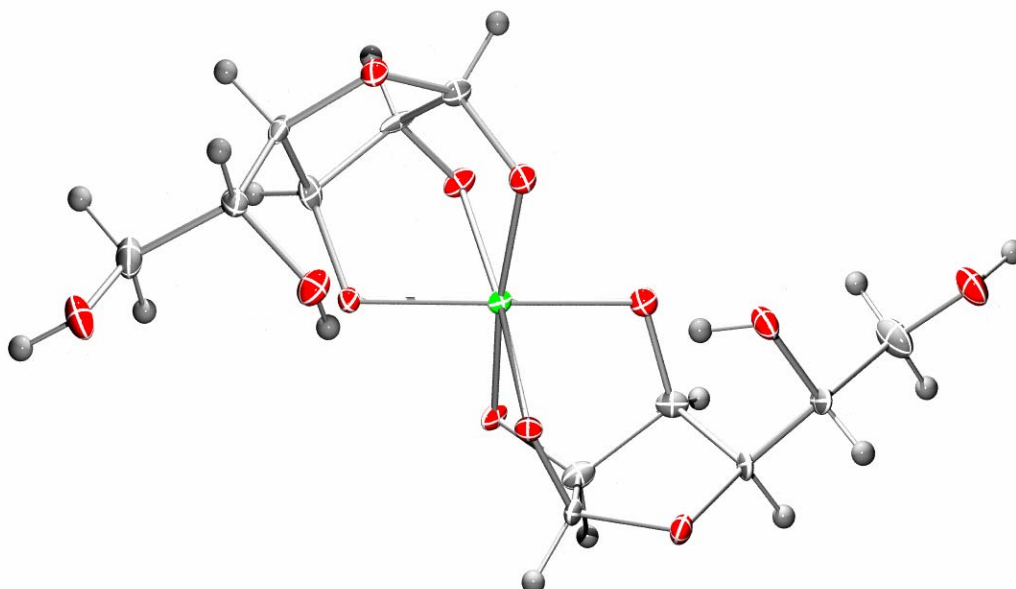


# Homo- und heteroleptische Chrom(III)-Polyolato-Komplexe

röntgenstrukturanalytische  
und  
CD-spektroskopische  
Untersuchungen



Dissertation  
von  
Thomas Hoffmann  
2005

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

# Homo- und heteroleptische Chrom(III)-Polyolato-Komplexe

Röntgenstrukturanalytische  
und  
CD-spektroskopische  
Untersuchungen

von  
Diplom-Chemiker  
Thomas Hoffmann  
aus Dingolfing

**2005**

Erklärung:

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 19.07.2005



.....

Dissertation eingereicht am

19.07.2005

1. Gutachter:

Prof. Dr. P. Klüfers

2. Gutachter:

Prof. Dr. I.-P. Lorenz

Mündliche Prüfung am

09.09.2005

*Eigentlich weiß man nur, wenn man wenig weiß.  
Mit dem Wissen wächst der Zweifel.*

*Johann Wolfgang von Goethe*

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2001 bis September 2005 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Komplexchemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ERGEBNISSE</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Deprotonierte Mannose als Ligand in homoleptischen ein- und zweikernigen Chromaten(III)</b> .....	<b>3</b>
2.1.1	Die Kristallstruktur von $\text{Na}_3[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2] \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>1</b> ) .....	4
2.1.2	Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>2</b> ) .....	5
2.1.3	Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Al}_{1,76}\text{Cr}_{0,24}(\beta\text{-D-ManfH}_5)_2] \cdot \text{EtOH} \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>3</b> ) .....	6
2.1.4	Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{rac-}\beta\text{-ManfH}_5)_2] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>4</b> ) .....	7
2.1.5	CD-spektroskopische Untersuchungen an Chrom(III)-Komplexen mit deprotoniertem D-Mannose-Liganden .....	8
<b>2.2</b>	<b>Mehrfach deprotonierte Sorbitol-Liganden in einem homoleptischen zweikernigen Chromat(III)</b> ...	<b>9</b>
2.2.1	Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb2,3H}_2)(\text{D-Sorb2,3,4,6H}_4)_2] \cdot 15,21 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>5</b> ) .....	9
2.2.2	CD- und UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen an $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb2,3H}_2)(\text{D-Sorb2,3,4,6H}_4)_2] \cdot 15,21 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>5</b> ) .....	10
2.2.3	Magnetische Messung an $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb2,3H}_2)(\text{D-Sorb2,3,4,6H}_4)_2] \cdot 15,21 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>5</b> ) .....	13
<b>2.3</b>	<b>Vollständig deprotonierte Xylarsäure als Ligand in ein- und zweikernigen Chromaten(III)</b> .....	<b>14</b>
2.3.1	Die Kristallstruktur von $\text{Li}_7[\text{Cr}(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>6</b> ) .....	14
2.3.2	Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>7</b> ) .....	15
2.3.3	UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen an Chrom(III)-Komplexen mit deprotonierter Xylarsäure als Ligand .....	17
<b>2.4</b>	<b>Die Kristallstrukturen von <math>\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 29,8(4) \text{ H}_2\text{O}</math> (<b>8</b>) und <math>\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 14,5(1) \text{ H}_2\text{O}</math> (<b>9</b>)</b> .....	<b>19</b>
<b>2.5</b>	<b>Die Kristallstruktur von <math>\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{cis-Ins1,3,5H}_3)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}</math> (<b>10</b>)</b> .....	<b>22</b>
<b>2.6</b>	<b>CD-spektroskopische Untersuchungen an Polyolato-chromaten(III) mit deprotoniertem Me-<math>\alpha</math>-D-mannopyranosid-Liganden</b> .....	<b>24</b>
<b>2.7</b>	<b>CD-spektroskopische Untersuchungen an Polyolato-chromaten(III) mit deprotoniertem D-Threitol-Liganden</b> .....	<b>25</b>
<b>2.8</b>	<b>Umsetzungen von Chrom(III)-Komplexen mit weiteren Polyolen ohne Hilfsligand</b> .....	<b>30</b>
<b>2.9</b>	<b>Heteroleptische Chrom(III)-Komplexe mit tren als Hilfsligand</b> .....	<b>32</b>
2.9.1	Die Kristallstruktur von $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{L-Arg})]\text{Cl}_3 \cdot 2,25 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>11</b> ) .....	32
2.9.2	CD- und UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen an $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{L-Arg})]\text{Cl}_3 \cdot 2,25 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>11</b> ) .....	33
2.9.3	Die Kristallstruktur von $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{AnErytH}_2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>12</b> ) .....	34
2.9.4	Die Kristallstruktur von $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{OH})_2][\text{BPh}_3(\text{OH})] \cdot 6,5(1) \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>13</b> ) .....	35
2.9.5	Umsetzungen von $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit weiteren Polyolen .....	36
<b>3</b>	<b>DISKUSSION</b> .....	<b>38</b>
3.1	Homoleptische Polyolato-Chrom(III)-Verbindungen .....	38
3.2	Heteroleptische Polyolato-Chrom(III)-Verbindungen .....	40
3.3	Magnetmessungen an Kristallen von $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb2,3H}_2)(\text{D-Sorb2,3,4,6H}_4)_2] \cdot 15,21 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>5</b> ) ....	40
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>42</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>44</b>
<b>5.1</b>	<b>Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik</b> .....	<b>44</b>
<b>5.2</b>	<b>Verwendete Geräte</b> .....	<b>44</b>

---

<b>5.3</b>	<b>Ausgangssubstanzen, Lösemittel, Reagenzien.....</b>	<b>45</b>
<b>5.4</b>	<b>Darstellung von Ausgangsstoffen .....</b>	<b>46</b>
5.4.1	Darstellung von $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .....	46
<b>5.5</b>	<b>Arbeitsvorschriften und Versuchsbeschreibungen.....</b>	<b>46</b>
5.5.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}_3[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>1</b> ) .....	46
5.5.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}_4[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>2</b> ) .....	46
5.5.3	Versuchsbeschreibung zur Darstellung von $\text{Na}_4[\text{Al}_{1,76}\text{Cr}_{0,24}(\beta\text{-D-ManfH}_5)_2] \cdot \text{EtOH} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>3</b> ) ....	47
5.5.4	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{rac-}\beta\text{-ManfH}_5)_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>4</b> ) .....	47
5.5.5	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Lösungen mit $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb2,3H}_2)(\text{D-Sorb2,3,4,6H}_4)_2]$ ....	47
5.5.6	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Li}_7[\text{Cr}(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>6</b> ) .....	48
5.5.7	Versuchsbeschreibung zur Darstellung von $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>7</b> ) .....	48
5.5.8	Versuchsbeschreibung zur Darstellung von $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{EtOH} \cdot 29,8(4) \text{H}_2\text{O}$ ( <b>8</b> ) .....	48
5.5.9	Versuchsbeschreibung zur Darstellung von $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{EtOH} \cdot 14,5(1) \text{H}_2\text{O}$ ( <b>9</b> ) .....	49
5.5.10	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{cis-Ins1,3,5H}_3)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>10</b> ) .....	49
5.5.11	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{L-Arg})]\text{Cl}_3 \cdot 2,25 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>11</b> ) .....	49
5.5.12	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{AnErytH}_2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>12</b> ) .....	49
5.5.13	Versuchsbeschreibung zur Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit D-Glucosaminsäure .....	50
5.5.14	Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Natrium-D-gluconat .....	50
5.5.15	Allgemeine Versuchsbeschreibung zur Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Polyolen.....	50
<b>5.6</b>	<b>Kristallstrukturbestimmungen.....</b>	<b>51</b>
<b>5.7</b>	<b>CD-Spektroskopie.....</b>	<b>52</b>
<b>6</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>54</b>
<b>6.1</b>	<b>Angaben zu den Strukturbestimmungen.....</b>	<b>54</b>
<b>6.2</b>	<b>Angaben zu den Kristallstrukturen .....</b>	<b>61</b>
<b>6.3</b>	<b>Abbildungen der Kristallstrukturen.....</b>	<b>64</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>77</b>

## Verbindungsverzeichnis

- 1  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
- 2  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
- 3  $\text{Na}_4[\text{Al}_{1.76}\text{Cr}_{0.24}(\beta\text{-D-ManfH}_5)_2] \cdot \text{EtOH} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$
- 4  $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{rac-}\beta\text{-ManfH}_5)_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
- 5  $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb2,3H}_2)(\text{D-Sorb2,3,4,6H}_4)_2] \cdot 15.21 \text{H}_2\text{O}$
- 6  $\text{Li}_7[\text{Cr}(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$
- 7  $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$
- 8  $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{EtOH} \cdot 29.8(4) \text{H}_2\text{O}$
- 9  $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{EtOH} \cdot 14.5(1) \text{H}_2\text{O}$
- 10  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{cis-Ins1,3,5H}_3)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 11  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{L-Arg})]\text{Cl}_3 \cdot 2.25 \text{H}_2\text{O}$
- 12  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{AnErytH}_2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- 13  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{OH})_2][\text{BPh}_3(\text{OH})] \cdot 6.5(1) \text{H}_2\text{O}$

## Abkürzungen:

A	Absorption
AnEryt	Anhydroerythritol
Arg	Arginin
$\alpha\text{-CD}$	$\alpha$ -Cyclodextrin
CD	Circular-Dichroismus
CT	Charge Transfer
<i>d</i>	Abstand
DMSO	Dimethylsulfoxid
$\varepsilon$	molarer Extinktionskoeffizient
EA	Elementaranalyse
Et	Ethyl
Ins	Inositol
Man	Mannose
Mann	Mannitol
mdeg	Milligrad
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
Sorb	Sorbitol (Glucitol)
Thre	Threitol
tren	Tris(2-aminoethyl)amin
Xyl1,5A <sub>2</sub>	Xylarsäure
Xylt	Xylitol





# 1 Einleitung

Ende der 50-er Jahre des vergangenen Jahrhunderts entdeckten *Schwarz* und *Mertz* die Essentialität von dreiwertigem Chrom bei Versuchen an Ratten, in deren Nahrung dieses Spurenelement fehlte.<sup>[1]</sup> In Abwesenheit von Chrom(III)-Verbindungen verringerte sich bei den Ratten die Fähigkeit, Glukose effektiv aus dem Blutplasma zu entfernen. Durch chromhaltige Nahrung oder durch Zusatz von anorganischen Chrom(III)-Salzen konnte dieser Effekt wieder rückgängig gemacht werden. 1995 wurde von *Anderson*<sup>[2]</sup> der Beweis erbracht, dass Chrom(III)-Verbindungen auch für den menschlichen Organismus eine essentielle Rolle spielen. Parenteral ernährte Patienten entwickelten diabetische Symptome (Typ-2-Diabetes), die Insulin-unabhängig waren und durch Zusatz von Chrom(III)-Verbindungen wieder verschwanden. Mit Chromodulin (früher: *low-molecular-weight Cr-binding substance*) wurde ein natürlich vorkommendes Biomolekül entdeckt, das dreiwertiges Chrom bindet. Bei diesem Molekül handelt es sich um ein Oligopeptid, das sich aus den Aminosäuren Glycin, Cystein, Asparaginsäure und Glutaminsäure zusammensetzt. Es bindet vier Äquivalente Chrom(III) und weist *in vitro*-Aktivität auf.<sup>[3]</sup> So ist es z.B. in der Lage, die Tyrosinkinase-Aktivität von Insulin-Rezeptoren zu aktivieren.<sup>[4]</sup> Nahezu der gleiche Effekt konnte auch mit dem dreikernigen Komplexkation  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CET})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  erzielt werden, wohingegen andere Chrom(III)-Komplexe keinen Effekt zeigten oder die Tyrosinkinase-Aktivität inhibierten.<sup>[5]</sup> Während die Toxizität von Chrom(VI)-Verbindungen gut charakterisiert ist,<sup>[6]</sup> sind die molekularen Wirkungsmechanismen von Chrom(III)-Komplexen in biologischen Systemen noch nicht ausreichend verstanden.<sup>[7]</sup> Auch der Transport von dreiwertigem Chrom im menschlichen Organismus ist noch nicht hinreichend aufgeklärt. Aus *in vitro*-Versuchen<sup>[8]</sup> wurde geschlossen, dass das Transportprotein Transferrin hauptsächlich daran beteiligt sein soll, was aber *in vivo* bisher noch nicht bestätigt werden konnte. Darüber, ob und in welcher Form Kohlenhydrat-Komplexe des Elements Chrom eine biochemische Rolle spielen, ist in der Literatur bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nichts berichtet worden. Auch sonst ist nur sehr wenig über die Chemie des dreiwertigen Chroms im Zusammenhang mit Kohlenhydraten bekannt. Es existieren einige wenige Arbeiten, in denen über Chrom(III)-Verbindungen mit reduzierenden Zuckern berichtet wird. Bis auf eine einzige Ausnahme ist es auch noch nicht gelungen, diese Verbindungen in kristalliner Form zu isolieren. So wurde beispielsweise beschrieben, dass diverse Mono- bzw. Disaccharide Kaliumchromat reduzieren. Im Überschuss eingesetzt, komplexieren sie so die reduzierte, dreiwertige Form des Chroms.<sup>[9]</sup> CD-spektroskopisch lassen sich entsprechende Signale nachweisen, ob es sich dabei jedoch um die komplexierten Liganden oder aber um reduzierende Zucker bzw. Zuckersäuren handelt, ist nicht bekannt. 1986 konnten *Smith et al.*<sup>[10]</sup> Die Existenz von Chrom(III)-Kohlenhydrat-Komplexen anhand von UV/VIS- und CD-spektroskopischen Untersuchungen nachweisen. Die Autoren nahmen an, dass in diesen Komplexen zweizählige Chelatliganden vorliegen, der Beweis durch entsprechende Röntgenkristallstrukturanalysen steht jedoch noch aus. *Klüfers* und Mitarbeitern<sup>[25]</sup> gelang es 1995 erstmals anhand der Verbindung  $\text{Ba}_2[\text{Cr}_2(\beta\text{-D-ManfH}_5)_2] \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$  einen Kohlenhydrat-Chrom(III)-Komplex zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Zudem wurden im selben Arbeitskreis die Strukturen von Chrom(III)-Komplexen mit den Polyolen Xylitol<sup>[22]</sup>, D-Arabitol<sup>[11]</sup>, D-Threitol<sup>[24]</sup>, D-Mannitol<sup>[24]</sup> und D-

Mannuronsäure<sup>[12]</sup> kristallstrukturanalytisch aufgeklärt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die Erkenntnis gewonnen, dass sich die Nuklearität (Anzahl der Metallatome pro Komplex) der gebildeten Polyolato-Chrom(III)-Verbindungen einfach auf die Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen zurückführen lässt.

Als amphoterer Hydroxid löst sich  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  in alkalischer Lösung unter Bildung des Komplexes  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Wegen der hohen Stabilität des Hexahydroxochromats(III) ist seine Bildung daher bei hohen pH-Werten immer als ernstzunehmende Konkurrenzreaktion bei der Synthese von Polyolato-Chrom(III)-Verbindungen zu berücksichtigen. Das Verhalten von wässrigen Chrom(III)-Salzlösungen bei niedrigen pH-Werten ist eingehend untersucht worden. In Abhängigkeit von der Metallionen-Konzentration und dem pH-Wert liegen dabei in Lösung zahlreiche polynukleare Hydroxokomplexe vor.<sup>[13]</sup> Über das Verhalten von dreiwertigem Chrom in alkalischen Lösungen ist hingegen recht wenig bekannt. Strukturchemische Untersuchungen beschränken sich auf Untersuchungen von kristallinen Salzen, bei denen je nach Versuchsbedingungen die Zusammensetzung leicht variiert und es sich in allen Fällen um einkernige Hydroxochromat-Spezies handelt.<sup>[14,15]</sup>

D-Sorbitol hat sich als ein Ligand erwiesen, der sich in der oben beschriebenen Konkurrenz-Situation sehr gut behaupten kann. So kann in der vorliegenden Arbeit erstmals über die Struktur einer kristallinen Verbindung von D-Sorbitol mit einem dreiwertigen Übergangsmetall berichtet werden. Seit einiger Zeit wird immer wieder über eine Verbindung aus Eisen(III)-Ionen und D-Sorbitol in wässrig-alkalischer Lösung berichtet, wobei ein mehrkerniger Komplex diskutiert wird. Die Struktur konnte aber bisher noch nicht aufgeklärt werden.<sup>[16,17]</sup> Strukturell gesichert in diesem Zusammenhang ist bislang nur die Struktur eines sechzehnkernigen Polyolatometallats aus Kupfer(II)-Ionen und mehrfach deprotoniertem D-Sorbitol.<sup>[18]</sup>

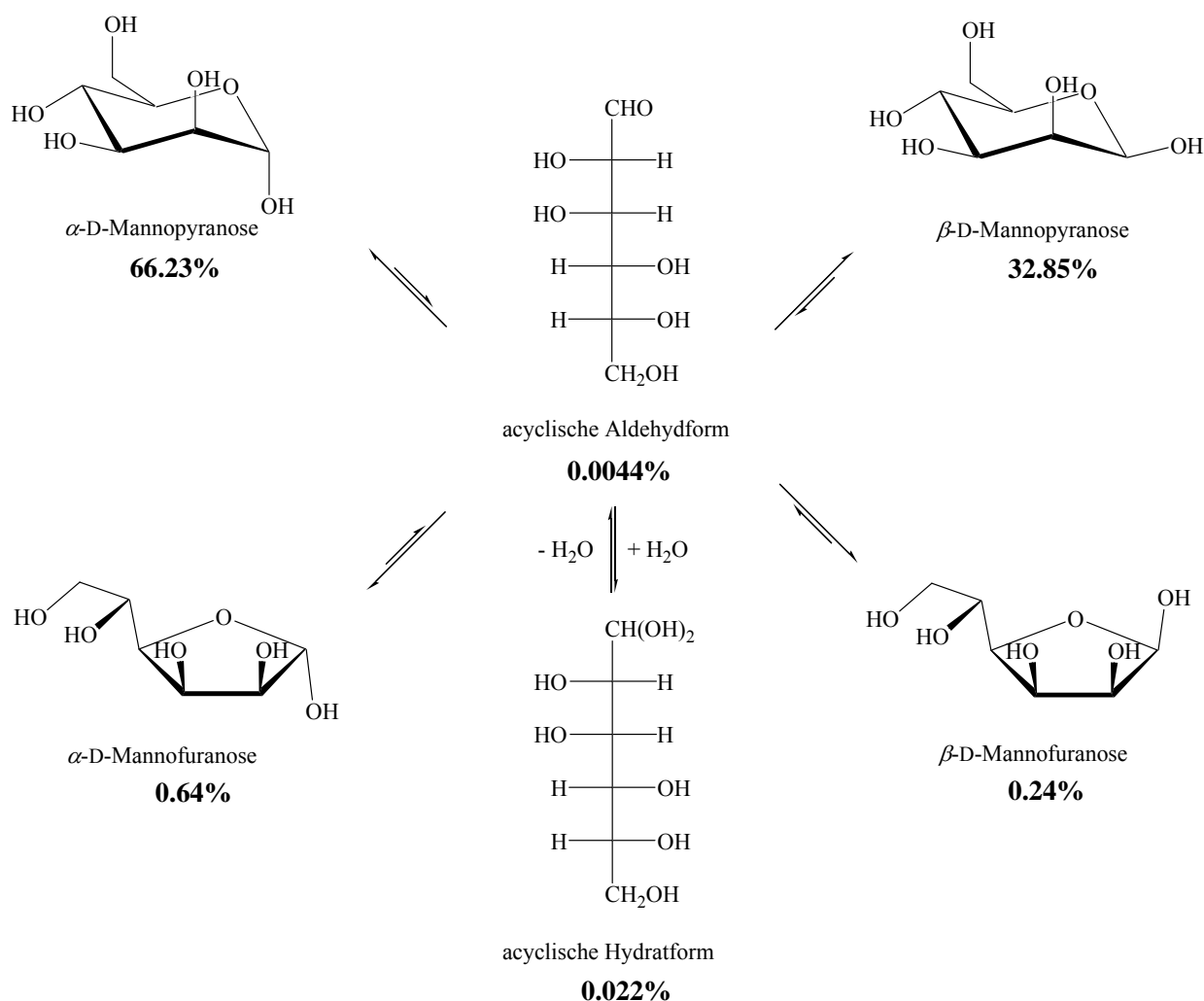
Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend von diesen Erkenntnissen nach geeigneten Reaktionsbedingungen zu suchen, um weitere Einblicke in das Koordinationsverhalten von Kohlenhydratliganden gegenüber Chrom(III)-Verbindungen zu erhalten. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Isolierung und kristallstrukturanalytischen Charakterisierung der gebildeten Komplexe. Ein zweiter Schwerpunkt der Arbeit beschäftigte sich damit, die Koordinationsmöglichkeiten polyfunktioneller Kohlenhydratliganden durch Verwendung eines vierzähligen Aminliganden stark einzuschränken. Zudem sollte damit gleichzeitig die schlechte Kristallisationsneigung der Komplexe verbessert werden.

Den Ergebnissen vorgreifend hat diese Arbeit im Wesentlichen die folgenden zwei Erkenntnisse geliefert: Komplexverbindungen von dreiwertigem Chrom mit polyfunktionellen Liganden wie den Kohlenhydraten sind sehr leicht zu synthetisieren. Große Probleme bereitet jedoch die nähere analytische Charakterisierung der einzelnen Komplexe, da eine sehr geringe Kristallisationsneigung der in Lösung vorliegenden Spezies zu beobachten ist.

## 2 Ergebnisse

### 2.1 Deprotonierte Mannose als Ligand in homoleptischen ein- und zweikernigen Chromaten(III)

Freie Pentosen und Hexosen sind besonders als cyclische Halbacetale stabil. Bei 30 °C liegt D-Mannose in wässriger Lösung zu über 99% in einer der beiden stabilen Pyranose-Formen vor, wohingegen die Furanose-Formen und die acyclischen Formen zusammen weniger als 1% ausmachen (Abb. 1).<sup>[19]</sup>



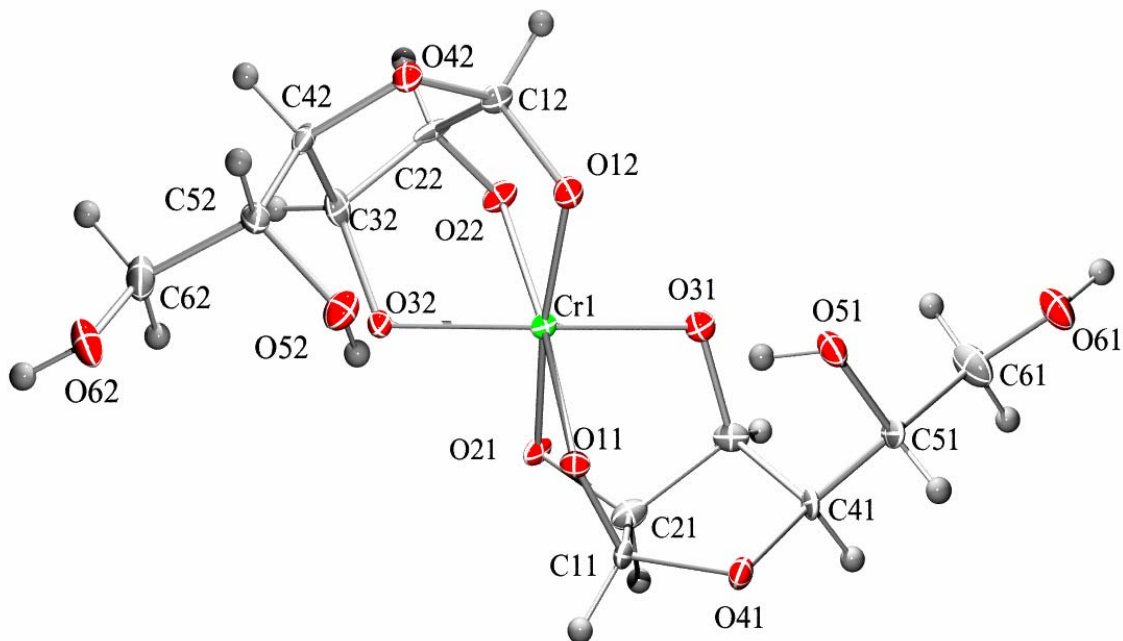
**Abb. 1:** Prozentuale Verteilung der cyclischen und der acyclischen Formen der D-Mannose bei 30 °C in D<sub>2</sub>O.<sup>[19]</sup>

In der vorliegenden Arbeit werden im Folgenden ausschließlich Komplexe des dreiwertigen Chroms mit  $\beta$ -D-Mannofuranosato-Liganden vorgestellt. Da sich speziell in der  $\beta$ -Furanose-Form der Mannose als Ligand mehrere günstige Möglichkeiten der Koordination an ein bzw. mehrere Metallatome eröffnen, lässt sich diese Form des Monosaccharids im Komplex sehr stark anreichern. Wie man der Abb. 1 entnehmen kann, ist Mannose in der  $\beta$ -Furanose-Form in der Lage, über das Oxolantriolato-Fragment als dreizähliger Ligand zu fungieren. Ebenso

eröffnet sich in dieser Form (vgl.  $\text{Ba}_2[\text{Cr}_2(\beta\text{-D-ManfH}_5)_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[25]</sup>) die Möglichkeit, mit Hilfe aller zur Verfügung stehender Sauerstoffatome mehrkernige Komplexe zu bilden. Vor diesem Hintergrund interessierten vor allem die Fragen, ob es durch geeignete Reaktionsbedingungen möglich ist, den Zuckeranteil in den Komplexen zu erhöhen, bzw. ob sich eventuell andere dreiwertige Metallionen in den o.g. Zweikernkomplex einbauen lassen. Darüber hinaus interessierte die Frage, wie sich racemische Mannose im Hinblick auf die Kristallisation verhält, und ob sich chirale oder racemische Chrom(III)-Komplexe bilden.

### 2.1.1 Die Kristallstruktur von $\text{Na}_3[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (1)

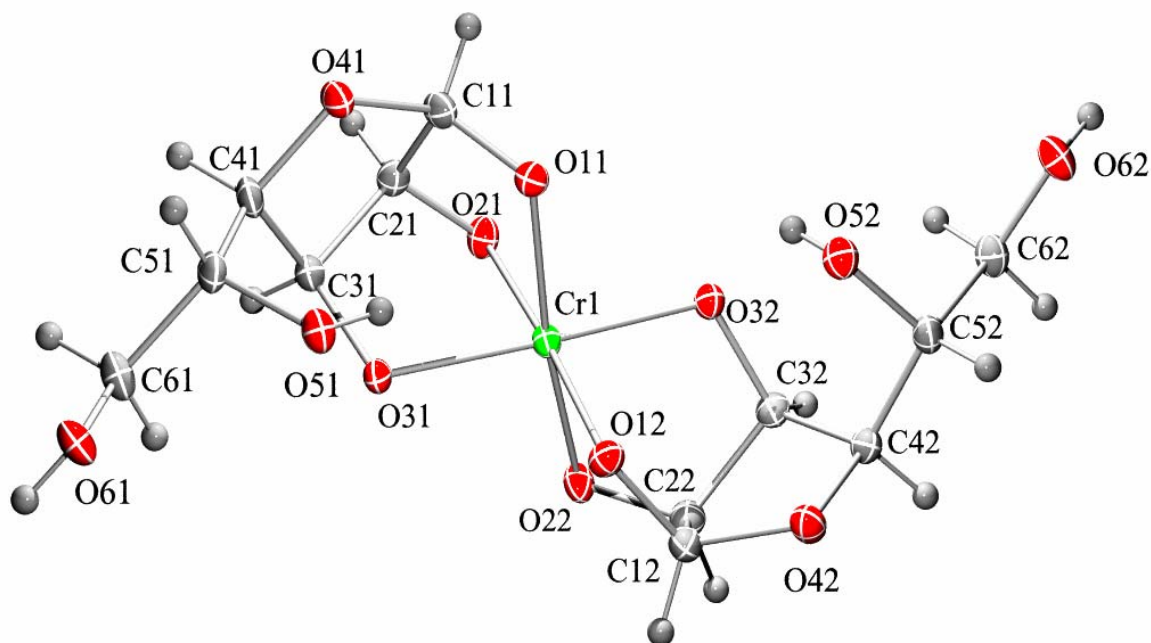
Beim Umsatz von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit D-Mannose und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:6 in Wasser als Lösemittel bildet sich eine klare grüne Lösung, aus der sich **1** in Form grüner, monokliner Kristalle isolieren lässt. Die Strukturlösung (Raumgruppe  $P2_1$ ) ergibt, dass die zentralen Chromatome oktaedrisch von zwei dreifach deprotonierten  $\beta\text{-D-Mannofuranosato}(3-)$ -Liganden koordiniert werden (Abb. 2). Die Abstände der Chromatome zu den koordinierenden Alkoxid-O-Atomen nehmen Werte zwischen 198.2(3) und 201.2(3) pm an. Wie man an der maximalen Abweichung von  $8.26(15)^\circ$  der O-Cr-O-Winkel von den Idealwerten  $90$  bzw.  $180^\circ$  erkennen kann, ist die oktaedrische Koordinationssphäre um die Chromatome nur geringfügig verzerrt. Die Natriumkationen sind alle direkt an die Chromat(III)-Anionen angelagert und besitzen weitere Kontakte zu Sauerstoffatomen von Kristallwasser-Molekülen.



**Abb. 2:** ORTEP-Darstellung des komplexen Anions  $[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2]^{3-}$  in Kristallen von **1**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände siehe Tabelle 6.8.

### 2.1.2 Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**2**)

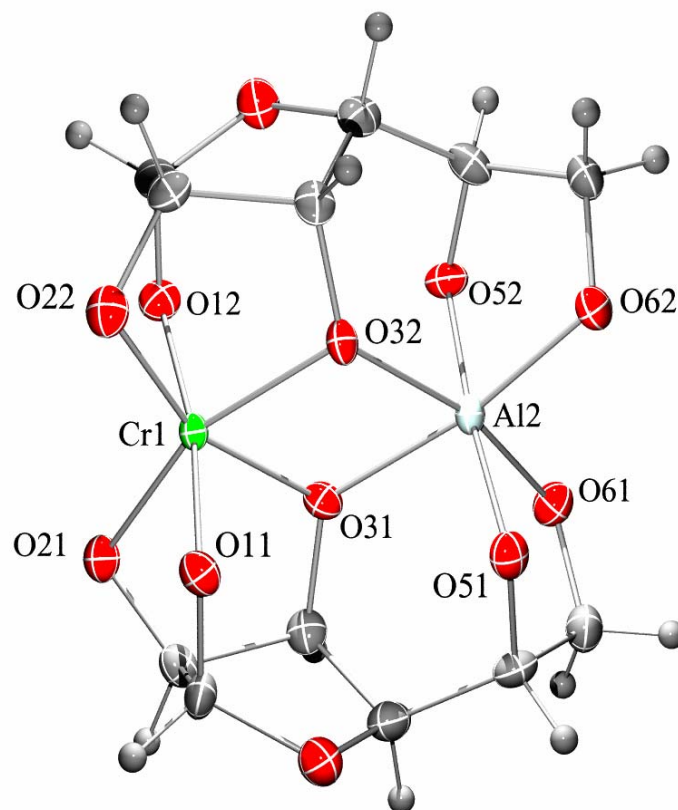
Beim Umsatz von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit D-Mannose und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:2:16 in Wasser als Lösemittel entsteht eine klare grüne Lösung, aus der **2** in Form grüner, monokliner Kristalle erhalten wurde. Die Strukturlösung (Raumgruppe  $P2_1$ ) ergibt, dass das zentrale Chromatom oktaedrisch von zwei dreifach deprotonierten  $\beta$ -D-Mannofuranosato(3-)-Liganden koordiniert wird (Abb. 3). Die Abstände von Cr1 zu den koordinierenden Alkoxid-O-Atomen nehmen Werte zwischen 197.4(3) und 201.9(3) pm an. Auch in **2** ist die oktaedrische Koordinationssphäre um Cr1 nur geringfügig verzerrt. Die maximale Abweichung der O-Cr-O-Winkel von den Idealwerten 90 bzw. 180° beträgt 8.24(11)°. Die Natriumionen sind ebenfalls alle direkt an die Chromat(III)-Anionen angelagert und besitzen weitere Kontakte zu Sauerstoffatomen von Kristallwasser-Molekülen. Im Unterschied zu **1** ist im Kristall von **2** ein Molekül  $\text{NaNO}_3$  enthalten, wobei alle Nitrat-Sauerstoffatome an Natriumionen koordinieren.



**Abb. 3:** ORTEP-Darstellung des komplexen Anions  $[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2]^{3-}$  in Kristallen von **2**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände siehe Tabelle 6.8.

### 2.1.3 Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Al}_{1.76}\text{Cr}_{0.24}(\beta\text{-D-ManfH}_5)_2] \cdot \text{EtOH} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (**3**)

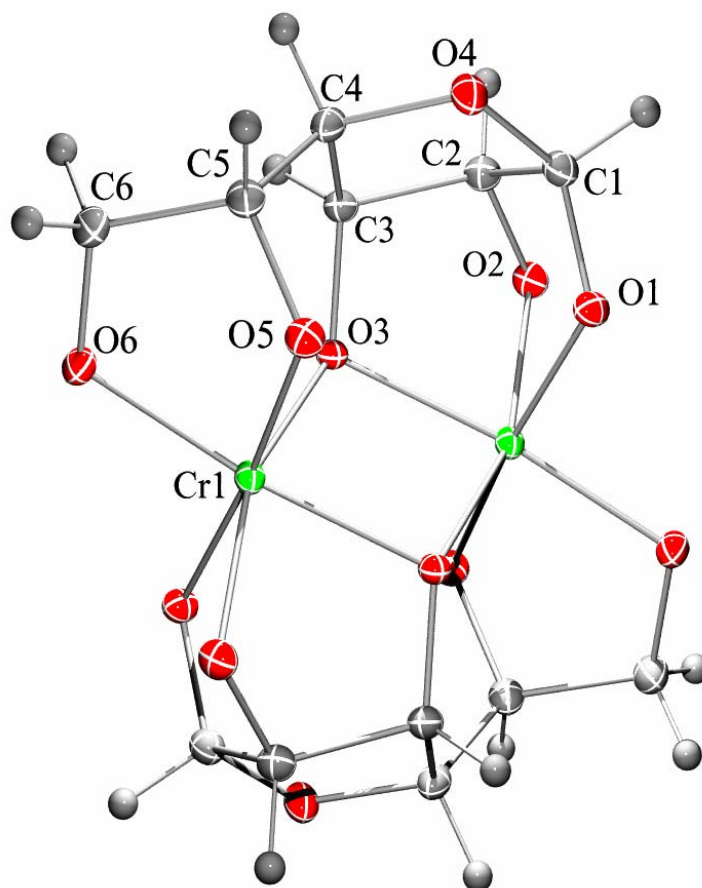
Beim Umsatz von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit D-Mannose und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:2:12 in Gegenwart von einem Moläquivalent Aluminiumnitrat-Nonahydrat in Wasser als Lösemittel entsteht eine klare grüne Lösung, aus der **3** in Form von grünen, orthorhombischen Kristallen erhalten wird. Die Strukturlösung (Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ) ergibt, dass das Anion von **3** zwei fünffach deprotonierte  $\beta$ -D-Mannofuranosato(5-)-Liganden enthält (Abb. 4). Die Metall-Atome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert und besetzen innerhalb des Zweikernkomplexes zum Teil äquivalente Positionen. Die Position, in der die Metallatome von den Oxolantriolato-Fragmenten umgeben werden, ist im Kristall zu 24 % mit Cr1 und zu 76 % mit Al1 besetzt. Der offenkettige Teil der Mannofuranosato-Liganden koordiniert hingegen ausschließlich an die Al2-Atome. Die mittleren Abstände von Cr1 bzw. Al1 zu den koordinierenden Alkoxid-O-Atomen liegen zwischen 191.6(8) und 195.3(7) pm, die Abstände um Al2 variieren zwischen 187.0(8) und 197.5(7) pm. Aufgrund der Cr-O-Al Winkel von  $103.1(3)$  und  $104.1(3)^\circ$  an den  $\mu_2$ -O-Atomen sind die beiden Metall-Atome 307.4(4) pm voneinander entfernt. Die oktaedrische Koordinationssphäre um Al2 ist mit einer maximalen Abweichung von  $14.9(2)^\circ$  der O-Cr-O-Winkel von der idealen Oktaedergeometrie deutlich weniger verzerrt als die Koordinationssphäre um Cr1 mit einer maximalen Abweichung der O-Cr-O-Winkel von  $22.2(2)^\circ$ . Die Natriumionen sind teils direkt an die Dimetallat(III)-Anionen angelagert und besitzen weitere Kontakte zu Sauerstoffatomen von Kristallwasser-Molekülen, und teils sind sie nur von Kristallwasser-Molekülen umgeben.



**Abb. 4:** ORTEP-Darstellung des komplexen Anions  $[\text{Al}_{1.76}\text{Cr}_{0.24}(\beta\text{-D-ManfH}_5)_2]^{4-}$  in Kristallen von **3**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände und Winkel siehe Tabelle 6.9.

### 2.1.4 Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{rac-}\beta\text{-ManfH}_5)_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**4**)

Beim Umsatz von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit D-Mannose, L-Mannose und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:1:6 in Wasser als Lösemittel entsteht eine klare grüne Lösung, aus der **4** in Form von grünen, triklinen Kristallen erhalten werden kann. Die Strukturlösung (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) ergibt, dass das Anion von **4** einen fünffach deprotonierten  $\beta$ -D-Mannofuranosato(5-)-Liganden und einen fünffach deprotonierten  $\beta$ -L-Mannofuranosato(5-)-Liganden enthält (Abb. 5). Die beiden Chrom(III)-Atome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert und besetzen, anders als bei **3**, innerhalb des Zweikernkomplexes äquivalente Positionen. Jedes Chrom(III)-atom wird gleichermaßen von dem offenkettigen Teil und dem Oxolantriolato-Fragment des Mannofuranosato-Liganden umgeben. Die Abstände von Cr1 zu den koordinierenden Alkoxid-O-Atomen nehmen Werte zwischen 194.9(19) und 200.3(19) pm an. Aufgrund des Abstands der beiden Chrom(III)-Atome von 305.4(7) pm zueinander, beträgt der Winkel an den  $\mu_2$ -O-Atomen  $99.85(8)^\circ$ . Die maximale Abweichung der O-Cr-O-Winkel von den Idealwerten 90 bzw.  $180^\circ$  beträgt  $21.33(8)^\circ$ .

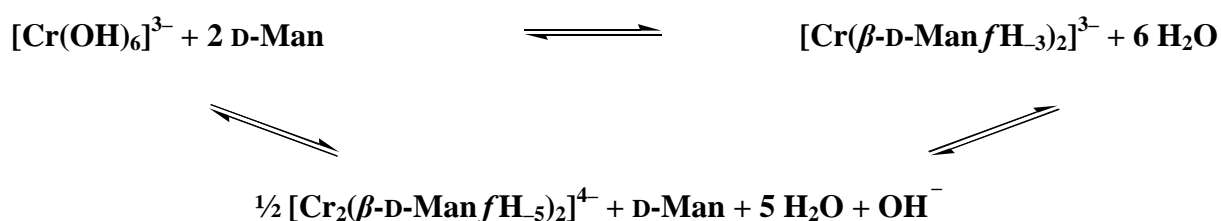


**Abb. 5:** ORTEP-Darstellung des komplexen Anions  $[\text{Cr}_2(\text{rac-}\beta\text{-ManfH}_5)_2]^{4-}$  in Kristallen von **4**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände und Winkel siehe Tabelle 6.9.

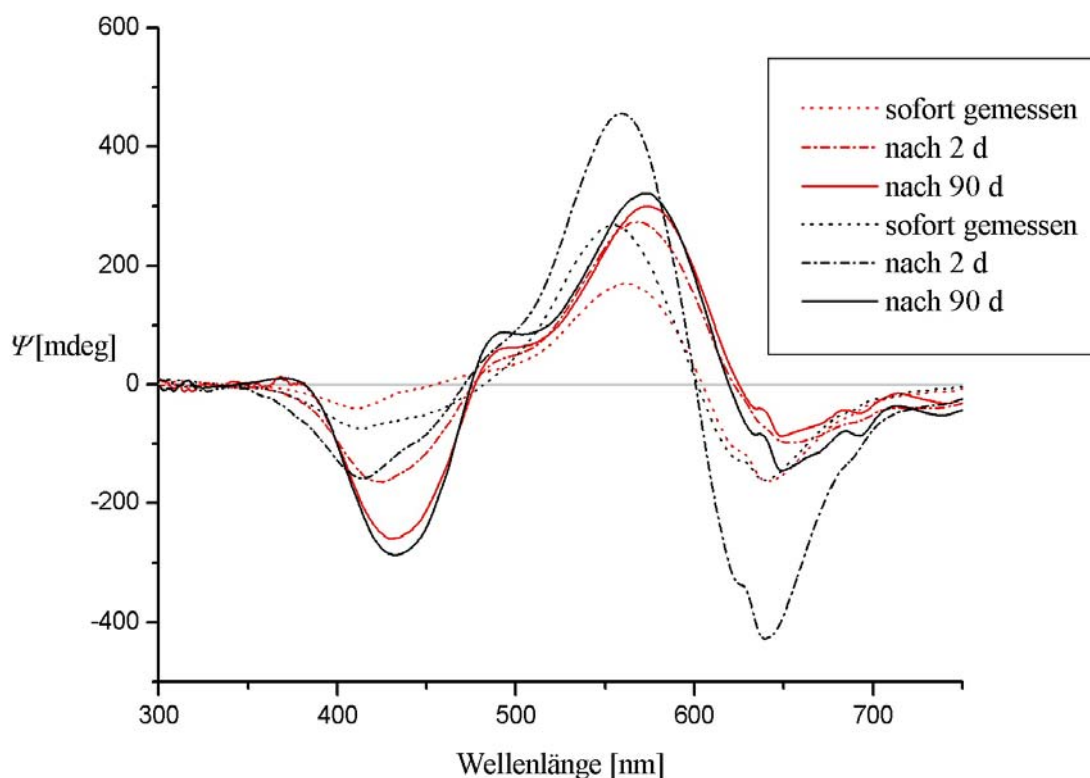


### 2.1.5 CD-spektroskopische Untersuchungen an Chrom(III)-Komplexen mit deprotoniertem D-Mannose-Liganden

In wässrig-alkalischen Lösungen von Chrom(III) und D-Mannose lassen sich Gleichgewichte beobachten (Schema 1), die zwar anfangs durch die vorgegebenen Stöchiometrien beeinflussbar sind, bei welchen sich aber im Laufe der Zeit der thermodynamisch stabilere Zweikernkomplex durchsetzt. Im folgenden CD-Spektrum (Abb. 6) werden die Umsetzungen von je einem Moläquivalent Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit einem (rot) bzw. zwei (schwarz) Moläquivalenten D-Mannose in alkalischer Lösung verglichen. Man kann deutlich erkennen, wie sich die Bildung des Zweikernkomplexes durch das doppelte Angebot an D-Mannose verzögert und wie sich nach 90 Tagen von beiden Lösungen ein nahezu identisches CD-Spektrum aufnehmen lässt.



**Schema 1:** Gleichgewichte zwischen  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ , D-Mannose und ein- bzw. zweikernigen Chrom(III)-D-Mannose-Komplexen in wässrig-alkalischer Lösung.



**Abb. 6:** CD-Spektren der Umsetzungen von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat:D-Mannose:NaOH = 1:1:6 (rot) und Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat:D-Mannose:NaOH = 1:2:16 (schwarz). Die Konzentration von Chrom(III) ist in beiden Fällen identisch.

## 2.2 Mehrfach deprotonierte Sorbitol-Liganden in einem homoleptischen, zweikernigen Chromat(III)

Für die Koordinationseigenschaften des  $C_1$ -symmetrischen D-Sorbitols sind durch die vorgegebene räumliche Anordnung seiner OH-Gruppen zahlreiche Varianten denkbar. D-Sorbitol hat in der Verbindung  $\text{Li}_8[\text{Cu}_{16}(\text{D-SorbH}_6)_4(\text{D-SorbH}_4)_4] \cdot \text{ca. } 46 \text{ H}_2\text{O}$ <sup>[18]</sup> bereits gezeigt, wie es in der Lage ist, mehrkernige Alkoxocluster aufzubauen. Dadurch, dass D-Sorbitol die Teilstruktur von Xylitol (Abb. 7) besitzt wäre aber genauso gut ein zweikerniger Aufbau analog zu  $\text{Li}_4[\text{Cr}_2(\text{XyltH}_5)_2] \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ <sup>[22]</sup> denkbar.

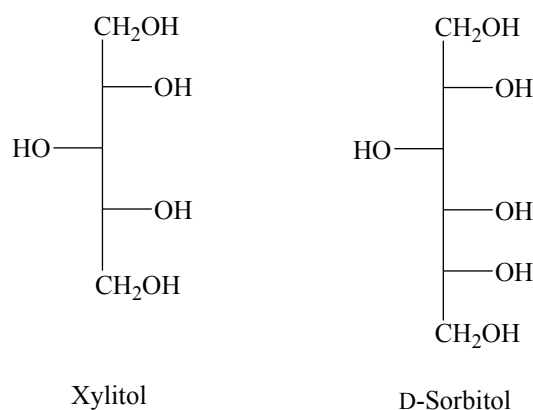
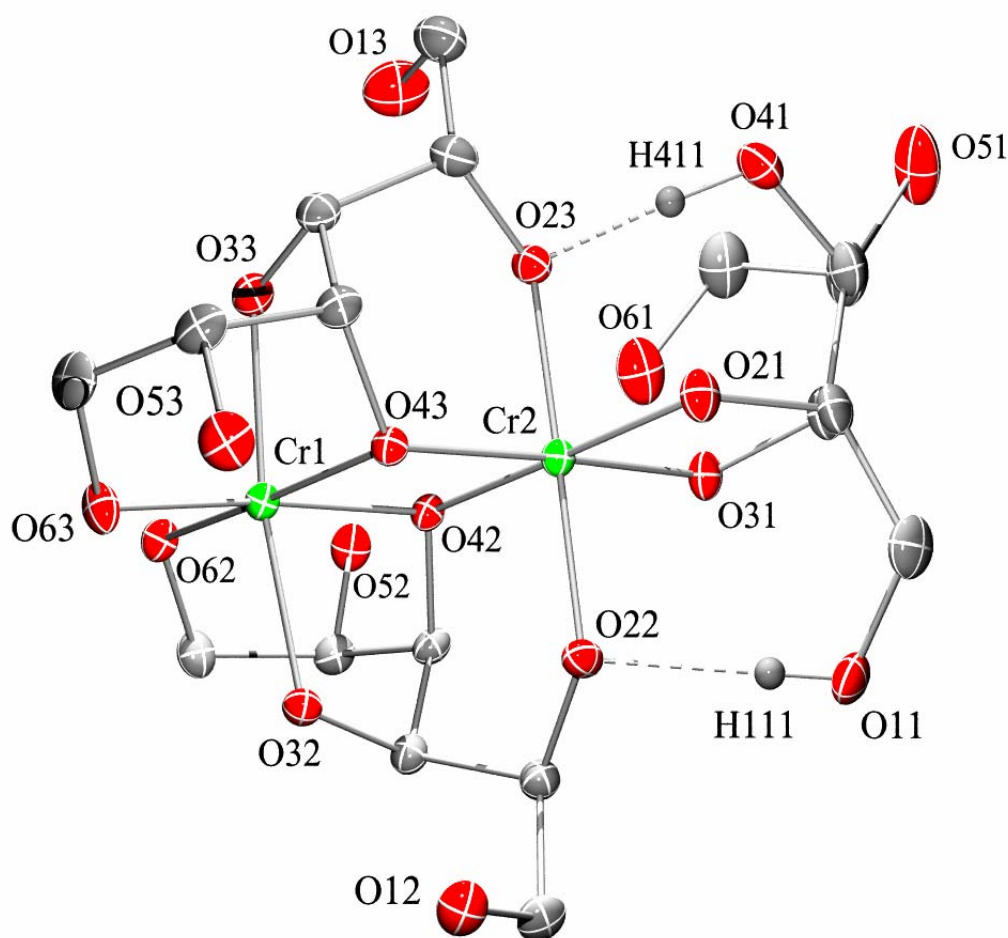


Abb. 7: Fischer-Projektionen der Polyole Xylitol und D-Sorbitol.

### 2.2.1 Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb2,3H}_2)(\text{D-Sorb2,3,4,6H}_4)_2] \cdot 15.21 \text{ H}_2\text{O}$ (5)

Durch Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, D-Sorbitol und Natriumhydroxid im Molverhältnis von 1:2:6 in Wasser als Lösemittel entsteht eine klare grüne Lösung, aus der **5** in Form von violetten, triklinen Kristallen erhalten werden kann. Die Strukturlösung (Raumgruppe  $P1$ ) ergibt, dass die Chromatome des Zweikernkomplexes oktaedrisch von einem zweifach und zwei vierfach deprotonierten Sorbitolato-Liganden koordiniert werden (Abb. 8). Der zweifach deprotonierte Sorbitolato(2<sup>-</sup>)-Ligand koordiniert nur an eines der beiden Chromatome, wohingegen die zwei vierfach deprotonierten Sorbitolato(4<sup>-</sup>)-Liganden als verbrückende Chelatliganden wirken. Das komplexe Anion von **5** erfährt darüber hinaus eine Stabilisierung durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen, die zwischen O22 und H111 sowie zwischen O23 und H411 ausgebildet werden. Die Abstände der Chromatome zu den koordinierenden Sauerstoff-Atomen erreichen Werte zwischen 195.3(2) und 201.8(2) pm. Durch die Cr-O-Cr-Winkel an den  $\mu_2$ -O-Atomen von 96.35(10) und 97.22(10)° ergibt sich für den Abstand der beiden Chrom(III)-Atome zueinander ein Wert von 300.43(6) pm. Mit einer maximalen Abweichung von 9.67(10)° der O-Cr-O-Winkel von den Idealwerten befinden sich die Zentralatome in einer leicht verzerrten, oktaedrischen Koordinationssphäre.

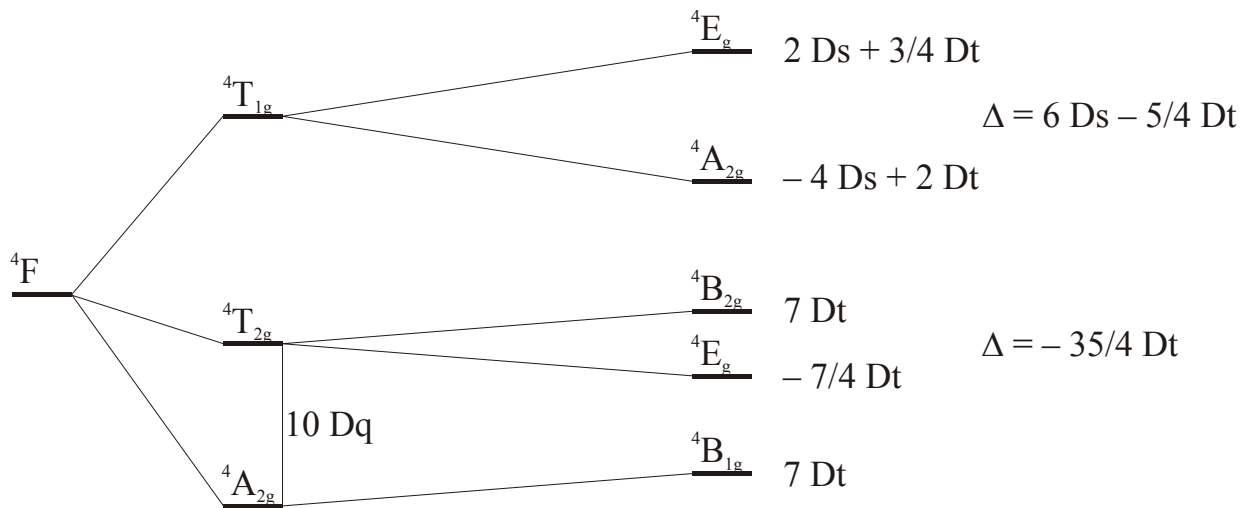


**Abb. 8:** ORTEP-Darstellung des komplexen Anions  $[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb2,3H}_2)(\text{D-Sorb2,3,4,6H}_4)_2]^{4-}$  in Kristallen von **5**. Die Wasserstoffatome sind bis auf zwei Ausnahmen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände und Winkel siehe Tabelle 6.10.

### 2.2.2 CD- und UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen an $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb2,3H}_2)(\text{D-Sorb2,3,4,6H}_4)_2] \cdot 15.21 \text{ H}_2\text{O}$ (**5**)

Cr(III) besitzt die Elektronenkonfiguration  $3d^3$  und als freies Ion den Grundterm  $^4F$ , der im Oktaederfeld in die Folgeterme  $^4A_{2g}$ ,  $^4T_{2g}$  und  $^4T_{1g}$  aufspaltet. Beim Übergang von einem  $O_h$ - zu einem  $D_{4h}$ -symmetrischen Ligandenfeld erfahren die zwei Terme  $^4T_{2g}$  und  $^4T_{1g}$  eine weitere Aufspaltung in insgesamt vier Folgeterme<sup>[20]</sup> (Abb. 9). Demzufolge erwartet man im UV/VIS-Spektrum für oktaedrische Einkernkomplexe von Chrom(III) zwei und für Zweikernkomplexe mit zwei  $\mu_2$ -verbrückenden OR-Liganden vier Absorptionsbanden. Das Chromophor in den in dieser Arbeit synthetisierten Zweikernkomplexen mit  $\mu_2$ -verbrückenden OR-Liganden lässt

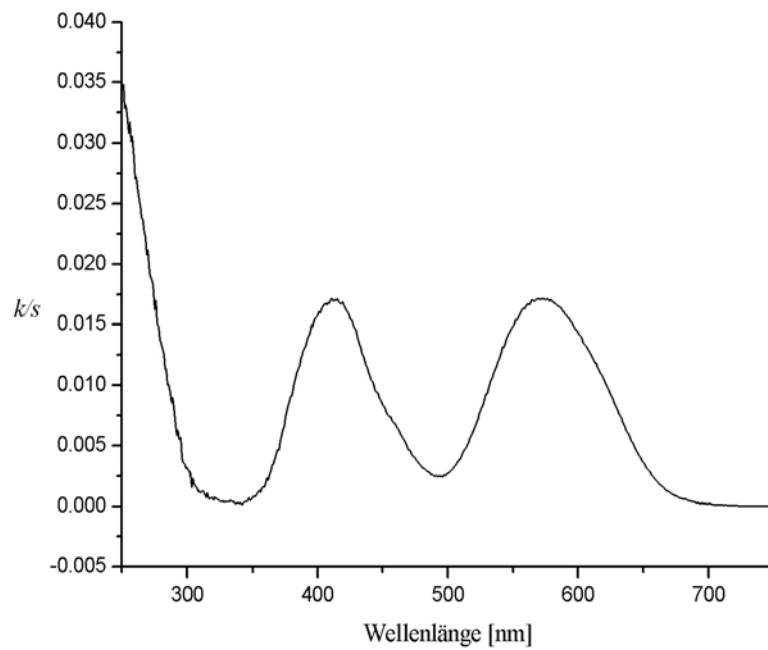
sich als *cis*-disubstituierter Komplex des Typs *cis*-[MX<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>] beschreiben. Die Chromophore solcher Verbindungen dürfen allerdings spektroskopisch gesehen wie *trans*-[MZ<sub>4</sub>X<sub>2</sub>]-Komplexe mit D<sub>4h</sub>-Symmetrie behandelt werden, wobei Z einen Liganden mit der Kristallfeldaufspaltung  $Dq(Z) = \frac{1}{2} \cdot [Dq(X) + Dq(Y)]$  beschreibt.<sup>[21]</sup>



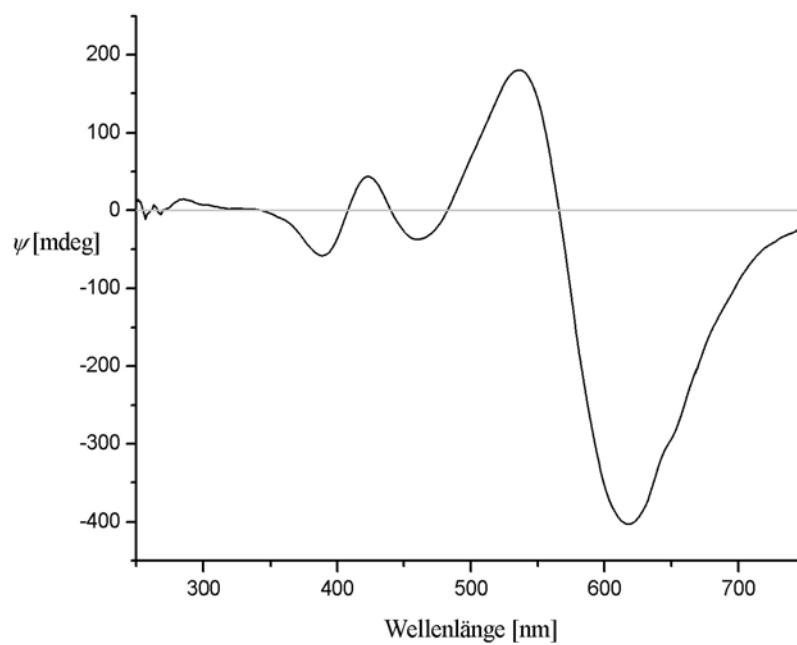
**Abb. 9:** Ternaufspaltung beim Übergang von  $O_h$ - zu  $D_{4h}$ -Symmetrie.<sup>[20]</sup>

Burger<sup>[22]</sup> konnte anhand spektraler diffuser Reflexion einer gepulverten Probe der Verbindung  $Li_4[Cr_2(XyltH_5)_2] \cdot 17 H_2O$  die oben beschriebenen Annahmen bestätigen, das optische Verhalten in Lösung wird jedoch nicht beschrieben.

Beim Reflexionsspektrum einer gepulverten Probe von **5** (Abb. 10) lässt sich dieses Aufspaltungsmuster allerdings nur erahnen. Die beiden Chromophore in den Komplexanionen von **5** besetzen nichtäquivalente Positionen, was zur Überlagerung zweier ähnlicher Absorptionsspektren führt. Das CD-Spektrum einer Lösung von **5** in Wasser (Abb. 11) zeigt deutlich, dass sich die Banden des UV/VIS-Spektrums aus mehreren Banden zusammensetzen. Aus dem gemittelten Wert der Übergänge  $^4B_{2g} \leftarrow ^4B_{1g}$  (Abb. 9) ergibt sich die mittlere Kristallfeldaufspaltung von **5** zu  $10 Dq = 17480 \text{ cm}^{-1}$ .



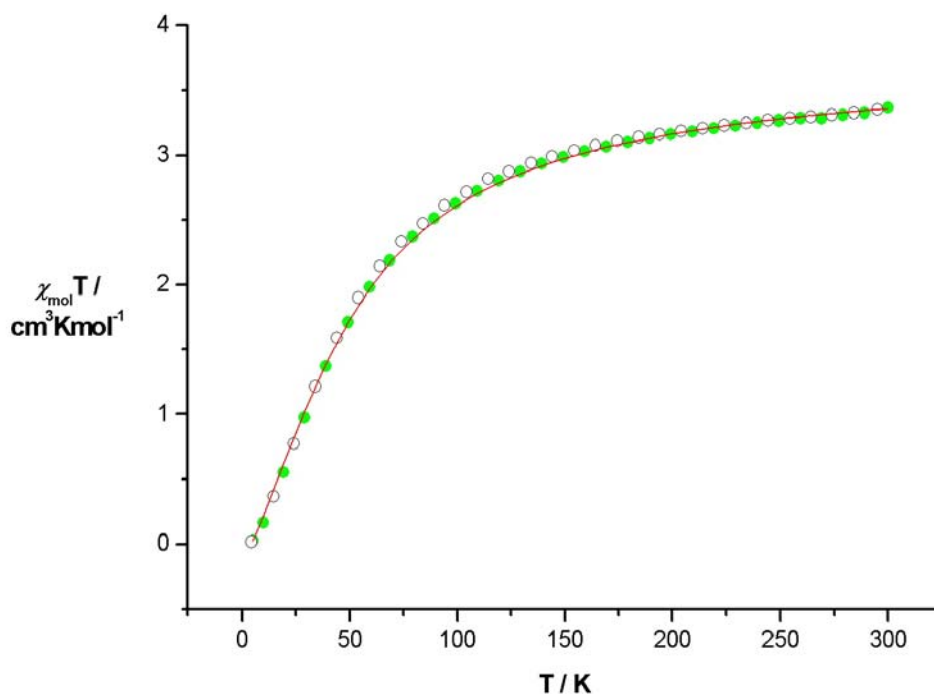
**Abb. 10:** Spektrale diffuse Reflexion einer gepulverten Probe von **5**. Dargestellt ist die Kubelka-Munk-Funktion  $k/s = (1-R)^2/2R$  über die Wellenlänge.



**Abb. 11:** CD-Spektrum einer Lösung von **5**. Dargestellt ist die Elliptizität  $\psi$  (mdeg; vgl. Kapitel 5.7) über die Wellenlänge (nm).

### 2.2.3 Magnetische Messung an $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb2,3H}_2)(\text{D-Sorb2,3,4,6H}_4)_2] \cdot 15.21 \text{H}_2\text{O}$ (5)

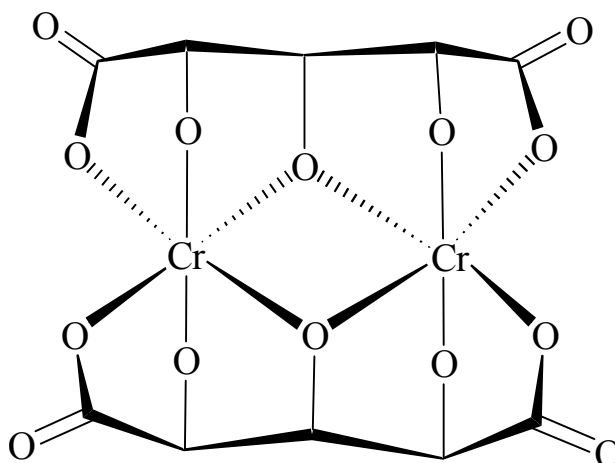
Die magnetische Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  einer gepulverten Probe von **5** wurde in einem Temperaturbereich von 4.3–300 K untersucht und ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 12 dargestellt. Im Einklang mit dem Heisenberg-Hamilton-Operator  $H = -JS_1 \cdot S_2$  wurde eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Chrom(III)-Zentren von  $J = -16.8 \text{ cm}^{-1}$  ( $g = 1.99$ ) ermittelt. Das Raumtemperaturmoment von  $5.2 \mu_{\text{B}}$  ist auf Grund von antiferromagnetischen Wechselwirkungen etwas niedriger als der theoretische Wert, der für zwei Chrom(III)-Zentren ( $S=3/2$ ) nach der Formel  $\mu_s = 2 \cdot \sqrt{S_1(S_1 + 1) + S_2(S_2 + 1)}$  berechnet werden kann.



**Abb. 12:** Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  von **5**.

## 2.3 Vollständig deprotonierte Xylarsäure als Ligand in ein- und zweikernigen Chromaten(III)

Durch die enge Verwandtschaft der Xylarsäure zum Xylitol besteht die Möglichkeit der Stabilisierung zweikerniger Chromate(III) (Abb. 13) durch vollständige Deprotonierung zum Xylarato(5-)-Liganden.



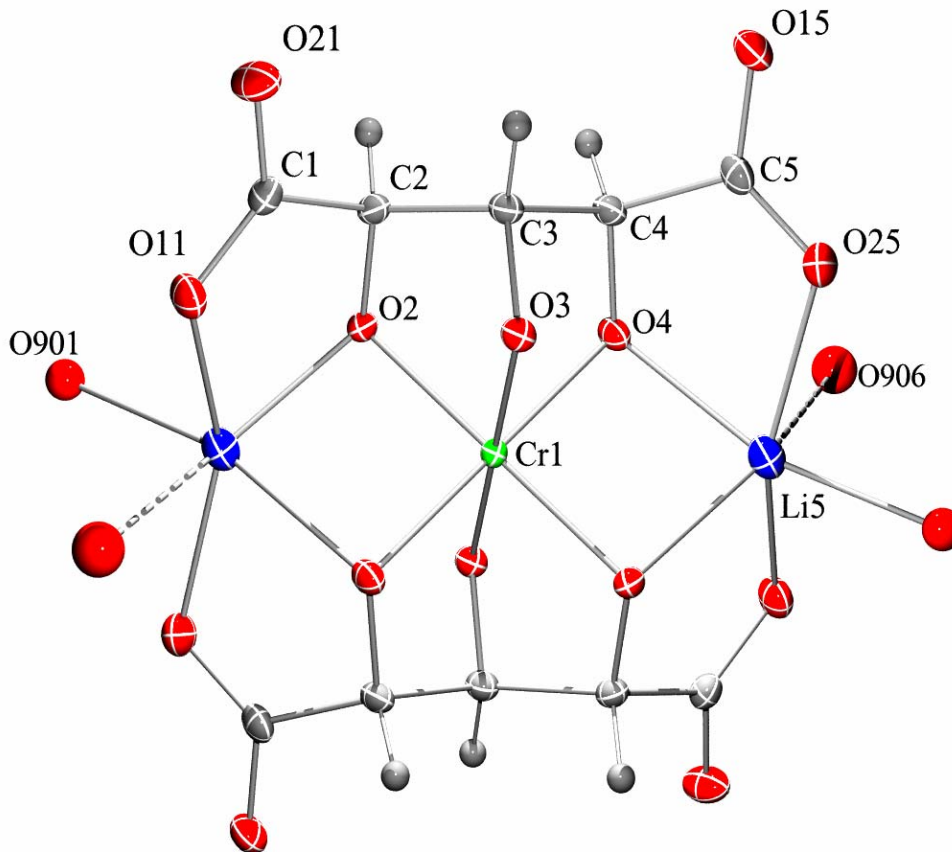
**Abb. 13:** Schematische Darstellung der möglichen Struktur eines zweikernigen Tetraanions im System Chrom(III)/Xylarsäure:  $[\text{Cr}_2(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_{-5})_2]^{4-}$ .

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob es möglich ist, durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen, mit Xylarsäure eine analoge zweikernige Verbindung zu der bekannten Komplexverbindung  $\text{Li}_4[\text{Cr}_2(\text{XyltH}_5)_2] \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[22]</sup> zu synthetisieren.

### 2.3.1 Die Kristallstruktur von $\text{Li}_7[\text{Cr}(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_{-5})_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ (6)

Durch Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, Xylarsäure und Lithiumhydroxid-Monohydrat im Molverhältnis von 1:1:10 in Wasser als Lösemittel entsteht eine klare grüne Lösung, die sich langsam rotviolett färbt. Aus dieser Lösung lässt sich **6** in Form von roten, triklinen Kristallen isolieren. Die Strukturlösung (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) ergibt, dass die zentralen Chromatome oktaedrisch von zwei fünffach deprotonierten Xylarato(5-)-Liganden koordiniert werden (Abb. 14). Die asymmetrische Einheit enthält zwei Chromatome, die sich jeweils auf einer speziellen Lage befinden. Die beiden Xylarato(5-)-Liganden wirken als dreizählige Chelat-Liganden, die ausschließlich mit den drei Alkoxy-O-Atomen an das Zentralmetall koordinieren. Die Carboxyl-Gruppen der Liganden sind vollständig deprotoniert und beteiligen sich nicht an der Koordination des Chrom(III)-Atoms. Vielmehr komplexieren sie zusammen mit O2 und O901 ein Lithiumatom. Die Koordinationssphäre von Li5 wird durch ein deutlich

weiter entferntes Wassermolekül ( $d_{\text{O906-Li5}} = 308.7 \text{ pm}$ ) vervollständigt. Die Abstände der Chromatome zu den koordinierenden Alkoxid-O-Atomen variieren zwischen  $197.3(2)$  und  $198.6(2) \text{ pm}$ . Mit einer maximalen Abweichung von  $5.96(8)^\circ$  der O-Cr-O-Winkel von den Idealwerten befindet sich das Zentralatom in einer nahezu ideal oktaedrischen Koordinationssphäre.



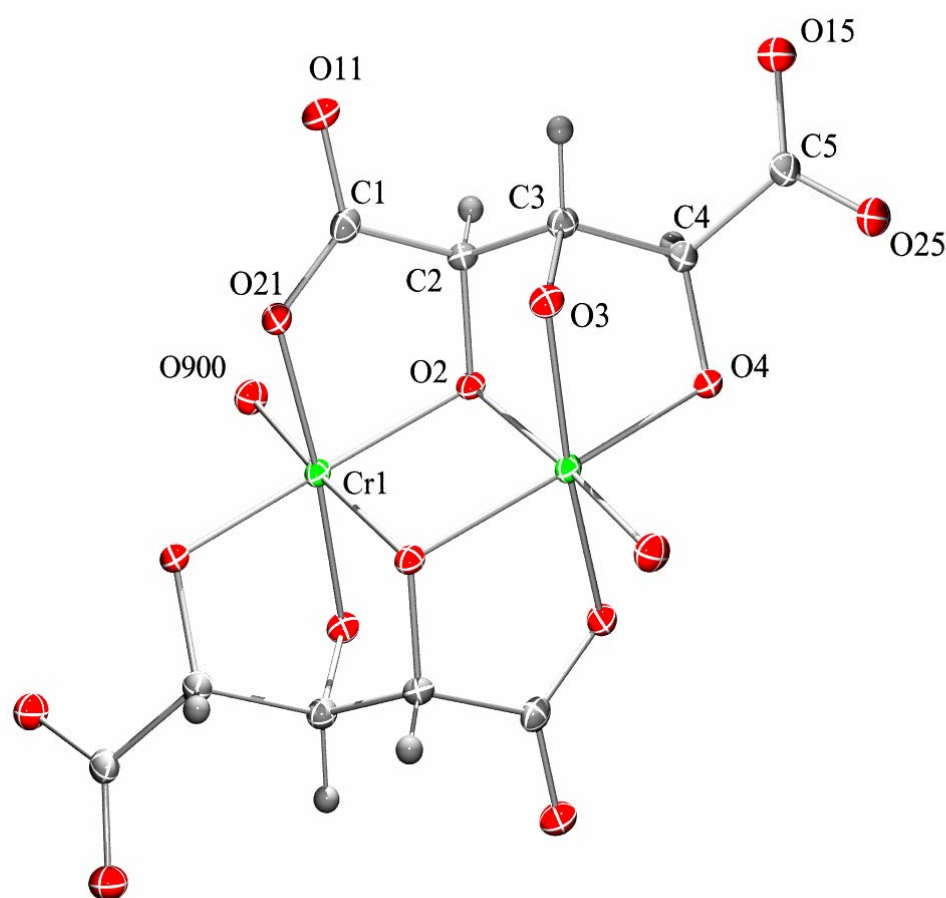
**Abb. 14:** ORTEP-Darstellung des komplexen Anions  $[\text{Cr}(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-5})_2]^{7-}$  in Kristallen von **6**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände und Winkel siehe Tabelle 6.10.

### 2.3.2 Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-5})_2] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ (**7**)

Durch Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, Xylarsäure und Natriumhydroxid im Molverhältnis von 1:1:10 in Wasser als Lösemittel entsteht eine klare grüne Lösung, aus der **7** in Form von grünen, triklinen Kristallen erhalten werden kann. Die Strukturlösung (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) ergibt, dass die Chrom(III)-Ionen des Zweikernkomplexes oktaedrisch von zwei fünffach deprotonierten Xylarato(5<sup>-</sup>)-Liganden koordiniert werden (Abb. 15) und zueinander äquivalente Positionen besetzen.

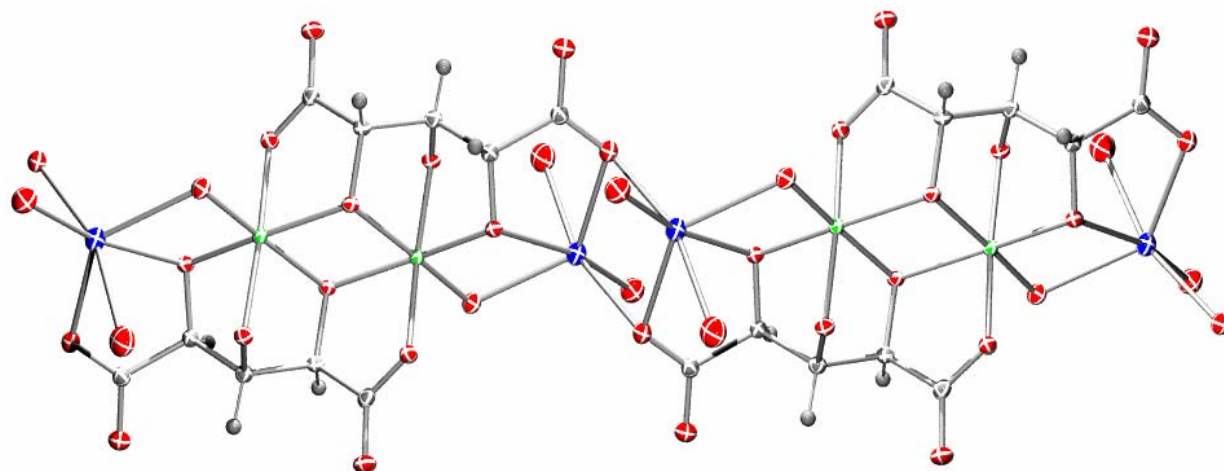


Obwohl – bis auf das Gegenion – exakt die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei **6** vorliegen, unterscheiden sich **6** und **7** sehr deutlich in der Farbe und im Aufbau der jeweiligen Komplexe. Anders als bei **6** wirken die beiden Xylarato(5–)-Liganden hier als vierzählige Chelat-Liganden, die jeweils mit drei Alkoxid-O-Atomen an das eine und mit dem Carboxylat-O-Atom an das andere Chromatom koordinieren. Die Abstände von Cr1 zu den koordinierenden Sauerstoff-Atomen nehmen Werte zwischen 194.28(18) und 205.21(17) pm an. Der kürzeste Cr-O-Abstand wird beim Aqua-Liganden beobachtet, die längsten Bindungsabstände werden zu den  $\mu_2$ -O-Atomen gefunden. Durch den Cr-O-Cr-Winkel an den  $\mu_2$ -O-Atomen von  $100.36(15)^\circ$  ergibt sich für den Abstand der beiden Chrom(III)-Ionen zueinander ein Wert von 312.96(6) pm. Mit einer maximalen Abweichung von  $12.81(8)^\circ$  der O-Cr-O-Winkel von den Idealwerten befindet sich das Zentralatom in einer leicht verzerrten, oktaedrischen Koordinationssphäre .



**Abb. 15:** ORTEP-Darstellung des komplexen Anions  $[\text{Cr}_2(\text{Xly}1,5\text{A}_2\text{H}_5)_2]^{4-}$  in Kristallen von **7**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände und Winkel siehe Tabelle 6.11.

Im Vergleich zu **6** wird auch hier das Gegenion von zwei Carboxylat-O-Atomen, zwei Alkoxid-O-Atomen und zwei Wasser-O-Atomen komplexiert. Der Unterschied besteht darin, dass die zwei Carboxylat-Gruppen zu Xylarato(5–)-Liganden gehören, die an unterschiedliche Chromatome binden (Abb. 16). Dieser Unterschied führt zur Ausbildung eines durch Natrium verbundenen, eindimensionalen Koordinationspolymers.

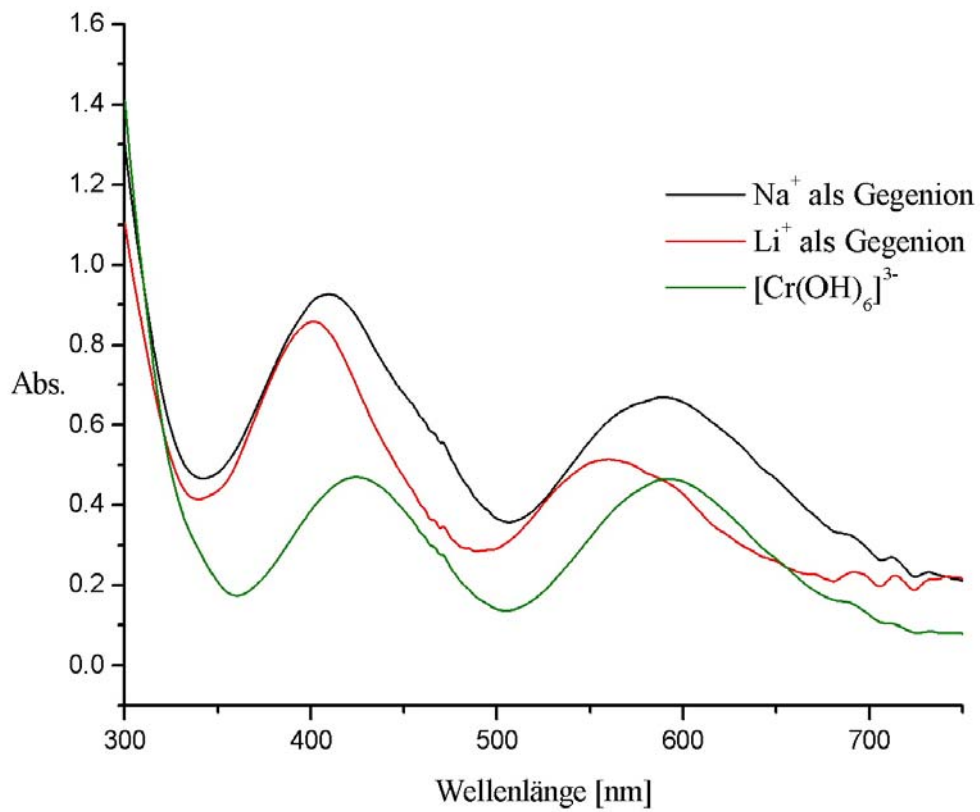


**Abb. 16:** ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts der kettenartigen Struktur des komplexen Anions  $[\text{Cr}_2(\text{Xly}1,5\text{A}_2\text{H}_5)_2]^{4-}$  in Kristallen von **7**. Atome: Chrom (grün), Natrium (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, mittelgroß) und Wasserstoff (grau, klein). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

### 2.3.3 UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen an Chrom(III)-Komplexen mit deprotonierter Xylarsäure als Ligand

Bei der Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit Xylarsäure und Base im molaren Verhältnis von 1:1:10 in jeweils 10 ml Wasser ergeben sich je nach verwendeter Base deutlich unterschiedlich gefärbte Lösungen. Während Lösungen mit Lithiumhydroxid rot sind, entstehen bei der Umsetzung mit Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Cäsiumhydroxid grüne Lösungen, wie sie auch bei  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  gefunden werden.

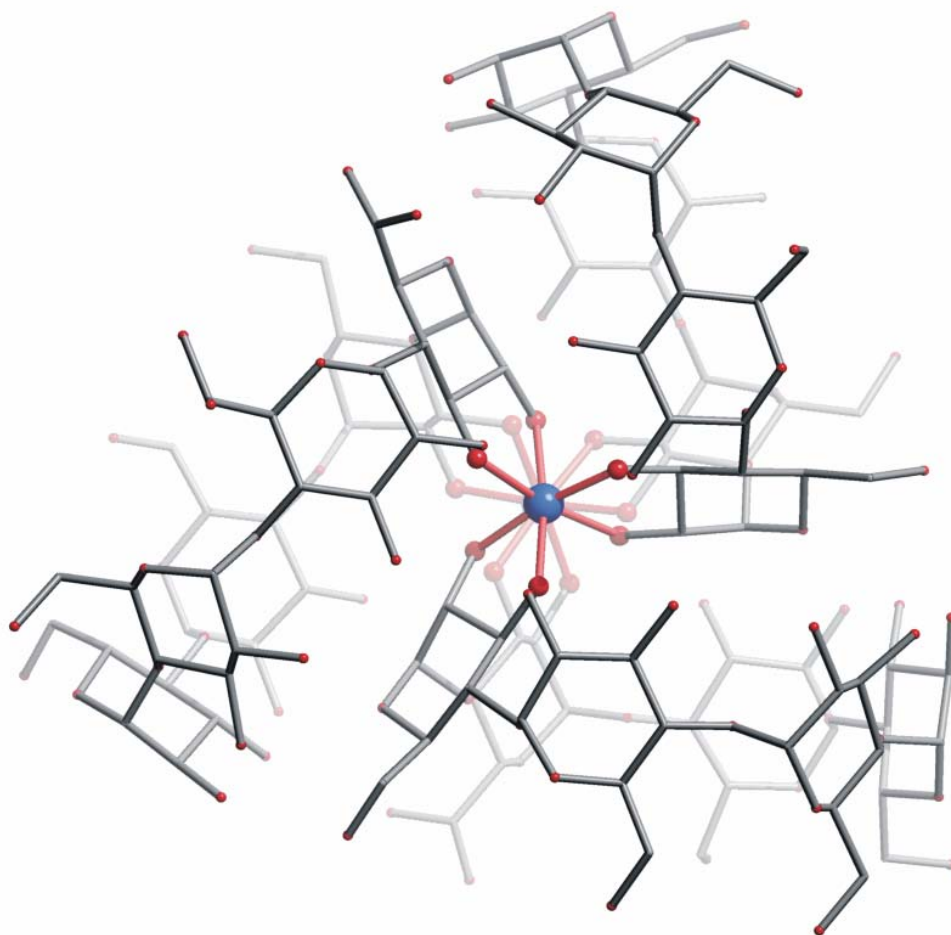
Das UV/VIS-Spektrum für die Umsetzung mit Natriumhydroxid (Abb. 17) entspricht dem der zweikernigen Verbindung  $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb}2,3\text{H}_2)(\text{D-Sorb}2,3,4,6\text{H}_4)_2] \cdot 15.21 \text{ H}_2\text{O}$  (**5**). Es lässt sich jedoch nicht ausschließen, dass keine vollständige Umsetzung stattgefunden hat und dem Spektrum deshalb die Absorptionen von  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  überlagert sind. Wenn man annimmt, dass die rote Farbe auf das komplexe Anion  $[\text{Cr}(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_5)_2]^{7-}$  zurückzuführen ist, wird selbst bei vollständiger Umsetzung nur die Hälfte des Chroms durch Xylarat(5-)-Anionen in der oben abgebildeten Weise komplexiert. Die andere Hälfte des Chroms liegt vermutlich als  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  vor. Im UV/VIS-Spektrum für die Umsetzung mit Lithiumhydroxid (Abb. 17) erkennt man trotz des sehr deutlichen Farbunterschieds von  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  und  $[\text{Cr}(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_5)_2]^{7-}$  keine zwei Spezies, die in Lösung nebeneinander vorliegen.



**Abb. 17:** UV/VIS-Spektren der Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit Xylarsäure mit verschiedenen Alkali-hydroxiden nach zwei Wochen Reaktionszeit.

## 2.4. Kristallstrukturen von $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 29.8(4) \text{ H}_2\text{O}$ (**8**) und $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 14.5(1) \text{ H}_2\text{O}$ (**9**)

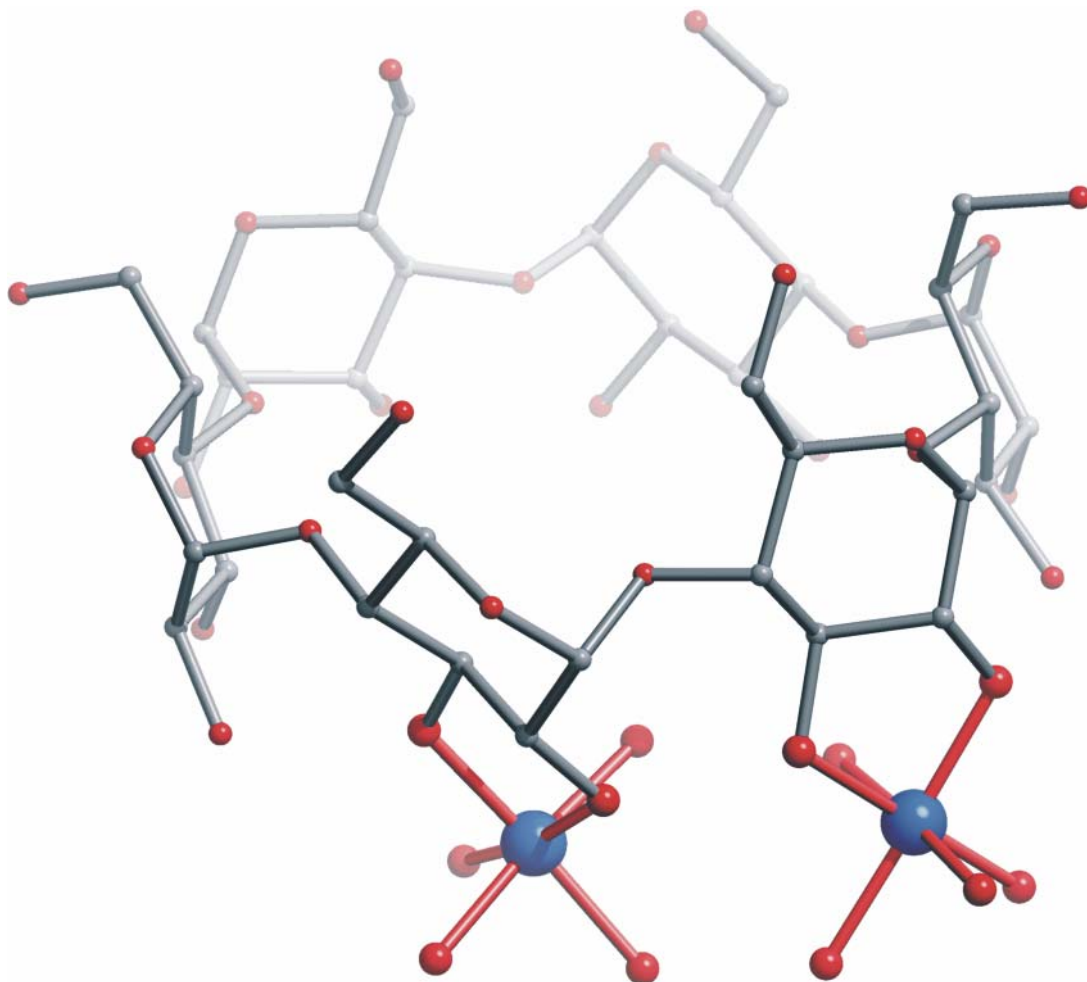
Cyclodextrine sind ringförmige Moleküle, die sich aus  $\alpha$ -1,4-verknüpften Anhydroglucose-Einheiten zusammensetzen. Man erhält sie durch enzymatischen Abbau von Stärke und sie unterscheiden sich in der jeweiligen Anzahl der Anhydroglucose-Einheiten. Die kommerziell erhältlichen Cyclooligomere,  $\alpha$ -,  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Cyclodextrin enthalten sechs, sieben bzw. acht  $\alpha$ -1,4-glycosidisch verknüpfte Anhydroglucose-Einheiten. Eine Koordination an Metallionen ist über die Sauerstoffatome O2 und O3 möglich. Durch Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit  $\alpha$ -Cyclodextrin in Gegenwart von Lithiumhydroxid-Monohydrat in den Molverhältnissen von 3:2:18 bzw. 2:3:6 in Wasser als Lösemittel entstehen klare grüne Lösungen, aus denen **8** bzw. **9** in Form von grünen, monoklinen bzw. grünen, kubischen Kristallen erhalten werden kann. Die Strukturösungen (Raumgruppen  $C2$  und  $P2_13$ ) ergeben, dass in beiden Fällen die Chromatome des Zweikernkomplexes oktaedrisch von drei dreifach deprotonierten  $\alpha$ -Cyclodextrinato(3-)-Liganden koordiniert werden (Abb. 18).



**Abb. 18:** SCHAKAL-Darstellung des komplexen Anions  $[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3]^{3-}$  in Kristallen von **8** bzw. **9**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet, die Kohlenstoffatome werden nur als Verbindungspunkte angedeutet (Chrom: blau; Sauerstoff: rot; Kohlenstoff: grau). Abstände siehe Tabelle 6.11 bzw. Tabelle 6.12.

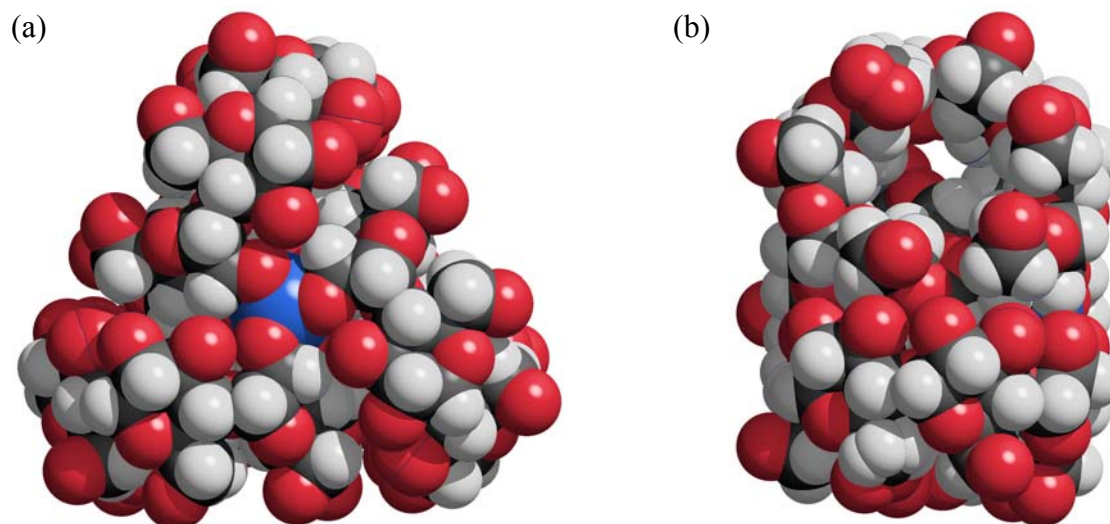
Jeweils ein  $\alpha$ -Cyclodextrinato(3<sup>-</sup>)-Ligand koordiniert über die *trans*-ständigen Alkoxid-O-Atome an den Positionen 2 und 3 einer Anhydroglucose-Einheit an ein Chromatom. Das zweite Chromatom wird von den *trans*-ständigen Alkoxid-O-Atomen an den Positionen 2 und 3 der direkt benachbarten Anhydroglucose-Einheit umgeben (Abb. 19). Die Abstände der koordinierenden Sauerstoff-Atome zu den Chromatomen liegen zwischen 195.1(4) und 202.9(5) pm, die beiden Metallatome besitzen zueinander einen Abstand von 467.80(11) bei **8** und 471.36(17) pm bei **9**. Mit einer maximalen Abweichung von 8.64(16)° der O-Cr-O-Winkel von den Idealwerten 90 bzw. 180° befinden sich die Zentralatome in einer leicht verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre.

Darüber hinaus werden die aufeinander zuweisenden, koordinierenden Alkoxid-O-Atome jeweils über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden. Das führt dazu, dass der mittlere Abstand gegenüberliegender Sauerstoffatome 244.5 pm beträgt und zum Ladungsausgleich nur drei Lithium-Ionen benötigt werden.



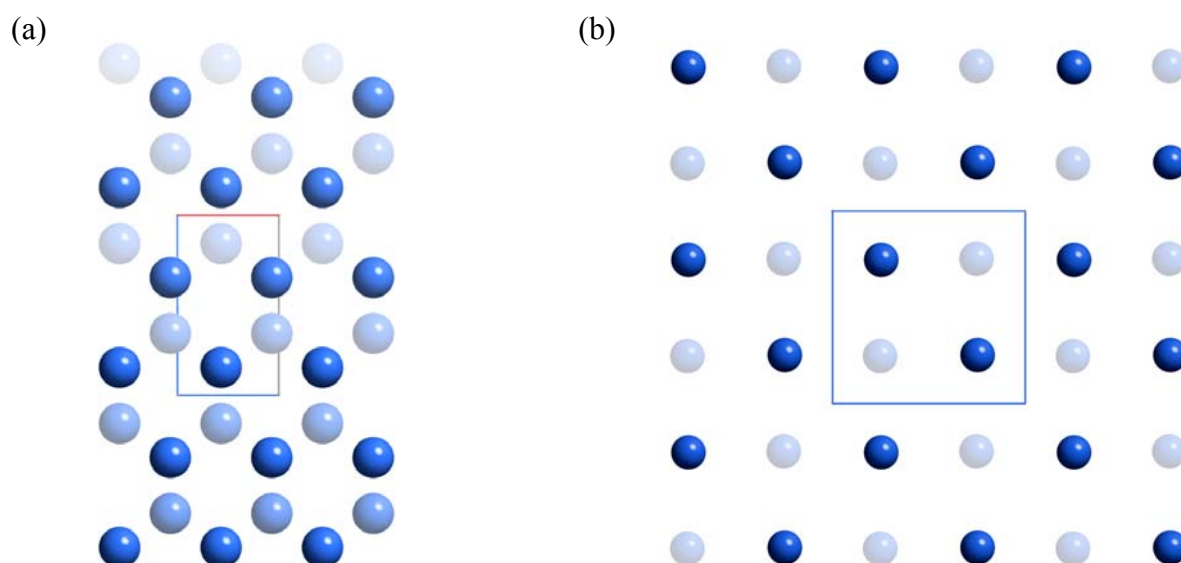
**Abb. 19:** SCHAKAL-Darstellung eines Ausschnitts des komplexen Anions  $[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3]^{3-}$  in Kristallen von **8** bzw. **9**. Die Wassertoffatome sind nicht abgebildet (Chrom: blau; Sauerstoff: rot; Kohlenstoff: grau). Abstände siehe Tabelle 6.11 und Tabelle 6.12.

Betrachtet man die komplexen Anionen  $[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3]^{3-}$  näherungsweise als abgeflachte Kugeln (Abb. 20), bilden diese in Kristallen von **8** eine hexagonal dichteste Kugelpackung, während sich dieselben Anionen in Kristallen von **9** in einer kubisch dichtesten Kugelpackung anordnen.



**Abb. 20:** (a) Kalottenmodell des komplexen Anions  $[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3]^{3-}$  mit Blickrichtung entlang der Cr-Cr-Verbindungslinie. (b) Kalottenmodell des komplexen Anions  $[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3]^{3-}$  um  $90^\circ$  gedreht.

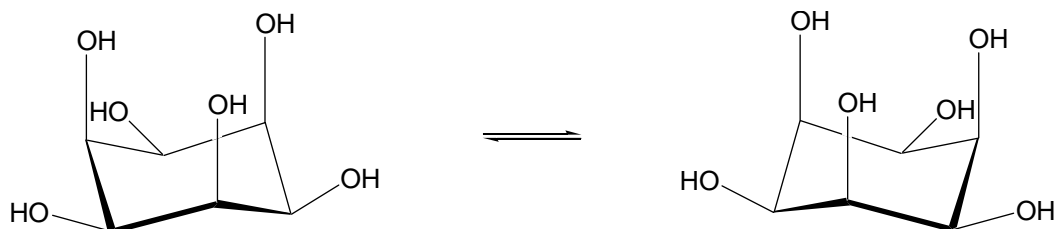
Die Abb. 21 verdeutlicht das Bauprinzip der Kristallstrukturen von **8** bzw. **9**, indem nur die Schwerpunkte der komplexen Anionen als Kugeln dargestellt werden. Bei (a) erkennt man sehr schön, wie die Schichten der hexagonal dichtesten Kugelpackung übereinander gestapelt sind und bei (b) sieht man die Flächenzentrierung, die für eine kubisch dichteste Kugelpackung charakteristisch ist.



**Abb. 21:** Schematische Darstellung der Molekülschwerpunkte der komplexen Anionen  $[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3]^{3-}$  in Kristallen von **8** bzw. **9**.

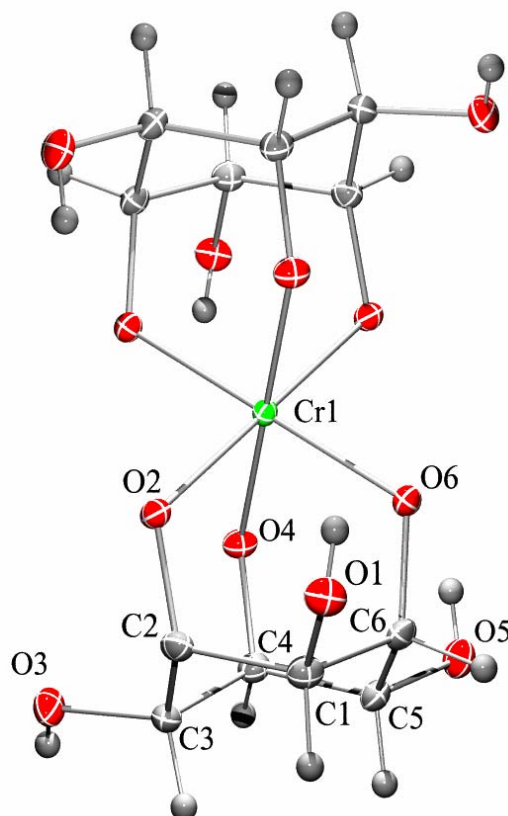
## 2.5 Die Kristallstruktur von $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{cis-Ins1,3,5H}_3)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**10**)

*cis*-Inositol eignet sich besonders gut als dreizähliger Chelatligand, weil durch die abwechselnd axial und equatorial angeordneten OH-Gruppen auch bei Ringinversion immer eine *syn*-axiale 1,3,5-Triolato-Komplexierung ermöglicht wird (Abb. 22).



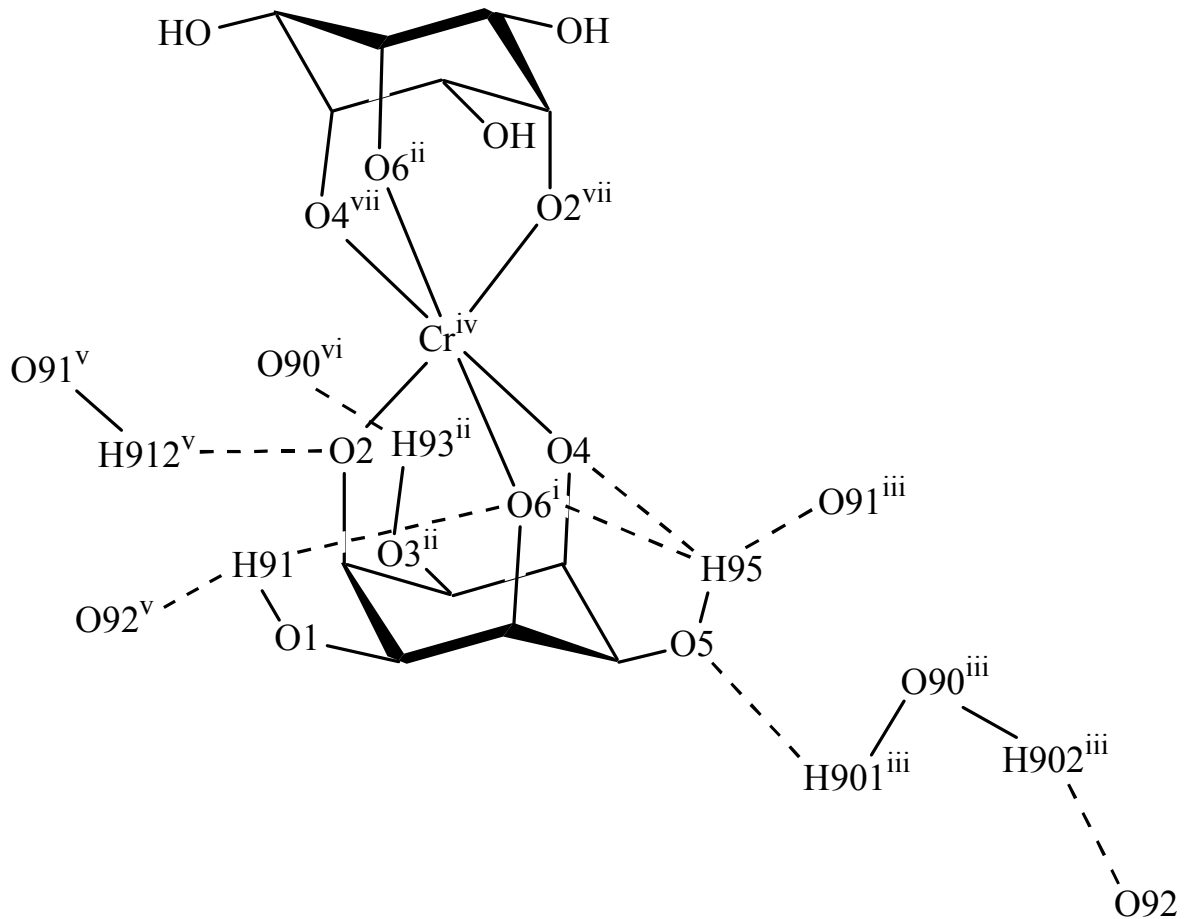
**Abb. 22:** Sessel-Konformationen des *cis*-Inositol.

Durch Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, *cis*-Inositol und Natriumhydroxid im Molverhältnis von 1:2:8 in Wasser als Lösemittel entsteht eine klare grüne Lösung, aus der **10** in Form von grünen, monoklinen Kristallen erhalten werden kann. Die Strukturlösung (Raumgruppe  $C2/c$ ) ergibt, dass die Chromatome oktaedrisch von zwei dreifach deprotonierten *cis*-Inositolato(3<sup>-</sup>)-Liganden koordiniert werden (Abb. 23). Die beiden *cis*-Inositolato(3<sup>-</sup>)-Liganden wirken jeweils als dreizählige Chelat-Liganden, die ausschließlich mit den drei axial stehenden Alkoxid-O-Atomen an das Zentralmetall koordinieren.



**Abb. 23:** ORTEP-Darstellung des komplexen Anions  $[\text{Cr}(\text{cis-Ins1,3,5H}_3)_2]^{3-}$  in Kristallen von **10**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände siehe Tabelle 6.13.

Für die Abstände von Cr1 zu den koordinierenden Alkoxid-O-Atomen werden Werte zwischen 198.1(14) und 199.2(14) pm gefunden. Mit einer maximalen Abweichung von 5.26(6)° der O-Cr-O-Winkel von den Idealwerten 90 bzw. 180° befindet sich das Zentralatom in einer nahezu idealen oktaedrischen Koordinationssphäre.



**Abb. 24:** Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückensystems der asymmetrischen Einheit von **10**. Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup> 0.5 - x, 0.5 + y, 0.5 - z; <sup>ii</sup> x, -y, 0.5 + z; <sup>iii</sup> x, -1 + y, z; <sup>iv</sup> 1.5 - x, -0.5 + y, 1.5 - z; <sup>v</sup> 0.5 - x, 0.5 - y, -z; <sup>vi</sup> -x, -y, -z; <sup>vii</sup> 0.5 - x, 0.5 - y, -z.

D	H	A	D-H	H···A	D···A	D-H···A
O1	H91	O6 <sup>i</sup>	0.71(3)	2.30(3)	2.716(2)	120(3)
O1	H91	O92 <sup>v</sup>	0.71(3)	2.58(3)	3.091(2)	131(3)
O3 <sup>ii</sup>	H93 <sup>ii</sup>	O90 <sup>vi</sup>	0.68(3)	2.05(3)	2.724(3)	172(4)
O5	H95	O91 <sup>iii</sup>	0.77(3)	2.24(3)	2.934(2)	152(3)
O90 <sup>iii</sup>	H901 <sup>iii</sup>	O5	0.73(3)	2.23(3)	2.860(3)	146(3)
O90 <sup>iii</sup>	H902 <sup>iii</sup>	O92	0.77(3)	2.11(3)	2.854(3)	164(3)
O91 <sup>v</sup>	H912 <sup>v</sup>	O2	1.00(4)	1.52(4)	2.519(2)	175(4)



## 2.6 CD-spektroskopische Untersuchungen an Polyolato-chromaten(III) mit deprotoniertem Me- $\alpha$ -D-mannopyranosid-Liganden

Me- $\alpha$ -D-mannopyranosid (Abb. 25) unterliegt in wässriger Lösung, anders als die reduzierenden Zucker, keinen Gleichgewichtsreaktionen, so dass die  $\alpha$ -Pyranoseform stets erhalten bleibt. In dieser Form hat das Pyranosid die Möglichkeit über die *cis*-ständigen OH-Gruppen an den Positionen 2 und 3 oder über die *trans*-ständigen OH-Gruppen an den Positionen 3 und 4 als zweizähliger Chelatligand an das Zentralmetall zu koordinieren. Bei Metall-Überschuß wäre auch eine Mehrfachmetallierung des Me- $\alpha$ -D-mannopyranosid denkbar, wobei der OH-Gruppe am C3 eine verbrückende Funktion zukommen könnte.

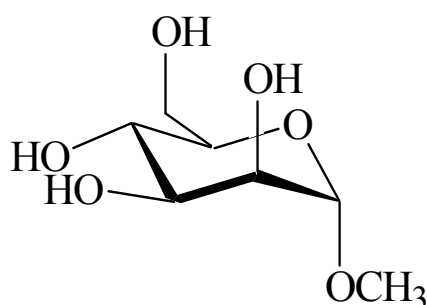


Abb. 25: Strukturformel von Me- $\alpha$ -D-mannopyranosid.

Wird bei der Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, Me- $\alpha$ -D-mannopyranosid und Natriumhydroxid in einem molaren Verhältnis von 1:x:6 der Anteil  $x$  des Liganden von 1 bis 7 variiert, erhält man CD-Spektren (Abb. 26), die auf den ersten Blick aussehen, als ob es sich nur um einen farbigen, chiralen Komplex in Lösung handeln würde. Bei genauerer Betrachtung wird aber deutlich, dass die beiden isosbestischen Punkte bei 508 nm und 615 nm einen von Null verschiedenen Ordinatenwert besitzen. Das bedeutet, dass mindestens zwei unterschiedliche Spezies in Lösung vorliegen müssen.

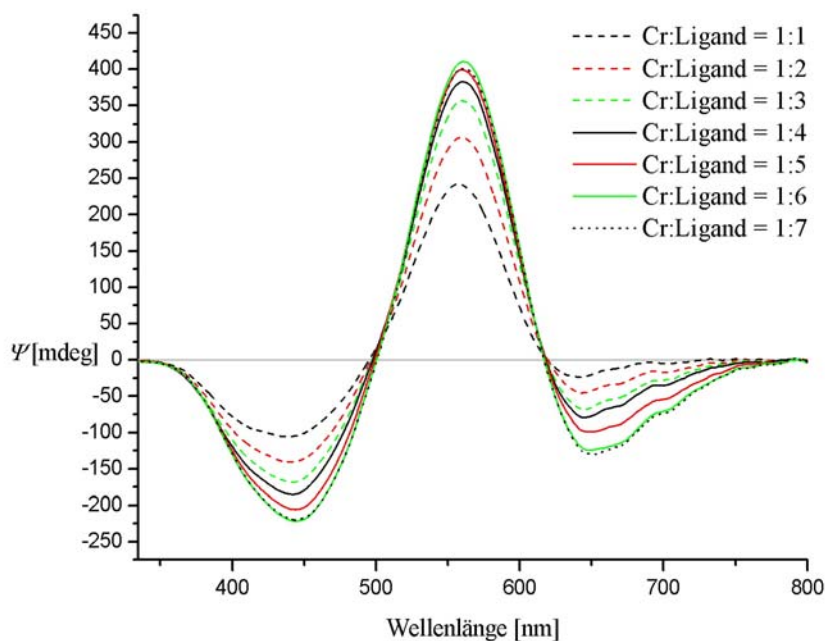
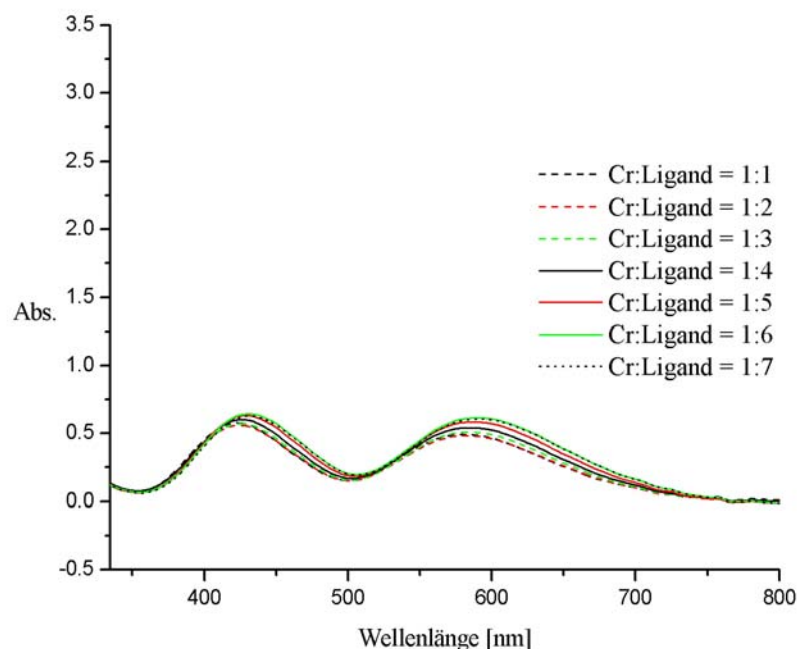


Abb. 26: CD-Spektren der Umsetzungen von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, Me- $\alpha$ -D-mannopyranosid und Natriumhydroxid im Verhältnis 1:x:6 ( $x = 1$  bis 7).

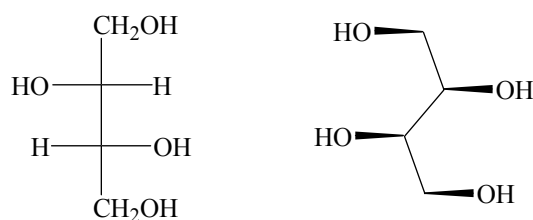
Ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich nicht nur um einen Komplex handeln kann ist die Tatsache, dass die einzelnen Banden im Spektrum bei zunehmender Liganden-Konzentration unterschiedlich stark anwachsen. Die zugehörigen UV/VIS-Spektren sind in Abb. 27 abgebildet. Dabei lässt sich lediglich eine minimale Verschiebung der Banden zu höheren Wellenlängen beobachten. Dass mindestens zwei verschiedene Komplexe in Lösung vorliegen, ist nicht erkennbar.



**Abb. 27:** UV/VIS-Spektren der Umsetzungen von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, Me- $\alpha$ -D-mannopyranosid und Natriumhydroxid im Verhältnis 1:x:6 ( $x = 1$  bis 7).

## 2.7 CD-spektroskopische Untersuchungen an Polyolato-chromaten(III) mit deprotoniertem D-Threitol-Liganden

Aufgrund der Anordnung seiner OH-Gruppen stehen dem Zuckeralkohol D-Threitol (Abb. 28) mehrere Möglichkeiten zur Komplexierung von Metallen zur Verfügung.

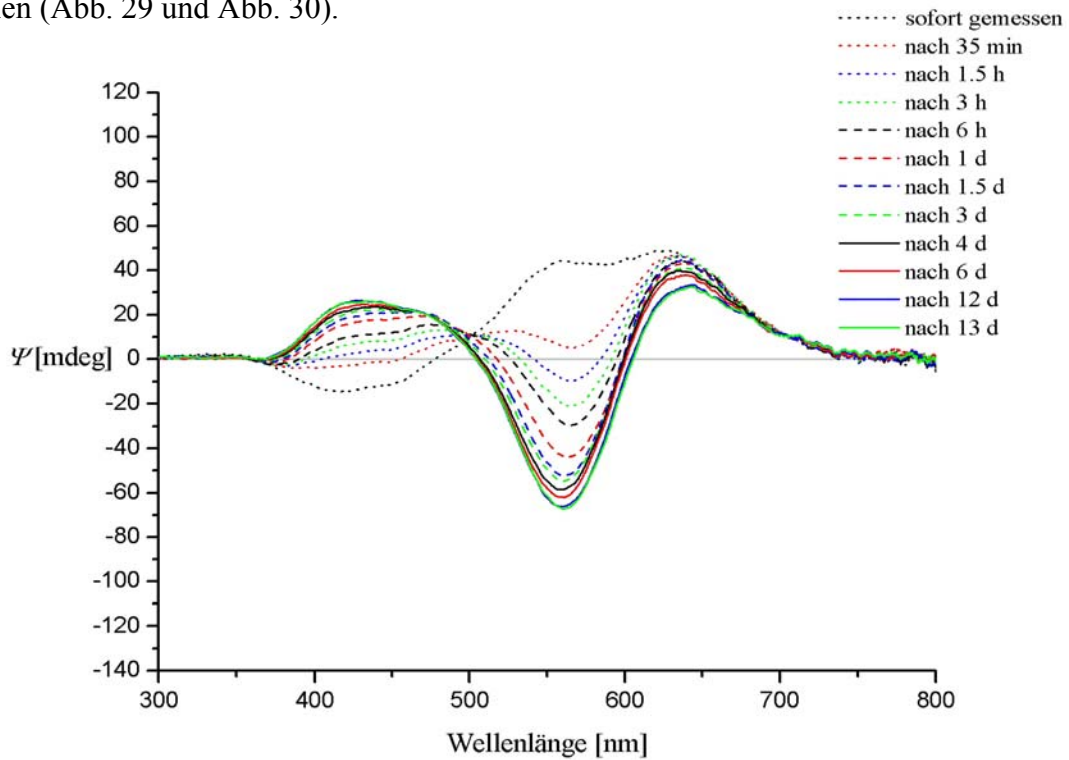


D-Threitol

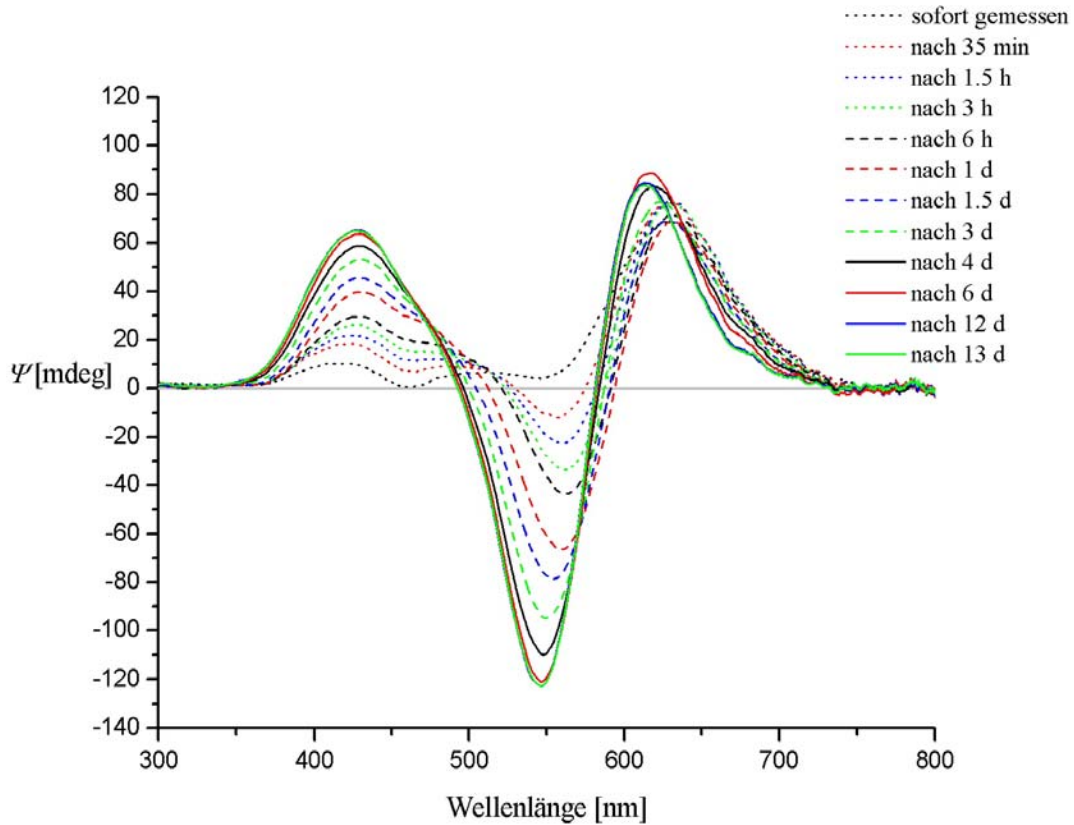
**Abb. 28:** Fischer-Projektion bzw. Darstellung des D-Threitols als Zickzack-Kette in einer Ebene.

In den Verbindungen  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{D-Thre}_{2,3}\text{H}_2)_3]^{[24]}$  und  $\text{Ba}_2[\text{Fe}_2(\text{L-ThreH}_4)_2(\text{OH})_2]^{[23]}$  hat D- bzw. L-Threitol gezeigt, wie er als zweizähliger und vierzähliger Ligand in der Lage ist, Ein- und Zweikernkomplexe mit Eisen(III) und Chrom(III) auszubilden. Werden nun Lösungen von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit unterschiedlichen Mengen an D-Threitol in Wasser mit sechs

Äquivalenten Natriumhydroxid versetzt und CD-spektroskopisch untersucht, lässt sich beobachten, dass sich jeweils in einem Zeitraum von mehreren Tagen langsam Gleichgewichte einstellen (Abb. 29 und Abb. 30).

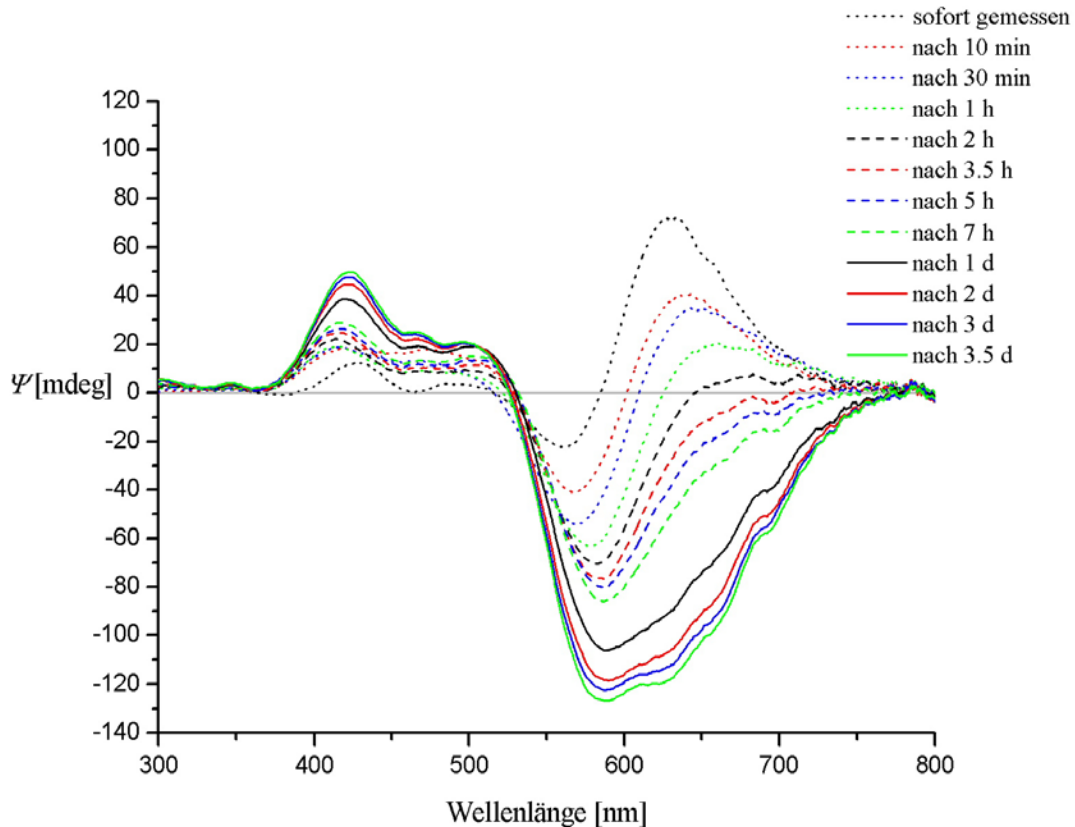


**Abb. 29:** CD-Spektren der Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, D-Threitol und Natriumhydroxid im Mol-Verhältnis 1:1:6.



**Abb. 30:** CD-Spektren der Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, D-Threitol und Natriumhydroxid im Mol-Verhältnis 1:3:6.

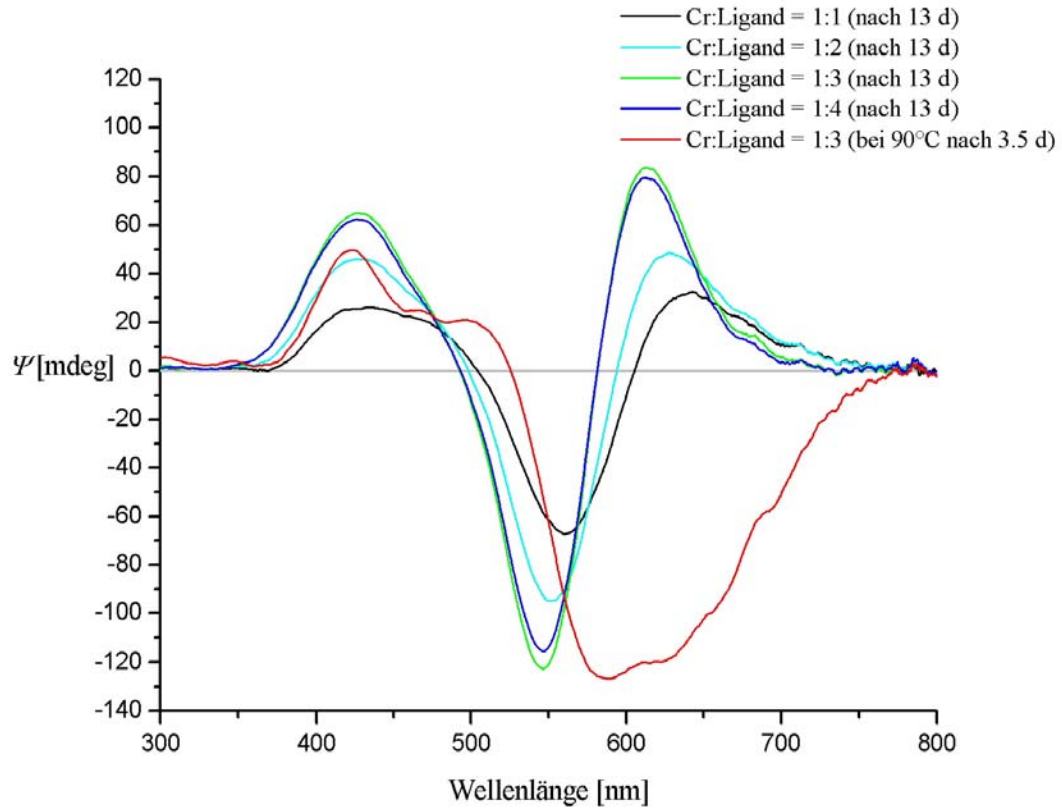
In Abhängigkeit der eingesetzten Menge an D-Threitol verändern sich dabei jeweils die Intensitäten und die Lage der Absorptionsmaxima, was darauf hindeutet, dass in diesen Lösungen mindestens zwei verschiedene Spezies existieren. Wird eine Lösung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, D-Threitol und Natriumhydroxid im Verhältnis 1:3:6 auf 90 °C erwärmt, um ein schnelleres Einstellen des Gleichgewichts zu erreichen, führt das jedoch nicht zum gewünschten Ziel, sondern zu einer völlig anderen Zusammensetzung der Lösung (Abb. 31 bzw. Abb. 32).



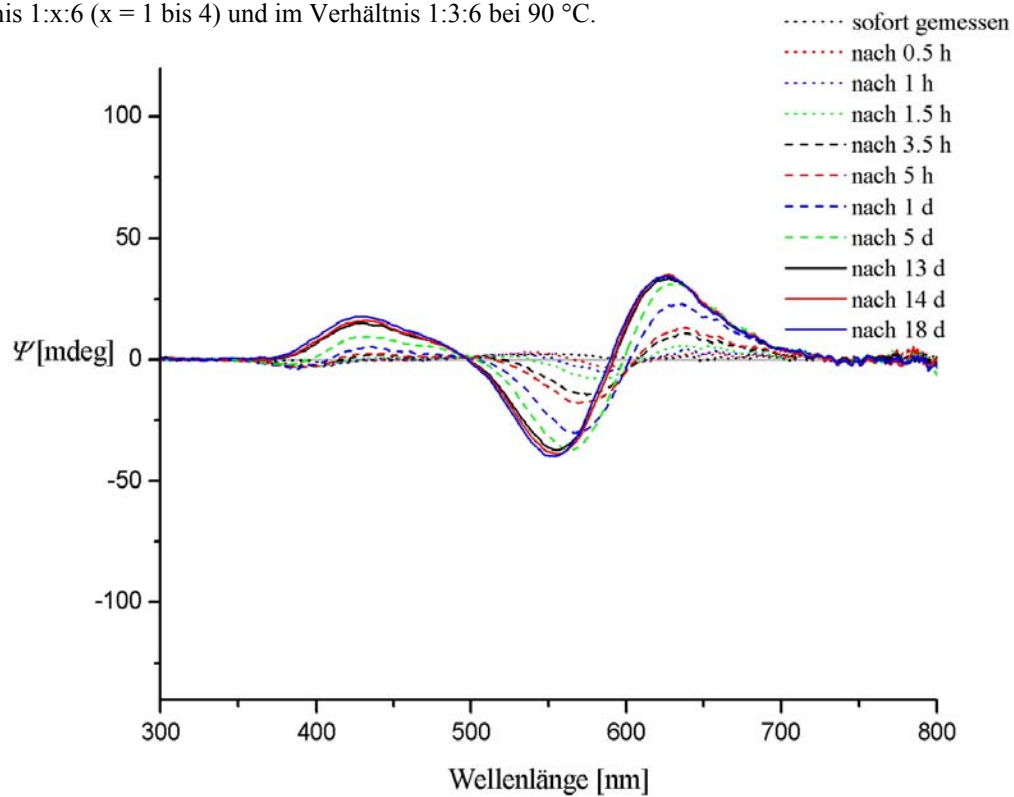
**Abb. 31:** CD-Spektren der Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, D-Threitol und Natriumhydroxid im Mol-Verhältnis 1:3:6 bei 90 °C.

Bei Raumtemperatur lässt sich das Gleichgewicht in einem gewissen Bereich beeinflussen, indem man die Menge an D-Threitol verändert. Bei drei Äquivalenten D-Threitol bindet das Chrom anscheinend die maximale Ligandzahl, da die Zugabe eines weiteren Äquivalents D-Threitol keine Auswirkung auf das CD-Spektrum zeigt (Abb. 32).

Wird die Reihenfolge bei der Zugabe der Edukte geändert, so dass eine Lösung von  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  in Wasser mit D-Threitol versetzt wird, ändert sich die Geschwindigkeit der Reaktion deutlich. Abb. 33 zeigt die CD-Spektren der Umsetzung von  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  mit drei Äquivalenten D-Threitol nach unterschiedlichen Messzeiten. Es bilden sich dieselben Signale wie beim Versetzen einer Lösung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat und drei Äquivalenten D-Threitol mit sechs Äquivalenten Natriumhydroxid (vgl. Abb. 30), es dauert nur erheblich länger.

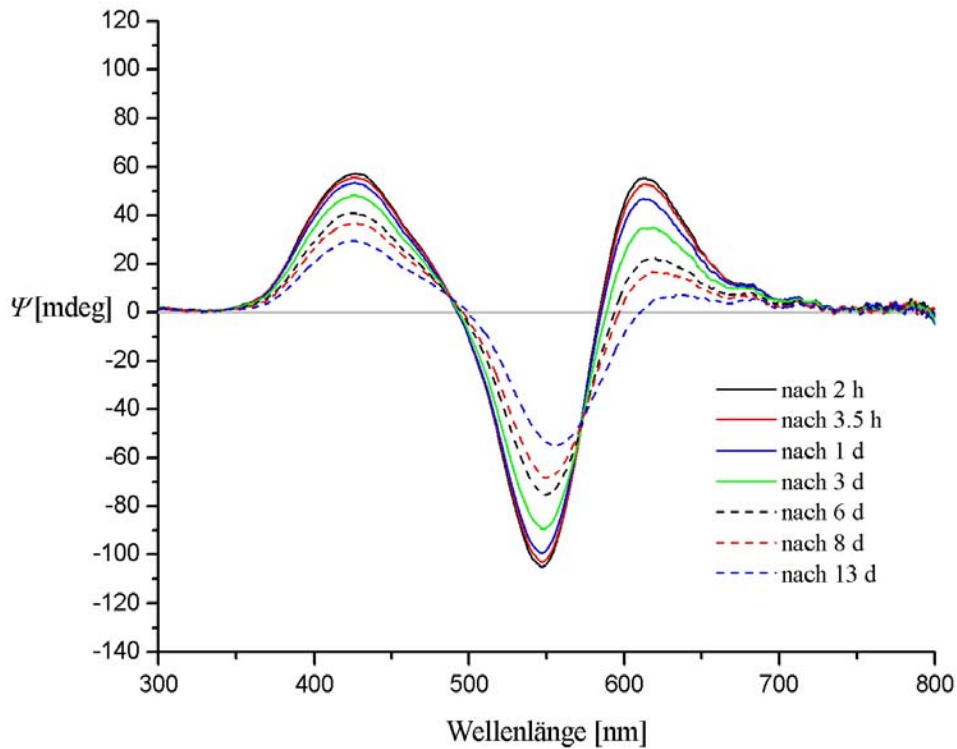


**Abb. 32:** CD-Spektren der Umsetzungen von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, D-Threitol und Natriumhydroxid im Verhältnis 1:x:6 (x = 1 bis 4) und im Verhältnis 1:3:6 bei 90 °C.



**Abb. 33:** CD-Spektren der Umsetzung von  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  mit D-Threitol im Verhältnis von 1:3.

Einen weiteren Eindruck über die kinetische Inertheit der Chrom(III)-Zentren in diesen Komplexen vermittelt die Zugabe von drei Äquivalenten L-Threitol zu einer Lösung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, D-Threitol und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 1:3:6 nachdem sich das CD-Spektrum der Lösung nicht mehr verändert (vgl. Abb. 30 nach 13 Tagen). Abb. 34 zeigt, wie sich durch die Zugabe von L-Threitol „ohne Einfluss einer thermodynamischen Triebkraft“ langsam ein racemisches Gemisch bildet, und dadurch die Signale im CD-Spektrum verschwinden.

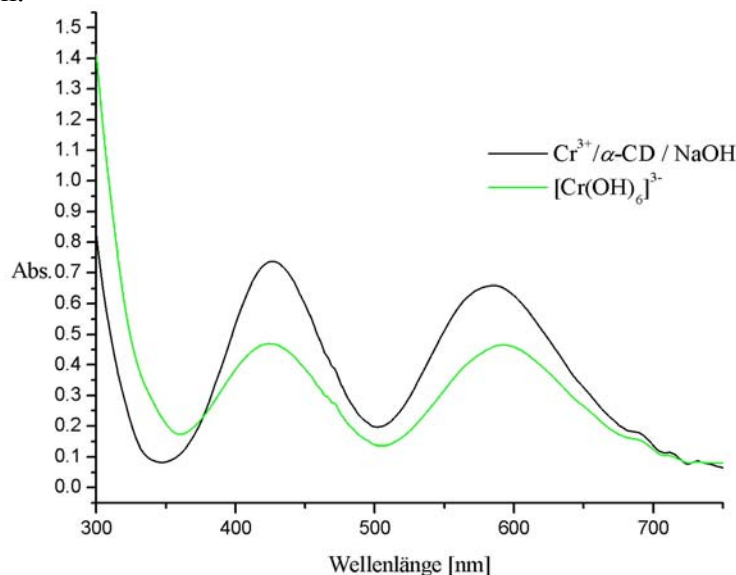


**Abb. 34:** Zugabe von drei Äquivalenten L-Threitol zu einer Lösung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, D-Threitol und Natriumhydroxid im Verhältnis 1:3:6.

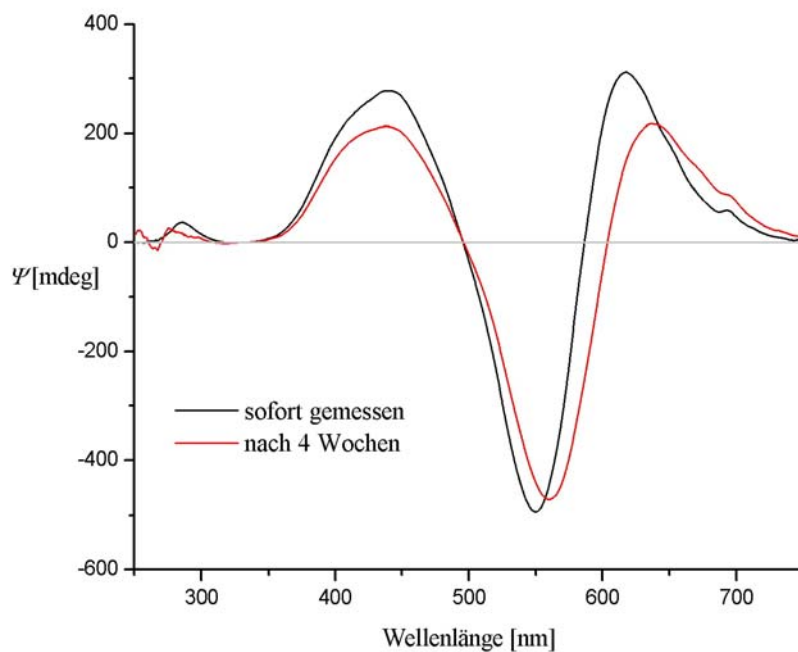
## 2.8 Umsetzungen von Chrom(III) mit weiteren Polyolen ohne Hilfsligand

Bei Umsetzungen einer Vielzahl von Kohlenhydraten mit Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat und Natriumhydroxid in Wasser entstanden kurzfristig immer Niederschläge, die sich bei weiterer Basenzugabe sofort wieder auflösten. Die Farbe der Lösungen waren bis auf eine Ausnahme immer grün bis blaugrün. Im Vergleich zu einer Lösung von Hexahydroxochromat(III) in Wasser absorbierten die untersuchten Lösungen alle bei sehr ähnlichen Wellenlängen. Ein deutlicher Unterschied, wie er in Kapitel 2.3.3 beschrieben wurde, konnte kein zweites Mal beobachtet werden. Die UV/VIS-Spektren ähneln prinzipiell dem in Abb. 35 dargestellten Spektrum. Bei einigen Spektren konnte über unterschiedliche Zeiträume die langsame Bildung einer CT-Bande bei einer Wellenlänge von 373 nm von  $\text{CrO}_4^{2-}$  beobachtet werden. Aufgrund der relativ geringen Intensitäten der gebildeten CT-Banden konnte es sich dabei aber nur um Spuren von Chromat(VI) handeln.

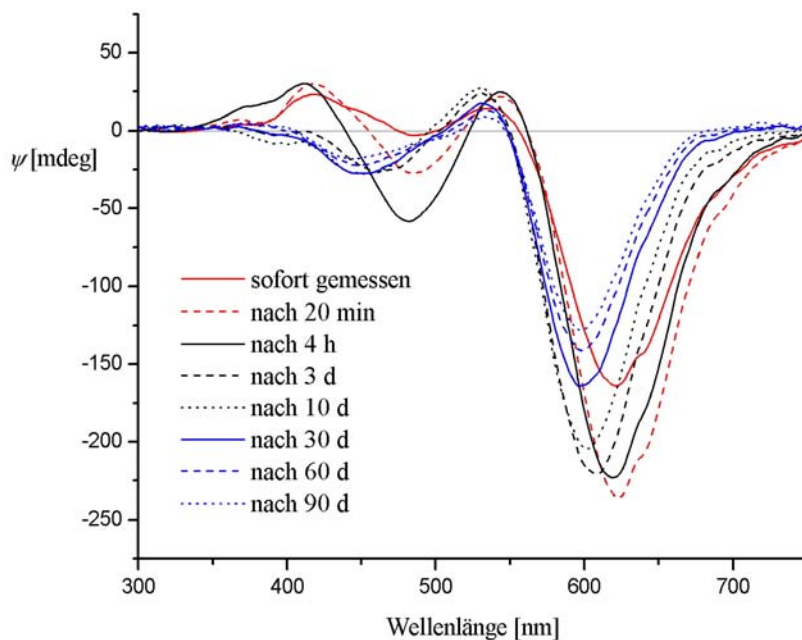
In den zugehörigen CD-Spektren konnten immer Signale beobachtet werden, und die Veränderungen der Absorptionen der Lösungen konnten deutlich besser verfolgt werden. In vielen Fällen wurde eine langsame ständige Veränderung der Absorptionen über einen Zeitraum von mehreren Wochen und Monaten gemessen. Als stellvertretende Beispiele für viele andere Umsetzungen im Rahmen dieser Arbeit sind in diesem Kapitel die CD- und UV/VIS-Spektren (Abb. 35 und Abb. 36) einer Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit  $\alpha$ -Cyclodextrin und Natriumhydroxid in Wasser abgebildet. Darüber hinaus sind in Abb. 37 die CD-Spektren einer Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit D-Ribose und Natriumhydroxid in Wasser im molaren Verhältnis von 1:2:6 dargestellt. Man erkennt sehr deutlich, wie sich die Zusammensetzung der Lösung über einen längeren Zeitraum langsam veränderte. In den dazugehörigen UV/VIS-Spektren konnte dagegen keine Veränderung festgestellt werden.



**Abb. 35:** UV/VIS-Spektren der Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat,  $\alpha$ -Cyclodextrin und NaOH in Wasser im molaren Verhältnis von 2:3:12 (schwarz). Zum Vergleich ist das UV/VIS-Spektrum der Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit NaOH in Wasser im molaren Verhältnis von 1:6 abgebildet (grün).



**Abb. 36:** CD-Spektren der Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat,  $\alpha$ -Cyclodextrin und NaOH in Wasser im molaren Verhältnis von 2:3:12 (schwarz und rot).

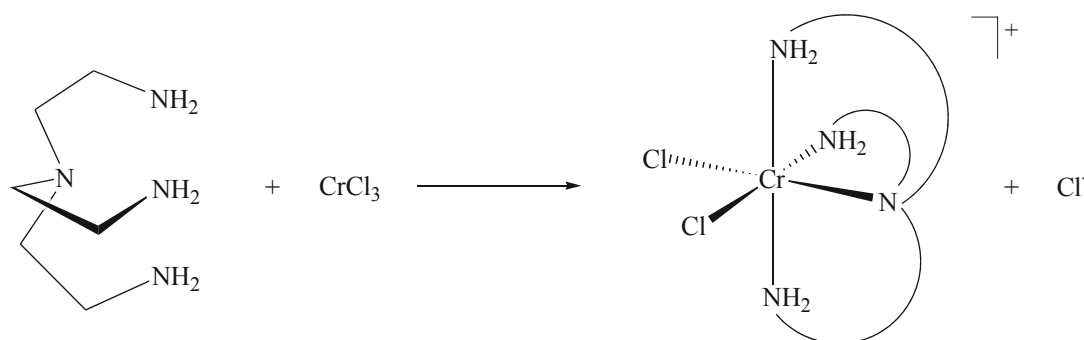


**Abb. 37:** CD-Spektren der Umsetzung von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, D-Ribose und NaOH in Wasser im molaren Verhältnis von 1:2:6 gemessen über einen Zeitraum von 90 Tagen.



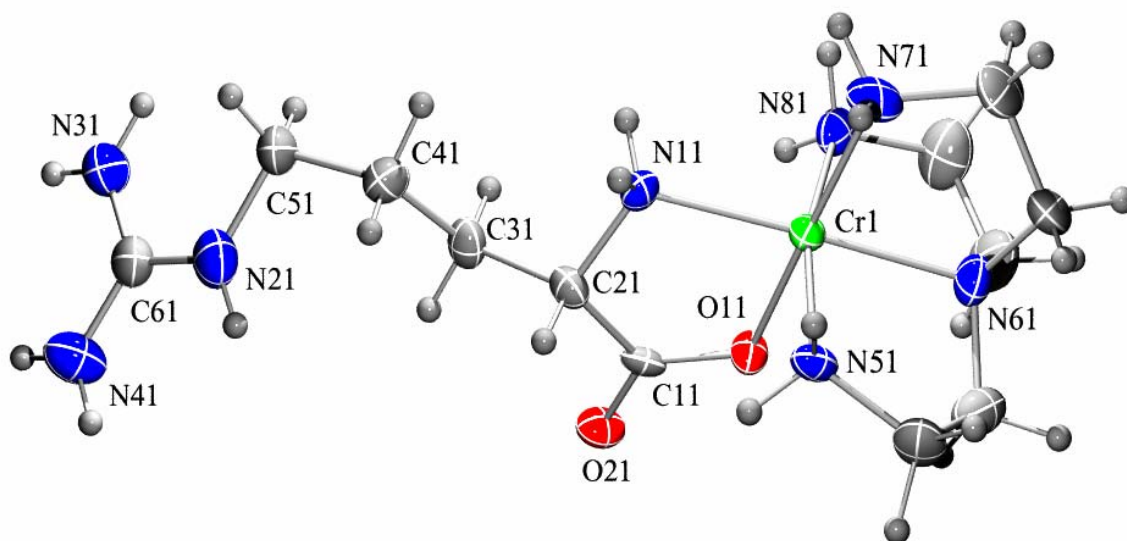
## 2.9 Heteroleptische Chrom(III)-Komplexe mit tren als Hilfsligand

Durch das Einsetzen von Tris(2-aminoethyl)amin als Chelathilfsligand sollen die vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten der polyfunktionellen Kohlenhydrate und deren Derivate eingeschränkt werden. Durch die Komplexierung des vierzähligen Liganden tren verbleiben an  $\text{Cr}^{3+}$  zwei *cis*-ständige Chlorid-Ionen, die durch Diolate ausgetauscht werden können.



### 2.9.1 Die Kristallstruktur von $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{L-Arg})]\text{Cl}_3 \cdot 2.25 \text{H}_2\text{O}$ (**11**)

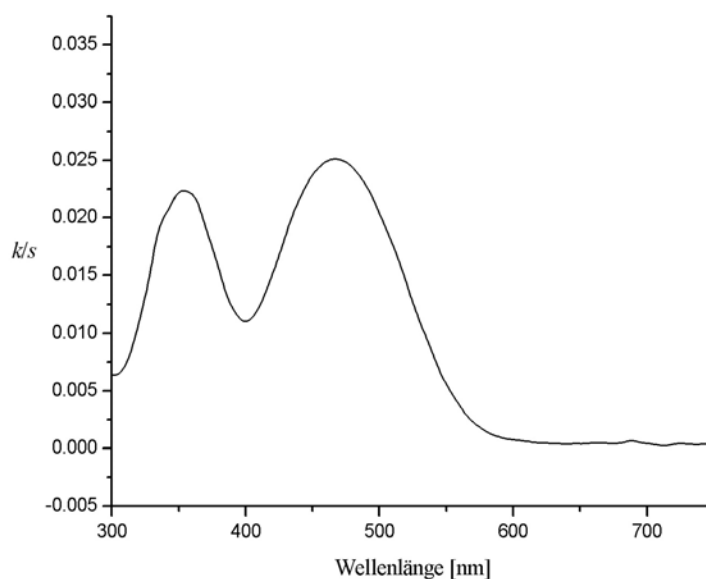
Durch Umsetzung von  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , L-Arginin und Triethylamin im Molverhältnis von 1:1:1 in Methanol als Lösemittel entsteht eine klare rotviolette Lösung, aus der **11** in Form von orangen, monoklinen Kristallen erhalten werden kann. Die Strukturlösung (Raumgruppe  $P2_1$ ) ergab, dass der L-Argininato(1-)-Ligand mit dem Carboxylat-O-Atom und dem Stickstoffatom der  $\alpha$ -Aminogruppe an das zentrale Chrom(III)-Atom koordiniert (Abb. 38). Die Strukturlösung ergibt außerdem, dass die Iminogruppe der L-Argininatoliganden protoniert ist und dass das komplexe Kation von **11** als Hydrochlorid kristallisiert.



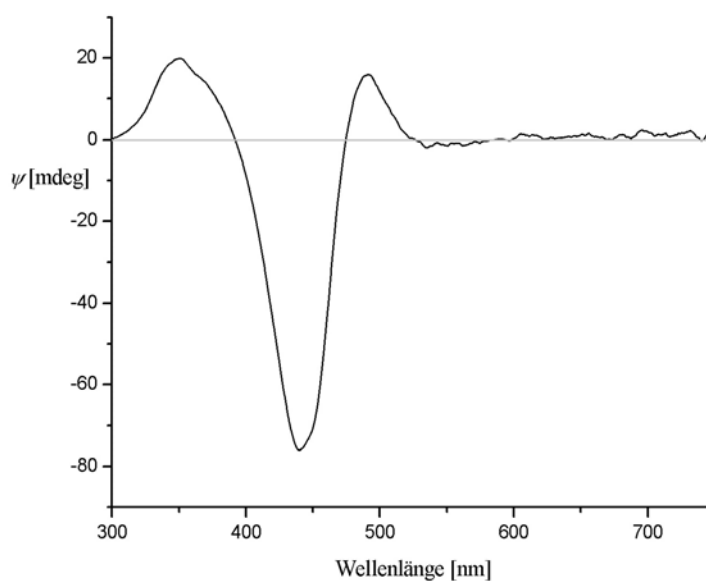
**Abb. 38:** ORTEP-Darstellung des komplexen Kations  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{L-Arg})]^{3+}$  in Kristallen von **11**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände Tabelle 6.13.

## 2.9.2 CD- und UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen an $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{L-Arg})]\text{Cl}_3 \cdot 2.25 \text{H}_2\text{O}$ (**11**)

Legt man das in Kapitel 2.2.2. beschriebene Absorptionsverhalten für  $D_{4h}$ -symmetrische Chromophore zugrunde, darf man für heteroleptische Chrom(III)-Verbindungen, wie sie in dieser Arbeit beschrieben werden, mit Tris(2-aminoethyl)amin als Hilfsligand vier Absorptionsbanden erwarten. Das Reflexionsspektrum einer gepulverten Probe von **11** (Abb. 39) zeigt zwei breite Banden. Mehr Aufschluss gibt das CD-Spektrum einer Lösung von Kristallen von **11** in Wasser (Abb. 40). Hier ist deutlich zu erkennen, dass sich die Banden des UV/VIS-Spektrums aus den erwarteten vier Banden zusammensetzen.



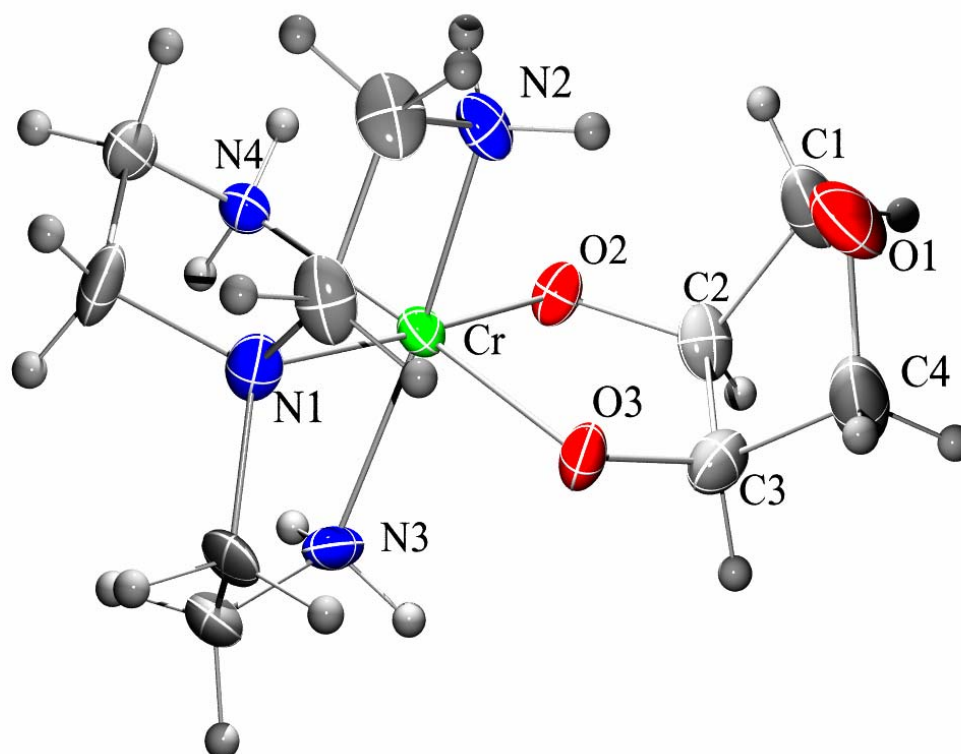
**Abb. 39:** Spektrale diffuse Reflexion einer gepulverten Probe von **11**. Dargestellt ist die Kubelka-Munk-Funktion  $k/s = (1-R)^2/2R$  über die Wellenlänge.



**Abb. 40:** CD-Spektrum einer Lösung von **11**. Dargestellt ist die Elliptizität  $\psi$  (vgl. Kapitel 5.7) über die Wellenlänge.

### 2.9.3 Die Kristallstruktur von $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{AnErytH}_2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**12**)

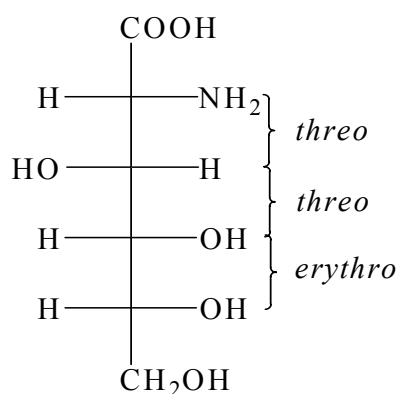
Anhydroerythritol ist ein furanoides *cis*-Diol, das man durch eine intramolekulare Kondensationsreaktion aus Erythritol erhält. Die Umsetzung von  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  mit Anhydroerythritol und Triethylamin als Hilfsbase (Molverhältnis 1:1:2) in Ethanol als Lösungsmittel ergibt eine klare grüne Lösung, aus der **12** in Form von violetten, triklinen Kristallen erhalten werden kann. Die Röntgenkristallstrukturanalyse (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) ergab, dass die zwei Chloroliganden der Ausgangsverbindung durch den zweizähligen Anhydroerythritolato(2-)-Chelatliganden substituiert wurden (Abb. 41).



**Abb. 41:** ORTEP-Darstellung des komplexen Kations  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{AnErytH}_2)]^+$  in Kristallen von **12**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände und Winkel s. Tabelle 6.14.

### 2.9.4 Die Kristallstruktur von $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{OH})_2][\text{BPh}_3(\text{OH})] \cdot 6.5(1) \text{H}_2\text{O}$ (**13**)

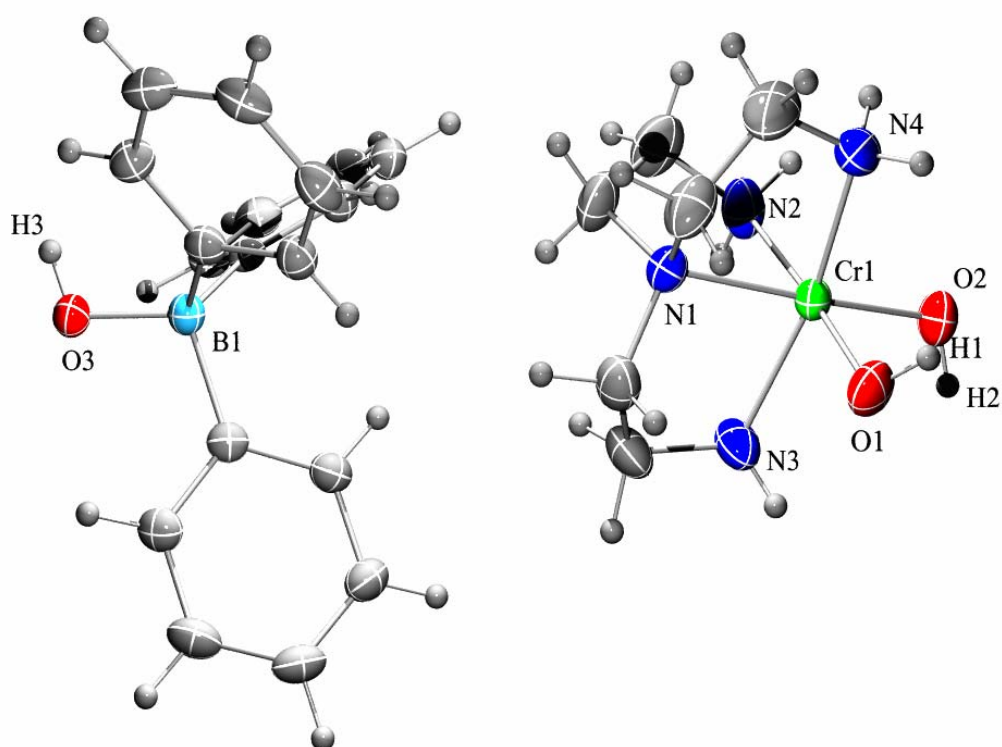
D-Glucosaminsäure ist ein offenkettiges Derivat der D-Glucose, bei der die OH-Gruppe an der C2-Position durch eine Aminogruppe ersetzt ist (Abb. 42). Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, bietet die D-Glucosaminsäure als zweizähliger Chelatligand zahlreiche unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten. So ist beispielsweise eine zu **11** analoge Koordination über die Carboxylat- und die Aminogruppe denkbar. Weiterhin könnte auch eine Koordination durch zwei benachbarte OH-Gruppen bzw. durch die Aminogruppe und eine OH-Gruppe realisiert werden.



D-Glucosaminsäure

**Abb. 42:** Fischer-Projektion von D-Glucosaminsäure.

Durch Reaktion von  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  mit D-Glucosaminsäure und Triethylamin im Molverhältnis von 1:1:2 in Wasser als Lösungsmittel entsteht eine klare rotviolette Lösung. Durch langsames Eindiffundieren von Natriumtetraphenylboratlösung in diese Lösung lässt sich **13** in Form von pinkfarbenen, triklinen Kristallen erhalten. Die Strukturlösung (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) ergab, dass – obwohl das CD-Spektrum der Lösung eine Koordination der D-Glucosaminsäure an das Chrom zeigt – nur ein Nebenprodukt auskristallisiert. Anstelle der D-Glucosaminsäure wird die oktaedrische Umgebung des Zentralatoms in **13** neben dem Tris(2-aminoethyl)amin durch zwei Hydroxo-Liganden vervollständigt (Abb. 43). Als sehr bemerkenswert erscheint, dass das Tetraphenylborat-Anion unter diesen milden Bedingungen einer Hydrolyse unterliegt.

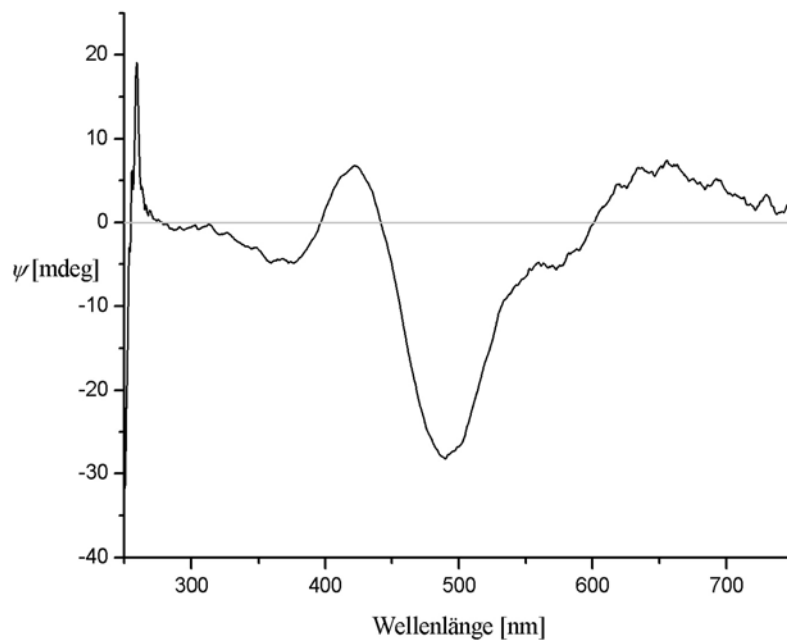


**Abb. 43:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{OH})_2][\text{BPh}_3(\text{OH})]$  in Kristallen von **13**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände und Winkel s. Tabelle 6.14.

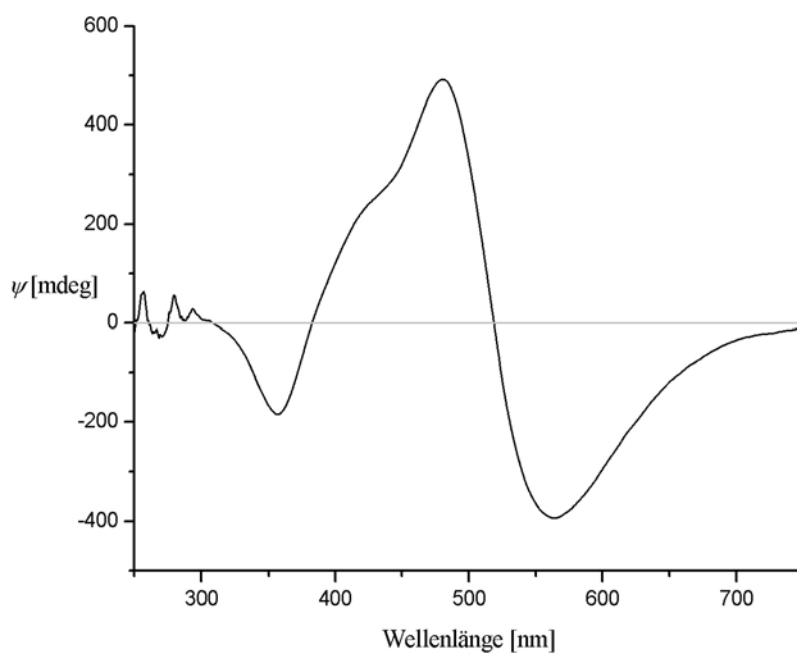
### 2.9.5 Umsetzungen von $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit weiteren Polyolen

Bei den Umsetzungen von  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  mit verschiedenen chiralen Polyolen und Triethylamin als Hilfsbase in Methanol zeigen die entsprechenden CD-Spektren der Reaktionslösungen stets Banden, die darauf schließen lassen, dass die Polyole an das Zentralatom koordinieren. Die Abb. 44 zeigt beispielsweise das CD-Spektrum von in Wasser gelösten Kristallen, die aus einer Umsetzung von Natrium-D-gluconat mit  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  und Triethylamin in Methanol (Molverhältnis 1:1:1) erhalten wurden. Der Molekülionpeak ( $m/z = 392 [M^+]$ ) im Massenspektrum dieser Kristalle deutet auf ein Kation hin, das sich aus einem  $[\text{Cr}(\text{tren})]^{3+}$ -Fragment und einem zweifach deprotonierten Gluconat-Fragment zusammensetzen könnte. Die Kristalle erwiesen sich jedoch für eine Kristallstrukturanalyse ungeeignet, so dass zum jetzigen Zeitpunkt die Frage unbeantwortet bleibt, wie der Gluconat(2-)-Ligand an das Chrom(III)-Ion koordiniert ist. Stellvertretend für viele weitere Umsetzungen mit verschiedenen Polyolato-Liganden ist in Abb. 45 das CD-Spektrum der Umsetzung von  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  mit D-Mannose und Triethylamin in Methanol im molaren Verhältnis von 1:1:2 abgebildet. Man kann in diesem Spektrum vier Absorptionsbanden erkennen, die eine lokale  $D_{4h}$ -Symmetrie des Chromophors vermuten lassen. Das Spektrum unterscheidet sich in der Lage und in den

Vorzeichen der Banden sehr deutlich von CD-Spektren von Lösungen aus Reaktionen von D-Mannose mit Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat und Base in Wasser. Man kann somit davon ausgehen, dass der Aminligand von D-Mannose nicht verdrängt wird.



**Abb. 44:** CD-Spektrum der Kristalle der Umsetzung von  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  mit Natrium-D-Gluconat und Triethylamin in Wasser.

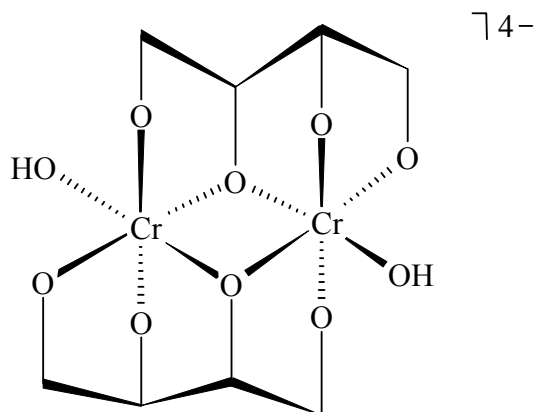


**Abb. 45:** CD-Spektrum der Umsetzung von  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  mit D-Mannose und Triethylamin in Methanol.

### 3 Diskussion

#### 3.1 Homoleptische Polyolato-Chrom(III)-Verbindungen

Zu Beginn der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde angenommen, dass die Nuklearität von Polyolato-Chrom(III)-Verbindungen bei der Synthese durch die Vorgabe eines bestimmten Molverhältnisses von eingesetzter Chrom(III)-Verbindung zu Polyol beeinflussbar ist oder gar erzwungen werden kann. Die bis dahin bekannten homoleptischen Polyolato-Chrom(III)-Komplexe mit D-Threitol,<sup>[24]</sup> D-Mannitol,<sup>[24]</sup> Xylitol<sup>[22]</sup> und D-Mannose<sup>[25]</sup> scheinen diese Annahme zu bestätigen. Zahlreiche Kristallisationsversuche an Reaktionsansätzen von Chrom(III)-Verbindungen mit D-Threitol in variierten molaren Verhältnissen lieferten jedoch stets den bekannten Komplex  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{D-Thre}_{2,3}\text{H}_2)_3]$ ,<sup>[24]</sup> obwohl D-Threitol aufgrund seiner Koordinationsmöglichkeiten (Teilstruktur von Xylitol) zur Bildung eines zu  $[\text{Fe}_2(\text{L-ThreH}_4)_2(\text{OH})_2]^{4-}$ -analogen zweikernigen Komplexes (siehe Abb. 46) in der Lage sein sollte.<sup>[23]</sup>



**Abb. 46:** Schematische Darstellung einer möglichen zweikernigen Spezies im System Chrom(III)/D-Threitol:  $[\text{Cr}_2(\text{D-ThreH}_4)_2(\text{OH})_2]^{4-}$ .

Wie aus CD-spektroskopischen Untersuchungen (s. Abschnitt 2.7) hervorging, scheint die gewählte Stöchiometrie der eingesetzten Edukte für die Einstellung eines Gleichgewichts von Bedeutung zu sein. Die kinetische Inertheit und die thermodynamische Stabilität der entstehenden Komplexe jedoch sind offensichtlich die Ursache dafür, dass sich die Verhältnisse in Lösung deutlich komplizierter gestalten. Allerdings scheint die kinetische Inertheit der Chrom(III)-Komplexe eine nur eher untergeordnete Rolle dabei zu spielen: Bei vielen untersuchten Lösungen kann CD-spektroskopisch über einen längeren Zeitraum eine langsame Veränderung der Speziesverteilung in Lösungen beobachtet werden (vgl. z.B. Abb. 6 oder Abb. 37). Bei vielen dieser Lösungen werden aber auch sofort nach dem Zusammengeben der Edukte relativ große Signale beobachtet. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass der thermodynamische Unterschied zwischen Hexahydroxochromat(III) und den konkurrierenden Polyolato-Chrom(III)-Komplexen neben der kinetischen Inertheit der Chrom(III)-Zentren die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, die Produktverteilung jedoch durch die thermodynamische Stabilität der entstehenden Komplexe bestimmt wird.

Dass die gewählte Stöchiometrie der Edukte für die Synthese von homoleptischen Polyolato-Chrom(III)-Verbindungen eine nur sehr untergeordnete Rolle spielt, wird deutlich, wenn die Nuklearität der in dieser Arbeit neu erhaltenen Chrom(III)-Komplexe mit dem Verhältnis der eingesetzten Edukte zueinander verglichen wird. Die meisten kristallin isolierten Komplexe weisen eine andere Zusammensetzung auf als es durch die gewählte Stöchiometrie bei der Synthese vorgegeben wurde.

Einen deutlich erkennbaren Einfluss auf die Struktur der gebildeten Produkte scheinen hingegen die Kationen der eingesetzten Alkalimetallhydroxide zu haben. Dies wurde durch die Synthesebedingungen für die Verbindungen  $\text{Li}_7[\text{Cr}(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$  (**6**) und  $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$  (**7**) deutlich: Mit Lithium als Gegenion wird ein einkerniger Komplex erhalten, in dem zwei Xylarato(5-)-Liganden koordiniert sind, obwohl die äquimolar eingesetzten Edukte Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat und Xylarsäure eigentlich die Bildung einer zweikernigen Verbindung begünstigen sollten. Im Gegensatz dazu entsteht mit Natrium als Gegenion und bei sonst identischer Reaktionsführung erwartungsgemäß ein zweikerniger Komplex mit einem Ligand:Metall-Verhältnis von 1:1. Ein solch deutlicher Einfluss der Gegenionen konnte im Rahmen dieser Arbeit kein weiteres Mal beobachtet werden. Es kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, dass der Einfluss der Gegenionen größer ist, als derzeit angenommen wird. Bei den beschriebenen Studien zur Synthese von Chrom(III)-Kohlenhydrat-Komplexen hat sich die Tatsache als großes Problem erwiesen, dass die Vorgänge in Lösung nur in sehr begrenztem Umfang messbar sind. Durch die wenigen analytischen Möglichkeiten bleiben deshalb zu viele Informationen im Verborgenen. Durch den Paramagnetismus des Chroms in der Oxidationsstufe +III lässt sich beispielsweise keine NMR-Analytik betreiben. Dies wäre jedoch sehr von Vorteil, um eine genaue Produktverteilung ermitteln zu können. Die UV/VIS-Spektroskopie hat sich aufgrund ihrer sehr geringen Auflösung bei ähnlichen Chromophoren als ungeeignete Methode erwiesen, um die Vorgänge in den untersuchten Lösungen aufzuklären. Mit der CD-Spektroskopie existiert glücklicherweise eine schnelle und bequeme Methode, die die Anwesenheit von chiralen Chromophoren in der Lösung detektierbar macht. Es lassen sich jedoch mit Hilfe der CD-Spektren keine Angaben über Produktverteilungen machen, wenn es sich um ähnlich konstituierte Chromophore handelt. Die wesentliche Einschränkung der CD-Spektroskopie für diese Arbeit ist, dass der Anteil von gebildeten nicht-chiralen Hydroxochromaten(III) nicht erfasst werden kann.

Die Umsetzungen mit D-Mannose zeigen, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Chrom(III)-D-Mannose-Spezies vorliegt, aus dem schließlich nach längerer Zeit der thermodynamisch stabilere Komplex  $[\text{Cr}_2(\beta\text{-D-ManfH}_5)_2]^{4+}$  isolierbar wird. Die gewählte Stöchiometrie der eingesetzten Edukte macht sich nur zu Beginn der Umsetzungen bemerkbar, indem sich bei einem Überschuss von D-Mannose anfänglich auch der einkernige Komplex  $[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2]^{3+}$  nachweisen lässt. Die thermodynamische Stabilität der entstehenden Chrom(III)-Komplexe scheint demnach der entscheidende Faktor bei der Einstellung von Lösungsgleichgewichten zu sein. Das Beispiel mit Xylarsäure zeigt ebenfalls sehr schön, dass sich bei mehreren Komplexmöglichkeiten eines Liganden über einen längeren Zeitraum langsam das thermodynamisch stabilste Produkt bildet. Auch hier ist vermutlich der energetische Unterschied zwischen den verschiedenen Komplexen so gering, dass die Reaktion deshalb nur sehr langsam abläuft.



Anhand der im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen CD-Spektren muss festgestellt werden, dass alle hier untersuchten Kohlenhydrate, Zuckeralkohole und Zuckersäuren mehr oder weniger stabile Verbindungen mit dem Zentralatom Chrom(III) eingehen. In stark alkalischen Lösungen entsteht unter Einwirkung von Luftsauerstoff relativ schnell Chromat(VI), was jedoch unter Verwendung stöchiometrischer Mengen an Base auf ein Minimum reduziert bzw. gänzlich verhindert werden kann.

Durch die Kristallisation und die vollständige Charakterisierung der Verbindung  $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 14.5(1) \text{ H}_2\text{O}$  (**9**) gelang es, eine isotype Verbindung zu  $\text{Li}_2[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}^{\text{III}}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O} \cdot 3 \text{ EtOH}$ <sup>[26]</sup> zu erhalten.

### 3.2 Heteroleptische Polyolato-Chrom(III)-Verbindungen

Unter den in dieser Arbeit beschriebenen relativ milden Bedingungen gelingt es, zahlreiche Polyole mit  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  zur Reaktion zu bringen. Für diese Umsetzungen sind die analytischen Methoden aus denselben Gründen wie im vorhergehenden Abschnitt schon diskutiert nur bedingt aussagekräftig. Die Aufklärung dieser Reaktionen ist vordergründig nur anhand von konkreten Strukturinformationen aus Kristallstrukturanalysen möglich. Die CD-Spektren zeigen ähnlich zu den Untersuchungen über homoleptische Polyolato-Chrom(III)-Verbindungen auch hier in allen Fällen deutlich, dass eine Umsetzung stattgefunden haben muss. Stehen diese Lösungen längere Zeit an Luft, verschwinden die Signale im CD-Spektrum und es wird eine zweikernige Verbindung der Zusammensetzung  $[(\text{tren})\text{Cr}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CO}_3)\text{Cr}(\text{tren})]^{3+}$  nachweisbar, wie sie von *Spiccia et al.*<sup>[27]</sup> beschrieben wurde. Durch säulenchromatographische Trennung an *Sephadex LH 20* lässt sich eine blaue, an Luft stabile Bande eluieren, die chirale Spezies enthält, da die Lösung im CD-Spektrum Signale aufweist. Die Abtrennung erfolgt dabei von einer roten Bande, die offensichtlich keine chiralen Verbindungen enthält (kein CD-Effekt). Bezüglich der blauen Bande lassen sich allerdings keine Aussagen über die Produktverteilung treffen, da die Kristallisationsneigung der in Lösung befindlichen Verbindung(en) vergleichbar ungünstig ausgeprägt zu sein scheint, wie es auch für die homoleptischen Polyolato-Chrom(III)-Verbindungen beobachtet wurde.

### 3.3 Magnetmessungen an Kristallen von $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb2,3H}_2)(\text{D-SorbH}_4)_2] \cdot 15.21 \text{ H}_2\text{O}$ (**5**)

Für Eisen(III)-Komplexe existiert eine sehr gute Korrelation zwischen der magnetischen Kopplungskonstante und dem mittleren kürzesten Fe-O-Abstand zwischen dem Metall und den verbrückenden Liganden,<sup>[28,29]</sup> wohingegen für Chrom(III)-verbindungen dieser Zusammenhang nicht so deutlich zu erkennen ist.<sup>[27]</sup> Die Stärke der antiferromagnetischen Kopplung in Cr–O–Cr-Dimeren ist eine Funktion der Hybridisierung des verbrückenden O-Atoms, elektronischer und sterischer Einflüsse auf den Cr–O–Cr-Winkel, des Cr–O<sub>b</sub>-Abstands (O<sub>b</sub> = verbrückendes Sauerstoffatom), des Cr–Cr-Abstandes und Packungseffekten im Kristall.<sup>[27,30,31,32]</sup> Es gibt allerdings auch empirische Ansätze, *J* mit der Basizität bzw. dem pK<sub>s</sub>-Wert des verbrückenden O-Atoms zu korrelieren<sup>[33,34]</sup>. Die schwach antiferromagnetische Kopplung der Chrom(III)-Zentren in Kristallen von **5** mit  $J = -16.8 \text{ cm}^{-1}$  liegt in einem Bereich, der schon für einige heteroleptische Chrom(III)-Verbindungen beobachtet wurde, und

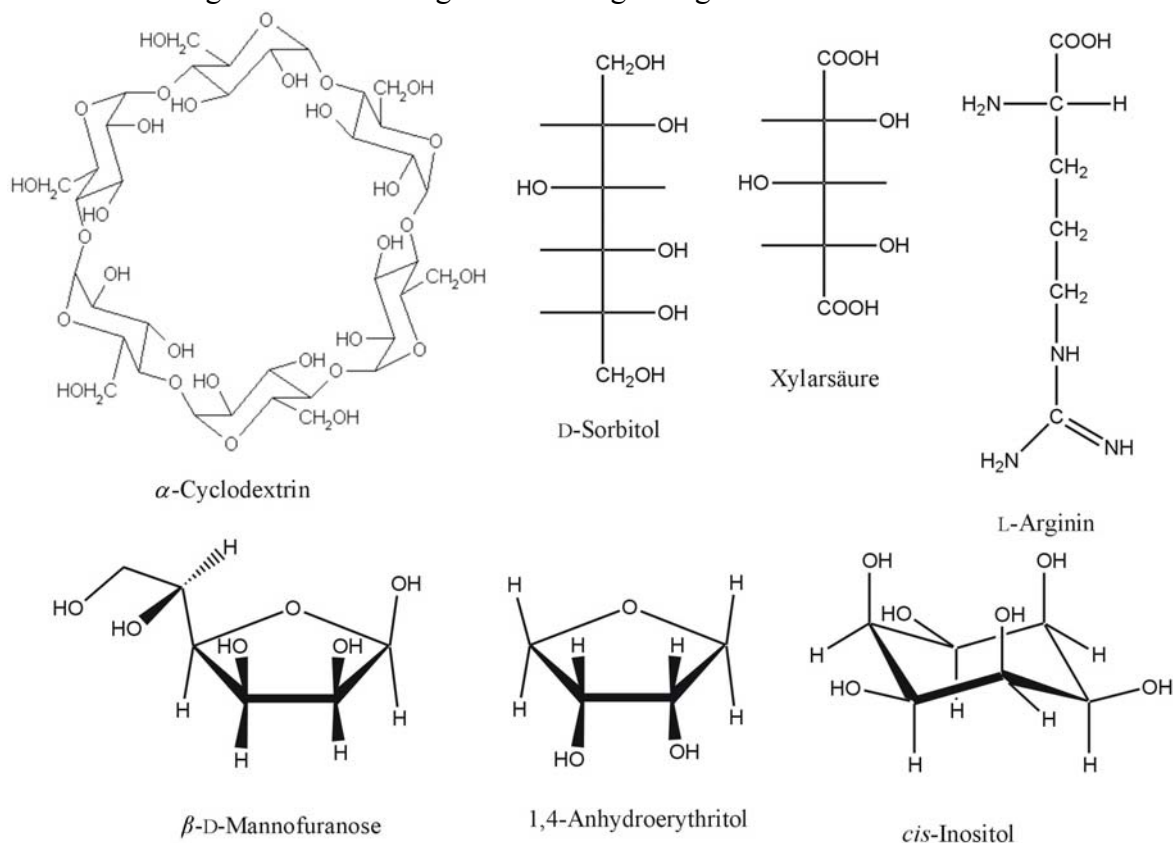
ist etwas stärker als bei den bisher bekannten homoleptischen, dimeren Chrom(III)-Verbindungen (siehe Tabelle 3.1).

**Tabelle 3.1:** Eine Auswahl struktureller und magnetischer Daten für zweikernige Chrom(III)-Verbindungen (dmtos = Mesitylen-2-sulfonsäure, mal = Malonat, ox = Oxalat, gly = Glycinat, Xylt = Xylitol, Br-acac = Bromacetylacetonat, phen = 1,10-Phenanthrolin).

Komplex	Cr...Cr [Å]	Cr–O–Cr [°]	$J$ [cm <sup>-1</sup> ]	Ref.
(dmtos) <sub>4</sub> [(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Cr(OH) <sub>2</sub> Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] · 4 H <sub>2</sub> O	3.006	101.8	+5.0	[35]
Ba <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> (β-D-ManfH <sub>-5</sub> ) <sub>2</sub> ] · 13 H <sub>2</sub> O	3.0992(14)	100.9(16) 100.4(16)	+3.1	[24]
Na <sub>4</sub> [(mal) <sub>2</sub> Cr(OH) <sub>2</sub> Cr(mal) <sub>2</sub> ] · 5 H <sub>2</sub> O	3.031	99.3	+1.1	[31], [36]
Na <sub>4</sub> [(ox) <sub>2</sub> Cr(OH) <sub>2</sub> Cr(ox) <sub>2</sub> ] · 6 H <sub>2</sub> O	3.000	99.6	-0.3	[37]
Na <sub>4</sub> [Cr <sub>2</sub> (XyltH <sub>-5</sub> ) <sub>2</sub> ] · 9 H <sub>2</sub> O · 4 EtOH	3.039(2)	98.1(3) 97.6(3)	-1.7	[24]
[(gly) <sub>2</sub> Cr(OH) <sub>2</sub> Cr(gly) <sub>2</sub> ]	2.974	98.2	-1.9	[38]
[(Br-acac) <sub>2</sub> Cr(OMe) <sub>2</sub> Cr(Br-acac) <sub>2</sub> ]	3.039	101.5	-4.3	[31], [39]
Li <sub>4</sub> [Cr <sub>2</sub> (XyltH <sub>-5</sub> ) <sub>2</sub> ] · 18 H <sub>2</sub> O	2.9947(18)	97.29(7)	-4.9	[24]
[(Br-acac) <sub>2</sub> Cr(OEt) <sub>2</sub> Cr(Br-acac) <sub>2</sub> ]	3.028	101.8	-9.0	[31], [39]
[(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cr(OH)Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Cl <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O	3.852	165.9	-15.8	[40]
<b>5</b>	3.0043(6)	96.35(10) 97.22(10)	-16.8	
[(phen) <sub>2</sub> Cr(OH) <sub>2</sub> Cr(phen) <sub>2</sub> ]Cl <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	3.018	103.1	-21.5	[31], [41]

## 4 Zusammenfassung

Chrom(III) als Zentralatom in Komplexen kann den sauren Charakter von Hydroxylgruppen soweit erhöhen, dass Polyole in wässrig-alkalischer Lösung unter Komplexbildung zu Polyolato-Liganden deprotoniert werden. Durch den stöchiometrischen Einsatz von Alkalihydroxiden als Hilfsbasen lässt sich die Entstehung von Chromat(VI) durch Oxidation von Chrom(III) mit Luftsauerstoff verhindern bzw. auf ein Minimum reduzieren. D-Mannose hat sich als flexibler Ligand mit vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten erwiesen. Komplexe, in denen D-Mannose als fünffach deprotonierter Ligand zweikernige Komplexe der Zusammensetzung  $[M_2^{III}(\beta\text{-D-ManfH}_5)_2]^{4-}$  bildet, sind schon seit längerem für die dreiwertigen Metallionen der Elemente Al, V, Cr, Mn, Fe und Ga bekannt.<sup>[25,42]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden nun erstmals einkernige Chrom(III)-Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Cr}(\beta\text{-D-Manf1,2,3H}_3)_2]^{3-}$  (**1** und **2**) mit zwei dreifach deprotonierten  $\beta$ -D-Mannofuranosato-Liganden erhalten und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Darüber hinaus wurde mit dem Anion  $[\text{Al}_{1,76}\text{Cr}_{0,24}(\beta\text{-D-ManfH}_5)_2]^{4-}$  (**3**) erstmals die Struktur eines heteronuklearen Zweikernkomplexes mit D-Mannose und dreiwertigen Zentralatomen beschrieben. CD-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass sich zu Beginn der Reaktion der einkernige Komplex unabhängig von der vorgegebenen Stöchiometrie bildet, im Laufe der Zeit jedoch eine Umwandlung in die zweikernige Verbindung erfolgt.



**Abb. 47:** Strukturformeln der in den Reaktionen mit Chrom(III)-Verbindungen verwendeten Polyole, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle ergaben.

Bei Xylarsäure handelt es sich ebenfalls um einen Liganden, der mehrere Koordinationsmöglichkeiten eröffnet. Auch in diesem Fall lässt sich die Zusammensetzung der gebildeten Komplexe nicht auf die Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen

zurückführen. Die Bildung der beiden unterschiedlichen Strukturen von  $\text{Li}_7[\text{Cr}(\text{Xyl1},5\text{A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$  (**6**) und  $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{Xyl1},5\text{A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$  (**7**) sind offensichtlich auf die Anwesenheit der jeweiligen Alkalimetallionen zurückzuführen. Mit Lithiumionen entsteht dabei eine rote Lösung, aus der ein einkerniger Chrom(III)-Komplex mit zwei dreizähligen Xylarato(5-)-Liganden erhalten wird. Unter Verwendung von Natrium als Gegenion bildet sich eine grüne Lösung, die zweikernige Komplexanionen enthält. In diesen Anionen werden jeweils zwei Chrom(III)-Atome durch zwei vierzählige Xylarato(5-)-Liganden verbrückend koordiniert. Zusammen mit den Natriumionen bilden die  $[\text{Cr}_2(\text{Xyl1},5\text{A}_2\text{H}_5)_2]^{4-}$ -Ionen im Kristall eindimensionale Koordinationspolymere. Durch dieselbe Methodik gelingt es, aus wässrig-alkalischen Lösungen fünf weitere homoleptische Polyolato-Chrom(III)-Komplexe zu erhalten:  $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{rac-}\beta\text{-ManfH}_5)_2] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$  (**4**),  $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_2] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 29.8(4) \text{ H}_2\text{O}$  (**8**),  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{cis-Ins1},3,5\text{H}_3)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (**10**),  $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb2},3\text{H}_2)(\text{D-Sorb2},3,4,6\text{H}_4)_2] \cdot 15.21 \text{ H}_2\text{O}$  (**5**) und  $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 14.5(1) \text{ H}_2\text{O}$  (**9**). Mit Ausnahme von **2**, **7**, **9** und **10** wurde bei der Synthese der isolierten homoleptischen Verbindungen durch das gewählte molare Verhältnis der Edukte zueinander eine andere Stöchiometrie vorgegeben, als sie in der Nuklearität der schließlich kristallin isolierten Komplexe gefunden wurde. Eine gezielte stöchiometrische Reaktionsführung scheint jedoch auf die Zusammensetzung der kristallin isolierbaren Verbindungen keinen Einfluss zu haben.

Wie die CD-spektroskopischen Untersuchungen an Reaktionslösungen von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat mit sechs Äquivalenten Natriumhydroxid und verschiedenen Mengen D-Threitol zeigen, sind die Verhältnisse in Lösung jedoch komplizierter. Bei Zugabe von D-Threitol zu alkalischer Chrom(III)-Lösung dauert es Monate, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Wird der Reaktionsablauf geändert und eine neutrale Lösung von D-Threitol und Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat vorgelegt und mit Natriumhydroxid versetzt, bildet sich rasch eine Anfangs-Speziesverteilung, aus der sich dann relativ schnell ein definiertes Gleichgewicht einstellt. Es ist allerdings nicht klar, welche Prozesse dafür verantwortlich sind. Dieses Verhalten ist kein einmaliges Phänomen und kann auch bei einer Reihe anderer Lösungen, die beispielsweise D-Sorbitol oder  $\alpha$ -Cyclodextrin an Stelle von D-Threitol enthalten, beobachtet werden. Der Versuch, die Gleichgewichtseinstellung der Chrom(III)/D-Threitol-Lösung durch Erhitzen zu beschleunigen, führt zwar zu einer schnelleren Einstellung des Gleichgewichts, aber auch zur Veränderung der Produktverteilung.

Um die vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten für Polyol-Liganden am zentralen Chrom(III) einzuschränken, wurde mit Hilfe des vierzähligen Stickstoffliganden Tris(2-aminoethyl)amin versucht, vier Koordinationsstellen am Chrom zu blockieren, um so nur zwei Koordinationsstellen für Polyole anzubieten. Durch Umsetzung von  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  in Methanol mit Triethylamin und zahlreichen chiralen Polyolen kann durch CD-Spektroskopie in allen Fällen eine Komplexbildung nachgewiesen werden. Die Kristallisationsneigung der gebildeten Spezies in diesen Lösungen ist jedoch sehr gering.

Erwartungsgemäß koordinieren 1,4-Anhydroerythritol in  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{AnErytH}_2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  (**12**) und L-Arginin in  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{L-Arg})]\text{Cl}_3 \cdot 2.25 \text{ H}_2\text{O}$  (**11**) als zweizählige Chelatliganden unter Substitution von zwei *cis*-ständigen Chloroliganden am Komplex  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]^+$ . Die dazu analog geplante Umsetzung von  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]^+$  mit D-Glucosaminsäure führt zum unerwarteten Hydrolyseprodukt  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{OH})_2][\text{BPh}_3(\text{OH})] \cdot 6.5(1) \text{ H}_2\text{O}$  (**13**).

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Die Versuche zur Synthese der homoleptischen Verbindungen wurden bei Raumtemperatur und ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde vollentsalztes Wasser der Hausleitung verwendet. Die Versuche zur Synthese der heteroleptischen Verbindungen wurden unter Rückfluss-Bedingungen ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Der Fortschritt der Reaktionen wurde, wenn es möglich war, in allen Fällen CD-spektroskopisch verfolgt.

### 5.2 Verwendete Geräte

- Röntgenbeugungsexperimente: IPDS-Flächendetektor (*Stoe*) und CCD-Flächendetektor (*Enraf-Nonius*) (Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.073$  pm) am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München.
- CD-Spektroskopie: CD Spektropolarimeter J-810 (*JASCO Corporation*).
- UV/VIS-Spektroskopie: CD Spektropolarimeter J-810 (*JASCO Corporation*), sowie Cary 500 UV/VIS/NIR-Spektralphotometer (*Varian*).
- Reflexionsmessungen: Ulbrichtkugel DRA-CA5500 (*Labsphere*).
- Massenspektrometrie: JEOL JMS-700.
- SQUID-Magnetometer MPMS-2 (*Quantum Design*).
- Elementaranalyse: vario el (*Elementar*).

### 5.3 Ausgangsverbindungen, Lösungsmittel, Reagenzien

Aceton,  $\geq 99.5\%$  (Fluka)  
Aluminiumnitrat-Nonahydrat,  $\geq 99\%$  (Fluka)  
1,4-Anhydroerythritol, rein (Senn Chemicals)  
L-Arginin,  $\geq 99.5\%$  (Fluka)  
Cäsiumhydroxid-Monohydrat,  $95\%$  (Fluka)  
Chrom(III)-chlorid-Hexahydrat,  $98\%$  (Acros)  
Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat,  $\geq 97.0\%$  (Fluka)  
 $\alpha$ -Cyclodextrin, (Wacker)  
Diethylether,  $> 99.8\%$  (Fluka)  
DMSO,  $> 99\%$  (Merck)  
Ethanol absolut,  $\geq 99.8\%$  (Riedel-de Haën)  
D-Glucosaminsäure,  $\geq 99.0\%$  (Fluka)  
*cis*-Inositol, unbekannte Reinheit  
Kaliumhydroxid,  $\geq 86\%$  (Fluka)  
Lithiumhydroxid-Monohydrat,  $\geq 99\%$  (Fluka)  
Lithiumperchlorat,  $\geq 99.0\%$  (Fluka)  
Methyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid,  $\geq 99\%$  (Fluka)  
D-Mannose,  $\geq 99\%$  (Fluka)  
L-Mannose,  $99.7\%$  (Glycon)  
Methanol,  $\geq 99.45\%$  (Fluka)  
Natrium-D-Gluconat,  $\geq 99\%$  (Fluka)  
Natriumhydroxid,  $> 98\%$  (Fluka)  
Natriumteträphenylborat,  $\geq 99.5\%$  (Fluka)  
D-Ribose,  $> 99\%$  (Fluka)  
D-Sorbitol,  $\geq 99.5\%$  (Fluka)  
D-Threitol,  $\geq 98\%$  (Fluka)  
L-Threitol,  $\geq 98\%$  (Fluka)  
Triethylamin,  $\geq 99.5\%$  (Fluka)  
Tris(2-aminoethyl)amin,  $\sim 95\%$  (Fluka)  
Wasser, entionisiert (Hausanlage)  
Xylarsäure, unbekannte Reinheit

## 5.4 Darstellung der Ausgangsstoffe

### 5.4.1 Darstellung von $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ <sup>[43]</sup>

*Ausgangsstoffe:* Chrom(III)-chlorid-Hexahydrat, Tris(2-aminoethyl)amin, DMSO, Aceton, Ethanol, Diethylether.

*Durchführung:* Eine Lösung von 7.19 g (27.00 mmol) Chrom(III)-chlorid-Hexahydrat in 12 mL DMSO wird solange auf 180 °C (Ölbad) erhitzt, bis sich die Farbe der Lösung von grün nach rotviolett geändert hat. Anschließend wird die Lösung aus dem Ölbad entfernt, und es wird langsam unter Rühren eine Lösung von 3.95 g (27.00 mmol) Tris(2-aminoethyl)amin in 5 mL DMSO zugetropft. Die Lösung wird daraufhin bei 180°C weiter erhitzt, bis das violette Produkt auszufallen beginnt. Nach dem Abkühlen wird weiteres Produkt mit Aceton aus der Mutterlauge gefällt, abfiltriert und nacheinander mit DMSO, kaltem Ethanol und Diethylether gewaschen. *Ausbeute:* 3.24 g (70 %).

EA: ber.: C 23.66, H 5.96, N, 18.39  
gef.: C 23.74, H, 5.99, N 18.04.

## 5.5 Arbeitsvorschriften und Versuchsbeschreibungen

### 5.5.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}_3[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (1)

*Ausgangsstoffe:* Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, Natriumhydroxid, D-Mannose, Ethanol, Aceton, Wasser.

*Durchführung:* Eine Lösung von 0.36 g (2.00 mmol) D-Mannose und 0.48 g (12.00 mmol) Natriumhydroxid in 3 mL Wasser wird unter Rühren langsam mit einer Lösung von 0.80 g (2.00 mmol) Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat in 3 mL Wasser versetzt. Der anfänglich gebildete Niederschlag löst sich sofort wieder auf, und es resultiert eine klare grüne Lösung. Diese Lösung wird mit 1.5 mL Ethanol versetzt und mit 1.5 mL Aceton überschichtet. Nach einigen Tagen erhält man wenige grüne Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  neben sehr viel grünem, nicht näher bestimmtem Sirup.

### 5.5.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}_4[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (2)

*Ausgangsstoffe:* Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, Natriumhydroxid, D-Mannose, Ethanol, Aceton, Wasser.

*Durchführung:* Eine Lösung von 0.36 g (2.00 mmol) D-Mannose und 0.64 g (16.00 mmol) Natriumhydroxid in 2 mL Wasser wird unter Rühren langsam mit einer Lösung von 0.40 g (1.00 mmol) Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat in 2 mL Wasser versetzt. Der anfänglich gebildete Niederschlag löst sich sofort wieder auf, und es resultiert eine klare grüne Lösung. Diese Lösung wird mit 2 mL Ethanol versetzt und mit 1.5 mL Aceton überschichtet. Nach zwei Wochen erhält man wenige grüne Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  neben sehr viel grünem, nicht näher bestimmtem Sirup.

### 5.5.3 Versuchsbeschreibung zur Darstellung von $\text{Na}_4[\text{Al}_{1.76}\text{Cr}_{0.24}(\beta\text{-D-ManfH}_5)_2] \cdot \text{EtOH} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (3)

*Ausgangsstoffe:* Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, Natriumhydroxid, D-Mannose, Aluminium(III)-nitrat-Nonahydrat, Ethanol, Wasser.

*Durchführung:* Eine Lösung von 0.08 g (0.423 mmol) D-Mannose und 0.20 g (5.00 mmol) Natriumhydroxid in 1.5 mL Wasser wird unter Rühren langsam mit einer Lösung von 0.17 g (0.42 mmol) Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, 0.16 g (0.42 mmol) Aluminium(III)-nitrat-Nonahydrat und 0.08 g (0.423 mmol) D-Mannose in 1.5 mL Wasser vereinigt. Anschließend wird die Lösung tropfenweise mit Ethanol versetzt, bis sich der Niederschlag an der Eintropfstelle gerade noch gelöst hat. Anschließend wird die Lösung bei 4 °C belassen. Nach einigen Wochen erhält man grüne Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Na}_4[\text{Al}_{1.76}\text{Cr}_{0.24}(\beta\text{-D-ManfH}_5)_2] \cdot \text{EtOH} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$  neben wenig farblosem, amorphem Feststoff und neben viel grünem, nicht näher bestimmtem Sirup.

### 5.5.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{rac-}\beta\text{-ManfH}_5)_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (4)

*Ausgangsstoffe:* Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, D-Mannose, L-Mannose, Natriumhydroxid, Ethanol, Aceton, Wasser.

*Durchführung:* Eine Lösung von 0.40 g (1.00 mmol) Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, 0.18 g (1.00 mmol) D-Mannose und 0.18 g (1.00 mmol) L-Mannose in 6 mL Wasser wird mit 0.24 g (6.00 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Durch Schütteln des Reagenzglases wird dessen Inhalt vermischt, bis man eine klare grüne Lösung erhält. Diese Lösung wird mit 4 mL Ethanol versetzt und mit 2 mL Aceton überschichtet. Nach einigen Wochen erhält man wenige grüne Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{rac-}\beta\text{-ManfH}_5)_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  neben wenig farblosem, amorphem Feststoff und neben sehr viel grünem, nicht näher bestimmtem Sirup.

### 5.5.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Lösungen mit $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb2,3H}_2)(\text{D-Sorb2,3,4,6H}_4)_2]$

*Ausgangsstoffe:* Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, D-Sorbitol, Natriumhydroxid, Ethanol, Aceton, Wasser.

*Durchführung:* 0.40 g (1.00 mmol) Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, 0.36 g (2.00 mmol) D-Sorbitol und 0.24 g (6.00 mmol) Natriumhydroxid werden in 10 mL Wasser gelöst. Nach einer Woche wird die grüne Lösung mit 10 mL Ethanol versetzt und mit 3 mL Aceton überschichtet. Nach zwei weiteren Wochen erhält man violette Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb2,3H}_2)(\text{D-Sorb2,3,4,6H}_4)_2] \cdot 15.21 \text{H}_2\text{O}$  (5).

*Ausbeute:* 0.76 g (76 %).

EA: ber.: C 21.48, H 6.25  
gef.: C 21.49, H 6.20.



### 5.5.6 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Li}_7[\text{Cr}(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ (6)

*Ausgangsstoffe:* Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, Xylarsäure, Lithiumhydroxid-Monohydrat, Ethanol, Wasser.

*Durchführung:* Eine Lösung von 0.80 g (2.00 mmol) Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat und 0.72 g (4.00 mmol) Xylarsäure in 20 mL Wasser werden mit 0.84 g (20.00 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat versetzt. Durch Schütteln des Reagenzglases wird dessen Inhalt vermischt, bis man eine klare grüne Lösung erhält. Durch Überschichten der Lösung mit 6 mL Ethanol erhält man nach einigen Tagen rote Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Li}_7[\text{Cr}(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ . *Ausbeute:* 1.11 g (81 %).

EA: ber.: C 17.54, H 4.71

gef.: C 17.32, H 4.87.

### 5.5.7 Versuchsbeschreibung zur Darstellung von $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (7)

*Ausgangsstoffe:* Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, Xylarsäure, Natriumhydroxid, Ethanol, Wasser.

*Durchführung:* Eine Lösung von 0.40 g (1.00 mmol) Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat und 0.18 g (1.00 mmol) Xylarsäure in 7.5 mL Wasser wird mit 0.40 g (10.00 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Durch Schütteln des Reagenzglases wird dessen Inhalt vermischt, bis eine klare grüne Lösung entsteht. Durch Überschichten der Lösung mit 4 mL Ethanol wachsen an der Glaswand nach einigen Wochen aus einer orangen Lösung wenige grüne Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ . Daneben entsteht viel grüner sirupartiger Feststoff undefinierter Zusammensetzung.

### 5.5.8 Versuchsbeschreibung zur Darstellung von $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{EtOH} \cdot 29.8(4) \text{H}_2\text{O}$ (8)

*Ausgangsstoffe:* Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat,  $\alpha$ -Cyclodextrin, Lithiumhydroxid-Monohydrat, Ethanol, Aceton, Wasser.

*Durchführung:* Eine Lösung von 2.40 g (6.00 mmol) Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat und 3.89 g (4.00 mmol)  $\alpha$ -Cyclodextrin in 30 mL Wasser wird unter Rühren mit 1.51 g (36.00 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat versetzt. Es resultiert eine klare grüne Lösung, die mit 15 mL Ethanol versetzt und mit 4 mL Aceton aus der Gasphase überschichtet wird. Nach einigen Wochen bilden sich wenige grüne Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{EtOH} \cdot 29.8(4) \text{H}_2\text{O}$  neben viel farblosem, amorphem Feststoff und sehr viel grünem, nicht näher bestimmtem Sirup.

### 5.5.9 Versuchsbeschreibung zur Darstellung von $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 14.5(1) \text{ H}_2\text{O}$ (9)

*Ausgangsstoffe:* Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat,  $\alpha$ -Cyclodextrin, Lithiumhydroxid-Monohydrat, Aceton, Wasser.

*Durchführung:* Eine Lösung von 0.40 g (1.00 mmol) Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, 1.46 g (1.50 mmol)  $\alpha$ -Cyclodextrin und 0.25 g (6.00 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat in 10 mL Wasser werden mit 4 mL Aceton überschichtet. Nach einigen Wochen bilden sich einige grüne Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 15.4(1) \text{ H}_2\text{O}$  neben farblosem, amorphem Feststoff und viel grünem, nicht näher bestimmtem Sirup.

### 5.5.10 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{cis-Ins}1,3,5\text{H}_3)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (10)

*Ausgangsstoffe:* Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, *cis*-Inositol, Natriumhydroxid, Ethanol, Wasser.

*Durchführung:* 0.12 g (0.66 mmol) Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat, 0.13 g (0.33 mmol) *cis*-Inositol und 0.11 g (2.64 mmol) Natriumhydroxid werden in 4 mL Wasser gelöst und mit 4 mL Ethanol versetzt und bei 4 °C belassen. Nach zwei Wochen erhält man einige grüne Kristalle (kleine Fragmente davon erscheinen farblos) der Zusammensetzung  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{cis-Ins}1,3,5 \text{ H}_3)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  neben farblosem, amorphem Feststoff und grünem, nicht näher bestimmtem Sirup.

### 5.5.11 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{L-Arg})]\text{Cl}_3 \cdot 2.25 \text{ H}_2\text{O}$ (11)

*Ausgangsstoffe:*  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , L-Arginin, Triethylamin, Methanol, Ethanol, Aceton, Wasser.

*Durchführung:* 0.59 g (2.00 mmol)  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , 0.35 g (2.00 mmol) L-Arginin und 0.30 ml (1.00 mmol) Triethylamin werden in 10 mL Methanol fünf Minuten auf 65 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird der gebildete orange kristalline Niederschlag abgetrennt und in 2 mL Wasser gelöst. Diese orange Lösung wird mit 2 mL Ethanol versetzt und mit 2 mL Aceton überschichtet. Bei 4 °C erhält man nach einigen Tagen orange Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{L-Arg})]\text{Cl}_3 \cdot 2.25 \text{ H}_2\text{O}$ .

*Ausbeute:* 0.82 g (79 %).

EA: ber.: C 27.75, H 7.08, N 21.58

gef.: C 27.38, H 7.07, N 21.34.

### 5.5.12 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{AnErytH}_2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (12)

*Ausgangsstoffe:*  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , 1,4-Anhydroerythritol, Triethylamin, Ethanol, Diethylether.

*Durchführung:* 0.59 g (2.00 mmol)  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , 0.21 g (2.00 mmol) 1,4-Anhydroerythritol und 0.60 ml (4.00 mmol) Triethylamin werden in 20 mL Ethanol eine Stunde auf 78 °C

erwärmt. Nach dem Abkühlen wird vom braunen Niederschlag abfiltriert und die grüne Lösung mit 10 mL Diethylether versetzt. Nach erneutem Abfiltrieren wird die Lösung stark eingengt und bei 4 °C belassen. Nach einigen Wochen erhält man einige Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{AnErytH}_2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ .

### 5.5.13 Versuchsbeschreibung zur Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit D-Glucosaminsäure

*Ausgangsstoffe:*  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , D-Glucosaminsäure, Triethylamin, Natriumtetraphenylborat, Wasser.

*Durchführung:* 0.59 g (2.00 mmol)  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , 0.39 g (2.00 mmol) D-Glucosaminsäure und 0.60 ml (4.00 mmol) Triethylamin werden in 20 mL Wasser gelöst. 5 mL der rotviolettten Lösung werden in den Schenkel eines H-Rohres eingefüllt. In den anderen Schenkel werden 0.34 g (1.00 mmol) Natriumtetraphenylborat eingefüllt und mit Wasser überschichtet, bis eine Diffusion in die Cr(III)-Lösung ermöglicht ist. Nach ca. drei Wochen erhält man pinkfarbene Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{OH})_2][\text{BPh}_3(\text{OH})] \cdot 6.5(1) \text{H}_2\text{O}$ .

### 5.5.14 Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Natrium-D-gluconat

*Ausgangsstoffe:*  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , Natrium-D-Gluconat, Triethylamin, Methanol, Lithiumperchlorat, Aceton, Diethylether.

*Durchführung:* 0.59 g (2.00 mmol)  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , 0.44 g (2.00 mmol) Natrium-D-Gluconat und 0.30 ml (1.00 mmol) Triethylamin werden in 20 mL Methanol drei Stunden auf 65 °C erwärmt. 5 mL der violetten Lösung werden mit 2 mL Diethylether und 3 mL Aceton überschichtet und bei 4 °C belassen. Nach einigen Monaten erhält man rote Kristalle, deren Massenspektrum als höchsten Peak die Massenzahl  $m/z = 392$  aufweist, die man dem Molekülionpeak für eine Zusammensetzung  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{Glu1AH}_2)]^+$  zuordnen könnte. Daneben bildet sich ein roter, nicht näher bestimmter Sirup.

### 5.5.15 Allgemeine Versuchsbeschreibung zur Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Polyolen

*Ausgangsstoffe:*  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , Polyol (z.B D-Mannose, D-Ribose), Triethylamin, Methanol.

*Durchführung:* 0.59 g (2.00 mmol)  $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , 2 mmol des jeweiligen Polyols und 1–2 mmol Triethylamin (je nachdem, wie viele Protonen entfernt werden sollen) werden in 20 mL Methanol solange auf 65 °C erwärmt, bis im CD-Spektrum keine Veränderung der Signale mehr zu beobachten ist. Anschließend werden die Produkte säulenchromatographisch an *Sephadex LH 20* mit Methanol als Eluens getrennt.

## 5.6 Kristallstrukturbestimmungen

Die Kristalle wurden in Paraffinöl polarisationsoptisch geprüft und mit Lithelen-Schliff fett an einem Glasfaden fixiert. Die Temperaturregelung wurde durch einen gekühlten Stickstoffstrom gewährleistet. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SIR 97<sup>[44]</sup>), die anschließenden Strukturverfeinerungen mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97<sup>[45]</sup>). Verfeinert wurde mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_o^2 - F_c^2$  verfeinert. Zur Berechnung der Abstände und Winkel diente das Programm PLATON<sup>[46]</sup>, zur graphischen Darstellung der Kristallstrukturen die Programme ORTEP<sup>[47]</sup>, SCHAKAL<sup>[48]</sup> und POV-Ray<sup>[49]</sup>. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind den entsprechenden Tabellen im Anhang zu entnehmen. Die dort angegebenen Güteparameter der Strukturverfeinerung sind wie folgt definiert:

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

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

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<sup>[45]</sup> so gewählt, dass die Varianz von  $w(F_o^2/F_c^2)$  über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete, Reflexgruppen möglichst gering ausfällt. Die in den CIFs (*crystallographic information files*) angegebenen  $U_{\text{iso}}$ - und  $U_{ij}$ -Werte sind über die isotropen Auslenkungsparameter beziehungsweise die anisotropen Auslenkungstensoren der allgemeinen Form  $T = -(\ln(f) - \ln(f_o))$  ( $f$ : Atomformfaktor,  $f_o$ : Atom-formfaktor bezogen auf ruhende Atome) definiert. Es gilt:

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

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

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

$shift/error_{max}$  gibt die maximale Parameterverschiebung dividiert durch die Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus an. Die maximale Restdichte ist der Wert für die maximale Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus.

## 5.7 CD-Spektroskopie<sup>[50]</sup>

Während Licht eine absorbierende, optisch aktive Substanz passiert, bewegen sich die Lichtstrahlen für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht nicht nur mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ( $\rightarrow$  optische Rotation), sondern beide Strahlen werden auch in unterschiedlichem Ausmaß absorbiert ( $\varepsilon_L \neq \varepsilon_R$ ). Die Differenz  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$  wird als zirkularer Dichroismus bezeichnet, und in allen kommerziell erhältlichen Geräten wird die unterschiedliche Absorption ( $\Delta A$ ) von links- und rechtszirkular polarisiertem Licht gemessen. Mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes lässt sich leicht zeigen, dass für den zirkularen Dichroismus folgende Gesetzmäßigkeit gilt:

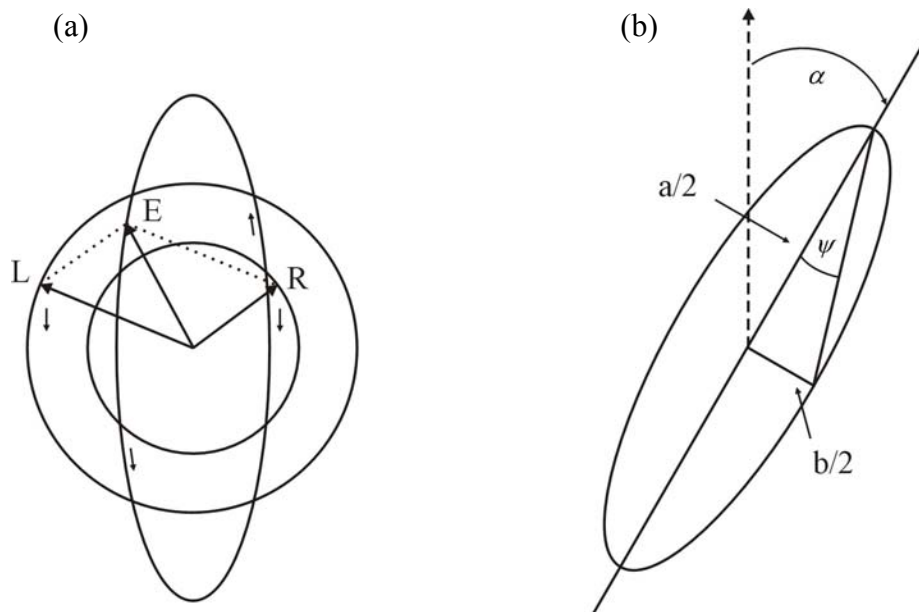
$$\Delta A = A_L - A_R = \log_{10} \frac{I_0}{I_L} - \log_{10} \frac{I_0}{I_R} = \log_{10} \frac{I_R}{I_L}$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \Delta A$$

$c$  = Konzentration

$d$  = Schichtdicke der Probe.

Der zirkulare Dichroismus verursacht einen Effekt, der als Elliptizität bezeichnet wird. Das ursprünglich linear polarisierte Licht wird beim Durchgang durch eine absorbierende, optisch aktive Substanz in elliptisch polarisiertes Licht umgewandelt (Abb. 48). Die Form der Ellipse kann mathematisch durch den Winkel  $\psi = \arctan(b/a)$  beschrieben werden, wobei  $a$  die Hauptachse und  $b$  die Nebenachse der Ellipse bezeichnet.



**Abb. 48:** (a) Wird die rechtszirkular polarisierte Komponente stärker absorbiert als die linkszirkular polarisierte Komponente, beschreibt der resultierende elektrische Feldvektor  $E$  eine elliptische Bahn. (b) Jeweils die Hälfte der Haupt- und der Nebenachse bilden ein Dreieck, und der Winkel gegenüber der Nebenachse wird als Elliptizität ( $\psi$ ) bezeichnet.

## 6 Anhang

### 6.1 Angaben zu den Strukturbestimmungen

**Tabelle 6.1:** Kristallographische Daten von  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (**1**) und  $\text{Na}_4[\text{Cr}(\beta\text{-D-ManfH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (**2**).

	<b>1</b>	<b>2</b>
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{CrNa}_3\text{O}_{21}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{CrNNa}_4\text{O}_{24}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	637.367	720.346
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	16.6150(13)	8.35710(10)
$b/\text{\AA}$	16.7667(9)	17.7714(3)
$c/\text{\AA}$	9.0679(7)	9.2378(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90.718(9)	96.1433(9)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	2525.9(3)	1364.09(4)
$Z$	4	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.67606(20)	1.75381(5)
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.597	0.587
Kristallgröße/mm	$0.22 \times 0.14 \times 0.06$	$0.15 \times 0.12 \times 0.08$
Temperatur/K	200(2)	293(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.75	4.125
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	2.25–25.87	3.48–27.49
Reflexe für Metrik	5000	10578
Absorptionskorrektur	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	17846	19477
unabh. Reflexe	9681	6132
$R_{\text{int}}$	0.0620	0.0317
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1059	0.0476
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	6326	5709
$x, y$ (Wichtung)	0.0478, 0	0.0614, 2.4731
Verfeinerung	<sup>[a]</sup>	<sup>[a]</sup>
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0.012(18)	–0.01(2)
Parameter	667	314
<i>restraints</i>	1	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0457	0.0477
$R_w(F^2)$	0.1043	0.1268
$S$	0.844	1.023
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.645	0.956
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.561	–0.728

<sup>[a]</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

**Tabelle 6.2:** Kristallographische Daten von  $\text{Na}_4[\text{Al}_{1.76}\text{Cr}_{0.24}(\beta\text{-D-ManfH}_5)_2] \cdot \text{EtOH} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$  (**3**) und  $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{rac-}\beta\text{-ManfH}_5)_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  (**4**).

	<b>3</b>	<b>4</b>
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{Al}_{1.76}\text{Cr}_{0.24}\text{Na}_4\text{O}_{24}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{38}\text{Cr}_2\text{Na}_4\text{O}_{24}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	746.395	762.367
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P \bar{1}$
$a/\text{\AA}$	8.6600(2)	9.0720(2)
$b/\text{\AA}$	18.0430(6)	9.6610(2)
$c/\text{\AA}$	18.9600(5)	9.9070(2)
$\alpha/^\circ$	90	118.4700(9)
$\beta/^\circ$	90	111.5000(9)
$\gamma/^\circ$	90	91.8160(13)
$V/\text{\AA}^3$	2962.55(14)	687.19(2)
$Z$	4	1
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.67347(8)	1.84222(5)
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.330	0.955
Kristallgröße/mm	$0.30 \times 0.14 \times 0.06$	$0.31 \times 0.17 \times 0.08$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	2.700
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	2.82–25.35	3.14–27.34
Reflexe für Metrik	14492	6101
Absorptionskorrektur	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	18778	9949
unabh. Reflexe	5376	3089
$R_{\text{int}}$	0.1191	0.0486
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1012	0.0411
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3937	2716
$x, y$ (Wichtung)	0.0640, 4.9170	0.0605, 1.5029
Verfeinerung	[a]	[a]
Extinktionsparameter	0.0040(10)	–
Flack-Parameter	–0.08(12)	–
Parameter	400	160
restraints	1	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0631	0.0416
$R_w(F^2)$	0.1655	0.1258
$S$	1.093	1.069
shift/error <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.525	0.887
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.408	–0.554

[a] Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.



**Tabelle 6.3:** Kristallographische Daten von  $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{D-Sorb}2,3\text{H}_2)(\text{D-Sorb}2,3,4,6\text{H}_4)_2] \cdot 15.21 \text{ H}_2\text{O}$  (**5**) und  $\text{Li}_7[\text{Cr}(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_5)_2] \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$  (**6**).

	<b>5</b>	<b>6</b>
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{62.42}\text{Cr}_2\text{Na}_4\text{O}_{33.21}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{CrLi}_7\text{O}_{27}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1006.400	684.928
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P1$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	9.4320(2)	9.5830(2)
$b/\text{Å}$	9.9270(3)	10.0090(2)
$c/\text{Å}$	11.8290(4)	14.9510(4)
$\alpha/^\circ$	69.9640(10)	83.4500(10)
$\beta/^\circ$	72.7260(10)	75.6340(10)
$\gamma/^\circ$	75.477(2)	74.1230(15)
$V/\text{Å}^3$	979.79(5)	1334.56(5)
$Z$	1	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.70566(9)	1.70448(6)
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.709	0.541
Kristallgröße/mm	$0.25 \times 0.18 \times 0.065$	$0.190 \times 0.150 \times 0.09$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.700	4.125
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.29–27.47	3.19–27.34
Reflexe für Metrik	12765	22225
Absorptionskorrektur	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	13111	20533
unabh. Reflexe	8018	5953
$R_{\text{int}}$	0.0280	0.0430
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0543	0.0389
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	7491	5103
$x, y$ (Wichtung)	0.0437, 0.8796	0.0742, 4.5446
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0.013(14)	–
Parameter	542	344
restraints	3	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0362	0.0610
$R_w(F^2)$	0.1028	0.1614
$S$	1.038	1.031
shift/error <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	0.762	1.989
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	–0.515	–1.019

[a] Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

**Tabelle 6.4:** Kristallographische Daten von  $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{Xyl}_{1,5}\text{A}_2\text{H}_{-5})_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$  (**7**) und  $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{EtOH} \cdot 29.8(4) \text{H}_2\text{O}$  (**8**).

	<b>7</b>	<b>8</b>
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{47.78}\text{Cr}_2\text{Na}_4\text{O}_{34.89}$	$\text{C}_{114}\text{H}_{248.69}\text{Cr}_2\text{Li}_3\text{O}_{122.845}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	922.437	3710.170
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	C121
$a/\text{\AA}$	8.0570(2)	35.3791(2)
$b/\text{\AA}$	10.2160(2)	19.65640(10)
$c/\text{\AA}$	11.1700(2)	25.7795(2)
$\alpha/^\circ$	71.9440(7)	90
$\beta/^\circ$	69.5160(7)	99.4311(3)
$\gamma/^\circ$	73.6410(8)	90
$V/\text{\AA}^3$	803.23(3)	17685.40(19)
Z	1	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.90701(7)	1.395243(15)
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.859	0.241
Kristallgröße/mm	$0.51 \times 0.07 \times 0.03$	$0.35 \times 0.25 \times 0.08$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.400	4.050
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.14–27.45	3.16–27.41
Reflexe für Metrik	6665	161073
Absorptionskorrektur	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	12648	164675
unabh. Reflexe	3639	39463
$R_{\text{int}}$	0.0419	0.0671
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0368	0.0611
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3289	29848
$x, y$ (Wichtung)	0.0480, 1.8865	0.1954, 71.1505
Verfeinerung	[a]	[a]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	0.00(2)
Parameter	227	1038
restraints	0	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0408	0.1043
$R_w(F^2)$	0.1173	0.3072
S	1.075	1.020
shift/error $_{\text{max}}$	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.750	1.354
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.567	–0.830

[a] Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

**Tabelle 6.5:** Kristallographische Daten von  $\text{Li}_3[\text{Cr}_2(\alpha\text{-CDH}_3)_3] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 14.5(1) \text{ H}_2\text{O}$  (**9**) und  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{cis-Ins}1,3,5\text{H}_3)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (**10**).

	<b>9</b>	<b>10</b>
Summenformel	$\text{C}_{114}\text{H}_{219.28}\text{Cr}_2\text{Li}_3\text{O}_{108.14}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{CrNa}_3\text{O}_{18}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	3445.231	583.321
Kristallsystem	kubisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_13$	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	24.6238(4)	18.2370(4)
$b/\text{\AA}$	24.6238(4)	9.6300(2)
$c/\text{\AA}$	24.6238(4)	12.1810(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	93.6070(10)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	14930.2(4)	2135.02(10)
$Z$	4	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.53274(4)	1.81477(9)
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.271	0.688
Kristallgröße/mm	$0.15 \times 0.12 \times 0.06$	$0.14 \times 0.10 \times 0.04$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.400
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.31–21.94	3.35–27.51
Reflexe für Metrik	58568	5305
Absorptionskorrektur	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	91701	11220
unabh. Reflexe	6057	2454
$R_{\text{int}}$	0.1186	0.0358
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0396	0.0372
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	5300	2103
$x, y$ (Wichtung)	0.1552, 35.9187	0.0392, 5.5364
Verfeinerung	<sup>[a]</sup>	<sup>[b]</sup>
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	0.08(5)	–
Parameter	660	202
<i>restraints</i>	4	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0817	0.0369
$R_w(F^2)$	0.2311	0.0971
$S$	1.079	1.053
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	1.585	0.793
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.698	–0.501

<sup>[a]</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

<sup>[b]</sup> Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden frei verfeinert.

**Tabelle 6.6:** Kristallographische Daten von  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{L-Arg})]\text{Cl}_3 \cdot 2.25 \text{ H}_2\text{O}$  (**11**) und  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{AnErytHL}_2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  (**12**).

	<b>11</b>	<b>12</b>
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{36.50}\text{Cl}_3\text{CrN}_8\text{O}_{4.25}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{ClCrN}_4\text{O}_6$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	519.324	389.817
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	15.4259(2)	8.6602(19)
$b/\text{\AA}$	10.78610(10)	10.1664(18)
$c/\text{\AA}$	27.9389(3)	11.365(3)
$\alpha/^\circ$	90	68.88(2)
$\beta/^\circ$	96.5510(7)	67.85(2)
$\gamma/^\circ$	90	76.71(2)
$V/\text{\AA}^3$	4618.27(9)	859.4(3)
$Z$	8	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.49384(3)	1.5064(5)
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.878	0.853
Kristallgröße/mm	$0.25 \times 0.09 \times 0.02$	$0.26 \times 0.14 \times 0.12$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4.050	2.75
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.18–27.47	2.03–24.00
Reflexe für Metrik	60978	1661
Absorptionskorrektur	keine	numerisch
Transmissionsfaktoren	–	0.8825–0.9424
Reflexe gemessen	71106	4969
unabh. Reflexe	20867	2547
$R_{\text{int}}$	0.1037	0.1100
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1448	0.2172
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	12112	1194
$x, y$ (Wichtung)	0.0575, 5.5909	0.0827, 0
Verfeinerung	[a]	[a]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0.02(3)	–
Parameter	973	199
<i>restraints</i>	1	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0721	0.0695
$R_w(F^2)$	0.1648	0.1815
$S$	1.014	0.799
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.002	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	1.128	0.760
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.557	–0.681

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

**Tabelle 6.7:** Kristallographische Daten von  $[\text{Cr}(\text{tren})(\text{OH})_2][\text{BPh}_3(\text{OH})] \cdot 6.5(1) \text{H}_2\text{O}$  (**13**).

	<b>13</b>
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{49.1}\text{BCrN}_4\text{O}_{9.55}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	609.627
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	10.6023(2)
$b/\text{\AA}$	10.8349(2)
$c/\text{\AA}$	15.7901(3)
$\alpha/^\circ$	72.1182(7)
$\beta/^\circ$	71.6909(7)
$\gamma/^\circ$	60.9406(8)
$V/\text{\AA}^3$	1478.97(5)
$Z$	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.36896(5)
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.444
Kristallgröße/mm	$0.25 \times 0.20 \times 0.03$
Temperatur/K	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$
Anode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.050
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.14–27.51
Reflexe für Metrik	16814
Absorptionskorrektur	keine
Transmissionsfaktoren	–
Reflexe gemessen	24826
unabh. Reflexe	6701
$R_{\text{int}}$	0.0442
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0511
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4996
$x, y$ (Wichtung)	0.0816, 2.0739
Verfeinerung	<sup>[a]</sup>
Extinktionsparameter	–
Flack-Parameter	–
Parameter	347
<i>restraints</i>	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0637
$R_w(F^2)$	0.1776
$S$	1.032
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001
max. Restdichte/e $\text{\AA}^{-3}$	0.742
min. Restdichte/e $\text{\AA}^{-3}$	–0.523

<sup>[a]</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

## 6.2 Angaben zu den Kristallstrukturen

**Tabelle 6.8:** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in den Verbindungen **1** und **2**.

<b>1</b>		<b>1</b>	
Cr1–O31	1.982(3)	O13–C13–C23–O23	37.0(5)
Cr1–O21	1.983(4)	O23–C23–C33–O33	35.7(6)
Cr1–O22	1.986(4)	O14–C14–C24–O24	35.1(5)
Cr1–O12	1.987(4)	O24–C24–C34–O34	36.0(5)
Cr1–O11	2.004(4)		
Cr1–O32	2.012(3)		
Cr2–O24	1.983(4)	<b>2</b>	
Cr2–O23	1.988(4)	Cr1–O21	1.974(3)
Cr2–O34	1.990(3)	Cr1–O32	1.982(2)
Cr2–O14	1.991(4)	Cr1–O22	1.983(3)
Cr2–O13	1.997(4)	Cr1–O31	1.996(2)
Cr2–O33	2.006(3)	Cr1–O12	2.000(3)
O22–C22–C32–O32	35.6(5)	Cr1–O11	2.019(3)
O22–C22–C12–O12	35.5(5)	O11–C11–C21–O21	35.4(4)
O11–C11–C21–O21	37.3(5)	O21–C21–C31–O31	35.6(4)
O21–C21–C31–O31	35.9(6)	O12–C12–C22–O22	35.0(4)

**Tabelle 6.9:** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in den Verbindungen **3** und **4**.

<b>3</b>		<b>3</b>	
M1–O12	1.922(5)	O51–C51–C61–O61	36.9(7)
M1–O31	1.928(4)	O12–C12–C22–O22	34.6(7)
M1–O11	1.931(5)	O22–C22–C32–O32	31.2(7)
M1–O22	1.927(5)	O52–C52–C62–O62	33.8(7)
M1–O21	1.939(5)		
M1–O32	1.957(4)	<b>4</b>	
Al2–O62	1.886(5)	Cr1–O6	1.9491(19)
Al2–O52	1.881(5)	Cr1–O5	1.9515(19)
Al2–O51	1.872(5)	Cr1–O3 <sup>i</sup>	1.9892(19)
Al2–O61	1.895(5)	Cr1–O2 <sup>ii</sup>	1.9937(19)
Al2–O31	1.961(5)	Cr1–O1 <sup>ii</sup>	1.9970(19)
Al2–O32	1.951(4)	Cr1–O3 <sup>ii</sup>	2.0025(19)
M1–Al2	3.071 (2)	Cr1–Cr1 <sup>iii</sup>	3.054 (7)
M1–O31–Al2	104.3 (2)	Cr1–O3–Cr1 <sup>iii</sup>	99.85 (8)
M1–O32–Al2	103.6 (2)	O1–C1–C2–O2	36.1(3)
O11–C11–C21–O21	33.2(7)	O2–C2–C3–O3	29.7(3)
O21–C21–C31–O31	30.7(7)	O5–C5–C6–O6	36.9(3)

M1: Al<sub>0.76</sub>Cr<sub>0.24</sub>; Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $-1 + x, y, z$ ; <sup>ii</sup>  $1 - x, -y, -z$ ; <sup>iii</sup>  $-x, -y, -z$ .

**Tabelle 6.10:** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in den Verbindungen **5** und **6**.

<b>5</b>		<b>6</b>	
Cr1–O62	1.953(2)	Cr1–O4	1.973(2)
Cr1–O63	1.966(2)	Cr1–O4 <sup>i</sup>	1.973(2)
Cr1–O33	1.977(2)	Cr1–O2	1.985(2)
Cr1–O32	1.994(2)	Cr1–O2 <sup>i</sup>	1.985(2)
Cr1–O42	1.998(2)	Cr1–O3	1.986(2)
Cr1–O43	2.018(2)	Cr1–O3 <sup>i</sup>	1.986(2)
Cr2–O21	1.953(2)	Cr2–O9	1.968(2)
Cr2–O31	1.961(2)	Cr2–O9 <sup>ii</sup>	1.968(2)
Cr2–O23	1.978(2)	Cr2–O7	1.977(2)
Cr2–O22	1.984(2)	Cr2–O7 <sup>ii</sup>	1.977(2)
Cr2–O42	2.007(2)	Cr2–O8	1.984(2)
Cr2–O43	2.014(2)	Cr2–O8 <sup>ii</sup>	1.984(2)
Cr1–Cr2	3.0043(6)	O2–C2–C3–O3	53.8(3)
Cr1–O42–Cr2	97.22(10)	O3–C3–C4–O4	43.6(3)
Cr1–O43–Cr2	96.35(10)	O7–C7–C8–O8	52.4(3)
O21–C21–C31–O31	30.9(4)	O8–C8–C9–O9	45.1(3)
O23–C23–C33–O33	51.5(4)		
O33–C33–C43–O43	45.8(3)		
O22–C22–C32–O32	54.0(4)		
O32–C32–C42–O42	44.1(3)		

Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup> 1 – x, 1 – y, 1 – z; <sup>ii</sup> 2 – x, – y, – z.

**Tabelle 6.11:** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in den Verbindungen **7** und **8**.

<b>7</b>		<b>8</b>	
Cr1–O900	1.9428(18)	Cr1–O362	1.951(4)
Cr1–O4	1.9477(18)	Cr1–O313	1.967(4)
Cr1–O3	1.9771(18)	Cr1–O311	1.982(4)
Cr1–O21	1.9985(18)	Cr1–O211	1.985(4)
Cr1–O2 <sup>i</sup>	2.0221(18)	Cr1–O213	2.013(4)
Cr1–O2	2.0521(17)	Cr1–O262	2.017(4)
Cr1–Cr1 <sup>ii</sup>	3.1296(6)	Cr2–O263	1.965(4)
Cr1–O2–Cr1 <sup>ii</sup>	100.36(15)	Cr2–O261	1.970(4)
O2–C2–C3–O3	57.5(2)	Cr2–O212	1.974(4)
O3–C3–C4–O4	31.0(3)	Cr2–O312	1.996(4)
Symmetrieschlüssel:		Cr2–O363	2.007(4)
<sup>i</sup> – x, – y, – z; <sup>ii</sup> – x, – y, 1 – z.		Cr2–O361	2.022(4)
		Cr1–Cr2	4.678(11)
		O361–O211	2.453(5)
		O363–O213	2.431(5)

**Tabelle 6.12:** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in den Verbindungen **8** und **9**.

<b>8</b>		<b>9</b>	
O312–O262	2.451(5)	Cr1–O21	2.005(5)
O361–C361–C261–O261	51.7(6)	Cr1–O31	1.986(5)
O211–C211–C311–O311	47.7(5)	Cr2–O22	1.978(5)
O212–C211–C311–O311	52.1(6)	Cr2–O32	2.027(5)
O262–C262–C362–O362	48.1(5)	O21–O32	2.479(7)
O263–C263–C363–O363	48.6(6)	Cr1–Cr2	4.7136(17)
O213–C213–C313–O313	45.2(6)	O22–C22–C32–O32	52.8(8)
		O21–C21–C31–O31	48.9(7)

**Tabelle 6.13:** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in den Verbindungen **10** und **11**.

<b>10</b>		<b>11</b>	
Cr1–O2 <sup>i</sup>	1.9810(14)	Cr1–O11	1.958(5)
Cr1–O2 <sup>ii</sup>	1.9810(14)	Cr1–N11	2.046(5)
Cr1–O6 <sup>iii</sup>	1.9896(14)	Cr1–N61	2.062(5)
Cr1–O6	1.9896(14)	Cr1–N51	2.064(6)
Cr1–O4 <sup>ii</sup>	1.9921(14)	Cr1–N71	2.071(6)
Cr1–O4	1.9921(14)	Cr1–N81	2.078(6)
		O11–C11–C21–N11	16.5(8)

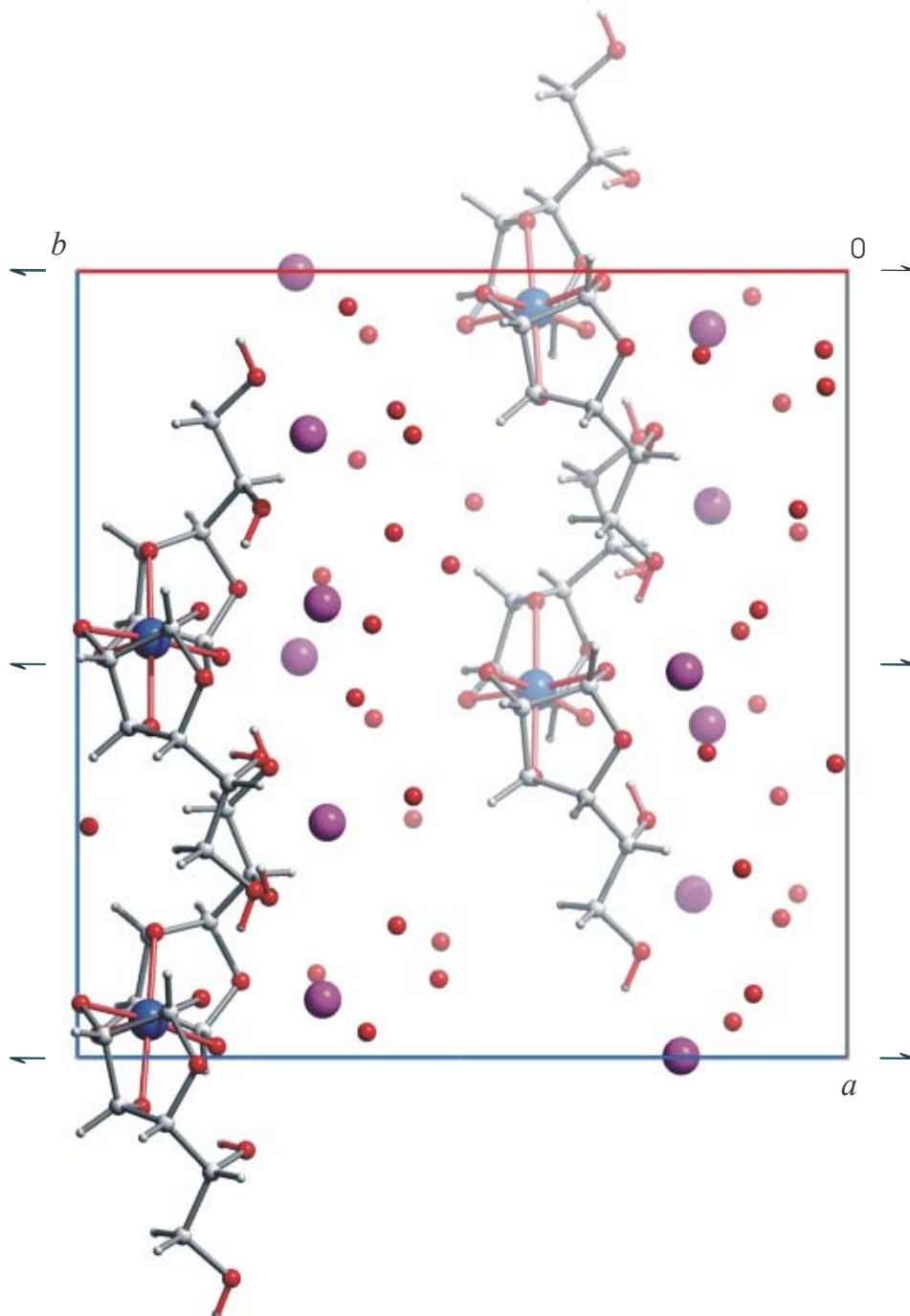
Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $1.5 - x, 0.5 + y, 1.5 - z$ ; <sup>ii</sup>  $x, -y, -0.5 + z$ ; <sup>iii</sup>  $1.5 - x, 0.5 - y, 1 - z$ .

**Tabelle 6.14:** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in den Verbindungen **12** und **13**.

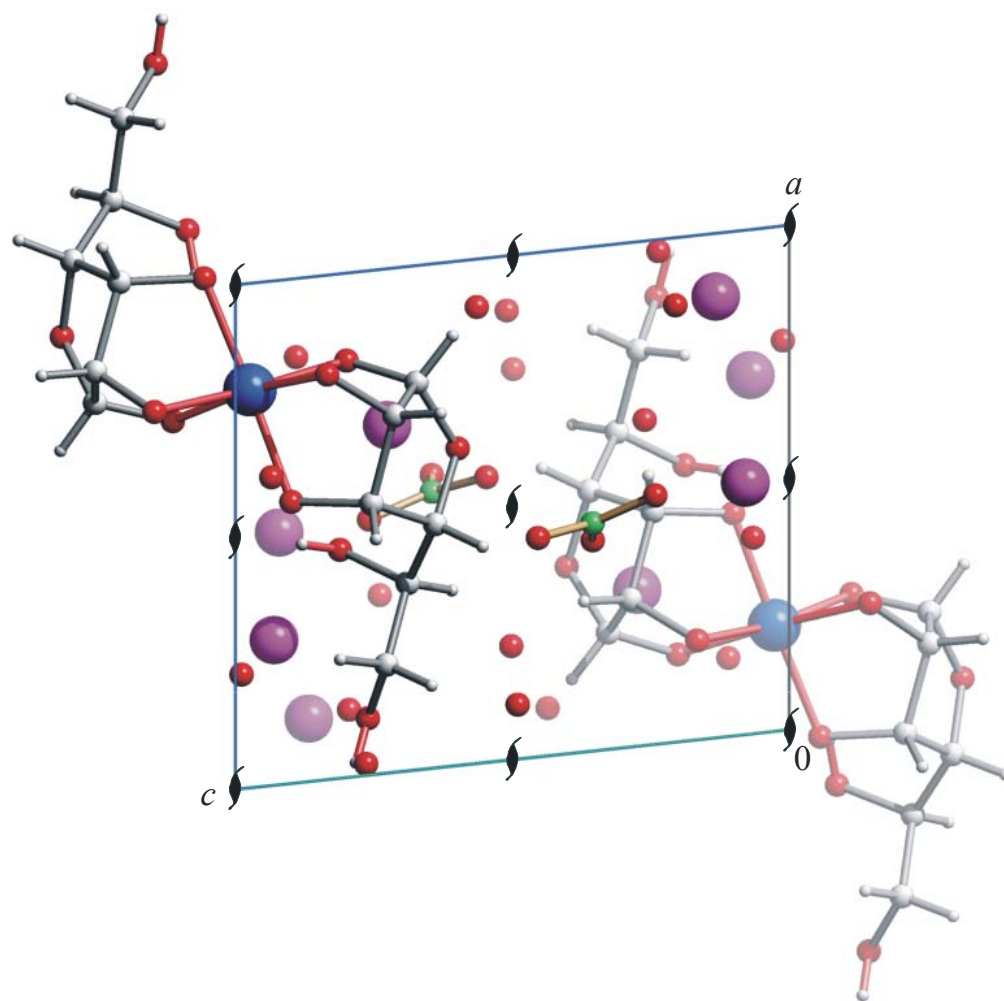
<b>12</b>		<b>13</b>	
Cr–O3	1.895(6)	Cr1–O2	1.928(2)
Cr–O2	1.898(6)	Cr1–O1	1.933(2)
Cr–N1	2.077(7)	Cr1–N4	2.071(3)
Cr–N2	2.083(7)	Cr1–N1	2.087(3)
Cr–N4	2.090(7)	Cr1–N2	2.091(3)
Cr–N3	2.105(7)	Cr1–N3	2.100(3)
O2–C2–C3–O3	16.6(10)	B1–O3	1.520(4)
		B1–C13	1.648(4)
		B1–C12	1.641(4)
		B1–C11	1.635(4)



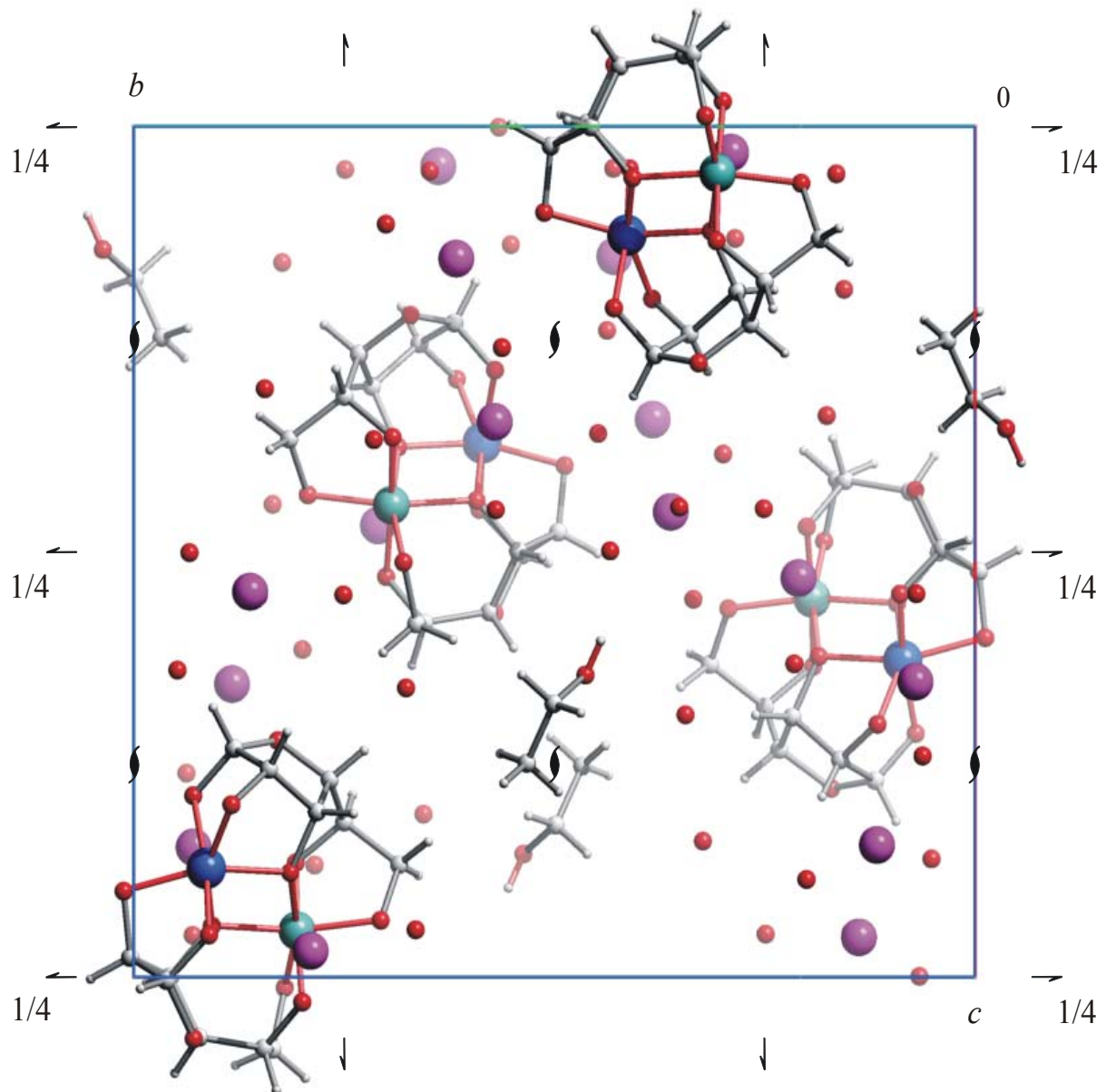
### 6.3 Abbildungen der Kristallstrukturen



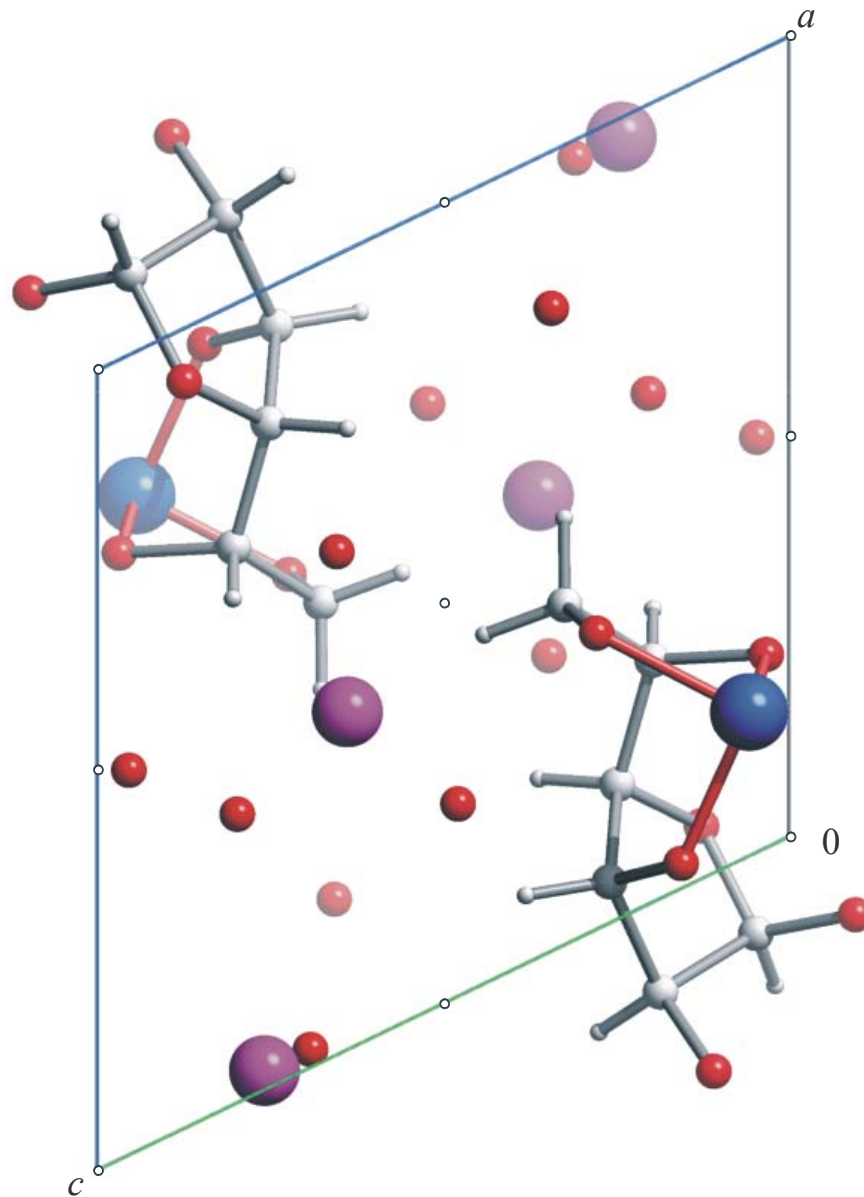
**Abb. 49:** Abbildung 6.1: Die Kristallstruktur von **1** mit Blick entlang  $[0\ 0\ 1]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P2_1$  eingezeichnet. Chrom (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (mittelgroß, grau), Wasserstoff (klein, grau) und Natrium (violett).



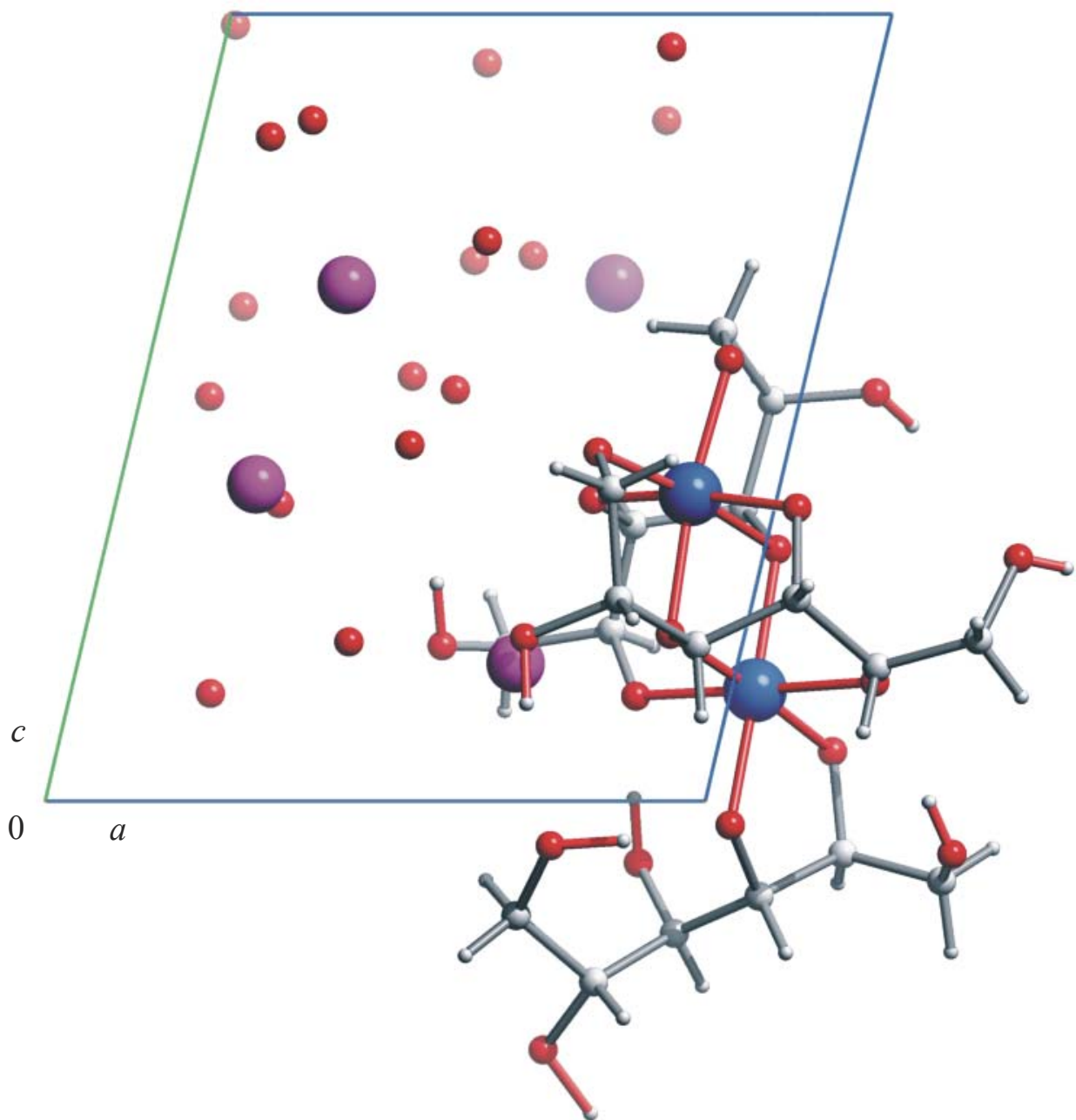
**Abb. 50:** Die Kristallstruktur von **2** mit Blick entlang  $[0\ 1\ 0]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P2_1$  eingezeichnet. Chrom (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (mittelgroß, grau), Wasserstoff (klein, grau), Stickstoff (klein, grün) und Natrium (violett).



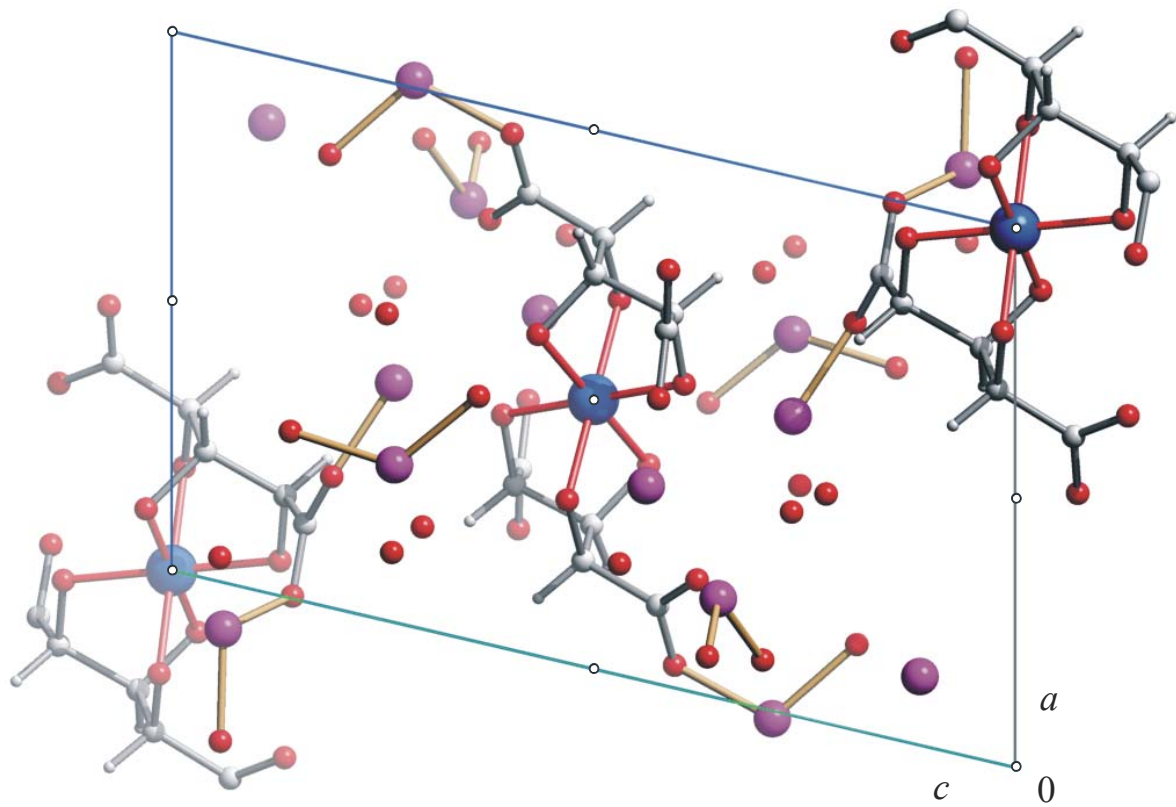
**Abb. 51:** Die Kristallstruktur von **3** mit Blick entlang  $[1\ 0\ 0]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P2_12_1$  eingezeichnet. Chrom (blau), Aluminium (hellblau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (mittelgroß, grau), Wasserstoff (klein, grau) und Natrium (violett).



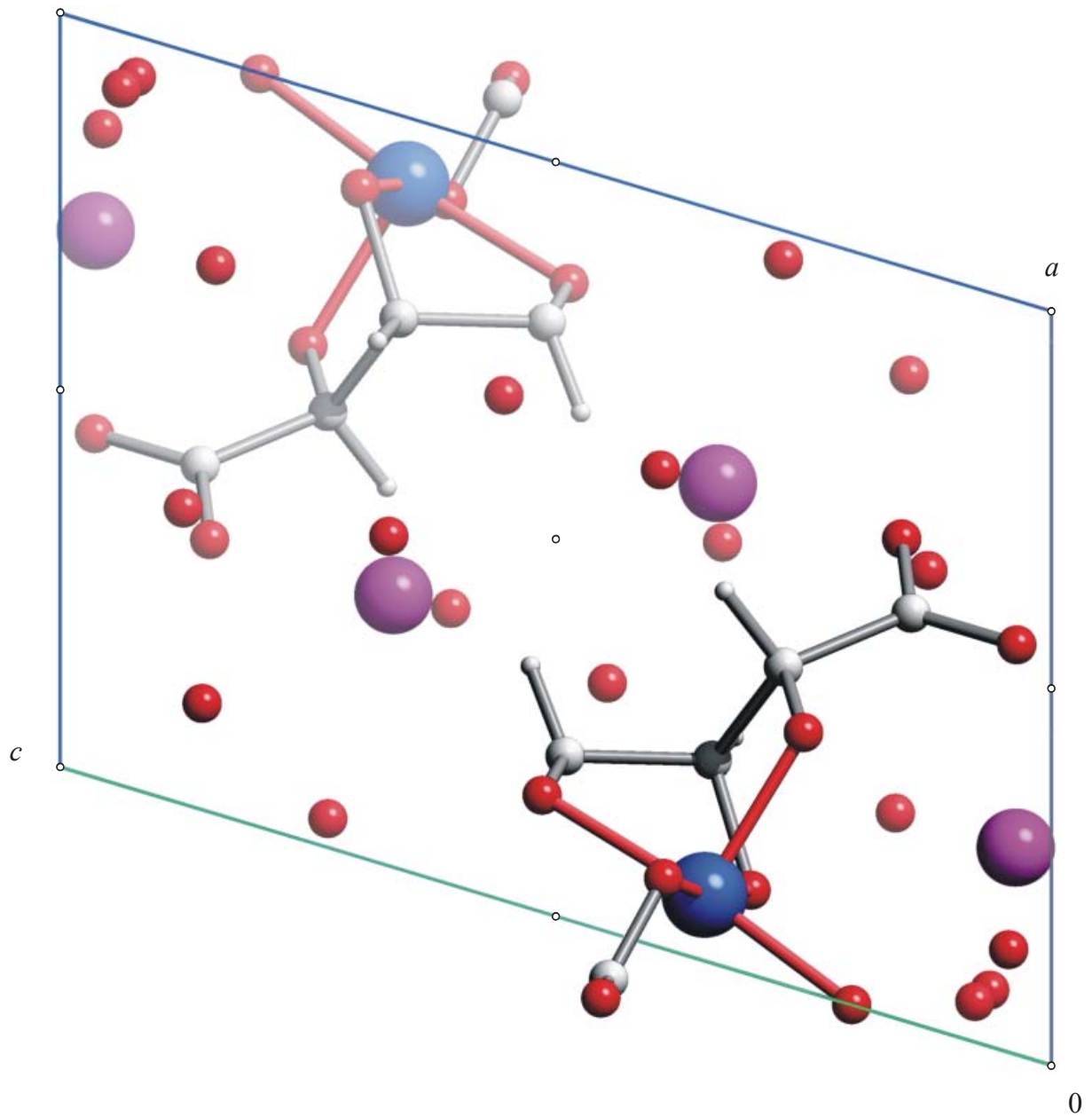
**Abb. 52:** Die Kristallstruktur von **4** mit Blick entlang  $[0\ 1\ 0]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P\bar{1}$  eingezeichnet. Chrom (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (mittelgroß, grau), Wasserstoff (klein, grau) und Natrium (violett).



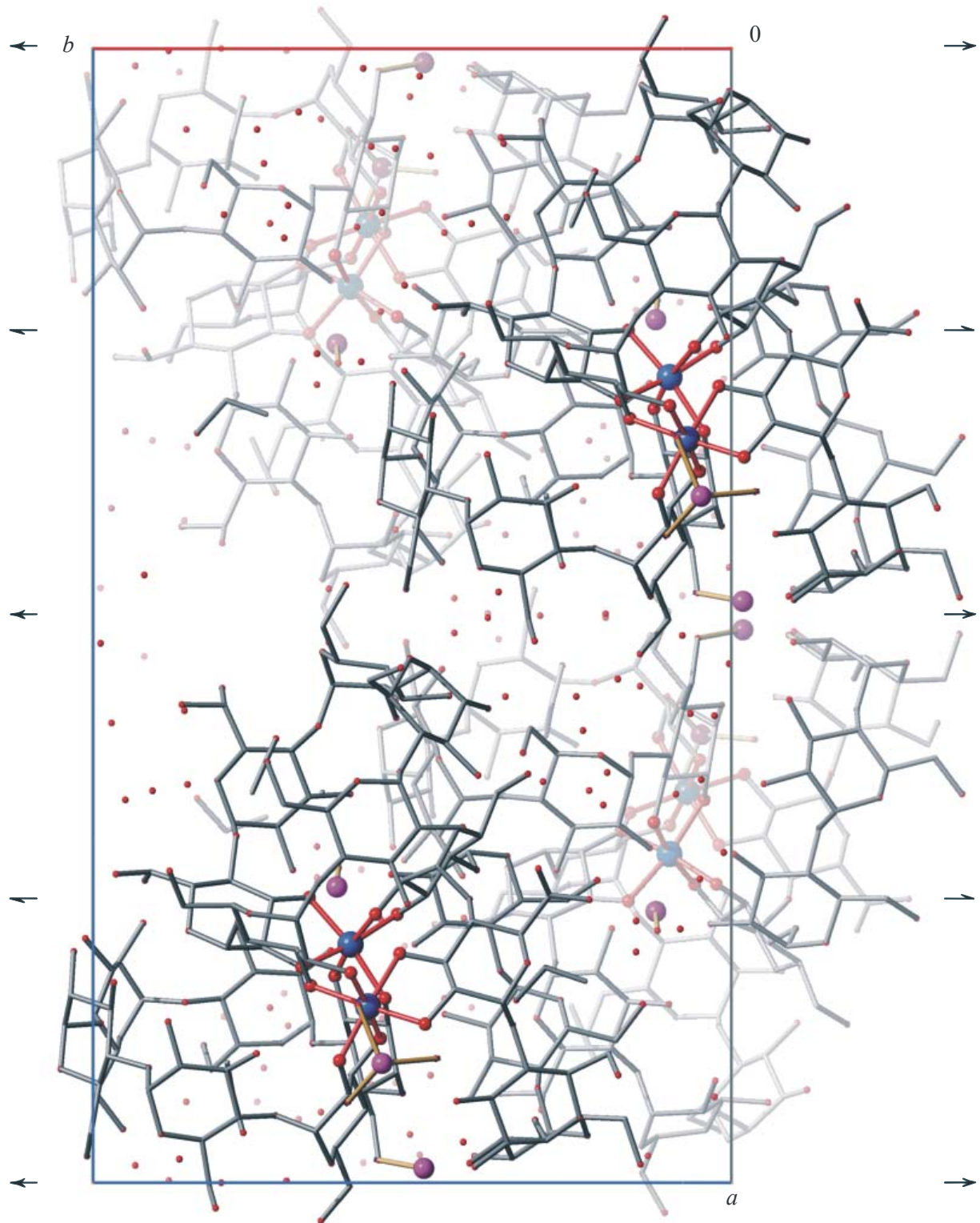
**Abb. 53:** Die Kristallstruktur von **5** in  $P1$  mit Blick entlang  $[0\ 1\ 0]$ . Chrom (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (mittelgroß, grau), Wasserstoff (klein, grau) und Natrium (violett).



**Abb. 54:** Die Kristallstruktur von **6** mit Blick entlang  $[0\ 1\ 0]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P\bar{1}$  eingezeichnet. Chrom (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (mittelgroß, grau), Wasserstoff (klein, grau), und Lithium (violett).

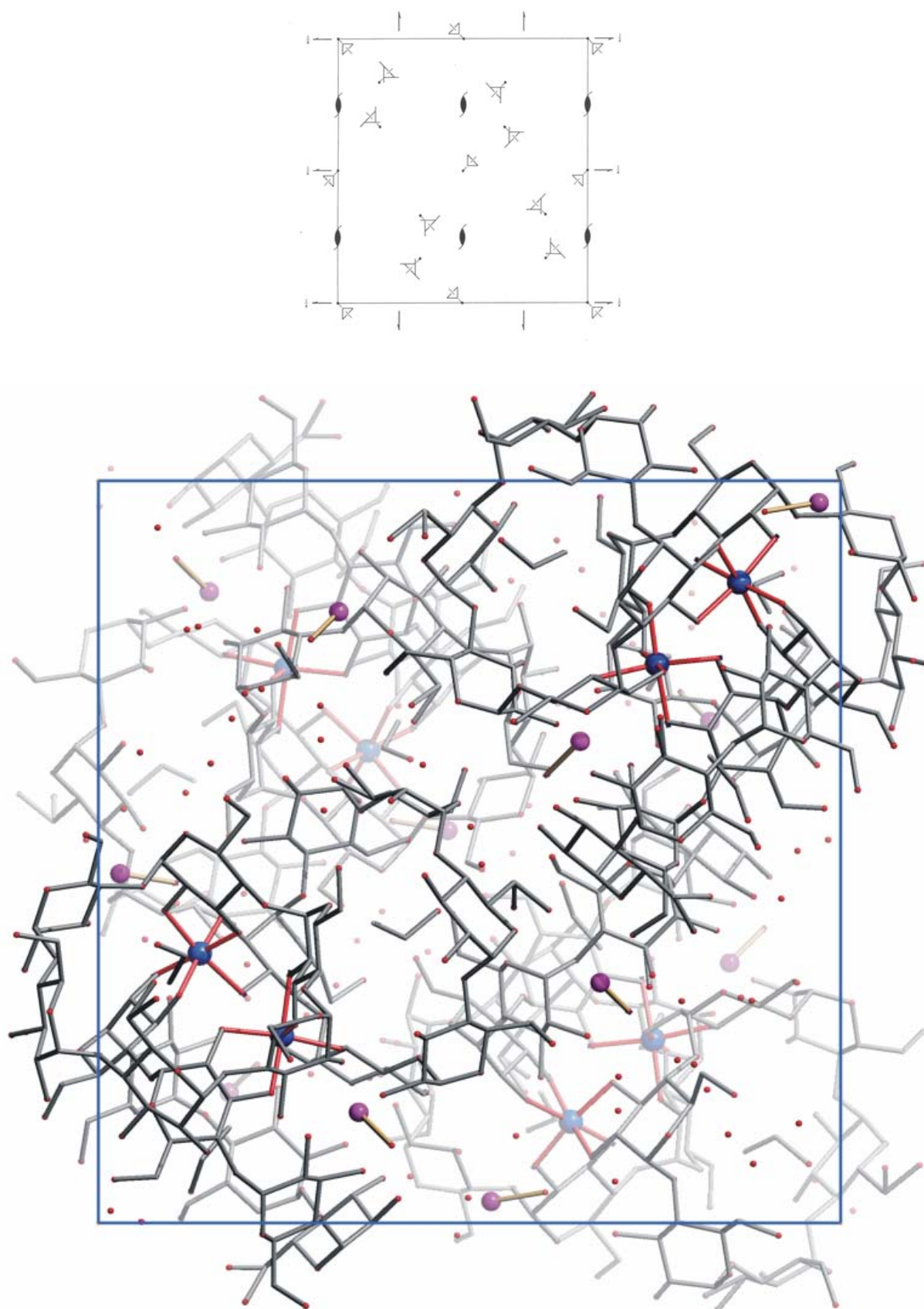


**Abb. 55:** Die Kristallstruktur von **7** mit Blick entlang  $[0\ 1\ 0]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P\bar{1}$  eingezeichnet. Chrom (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (mittelgroß, grau), Wasserstoff (klein, grau), und Natrium (violett).

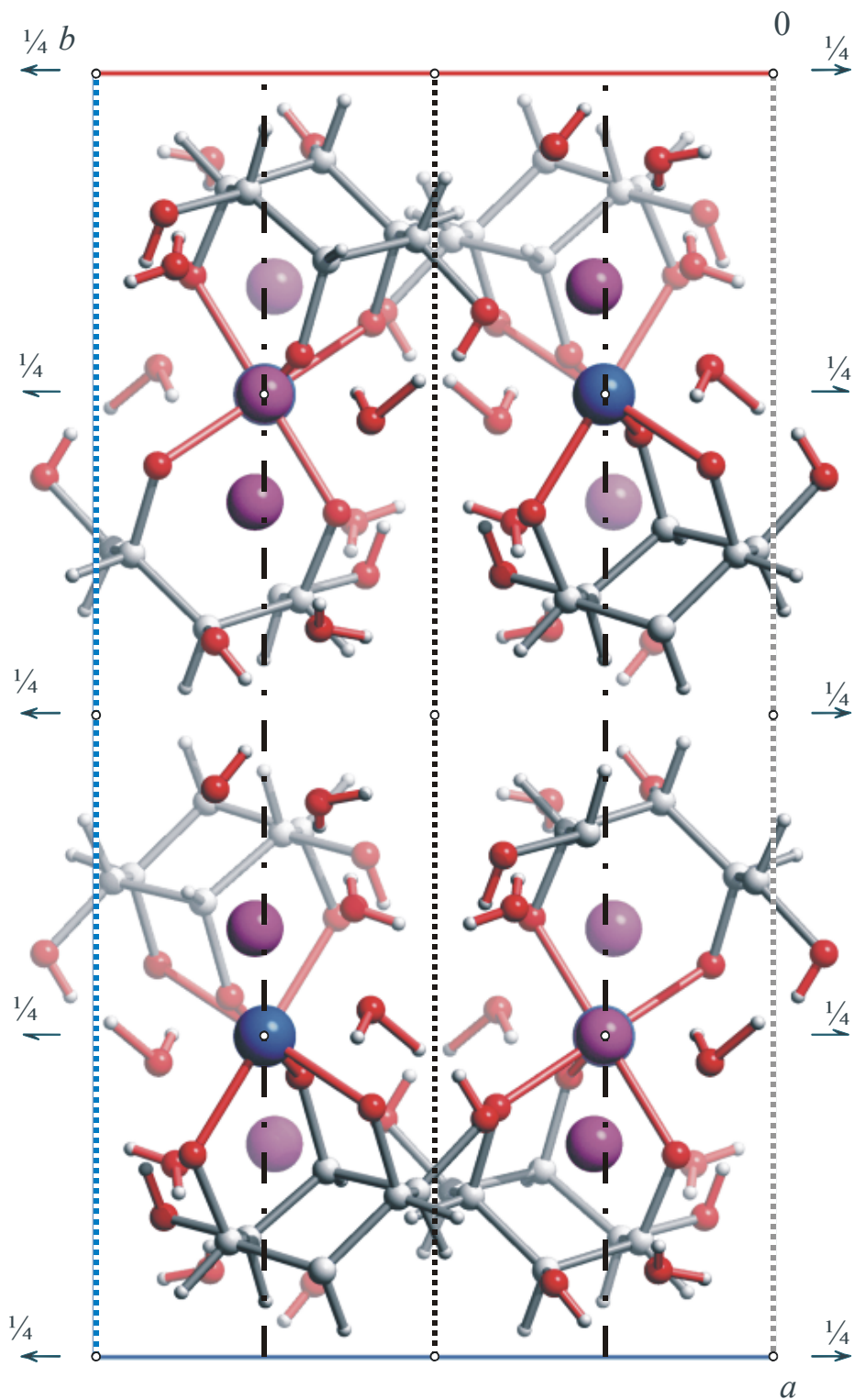


**Abb. 56:** Die Kristallstruktur von **8** mit Blick entlang  $[0\ 0\ 1]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $C2$  eingezeichnet. Chrom (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau) und Lithium (violett).

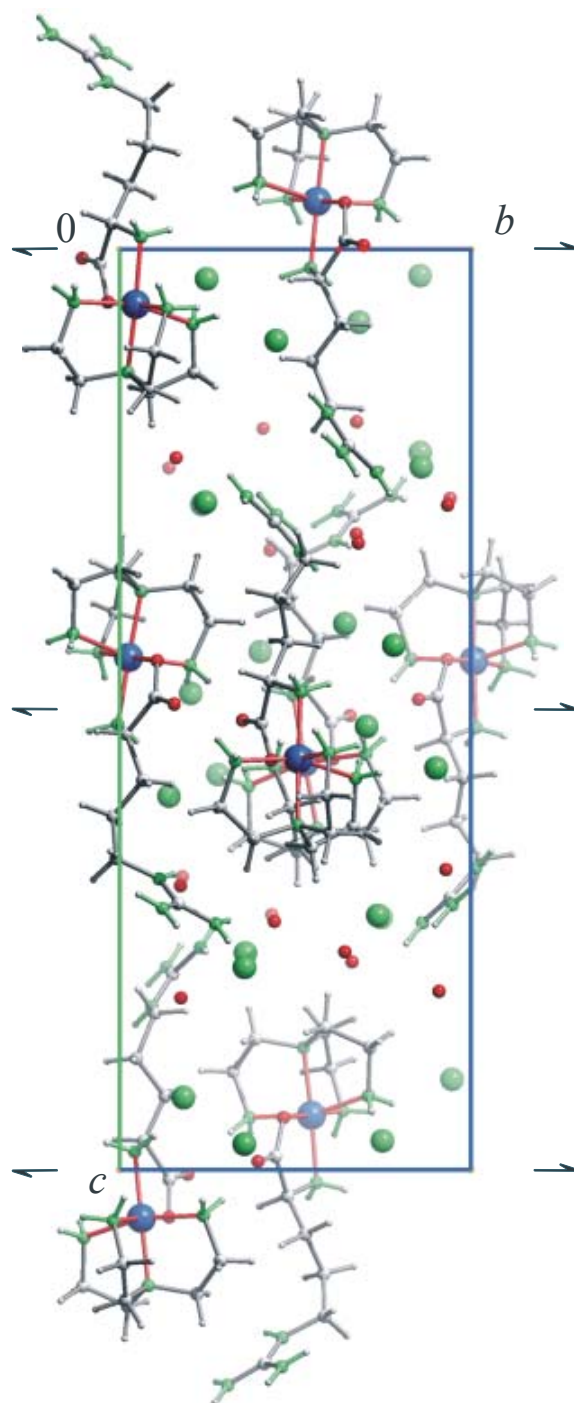




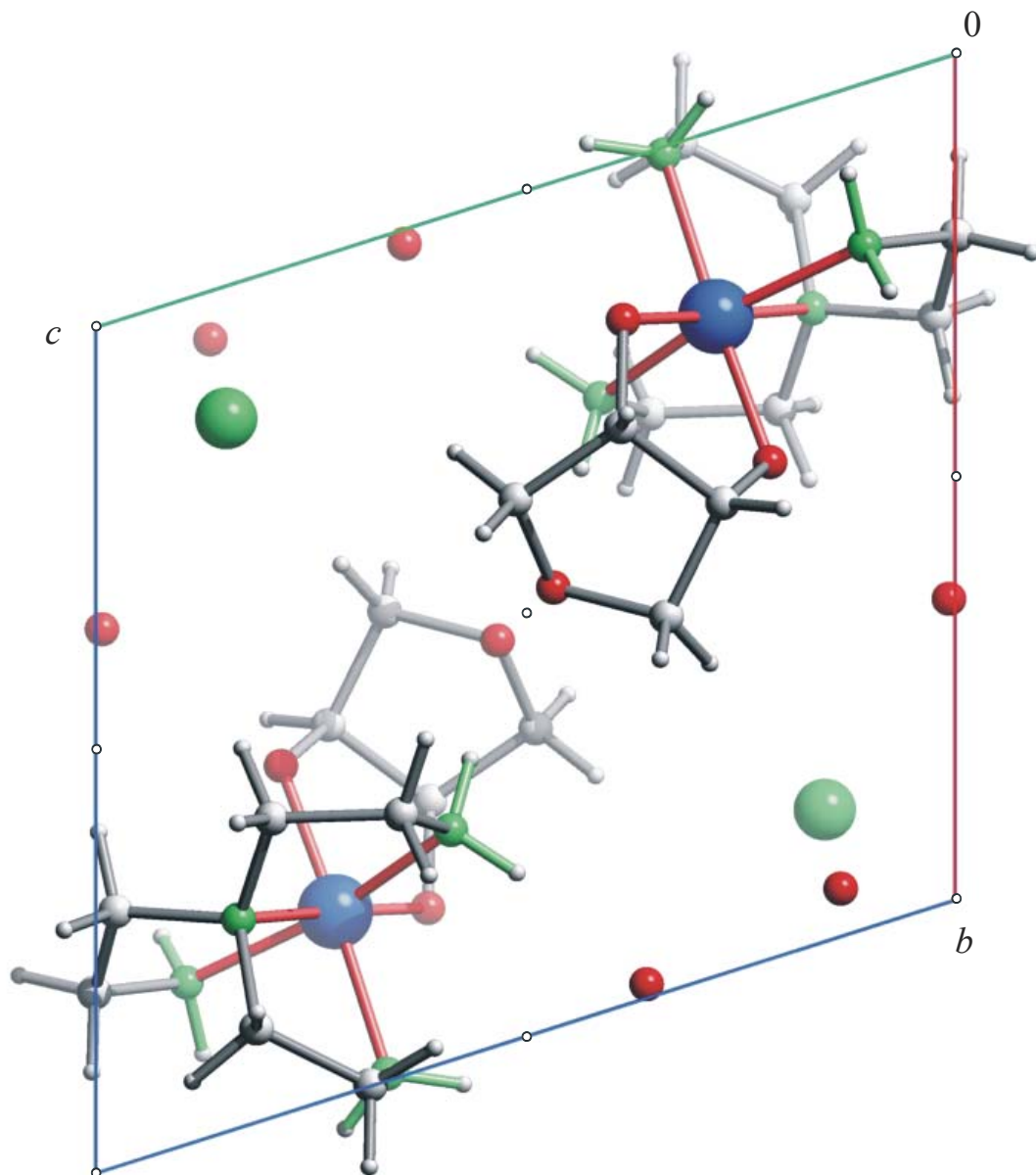
**Abb. 57:** Die Kristallstruktur von **9**. Die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P2_13$  sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht direkt eingezeichnet. Chrom (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau) und Lithium (violett).



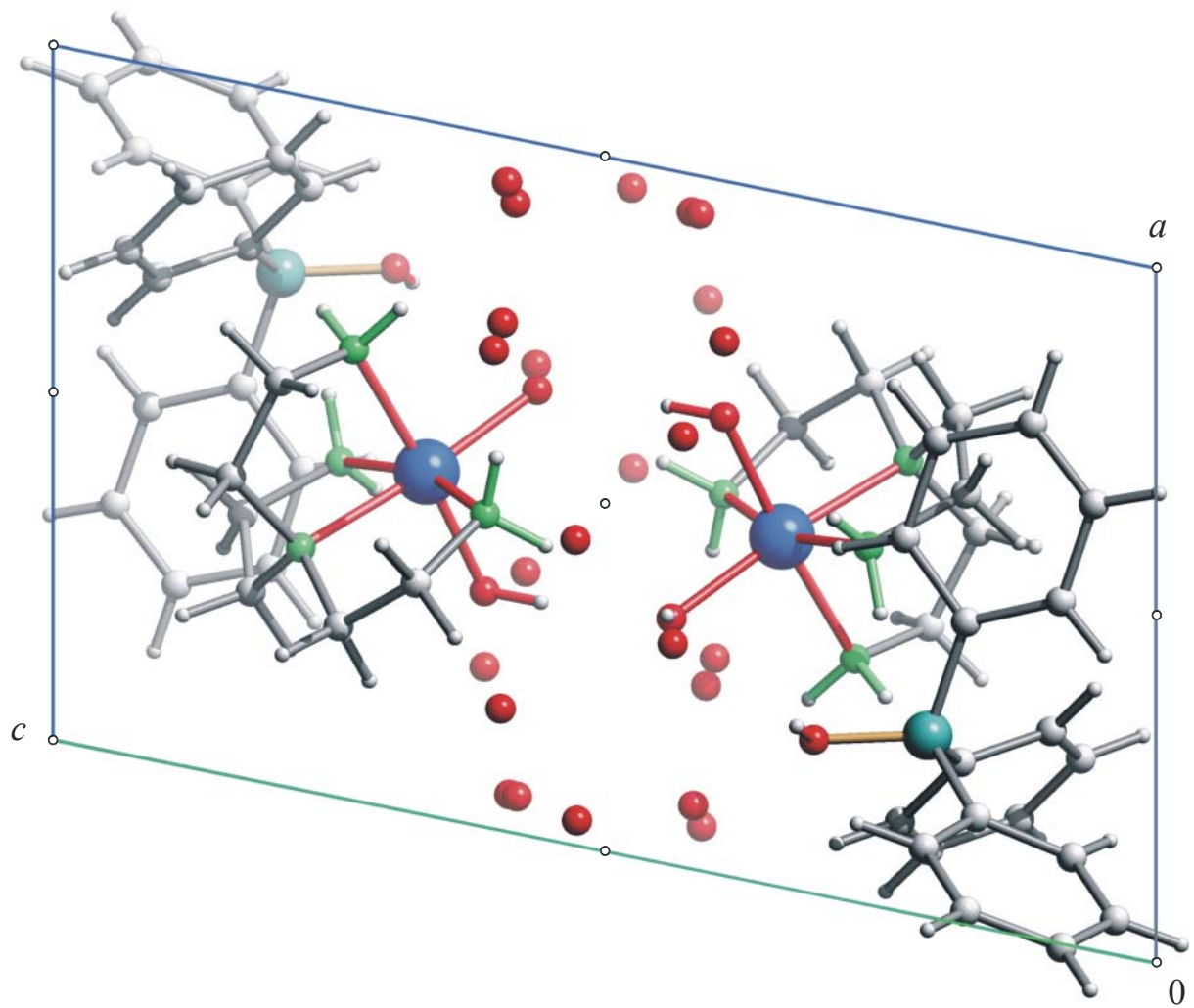
**Abb. 58:** Die Kristallstruktur von **10** mit Blick entlang  $[0\ 0\ 1]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $C2/c$  eingezeichnet. Chrom (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (mittelgroß, grau), Wasserstoff (klein, grau) und Natrium (violett).



**Abb. 59:** Die Kristallstruktur von **11** mit Blick entlang  $[1\ 0\ 0]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P2_1$  eingezeichnet. Chrom (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (mittelgroß, grau), Wasserstoff (klein, grau), Chlor (groß, grün) und Stickstoff (klein, grün).



**Abb. 60:** Die Kristallstruktur von **12** mit Blick entlang  $[1\ 0\ 0]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P\bar{1}$  eingezeichnet. Chrom (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (mittelgroß, grau), Wasserstoff (klein, grau), Chlor (groß, grün) und Stickstoff (klein, grün).



**Abb. 61:** Die Kristallstruktur von **13** mit Blick entlang  $[0\ 1\ 0]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P\bar{1}$  eingezeichnet. Chrom (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (mittelgroß, grau), Wasserstoff (klein, grau), Bor (türkis) und Stickstoff (grün).

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] K. Schwarz, W. Mertz, *Arch. Biochem. Biophys.* **1959**, *85*, 292–295.
- [2] R. A. Anderson, *Nutrition* **1995**, *11*, 83–86.
- [3] A. Yamamoto, O. Wada, T. Ono, *Eur. J. Biochem.* **1987**, *165*, 627–631.
- [4] C. M. Davis, J. B. Vincent, *Biochemistry* **1997**, *36*, 4382–4385.
- [5] C. M. Davis, A. C. Royer, J. B. Vincent, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5316–5320.
- [6] R. Codd, C. T. Dillon, A. Levina, P. A. Lay, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216–217*, 537–582.
- [7] D. Dinakarpanian, V. Morrissette, S. Chaudhary, K. Amini, B. Bennett, J. D. Van Horn, *BMC Chemical Biology* **2004**, *4*, 2.
- [8] F. Bourguet, R. Cornelis, N. Lameire, *Biol. Trace Elem. Res.* **1990**, *26–27*, 449–460.
- [9] S. P. Kaiwar, M. S. S. Raghavan, C. P. Rao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1569–1576.
- [10] D. H. Brown, W. E. Smith, M. S. El-Shahawi, M. F. K. Wazir, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *124*, L25–L26.
- [11] P. Klüfers, unveröffentlicht.
- [12] G. Kramer, Diplomarbeit **2000**, LMU München.
- [13] E. G. Vinokurov, V. V. Kuznetsov, V. V. Bondar, *Russ. J. Coord. Chem.* **2004**, *30*, 496–504.
- [14] R. Scholder, R. Pätsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, *220*, 411–424.
- [15] D. Hinz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1004–1011.
- [16] D. Chen, A. E. Martell, R. J. Motekaitis, S. Niu, D. McManus, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *293*, 206–209.
- [17] H. Winkler, W. Meyer, A. X. Trautwein, K. Hegetschweiler, H.-F. Nolting, *Physika B* **1995**, *208&209*, 733–734.
- [18] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2290–2292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2119–2121.
- [19] Y. Zhu, J. Zajicek, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6244–6251.
- [20] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier, Amsterdam **1984**, S. 84 u. S. 823.
- [21] R. Krishnamurthy, W. B. Schaap, J. R. Perumareddi, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1339–1352.
- [22] J. Burger, Dissertation **1996**, Universität Karlsruhe (TH).
- [23] J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1547–1554.
- [24] K. Isele, Diplomarbeit **1997**, Universität Karlsruhe (TH).
- [25] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2647–2649.
- [26] H. Piotrowski, Dissertation **1999**, Universität Karlsruhe (TH).
- [27] L. Spiccia, G. D. Fallon, A. Markiewicz, K. S. Murray, H. Riesen, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1066–1072.
- [28] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1625–1630.
- [29] J. R. Hart, A. K. Rappe, S. M. Gorun, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5254–5259.

- [30] D. Hodgson, In *Magneto-Structural Correlations in Exchange-Coupled Systems*; R. D. Willett, Ed.; Reidel: Dordrecht, The Netherlands **1985**, S. 497.
- [31] J. Glerup, D. J. Hodgson, E. Pedersen, *Acta Chem. Scand.* **1983**, *A37*, 161–164.
- [32] P. A. Goodson, J. Glerup, D. J. Hodgson, K. Michelsen, U. Rychlewska, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 359–366.
- [33] M. Nakahanada, T. Fujihara, A. Fuyuhira, S. Kaizaki, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1315–1316.
- [34] N. K. Dalley, X. Kou, C. J. O'Connor, R. A. Holwerda, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2196–2201.
- [35] C. Reber, H. U. Güdel, L. Spiccia, W. Marty, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3186–3191.
- [36] R. P. Scaringe, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1600–1605.
- [37] R. P. Scaringe, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *22*, 175–183.
- [38] J. T. Veal, W. E. Hatfield, D. Y. Jeter, J. C. Hempel, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 342–346.
- [39] E. D. Estes, R. P. Scaringe, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1605–1610.
- [40] J. T. Veal, D. Y. Jeter, J. C. Hempel, R. P. Eckberg, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *J. Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2928–2931.
- [41] R. F. Drake, R. P. Scaringe, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *23*, 235–238.
- [42] A. Geisselmann, P. Klüfers, B. Pilawa, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1181–1184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1119–1121.
- [43] S. G. Zipp, S. K. Madan, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 587–593.
- [44] A. Altomare, M. C. Burla, G. M. Camalli, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR 97: “A new tool for crystal structure determination and refinement”; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [45] G. M. Sheldrick, SHELXL-97: “A Program for Crystal Structure Determination”, Universität Göttingen, **1997**.
- [46] A. L. Spek, PLATON: “A Multipurpose Crystallographic Tool”, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2002**, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [47] C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III: “Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations”, Oak-Ridge National Laboratory, Oak-Ridge, **1996**, L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565–566.
- [48] E. Keller, SCHAKAL-99, “A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models”, Universität Freiburg, **1999**.
- [49] Persistence of Vision Pty. Ltd., **2004**, Persistence of Vision Raytracer (Version 3.6). Retrieved from <http://www.povray.org/download/>.
- [50] N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody, *Circular Dichroism – Principles and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-VCH, **2000**, 29–30.







## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. P. Klüfers danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen, seine jederzeit erwiesene außergewöhnliche Hilfsbereitschaft, seine wertvollen Anregungen, die vielen fruchtbaren Diskussionen sowie die mir gewährte Forschungsfreiheit.

Herrn Prof. Dr. I.-P. Lorenz danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Dissertation.

Mein Dank gilt auch der Röntgenabteilung Dr. P. Mayer, Dr. H. Piotrowski, Dr. G. Kramer, Dr. M. Vogt, Dr. S. Herdin, Michael Barth, S. Albrecht und Florian Kopp für ihren Einsatz beim Messen meiner Kristalle. Dr. P. Mayer möchte ich besonders danken für seine Geduld und Hilfsbereitschaft beim Lösen von Kristallstrukturen.

Bei Christine Neumann möchte ich mich an dieser Stelle sehr herzlich für die vielfältige Unterstützung vom ersten Tag an und für das mir entgegengebrachte Verständnis für meine spezielle Technik der Arbeitsplatzgestaltung bedanken.

Ein sehr großes Dankeschön auch an Dr. Michael Bootz für die zahlreichen Hilfestellungen bei Computerproblemen aller Art und vor allem für die Einführung in die wundersame und eigenwillige Welt der Microsoft-Betriebssysteme.

Bei meinen Laborkollegen Dr. T. Kunte, Dr. R. Linde, C. Neumann, F. Kopp und C. Cappello bedanke ich mich für das jederzeit gute Arbeitsklima und, obwohl es häufig „was auf die Ohren“ gab, für die Toleranz und das Verzeihen so mancher akustischer Fehlritte.

Frau Renate Singer-Schülmers und Frau Lida Holowatyj-den Toom danke ich für die vielfältige Unterstützung und für die zahlreichen Mittagessen. Ein besonderer Dank auch an Frau Hermione Mayer für die Betreuung des Umlaufs dieser Dissertation.

Allen Mitarbeitern des AK Klüfers danke ich für das hervorragende Arbeitsklima und ich wünsche euch allen viel Glück und Erfolg bei euren eigenen Arbeiten.

Dr. Hans-Christian Böttcher und Richard Betz danke ich für ihre Mühen bei der gewissenhaften Durchsicht meiner Doktorarbeit.

Dr. Birgit Weber danke ich für die Durchführung der magnetischen Messungen meiner Verbindungen und die damit verbundene kompetente Beratung.

Vielen Dank auch an Dr. Thomas Blank und Dr. Wolfgang Niedermayer für die „Ausbildung am Abzug und am Tresen“.

Der größte Dank gebührt jedoch meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben und ohne die dieses Studium nicht möglich gewesen wäre. Ein großes Danke auch an meine Freundin Sun Hyung für die Geduld und das Verständnis für mein Studium und für die vielen neuen Dinge, die sie mir gezeigt hat.

So as you read this know my friends  
I'd love to stay with you all  
Please smile when you think of me  
My body's gone that's all

*Dave Mustaine*



## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name:	Thomas Hoffmann
Geburtstag:	27. Januar 1975
Geburtsort:	Dingolfing
Eltern:	Günther Hoffmann Monika Hoffmann (geb. Berthold)
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

### **Schulausbildung**

1981–1985	Grundschule Dingolfing
1985–1994	Gymnasium Dingolfing

### **Zivildienst**

Juli 1994–Okt. 1995	Kreiskrankenhaus Dingolfing
---------------------	-----------------------------

### **Studium**

Nov. 1995–März 2001	Diplomstudiengang Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität, München. Abschluss: Diplomchemiker
Mai 2001–Sep. 2005	Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers, Ludwig-Maximilians-Universität, München