies sind durch + markiert

Die Anwesenheit von sechs ^{13}C -Signale gleichgroßer Intensität weist auf die Entstehung einer Komplexspezies hin. Der CIS der ^{13}C -Signale bestätigt eine zweifache Koordination von $(\text{tren})\text{Co}$ -Einheiten am D-Sorbit, wobei es sich hierbei entweder um $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{D-Sorb1,2,3,4H}_4)]^{2+}$ oder $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{D-Sorb3,4,5,6H}_4)]^{2+}$ handeln kann. Die Zuordnung der ^{13}C -Signale ist in Tabelle 2.3.7.1 zusammengefasst. Sie wird später durch die Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{D-Sorb3,4,5,6H}_4)]^{2+}$ abgesichert.

Tabelle 2.3.7.1: Zuordnung der ^{13}C -Signale von $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{D-Sorb3,4,5,6H}_4)]^{2+}$

| | ppm | C1 | C2 | C3/C4 | C4/C3 | C5 | C6 |
|--|----------------|------|------|-------|-------|------|------|
| $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{D-Sorb3,4,5,6H}_4)]^{2+}$ | δ | 64,4 | 75,6 | 79,6 | 79,8 | 80,1 | 71,1 |
| Sorbit | δ | 63,8 | 74,3 | 71,0 | 72,6 | 72,5 | 64,2 |
| | $\Delta\delta$ | 0,6 | 1,3 | 7,6 | 7,2 | 7,6 | 6,9 |

Aus einer gelchromatographischen Untersuchung zur Trennung der Substanzen konnten drei Säulenfraktionen erhalten werden. Kristalle aus der dritten Säulenfraktion konnten durch Röntgenbeugung charakterisiert werden.

$\text{Na}_2[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{D-Sorb3,4,5,6H}_4)]\text{I}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**9**) kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_2$ (Abbildung 2.3.7.3).

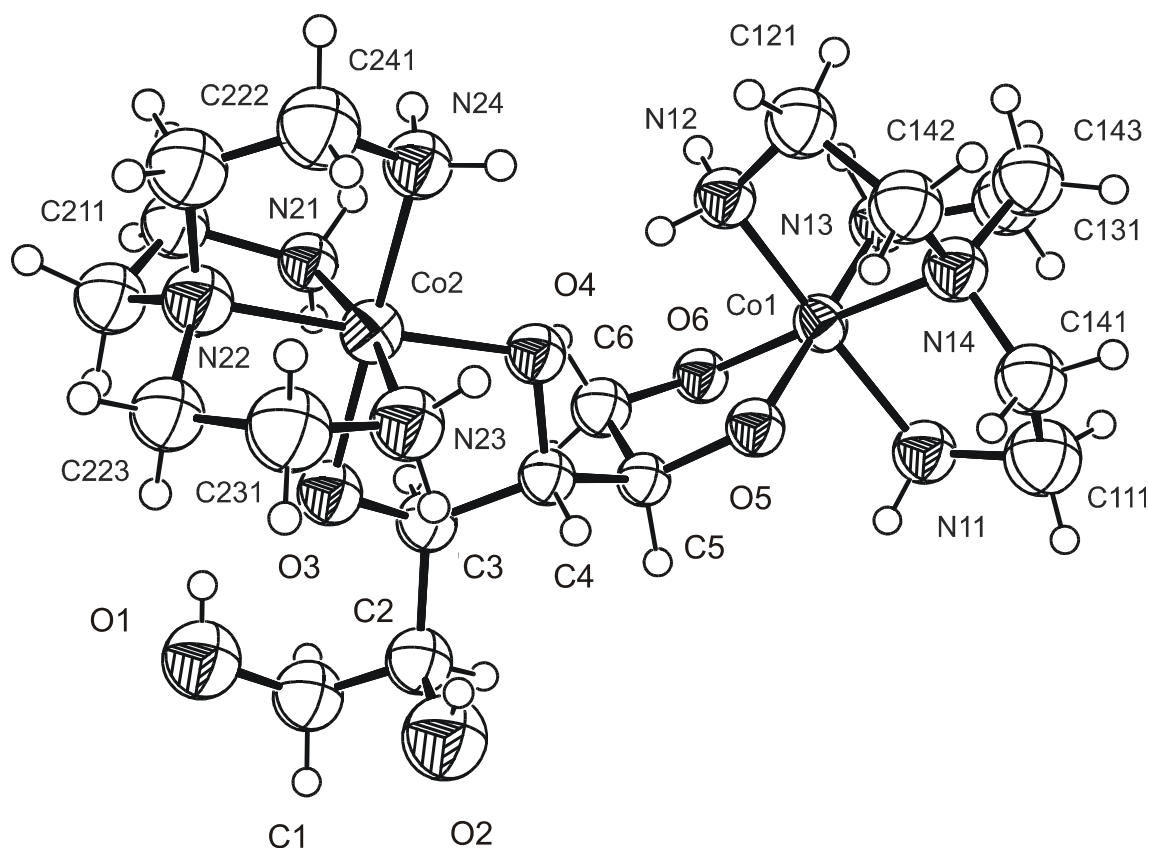


Abbildung 2.3.7.3: ORTEP-Darstellung des Kations $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Sorb3,4,5,6H}_4)]^+$ in **9**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Co1-O5 187,7(7), Co1-O6 190,3(7), Co1-N14 194,0(10), Co1-N13 194,7(10), Co1-N12 195,9(10), Co1-N11 197,3(11), Co2-O3 190,8(8), Co2-O4 191,1(8), Co2-N24 191,9(10), Co2-N22 197,2(11), Co2-N21 197,6(9), Co2-N23 199,7(11), O5-Co1-O6 86,1(3), O4-Co2-O3 88,0(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O6-C6-C5-O5: 37,3(11); O4-C4-C3-O3: 46,7(11)

Die asymmetrische Einheit enthält zwei Natrium- und vier Iod-Atome sowie fünf Wassermoleküle. Eines der Iod-Atome ist über drei Lagen fehlgeordnet ($1/2+1/4+1/4$). Ein O-

Atom des Kristallwassers wurde auf Splitlagen gerechnet. Zwei (tren)Co-Fragmente binden an die deprotonierten Hydroxygruppen O3, O4, O5 und O6 des Sorbits (Abbildung 2.3.7.3). Hierbei sind die Cobalt-Atome oktaedrisch von jeweils vier N- und zwei O-Ligandatomen umgeben. Die Winkel zwischen den Ligandatomen um Cobalt sind annähernd 90 bzw. 180° groß. Der Mittelwert der Co1-N-Abstände (195,5 pm) etwas kürzer als der Mittelwert der Co2-N-Abstände (196,6 pm). Ähnlich verhalten sich die Mittelwerte der Co1-O-Abstand (189 pm) und der Co2-O-Abstände (191 pm).

Sorbit und Arabit binden an zwei (tren)₂Co-Fragmente, wegen der Teilstrukturbeziehung, auf dieselbe Art und Weise. Außerdem kristallisieren beide Verbindungen in der hexagonalen Raumgruppe *P*6₂.

Wasserstoffbrückenbindungen werden zwischen den Aminogruppen der tren-Liganden und den Iodidatomen ausgebildet (358,3 pm < N-I-Abstand < 391,5 pm). Außerdem wird eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Sauerstoffatomen 1 und 3 beobachtet (O1-O3-Abstand: 260,3 pm)

2.3.8 Dulcit

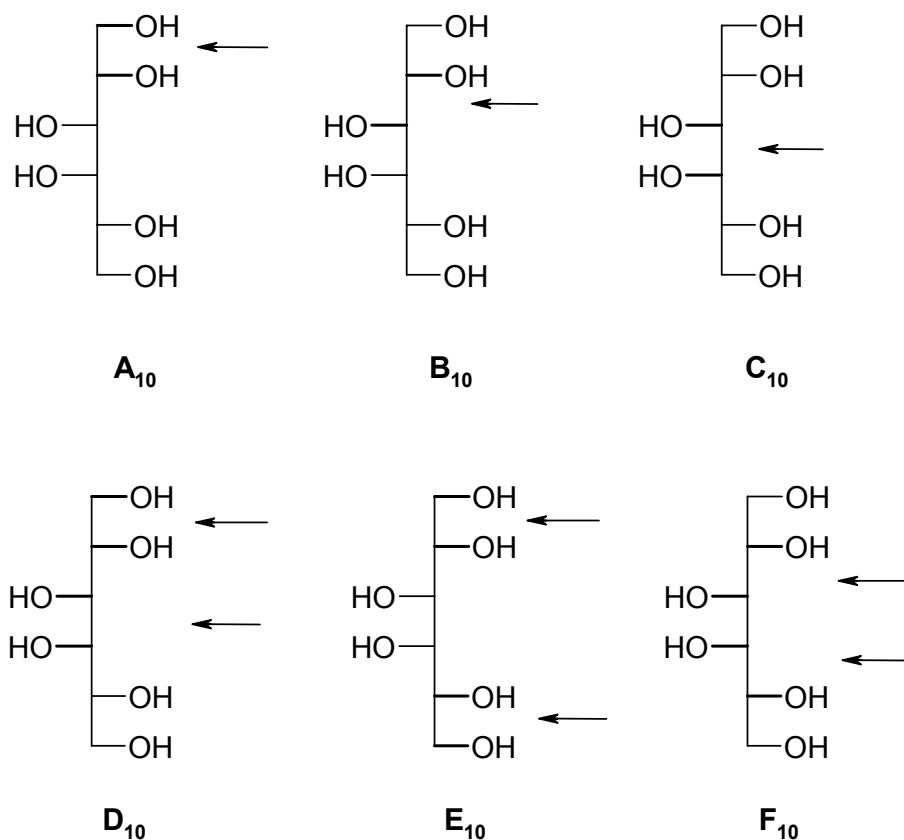


Abbildung 2.3.9.1: Mögliche Fünfring-Chelatspezies bei der Umsetzung von Dulcit und [(tren)CoCl₂]Cl. Der Pfeil deutet auf die Koordination eines Co-Fragmentes an, wobei die Hydroxygruppen dann deprotoniert vorliegen. Die H-Atome am C-Gerüst sind nicht eingezeichnet

$[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)]\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (10**) aus $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Dulcit**

Dulcit kann $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ auf verschiedene Weise binden (Abbildung 2.3.9.1). Dulcit, $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Base (Molverhältnis 1:2:10) reagierten in wässriger Lösung in Anwesenheit von Aktivkohle zu einem Hauptprodukt, das mit Hilfe seines ^{13}C -NMR-Spektrums charakterisiert wurde (Abbildung 2.3.9.2).

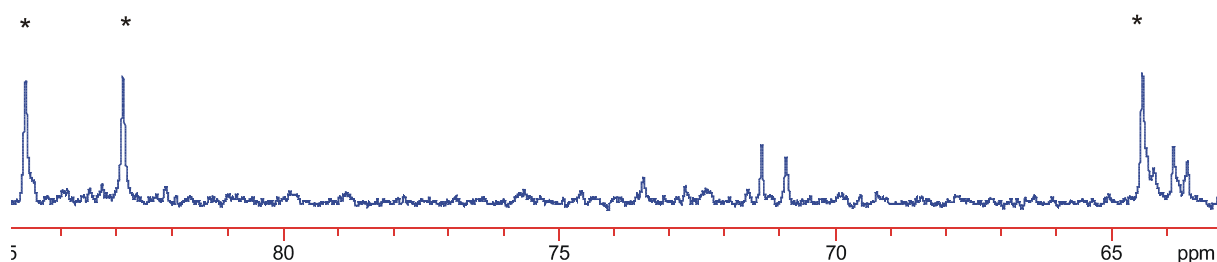


Abbildung 2.3.9.2: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)]^{2+}$, der aus der Umsetzung von Dulcit, $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und Base im Molverhältnis 1:2:10 entsteht. Hauptprodukt durch * markiert. Freies Dulcit bei 64,5, 70,7 und 71,5 ppm (unmarkierte Signale)

Da das entstandene Hauptprodukt nur drei ^{13}C -Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum aufweist, handelt es sich um eine symmetrische Spezies (Tabelle 2.3.9.1). Es existieren nur zwei Möglichkeiten (Fall **E**₁₀ und **F**₁₀ in Abbildung 2.3.9.1) für die Bildung eines symmetrischen Komplexes mit Dulcit, in dem vier C-Atome einen CIS aufweisen. Die chemische Verschiebung der erhaltenen ^{13}C -Signale bestätigen die Koordination von Dulcit an zwei Cobalt-Atome über die Sauerstoffatome O2, O3, O4 und O5 (Fall **F**₁₀) unter Bildung von $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)]^{2+}$ (Abbildung 2.3.9.2). Daneben werden kleine Mengen an nicht umgesetztem Dulcit beobachtet. In Tabelle 2.3.9.1 sind die zugeordneten ^{13}C -Signale von $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)]^{2+}$ aufgeführt.

Tabelle 2.3.9.1: Zuordnung der ^{13}C -Signale von $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)]^{2+}$

| | ppm | C1/C6 | C2/C5 | C3/C4 |
|---|----------------|-------|-------|-------|
| $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)]^{2+}$ | δ | 64,4 | 84,7 | 82,9 |
| Dulcit | δ | 64,5 | 71,5 | 70,7 |
| | $\Delta\delta$ | -0,1 | 13,2 | 12,2 |

Dunkelrote Kristalle von $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)]\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (**10**) entstehen aus der Reaktionslösung durch Überschichten mit Ethanol. **10** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* 1 mit dem Komplexkation, zwei Chlor-Atomen und sieben Wassermolekülen in der asymmetrischen Einheit. Einem der Wassermoleküle wurden Splitlagen zugeordnet.

Ähnlich wie in **3** handelt es sich hier um eine zweifache Koordination von zwei (tren)Co-Fragmenten an die Sauerstoffatome O2, O3, O4 und O5 des Dulcits unter Ausbildung von zwei Chelat-Fünfringen (Abbildung 2.3.9.3). Der Mittelwert der Co1-N-Abstände beträgt

196,8 pm ist fast identisch zum Mittelwert der Co2-N-Abstände (196,3 pm). Ebenso ähnlich sind die Mittelwerte der Co1-O-Abstände (189,9 pm) und der Co2-O-Abstände (189,4 pm).

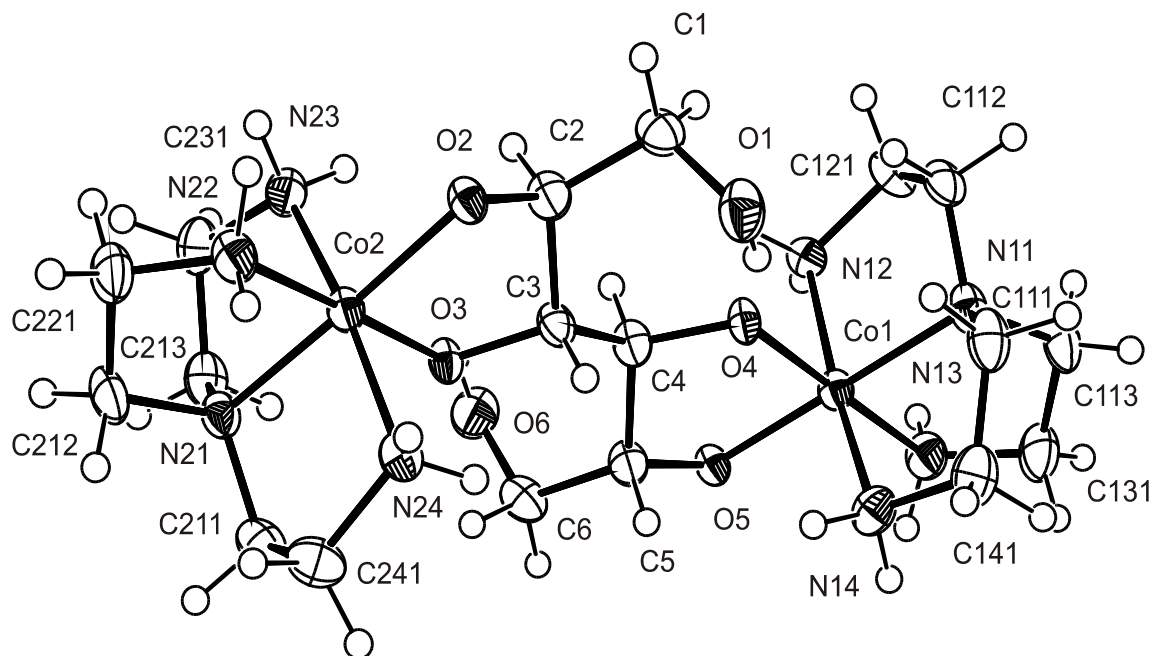


Abbildung 2.3.9.3: ORTEP-Darstellung des Komplexations $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Dulc}_{2,3,4,5\text{H}-4})]^+$ in **10**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Co1-O4 189,6(2), Co1-O5 190,2(2), Co1-N11 196,0(3), Co1-N13 196,4(3), Co1-N14 197,3(3), Co1-N12 197,3(3), Co2-O3 189,2(2), Co2-O2 189,6(2), Co2-N22 195,9(3), Co2-N24 196,1(2), Co2-N21 196,2(3), Co2-N23 196,8(3), O4-Co1-O5 87,15(9), O3-Co2-O2 87,07(9). Torsionswinkel($^\circ$): O2-C2-C3-O3 48,9(3), O4-C4-C5-O5 53,9(3)

Die Wasserstoffatome an den endständigen Hydroxygruppen von Dulcit bilden zu den koordinierenden Sauerstoffatomen O3 (O6-O3Abstand: 269,4 pm) und O4 (O1-O4-Abstand: 304,7 pm) Wasserstoffbrückenbindungen aus. H-Atome der Aminogruppen des tren-Ligandes sind in Wasserstoffbrückenbindungen zu Chlor- und zu den Sauerstoff-Atomen 1, 2, 5 und 6 eingebunden. Die H-Atome des Kristallwassers konnten nicht lokalisiert werden.

2.4 Reduzierende Zucker

2.4.1 D-Ribose

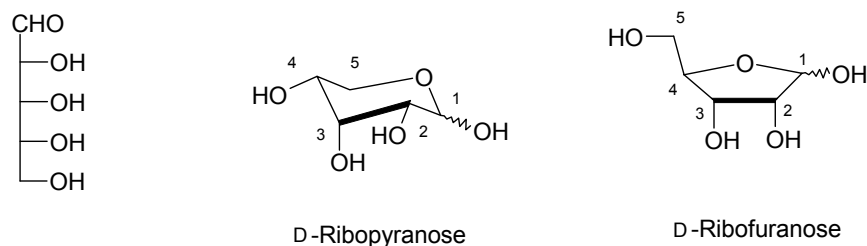


Abbildung 2.4.1.1: D-Ribose

Ribose (Abbildung 2.4.1.1) ist in der Lage mit Metallen unterschiedliche Koordinationen einzugehen.^[48, 49] Trotzdem konnte nur eine Ribose-Komplexspezies durch Kristallstrukturanalyse bestimmt werden.^[73]

Ishida et al. beschreiben mit D-Ribose und Cobalt die Bildung eines Komplexes der Kategorie 2.^[50] Hierbei bindet C1 unter Wasserabspaltung an die Aminofunktion einer en-Einheit. Die Herstellung dieses Komplexes verläuft in zwei Schritten. Zuerst wird der neue (Rib-enH₂)-Ligand in Methanol unter Refluxbedingungen hergestellt, anschließend wird CoCl₂ zugegeben und oxidiert.

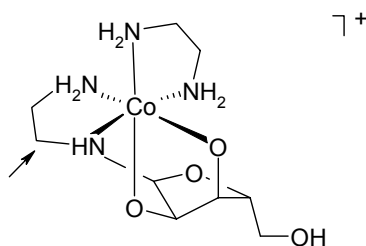


Abbildung 2.4.1.2: Struktur von Λ -[Co(D-Rib-enH₂)en]⁺ (glycosidischer Komplex, wobei das C-Atom mit einer chemischen Verschiebung von 53,8 ppm durch einen Pfeil markiert ist). Die H-Atome am C-Gerüst sind nicht eingezeichnet

Das ¹³C-NMR-Spektrum dieser Verbindung besitzt ein charakteristisches ¹³C-Signal bei 53,8 ppm. Hierbei handelt es sich um das C-Atom des en-Ligandes, welches direkt an das Ribose-bindende Stickstoffatom bindet (Abbildung 2.4.1.2).

Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Ribose-Komplex aus Kategorie 2 unter anderen Bedingungen hergestellt werden. Hierbei wurde D-Ribose, *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und KOH (Molverhältnis 3:2:6) in wässriger Lösung zur Reaktion gebracht. Die entstandene Lösung wurde mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

D-Ribose bildet in wässriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen α - und β -Pyranose und α - und β -Furanose. In Abbildung 2.4.1.4 sind alle möglichen Koordinationen eines Co^{III} -Atoms an Ribose dargestellt, bei denen O1 beteiligt ist, falls ein Komplex der Kategorie 1 überhaupt zugänglich ist.

Komplex aus *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und D-Ribose

Die Reaktion von D-Ribose mit *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und NaOH (Verhältnis 1:2,2:5,5) wurde bei 0 °C durchgeführt. Das ¹³C-NMR-Spektrum der violetten Lösung zeigt die Entstehung mehrerer Komplexspezies (fünf Signale mit hoher Intensität und mehrere Signale mit kleinerer Intensität).

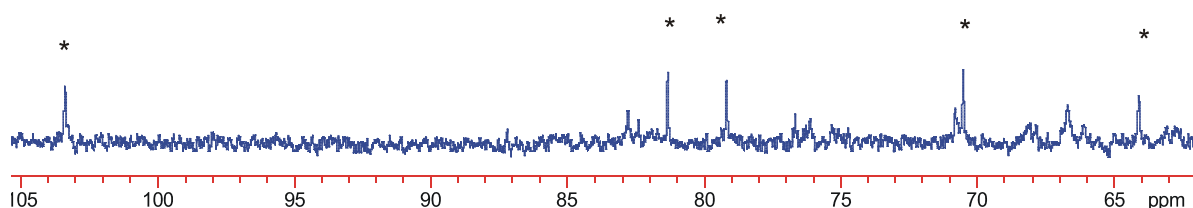


Abbildung 2.4.1.3: ¹³C-NMR-Spektrum des Komplexes, der aus der Umsetzung von D-Ribose, *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und NaOH im Verhältnis 1:2,2:5 entsteht. Komplexspezies durch * gekennzeichnet

Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt fünf ¹³C-Signale mit ähnlich hoher Intensität, die höchstwahrscheinlich zu einer Hauptspezies gehören. Außerdem werden noch kleine Mengen an nicht umgesetzter Ribose und die Bildung des glycosidischen-Komplexes (Signal bei 52 ppm) beobachtet.

Zur Erklärung der ¹³C-Signale in Abbildung 2.4.1.3 muss das Koordinationsmuster der D-Ribose betrachtet werden. Liegt D-Ribose im Komplex in der Furanose-Form vor, dann kann ein (en)₂Co-Fragment an O1/O2 (A₁₁) binden (Abbildung 2.4.1.4). Das Koordinationsmuster der Ribopyranose mit einem Äquivalent Cobalt ist ebenfalls in Abbildung 2.4.1.4 dargestellt.

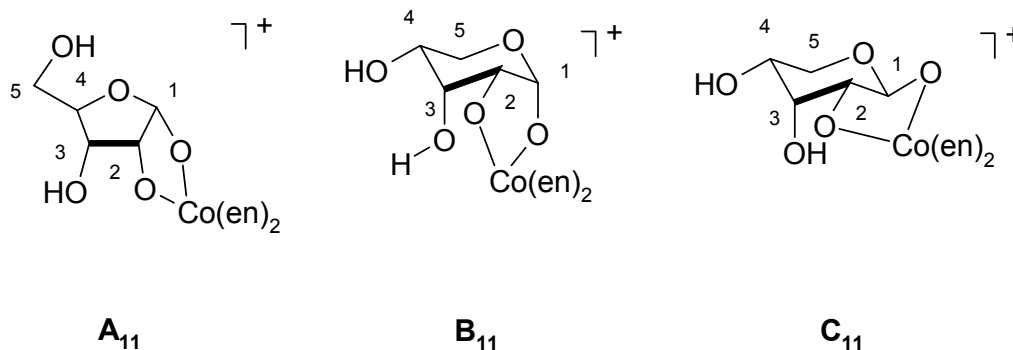


Abbildung 2.4.1.4: A₁₁: [(en)₂Co(α -D-Ribf1,2H₂)]⁺, B₁₁: [(en)₂Co(α -D-Ribp1,2H₂)]⁺ und C₁₁: [(en)₂Co(β -D-Ribp1,2H₂)]⁺. Die H-Atome am C-Gerüst sind nicht gezeichnet

Nimmt man an, dass die C-Atome an der Koordinationsstelle einen CIS von 10 ppm und die C-Atome, die benachbart zur Koordinationsstelle sind, eine Tieffeld-Verschiebung von 2 ppm erfahren, dann müssten im ^{13}C -NMR-Spektrum folgende chemische Verschiebungen erscheinen (Tabelle 2.4.1.1):

Tabelle 2.4.1.1: Erwartete chemische Verschiebungen für **A₁₁**, **B₁₁** und **C₁₁**

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|--------------------------------|----------|-------|------|------|------|------|
| α -Ribf ^[62] | δ | 97,1 | 71,7 | 70,8 | 83,8 | 62,1 |
| A₁₁ | δ | 107,1 | 81,7 | 72,8 | 83,8 | 62,1 |
| α -Ribp ^[62] | δ | 94,3 | 70,8 | 70,1 | 68,1 | 63,8 |
| B₁₁ | δ | 104,3 | 80,8 | 72,1 | 68,1 | 63,8 |
| β -Ribp ^[62] | δ | 94,7 | 71,8 | 69,7 | 68,2 | 63,8 |
| C₁₁ | δ | 104,7 | 81,8 | 71,7 | 68,2 | 63,8 |

Aus Tabelle 2.4.1.1 wird deutlich, dass keine Übereinstimmung zwischen der erwarteten chemischen Verschiebung von **A₁₁** und der Komplexspezies im ^{13}C -NMR-Spektrum besteht. Beispielweise sollte C1 in **A₁₁** eine chemische Verschiebung von 107,1 ppm besitzen, in Abbildung 2.4.1.3 dagegen erscheint ein ^{13}C -Signal bei 103,4 ppm (Unterschied von 3,7 ppm). Auch die erwarteten chemischen Verschiebungen der C-Atomen C2, C3, C4 und C5 differieren um etwa 2 ppm von den beobachteten Werten. Da die erwarteten chemischen Verschiebungen nicht mit den beobachteten Signalen in Abbildung 2.4.1.3 übereinstimmen kann **A₁₁** ausgeschlossen werden.

Die erwartete chemische Verschiebung für C3 von **B₁₁** und **C₁₁** differiert um 10 ppm als die chemische Verschiebung des beobachteten Signals. Somit können auch diese Spezies ausgeschlossen werden.

[(en)₄Co₃(α -D-RibpH₋₄)₂]Cl · 14 H₂O (11) aus [(en)₂CoCl₂]Cl und D-Ribose

Aus der Reaktionslösung wurden durch Übersichtung mit Aceton dunkelviolette Kristalle erhalten, die einen unerwarteten Aufbau aufwiesen, der zum Teil den NMR-Befund erklärt.

[(en)₄Co₃(α -D-RibpH₋₄)₂]Cl · 14 H₂O (**11**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P* 2₁ aus (Abbildung 2.4.1.5).

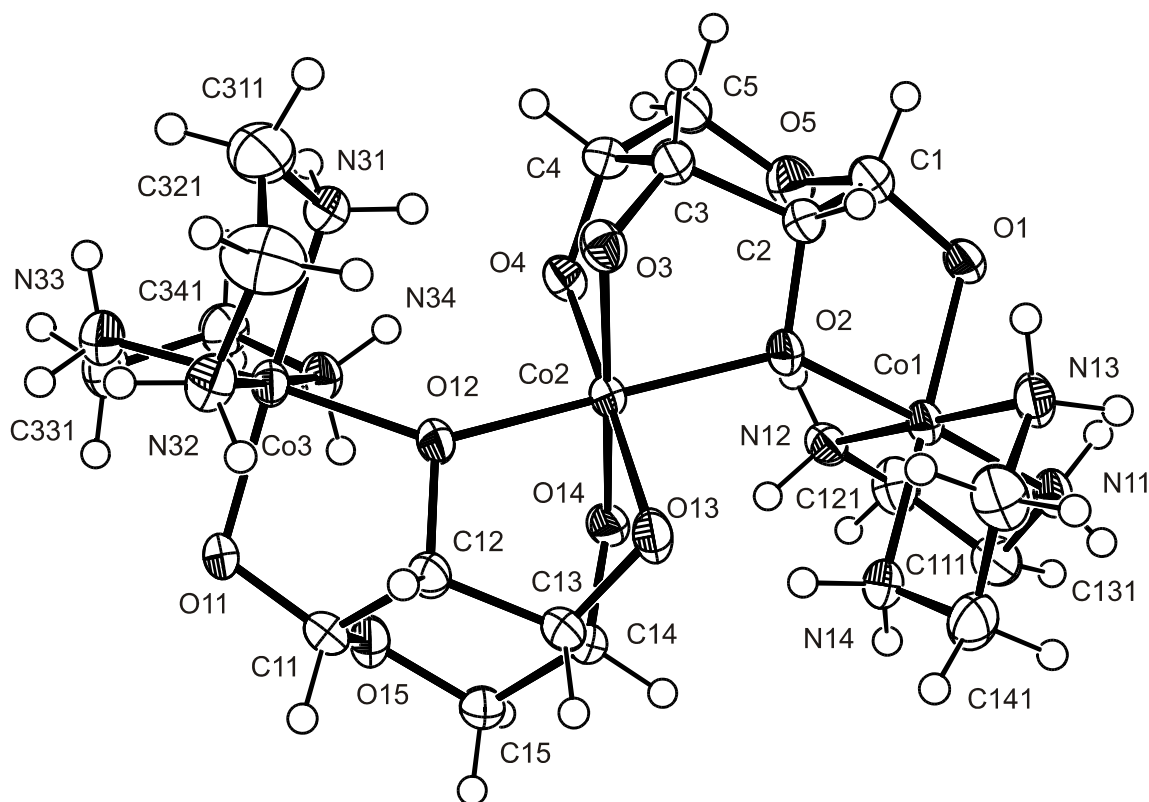


Abbildung 2.4.1.5: ORTEP-Darstellung des Kations $[(en)_4Co_3(\alpha\text{-D-RibpH}_4)]^+$ in **11**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Co1-O2 188,8(4), Co1-O1 190,1(4), Co1-N12 194,4(5), Co1-N14 194,8(5), Co1-N11 195,9(5), Co1-N13 196,3(5), Co2-O3 192,4(4), Co2-O13 193,4(4), Co2-O4 193,6(4), Co2-O14 193,7(4), Co2-O12 194,7(3), Co2-O2 195,2(3), Co3-O12 187,9(3), Co3-O11 191,9(4), Co3-N34 194,3(4), Co3-N33 195,5(4), Co3-N31 195,6(5), Co3-N32 197,4(5), O2-Co1-O1 87,63(16), O3-Co2-O13 103,36(18), O3-Co2-O4 82,66(18), O13-Co2-O12 81,20(15), O12-Co3-O11 86,86(16). Torsionswinkel ($^\circ$): O1-C1-C2-O2 45,1(6), O2-C2-C3-O3 40,9(6), O3-C3-C4-O4 41,5(6), O11-C11-C12-O12 44,4(5), O12-C12-C13-O13 39,1(5), O13-C13-C14-O14 39,0(6)

In **11** besteht die asymmetrische Einheit aus drei Cobaltatomen, vier en-Liganden zwei D-Ribose-Molekülen, einem Chlor-Atom und vierzehn Wassermolekülen. Zwei der Wassermoleküle wurden auf Split-Lagen verfeinert.

Zwei der drei Co-Kerne, Co1 und Co3, sind von jeweils vier N-Atomen und zwei O-Atomen umgeben. Co2 dagegen ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Die Winkel zwischen den O-Ligandatomen um Co2 weichen vom idealen 90° - bzw. 180° -Oktaederwinkel etwas ab ($81^\circ < \theta < 103^\circ$). Ribose koordiniert mit den Sauerstoffatomen O1 und O2 an Co1 unter Ausbildung eines Chelat-Fünfringes. Ähnlich verhält sich das zweite Molekül Ribose mit O11 und O12 an Co3. Die restlichen Koordinationsstellen von Co1 und Co3 sind durch N-Atome der en-Einheiten besetzt. Co2 koordiniert mit O2, O3 und O4 der deprotonierten Hydroxygruppen des ersten Ribosemoleküls und mit O12, O13 und O14 des zweiten Ribosemoleküls.

Der Mittelwert der Co-N-Abstände für Co1 und Co3 beträgt 195,2 pm. Die Mittelwerte der Co1/Co3-O-Abstände ist 189,7 pm und für Co2 193,9 pm. Die Ribose-Moleküle liegen in der

α -Pyranose-Form vor. Der verbrückende Bindungsmodus von O2 zu Co1 und Co2 führt zu einem längeren Co2-O2-Abstand (195,3 pm). Ähnliches gilt auch für das zweite Ribose-Molekül.

Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen werden durch die Aminogruppen der en-Liganden und den Sauerstoffatomen der Ribose-Einheiten ausgebildet. Die Wasser-H-Atome konnten nicht lokalisiert werden. In **11** liegen beide Ribose-Einheiten in der $^1\text{C}_4$ - α -Pyranose-Form vor. Diese Anordnung ist um nur 0,42 kJ/mol energiereicher als die $^4\text{C}_1$ - α -Pyranose-Form.^[15]

Das Koordinationsmuster in **11** wurde nicht als mögliche Komplexierung (Abbildung 2.4.1.4) berücksichtigt und muss jetzt gesondert betrachtet werden (Tabelle 2.4.1.2).

Tabelle 2.4.1.2: Erwartete chemische Verschiebung für $[(\text{en})_4\text{Co}_3(\alpha\text{-D-RibpH-}_4)_2]^+$ und beobachtete chemische Verschiebung aus Abbildung 2.4.1.3

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|--|----------|-------|------|------|-------------|------|
| $\alpha\text{-Ribp}^{[62]}$ | δ | 94,3 | 70,8 | 70,1 | 68,1 | 63,8 |
| $[(\text{en})_4\text{Co}_3(\alpha\text{-D-RibpH-}_4)_2]^+$ | δ | 104,3 | 80,8 | 80,1 | 78,1 | 65,8 |
| Abbildung 2.4.1.3 | δ | 103,5 | 81,3 | 79,1 | 70,4 | 64,1 |

Die erwartete chemische Verschiebung von $[(\text{en})_4\text{Co}_3(\alpha\text{-D-RibpH-}_4)_2]^+$ stimmt nicht mit den beobachteten ^{13}C -Signalen überein. Daraus folgt, dass $[(\text{en})_4\text{Co}_3(\alpha\text{-D-RibpH-}_4)_2]^+$ nicht die Hauptspezies der wässrigen Reaktionslösung ist. Die beobachteten ^{13}C -Signale aus Abbildung 2.4.1.3 weisen auf eine O1/O2/O3 Koordination der α -Ribopyranose zum Cobalt-Atom hin. Die Hauptspezies der Reaktionslösung kann nur mittels Röntgenbeugung definitiv charakterisiert werden.

2.4.2 Arabinose

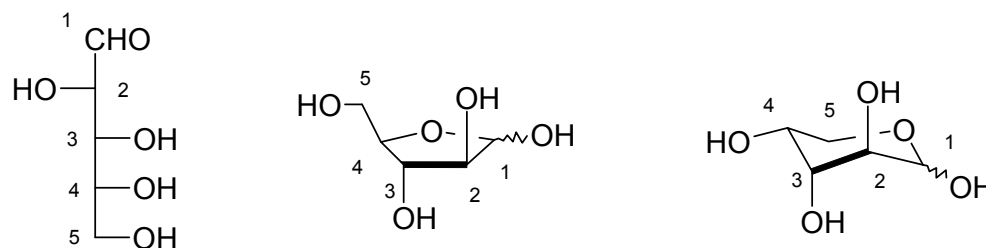


Abbildung 2.4.2.1: Struktur der D-Arabinofuranose (Mitte) und D-Arabinopyranose (rechts). H-Atome am C-Gerüst sind nicht eingezeichnet. Links ist die Fischerprojektion der D-Arabinose dargestellt

Arabinose liegt in einer wässrigen Lösung im Gleichgewicht zwischen α - und β -Pyranose sowie α - und β -Furanose vor (Abbildung 2.4.2.1).^[51,52] Arabinose ist in der Lage mit Metallen unterschiedliche Koordinationsmuster aufzubauen.^[53,72]

Bunel et al. beschreiben die Entstehung von zwei Komplexspezies mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ und Arabinose in einer wässrigen Lösung.^[54] Bei den entstandenen Spezies soll es sich zum einen um eine paramagnetische zweikernige $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Verbindung und zum anderen um eine mononukleare Spezies handeln. Für beide Komplexe wird kein plausibler Strukturvorschlag vorgelegt.

Bei der Umsetzung von D-Arabinose mit zwei Äquivalenten $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ in einer wässrig-alkalischen Lösung (vier Äquivalente NaOH) bei 0 °C entsteht eine violette Lösung. Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt die Entstehung eines N-glycosidisch aufgebauten Komplexes.

Komplex B₁₅ und C₁₅

Wird L-Arabinose, *cis*- $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und NaOH (Molverhältnis 1:2,2:5) in wässriger Lösung für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt, so entsteht eine blutrote Lösung. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.4.2.2) der Reaktionslösung zeigt die Entstehung von zwei Komplexspezies.

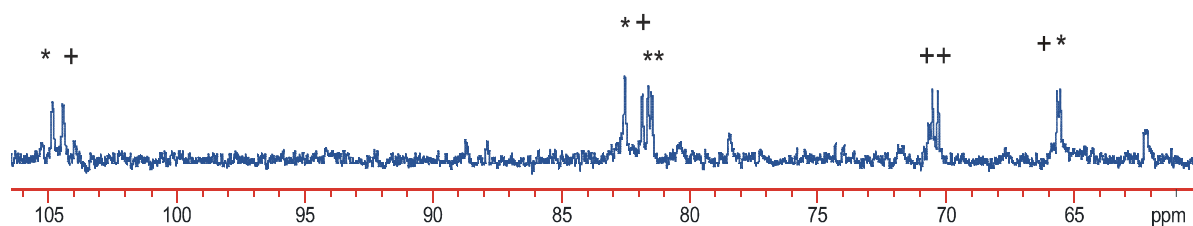


Abbildung 2.4.2.2: ^{13}C -NMR-Spektrum aus der Umsetzung von L-Arabinose, *cis*- $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und NaOH im Molverhältnis 1:2,2:5. Komplexspezies wurden durch * und + markiert

Die möglichen Koordinationen von D-Arabinose mit *cis*- $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ sind in Abbildung 2.4.2.3 dargestellt.

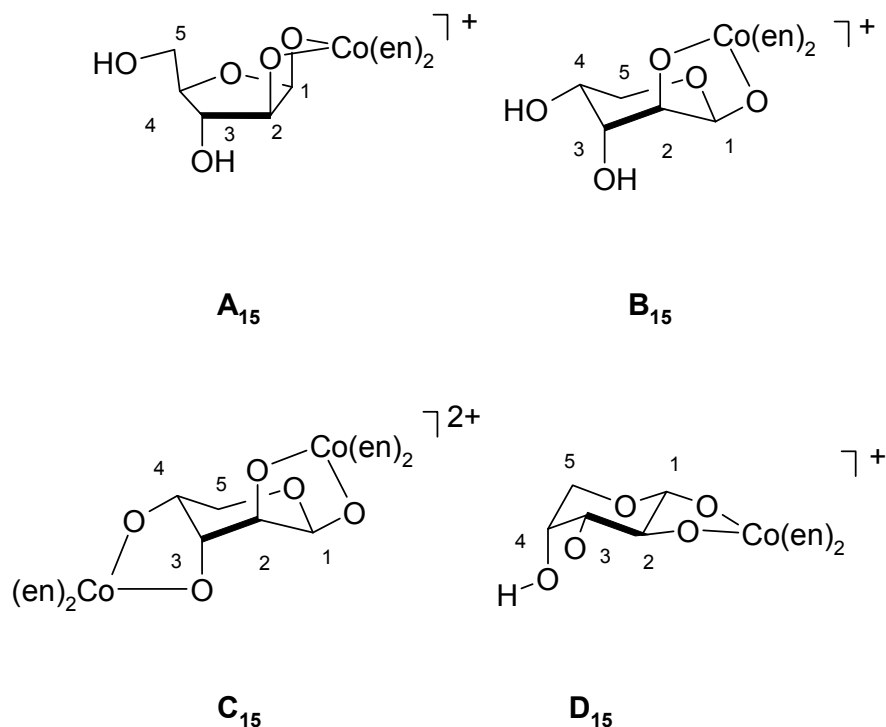


Abbildung 2.4.2.3: Mögliche Koordination des $(en)_2Co$ -Fragments an Arabinose (**A₁₅**: $[(en)_2Co(\beta\text{-Araf}1,2H_2)]^+$, **B₁₅**: $[(en)_2Co(\beta\text{-Arap}1,2H_2)]^+$, **C₁₅**: $[(en)_4Co_2(\beta\text{-Arap}1,2,3,4H_4)]^{2+}$ und **D₁₅**: $[(en)_2Co(\alpha\text{-Arap}1,2H_2)]^+$). H-Atome am C-Gerüst wurden nicht eingezeichnet

Wie bei Ribose werden die erwarteten chemischen Verschiebungen für **A₁₅–D₁₅** in einer Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 2.4.2 1: Erwartete chemische Verschiebungen für **A₁₅**, **B₁₅**, **C₁₅** und **D₁₅**

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|-----------------------------|----------|-------|------|------|------|------|
| $\beta\text{-Araf}^{[62]}$ | δ | 96,0 | 77,1 | 75,1 | 82,2 | 62,0 |
| A₁₅ | δ | 106,0 | 87,1 | 77,1 | 82,2 | 62,0 |
| $\beta\text{-Arap}^{[62]}$ | δ | 93,4 | 69,5 | 69,5 | 69,5 | 63,4 |
| B₁₅ | δ | 103,4 | 79,5 | 71,5 | 69,5 | 63,4 |
| C₁₅ | δ | 103,4 | 79,5 | 79,5 | 79,5 | 65,4 |
| $\alpha\text{-Arap}^{[62]}$ | δ | 97,6 | 72,9 | 73,5 | 69,6 | 67,2 |
| D₁₅ | δ | 107,6 | 82,9 | 75,5 | 69,6 | 67,2 |

Die erwarteten chemischen Verschiebungen für **A₁₅** stimmen nicht mit den gefundenen Werten in Abbildung 2.4.2.2 überein. Dagegen zeigen die erwarteten chemischen Verschiebungen von **B₁₅** und **C₁₅** eine gute Übereinstimmung zu den erhaltenen ^{13}C -Signalen

(Abbildung 2.4.2.2). In Tabelle 2.4.2.2 werden die ermittelte ^{13}C -Signale den Komplexen \mathbf{B}_{15} und \mathbf{C}_{15} zugeordnet.

Tabelle 2.4.2.2: ^{13}C -Signale der Spezies \mathbf{B}_{15} und \mathbf{C}_{15}

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|----------------------------|----------------|-------|------|------|------|------|
| $\beta\text{-Arap}^{[62]}$ | δ | 93,4 | 69,5 | 69,5 | 69,5 | 63,4 |
| \mathbf{B}_{15} | δ | 104,8 | 82,6 | 81,6 | 81,5 | 65,7 |
| | $\Delta\delta$ | 11,4 | 13,1 | 12,1 | 12,0 | 2,3 |
| \mathbf{C}_{15} | δ | 104,4 | 81,9 | 70,5 | 70,3 | 62,2 |
| | $\Delta\delta$ | 11,0 | 12,4 | 1,0 | 0,8 | -1,2 |

Komplex \mathbf{A}_{15} und \mathbf{D}_{15}

Wird D-Arabinose nur ein Äquivalent Co^{III} in einer wässrig-alkalischen Lösung angeboten, so entsteht eine tiefrote Lösung. Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Lösung beinhaltet neben den Signalen der freien Arabinose und den Signalen von \mathbf{C}_{15} und \mathbf{D}_{15} neue ^{13}C -Signale, die auf die Entstehung von zwei neuen Komplexspezies hinweisen (Abbildung 2.4.2.4).

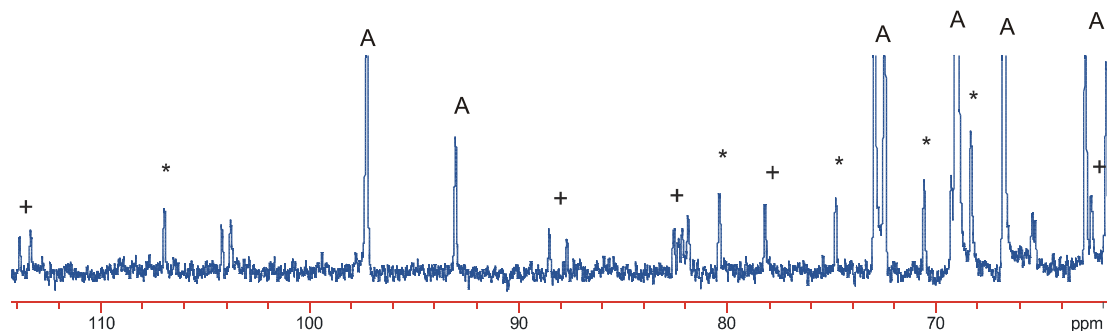


Abbildung 2.4.2.4: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von D-Arabinose, $\text{cis-}[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und KOH im Molverhältnis 1,1:1:2,2. Die Signale der neuen Komplexspezies wurden durch + und *, die Signale der freien Arabinopyranose mit A gekennzeichnet. Signale von \mathbf{B}_{15} und \mathbf{C}_{15} wurden nicht markiert

Das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abbildung 2.4.2.4 zeigt für die eine Komplexspezies (+) aufgespaltene Signale. Ein Vergleich zwischen den erhaltenen ^{13}C -Signalen in Abbildung 2.4.2.4 und den erwarteten chemischen Verschiebungen von \mathbf{A}_{15} zeigt eine gute Übereinstimmung. Zur Unterstützung der Zuordnung wurde ebenfalls ein DEPT-Spektrum gemessen.

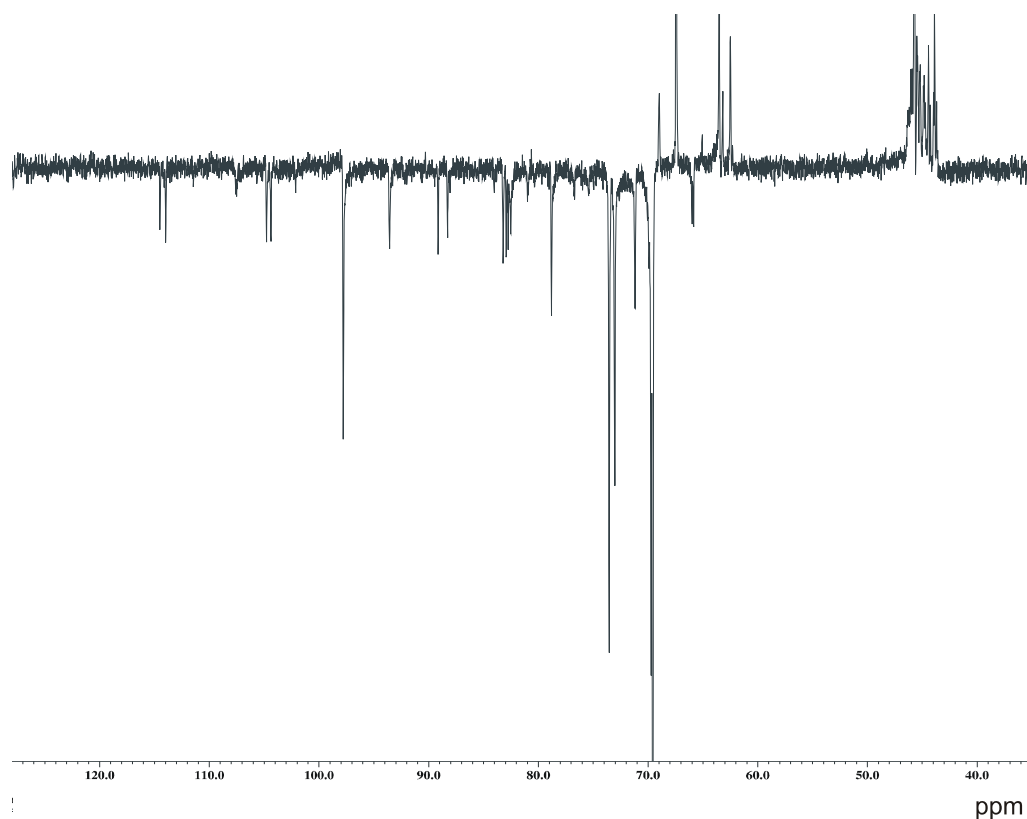


Abbildung 2.4.2.5: DEPT-Spektrum des Gemisches aus der Umsetzung von D-Arabinose, *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und KOH im Molverhältnis 1,1:1:2,2

Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen (Abbildung 2.4.2.4, +) der ¹³C-Signale für **A₁₅** sind in Tabelle 2.4.2.3 dargestellt.

Tabelle 2.4.2.3: Chemische Verschiebung der ¹³C-Signale für **A₁₅**

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|--|-----|-------|------|------|------|------|
| [(en) ₂ Co(β-Araf1,2H ₂)] (A₁₅) | δ | 113,4 | 88,6 | 78,2 | 81,9 | 61,9 |
| β-Araf ^[62] | δ | 96,0 | 77,1 | 75,1 | 82,2 | 62,0 |
| | Δδ | 17,4 | 11,5 | 3,1 | -0,3 | -0,1 |

Der CIS-Wert von C1 (in **A₁₅**) ist mit 17,3 ppm außergewöhnlich groß. Für C2 befindet sich der CIS (11,4 ppm) im typischen Bereich einer Cobalt-Koordination. Auch der Wert der relativen chemischen Verschiebung von C3 zeigt mit 3 ppm eine benachbarte Stellung zur Co-Koordination an.

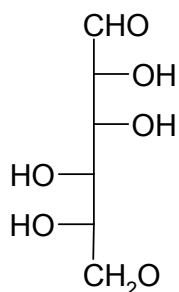
Bei der zweiten Komplexspezies könnte Arabinose mit der stabilen α-¹C₄-Pyranose-Form unter Entstehung von **D₁₅** an Cobalt koordinieren. In diesem Fall zeigt sich zwischen den erwarteten chemischen Verschiebungen und der gefundenen ¹³C-Signalen (Abbildung 2.4.2.7,

*) eine sehr gute Übereinstimmung. In Tabelle 2.4.2.4 ist die Zuordnung der ^{13}C -Signale für \mathbf{D}_{15} aufgelistet.

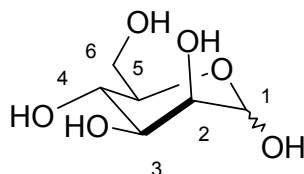
Tabelle 2.4.2.4: Zuordnung der ^{13}C -Signale für \mathbf{D}_{15}

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|--|----------------|-------|------|------|------|------|
| $[(\text{en})_2\text{Co}(\alpha\text{-Arap1,2H}_2)]^+$ (\mathbf{D}_{15}) | δ | 107,0 | 80,4 | 74,8 | 69,3 | 68,4 |
| $\alpha\text{-Arap}^{[62]}$ | δ | 97,6 | 72,9 | 73,5 | 69,6 | 67,2 |
| | $\Delta\delta$ | 9,4 | 7,5 | 1,3 | -0,3 | 1,2 |

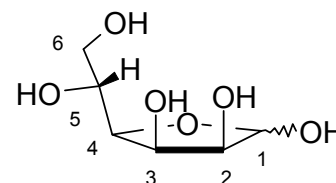
2.4.3 D-Mannose



D-Mannose



D-Mannopyranose



D-Mannofuranose

Abbildung 2.4.3.1: D-Mannose

Mannose ist mit Metallen in der Lage verschiedene Koordinationsmuster auszubilden.^[55,73] Koordination eines N-Mannosids an Co^{III} wurde in der Literatur bereits beschrieben.^[56] Entsprechend der oben beschriebenen Kategorie 2 entsteht der Ligand durch Glycosid-Bildung zwischen dem N-Atom des en-Liganden und dem C1-Atom der Mannose.

$[(\text{en})\text{Co}(\text{en-ManpH}_2)]^+$ aus $\text{cis}-[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und D-Mannose

Versuche mit D-Mannose und $\text{cis}-[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ weisen auf die Abhängigkeit der Komplexbildung von der Basekonzentration hin. So konnte der N-glycosidische Komplex (Abbildung 2.4.3.3) bei Versuchen mit hoher Basekonzentration erhalten werden. Dieser bereits in der Literatur beschriebener Komplex wurde hier bei mildereren Bedingungen hergestellt (wässrig-alkalische Lösung, Aktivkohle, 0°C). Die Charakterisierung des N-glycosidischen Komplexes erfolgte mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie (Abbildung 2.4.3.2).

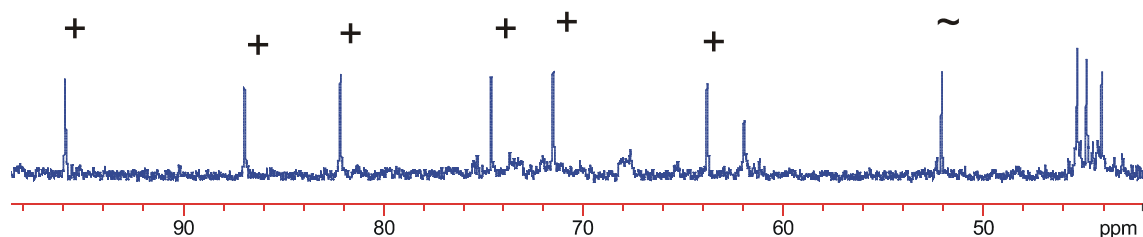


Abbildung 2.4.3.2: ^{13}C -NMR-Spektrum des N-glycosidischen Komplexes $[(\text{en})\text{Co}(\text{en-ManpH}_2)]^+$, der aus der Umsetzung von Mannose: *cis*- $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}:\text{NaOH}$ im Molverhältnis 1,5:1:3 entsteht. ^{13}C -Signal bei 52,2 ppm (markiert durch ~) ist charakteristisch für die glycosidische Umgebung

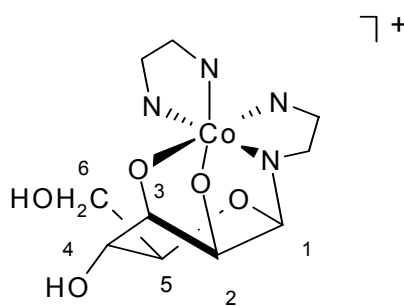


Abbildung 2.4.3.3: Struktur des Moleküls $[(\text{en})\text{Co}(\text{en-ManpH}_2)]^+$

Komplex C_{16} aus *cis*- $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und D-Mannose

Mannose liegt in einer wässrigen Lösung im Gleichgewicht zwischen der α - und β -Pyranose- und α - und β -Furanoseform vor (Abbildung 2.4.3.1).^[57] Koordiniert an einer Mannose-Einheit nur ein $(\text{en})_2\text{Co}$ -Fragment, dann sollten wegen der bevorzugten Beteiligung von O1 zwei Komplexspezies möglich sein (Abbildung 2.4.3.4).

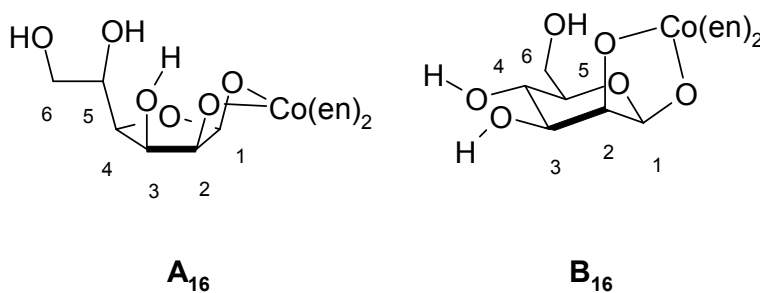


Abbildung 2.4.3.4: A_{16} : $[(\text{en})_2\text{Co}(\beta\text{-Manp1,2H}_2)]^+$, B_{16} : $[(\text{en})_2\text{Co}(\beta\text{-Manp1,2H}_2)]^+$

Werden Mannose, *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und KOH im Verhältnis 1,5:1:2 eingesetzt, so entsteht eine violett gefärbte Lösung. Die Reaktionslösung wurde mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht. Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 2.4.3.5) zeigt sechs gleich intensive Signale, die zu einer Hauptspezies gehören sollten.

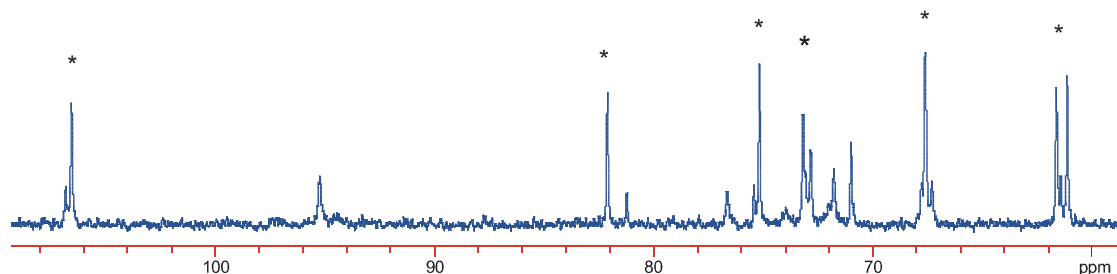


Abbildung 2.4.3.5: ¹³C-NMR-Spektrum des Komplexes (*), der aus der Umsetzung von Mannose:*cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl:KOH im Molverhältnis 1,5:1:2 entsteht. Komplexspezies wurde durch * markiert

Die erwarteten chemischen Verschiebungen von **A**₁₆ und **B**₁₆ befinden sich in Tabelle 2.4.3.1.

Tabelle 2.4.3 1: Erwartete chemische Verschiebungen für **A**₁₆ und **B**₁₆

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|-------------------------------|----------|-------|------|------|------|------|------|
| β -Manp ^[62] | δ | 95,2 | 72,7 | 74,5 | 68,1 | 77,6 | 62,5 |
| B ₁₆ | δ | 105,2 | 82,7 | 76,5 | 68,1 | 77,6 | 62,5 |
| β -Manf ^[58] | δ | 100,5 | 74,3 | 74,3 | 84,2 | 70,4 | 61,6 |
| A ₁₆ | δ | 110,5 | 84,3 | 76,3 | 84,2 | 70,4 | 61,6 |

Wegen der Abweichung zwischen den erwarteten chemischen Verschiebungen von **A**₁₆ und den gefundenen Signalen aus Abbildung 2.4.3.5 kann diese Komplexspezies ausgeschlossen werden.

Tabelle 2.4.3 2: Chemische Verschiebung von **B**₁₆

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|------------------------|----------|-------|------|------|------|------|------|
| Abbildung 2.4.3.5 | δ | 106,6 | 82,1 | 73,2 | 67,6 | 75,2 | 61,6 |
| B ₁₆ | δ | 105,2 | 82,7 | 76,5 | 68,1 | 77,6 | 62,5 |

Der Vergleich zwischen den erwarteten chemischen Verschiebungen von **B**₁₆ und den gefundenen ¹³C-Signalen zeigt größere Unterschiede für C3 und C5. Der Komplex aus Abbildung 2.4.3.5 sollte durch Röntgenbeugung definitiv charakterisiert werden.

Komplex C_{16} aus cis - $[(en)_2CoCl_2]Cl$ und D-Mannose

Wird von einem Mannose: cis - $(en)_2CoCl_3$ -Molverhältnis 1:2 ausgegangen, treten im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.4.3.6) zwei neue Signalsätze auf. Die ähnliche chemische Verschiebung der ^{13}C -Signalsätze weist auf eine ähnliche Koordination der Komplexspezies hin.

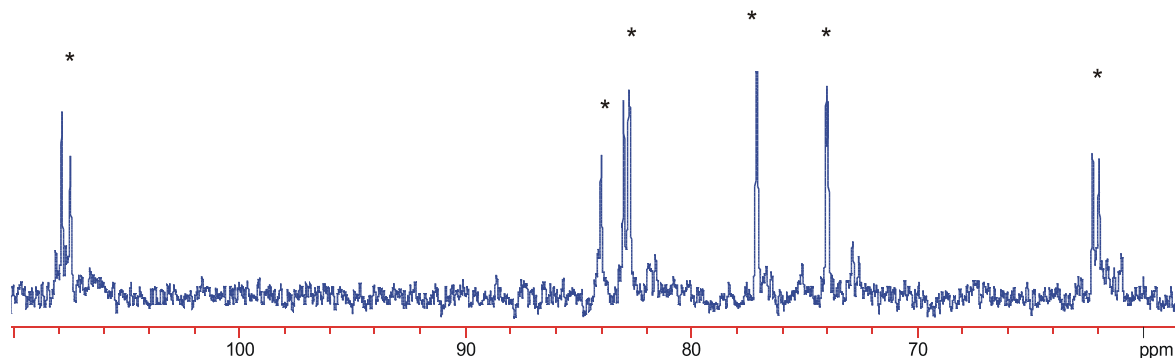


Abbildung 2.4.3.6: ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex C_{16} , der aus der Umsetzung von D-Mannose: cis - $[(en)_2CoCl_2]Cl:NaOH$ im Verhältnis 1:2:5

Die erhaltenen Signale bei 107,6, 108,1, 84,1, 83,1, 82,9, 62,4 und 62,1 ppm (Abbildung 2.4.3.6) zeigen ein bereits mit Arabinose erhaltenes Muster.

Theoretisch kann Mannose in der Pyranose- sowie auch in der Furanose-Form mit zwei Äquivalenten Cobalt Komplexspezies C_{16} und D_{16} ausbilden (Abbildung 2.4.3.7).

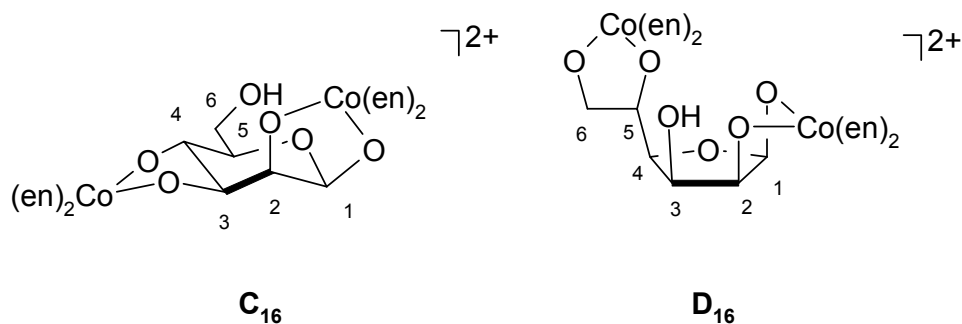


Abbildung 2.4.3.7: C_{16} : $[(en)_4Co_2(\beta\text{-Manp}1,2,3,4H_4)]^{2+}$, D_{16} : $[(en)_4Co_2(\beta\text{-Manf}1,2,5,6H_4)]^{2+}$

Die erwartete chemische Verschiebung von C_{16} und D_{16} wurde nach Annahmen aus Abschnitt 2.4.1 ermittelt.

Tabelle 2.4.3.3: Erwartete chemische Verschiebung von C_{16} und D_{16}

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|---------------------------------|----------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| β -D-Manp ^[62] | δ | 95,2 | 72,7 | 74,5 | 68,1 | 77,6 | 62,5 |
| C_{16} | δ | 105,2 | 82,7 | 84,5 | 78,1 | 79,6 | 62,5 |
| D_{16} | δ | 110,5 | 84,3 | 76,3 | 86,2 | 80,4 | 71,6 |

Die erwartete chemische Verschiebung von C_{16} stimmt sehr gut mit den gefundenen ^{13}C -Signalen aus Abbildung 2.4.3.6 überein (Tabelle 2.4.3.4).

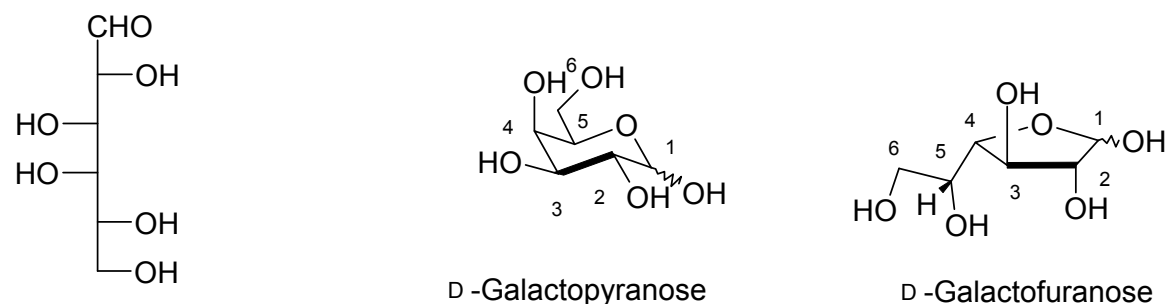
Tabelle 2.4.3.4: Chemische Verschiebung der ^{13}C -Signale von C_{16} aus der Mannose-Lösung

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|-----------------|----------------|-------|------|------|------|------|------|
| C_{16} | δ | 108,0 | 84,1 | 83,1 | 77,2 | 74,1 | 62,1 |
| β -D-Manp | δ | 95,2 | 72,7 | 74,5 | 68,1 | 77,6 | 62,5 |
| | $\Delta\delta$ | 12,8 | 11,4 | 8,6 | 9,1 | -3,5 | -0,4 |

Der CIS der Kohlenstoffatome 1, 2, 3 und 4 in C_{16} befindet sich (12,8 bis 8,6 ppm) im typischen Bereich einer Cobalt-Koordination. Erstmals erscheint ein negativer CIS-Wert (-3,5 ppm) für ein Kohlenstoffatom, das direkt zur Koordination benachbart ist. Ein Vergleich zwischen den chemischen Verschiebung von $[(en)_2Pd_2(\beta$ -D-Manp1,2,3,4H₄)] und C_{16} in wässrig-alkalischer Lösung bestätigt die Entstehung von C_{16} (chemische Verschiebung für Pd-Kompl.: C1: 108,2; C2: 86,0; C3: 84,3; C4: 75,5; C5: 76,8 und C6: 62,1 ppm).^[73]

Die Komplexspezies von D-Mannose und Cobalt kann nur mittels Röntgenbeugung definitiv charakterisiert werden.

2.4.4 D-Galactose

**Abbildung 2.4.4.1:** D-Galactose

Galactose (Abbildung 2.4.4.1) ist in der Lage mit Metalle unterschiedliche Koordinationsmuster auszubilden.^[59,60]

Mit Pd(en) konnte Galactose als Komplex in der β -Furanose-Form auskristallisiert werden, wobei Palladium einmal über O1 und O3 und ein zweites Mal über O5 und O6 koordiniert.^[73]

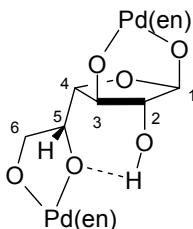


Abbildung 2.4.4.2: Struktur von $[(en)_2Pd_2(\beta\text{-Gal}/1,2,5,6H_4)]$ ^[73]

Komplexe A₁₇ und G₁₇ aus *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und D-Galactose

Werden *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, D-Galactose und NaOH im Molverhältnis 2,2:1:5 eingesetzt, so entsteht eine dunkelrote Lösung. Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Bildung von zwei Hauptspezies (Abbildung 2.4.4.3).

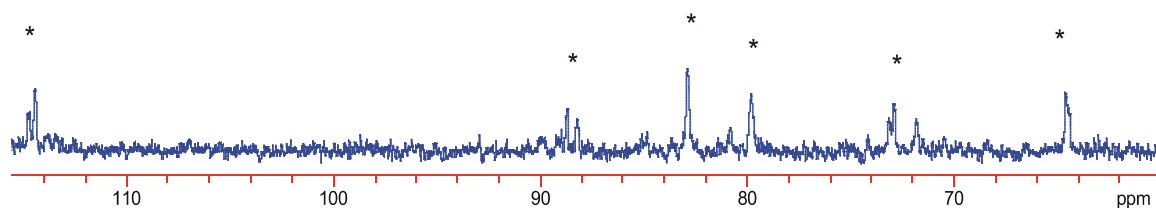


Abbildung 2.4.4.3 ¹³C-NMR-Spektrum des Gemisches, das aus der Umsetzung von D-Galactose, *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und NaOH im Molverhältnis 1:2,2:5 entsteht. Komplexspezies durch * markiert

Werden *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, D-Galactose und KOH im Verhältnis 2:1:4 eingesetzt, so entsteht nach eintägigem Rühren eine tiefrote Lösung. Die Reaktionslösung wurde mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht.

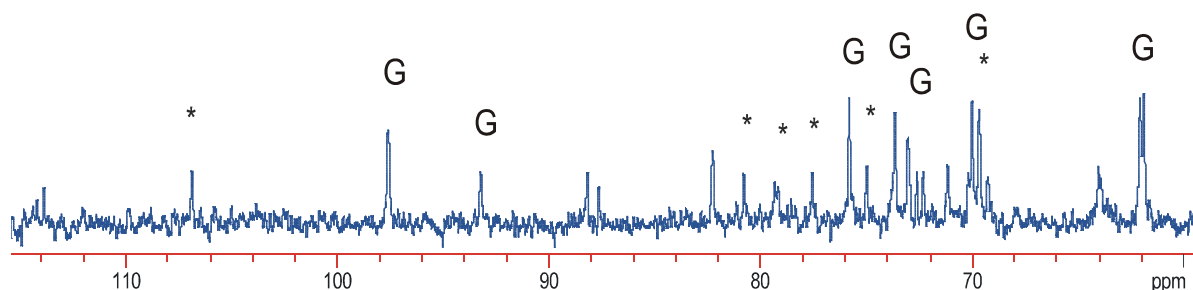


Abbildung 2.4.4.4: ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches, das aus der Umsetzung von D-Galactose, *cis*- $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und KOH im Molverhältnis 1:2:4 entsteht. Komplexspezies durch * und freie Galactose durch G gekennzeichnet

In Abbildung 2.4.4.4 sind neben den ^{13}C -Signalen der freien Galactose auch Signale, die drei Spezies zugeordnet werden können sichtbar.

Ein Vergleich zwischen den beiden ^{13}C -NMR-Spektren in Abbildung 2.4.4.3 und 2.4.4.4 zeigt die Entstehung von drei Komplexspezies. Die ersten zwei Spezies sind in beide Abbildungen vorhanden, die dritte Spezies ist nur in Abbildung 2.4.4.4 zu sehen.

Mögliche Koordinationen der D-Galactose mit $(\text{en})_2\text{Co}$ -Fragmenten, unter der Annahme, dass Chelat-Fünfringe entstehen, sind in Abbildung 2.4.4.5 dargestellt.

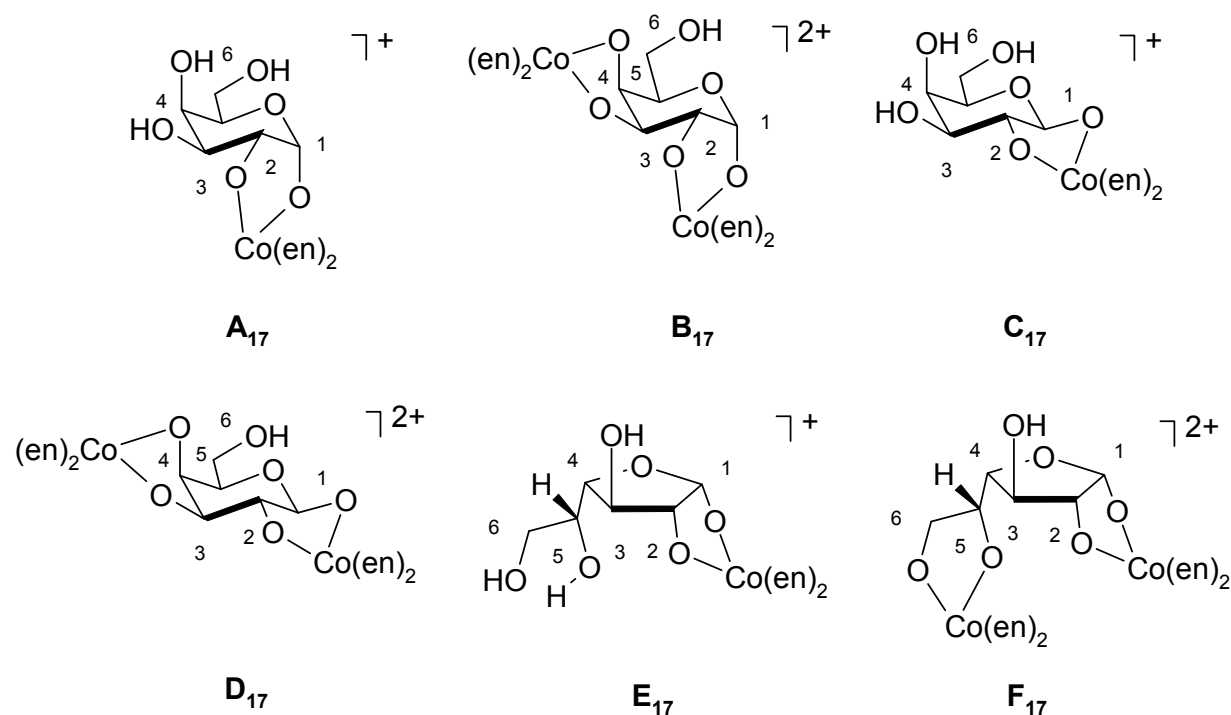


Abbildung 2.4.4.5: Mögliche Koordinationen vom $(en)_2Co$ -Fragment und D-Galactose, A_{17} : $[(en)_2Co(\alpha-Galp1,2H_2)]^+$, B_{17} : $[(en)_4Co_2(\alpha-Galp1,2,3,4H_4)]^{2+}$, C_{17} : $[(en)_2Co(\beta-Galp1,2H_2)]^+$, D_{17} : $[(en)_4Co_2(\beta-Galp1,2,3,4H_4)]^{2+}$, E_{17} : $[(en)_2Co(\alpha-Galf1,2H_2)]^+$ und F_{17} : $[(en)_4Co_2(\alpha-Galf1,2,5,6H_4)]^{2+}$

Die erwarteten chemischen Verschiebungen von A_{17} , B_{17} , C_{17} , D_{17} , E_{17} und F_{17} sind in Tabelle 2.4.4.1 aufgelistet.

Tabelle 2.4.4.1: Erwartete chemische Verschiebung für A_{17} , B_{17} , C_{17} , D_{17} , E_{17} und F_{17}

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|----------------------|----------|-------|------|------|------|------|------|
| $\alpha-Galp^{[62]}$ | δ | 93,2 | 69,4 | 70,2 | 70,3 | 71,4 | 62,2 |
| A_{17} | δ | 103,2 | 79,4 | 72,2 | 70,3 | 71,4 | 62,2 |
| B_{17} | δ | 103,2 | 79,4 | 80,2 | 80,3 | 73,4 | 62,2 |
| $\beta-Galp^{[61]}$ | δ | 97,9 | 73,4 | 74,3 | 70,2 | 76,6 | 62,5 |
| C_{17} | δ | 107,9 | 83,4 | 76,3 | 70,2 | 76,6 | 62,5 |
| D_{17} | δ | 107,9 | 83,4 | 84,3 | 80,2 | 78,6 | 62,5 |
| $\alpha-Galf^{[62]}$ | δ | 95,8 | 77,1 | 75,1 | 81,6 | | 63,3 |
| E_{17} | δ | 105,8 | 87,1 | 77,1 | 81,6 | | 63,3 |
| F_{17} | δ | 105,8 | 87,1 | 85,1 | 91,6 | | 63,2 |

In Abbildung 2.4.4.3 ist ein aufgespalteter Signalsatz sichtbar. Ein Vergleich zwischen den erwarteten chemischen Verschiebungen der sechs möglichen Komplexspezies und den gefundenen ^{13}C -Signalen (Abbildung 2.4.4.4) bei 88,2–88,8 ppm zeigt nur für die C2-Atome

von **E**₁₇ und **F**₁₇ eine gute Übereinstimmung. Da aber die restlichen beobachteten ¹³C-Signale aus Abbildung 2.4.4.3 nicht mit den erwarteten chemischen Verschiebungen von **F**₁₇ übereinstimmen kann dieser Komplex ausgeschlossen werden. Anders ist die Lage für **E**₁₇ da alle beobachteten ¹³C-Signale mit der erwarteten chemischen Verschiebung gut übereinstimmen. Das ¹³C-Signal von Abbildung 2.4.4.3 bei ungefähr 114 ppm wurde bereits mit Arabinose beobachtet.

In Abbildung 2.4.4.4 sind die ¹³C-Signale eines Komplexes dargestellt. Sehr ähnliche chemische Verschiebungen wurden auch mit Arabinose in **D**₁₅ beobachtet. Die chemischen Verschiebungen der ¹³C-Signale in Abbildung 2.4.4.4 stimmen sehr gut mit den erwarteten chemischen Verschiebungen für **B**₁₇ überein. Die Zuordnung der ¹³C-Signale ist in Tabelle 2.4.4.2 dargestellt.

Tabelle 2.4.4.2: Chemische Verschiebung der ¹³C-Signale von **B**₁₇ und **E**₁₇ in der Galactose-Lösung, wobei der Wert für C5 der α -Gal β nicht bekannt ist

| | ppm | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|---------------------------------------|----------------|-------|------|------|------|------|------|
| B ₁₇ | δ | 106,9 | 77,6 | 80,8 | 80,8 | 75,0 | 61,9 |
| α -Gal β ^[62] | δ | 93,2 | 69,4 | 70,2 | 70,3 | 71,4 | 62,2 |
| | $\Delta\delta$ | 13,7 | 8,2 | 10,6 | 10,5 | 3,6 | -0,3 |
| E ₁₇ | δ | 114,4 | 88,8 | 72,9 | 82,9 | 72,8 | 64,6 |
| α -Gal β ^[62] | δ | 95,8 | 77,1 | 75,1 | 81,6 | | 63,3 |
| | $\Delta\delta$ | 18,6 | 11,7 | -2,2 | 1,3 | | 1,3 |

Außergewöhnlich ist das Auftreten des Signals bei 114 ppm mit einem CIS von 18,6 ppm.

2.5 Co^{III} -Peroxide und Co^{II} -Komplexe

$\text{Na}_5[(\text{tren})_4\text{Co}_4(\mu\text{-O}_2)_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})]\text{I}_{10} \cdot 2 (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) \cdot (\text{CH}_3\text{OH}) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**12**).

Werden $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{ClO}_4$, Mannit und NaOH im Verhältnis 1:1,2:4 eingesetzt und für zwei Tage gerührt, so entsteht eine tiefviolette Lösung. Die Produkte wurden mittels einer Sephadex-Säule gereinigt. Die aus der dritten gelbbraunen Bande entstandenen Kristalle konnten durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Es handelt sich um $\text{Na}_5[(\text{tren})_4\text{Co}_4(\mu\text{-O}_2)_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})]\text{I}_{10} \cdot 2 (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) \cdot (\text{CH}_3\text{OH}) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**12**) (Abbildung 2.5.1). **12** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$.

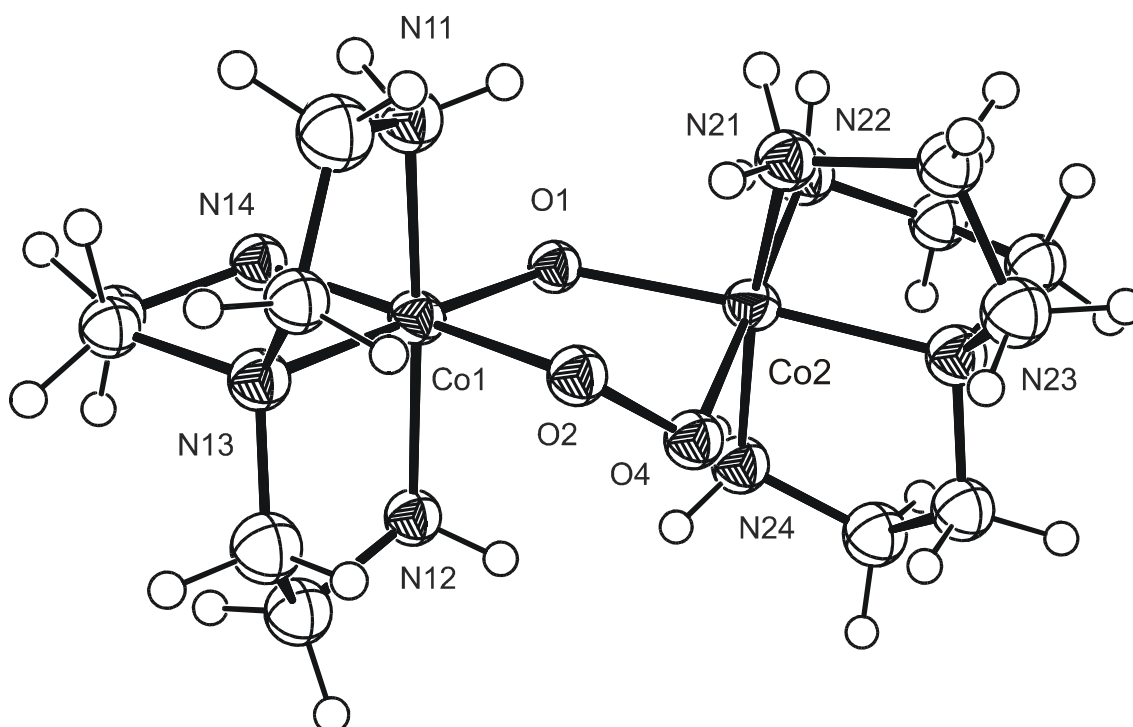


Abbildung 2.5.1: ORTEP-Darstellung des Kations $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{OH}_{0,5})]^{2,5+}$ in **12**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Co1-O2 187,5(8), Co1-O1 190,9(8), Co1-N12 193,7(10), Co1-N13 195,5(11), Co1-N11 198,2(11), Co1-N14 199,4(10), O1-Co2 190,1(8), O4-Co2 188,4(8), Co2-N21 195,1(10), Co2-N23 195,8(11), Co2-N22 196,4(11), Co2-N24 200,1(11), O2-Co1-O1 88,7(4), Co2-O1-Co1 118,1(4), O4-Co2-O1 85,9(4)

Die Cobalt-Atome binden jeweils an vier N-Atome und zwei O-Atome. Die zwei O-Atome des Peroxids koordinieren zusätzlich an ein Na-Atom. Die Abstände der Peroxid-O-Atome zum Na-Atom betragen 238,8 für O2 und 231,4 ppm für O4. Der Aufbau des Kations in **12** ist in der Literatur gut beschrieben.^[66] Hierbei werden die zwei Cobalt-Kerne einmal durch Peroxo ($\mu\text{-O}_2$) und einmal über ein Hydroxo-Fragment ($\mu\text{-OH}$) verbrückend gebunden. In **12** konnten die H-Atome nicht lokalisiert werden und somit kein Wasserstoffbrückenbindungs-

system erstellt werden. Ein Vergleich zwischen den Co1-O2-Co2-Winkeln des literaturbekannten ($117,2^\circ$) und des hergestellten ($118,1^\circ$) Peroxo-Kations zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Einen weiteren Hinweis auf eine OH-Brücke liefert der O2-I-Abstand. Dieser beträgt 348,0 pm und weist auf eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen O2 und I hin.

$\text{Ag}_2[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{OH})]\text{I}_5 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (**13**)

Auch ein ähnlicher Ansatz mit Xylit ergab einen Peroxo-Cobalt-Komplex. $\text{Ag}_2[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{OH})]\text{I}_5 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (**13**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ (Abbildung 2.5.2).

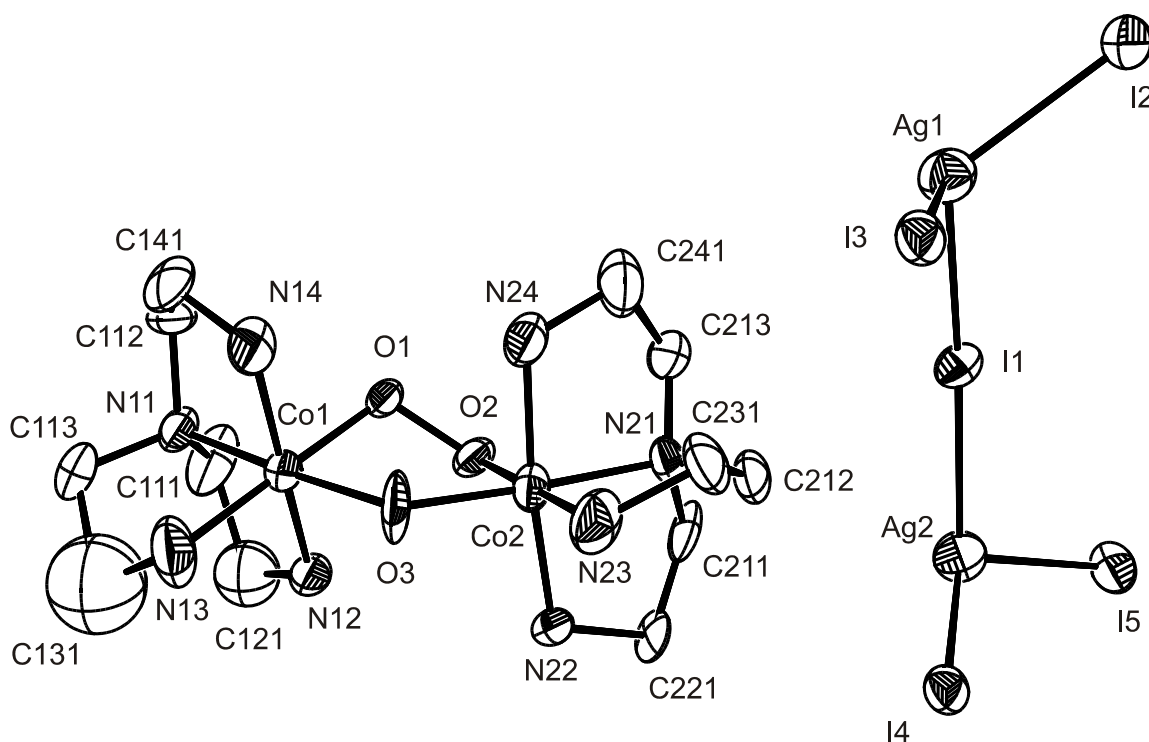


Abbildung 2.5.2: ORTEP-Darstellung der Verbindung $\text{Ag}_2[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{OH})]\text{I}_5$ in **13**. Die Schwingungsellipsoide besitzen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): I1-Ag1 292,6(18), I1-Ag2 294,7(18), I2-Ag1 291,1(2), I3-Ag1 277,3(2), I4-Ag2 277,7(2), I5-Ag2 288,7(19), Co2-3 187,1(11), Co2-O2 189,1(11), Co2-N24 193,4(14), Co2-N21 194,1(12), Co2-N22 197,0(14), Co2-N23 197,5(15), Co1-O1 187,9(10), Co1-O3 192,7(12), Co1-N12 192,7(15), Co1-N14 193,3(14), Co1-N11 196,4(13), Co1-N13 197,6(17), Ag1-I1-Ag2 173,1(6), Co2-O3-Co1 120,5(7)

Die asymmetrische Einheit von **13** enthält den Peroxo-Komplex, zwei Silber-, fünf Iodid-Ionen, ein Methanol- und ein Ethanol-Molekül.

Der Mittelwert der Co-N-Abstände beträgt 195,3 pm, der Mittelwert der Co-O-Abstände zu den Peroxid-Sauerstoffatome-Atome ist 188,5 pm. Der Co-O-Abstand zum Oxid-Sauerstoff ist für das Co2 mit 187,1 pm etwas kürzer als der für Co1 mit 192,7 pm. Das Kohlenstoffatom C131 wurde auf Split-Lagen berechnet.

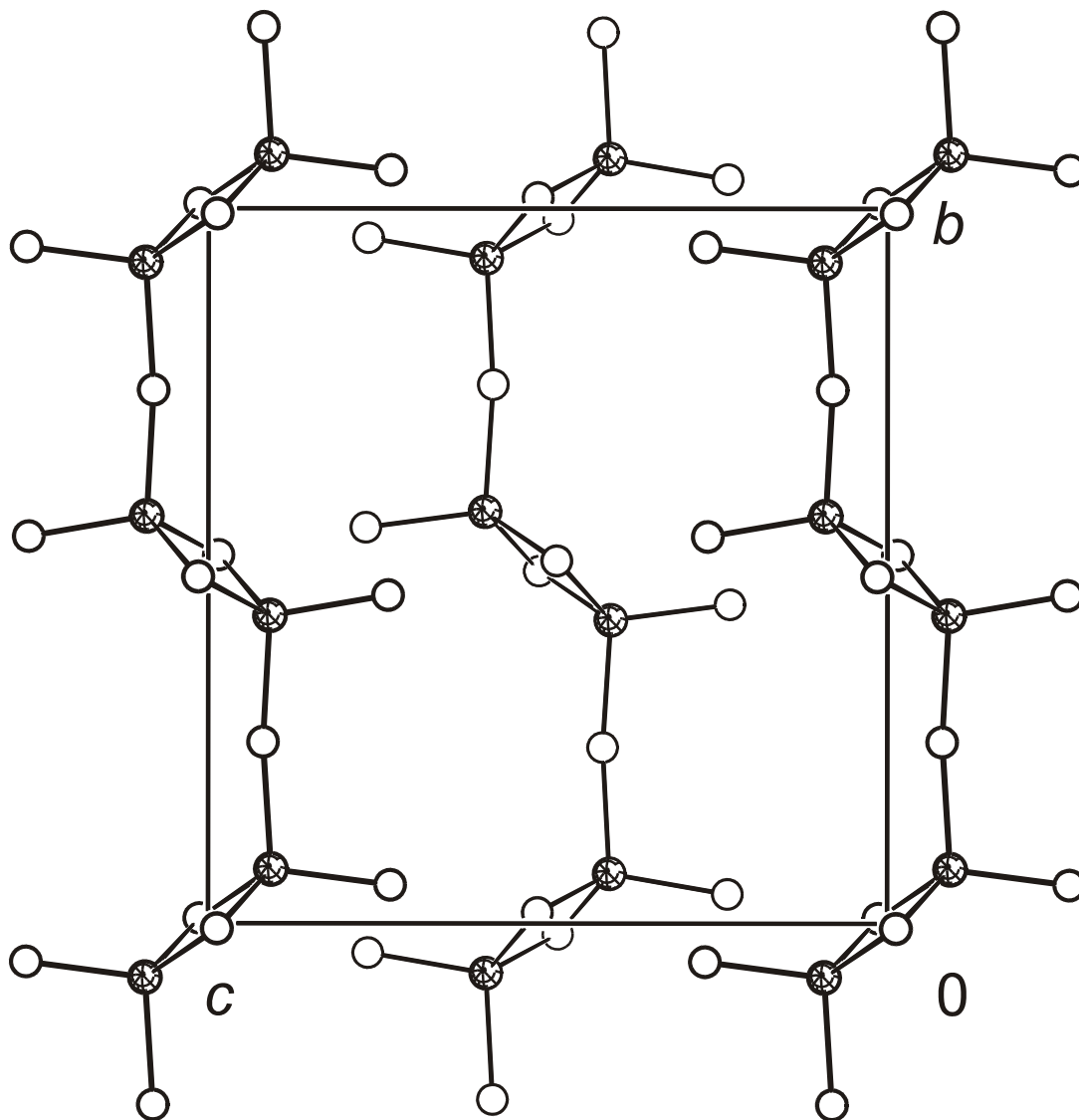


Abbildung 2.5.3: SCHAKAL-Darstellung der AgI-Ketten in **13**. Abgebildet ist eine Elementarzelle. Atome (in Kugeldarstellung): Ag (Gitter groß), I (weiß groß). Es wurden nur die Ag- und Iod-Atome abgebildet (Projektion entlang $[\bar{1}00]$)

Silber- und Iodid-Ionen bilden im Kristall entlang $[010]$ ein lineares polymeres Iodoargentat (Abbildung 2.5.3). Der Mittelwert der Ag-I-Abstände beträgt 287,0 pm. Das verbrückende I1-Atom besitzt zu den Ag-Atomen mit 292,6 und 294,7 pm leicht unterschiedliche Abstände. Der Ag1-I1-Ag2 Winkel beträgt 173° und das Molekül ist fast linear. Die Ag-Atome besitzen eine tetraedrische Umgebung, wobei an den Tetraederecken I-Atome sind. Ein AgI_4 -Tetraeder ist einmal ecken- und einmal kantenverknüpft. In den Kristallstrukturen von Alkali-Iodoargentaten sind AgI_4 -Tetraeder über gemeinsamen Kanten zu Ketten verbunden.^[63]

***cis*-[(phen)₂Co(H₂O)Cl]Cl · C₃H₆O**

Wird *cis*-[(phen)₂CoCl₂]Cl mit Dulcitol und KOH (Molverhältnis 2:1:4) bei etwa 90 °C zur Reaktion gebracht, so entsteht eine rotbraune Lösung, aus der durch Übersättigen mit Aceton große braune Kristalle erhalten werden. [(phen)₂Co(H₂O)Cl]Cl · C₃H₆O (**14**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* 1̄.

Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexkation, ein Chlor-Atom und ein Aceton-Molekül.

Die Oxidationsstufe von Cobalt ist +II. Alle Abstände zu den Liganden sind länger als bei entsprechenden Co^{III}-Verbindungen. Der Co-N-Abstand beträgt 215,2 pm und ist länger als der Co-O-Abstand. Als Anion in **14** dient ein weiteres Cl-Anion. Die Winkel zwischen den Ligandatomen am Co weichen bis zu 13° (N11-Co1-N12) von dem idealen Oktaederwinkel ab (Abbildung 2.5.4).

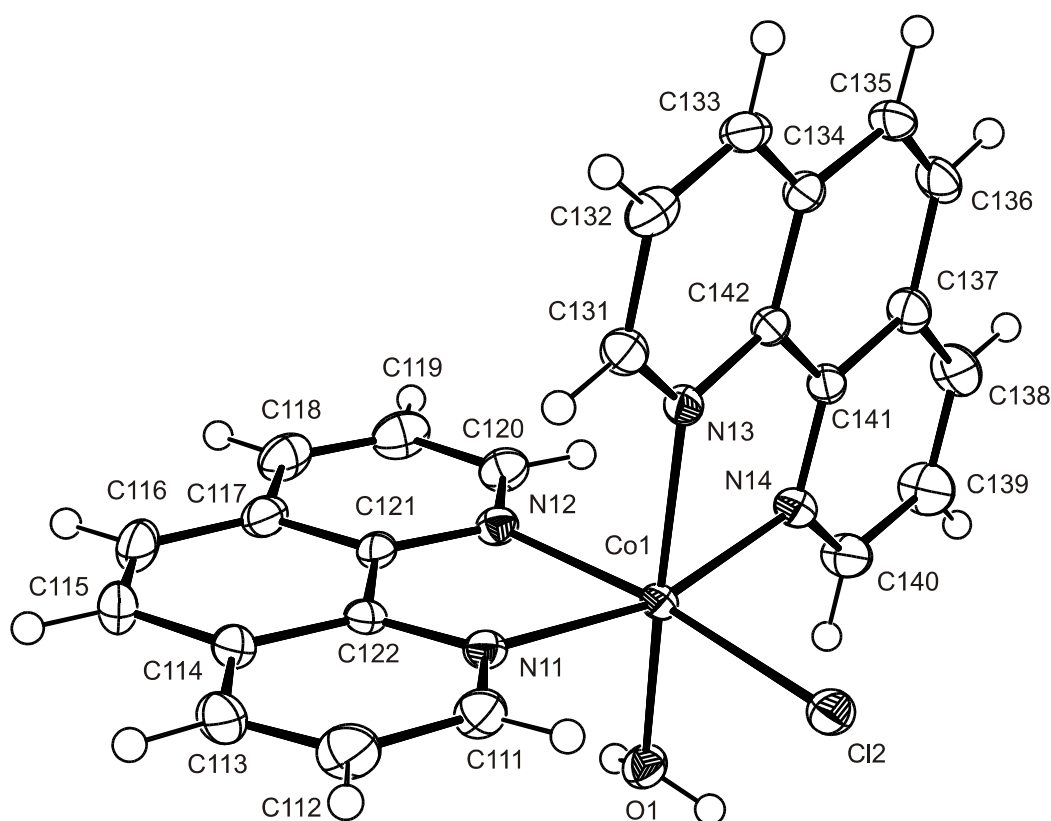


Abbildung 2.5.4: ORTEP-Darstellung des Kations [(phen)₂Co(H₂O)Cl]⁺ in **14**. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Abstände (pm): Co1-O1 207,7(15), Co1-N11 212,5(18), Co1-N13 214,9(16), Co1-N14 215,0(18), Co1-N12 218,4(16), Co1-Cl2 238,2(6), O1-Co1-Cl2 90,62(5), N11-Co1-N12 76,74(6), N11-Co1-Cl2 97,11(5)

3 Diskussion

3.1 Was geschieht in einer Cobalthaltigen-alkalischen-Lösung?

Cobalt(III) besitzt eine hohe Affinität zu stickstoffhaltigen Liganden. Sobald drei bis vier N-Atome an ein Co^{II} -Zentralatom koordinieren wird das Redoxpotential von 0,42 V auf ungefähr 0,058 V herabgesetzt und die Oxidation von Co^{II} zu Co^{III} durch Luftsauerstoff möglich.^[64] Dabei läuft im Gegenzug die Reduktion von Sauerstoff O_2 zu Wasserstoffperoxid H_2O_2 ab. Gleichzeitig entsteht ein in der Literatur vielfach beschriebener Peroxo-Cobalt-Komplex (Abbildung 3.1.1).^[65, 66, 67]

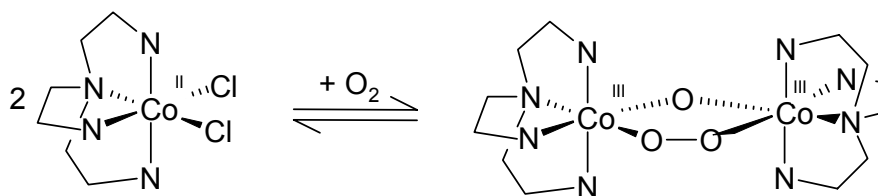
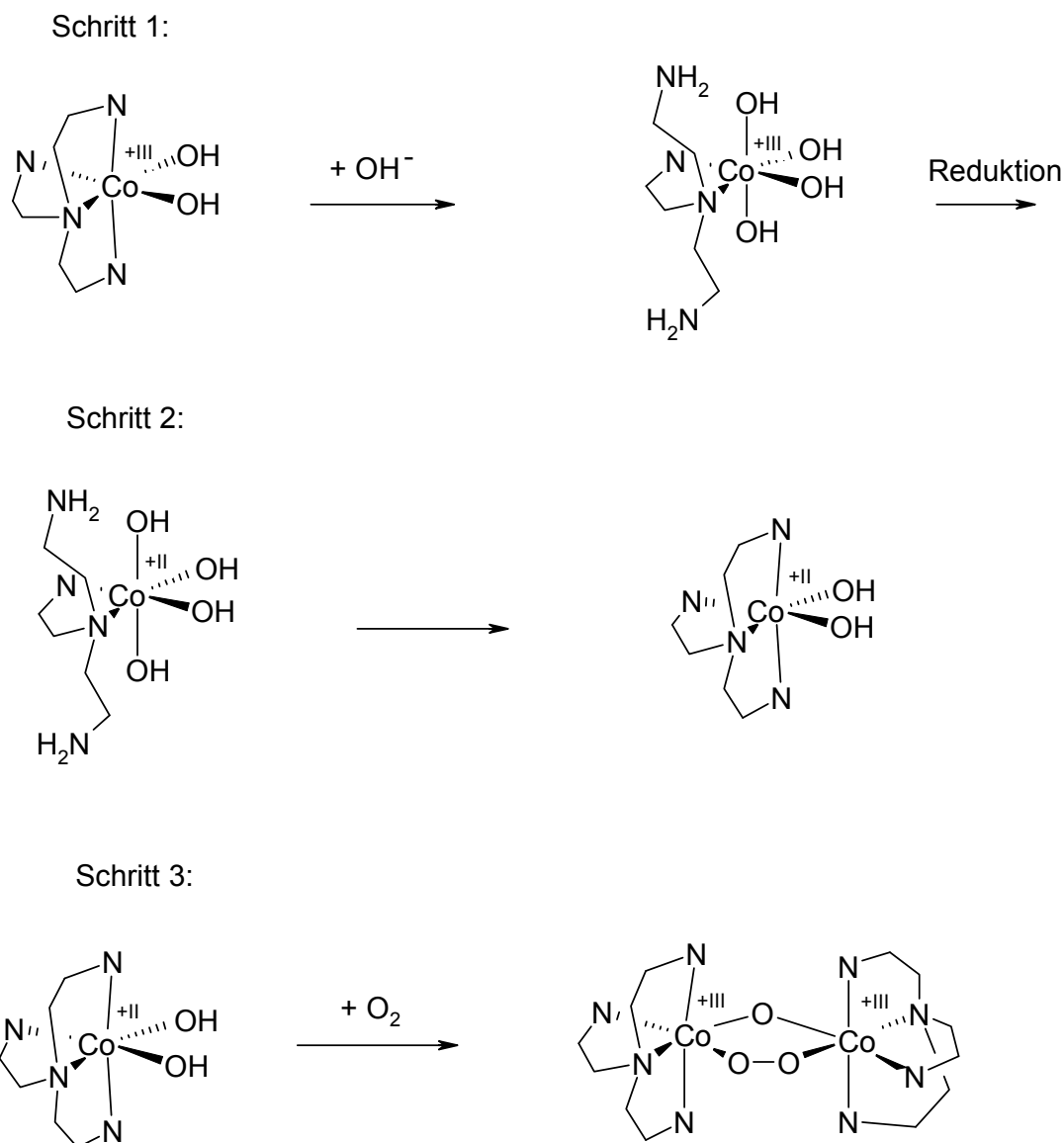


Abbildung 3.1.1: Reversible Oxidation von Co^{II} zu Co^{III} durch Luftsauerstoff unter Bildung eines Peroxo-Komplexes (H-Atome am C-Gerüst und N-Atomen nicht eingezeichnet)

Aus dem gezeigten Peroxo-Cobalt-Komplex kann durch Zugabe von Salzsäure $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ freigesetzt werden.^[68] Diese Herstellungsmethode für $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ wurde im Rahmen dieser Arbeit mehrfach angewendet.

In Schema 3.1.1 sind die Vorgänge dargestellt, die höchstwahrscheinlich in einer stark basischen cobalthaltigen Lösung ablaufen. Bei Versuchen mit Co^{III} -Amin-Komplexen hat sich gezeigt, dass hohe Basenkonzentrationen eine teilweise Spaltung der Co-N-Bindungen ermöglichen (Schritt 1 in Abbildung 3.1.1). Ein Hinweis für das Ablaufen von Schritt 1 liefert die Kristallisation von **11**. Sobald am Cobalt-Atom weniger als drei N-Liganden koordinieren, sollte eine Reduktion von Co^{III} zu Co^{II} auftreten können, wenn ein hinreichend starkes Reduktionsmittel in Lösung vorhanden ist. Das gebildete Co^{II} kann ebenfalls mit dem Amin-Liganden der Lösung reagieren und Komplexe bilden (Schritt 2 in Abbildung 3.1.1). Bei Anwesenheit von O_2 erfolgt anschließend eine Reoxidation des Cobalts unter Bildung des Cobalt-Peroxo-Komplexes (Schritt 3 in Abbildung 3.1.1).



Schema 3.1.1: Vorschlag für ablaufende Redoxreaktionen mit Bildung des Peroxo-Komplexes (H-Atome am C-Gerüst und N-Atomen nicht eingezeichnet)

Mit **14** (Abschnitt 2.5) konnte ein Beweis für das Auftreten von Cobalt(II)-Spezies in alkalischer Lösung gefunden werden.

Da die Oxidationszahl von Cobalt in den eingesetzten Edukten +III ist, muss eine Reduktion zu Co^{II} stattgefunden haben (Stufe 1 und Stufe 2). **14** weist auf das Ablaufen der ersten zwei Stufen des Vorschlags in Schema 3.1.1 hin. Die Co^{III} -Peroxo-Komplexe **12** und **13** (Abschnitt 2.5) sprechen für das Ablaufen aller drei Stufen, da beide Verbindungen nur aus Co^{II} -Verbindungen und O_2 gebildet werden können.

3.2 Cobalt-Diolato-Komplexe

Die untersuchten Polyalkohole besitzen ein Kohlenstoffgerüst unterschiedlicher Flexibilität. Sie sind grundsätzlich in der Lage, mit Metallen Chelat-Sechsringe als auch Chelat-Fünfringe auszubilden. Chelat-Sechsringe werden allerdings nur mit sehr kleinen Zentralatomen wie Mangan(IV) und Bor beobachtet.^[69,70] Zwischen den koordinierenden Diolatogruppen und Cobalt(III) wurden im Rahmen dieser Arbeit für **1–10** tatsächlich auch nur Chelat-Fünfringe beobachtet. Nur für **11** konnte neben den Chelat-Fünfringen auch ein Chelat-Sechsring beobachtet werden.

Der Mittelwert aller Co-O-Abstände beträgt 188,3 pm, Co-N-Abstände betragen im Mittel 195,6 pm (vgl. Tabelle 3.3.1).

Tabelle 3.3. 1: Mittlere Co-N- und Co-O-Abstände und Standardabweichung des Mittelwertes in den Komplexen **1–11**

| Komplex | $\bar{d}_{\text{CoN}} / \text{pm}$ | $\sigma_{\text{CoN}} / \text{pm}$ | $\bar{d}_{\text{CoO}} / \text{pm}$ | $\sigma_{\text{CoO}} / \text{pm}$ |
|-----------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 196,0 | 0,4 | 188,4 | 0,1 |
| 2 | 194,1 | 1,5 | 184,9 | 3,4 |
| 3 | 195,7 | 0,1 | 188,8 | 0,5 |
| 4 | 196,6 | 1,0 | 188,8 | 0,5 |
| 5 | 194,9 | 0,7 | 185,9 | 2,4 |
| 6 | 196,3 | 0,7 | 189,5 | 1,2 |
| 7 | 195,5 | 0,1 | 189,2 | 0,9 |
| 8 | 195,2 | 0,4 | 186,3 | 2,0 |
| 9 | 196,0 | 0,4 | 190,0 | 1,7 |
| 10 | 196,5 | 0,9 | 189,5 | 1,2 |
| 11 | 195,2 | 0,4 | 191,1 | 2,8 |

Tabelle 3.3.1 zeigt kleine Standardabweichungen ($< 1,5 \text{ pm}$) für die Co-N-Abstände und größere für die Co-O-Abstände ($< 3,4 \text{ pm}$).

Wegen der größeren Elektronendichte beobachten *Bao-Hui et al.* für phen-Liganden, im Gegensatz zu tren-Liganden, π -Akzeptoreigenschaften ans Co^{III} .^[71] Dadurch soll die Co-N-Bindung kürzer und die gegenüberliegende Co-O Bindung aufgeweitet werden. Hierbei liegen die beschriebene Co-N-Abstände zwischen 193,4–195,2 pm und die Co-O-Abstände für $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{gly})]^+$ bei 188,4 pm. Für das Mittel der Co-N-Abstände in **2**, **5** und **8** zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Die Co-O-Abstände dagegen sind 2–4 pm kürzer als der ermittelte Co-O-Abstand für $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{gly})]^+$.

3.3 Erythrit- und Threit-Teilstruktur in der Koordination von Polyalkoholen

Nach Untersuchungen von *Kunte* erfolgt die Koordination von Polyolen an zwei Ethylen-diamin-Palladium-Fragmente bevorzugt über eine Erythrit-Teilstruktur.^[73]



Abbildung 3.4.1: Fischer-Projektionen von Erythrit (links) und D-Threit (rechts).

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die vier Verbindungen $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_4)]^{2+}$ (**3**), $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Arab}_{2,3,4,5}\text{H}_4)]^{2+}$ (**7**), $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{D-Sorb}_{3,4,5,6}\text{H}_4)]^{2+}$ (**9**) und $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Dulc}_{2,3,4,5}\text{H}_4)]^{2+}$ (**10**) kristallisiert werden.

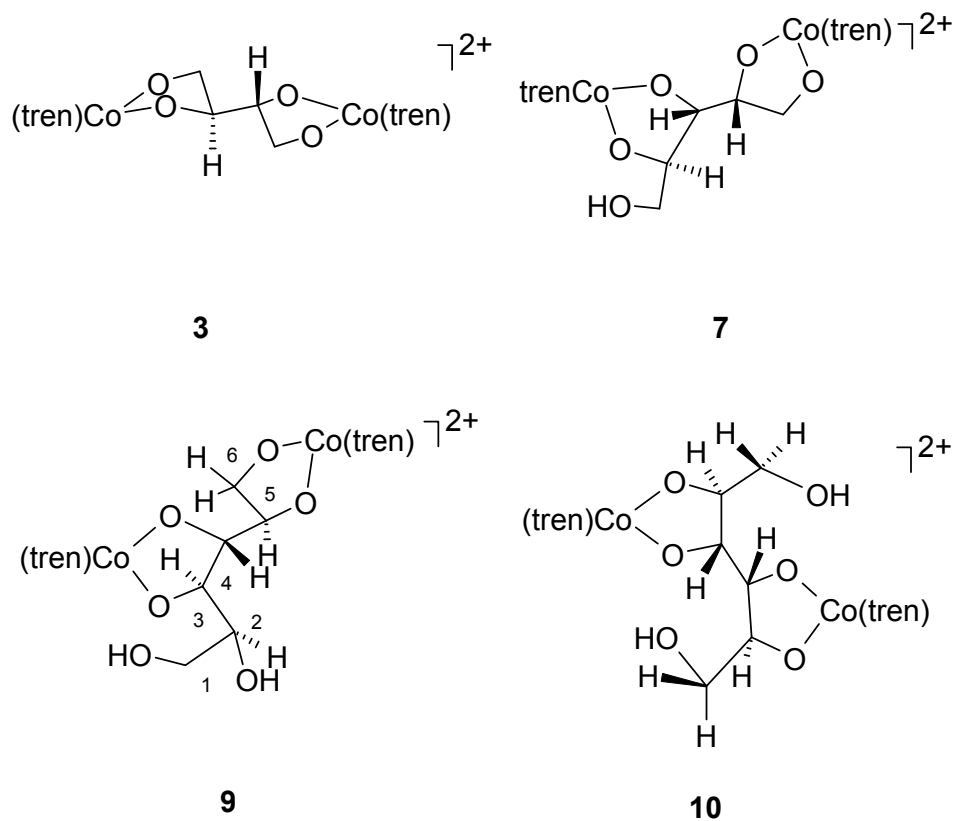


Abbildung 3.4.2: Komplexe mit Erythrit-Teilstruktur von **3**, **7**, **9** und **10**

Der Komplex **3** stellt den einfachsten Vertreter mit Erythrit-Teilstruktur dar. D-Arabit bevorzugt in **7** mit zwei (tren)Co-Fragmenten ebenfalls die Koordination an die Erythrit-Teilstruktur, obwohl das Molekül auch eine D-Threit-Teilstruktur aufweist. Die gefundene Koordination über die Sauerstoffatome O2–O5 hat an O3 und O4 eine Erythrit-Teilstruktur, während im O1–O4-Teil O2 und O3 threo-konfiguriert sind. Dulcit bevorzugt von seinen möglichen Komplexierungsvarianten ebenfalls die Koordination über eine Erythrit-Teilstruktur (Komplex **10**). D-Sorbit hat die Wahl zwischen einer Koordination über Threit- oder Erythrit-Teilstrukturen. Erstere würde vorliegen, wenn die Sauerstoffatome O1–O4 an zwei (tren)Co-Fragmente koordinieren.

D-Sorbit kristallisiert aber mit zwei (tren)Co-Fragmenten in der Erythrit-Teilstruktur (**9**) und bindet über die Sauerstoffatome O3–O6.

Es konnte nur ein Beispiel für Komplexe mit Threit-Teilstruktur (**8**) erhalten werden.

Cobalt verhält sich demnach ähnlich dem (en)Pd-Fragment, das in zweikernigen Komplexen stark bevorzugt an Erythrit-Teilstrukturen koordiniert.

3.4 Komplexe des (en)₂Co^{III}-Fragments mit reduzierenden Zuckern

cis-[(en)₂CoCl₂]Cl ist in der Lage, an bestimmte reduzierende Zucker, unter Bildung neuartiger Komplexe zu koordinieren. Mit (en)₂Co-Fragmenten reagiert D-Ribose unter Ausbildung einer Hauptspezies und Kristallisation von **11** (Abbildung 2.4.1.5). Das ¹³C-NMR-Spektrum der Hauptspezies weist auf eine Koordination der α-Ribopyranose an ein Cobalt-Atom über O1/O2/O3 hin. Dasselbe Koordinationsmuster kann D-Ribose mit Kupfer verwirklichen.^[73] Hierbei koordiniert D-α-Ribopyranose mit O1–O3 als dreizähliger Ligand an zwei Kupfer-Atome.

In **11** wird eine Koordination von zwei Cobalt-Atomen an O1–O4 der α-Pyranose-Form gefunden. Der Mittelwert der Co2-O-Abstände ist in **11** mit 195,3 pm um 7 pm länger als der Mittelwert der entsprechenden Polyalkohol-Abstände. Dies kann mit der Entstehung der homoleptischen Co2-O-Umgebung erklärt werden. Auch *Burger* beobachtet mit Xylit die Bildung eines homoleptischen Cobalt(III)-Komplexes mit Co-O-Abständen zwischen 189,9 und 193,3 pm.^[44] *Okazaki et al.* beobachten beim homoleptischen Komplex [Co(C₂O₄)₂]³⁺ Co-O-Abstände bis 191 pm.^[72]

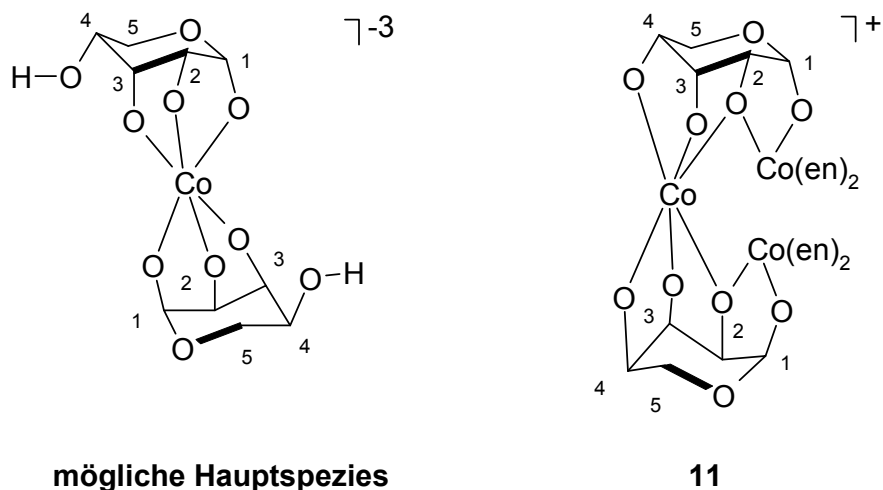


Abbildung 3.4.1: Koordination der D- α -Ribopyranose mit Cobalt (H-Atome am C-Gerüst nicht eingezeichnet)

Arabinose bildet mit $(en)_2Co$ -Fragmenten in wässrig-alkalischer Lösungen die Komplexspezies **A₁₅**, **B₁₅**, **C₁₅** und **D₁₅** (Abbildung 3.4.2).

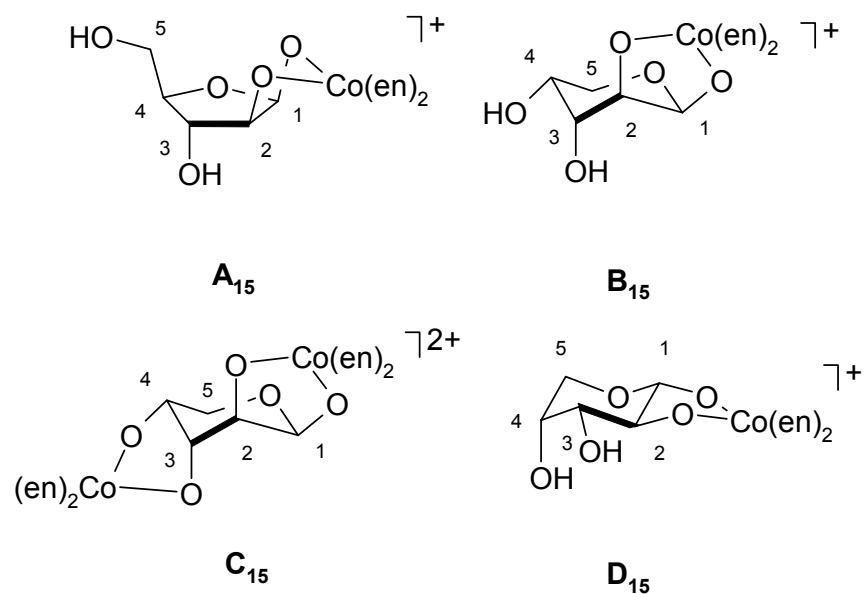


Abbildung 3.4.2: Koordinationen der D-Arabinose mit $(en)_2Co$ -Fragmente (H-Atome am C-Gerüst nicht eingezeichnet)

In **C₁₅** zeigt D-Arabinose dieselbe Koordination wie in $[(en)_2Pd_2(\beta\text{-D-Arap}1,2,3,4H_4)]$.^[73] Kunte beobachtete in wässrig-alkalischer Lösung neben den ¹³C-Signalen für $[(en)_2Pd_2(\beta\text{-D-Arap}1,2,3,4H_4)]$ auch Signale von $[(en)_2Pd_2(\alpha\text{-D-Arap}1,2,3,4H_4)]$. Auch mit einem $(en)_2Co$ -Fragment konnte die an O1 und O2 koordinierte α -D-Arabinopyranose (**D₁₅**) hergestellt werden.

Mit D-Mannose konnten in wässrig-alkalischer Lösung die Komplexspezies **B**₁₆ und **C**₁₆ mit koordinierenden (en)₂Co-Fragmenten erhalten werden. Hierbei handelt sich um die Spezies mit einfacher bzw. zweifacher Koordination von (en)₂Co-Einheiten an O1/O2 bzw. O1–O4. Dieselbe Koordination von D-Mannose wie in **C**₁₆ konnte mit Pd-en durch Röntgenbeugungsanalyse charakterisiert werden.^[73]

D-Galactose bildet in wässrig-alkalischer Lösung die Komplexspezies **B**₁₇ und **E**₁₇ mit (en)₂Co-Fragmenten. Bei **B**₁₇ koordinieren zwei (en)₂Co-Einheiten an O1–O4 der D- α -Galactopyranose. Dagegen liegt Galactose in **E**₁₇ in der D- α -Galactofuranose-Form vor.

Kunte konnte den Pd(en)-Komplex der Galactofuranose durch Röntgenstrukturanalyse charakterisieren. Hierbei koordinieren zwei Pd(en)-Fragmente an O1/O3 und O5/O6 der β -Galactofuranose-Form.^[73]

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden neue Kohlenhydrat-Komplexe mit Cobalt(III) beschrieben. Die Cobalt-Verbindungen werden mittels ^{13}C - und ^{59}Co -NMR-Spektroskopie in Lösung und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Das Ziel, Cobalt(III)-Komplexe unter deutlich mildereren Reaktionsbedingungen herzustellen als bisher, wurde erreicht.

Polyalkohole konnten mit $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ in ein Tag bei Zusatz von Aktivkohle zu der wässrig-alkalischen Lösung bei Raumtemperatur umgesetzt werden. Nach Abtrennen der Aktivkohle sind die entstandenen Polyolato-cobalt(III)-Komplexe so inert, dass in einigen Fällen Produktgemische durch Gelpermeationschromatographie aufgetrennt werden konnten. Gelingt dies nicht oder nur unvollständig erwies sich die ^{13}C -NMR-Spektroskopie einschließlich DEPT-Spektren und die ^{59}Co -NMR-Spektroskopie als gute Untersuchungsmethoden für die Komplexanalyse.

Es konnte ein Bereich für den „*Coordination Induced Shift*“ (CIS) der C-Atome zwischen 6–12 ppm für eine an $(\text{tren})\text{Co}^{\text{III}}$ koordinierte Diolato-Gruppe eines Polyalkohols festgestellt werden. Auch eine charakteristische relative chemische Verschiebung für die zur koordinierten Diolato-Gruppe benachbarten C-Atome von ungefähr 2 ppm konnte ermittelt werden.

Durch die ^{59}Co -NMR-Spektroskopie konnte ein Bereich zwischen 8800 und 8400 ppm für die ^{59}Co -Signale von $(\text{tren})\text{Co}$ -Polyalkohol-Komplexen bestimmt werden. Arabit (**7**) und Erythrit (**3**) zeigen bei der zweifachen Koordination an $(\text{tren})\text{Co}^{\text{III}}$ ein ^{59}Co -Signal bei 8750 ppm.

Im Bezug auf die erythro- und threo-Koordination von zwei Äquivalenten $(\text{tren})\text{Co}^{\text{III}}$ an Polyalkohole konnte erstere als bevorzugte Anordnung bestimmt werden.

Bei Versuchen mit einem Basenüberschuss konnten mit $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ verbrückte-Peroxo-Komplexe erhalten werden (**12**, **13**).

$[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ bildet ebenfalls Komplexe mit Polyalkoholen, allerdings erst unter Erhitzen. Nur mit Anhydroerythrit ließ sich *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ bei Raumtemperatur ohne Zugabe von Aktivkohle zur Reaktion bringen. Die restlichen Polyalkohole binden an das $(\text{phen})_2\text{Co}^{\text{III}}$ -Fragment nur nach einstündigem Erhitzen auf 80 °C.

Die CIS-Werte für die an $(\text{phen})_2\text{Co}^{\text{III}}$ koordinierenden C-Atome der Diolato-Gruppe liegen zwischen 10 und 13 ppm. Die relative chemische Verschiebung für die zur Koordinationsbindung benachbarten C-Atome beträgt ungefähr 2 ppm.

Es gelang, die Versuche auf reduzierende Zucker auszudehnen. Diese zeigten mit $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ keine Umsetzung. Versuche mit $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ zeigten im ^{13}C -NMR-Spektrum entweder die unkoordinierten Edukte oder zersetzte Zuckermoleküle. Das einzige Cobalt(III)-Reagenz, das in der Lage ist, reduzierende Zucker zu koordinieren, ist *cis*- $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$. Hierzu werden die Zucker mit *cis*- $[(\text{en})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ in einer alkalischen Lösung mit Aktivkohle umgesetzt. Die Komplexbildung findet bereits bei 0 °C statt – eine wichtige Bedingung, da bei höherer Temperatur und höherer Basenkonzentration die N-glycoside gebildet werden. Sichtbar wird die Komplexbildung durch eine tiefrote bis violette Färbung der Lösung.

Die Entstehung der Zucker-Komplexe ist stark von der Konzentration der einzelnen Edukte und der eingesetzten Base abhängig. Ist die Basenkonzentration zu hoch, so entstehen trotz niedriger Temperatur N-glycosidische Komplexe. Bei einer geringeren Basenkonzentration jedoch erhält man die gewünschten Diolato-Komplexe mit dem *cis*-(en)₂Co^{III}-Fragment.

Die ¹³C-NMR-Spektren der Reaktionslösungen der Zucker-Komplexe zeigen die Anwesenheit mehrerer Spezies an. Versuche, die unterschiedlichen Spezies durch Säulenchromatographie voneinander zu trennen, schlugen wegen der Zersetzlichkeit der Komplexe fehl.

Aus der Reaktionslösung von D-Ribose und *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl konnte Komplex [(en)₄Co₃(α-D-RibpH₋₄)₂]Cl · 14 H₂O (**11**) durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. In **11** zeigt sich eine O1-O2 Koordination an (en)₂Co^{III} und eine O2-O3-O4 Koordination der α-Ribopyranose an einem Cobalt^{III}-Zentrum, an dem der Stickstoffligand verdrängt ist. Die Sauerstoffatome O1-O2-O3-O4 von **11** befinden sich in der äquatorial-axial-äquatorial-axial Stellung.

D-Arabinose bildet mit *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl in alkalisch-wässrige Lösungen die Komplexspezies **A**₁₅, **B**₁₅, **C**₁₅ und **D**₁₅. Bei den Spezies **B**₁₅ und **C**₁₅ handelt es sich um Komplexe mit einfach und zweifach koordinierter β-D-Arabinopyranose. Bei der zweifachen Koordination mit (en)₂Co^{III} binden O1-O2 und O3-O4 in der äquatorial-axialen bzw. axial-äquatorialen Anordnung. Bei der dritten Spezies **A**₁₅ handelt es sich um die einfache Koordination der β-Arabinofuranose. Die O1-O2-Koordinationsstelle besitzt eine *cis*-diaxiale Anordnung. Im vierten Komplex **D**₁₅ liegt eine O1-O2-Koordination der α-Arabinopyranose mit diäquatorialer Anordnung vor.

D-Mannose bildet nur als Mannopyranose Komplexe mit *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl. Beim ersten Komplex **B**₁₆ handelt es sich um die einfache Koordination von (en)₂Co^{III} an die Koordinationsstelle O1-O2 der Pyranose. Beim zweiten Komplex konnte die zweifache Koordination an die Sauerstoffatome O1-O2 und O3-O4 der β-Pyranose-Form ermittelt werden. Die koordinierten O-Atome besitzen für O1-O2 eine äquatorial-axiale und für O3-O4 eine diäquatoriale Stellung.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der alkalischen Lösung von D-Galactose und *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl zeigt die Entstehung von zwei Komplexspezies **B**₁₇ und **E**₁₇. Bei der ersten Spezies **E**₁₇ handelt es sich um eine Koordination über die Sauerstoffatome O1 und O2. D-Galactose bindet an ein Äquivalent *cis*-(en)₂Co^{III} in seiner α-Galactofuranose-Form. Die Sauerstoffatome O1 und O2 besitzen hierbei eine *cis*-diaxiale Anordnung. In der zweiten Komplexspezies **B**₁₇ liegt die α-Galactopyranose-Form vor. Hierbei koordinieren zwei Äquivalente *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl an O1-O4. Die O-Atome der Koordinationsstellen sind in der äquatorial-axialen Anordnung für O1-O2 und in der axial-äquatorialen Anordnung für O3-O4.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Die Versuche wurden im Rundkolben durchgeführt. Umsetzungen mit reduzierenden Zuckern fanden unter Eiskühlung bei 0 °C statt. Die Versuche mit Polyalkoholen und [(tren)CoCl₂]Cl wurden bei Raumtemperatur und solche mit [(phen)₂CoCl₂]Cl bei 80 °C durchgeführt. Für Kristallisationsansätze wurden Schlenkgefäße mit Hahn und Schliff verwendet, aufgesetzte Glasgefäße ermöglichten das langsame Eindiffundieren des Fällungsmittels aus der Gasphase. Ein Großteil der erhaltenen Kristalle ließ sich in einem vereinfachten Verfahren mit Hilfe von Reagenzgläsern herstellen. Hierbei wurde die Mutterlauge mit dem Fällungsmittel entweder überschichtet, gesättigt oder aus einem kleineren Gefäß eindiffundiert. Alle Kristallisationsansätze wurden im Kühlschrank bei 0 bis -10 °C aufbewahrt.

5.2 Verwendete Geräte

Kristallauswahl: Polarisationsmikroskop Leica MZ6

Massenspektrometrie: Finnigan Mat 95Q

NMR-Spektrometrie:

JEOL EX 500

JEOL EX 400e

JEOL EX 400

JEOL GSX 270

Flächendetektor IPDS (Stoe)

Kappa-CCD-Diffraktometer an Drehanode (Enraf-Nonius)

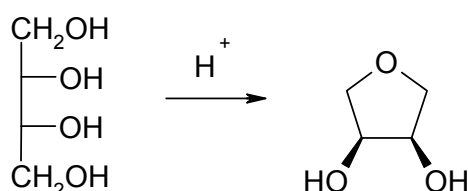
5.3 Ausgangssubstanzen, Lösungsmittel und Reagenzien

Aceton, p.a > 99,5 %
Amberlite IR-120 (Fluka)
D-Arabinose \geq 99 %
L-Arabinose \geq 99,5 %
D-Arabit \geq 99 % (Fluka)
Chlor-Gas (Linde)
CoCl₂ · 6 H₂O 99–102 % (Riedel-de-Haën)
Diethylether \geq 99 % (Fluka)
Dulcitol \geq 99 % (Fluka)
Erythrit \geq 99 % (Fluka)
Ethanol absolut > 95 % (Sigma-Aldrich)
Ether, p.a. (Fluka)
en (Ethylendiammin), puriss. p. a. \geq 99,5 (Fluka)
D-Galactose > 99,5 % (Fluka)
Lithiumperchlorat \geq 99 %
D-Mannit 98% (Eridania Beghin-Say)
D-Mannose \geq 99 % (Fluka)
Methanol \geq 99 % (Fluka)
Molekularsieb, 3A (Fluka)
Natriumiodid 99+ % (Acros)
Natriumnitrit \geq 99 % (Fluka)
Natriumperchlorat \geq 99 % (Fluka)
Natriumdisulfit 98 % (Grüssing)
Phen · H₂O \geq 99 % (Fluka)
Phosphorpentoxid \geq 97 % (Fluka)
Ribitol \geq 99 % (Fluka)
D-Ribose \geq 99 % (Fluka)
Salzsäure, konzentriert
D-Sorbit \geq 99 (Fluka)
SP Sephadex C25 Amersham Bio Science
tren {Tris(2-aminoethyl)amin} ~ 95 % (Fluka)
Xylitol \geq 99 % (Fluka)
Wasser, deionisiert (Hausanlage)

5.4 Arbeitsvorschriften zur Herstellung von Ausgangsstoffen

5.4.1 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Anhydroerythrit

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Erythrit, Ionenaustauscher Amberlite IR-120, Molekularsieb 3A, Phosphorpentoxid

M_w (g/mol): Erythrit: 122,10

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

Ausführung:

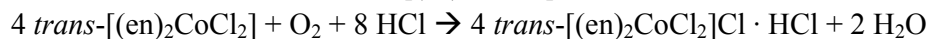
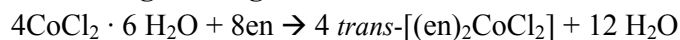
60,00 g (0,49 mol) Erythrit und 6,00 g Ionenaustauscher werden in einem 250-mL-Rundkolben auf 140 °C erhitzt. Die resultierende Schmelze wird mit Hilfe eines Ölbad auf 170 °C erhitzt und das gebildete Produkt über eine kurze Vigreux-Kolonnen bei einem Druck von $8 \cdot 10^{-2}$ mbar abdestilliert. Anschließend wird im Exsikkator zwei Tage über Phosphorpentoxid getrocknet. Das erhaltene Anhydroerythrit wird über Molekularsieb gelagert.

Ausbeute: 26,8 g (0,26 mol) = 53 %

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit, sehr gut löslich in Wasser

5.4.2 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von *trans*-Dichlorobis(ethylen-diamin)-cobalt(III)-chlorid, *trans*-[(en)₂CoCl₂]Cl

Reaktionsgleichung:



M_w (g/mol): $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 237,93, en: 60,09

Ausgangsstoffe: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en, konzentrierte HCl

Literatur^[74]: W. C. Fernelius, *Inorganic Syntheses* **1946**, 2, 223–225

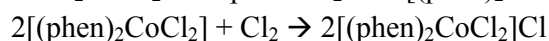
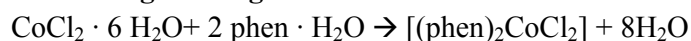
Ausführung:

360,00 g (599,00 mmol) einer 10-%igen wässrigen Lösung von Ethylendiamin wird unter Rühren und Eiskühlung zu 300,00 mL einer wässrigen Lösung von 101,00 g (425,00 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zugetropft. Anschließend wird durch die braune Lösung für 11 Stunden Luft gezogen. Nachdem werden 210,00 mL konzentrierte HCl zugegeben. Die Lösung wird bei 90 °C solange erhitzt, bis auf der Oberfläche eine dünne Kristallschicht entsteht. Durch Kühlung bei -4 °C kristallisiert *trans*-[(en)₂CoCl₂]Cl·HCl aus. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 49,00 g (57,3 % der Theorie)

Eigenschaften: Grünes Pulver, gut löslich in Wasser

5.4.3 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von *cis*-Dichloro-bis(phenanthrolin)-cobalt(III)-chlorid, *cis*-[(phen)₂CoCl₂]Cl

Reaktionsgleichungen:

M_w (g/mol): $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: 237,93, phen·H₂O: 198,22

Ausgangsstoffe: $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, phen · H₂O, Cl₂-Gas, Na₂S₂O₃

Literatur^[75]: A. V. Ablov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1961**, 6, 157–161

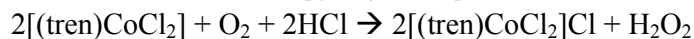
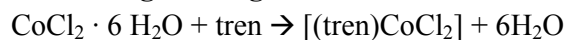
Ausführung:

4,76 g (0,02 mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 7,92 g 1,10-Phenanthrolinhydrat und 10,00 mL H₂O im Rundkolben erhitzt. Es entsteht ein rosa Niederschlag von [(phen)₂CoCl₂]. Durch diese Paste wird unter Rühren für 80 min Cl₂ geleitet (schwacher Strom). Die Geschwindigkeit der Gas-Einleitung wird mit Hilfe eines mit Paraffinöl gefüllten Blubberers eingestellt (~ 30 Gasbläschen pro min). Überschüssiges Chlor wird in die mit Natriumdisulfit-Lösung gefüllte 1-L-Flasche unter Rühren eingeleitet. Das graue Produkt wird abfiltriert und mit HCl mehrmals gewaschen. Der Niederschlag wird in 130,00 mL warmem Wasser gelöst und mit 25,00 mL konzentrierter HCl auf dem Heizrührer bei 100 °C eingeeengt. Aus der erkalteten Lösung entstehen violette Kristalle von [(phen)₂CoCl₂]Cl · H₂O. Diese werden abfiltriert und im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. Zurück bleibt ein graues Pulver.

Ausbeute: 8,40 g (72 % der Theorie)

Eigenschaften: Graues, luftbeständiges Pulver, in Wasser und Methanol löslich

5.4.4 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Dichloro{Tris(2-aminoethyl)-cobalt(III)-chlorid, [(tren)CoCl₂]Cl

Reaktionsgleichung:

M_w (g/mol): CoCl₂ · 6 H₂O: 237,93, tren: 146,21

Ausgangsstoffe: CoCl₂ · 6 H₂O, tren, konzentrierte HCl

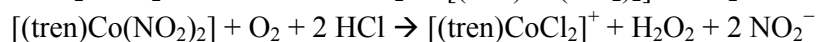
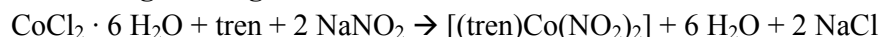
Ausführung:

46,80 g (320,00 mmol) von tren werden unter Rühren und Eiskühlung zu 300,00 mL einer wässrigen Lösung von 101,00 g (425,00 mmol) CoCl₂ · 6 H₂O zugetropft. Anschließend wird durch die braune Lösung für 11 Stunden Luft gezogen. Nachdem werden 210,00 mL konzentrierte HCl zugegeben. Die Lösung wird bei 90 °C solange erhitzt, bis auf der Oberfläche eine dünne Kristallschicht entsteht. Durch Kühlung bei -4 °C kristallisiert [(tren)CoCl₂]Cl aus. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 62,00 g (62,2 %)

Eigenschaften: Violettes, luftbeständiges Pulver, löslich in Wasser

5.4.5 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Dichloro{Tris(2-aminoethyl)-cobalt(III) perchlorat, [(tren)CoCl₂]ClO₄

Reaktionsgleichungen:

M_w (g/mol): CoCl₂ · 6 H₂O: 237,93, tren: 146,21, NaNO₂: 68,90

Ausgangsstoffe: CoCl₂·6H₂O, Natriumnitrit, tren {Tris(2-Aminoethyl)}, Lithiumperchlorat

Literatur^[76]:

D. A. Buckingham, J. D. Edwards, G. M. McLaughlin, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2770–2778

Ausführung:

8,30 mL (90,00 mmol) konzentrierte HCl werden langsam in eine Lösung von 13,74 g (94,00 mmol) tren in 20,00 mL eisgekühltem Wasser zugetropft. Die entstandene Lösung wird zu einer Lösung von 22,30 g (94,00 mmol) CoCl₂ · 6 H₂O in 30,00 mL eisgekühltem Wasser gegeben. Anschließend werden 12,90 g (188,00 mmol) NaNO₂ zugegeben und durch die Lösung wird für 18 Stunden Luft gezogen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert

und in 50,00 mL konzentrierte HCl bei 80 °C bis zur Trockene eingedampft. Das entstandene blaue Pulver wird abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Das Pulver wird in einer minimalen Menge Wasser aufgenommen und mit LiClO₄ ausgefällt.

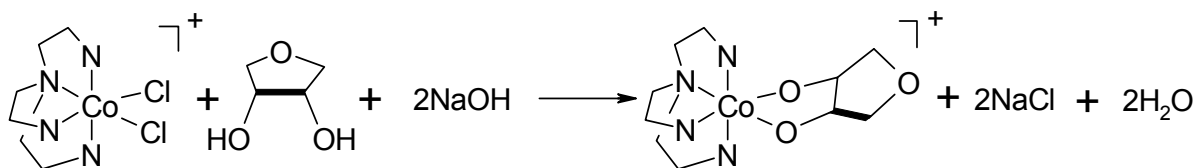
Ausbeute: 18,4 g (49 % der Theorie)

Eigenschaften: Violettes, luftbeständiges Pulver, löslich in Wasser

5.5 Darstellung der kristallinen Verbindungen

5.5.1 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(tren)Co(AnEryt2,3H₂)]ClO₄ · H₂O (**1**)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Anhydroerythrit, [(tren)CoCl₂]Cl, NaOH, NaClO₄, SP Sephadex C25, Ethanol, Ether

M_w (g/mol): [(tren)CoCl₂]Cl: 311,50, Anhydroerythrit: 104,10, NaOH: 40,00

Ausführung:

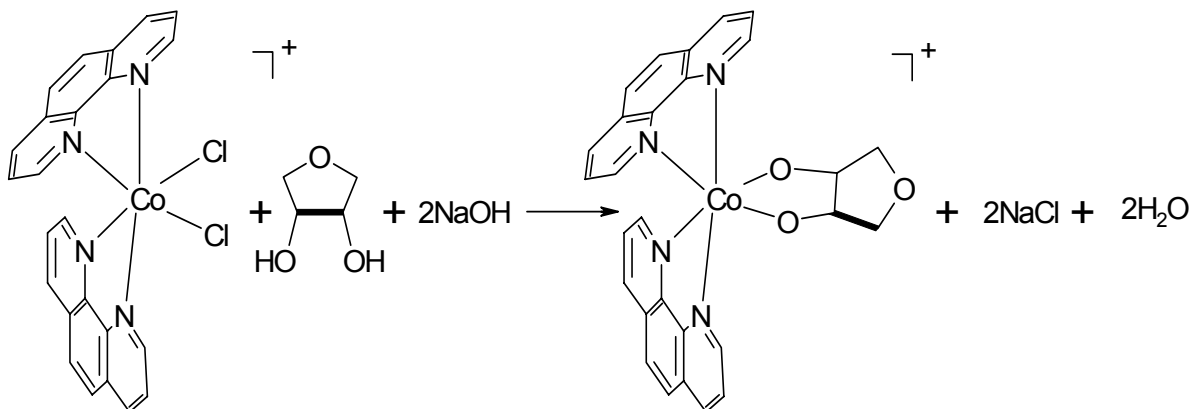
1,13 g (3,60 mmol) [(tren)CoCl₂]Cl, 0,37 g (3,55 mmol) Anhydroerythrit, 0,29 g (7,25 mmol) NaOH und 0,50 g Aktivkohle werden in 7,00 mL Wasser für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren der Aktivkohle werden 4,00 mL der dunkelvioletten Lösung auf einer mit SP Sephadex C25 gefüllten Säule aufgetragen. Als Fließmittel dient eine 0,05 M NaClO₄-Lösung. Die einzige Säulenfraktion wird an dem Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit 5,00 mL Ethanol aufgenommen. Durch Diffusion von Ether entstehen innerhalb von zwei Monaten dunkelrote Kristalle von **1**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche rote Kristalle, die an der Luft stabil sind.

¹³C-NMR-Daten in ppm: C1 76,9, C2 83,1, C3 81,1, C4 76,6

5.5.2 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{AnEryt}_{2,3}\text{H}_{-2})]\text{Cl} \cdot 6,1 \text{H}_2\text{O}$ (2)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, Anhydroerythrit, NaOH, Aceton, Aktivkohle

M_w (g/mol): $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$: 525,6, Anhydroerythrit: 104,1, NaOH: 40

Ausführung:

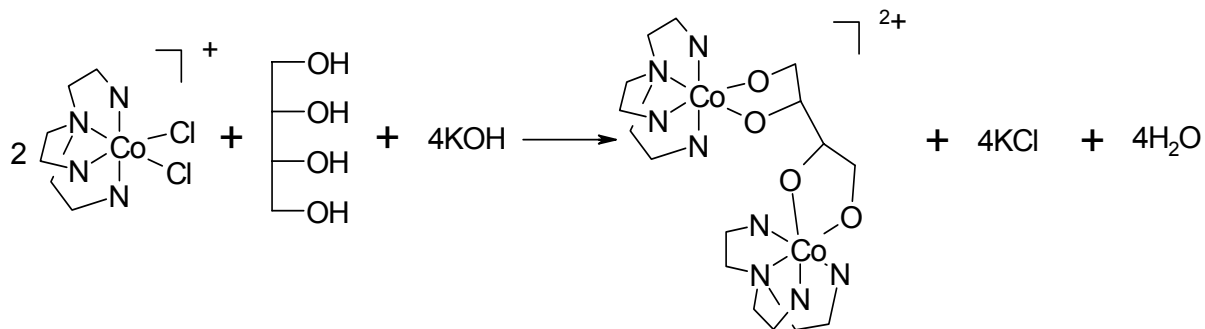
1,05 g (2,00 mmol) $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 0,21 g (2,00 mmol) Anhydroerythrit, 0,19 g (4,60 mmol) NaOH und 0,29 g Aktivkohle werden im Rundkolben mit 4,00 mL H_2O für 14 Stunden auf Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und 0,50 mL der Lösung mit 1,50 mL H_2O verdünnt. Die Kristalle entstehen im Kühlschrank aus einer mit Aceton überschichteten Lösung innerhalb von zwei Wochen.

Eigenschaften: Es handelt sich um wasserlösliche und in Methanol lösliche rote Kristalle, die an der Luft stabil sind. Die Stammlösung bleibt nach mehreren Monaten im Kühlschrank unverändert.

^{13}C -NMR-Daten in ppm: C1/C4 74,45, C2/C3 84,68, C3/C2 84,00, C4/C1 74,23

5.5.3 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{ErytH}_4)]\text{I}_2 \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$ (3)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, Erythrit, KOH, Aktivkohle, NaI, Methanol, SP Sephadex C25

M_w (g/mol): $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$: 311,5, Erythrit: 122,1, KOH: 56,1

Ausführung:

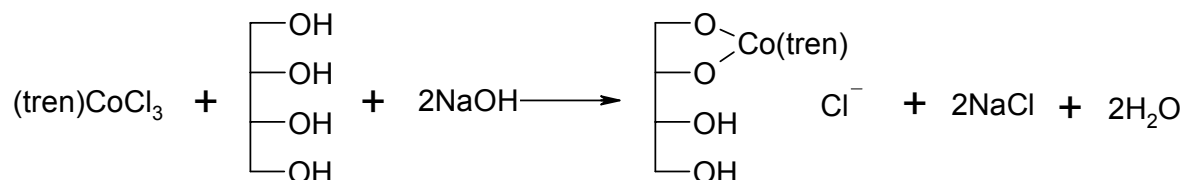
1,87 g (6,00 mmol) $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, 0,37 g (3,00 mmol) Erythrit, 1,01 g (18,00 mmol) KOH und 0,7 g Aktivkohle werden mit 7,00 mL H₂O im Rundkolben für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und 4,00 mL der Lösung auf einer mit SP Sephadex C25 gefüllten Säule aufgetragen. Als Fließmittel wird eine 0,05 M NaI-Lösung verwendet. Die erste Säulenfraktion wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der rosa farbener Rückstand wird in 5,00 mL MeOH aufgenommen und im Kühlschrank bei $-4\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Dunkelrote Kristalle entstehen innerhalb eines Monats.

Eigenschaften: Es handelt sich um wasserlösliche und in Methanol lösliche rote Kristalle, die an der Luft stabil sind. Die Stammlösung bleibt nach mehreren Monaten im Kühlschrank unverändert.

¹³C-NMR-Daten in ppm: C1/C4 71,6, C2/C3 81,9

5.5.4 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(tren)Co(Eryt1,2H₂)]NaI₂ · 2 H₂O (4)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: [(tren)CoCl₂]Cl, Erythrit, NaOH, Aktivkohle, NaI, Methanol, SP Sephadex C25

M_w (g/mol): [(tren)CoCl₂]Cl: 311,5, Erythrit: 122,1, NaOH: 40

Ausführung:

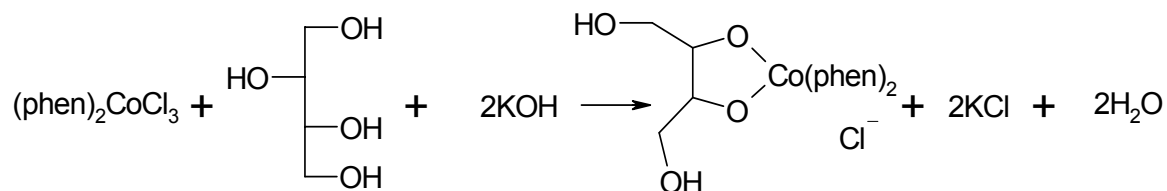
0,93 g (3,00 mmol) [(tren)CoCl₂]Cl, 0,37 g (3,00 mmol) Erythrit, 0,30 g (7,50 mmol) NaOH und 0,50 g Aktivkohle werden mit 5,00 mL H₂O im Rundkolben für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und 3,00 mL der Lösung auf einer mit SP Sephadex C25 gefüllten Säule aufgetragen. Als Fließmittel wird eine 0,05 M NaI-Lösung verwendet. Die erste Säulenfraktion wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der rosa farbener Rückstand wird in Ethanol aufgenommen. Die dunkelroten Kristalle entstehen innerhalb von zwei Monaten, im Kühlschrank bei -10 °C, durch Diffusion von Ether.

Eigenschaften: Es handelt sich um wasserlösliche und in Methanol lösliche rote Kristalle, die an der Luft stabil sind. Die Stammlösung bleibt nach mehreren Monaten im Kühlschrank unverändert.

¹³C-NMR-Daten in ppm: C1/C4 74,45, C2/C3 84,68, C3/C2 84,00, C4/C1 74,23

5.5.5 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{Thre}_{2,3}\text{H}_{-2})]\text{Cl} \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$ (**5**)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, Threit, KOH, Aceton

M_w (g/mol): *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$: 525,6, Threit: 122,1, KOH: 56,1

Ausführung:

1,05 g (2,00 mmol) *cis*- $[(\text{phen})_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, 0,32 g (2,60 mmol) Threit, 0,34 g (6,00 mmol) KOH werden mit 5,00 mL H_2O im Rundkolben für eine Stunde bei 80 °C Rückfluss erhitzt. Der in geringen Mengen entstandener brauner Niederschlag wird abfiltriert. 0,52 g aus der dunkelroten Lösung werden mit 0,50 g H_2O verdünnt und anschließend im Reagenzglas mit Aceton überschichtet. Nach eine Woche bei -10 °C entstehen rotbraune Kristalle von **5** in Stäbchenform.

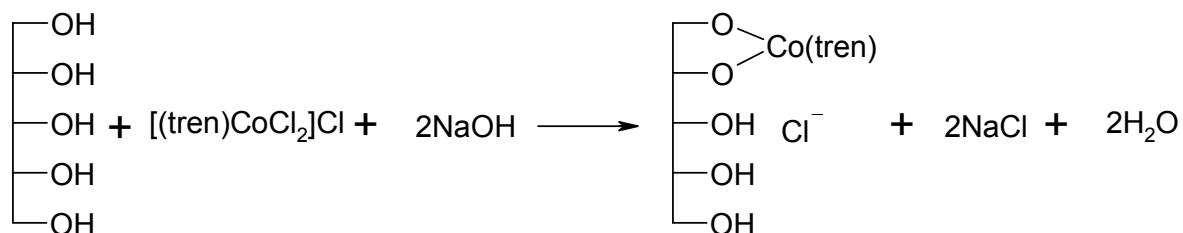
Eigenschaften: Es handelt sich um in MeOH lösliche Kristalle. Die Stammlösung bleibt im Kühlschrank bei -10 °C mehrere Monate stabil.

^{13}C -NMR-Daten in ppm: C1/C4 64,8, C2/C3 84,0

Massenpeak: 539,7

5.5.6 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Na}[(\text{tren})\text{Co}(\text{Ribt1,2H}_2)]\text{I}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (6)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, Ribit, NaOH, NaI, Ethanol

M_w (g/mol): $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$: 311,5, Ribit: 152,1, NaOH: 40

Ausführung:

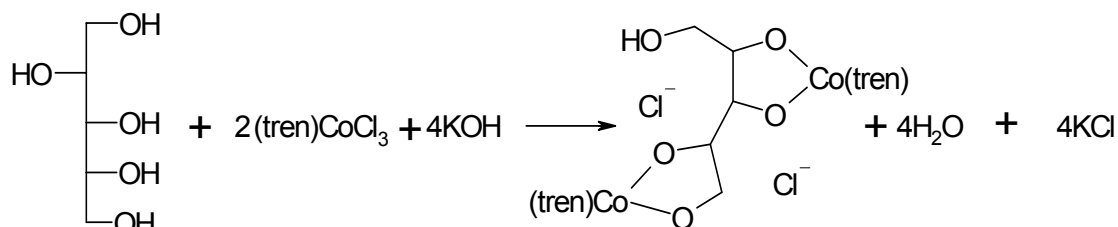
1,05 g (3,37 mmol) $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, 0,67 g (4,38 mmol) Ribit, 0,58 g (14,50 mmol) NaOH und 0,60 g Aktivkohle werden mit 5,00 mL H_2O im Rundkolben für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und 3,00 mL der Lösung auf einer mit SP-Sephadex gefüllten Säule gereinigt. Als Fließmittel dient eine 0,05 M NaI-Lösung. Die erste Säulenfraktion wird am Rotationsverdampfer bis zur Trochne eingengt. Der rosa farbener Rückstand wird in 5,00 mL Ethanol aufgenommen. Die dunkelroten Kristalle entstehen im Reagenzglas bei -10°C innerhalb von drei Monaten durch Diffusion von Ether.

Eigenschaften: Es handelt sich um wasserlösliche und in Methanol lösliche rote Kristalle, die an der Luft stabil sind. Die Stammlösung bleibt nach mehreren Monaten im Kühlschrank unverändert.

^{13}C -NMR-Daten in ppm: C1 72,9, C2 78,7, C3 75,6, C4 71,5, C5 63,1

5.5.7 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Na}_2[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{Arab2,3,4,5H}_4)]\text{I}_4 \cdot 7,74 \text{H}_2\text{O}$ (7)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, Arabit, KOH, NaI, Ethanol, SP Sephadex C25

M_w (g/mol): $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$: 311,5, Arabit: 152,1, KOH: 56,1

Ausführung:

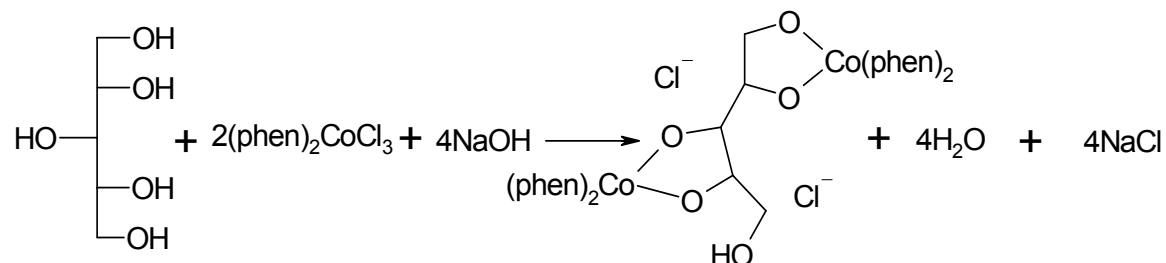
0,94 g (3,00 mmol) $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, 0,23 g (1,50 mmol) D-Arabit, 0,87 g (15,00 mmol) KOH und 0,60 g Aktivkohle werden in 5,00 mL H_2O im Rundkolben für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und 3,00 mL der Lösung auf einer mit SP Sephadex C25 gefüllten Säule aufgetragen. Als Fließmittel dient eine 0,05 M NaI-Lösung. Die dritte Bande wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der rosa farbener Rückstand wird in einem 6,00 mL Ethanol-Methanol-Gemisch aufgenommen. Die dunkelroten Kristalle entstehen innerhalb von drei Monaten, im Reagenzglas bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$, durch Diffusion von Ether.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche rote Kristalle, die an der Luft stabil sind. Die Stammlösung bleibt nach mehreren Monaten im Kühlschrank unverändert.

^{13}C -NMR-Daten in ppm: C1 64,11, C2 82,72, C3 86,68, C4 79,49, C5 72,42

5.5.8 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{phen})_4\text{Co}_2(\text{Xylt}1,2,3,4\text{H}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$ (8)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: *cis*-[(phen)₂CoCl₂]Cl, Xylit, NaOH, Aceton

M_w (g/mol): *cis*-[(phen)₂CoCl₂]Cl: 525,6, Xylit: 152,1, NaOH: 40

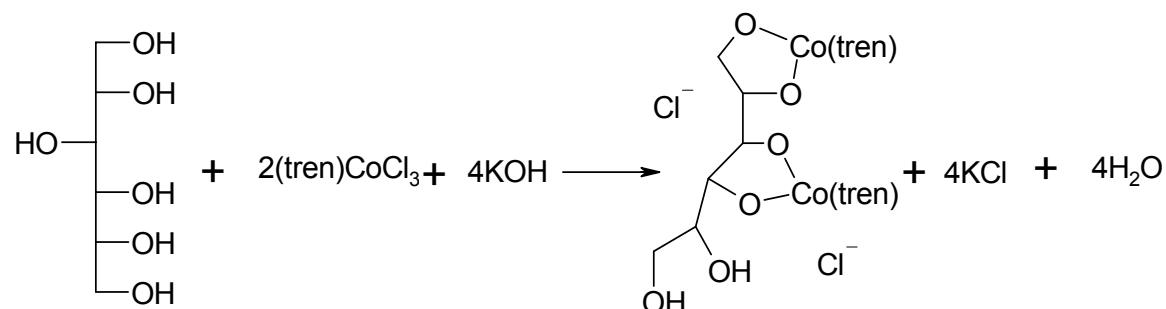
Ausführung:

0,63 g (1,20 mmol) *cis*-[(phen)₂CoCl₂]Cl, 0,27 g (1,80 mmol) Xylit, 0,18 g (4,50 mmol) NaOH werden in 5,00 mL H₂O im Rundkolben für 1 Stunde bei 80 °C Rückfluss erhitzt. Der in geringe Mengen entstandener brauner Niederschlag wird abfiltriert. 1,00 g aus der dunkelroten Lösung werden mit 0,05 g NaI vermischt und mit 3 mL H₂O verdünnt. Anschließend wird die Lösung im Reagenzglas mit Aceton überschichtet. Nach zwei Wochen bei -10 °C entstehen rotbraune Kristalle von **9** in Stäbchenform.

Eigenschaften: Es handelt sich um in MeOH lösliche Kristalle. Die Stammlösung bleibt im Kühlschrank bei 0 °C mehrere Monate stabil.

5.5.9 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Na}_2[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\text{D-Sorb1,2,3,4H}_2)]\text{I}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (9)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$, D-Sorbit, KOH, Methanol

M_w (g/mol): $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$: 311,5, Sorb: 182,1, KOH: 56,1

Ausführung:

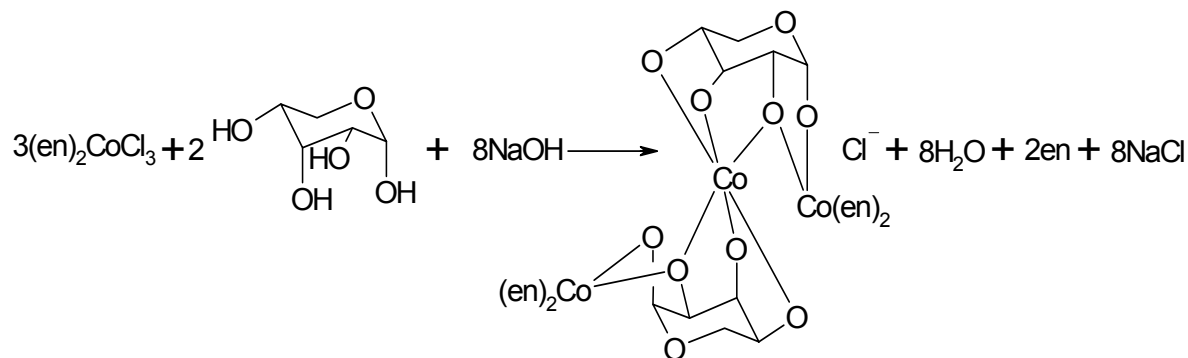
1,87 g (6,00 mmol) $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{Cl}$ und 0,90 g Aktivkohle werden in 2,00 mL H_2O gebracht. 0,55 g (3,00 mmol) D-Sorbit und 1,70 g (30,00 mmol) KOH werden ebenfalls in 2,00 mL H_2O gelöst und in der Aktivkohle-Lösung mit 1,00 mL H_2O zugegeben. Die Mischung wird im Rundkolben für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und 3,00 mL der Lösung auf einer mit SP Sephadex C25 gefüllten Säule aufgetragen. Als Fließmittel dient eine 0,05 M NaI-Lösung. Die vierte Bande wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der rosa farbener Rückstand wird in einem 6,00 mL Ethanol-Methanol-Gemisch aufgenommen. Die dunkel roten Kristalle entstehen innerhalb von drei Monaten, im Reagenzglas bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$, durch Diffusion von Ether.

Eigenschaften: Es handelt sich um wasserlösliche und in Methanol lösliche rote Kristalle, die an der Luft stabil sind. Die Stammlösung bleibt nach mehreren Monaten im Kühlschrank unverändert.

^{13}C -NMR-Daten in ppm: C1 71,13, C2 80,08, C3 79,61, C4 79,8, C5 75,55, C6 64,38

5.5.11 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(en)_4Co_3(\alpha\text{-RibpH}_4)]Cl \cdot 14 H_2O$ (**11**)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: *cis*- $[(en)_2CoCl_2]Cl$, D-Ribose, NaOH, Aktivkohle

M_w (g/mol): *cis*- $(en)_2CoCl_3$: 285,48, D-Ribose: 150,1, NaOH: 40

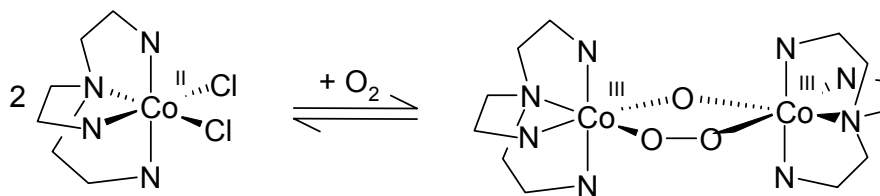
Ausführung:

0,94 g (3,30 mmol) *cis*- $[(en)_2CoCl_2]Cl$, 0,23 g (1,50 mmol) D-Ribose, 0,33 g (8,25 mmol) NaOH und 0,55 g Aktivkohle werden in 6,00 mL H_2O anfänglich unter Eiskühlung und danach auf Raumtemperatur für zwei Tage gerührt. Nach dem Abfiltrieren der Aktivkohle wird 1,00 mL der rötlichen Lösung in 3,00 mL H_2O verdünnt. 0,50 g der verdünnten Lösung werden mit Aceton überschichtet und im Reagenzglas bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Innerhalb von zwei Monaten entsteht **11** in Form von roten Blättchen.

Eigenschaften: Es handelt sich um wasserlösliche rote Kristalle, die an der Luft stabil sind. Die Mutterlösung bleibt nach mehreren Monaten im Kühlschrank unverändert stabil.

5.5.12 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Na}_{2,5}[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\mu\text{-O}_2)_2(\text{OH}_{0,5})]_5 \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (12)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{ClO}_4$, Ribit, NaOH, Aktivkohle, Ag_2O , Ethanol, Methanol, NaI, SP Sephadex C25

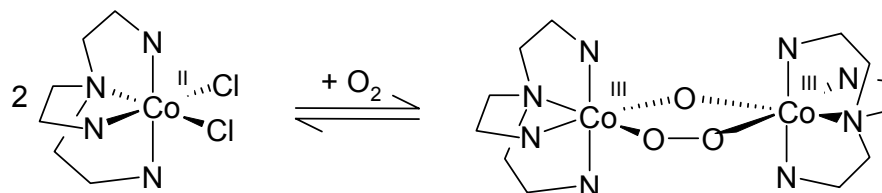
M_w (g/mol): $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{ClO}_4$: 311,5, Ribit: 152,1, NaOH: 40

Ausführung:

0,79 g (3,40 mmol) Ag_2O werden mit 0,75 g (2,00 mmol) $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{ClO}_4$ unter N_2 -Atmosphäre im Schlenkkolben und 6,00 mL H_2O gelöst. Nach dem Abfiltrieren werden zu der Lösung 0,38 g (2,50 mmol) Ribit, 0,50 g Aktivkohle und 0,35 g (8,75 mmol) NaOH zugegeben und einen Tag auf Raumtemperatur gerührt. Die Aktivkohle wird abfiltriert und 4,00 mL der roten Lösung werden auf einer mit SP Sephadex C25 gefüllten Säule aufgetragen. Als Fließmittel dient eine 0,05 M NaI-Lösung. Die zweite Bande wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt und der rötliche Rückstand in einem Ethanol-Methanol-Gemisch aufgenommen. Die rötlich braunen Kristalle entstehen bei Raumtemperatur in einem Pilz durch Diffusion von Ether innerhalb eines Monats.

5.5.13 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Ag}_2[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{OH}^-)]\text{I}_5 \cdot (\text{CH}_3\text{OH}) (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ (13)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{ClO}_4$, Ribit, NaOH, Aktivkohle, Ag_2O , Ethanol, Methanol, NaI, SP Sephadex C25

M_w (g/mol): $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{ClO}_4$: 375,5, Ribit: 152,1, NaOH: 40

Ausführung:

0,79 g (3,40 mmol) Ag_2O werden mit 0,75 g (2,00 mmol) $[(\text{tren})\text{CoCl}_2]\text{ClO}_4$ unter N_2 -Atmosphäre im Schlenkkolben und 6,00 mL H_2O gelöst. Nach dem Abfiltrieren des AgCl -Niederschlages werden zu der Lösung 0,45 g (2,96 mmol) Xylit, 0,50 g Aktivkohle und 0,48 g (12,00 mmol) NaOH zugegeben und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und 4,00 mL der roten Lösung werden an der mit SP Sephadex C25 gefüllten Säule aufgetragen. Als Fließmittel dient eine 0,05 M NaI-Lösung. Die dritte Säulefraktion wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt und der rötliche Rückstand in einem Ethanol-Methanol-Gemisch (der Rückstand soll gerade gelöst werden) aufgenommen. Die rötlich braunen Kristalle bilden sich bei Raumtemperatur in einem Pilz durch Diffusion von Ether innerhalb eines Monats.

5.5.14 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(phen)₂Co(H₂O)Cl]Cl · C₃H₆O (14)

Ausgangsstoffe: *cis*-[(phen)₂CoCl₂]Cl, Dulcit, KOH, Aceton

M_w (g/mol): *cis*-[(phen)₂CoCl₂]Cl: 525,6, Dulcit: 182,1, KOH: 56,1

Ausführung:

1,05 g (2,00 mmol) *cis*-[(phen)₂CoCl₂]Cl, 0,18 g (1,00 mmol) Dulcit, 0,22 g (4,50 mmol) KOH werden in 5,00 mL H₂O unter N₂ Atmosphäre im Schlenkkolben für eine Stunde bei 90 °C Rückfluss erhitzt. Der in sehr große Mengen entstandener brauner Niederschlag wird abfiltriert. Dieser Niederschlag wird in Methanol gelöst (soviel Methanol das der Rückstand in Lösung geht). 0,50 g der methanolischen Lösung werden im Reagenzglas mit Aceton überschichtet und im Kühlschrank bei -10 °C aufbewahrt. Innerhalb von drei Wochen entstehen große orange gefärbte Kristalle.

Eigenschaften: Es handelt sich um in MeOH lösliche Kristalle. Die Stammlösung bleibt im Kühlschrank bei 0 °C mehrere Monate stabil.

5.6 Darstellung der Lösungen für NMR-Untersuchungen

5.6.1 Erythrit, [(tren)CoCl₂]ClO₄ und KOH im Verhältnis 1,5:1:2,5

Ausgangsstoffe: [(tren)CoCl₂]ClO₄, Erythrit, KOH, Aktivkohle

M_w (g/mol): [(tren)CoCl₂]ClO₄: 375,5, Erythrit: 122,1, KOH: 56,1

Ausführung:

0,75 g (2,00 mmol) [(tren)CoCl₂]ClO₄, 0,37 g (3,00 mmol) Erythrit und 0,20 g (5,00 mmol) NaOH werden im Rundkolben bei Raumtemperatur mit 0,40 g Aktivkohle in 5,00 mL H₂O für einen Tag gerührt. Eine tiefrote Lösung entsteht nach dem Abfiltrieren der Aktivkohle.

5.6.2 Erythrit, *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und NaOH im Verhältnis 1,1:1:2,2

Ausgangsstoffe: *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, Erythrit, KOH, Aktivkohle

M_w (g/mol): *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl: 285,48, Erythrit: 122,1, KOH: 56,1

Ausführung:

0,86 g (3,00 mmol) *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, 0,40 g (3,30 mmol) Erythrit und 0,27 g (6,75 mmol) NaOH werden im Rundkolben mit 6,00 mL H₂O und 0,55 g Aktivkohle für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Eine tiefrote Lösung entsteht nach dem Abfiltrieren der Aktivkohle.

5.6.3 D-Threit, *trans*-[(en)₂CoCl₂]Cl und KOH im Verhältnis 1,5:1:3

Ausgangsstoffe: *trans*-[(en)₂CoCl₂]Cl, Threit, KOH, Aktivkohle

M_w (g/mol): *trans*-[(en)₂CoCl₂]Cl: 285,48, Threit: 122,1, KOH: 56,1

Ausführung:

0,57 g (2,00 mmol) *trans*-[(en)₂CoCl₂]Cl, 0,37 g (3,00 mmol) D-Threit und 0,37 g (6,00 mmol) KOH werden im Rundkolben mit 5,00 mL H₂O für eine Stunde mit dem Rückflusskühler auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird die Mischung abgekühlt und die Aktivkohle abfiltriert.

5.6.4 D-Arabit, [(tren)CoCl₂]ClO₄ und NaOH im 1,1:1:4 Verhältnis

Ausgangsstoffe: [(tren)CoCl₂]ClO₄, D-Arabit, NaOH, Ag₂O, Aktivkohle

M_w (g/mol): [(tren)CoCl₂]ClO₄: 375,5, D-Arabit: 152,1, NaOH: 40

Ausführung:

1,50 g (4,00 mmol) [(tren)CoCl₂]ClO₄ und 1,11 g (4,80 mmol) Ag₂O werden in 4,00 mL H₂O für halbe Stunde im Rundkolben unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und 0,67 g (4,40 mmol) D-Arabit, 0,64 g NaOH und 0,72 g Aktivkohle im Rundkolben zugegeben. Nach einem Tag Rühren wird die Aktivkohle abfiltriert wobei eine violette Lösung entsteht.

5.6.5 D-Mannit; (tren)CoCl₃ und KOH im 1:2:10 Verhältnis

Ausgangsstoffe: [(tren)CoCl₂]Cl, D-Mannit, KOH, Aktivkohle

M_w (g/mol): [(tren)CoCl₂]Cl: 311,5, D-Mannit: 182,1, KOH: 56,1

Ausführung:

0,36 g (2,00 mmol) D-Mannit werden mit 1,10 g (20,00 mmol) KOH in 4,20 mL H₂O gelöst. Zu dieser Lösung werden 1,25 g (4,00 mmol) [(tren)CoCl₂]Cl und 0,72 g Aktivkohle zugegeben. Die Mischung wird für einen Tag bei Raumtemperatur im Rundkolben gerührt. Eine violette Lösung entsteht nach dem Abfiltrieren der Aktivkohle.

5.6.6 D-Arabinose, *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und NaOH im 1:2:4 Verhältnis

Ausgangsstoffe: *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, D-Arabinose, NaOH, Aktivkohle

M_w (g/mol): *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl: 285,48, D-Arabinose: 150,1, NaOH: 40

Ausführung:

1,14 g (4,00 mmol) *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, 0,30 g (2,00 mmol) D-Arabinose, 0,32 g (8,00 mmol) NaOH und 0,70 g Aktivkohle werden in 5,00 mL H₂O im Rundkolben anfänglich unter Eiskühlung und danach bei Raumtemperatur für einen Tag gerührt. Die rote Lösung erscheint nach dem Abtrennen der Aktivkohle.

5.6.7 L-Arabinose, *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und NaOH im 1:2,2:5 Verhältnis

Ausgangsstoffe: *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, L-Arabinose, NaOH, Aktivkohle

M_w (g/mol): *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl: 285,48, L-Arabinose: 150,1, NaOH: 40

Ausführung:

0,63 g (2,20 mmol) *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, 0,15 g (1,00 mmol) D-Arabinose, 0,20 g (5,00 mmol) NaOH und 0,40 g Aktivkohle werden in 4,00 mL H₂O im Rundkolben anfänglich unter Eiskühlung und danach bei Raumtemperatur für fünf Tage gerührt. Die blutrote Lösung erscheint nach dem Abtrennen der Aktivkohle.

5.6.8 D-Arabinose, *cis*-(en)₂CoCl₃ und KOH im 1,1:1:2,2 Verhältnis

Ausgangsstoffe: *cis*-[(en)₂CoCl₃]Cl, D-Arabinose, KOH, Aktivkohle

M_w (g/mol): *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl: 285,48, D-Arabinose: 150,1, KOH: 56,1

Ausführung:

0,58 g (2,00 mmol) *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, 0,34 g (2,20 mmol) D-Arabinose, 0,24 g (4,40 mmol) KOH und 0,40 g Aktivkohle werden in 4,00 mL H₂O im Rundkolben anfänglich unter Eiskühlung und danach bei Raumtemperatur für einen Tag gerührt. Die violettrote Lösung erscheint nach dem Abtrennen der Aktivkohle.

5.6.9 D-Mannose, *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und NaOH im 1,5:1:3 Verhältnis

Ausgangsstoffe: *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, D-Mannose, NaOH, Aktivkohle

M_w (g/mol): *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl: 285,48, D-Mannose: 180,1, NaOH: 40

Ausführung:

0,57 g (2,00 mmol) *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, 0,54 g (3,00 mmol) D-Mannose, 0,24 g (6,00 mmol) NaOH und 0,35 g Aktivkohle werden in 5,00 mL H₂O im Rundkolben anfänglich unter Eiskühlung und danach bei Raumtemperatur für einen Tag gerührt. Die rote Lösung erscheint nach dem Abtrennen der Aktivkohle.

5.6.10 D-Mannose, *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und KOH im 1,5:1:2 Verhältnis

Ausgangsstoffe: *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, D-Mannose, KOH, Aktivkohle

M_w (g/mol): *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl: 285,48, D-Mannose: 180,1, KOH: 56,1

Ausführung:

0,57 g (2,00 mmol) *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, 0,54 g (3,00 mmol) D-Mannose, 0,22 g (4,00 mmol) KOH und 0,35 g Aktivkohle werden in 4,00 mL H₂O im Rundkolben anfänglich unter Eiskühlung und danach bei Raumtemperatur für einen Tag gerührt. Die tiefrote Lösung erscheint nach dem Abtrennen der Aktivkohle.

5.6.11 D-Mannose, *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und NaOH im 1:2:5 Verhältnis

Ausgangsstoffe: *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, D-Mannose, NaOH, Aktivkohle

M_w (g/mol): *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl: 285,48, D-Mannose: 180,1, NaOH: 40

Ausführung:

1,14 g (4,00 mmol) *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, 0,36 g (2,00 mmol) D-Mannose, 0,40 g (10,00 mmol) NaOH und 0,71 g Aktivkohle werden in 5,00 mL H₂O im Rundkolben anfänglich unter Eiskühlung und danach bei Raumtemperatur für einen Tag gerührt. Die violettrote Lösung erscheint nach dem Abtrennen der Aktivkohle.

5.6.12 D-Galactose, *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und KOH im 1:2:4 Verhältnis

Ausgangsstoffe: *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, D-Galactose, KOH, Aktivkohle

M_w (g/mol): *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl: 285,48, D-Galactose: 180,1, KOH: 56,1

Ausführung:

1,14 g (4,00 mmol) *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, 0,36 g (2,00 mmol) D-Galactose, 0,45 g (8,00 mmol) KOH und 0,70 g Aktivkohle werden in 5,00 mL H₂O im Rundkolben anfänglich unter Eiskühlung und danach bei Raumtemperatur für einen Tag gerührt. Die rote Lösung erscheint nach dem Abtrennen der Aktivkohle.

5.6.13 D-Galactose, *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl und NaOH im 1:2,2:5 Verhältnis

Ausgangsstoffe: *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, D-Galactose, NaOH, Aktivkohle

M_w (g/mol): *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl: 285,48, D-Galactose: 180,1, NaOH: 56,1

Ausführung:

1,26 g (4,40 mmol) *cis*-[(en)₂CoCl₂]Cl, 0,36 g (2,00 mmol) D-Galactose, 0,40 g (10,00 mmol) NaOH und 0,82 g Aktivkohle werden in 5,00 mL H₂O im Rundkolben anfänglich unter Eiskühlung und danach bei Raumtemperatur für einen Tag gerührt. Die tiefrote Lösung erscheint nach dem Abtrennen der Aktivkohle.

5.7 Aufnahme der NMR-Spektren

NMR-Spektren wurden in 5-mm-Röhrchen aufgenommen. Dazu wurde 1 mL der wässrigen Reaktionslösung in das Röhrchen gefüllt. Vergleiche zwischen ^{13}C -NMR-Spektren wurden durch Zusatz einer C_6D_6 -Kapillare erzielt. Die chemischen Verschiebungen der freien Kohlenhydrate wurden entweder durch eigene Messungen bestimmt oder der Literatur entnommen. Die Auswertung der eindimensionalen ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm NUTS,^[77] die Auswertung der zweidimensionalen und der ^{59}Co -NMR-Spektren mit DELTA.^[78]

5.8 Kristallstrukturbestimmung

Kristalle wurden in Paraffinöl polarisationsoptisch geprüft und für Tieftemperaturmessungen mit Lithelen-Schliff fett, für Raumtemperaturmessungen mit Zweikomponentenkleber an einem Glasfaden fixiert. Die Temperatur wurde durch einen kalten Stickstoffstrom geregelt. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97,^[79] SIR^[80]). Die Strukturverfeinerung erfolgte mittels Differenz-Fourier-Rechnungen SHELXL-97.^[81] Verfeinert wurde mit vollständiger Matrix. Zur Berechnungen der Abstände und Winkel diente das Programm PLATON, zur graphischen Darstellung der Kristallstrukturen die Programme ORTEP^[82] und SCHAKAL^[83]. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind den entsprechenden Tabellen im Anhang zu entnehmen. Die dort angegebenen Güteparameter der Strukturverfeinerung sind wie folgt definiert:

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

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

Der Wichtungsfaktor w wird folgendermaßen beschrieben:

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

Die Werte der Parameter x und y wurden gemäß SHELXL-97 so gewählt, dass die Varianz von $w(F_c^2/F_o^2)$ über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete Reflexgruppen möglichst gering ausfällt.

Die in den CIFs (*crystallographic information files*) angegebenen U_{iso} - und U_{ij} -Werte sind definiert über die isotropen Auslenkungsparameter beziehungsweise anisotropen Auslenkungstensenoren 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. Die max. Restdichte ist der Wert für die maximale Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus.

6 Anhang

6.1 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 6.1.1: Kristallographische Daten für [(tren)Co(AnErytH₂)]ClO₄ · H₂O (**1**) und [(phen)₂Co(AnErytH₂)]Cl · 6,1H₂O (**2**)

| | 1 | 2 |
|---|---|--|
| Summenformel | C ₁₀ H ₂₆ ClCoN ₄ O ₈ | C ₂₈ H _{34,25} ClCoN ₄ O _{18,25} |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 849,443 | 5337,829 |
| Kristallsystem | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 1 |
| <i>a</i> /Å | 9,26180(10) | 13,9123(10) |
| <i>b</i> /Å | 30,0258(3) | 21,6382(18) |
| <i>c</i> /Å | 12,45480(10) | 22,3342(19) |
| α/° | 90 | 68,209(9) |
| β/° | 101,2607(5) | 89,966(10) |
| γ/° | 90 | 76,633(9) |
| <i>V</i> /Å ³ | 3396,91(6) | 6046,8(8) |
| <i>Z</i> | 8 | 8 |
| ρ _{ber} /g cm ⁻³ | 1,66098(3) | 1,47832(20) |
| μ/mm ⁻¹ | 1,215 | 0,716 |
| Kristallgröße/mm | 0,10 × 0,08 × 0,05 | 0,36 × 0,25 × 0,07 |
| Temperatur/K | 293(2) | 293(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | Stoe IPDS |
| Strahlung | MoK _α | MoK _α |
| Anode | Drehanode | Feinfokusröhre |
| Aufnahmeleistung/kW | 4,125 | 2,75 |
| θ-Bereich/° | 1,36–27,47 | 1,69–21,00 |
| Reflexe für Metrik | 53437 | 5000 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,9680–0,9848 | 0,8735–0,9490 |
| Reflexe gemessen | 77483 | 25886 |
| unabh. Reflexe | 7330 | 22430 |
| <i>R</i> _{int} | 0,1190 | 0,0849 |
| Mittelwert σ(<i>I</i>)/ <i>I</i> | 0,0593 | 0,1488 |
| Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ <i>I</i> | 5225 | 11083 |
| <i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung) | 0,1603, 4,7870 | 0,1129, 0 |
| Verfeinerung | ^a | ^b |
| Extinktionsparameter | 0,0069(12) | – |
| Flack-Parameter | – | 0,0(3) ^c |
| Parameter | 399 | 1447 |
| <i>restraints</i> | 0 | 3 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0775 | 0,0761 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,2519 | 0,2067 |
| <i>S</i> | 1,064 | 0,857 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,015 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 1,622 | 1,388 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0,948 | –0,834 |

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. U_{iso} aller Wasserstoffatome ist an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso}. [c]: TWIN-Anweisung: -1 0 0 0 -1 0 0 0 -1

Tabelle 6.1.2: Kristallographische Daten für [(tren)₂Co₂(ErytH₄)]I₂ · 6 CH₃OH (**3**) und Na[(tren)Co(Eryt1,2H₂)]I₂ · 2 H₂O (**4**)

| | 3 | 4 |
|---|---|--|
| Summenformel | C ₂₂ H ₆₆ Co ₂ I ₂ N ₈ O ₁₀ | C ₁₀ H ₃₀ CoI ₂ N ₄ NaO ₆ |
| Formelmass/g mol ⁻¹ | 487,241 | 638,100 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> /Å | 10,8497(2) | 10,9442(8) |
| <i>b</i> /Å | 12,4667(3) | 10,3726(8) |
| <i>c</i> /Å | 14,6140(3) | 18,7175(13) |
| α/° | 90 | 90 |
| β/° | 96,8653(12) | 96,835(8) |
| γ/° | 90 | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 1962,52(7) | 2109,7(3) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 |
| ρ _{ber} /g cm ⁻³ | 1,64909(6) | 2,0090(3) |
| μ/mm ⁻¹ | 2,472 | 3,791 |
| Kristallgröße/mm | 0,36 × 0,08 × 0,06 | 0,20 × 0,18 × 0,02 |
| Temperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | Stoe IPDS |
| Strahlung | MoK _α | MoK _α |
| Anode | Drehanode | Feinfokusröhre |
| Aufnahmeleistung/kW | 4,125 | 2,75 |
| θ-Bereich/° | 3,19–27,48 | 2,19–27,98 |
| Reflexe für Metrik | 28203 | 5000 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,5456–0,8849 | 0,5972–0,9273 |
| Reflexe gemessen | 26164 | 16760 |
| unabh. Reflexe | 4476 | 5045 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0479 | 0,1290 |
| Mittelwert σ(<i>I</i>)/ <i>I</i> | 0,0336 | 0,1526 |
| Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ <i>I</i> | 3715 | 2610 |
| <i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung) | 0,0497; 0 | 0,0159; 0 |
| Verfeinerung | ^a | ^b |
| Extinktionsparameter | – | – |
| Flack-Parameter | – | – |
| Parameter | 204 | 237 |
| <i>restraints</i> | 0 | 8 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0474 | 0,0446 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,1441 | 0,0773 |
| <i>S</i> | 1,829 | 0,777 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,002 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 2,032 | 1,226 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0,876 | –1,299 |

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O-H Abstände bzw. die H-H Abstände der an Wassermolekülen gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0,83 Å bzw. 1,31 Å festgehalten. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso}.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso}.

Tabelle 6.1.3: Kristallographische Daten für [(phen)₂Co(Thre1,2H₂)]Cl · 6,5 H₂O (**5**) und Na[(tren)Co(Ribt1,2H₂)]I₂ · 6 H₂O (**6**)

| | 5 | 6 |
|--------------------------------------|--|---|
| Summenformel | C ₂₈ H ₃₇ ClCoN ₄ O _{10,5} | C ₁₁ H ₄₀ CoI ₂ N ₄ NaO ₁₁ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 1384,000 | 740,188 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | I ₂ 12 ₁ 2 ₁ | P2 ₁ /c |
| a/Å | 12,2070(5) | 17,6367(2) |
| b/Å | 14,4500(7) | 11,9814(2) |
| c/Å | 34,2950(14) | 11,6164(2) |
| α/° | 90 | 90 |
| β/° | 90 | 93,9478(9) |
| γ/° | 90 | 90 |
| V/Å ³ | 6049,3(5) | 2448,86(6) |
| Z | 8 | 4 |
| ρ _{ber} /g cm ⁻³ | 1,51966(13) | 2,00767(5) |
| μ/mm ⁻¹ | 0,721 | 3,295 |
| Kristallgröße/mm | 0,25 × 0,15 × 0,10 | 0,091 × 0,074 × 0,041 |
| Temperatur/K | 293(2) | 293(2) |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | KappaCCD |
| Strahlung | MoK _α | MoK _α |
| Anode | Feinfokusröhre | Drehanode |
| Aufnahmeleistung/kW | 2,75 | 4,125 |
| θ-Bereich/° | 1,77–25,90 | 2,76–30,02 |
| Reflexe für Metrik | 5000 | 37806 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,8998–0,9499 | 0,7605–0,8708 |
| Reflexe gemessen | 21710 | 42699 |
| unabh. Reflexe | 5864 | 7070 |
| R _{int} | 0,0638 | 0,0757 |
| Mittelwert σ(I)/I | 0,0817 | 0,0546 |
| Reflexe mit I > 2 σ I | 3662 | 5555 |
| x, y (Wichtung) | 0,1783; 0 | 0; 79,7425 |
| Verfeinerung | ^a | ^b |
| Extinktionsparameter | 0,0011(3) | – |
| Flack-Parameter | 0,03(4) | – |
| Parameter | 379 | 281 |
| restraints | 0 | 0 |
| R(F _{obs}) | 0,0878 | 0,0856 |
| R _w (F ²) | 0,2570 | 0,2015 |
| S | 0,959 | 1,215 |
| shift/error _{max} | 0,001 | 0,001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 1,308 | 1,636 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -1,216 | -1,916 |

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei auf ein gemeinsames Uiso verfeinert wurde.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei auf ein gemeinsames Uiso verfeinert wurde.

Tabelle 6.1.4: Kristallographische Daten für Na₂[(tren)₂Co₂(Arab_{2,3,4,5}H₋₄)]I₄ · 7,74 H₂O (**7**) und Na₂[(phen)₄Co₂(Xylt_{2,3,4,5}H₋₄)]Cl₂I₂ · 6,5 H₂O (**8**)

| | 7 | 8 |
|---|---|---|
| Summenformel | C ₁₇ H _{59,48} Co ₂ I ₄ N ₄ Na ₂ O _{12,74} | C ₅₃ H ₅₉ Cl ₂ Co ₂ I ₂ N ₈ Na ₂ O ₁₅ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 1251,484 | 768,320 |
| Kristallsystem | hexagonal | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 6 ₂ | <i>C</i> 2/ <i>c</i> |
| <i>a</i> /Å | 24,1370(5) | 16,1257(4) |
| <i>b</i> /Å | 24,1370(5) | 19,6394(5) |
| <i>c</i> /Å | 14,5280(2) | 18,3097(5) |
| α/° | 90 | 90 |
| β/° | 90 | 91,7294(12) |
| γ/° | 120 | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 7330,0(2) | 5796,0(3) |
| <i>Z</i> | 6 | 4 |
| ρ _{ber} /g cm ⁻³ | 1,70109(5) | 1,76100(9) |
| μ/mm ⁻¹ | 3,272 | 1,819 |
| Kristallgröße/mm | 0,14 × 0,04 × 0,04 | 0,2 × 0,15 × 0,1 |
| Temperatur/K | 293(2) | 293(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD |
| Strahlung | MoK _α | MoK _α |
| Anode | Drehanode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung/kW | 4,125 | 4,125 |
| θ-Bereich/° | 3,24–26,73 | 3,27–27,48 |
| Reflexe für Metrik | 81714 | 34007 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,7891–0,9016 | 0,7013–0,8841 |
| Reflexe gemessen | 63131 | 31903 |
| unabh. Reflexe | 10138 | 6611 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0752 | 0,0764 |
| Mittelwert σ(<i>I</i>)/ <i>I</i> | 0,0558 | 0,0727 |
| Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ <i>I</i> | 7515 | 4063 |
| <i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung) | 0,1311; 9,1270 | 0,2000; 0 |
| Verfeinerung | ^a | ^a |
| Extinktionsparameter | 0,00103(19) | 0,0046(6) |
| Flack-Parameter | 0,00(5) | – |
| Parameter | 393 | 360 |
| <i>restraints</i> | 1 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0693 | 0,1210 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,2033 | 0,3637 |
| <i>S</i> | 1,035 | 1,312 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,013 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 3,023 | 4,438 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0,896 | –2,445 |

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Uiso aller Wasserstoffatome ist an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

Tabelle 6.1.5: Kristallographische Daten für Na₂[(tren)₂Co₂(Sorb1,2,3,4HL₄)]I₄ · 5 H₂O (**9**) und [(tren)₂Co₂(Dulc2,3,4,5HL₄)]Cl₂ · 7 H₂O (**10**)

| | 9 | 10 |
|---|---|--|
| Summenformel | C ₁₈ H ₄₆ Co ₂ I ₄ N ₈ Na ₂ O ₁₁ | C ₁₈ H ₆₀ Cl ₂ Co ₂ N ₈ O ₁₃ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 7342,513 | 1570,974 |
| Kristallsystem | hexagonal | triklin |
| Raumgruppe | <i>P6</i> ₂ | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> /Å | 24,3638(2) | 9,9459(2) |
| <i>b</i> /Å | 24,3638(2) | 12,4318(3) |
| <i>c</i> /Å | 14,7356(2) | 14,1533(3) |
| α /° | 90 | 77,7986(8) |
| β /° | 90 | 72,7736(9) |
| γ /° | 120 | 85,3910(12) |
| <i>V</i> /Å ³ | 7575,10(14) | 1633,44(6) |
| <i>Z</i> | 6 | 2 |
| ρ_{ber} /g cm ⁻³ | 1,61108(3) | 1,59706(6) |
| μ /mm ⁻¹ | 3,164 | 1,249 |
| Kristallgröße/mm | 0,20 × 0,03 × 0,03 | 0,13 × 0,10 × 0,05 |
| Temperatur/K | 293(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD |
| Strahlung | MoK _α | MoK _α |
| Anode | Drehanode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung/kW | 4,125 | 4,125 |
| θ -Bereich/° | 2,93–27,48 | 3,20–30,01 |
| Reflexe für Metrik | 116241 | 15194 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,6298–0,9306 | 0,8635–0,9545 |
| Reflexe gemessen | 110065 | 33295 |
| unabh. Reflexe | 11484 | 9452 |
| <i>R</i> _{int} | 0,1364 | 0,0789 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0893 | 0,1025 |
| Reflexe mit $I > 2 \sigma I$ | 6984 | 5622 |
| <i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung) | 0,1382; 0 | 0,0799; 0 |
| Verfeinerung | ^a | ^a |
| Extinktionsparameter | 0,00101(18) | – |
| Flack-Parameter | –0,03(4) | – |
| Parameter | 226 | 393 |
| <i>restraints</i> | 1 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0686 | 0,0567 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,2199 | 0,1632 |
| <i>S</i> | 0,997 | 1,024 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,004 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 1,626 | 1,274 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0,718 | –0,749 |

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. U_{iso} aller Wasserstoffatome ist an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

Tabelle 6.1 6: Kristallographische Daten für [(en)₄Co₃(α-RibpH₋₄)]Cl · 14 H₂O (**11**) und Na_{2,5}[(tren)₂Co₂(μ-O₂)(μ-OH_{0,5})]I₅ · (EtOH) · (MeOH) · 3,5 H₂O (**12**)

| | 11 | 12 |
|---|--|--|
| Summenformel | C ₁₈ H ₇₂ ClCo ₃ N ₈ O ₂₄ | C _{14,5} H _{49,5} Co ₂ I ₅ N ₈ Na _{2,5} O ₇ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 1994,112 | 10063,777 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| <i>a</i> /Å | 11,5350(2) | 15,5911(2) |
| <i>b</i> /Å | 11,1870(2) | 16,7019(2) |
| <i>c</i> /Å | 16,4470(3) | 29,1176(4) |
| α/° | 90 | 90 |
| β/° | 100,1990(10) | 90 |
| γ/° | 90 | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 2088,82(6) | 7582,25(17) |
| <i>Z</i> | 2 | 8 |
| ρ _{ber} /g cm ⁻³ | 1,58527(5) | 2,17841(5) |
| μ/mm ⁻¹ | 1,331 | 5,015 |
| Kristallgröße/mm | 0,26 × 0,18 × 0,05 | 0,15 × 0,12 × 0,04 |
| Temperatur/K | 293(2) | 293(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD |
| Strahlung | MoK _α | MoK _α |
| Anode | Drehanode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung/kW | 4,125 | 4,125 |
| θ-Bereich/° | 3,34–27,48 | 3,21–26,02 |
| Reflexe für Metrik | 30398 | 145549 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,7836–0,9037 | 0,4973–0,8102 |
| Reflexe gemessen | 34162 | 70341 |
| unabh. Reflexe | 9370 | 14670 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0541 | 0,0697 |
| Mittelwert σ(<i>I</i>)/ <i>I</i> | 0,0558 | 0,0736 |
| Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ <i>I</i> | 8148 | 10624 |
| <i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung) | 0,0951; 3,3865 | 0,0350; 71,5730 |
| Verfeinerung | ^a | ^a |
| Extinktionsparameter | 0,0004(12) | 0,00057(3) |
| Flack-Parameter | 0,005(19) | 0,60(4) |
| Parameter | 484 | 385 |
| <i>restraints</i> | 1 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0569 | 0,0533 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,1647 | 0,1235 |
| <i>S</i> | 1,071 | 1,079 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 2,450 | 1,547 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -1,091 | -1,262 |

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. U_{iso} aller Wasserstoffatome ist an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

Tabelle 6.1 7: Kristallographische Daten für $\text{Ag}_2[(\text{tren})_2\text{Co}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{OH})\text{I}_5 \cdot (\text{EtOH}) \cdot (\text{MeOH})]$ (**13**) und $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**14**)

| | 13 | 14 |
|--------------------------------------|---|---|
| Summenformel | $\text{C}_{15}\text{H}_{47}\text{Ag}_2\text{Co}_2\text{I}_{10}\text{N}_{16}\text{O}_{10}$ | $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{CoN}_4\text{O}_2$ |
| Formelmasse/ g mol^{-1} | 5550,84 | 566,344 |
| Kristallsystem | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | $P 2_1/n$ | $P \bar{1}$ |
| $a/\text{Å}$ | 13,6690(2) | 9,5990(8) |
| $b/\text{Å}$ | 16,5196(3) | 11,3850(9) |
| $c/\text{Å}$ | 15,6924(3) | 12,7600(11) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 | 64,718(9) |
| $\beta/^\circ$ | 90,25 | 84,493(10) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 | 79,835(10) |
| $V/\text{Å}^3$ | 3543,41(10) | 1240,78(18) |
| Z | 4 | 2 |
| $\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$ | 2,59376(7) | 1,5159(2) |
| μ/mm^{-1} | 6,402 | 0,941 |
| Kristallgröße/mm | $0,08 \times 0,06 \times 0,04$ | $0,20 \times 0,14 \times 0,13$ |
| Temperatur/K | 293(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | Stoe IPDS |
| Strahlung | MoK_α | MoK_α |
| Anode | Drehanode | Feinfokusröhre |
| Aufnahmeleistung/kW | 4,125 | 2,75 |
| θ -Bereich/ $^\circ$ | 3,47–27,49 | 2,04–25,86 |
| Reflexe für Metrik | 76752 | 5000 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | – |
| Transmissionsfaktoren | 0,6467–0,8464 | – |
| Reflexe gemessen | 62295 | 8788 |
| unabh. Reflexe | 8106 | 4478 |
| R_{int} | 0,1050 | 0,0359 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0590 | 0,0434 |
| Reflexe mit $I > 2 \sigma I$ | 5907 | 3752 |
| x, y (Wichtung) | 0,0270; 134,5914 | 0,0527; 0 |
| Verfeinerung | ^a | ^b |
| Extinktionsparameter | – | – |
| Flack-Parameter | – | – |
| Parameter | 304 | 333 |
| <i>restraints</i> | 0 | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0,0850 | 0,0304 |
| $R_w(F^2)$ | 0,1979 | 0,0813 |
| S | 1,209 | 0,986 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,001 |
| max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$ | 2,202 | 0,690 |
| min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$ | –1,795 | –0,576 |

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. U_{iso} aller Wasserstoffatome ist an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoffatome und gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. U_{iso} aller Wasserstoffatome ist an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

6.2 Abbildungen der Kristallstrukturen

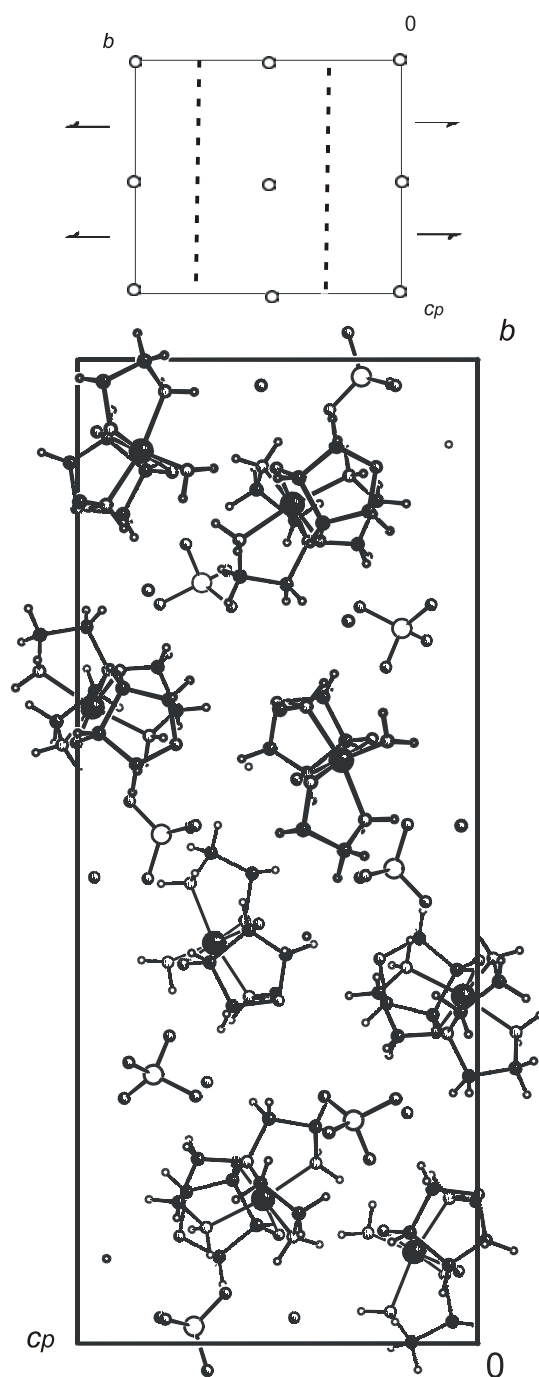


Abbildung 6.2. 1: Die Kristallstruktur von **1** in der Raumgruppe $P 2_1/c$. Projektion entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome in Kugeldarstellung: Cobalt (schwarz groß), Chlor (weiß groß), Kohlenstoff (dunkelgrau mittel), Sauerstoff (grau mittel), Stickstoff (hellgrau mittel, Füllung), Wasserstoff (weiß klein, ohne Füllung)

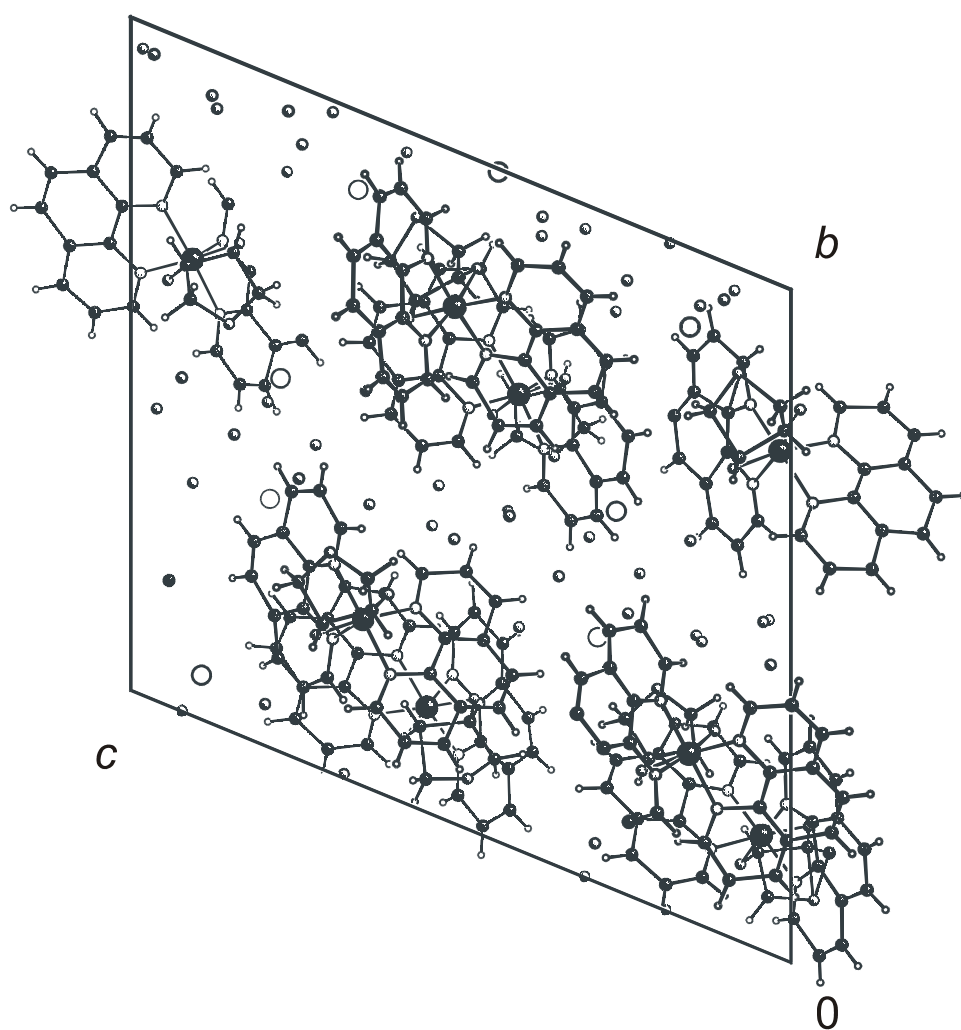


Abbildung 6.2. 2: Die Kristallstruktur von **2** in der Raumgruppe $P 1$. Projektion entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome in Kugeldarstellung: Cobalt (schwarz groß), Chlor (weiß groß), Kohlenstoff (dunkelgrau mittel), Sauerstoff (grau mittel, Füllung), Stickstoff (hellgrau mittel, Füllung), Wasserstoff (weiß klein)

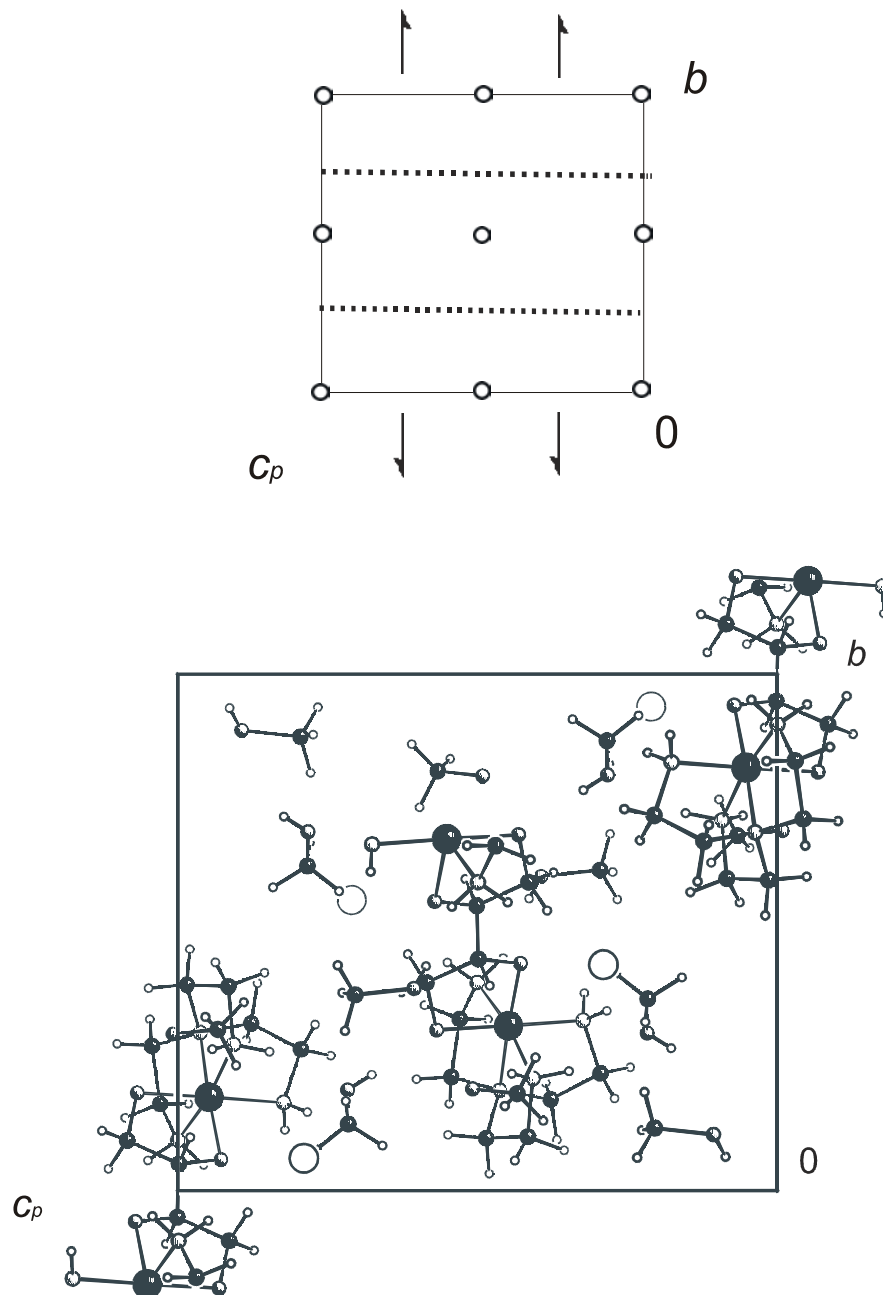


Abbildung 6.2. 3: Die Kristallstruktur von **3** in der Raumgruppe $P2_1/c$. Projektion entlang $[\bar{1}00]$. Atome in Kugeldarstellung: Cobalt (schwarz groß), Iod (weiß groß), Kohlenstoff (dunkelgrau mittel), Sauerstoff (grau mittel, Füllung), Stickstoff (hellgrau mittel, Füllung), Wasserstoff (weiß klein, ohne Füllung)

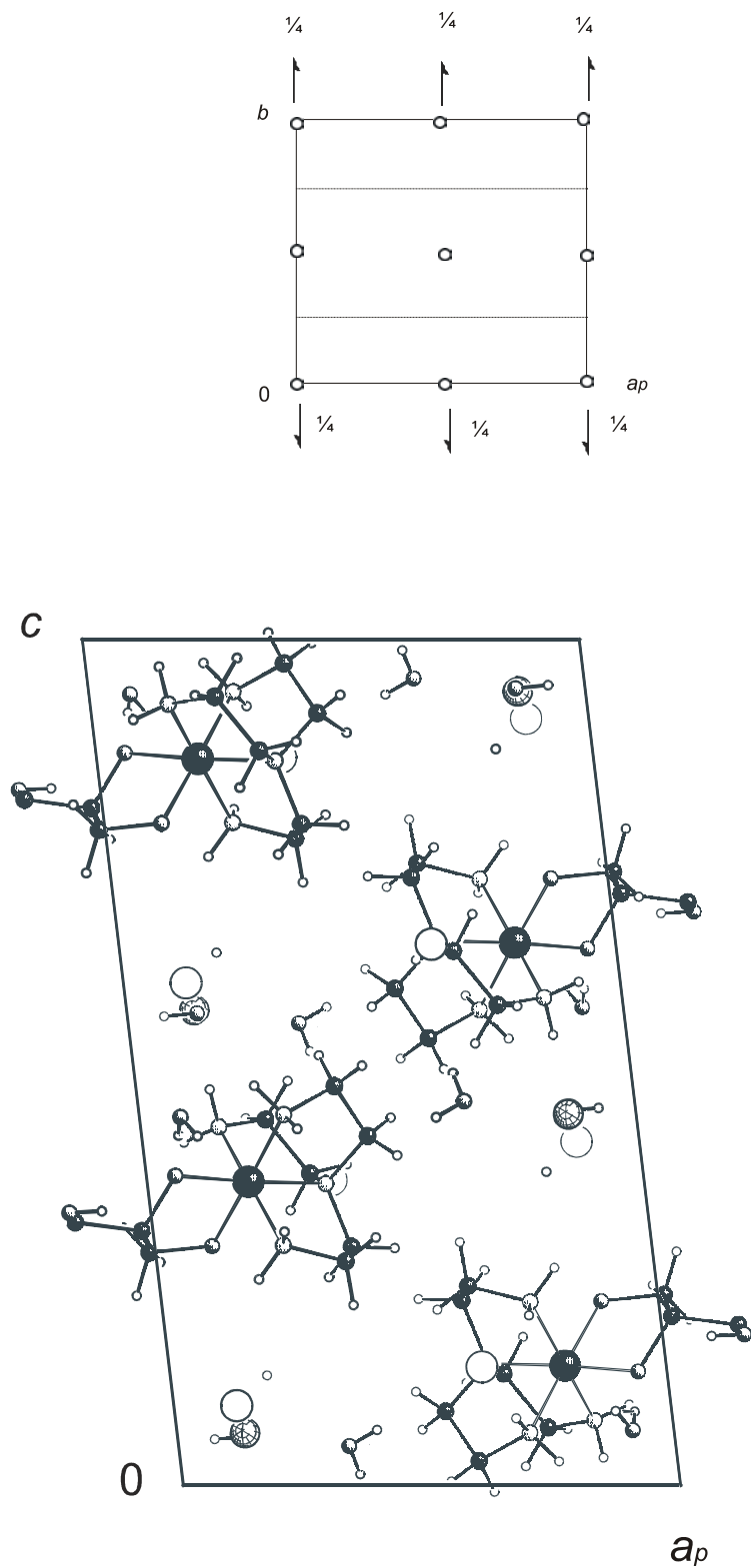


Abbildung 6.2. 4: Die Kristallstruktur von **4** in der Raumgruppe $P 2_1/c$. Projektion entlang $[0 1 0]$. Atome in Kugeldarstellung: Cobalt (schwarz groß), Iod (weiß groß), Natrium (gitter groß), Kohlenstoff (dunkelgrau mittel), Sauerstoff (grau mittel), Stickstoff (hellgrau mittel, Füllung), Wasserstoff (weiß klein)

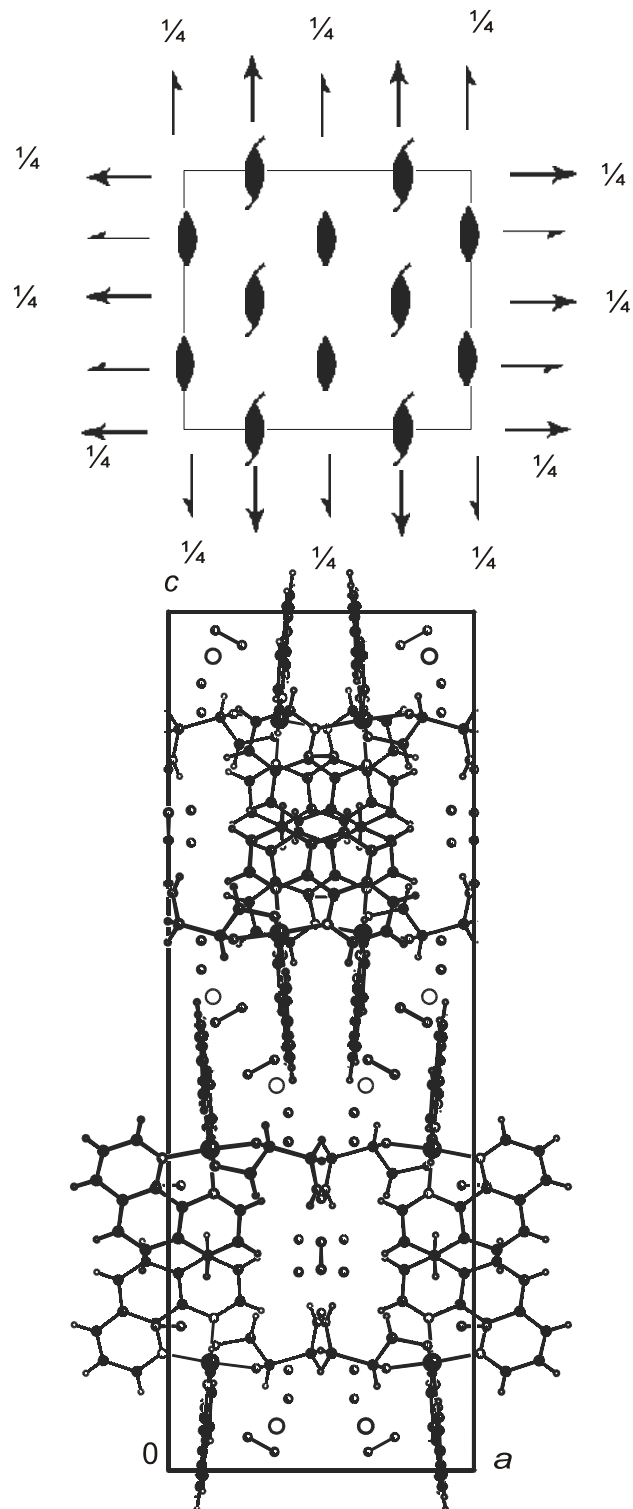


Abbildung 6.2. 5: Die Kristallstruktur von **5** in der Raumgruppe $I 2_1 2_1 2_1$. Projektion entlang $[0 1 0]$. Atome in Kugeldarstellung: Cobalt (schwarz groß), Chlor (weiß groß), Kohlenstoff (dunkelgrau mittel), Sauerstoff (grau mittel), Stickstoff (hellgrau mittel, Füllung), Wasserstoff (weiß klein)

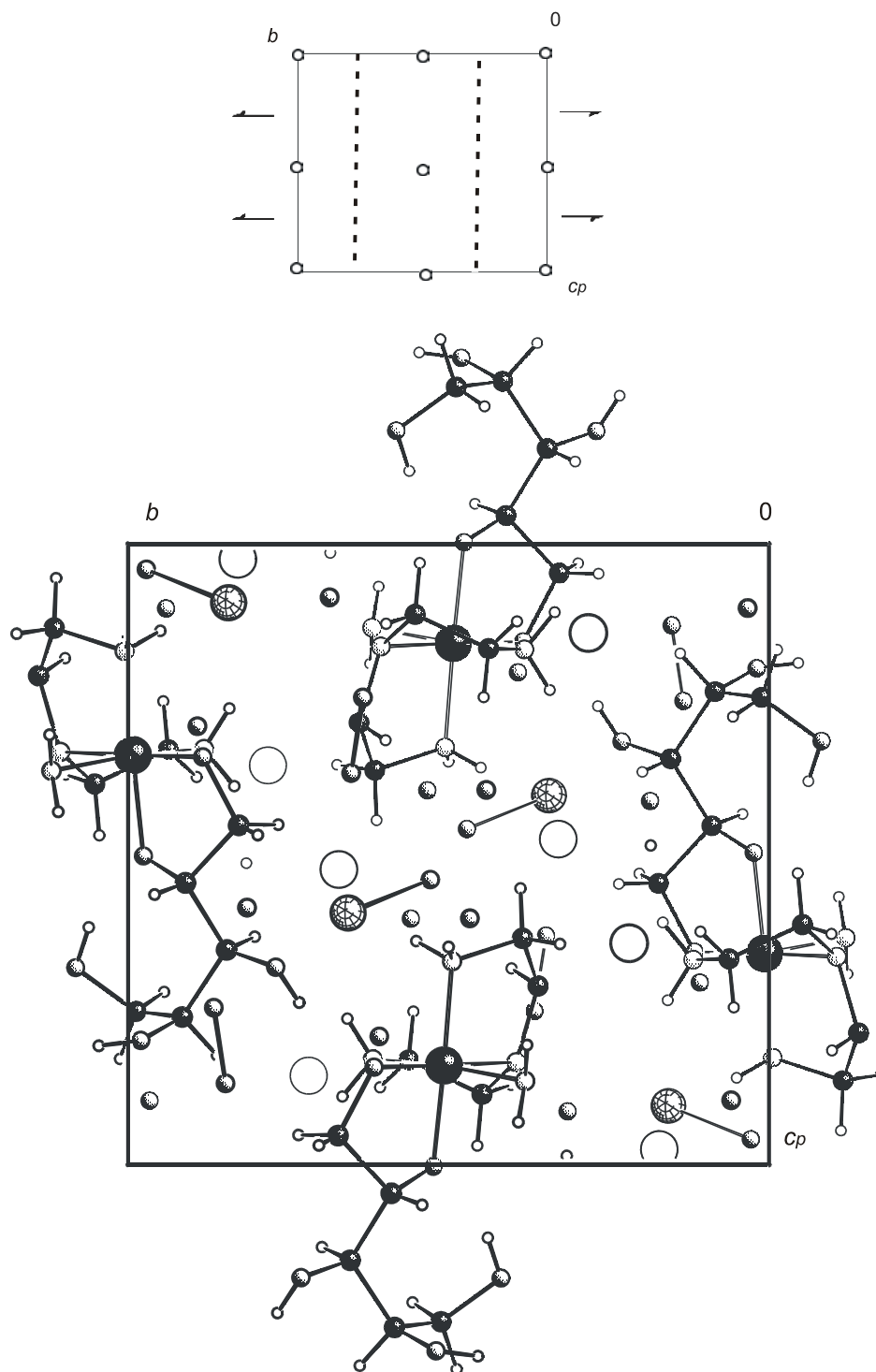


Abbildung 6.2. 6: Die Kristallstruktur von 6 in der Raumgruppe $P2_1/c$. Projektion entlang $[\bar{1}00]$. Atome in Kugeldarstellung: Cobalt (schwarz groß), Iod (weiß groß), Natrium (Gitter groß) Kohlenstoff (dunkelgrau mittel), Sauerstoff (grau mittel), Stickstoff (hellgrau mittel, Füllung), Wasserstoff (weiß klein)

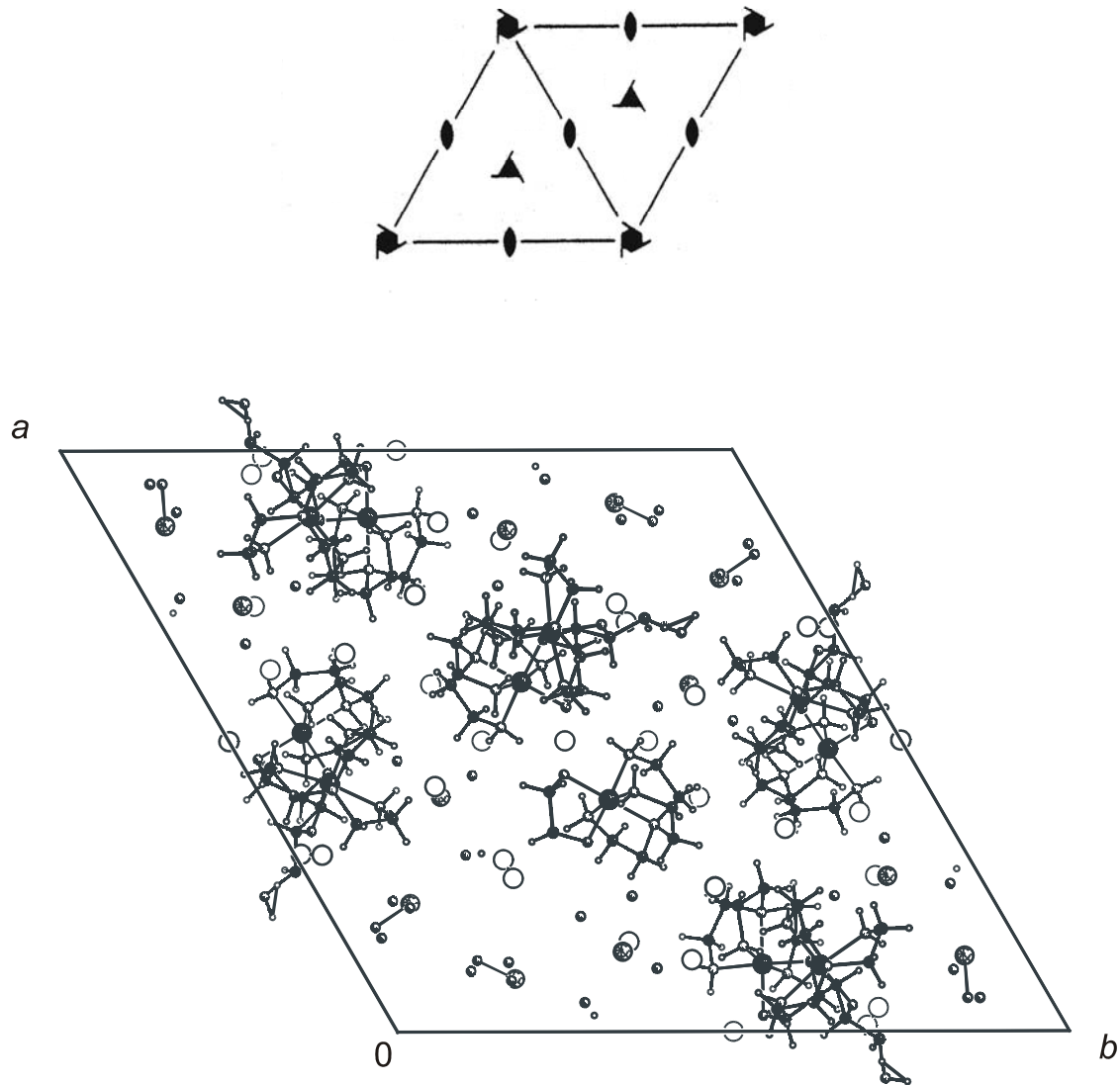


Abbildung 6.2. 7: Die Kristallstruktur von 7 in der Raumgruppe $P 6_2$. Projektion entlang $[0 0 1]$. Atome in Kugeldarstellung: Cobalt (schwarz groß), Iod (weiß groß), Natrium (Gitter groß) Kohlenstoff (dunkelgrau mittel), Sauerstoff (grau mittel), Stickstoff (hellgrau mittel, Füllung), Wasserstoff (weiß klein)

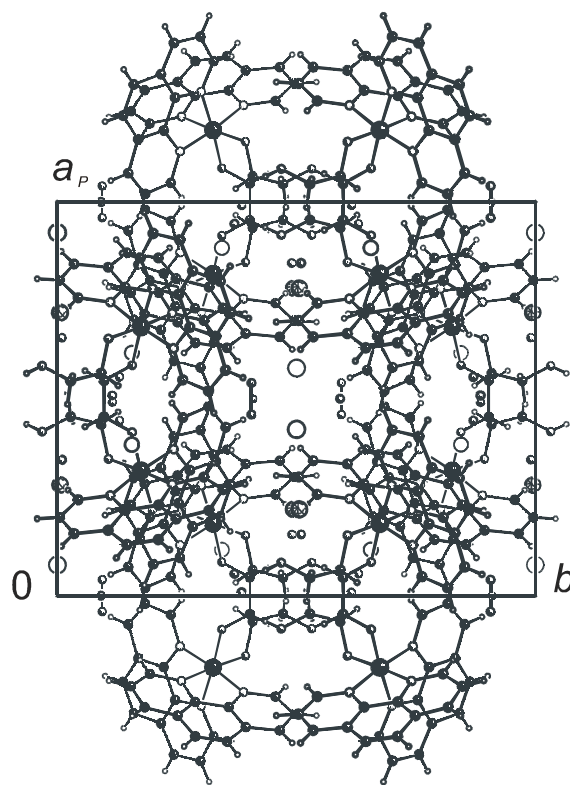
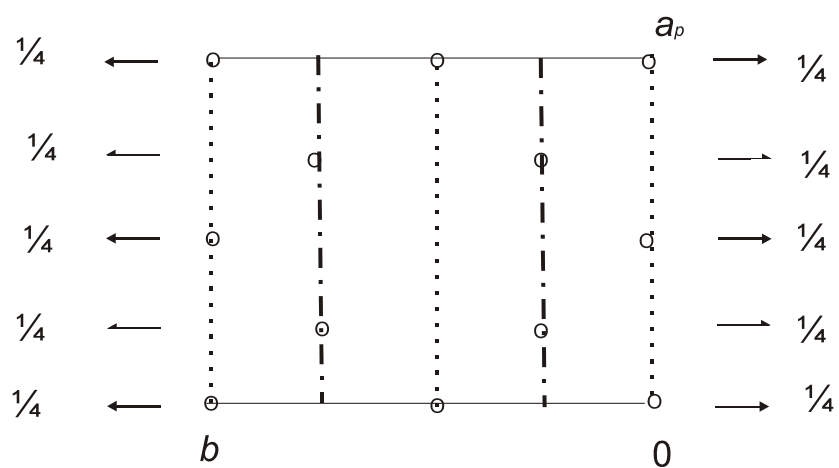


Abbildung 6.2. 8: Die Kristallstruktur von **8** in der Raumgruppe $C 2/c$. Projektion entlang $[0 0 1]$. Atome in Kugeldarstellung: Cobalt (schwarz groß), Iod/Chlor (weiß groß), Natrium (Gitter groß) Kohlenstoff (dunkelgrau mittel), Sauerstoff (grau mittel), Stickstoff (hellgrau mittel, Füllung), Wasserstoff (weiß klein)

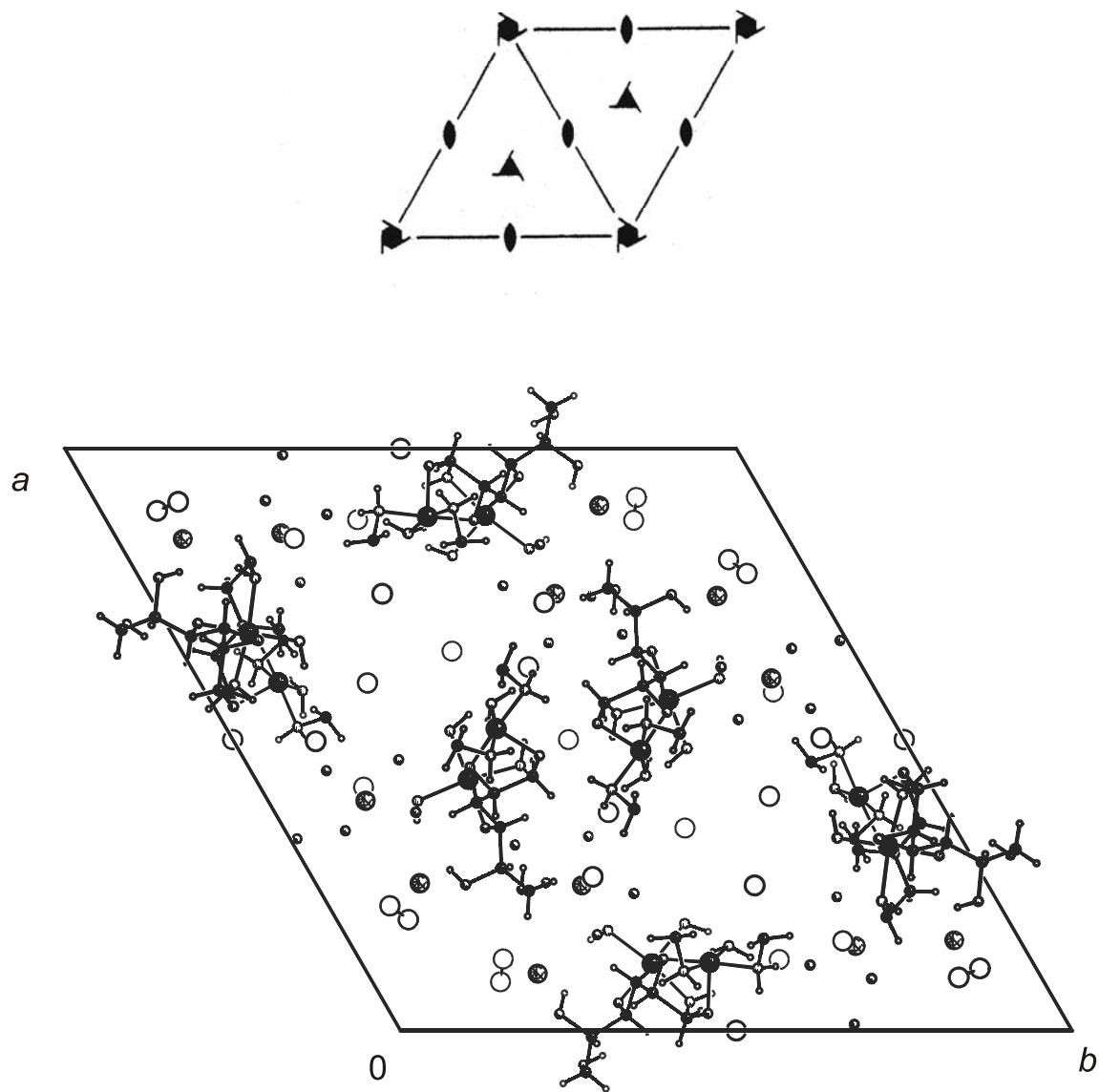


Abbildung 6.2. 9: Die Kristallstruktur von 9 in der Raumgruppe $P 6_2$. Projektion entlang $[0 0 1]$. Atome in Kugeldarstellung: Cobalt (schwarz groß), Iod (weiß groß), Natrium (Gitter groß) Kohlenstoff (dunkelgrau mittel), Sauerstoff (grau mittel), Stickstoff (hellgrau mittel, Füllung), Wasserstoff (weiß klein)

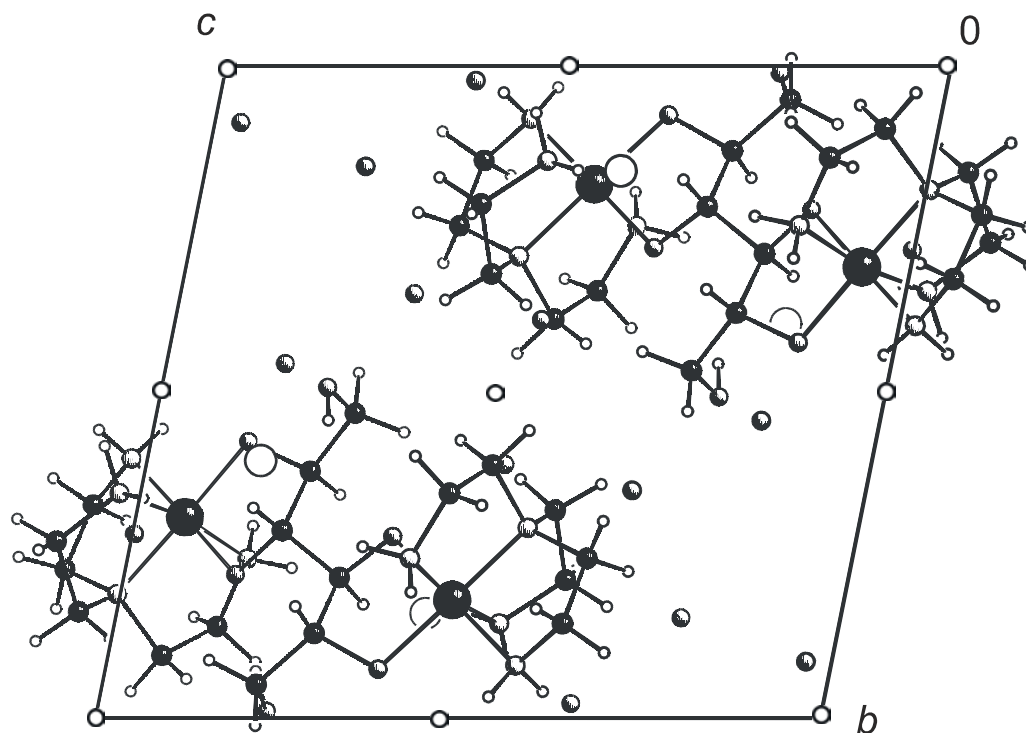


Abbildung 6.2. 10: Die Kristallstruktur von **10** in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Projektion entlang $[1\ 0\ 0]$. Atome in Kugeldarstellung: Cobalt (schwarz groß), Chlor (weiß groß), Kohlenstoff (dunkelgrau mittel), Sauerstoff (grau mittel), Stickstoff (hellgrau mittel, Füllung), Wasserstoff (weiß klein)

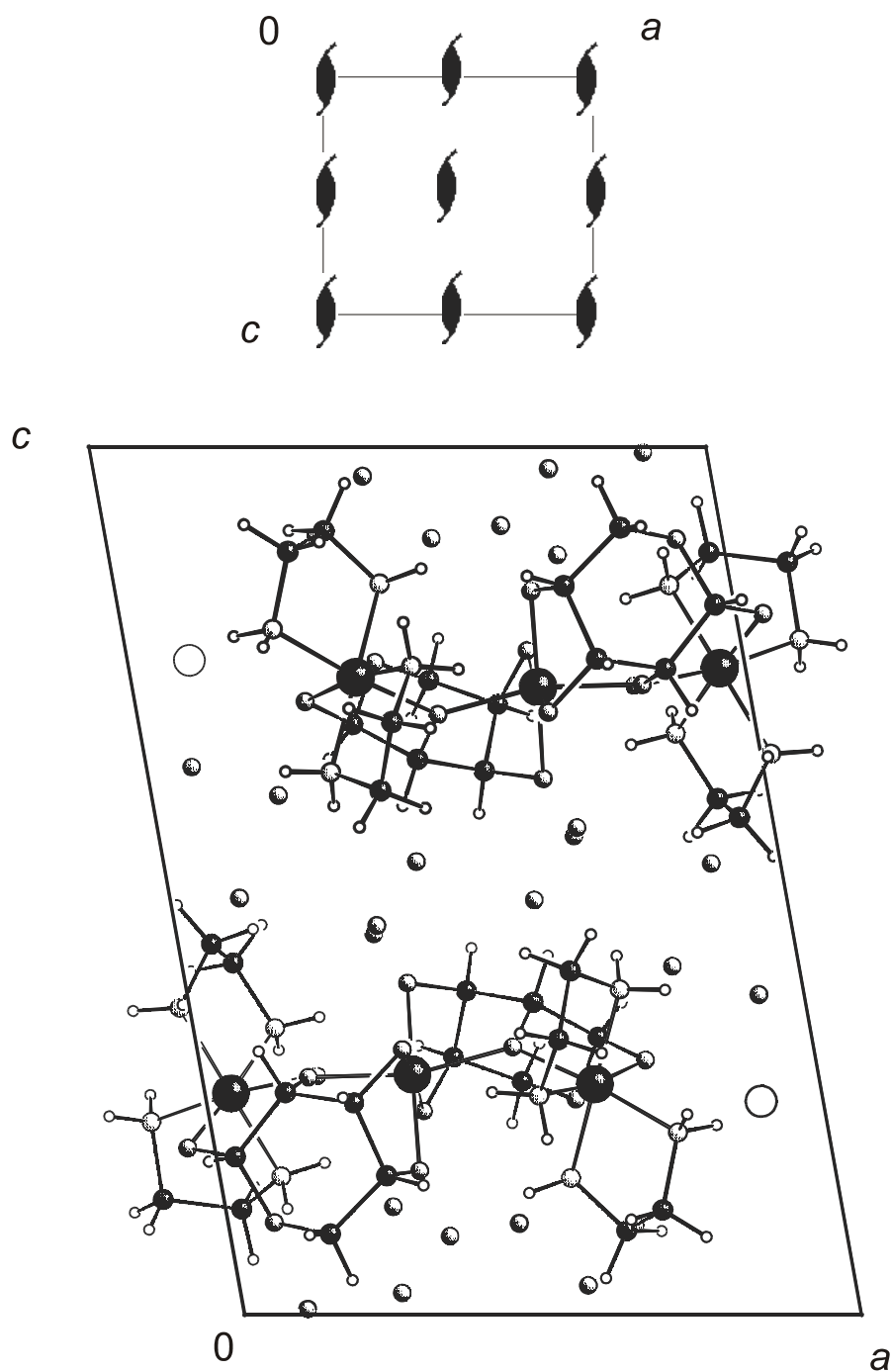


Abbildung 6.2. 11: Die Kristallstruktur von **11** in der Raumgruppe $P2_1$. Projektion entlang $[0 1 0]$. Atome in Kugeldarstellung: Cobalt (schwarz groß), Chlor (weiß groß), Kohlenstoff (dunkelgrau mittel), Sauerstoff (grau mittel), Stickstoff (hellgrau mittel, Füllung), Wasserstoff (weiß klein)

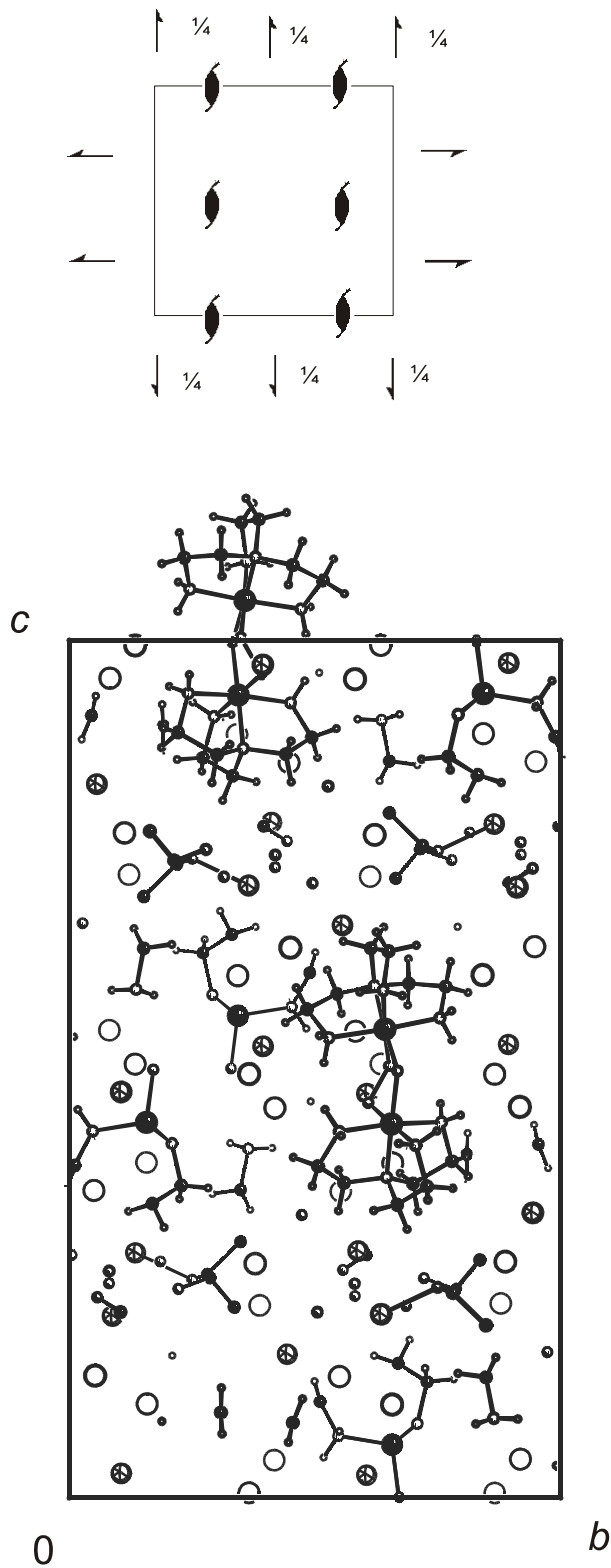


Abbildung 6.2. 12: Die Kristallstruktur von 12 in der Raumgruppe $P 2_12_12_1$. Projektion entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome in Kugeldarstellung: Cobalt (schwarz groß), Iod (weiß groß), Natrium (Gitter groß) Kohlenstoff (dunkelgrau mittel), Sauerstoff (grau mittel), Stickstoff (hellgrau mittel, Füllung), Wasserstoff (weiß klein)

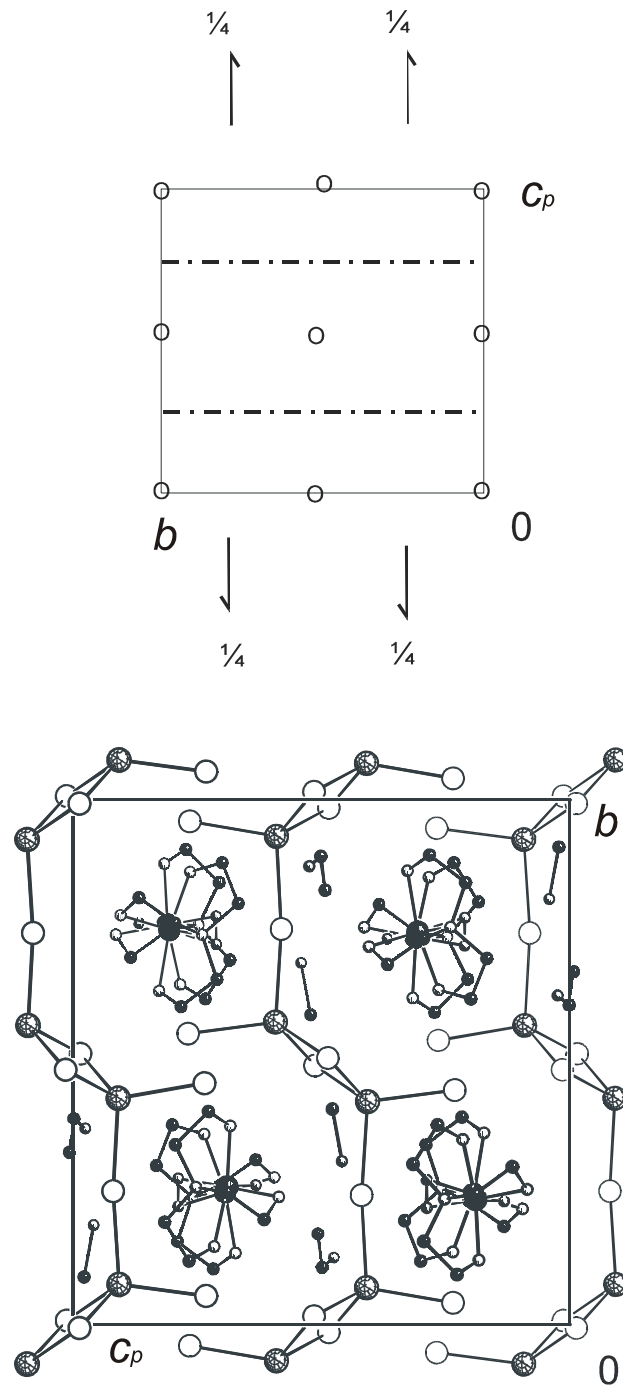


Abbildung 6.2. 13: Die Kristallstruktur von **13** in der Raumgruppe $P2_1/n$. Projektion entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome in Kugeldarstellung: Cobalt (schwarz groß), Iod (weiß groß), Silber (Gitter groß) Kohlenstoff (dunkelgrau mittel), Sauerstoff (grau mittel), Stickstoff (hellgrau mittel, Füllung)

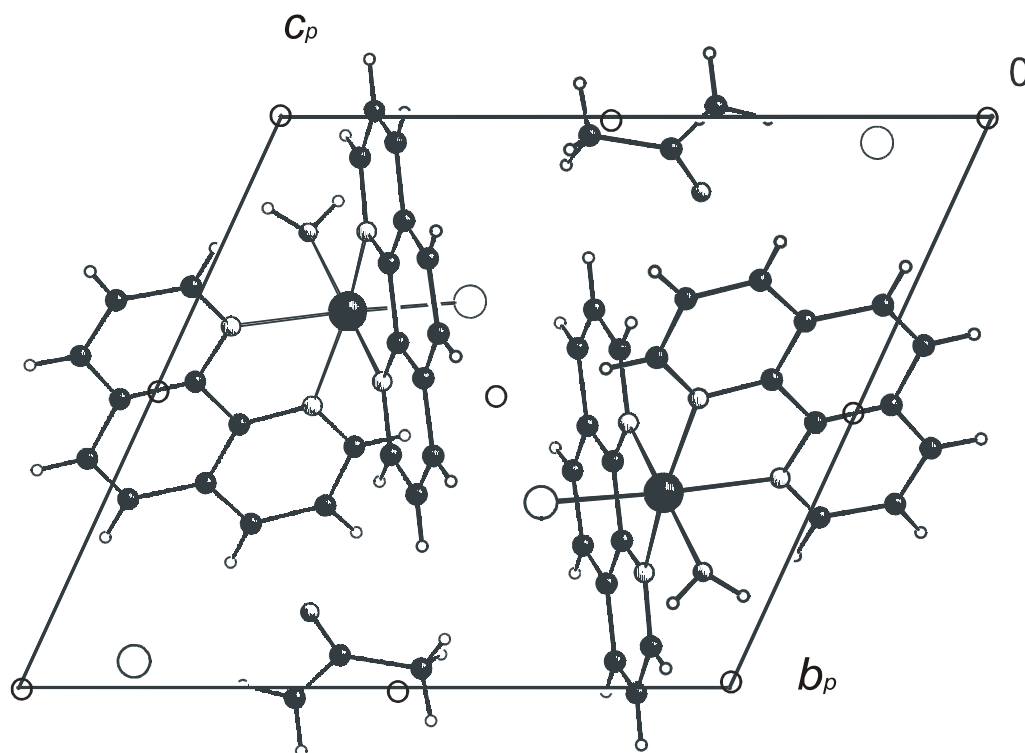


Abbildung 6.2. 14: Die Kristallstruktur von **14** in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Projektion entlang $[1\ 0\ 0]$. Atome in Kugeldarstellung: Cobalt (schwarz groß), Chlor (weiß groß), Kohlenstoff (dunkelgrau mittel), Sauerstoff (grau mittel), Stickstoff (hellgrau mittel, Füllung), Wasserstoff (weiß klein)

7 Literaturverzeichnis

- [1] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101.Auflage, **1995**, 1548–1549
- [2] A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, *Prinzipien der Biochemie*, 2.Auflage, Spektrum **1994**, 573–575
- [3] K. Folkers, *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 747–755: Perspectives from research on vitamins and hormones
- [4] K. Bernhauer, O. Müller, F. Wagner, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1145–1156
- [5] G. N. Schrauzer, E. Deutsch, R. J. Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2441–2442
- [6] G. N. Schrauzer, *Angew. Chem.* **1976**, *2*, 465–474
- [7] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, **1991**, S. 41–42
- [8] P. J. Toscano, L. G. Marzilli, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *31*, 105–204
- [9] A. Lavie, K. N. Allen, G. A. Petsko, D. Ringe, *Biochemistry* **1994**, *33*, 5469–5480
- [10] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie* **1994**, 415–416
- [11] H. L. Carell, B. H. Rubins, T. J. Hurley, *J. Biol. Chem.* **1984**, *259*, 3230–3236
- [12] A. Lavie, K. N. Allen, G. A. Petsko, D. Ringe, *Biochemistry* **1994**, *33*, 5469–5480
- [13] M. Whitlow, A. J. Howard, B. C. Fincel, T. L. Poulos, *Proteins: Struct. Funct. Genet.*, **1991**, *9*, 153–157
- [14] I. P. Korndörfer, W.-D. Fessner, B.W. Matthews, *J.Mol. Biol.* **2000**, *300*, 917–933
- [15] J. Lehmann, *Kohlenhydrate*, **1996**, 69
- [16] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101.Auflage, **1995**, 1557–1561
- [17] R. G. Wilkins, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 408–416
- [18] R. G. Kidd, F. J. Goodfellow, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, New York **1978**, 225–244
- [19] R. Freeman, G. R. Murray, R. E. Richards, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*, **1957**, *242*, 455–466
- [20] N. Juranic, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1093–1095
- [21] N. Juranic, *J. Phys. Chem.* **1981**, *74*, 3690–3693
- [22] R. Bramley, M. Brorson, A. M. Sargeson, C. E. Schäffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2780–2787
- [23] B. Gyurcsik, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 81–149
- [24] B. Ernst, G. W. Hart, P. Sinay, *Carbohydrates in Chemistry and Biology*, Wiley VCH, Vol. 1–2, **2000**
- [25] S. Vancheesan, J. Rajaram, J. C. Kuriacose, *J. Mol. Catal.* **1993**, *81*, 185–194
- [26] a) J. Burger, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 75–79; b) J. Burger, Diplomarbeit 1994, Universität Karlsruhe (TH)
- [27] T. Tanase, T. Onaka, M. Nakagoshi, I. Kinoshita, K. Shibita, M. Doe, J. Fujii, Y. Junko, S. Yano, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3150–3159

- [28] T. Tanase, M. Nakagoshi, A. Teratani, M. Kato, Y. Yamamoto, S. Yano, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5–6
- [29] S. Yano, M. Nakagoshi, A. Teratani, M. Kato, T. Onaka, M. Iida, T. Tanase, Y. Yamamoto, H. Uekusa, Y. Ohashi, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4187–4194
- [30] A. Blasko, C. A. Bunton, E. Moraga, S. Bunel, C. Ibarra, *Carbohydr. Res.* **1995**, *278*, 315–328
- [31] E. Moraga, S. Bunel, C. Ibarra, A. C. Bunton, *Carbohydr. Res.* **1995**, *278*, 1–15
- [32] J. M. Harrowfield, M. Mocerino, B. W. Skelton, W. Wei, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 783–797
- [33] A. G. Lappin, K. J. Haller, R. M. L. Warren, A. Tatehata, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4498–4504
- [34] S. Utsuno, Y. Yoshikawa, A. Tatehata, H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1814–1817
- [35] Persönliche Mitteilung, Dr. Karaghiosoff
- [36] S. C. F. Au-Yeung, D. R. Eaton, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 2431–2441
- [37] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 1354–1358
- [38] C. A. Mc Auliffe, R. G. Pritchard, M. R. Bermejo, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1992**, *48*, 1841–1842
- [39] E. C. Niederhoffer, A. E. Martell, P. Rudolf, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3734–3741
- [40] B. C. Guild, T. Hayden, T. F. Brennan, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, *9*, 371–376
- [41] L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, *Polyhedron*, **1989**, *8*, 1571–1573
- [42] T. Kunte, Diplomarbeit **1999**, Universität München (LMU)
- [43] G. Kettenbach, Dissertation **1997**, Universität Karlsruhe (TH)
- [44] J. Burger, Dissertation **1996**, Universität Karlsruhe (TH)
- [45] T. Ishi-i, K. Nakashima, S. Shinkai, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 8679–8686
- [46] A. K. Jensen, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1–5
- [47] J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 359–360
- [48] S. Bunel, C. Ibarra, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1537–1542
- [49] C. F. G. C. Geraldes, M. M. C. A. Castro, M. E. Saraiva, *J. Coord. Chem.* **1988**, *17*, 205–219
- [50] K. Ishida, S. Nonoyama, T. Hirano, S. Yano, M. Hidai, S. Yoshikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1599–1604
- [51] R. U. Lemieux, J. D. Stevens, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 249–62
- [52] H. Tajmir-Riahi, *Carbohydr. Res.* **1984**, *127*, 1–8
- [53] R. van den Berg, J. A. Peters, H. Van Bekkum, *Carbohydr. Res.* **1994**, *253*, 1–12
- [54] S. Bunel, C. Ibarra, V. Calvo, E. Moraga, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2023–2028
- [55] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951
- [56] K. Ishida, S. Yano, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3552–3554
- [57] J. Lehmann, *Kohlenhydrate*, 2. Auflage, 69–70
- [58] M. Handwerk, Diplomarbeit **2000**, Universität München (LMU)
- [59] W. J. Cook, C. E. Bugg, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6442–6446
- [60] R. P. Bandwar, C. P. Rao, *Carbohydr. Res.* **1996**, *287*, 157–168

- [61] M. J. King-Morris, A. S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3501–3508
- [62] K. Bock, C Federsen, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1983**, *41*, 27–66
- [63] M. Hoyer, H. Hartl, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 308–312
- [64] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Anorganische Chemie*, 841
- [65] M. Zehnder, H. Mäcke, S. Fallab, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 2306–2312
- [66] U. Thewalt, G. Struckmeier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 163–170
- [67] S. Fallab, M. Zehnder, U. Thewalt, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1491–1498
- [68] M. Kikkikawa, Y. Sasaki, S. Kawata, Y. Hatakeeyma, F. B. Ueno, K. Saito, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4096–4100
- [69] D. Marinov, Dissertation **2001**, Universität München (LMU)
- [70] P. Klüfers, O. Labisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1441–1445
- [71] Y. Bao-Hui, C. Xiao-Ming, Z. Tian-Xian, J. Liang-Nian, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 2185–2191
- [72] H. Okazaki, Y. Kushi, H. Yonomeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4183–4189
- [73] T. Kunte, Dissertation 2002, Universität München (LMU)
- [74] W. C. Fernelius, *Inorg. Synth.* **1946**, *2*, 222–225
- [75] A. V. Russ., *J. Inorg. Chem.*, **1961**, *6*, 157–161
- [76] D. A. Buckingham, J. D. Edwards, G. M. McLaughlin, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2770–2778
- [77] NUTS “NMR Data Processing Program“ Version 5.097, **1995**
- [78] Delta NMR Processing and Control Software, JEOL USA, **1990 bis 2000**
- [79] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 “A program for the solution of Crystal Structures from Diffraction Data“, Universität Göttingen **1997**
- [80] A. Altomare, M.C.Burla, M. Gamalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moltiterni, G. Polidari, R. Spagna: SIR97, a new tool for crystal structure determination and refinement; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119
- [81] G. M. Sheldrick, SHELXL-97: “A Program for Crystal Structure Determination“, Universität Göttingen, **1997**
- [82] L. J. Farugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1997**, *30*, 565
- [83] E. Keller, SCHAKAL 99, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg **1999**

Danksagung

Herrn Professor Dr. P. Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung mit dem nötigen gewährten wissenschaftlichen Freiraum, für viele wertvolle Anregungen und Gespräche und die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Großer Dank an Herrn Dr. priv. Doz. K. Karaghiosoff für die wissenschaftliche Betreuung bei der Auswertung von NMR-Spektren und an P. Mayer für die Messung zahlreicher Routine-NMR-Spektren.

Dr. P. Mayer, Dr. H. Piotrowski, S. Herdin, G. Kramer und M. Vogt danke ich für gemessene Kristallstrukturen und für die geduldige Beantwortung vieler Fragen.

Allen anderen Mitarbeiter der Analytik danke ich für das Messen von Proben.

Frau Christine Neumann danke ich für das sofortige und unkomplizierte Erledigen aller Kleinigkeiten des Laboralltags.

Frau Singer-Schülmers danke ich für das Erledigen von vielen organisatorischen Problemen und für die zahlreiche Mittagessen.

M. Bootz danke ich für das Erledigen aller Computerprobleme und das ewige Anstiften zum Kuchenbacken.

T. Hoffmann danke ich für das Näherbringen der scharfen asiatischen Küche und den Genuss von rohen Brokkoli.

M. Freytag danke ich für die langen und aufschlussreichen Freitag-Nachmittag Diskussionen und die trockene Ski-Übungen.

Meinen Laborkolleginnen Y. Arendt und D. Marinov danke ich für die anregende Diskussionen, die hervorragende Arbeitsatmosphäre, die Schulter zum Heulen und die aufmunternden Worten. R. Betz danke ich für seine Hilfsbereitschaft und das Aushärten des Geruchssinnes.

M. Heinrich danke ich für seine Hilfsbereitschaft und das beinahe Ertrinken in der Ägais.

Meinen Praktikanten S. Germann und R. Strasser danke ich für ihren unermüdlichen Einsatz bzgl. der Kristallisation des Ribose-Komplexes.

Alle Mitarbeitern des AK Klüfers danke ich für die stets hilfsbereite und heitere Atmosphäre.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Evgenia Önem-Siakou
Geburtstag: 27.11.1977
Geburtsort: Filiates-Thesprotias (Griechenland)
Eltern: Laofilos Siakos
Friederiki Siakou, geb. Koufali

Schulbildung:

Sept. 1983 – Juli 1988 Besuch der ersten fünf Klassen der Grundschule in Keratea-Attikis (Griechenland)
Sept. 1988 – Juli 1989 Besuch der sechsten Klasse der griechischen Grundschule in München
Sept. 1989 – Juli 1992 Griechisches Gymnasium in München und Augsburg
Sept. 1992 – Mai 1995 Griechisches Lyzeum in Augsburg
Sept. 1995 Abiturprüfung in Griechenland

Hochschulstudium:

Nov. 1995 – Sept. 2000 Diplom-Chemie Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Nov. 1997 Diplom-Vorprüfung
Jan. 2000 Diplom-Hauptprüfung
März 2000 – Sept. 2000 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie unter Anleitung von Professor Dr. Küfers
Nov. 2000 Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation