

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

Offenkettige Monosaccharide als Liganden

Oliver Labisch
aus
München

2006

Erklärung:

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

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 05. Oktober 2006

A handwritten signature in black ink, appearing to read "O. Gabel". The signature is written in a cursive style with a large initial "O" and a long, sweeping tail for the "l" in "Gabel".

Dissertation eingereicht am 05. Oktober 2006

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Klüfers

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

Mündliche Prüfung am 15. November 2006

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

meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Xylose-Isomerase	2
1.2.1	Struktur	2
1.2.2	Mechanismus	5
1.3	Koordinationschemie von Rhenium(V)	6
1.4	Koordinationschemie von Kupfer(II) und Palladium(II)	7
1.5	Ziele und Motivation dieser Arbeit	8
2	Ergebnisse	9
2.1	Allgemeines	9
2.2	Untersuchung der Koordination von deprotonierten Polyolaten und Aldarsäuren an Rhenium(V)	9
2.2.1	Die Umsetzung von [ReOCl ₂ (tpb)] mit L-Weinsäure	10
2.2.2	Die Umsetzung von [ReOCl ₂ (tpb)] mit L-Threit	14
2.2.3	Die Umsetzung von [ReOCl ₂ (tpb)] mit Xylarsäure	15
2.2.4	Die Umsetzung von [ReOCl ₂ (tpb)] mit D-Xylose	18
2.2.5	Weitere Umsetzungen von [ReOCl ₂ (tpb)] mit Methyl-Glycosiden und reduzierenden Kohlenhydraten	21
2.3	Untersuchung des Hilfsligandeneinflusses auf die Koordination von deprotonierten Aldarsäuren an Kupfer(II)	24
2.3.1	Die Umsetzung von Cu ²⁺ mit 2,2'-Bipyridyl und Xylarsäure	25
2.3.2	Die Umsetzung von Cu ²⁺ mit Bis(2-pyridylethyl)amin und Xylarsäure	28
2.3.3	Die Umsetzung von Cu ²⁺ mit Bis(2-pyridylethyl)amin und L-Weinsäure	32
2.3.4	Die Umsetzung von Cu ²⁺ mit α,α' -Bis{bis(2-pyridylmethyl)amino}- <i>m</i> -xylol und Xylarsäure	34
2.3.5	Die Umsetzung von Cu ²⁺ mit Tris(2-pyridylmethyl)amin und Xylarsäure	36
2.4	Untersuchung der Koordination von deprotonierten Kohlenhydraten an Palladium(II)	42
2.4.1	Die Umsetzung von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit Glykolaldehyd	43
2.4.2	Die Umsetzung von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit Glyoxal	46

Inhaltsverzeichnis

2.4.3	Die Umsetzung von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit Glyoxalsäure und Oxalsäure	48
2.4.4	Die Umsetzung von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit D-(+)-Glyceraldehyd	50
2.4.5	Die Umsetzung von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit D-Erythrose	55
2.4.6	Darstellung und Charakterisierung von D-(–)-Erythrose	58
2.4.7	Die Umsetzung von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit 2,4- <i>O</i> -Ethyliden-D-erythrose	62
2.4.8	Die Umsetzung von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit D-(–)-Erythrose	65
2.4.9	Die Umsetzung von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit D-Xylose	75
2.4.10	Die Umsetzung von [Pd ₂ (tm-2,1:3,2-tet)(μ-OH)(OH) ₂]OH mit Anhydroerythrit und Anhydrothreit	78
2.4.11	Die Umsetzung von [Pd ₂ (tm-2,1:3,2-tet)(μ-OH)(OH) ₂]OH mit D-(–)-Erythrose und D-(–)-Threose	81
2.5	Ausgewählte Kristallstrukturen	89
2.5.1	Die Kristallstruktur von [Mo ^{IV} (Me ₂ tpb)Cl ₃] (16)	90
2.5.2	Die Kristallstruktur von [Mo ^{III} (Me ₂ tpb)Cl ₃]HNEt ₃ (17)	91
3	Diskussion	93
3.1	Steuerung der Koordinationsmuster durch Hilfsliganden	93
3.2	Koordinationsverbindungen von Aldehyd- und Ketonhydraten in Lösung	96
3.3	Der CIS in Chelatsechsringen	99
3.4	Triolatokoordination <i>versus</i> Diolatokoordination in Palladium(II)-Kohlenhydrat-Komplexen	101
3.5	Koordinierende offenkettige Formen von Monosacchariden	104
4	Zusammenfassung	108
5	Experimenteller Teil	112
5.1	Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechniken	112
5.2	Eingesetzte Geräte	112
5.3	NMR-Untersuchungen	113
5.4	Kristallstrukturbestimmungen	113
5.5	Ausgangssubstanzen, Lösemittel und Reagenzien	114
5.6	Darstellung der Reagenzien	117
5.6.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Zinkxylarat-Trihydrat Zn(Xyl1,5A ₂ 1,5H ₋₂)·3H ₂ O	117
5.6.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Xylarsäure Xyl1,5A ₂	118
5.6.3	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,4-Anhydroerythrit	119
5.6.4	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,4-Anhydro-L-threit	119
5.6.5	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 4,6- <i>O</i> -Ethyliden-D-glucose	120

Inhaltsverzeichnis

5.6.6	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose	121
5.6.7	Arbeitsvorschrift zur Darstellung einer 0,5 M Lösung von D-(–)-Erythrose	122
5.6.8	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kalium-(tris-(1-pyrazolyl)-borhydrid) (Ktpb)	123
5.6.9	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kalium-(tris-(3,5-dimethylpyrazolyl)-borhydrid) (KMe ₂ tpb)	124
5.6.10	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tetraethylammonium Tricarbonyl[hydrido-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]- molybdat(0)	125
5.6.11	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Trichlorido[hydrido- tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]molybdat(IV)	126
5.6.12	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V)	127
5.6.13	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tris(2-pyridylmethyl)amin (tpa)	128
5.6.14	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Bis(2-pyridylethyl)amin (bpma)	129
5.6.15	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von α,α' -Bis{bis(2-pyridylmethyl)amino}- <i>m</i> -xylol (bpax)	131
5.6.16	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Dichlorido-ethylendiamin-palladium(II)	132
5.6.17	Arbeitsvorschrift zur Darstellung einer 0,5 M Lösung von Dihydroxido-ethylendiamin-palladium(II) (Pd-en)	132
5.6.18	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diaminocyclohexan-dichlorido-palladium(II)	133
5.6.19	Arbeitsvorschrift zur Darstellung einer 0,5 M Lösung von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diaminocyclohexan-dihydroxido-palladium(II)	134
5.6.20	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>trans</i> -Bis(benzonitril)-dichlorido-palladium(II)	135
5.6.21	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,3-Bis(2'- <i>N,N</i> -(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin (tm-2,1:3,2-tet)	136
5.6.22	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tetrachlorido-1,3-Bis(2'- <i>N,N</i> -(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin- dipalladium(II)	137
5.6.23	Arbeitsvorschrift zur Darstellung einer 0,25 M Lösung von Dihydroxido- μ -hydroxido-1,3-Bis(2'- <i>N,N</i> -(dimethylamino)eth- yl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)-hydroxid	138
5.7	Darstellung und Charakterisierung der Komplexverbindungen	139

Inhaltsverzeichnis

5.7.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(Re ^V O) ₂ (tpb) ₂ (L-tartH ₋₂)] (1)	139
5.7.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(Re ^V O) ₂ (tpb) ₂ (L-ThreH ₋₄)] · MeOH (2)	139
5.7.3	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(Re ^V O) ₂ (tpb) ₂ (Xyl1,5A ₂ H ₋₄)] · 0,5 MeOH (3)	140
5.7.4	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(Re ^V O) ₂ (tpb) ₂ (L-Thr1AH ₋₄)] · 2 H ₂ O (4)	141
5.7.5	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Cu ₂ (bpy) ₂ (Xyl1,5A ₂ 1,2,3,5H ₋₄)] · 4 H ₂ O (5)	141
5.7.6	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Cu(bpma)(Xyl1,5A ₂ H ₋₂)] · 4 H ₂ O (6)	142
5.7.7	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Cu(bpma)(L-tart)] · 4,5 H ₂ O (7)	142
5.7.8	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Cu ₄ (bpax) ₂ (Xyl1,5A ₂ 1,5H ₋₂) ₂](NO ₃) ₃ (CO ₃) _{0,5} · 9 H ₂ O (8)	143
5.7.9	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Cu ₉ (tpa) ₃ (Xyl1,5A ₂ 1,2,4,5H ₋₄) ₃ (Xyl1,5A ₂ H ₋₅)]NO ₃ · 36 H ₂ O (9)	144
5.7.10	Komplexe von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit Glykolaldehyd	144
5.7.11	Komplexe von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit Glyoxal	144
5.7.12	Komplexe von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit Oxalsäure	145
5.7.13	Komplexe von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit D-(+)-Glyceraldehyd	145
5.7.14	Komplexe von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit D-Erythrose	146
5.7.15	Komplexe von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose	147
5.7.16	Komplexe von [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] mit D-(–)-Erythrose	148
5.7.17	Komplexe von Pd(en) mit D-Xylose	149
5.7.18	Komplexe von [Pd ₂ (tm-2,1:3,2-tet)(μ-OH)(OH) ₂]OH mit Anhydroerythrit	150
5.7.19	Komplexe von [Pd ₂ (tm-2,1:3,2-tet)(μ-OH)(OH) ₂]OH mit D-(–)-Erythrose	150
5.7.20	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Mo ^{IV} (Me ₂ tpb)Cl ₃] (16)	151
5.7.21	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Mo ^{III} (Me ₂ tpb)Cl ₃]HNEt ₃ (17)	152
6	Anhang	153
6.1	Abbildungen zu den Kristallstrukturen	153
6.2	Angaben zu den Strukturbestimmungen	165
7	Literaturverzeichnis	171

Abbildungsverzeichnis

1.1	Glucose-Isomere in Lösung	1
1.2	Kristallstruktur des aktiven Zentrums von Xylose-Isomerase	3
1.3	Kristallstruktur des Monomers von Xylose-Isomerase	4
1.4	Verschiedene auf dem $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragment basierende Diolato-Komplexe	7
2.1	^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ mit L-Weinsäure	10
2.2	Dimetallierte Spezies der L-Weinsäure.	11
2.3	Stellung zweier Pyrazolylringe in 1	12
2.4	ORTEP-Darstellung von 1	13
2.5	ORTEP-Darstellung von 2	14
2.6	Koordinationsmöglichkeiten von zwei Metallzentren an Xylarsäure . .	15
2.7	Kristalle von 3 unter dem Mikroskop	16
2.8	ORTEP-Darstellung von 3	17
2.9	Oxidation von D-Xylose	19
2.10	ORTEP-Darstellung von 4	20
2.11	Mögliche Isomere bei <i>trans</i> -Diolen	24
2.12	ORTEP-Darstellung von 5	26
2.13	Wasserstoffbrücken in 5	27
2.14	Wasserstoffbrücken in 6	29
2.15	ORTEP-Darstellung von 6	30
2.16	Darstellung des Koordinationspolymers in 6	31
2.17	ORTEP-Darstellung von 7	33
2.18	Kompartimentliganden basierend auf bpma	34
2.19	SCHAKAL-Darstellung von 8	35
2.20	ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{tpa})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ in 9	37
2.21	SCHAKAL-Darstellung von 9	38
2.22	Unterschiedliche Koordinationsmuster der Xylarato-Liganden in 9 . .	40
2.23	Schematische Darstellung des Kupfer-Sauerstoff-Clusters in 9	41
2.24	Die Dimerisierung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ bei Säurezugabe	43
2.25	Schematische Darstellung der Isomere von freiem Glykolaldehyd . . .	44
2.26	Schematische Darstellung der Isomere von komplexiertem Glykolaldehyd	44
2.27	^{13}C -NMR-Spektrum der 2:1-Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Glykolaldehyd	45
2.28	Schematische Darstellung von zweifach metalliertem Glykolaldehyd .	46
2.29	Schematische Darstellung der Isomere von Glyoxal	46
2.30	Schematische Darstellung der Isomere von dimetalliertem Glyoxal . .	47
2.31	^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Glyoxal	48

Abbildungsverzeichnis

2.32	Komplexierte Glyoxalsäure	48
2.33	^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Oxalsäure	49
2.34	Komplexierte Oxalsäure	50
2.35	Schematische Darstellung der Isomere von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{D-Gld}h1,2\text{H}_{-2})]$	50
2.36	^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{D-Gld}h1,2\text{H}_{-2})]$	51
2.37	^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum der 2:1-Umsetzung von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Glyceraldehyd unter Zusatz von 1 Äquivalent HNO_3	53
2.38	Schematische Darstellung der Isomere von $[\text{Pd}_2(\text{R},\text{R}\text{-chxn})_2(\text{D-Gly}1,2,3\text{H}_{-3})]$	54
2.39	Schematische Darstellung der Isomere der Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Erythrulose	55
2.40	^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)]$	56
2.41	^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{D-Eru}3,4\text{H}_{-2})]$	57
2.42	^{13}C -NMR-Spektren der 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose	59
2.43	Schematische Darstellung der Dimerisierung von 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose.	60
2.44	Isomere der D-(–)Erythrose.	60
2.45	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von D-Erythrose	61
2.46	Isomere Komplexe der Umsetzung von 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$	62
2.47	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$	63
2.48	Isomere Komplexe der Umsetzung von D-(–)-Erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$	66
2.49	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:2-Umsetzung von D-Erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$	68
2.50	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:3-Umsetzung von D-Erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$	69
2.51	Mögliche Komplexe von $[\text{Pd}_2(\text{R},\text{R}\text{-chxn})_2(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]^+$ mit D-Erythrose	71
2.52	^{13}C -NMR-Spektrum der 1:2-Umsetzung von D-Erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ bei Zugabe von 1 Äquivalent HNO_3	72
2.53	ORTEP-Darstellung von 13	74
2.54	Triolato-Koordination an α -D-Xylopyranose	76
2.55	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:2-Umsetzung von D-Xylose mit Pd-en bei Zusatz von einem Äquivalent HNO_3	77
2.56	Schematische Darstellung der <i>syn/anti</i> -Isomerie bei $[\text{Pd}_2(\text{tm-}2,1:3,2\text{-tet})(\text{AnErythH}_{-2})]_2$	78

Abbildungsverzeichnis

2.57	^{13}C -NMR-Spektrum der 1:1-Umsetzung von Anhydroerythrit mit $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$	79
2.58	Hypothetischer Komplex $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\text{AnThrH}_{-2})]_2$	81
2.59	Isomere Komplexe der Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit D-(–)-Erythrose	83
2.60	^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit D-(–)-Erythrose unter Säurezugabe	85
2.61	Prozentuale Anteile der Komplexe in Lösung bei der 1:1-Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit D-Erythrose	86
2.62	^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit D-(–)-Erythrose	87
2.63	Isomere Komplexe der Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit D-(–)-Threose	88
2.64	ORTEP-Darstellung von 16	90
2.65	ORTEP-Darstellung von 17	92
3.1	Schematische Darstellung der in dieser Arbeit erzeugten Koordinationsgeometrien mit Kupfer(II)	95
3.2	Reaktionen von Hydroxyaldehyden in wässriger Lösung	97
3.3	Schematische Darstellung der erzeugten Koordinationsgeometrien mit Palladium(II) und Carbonylhydraten	98
3.4	Anomerer Effekt in Chelatsechsringen	100
3.5	Schematische Darstellung der Isomere bei Verwendung des Hilfsliganden (tm-2,1;3,2-tet)	102
3.6	<i>Gauche</i> -Wechselwirkungen in dimetallierter D-Erythrose und D-Threose	105
3.7	<i>Gauche</i> -Wechselwirkungen in triolatokoordinierender D-Erythrose und D-Threose	106
6.1	Die Kristallstruktur von 1	153
6.2	Die Kristallstruktur von 2	154
6.3	Die Kristallstruktur von 3	155
6.4	Die Kristallstruktur von 4	156
6.5	Die Kristallstruktur von 5	157
6.6	Die Kristallstruktur von 6	158
6.7	Die Kristallstruktur von 7	159
6.8	Die Kristallstruktur von 8	160
6.9	Die Kristallstruktur von 9	161
6.10	Die Kristallstruktur von 13	162
6.11	Die Kristallstruktur von 16	163
6.12	Die Kristallstruktur von 17	164

Tabellenverzeichnis

2.1	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzungen von $[\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{tpb})]$ mit Methyl-Glycosiden.	22
2.2	Wasserstoffbrückenbindungen in 5	27
2.3	Wasserstoffbrückenbindungen in 6	32
2.4	Fünffach koordinierte Kupferatome in 9	39
2.5	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Glyceraldehyd.	52
2.6	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der 2:1-Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Erythrulose.	58
2.7	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose.	64
2.8	^3J -Kopplungskonstanten im ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose.	64
2.9	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der 2:1-Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Erythrose.	67
2.10	Abstände und Winkel der D-(–)-Erythrose-Liganden in 13	75
2.11	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:1-Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit D-Erythrose.	82
3.1	Lösungsspezies der Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Erythrose.	104
6.1	Angaben zur Strukturbestimmung von 1 und 2	165
6.2	Angaben zur Strukturbestimmung von 3 und 4	166
6.3	Angaben zur Strukturbestimmung von 5 und 6	167
6.4	Angaben zur Strukturbestimmung von 7 und 8	168
6.5	Angaben zur Strukturbestimmung von 9 und 13	169
6.6	Angaben zur Strukturbestimmung von 16 und 17	170

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen¹

- 1 • [(ReO)₂(tpb)₂(L-tartH₋₂)]
- 2 • [(ReO)₂(tpb)₂(L-ThreH₋₄)] · MeOH
- 3 • [(ReO)₂(tpb)₂(Xyl1,5A₂1,2,3,4H₋₄)] · 0,5 MeOH
- 4 • [(ReO)₂(tpb)₂(L-Thr1AH₋₄)] · 2 H₂O
- 5 • [Cu₂(bpy)₂(Xyl1,5A₂1,2,3,5H₋₄)] · 4 H₂O
- 6 • [Cu(bpma)(Xyl1,5A₂1,5H₋₂)] · 4 H₂O
- 7 • [Cu(bpma)(L-tart)] · 4,5 H₂O
- 8 • [Cu₄(bpax)₂(Xyl1,5A₂1,5H₋₂)₂](NO₃)₃(CO₃)_{0,5} · 9 H₂O
- 9 • [Cu₉(tpa)₃(Xyl1,5A₂1,2,4,5H₋₄)₃(Xyl1,5A₂H₋₅)]NO₃ · 36 H₂O
- 10a [Pd(*R,R*-chxn)((1*R*)-D-Gldh1,2H₋₂)]
- 10b [Pd(*R,R*-chxn)((1*S*)-D-Gldh1,2H₋₂)]
- 10c [Pd₂(*R,R*-chxn)₂(D-Gldh1,2,3H₋₃)]
- 11a [Pd(*R,R*-chxn)(D-Eru3,4H₋₂)]
- 11b [Pd₂(*R,R*-chxn)₂(D-Eruh1,2,2',3H₋₄)]
- 12a [Pd(*R,R*-chxn)((1*R*)-2,4-O-MeCH-D-Eryh1,3H₋₂)]
- 12b [Pd(*R,R*-chxn)((1*S*)-2,4-O-MeCH-D-Eryh1,3H₋₂)]
- 13a • [Pd(*R,R*-chxn)(α-D-Eryf1,3H₋₂)] · 3 H₂O
- 13b [Pd(*R,R*-chxn)(α-D-Eryf1,2H₋₂)]
- 13c [Pd(*R,R*-chxn)(α-D-Eryf2,3H₋₂)]
- 13d [Pd(*R,R*-chxn)(β-D-Eryf2,3H₋₂)]
- 13e [Pd₂(*R,R*-chxn)₂((1*R*)-D-EryhH1,2,3,4H₋₄)]
- 13f [Pd₂(*R,R*-chxn)₂((1*S*)-D-EryhH1,2,3,4H₋₄)]
- 14 [Pd(en)(α-D-Xylp1,2,3H₋₃)]
- 15a [Pd₂(tm-2,1:3,2-tet)(α-D-Eryf1,2,3H₋₃)]
- 15b [Pd₂(tm-2,1:3,2-tet)(β-D-Eryf2,3H₋₂)₂]
- 15c [Pd₂(tm-2,1:3,2-tet)(d-Eryh1,2,3H₋₃)]
- 15d [Pd₂(tm-2,1:3,2-tet)(D-Eryh1,2,3H₋₃)]
- 16 • [Mo(Me₂tpb)Cl₃]
- 17 • [Mo(Me₂tpb)Cl₃]HNEt₃

¹Kristallin erhaltene Komplexe sind mit einem • gekennzeichnet.

Abkürzungen

AnEryt	Anhydroerythrit
AnThre	Anhydrothreit
ber.	berechnet
bpax	α,α' -Bis{bis(2-pyridylmethyl)amino}- <i>m</i> -xylol
bpma	Bis-(2-pyridylmethyl)amin
bpy	2,2'-Bipyridin
CD	Circular Dichroismus
chxn	1,2-Diaminocyclohexan
CIF	<i>crystallographic information file</i>
CIS	<i>coordination-induced shift</i>
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarisation transfer</i>
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
Eru	Erythrulose
Ery	Erythrose
gef.	gefunden
Gld	Glyceraldehyd
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond coherence</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
ICP-AES	<i>inductively coupled plasma Auger electron spectroscopy</i>
m	Multipllett (bei NMR-Signalen); medium (bei IR-Banden)
Mann	Mannitol
MAS	<i>magic angle spinning</i>
Me	Methyl
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
ORD	Optische Rotationsdispersion
Pd-en	wässrige Lösung von Ethylendiamin-dihydroxido-palladium(II)
Pd-dach	wässrige Lösung von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diaminocyclohexan-dihydroxido-palladium(II)
q	Quartett
s	Singulett (bei NMR-Signalen); <i>strong</i> (bei IR-Banden)

t	Triplett
Thr	Threose
H ₂ tart	opt. akt. Weinsäure
Thre	Threit
tpa	Tris-(2-pyridylmethyl)amin
tpb	Hydrido-tris(1-pyrazolyl)borat
Me ₂ tpb	Hydrido-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat
UV/Vis	<i>ultraviolet/visible</i>
vs	<i>very strong</i>
w	<i>weak</i>
Xyl _{1,5} A ₂	Xylarsäure
Xylt	Xylit

Abstract

In this thesis novel carbohydrate transition metal complexes are presented. As transition metals rhenium(V), copper(II) and palladium(II) are used, and their complexation behaviour towards carbohydrates is investigated. Various carbohydrates, such as tartaric acid, xylaric acid, polyols, hydroxyaldehydes, glyceraldehyde, erythrulose, erythrose, threose and xylose act as ligands in these coordination compounds.

The complexes are synthesised and characterised by NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. An octahedrally coordinated tpb-rhenium(V)-oxido fragment, is the central motif in the structures of **1**, **2**, **3**, and **4**. The metal–metal distance in these compounds is fixed to 4 Å by van-der-Waals interactions of the ancillary ligands, thus the coordination pattern is controlled.

Moreover heteroleptic complexes of copper(II) with xylaric acid and tartaric acid are synthesised and characterised. Different ancillary ligands such as bpma and tpa are used. In these structures the coordination number of copper(II) varies from 4 to 6, and different geometries depending on the ancillary ligand are observed.

At last the reactivity of palladium(II) towards highly reducing sugars and aldehydes such as D-erythrose, D-threose, D-erythrulose, D-glyceraldehyde, glyoxal and glycolaldehyde is investigated. Complexes of the hydrated aldehydes can be observed in solution, with the hydrate coordinating up to two metal centers. For the first time complexes of monosaccharides in their open chain form can be identified and characterised in solution. These forms are stabilised and enriched in solution by palladium(II). The crystal structure of a palladium(II)–erythrose complex **13a** is presented, which is the first crystal structure of this tetrose as yet.

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

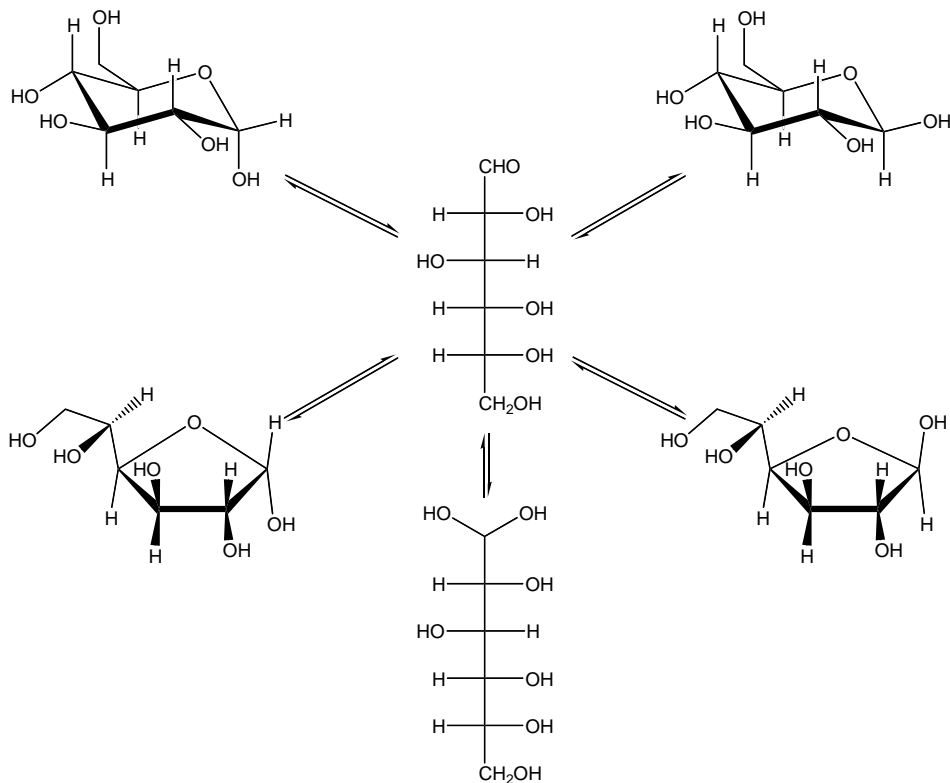


Abbildung 1.1: Die verschiedenen isomeren Formen von D-Glucose.

Kohlenhydrate stellen in all ihren Erscheinungsformen eine wichtige Naturstoffklasse dar. Sie stellen den größten Gewichtsanteil aller Substanzklassen in der Biosphäre. Landpflanzen synthetisieren *de novo* über $2 \cdot 10^{11}$ Tonnen Kohlenhydrate pro Jahr. [1] Marine Einzeller und andere zur Photosynthese fähige Organismen produzieren darüberhinaus große Mengen an Kohlenhydraten. Diese immense Menge legt es nahe, diese Substanzklasse als bedeutenden nachwachsenden Rohstoff zu betrachten. Der größte Teil der Kohlenhydrate liegt in Oligo- und Polysacchariden vor. Das häufigste darunter, Cellulose, dient als Gerüst- und Stützmaterial in allen Pflanzenarten. Viele Naturfasern, wie zum Beispiel Baumwolle oder auch Flachs, bestehen aus reiner Cellulose.

1 Einleitung

Während die belebte Natur Verfahren und Methoden gefunden hat, Kohlenhydrate zu verarbeiten, umzuwandeln und als Synthesebaustein zu verwenden, steht der Syntheschemiker noch immer vor unzähligen Hürden bei der gezielten Umwandlung von Zuckern und deren Derivaten. Meistens wird dazu eine komplizierte Schutzgruppentechnik verwendet, welche die Nachhaltigkeit dieser eigentlich „grünen“ Chemie mindert. Schonende und umweltverträgliche technische Verfahren, normalerweise bedeutet dies Katalyse, sind noch größtenteils unerschlossen. Der besondere Reiz an Kohlenhydraten stellt gleichzeitig das größte Problem dar: nämlich einerseits ihre Vielzahl an funktionellen Gruppen, andererseits die Kontrolle ihrer Stereochemie. Für metallkatalysierte Reaktionsführungen ist es unerlässlich zu wissen, an welchen Stellen das Metall koordinieren kann. Selbst das einfachste Saccharid bietet eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Koordination. Ein Monosaccharid wie D-Glucose zeigt in Lösung Mutarotation und liegt damit als α - oder β -Furanose oder -Pyranose vor (siehe Abbildung 1.1 auf der vorherigen Seite). Desweiteren liegt ein kleiner Teil in der offenkettigen Form hydratisiert oder als Aldehyd vor.

Bisher wurden die verschiedensten Koordinationsmuster durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-Untersuchungen beobachtet. Völlig unbeachtet blieb bisher die Komplexierung der offenkettigen Formen eines reduzierenden Zuckers. Dies sind die reaktivsten Isomere eines Monosaccharids, welche daher nahezu sofort durch Übergangsmetalle in einer Fehling-Reaktion oxidiert werden. Sie stellen darüberhinaus die Formen mit dem geringsten Vorkommen in Lösung dar. Die bekannten Aldohexosen- und pentosen liegen zu etwa 0,1 % in offenkettiger Form in Lösung vor. [2, 3] Die Aldotetrosen, Erythrose und Threose, existieren in Lösung jedoch zu etwa 10 % als Hydrat. [4] Bisher gibt es in der Literatur keine gesicherten Erkenntnisse über die Struktur der Tetrosen, da es bisher nicht gelungen ist, diese zu kristallisieren und mit Röntgenbeugungsmethoden zu untersuchen. Aufgrund des hohen Anteils an Hydrat wirken Lösungen dieser Zucker außerdem extrem reduzierend.

Wie aber bereits erwähnt, verfügt die Natur über Wege und Möglichkeiten reduzierende Zucker gezielt durch Metallkatalyse zu verändern. Für das Enzym Xylose-Isomerase gibt es Hinweise dafür, dass der reduzierende Zucker in seiner offenkettigen Form im aktiven Zentrum an Metalle gebunden vorliegen könnte. [5–7]

1.2 Xylose-Isomerase

1.2.1 Struktur

Xylose-Isomerase (EC 5.3.1.5) ist ein bakterielles Metalloenzym, welches die Isomerisierung von Aldosen zu Ketosen katalysiert. In Zellwänden von Hölzern befindet sich Xylane, welche von Bakterien nicht verstoffwechselt werden kann. Xylose-Isomerase stellt nun ein Gleichgewicht zwischen Xylose und der entsprechenden Ketose Xylose ein. Diese kann nach Phosphorylierung in den Pentosephosphat-Weg eintreten

1 Einleitung

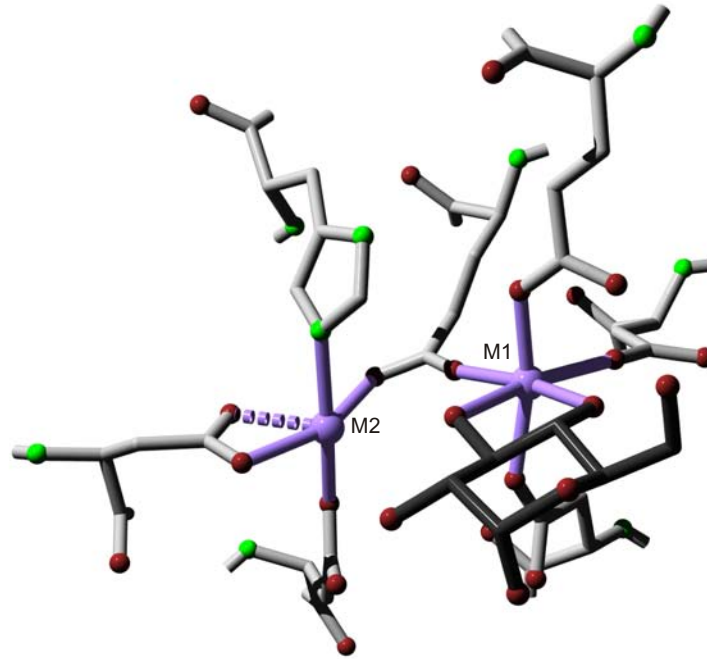


Abbildung 1.2: Kristallstruktur des aktiven Zentrums von Xylose-Isomerase aus *Streptomyces olivochromogenes* [10].

Das aktive Zentrum ist mit D-Glucose beladen (Raumgruppe: $I222$, Auflösung $0,98 \text{ \AA}$, $R_w = 0,129$). Atome in Kugeldarstellung: Mn (Violett), Sauerstoff (Rot), Stickstoff (Grün), Kohlenstoff (Grau, nur als Verbindungspunkt).

und wird hier in Hexosen und Triosen umgewandelt. [8] Xylose-Isomerase katalysiert aber nicht nur die Isomerisierung von Xylose. Auch Glucose kann reversibel zu Fructose umgewandelt werden. In jener Reaktion liegt das Interesse für dieses Enzym begründet und gerade sie illustriert die außerordentliche Wichtigkeit von Kohlenhydraten als Rohstoff. Bereits seit 1967 wird in den USA Zucker aus Maisstärke gewonnen. Da hierbei aber nicht wie bei der Aufarbeitung von Zuckerrohr Saccharose – ein Disaccharid aus Glucose und Fructose – gewonnen wird, sondern lediglich Glucose, welche nicht die Süßkraft von Saccharose besitzt, wird der gewonnene Glucosesirup mit Xylose-Isomerase versetzt um dadurch ein Gleichgewicht zwischen Glucose und Fructose einzustellen. Man erhält so den *high fructose corn syrup*, welcher heute das bevorzugte Süßungsmittel in den USA darstellt. Hauptabnehmer dieses Produkts ist die Lebensmittelindustrie und hier besonders die Getränkeindustrie, kommt doch das bekannteste Erfrischungsgetränk der Welt nicht ohne eine große Menge an Süßungsmitteln aus. Aufgrund dessen ist Xylose-Isomerase eines der wenigen Enzyme, welche jährlich im Tonnenmaßstab produziert werden [9].

Die Strukturen der verschiedenen Xylose-Isomerasen aus *Streptomyces rubiginosus* [7, 11–13], *Arthrobacter* [6, 14], *Actinoplanes missouriensis* [15, 16] und *Streptomyces olivochromogenes* [17, 18] wurden durch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen ermittelt. Aus diesen Daten geht hervor, dass es sich um ein Homotetramer, welches man als Dimer von Dimeren auffassen kann, handelt. Das Monomer (siehe Abbil-

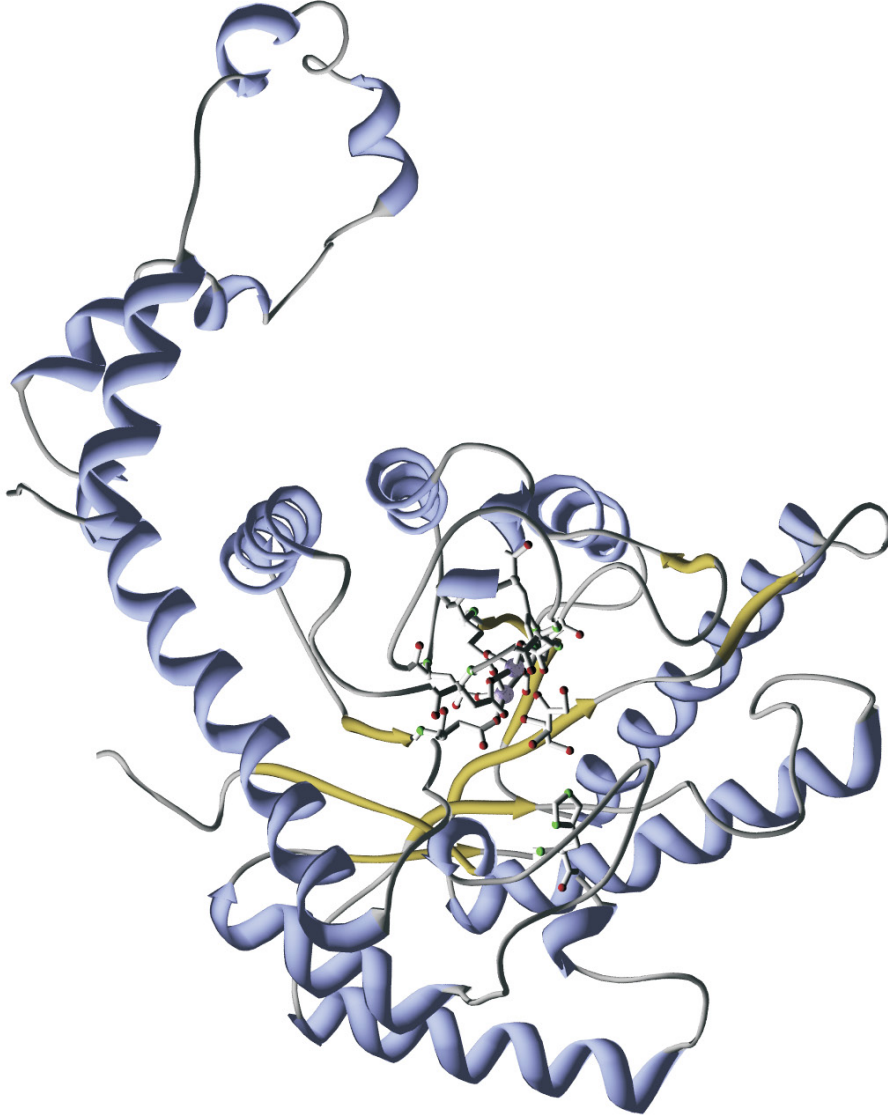


Abbildung 1.3: Kristallstruktur des Monomers von Xylose-Isomerase. [20]

Gewonnen aus *Streptomyces rubiginosus*, komplexiert mit 300 mmol Mn^{II} bei pH 8 (Raumgruppe: *I*222, Auflösung 1,7 Å, $R_w = 0,147$). Terminale Kohlenstoffatome sind jeweils mit einem Pfeil gekennzeichnet. Das reaktive Zentrum ist in atomarer Auflösung dargestellt (Mangan: Violett, Stickstoff: Grün, Sauerstoff: Rot, Kohlenstoff: Grau, nur als Verbindungspunkt).

1 Einleitung

dung 1.3) besteht aus 385 Aminosäureresten, welche ein TIM (*Triose-Phosphat-Isomerase*) barrel motif [19] bilden. Hierbei bilden acht α -Helices die äußere Begrenzung der katalytischen Domäne, wohingegen acht parallele β -Faltblätter einen wasserdurchlässigen Kanal bilden, durch den das Substrat das aktive Zentrum erreicht.

Das aktive Zentrum des Enzyms enthält zwei zweiwertige Metallkationen, welche durch Aspartat- und Glutamat-Liganden koordiniert werden. In allen natürlich vorkommenden Xylose-Isomerasen sind dieselben Liganden im Zentrum vorhanden. In der Natur kommen als Kationen lediglich Mn^{2+} vor. Mg^{2+} und Co^{2+} werden in der Technik als Kationen verwendet.

Die beiden Kationen werden von jeweils vier Aminosäuren koordiniert, wobei die Metallzentren symmetrisch durch die Carboxylatgruppe einer Glutaminsäure verbrückt sind. Kation M1 wird durch insgesamt vier Carboxylatgruppen, Kation M2 hingegen von drei Carboxylatgruppen und einem Histidinliganden koordiniert (siehe Abbildung 1.2 auf Seite 3). In der substratfreien Form des Enzyms wird die Koordinationssphäre durch Wasserliganden komplettiert, wodurch insgesamt oktaedrische Koordination erreicht wird. Der Abstand zwischen den beiden Metallkationen liegt bei 4,9 Å. Es konnte gezeigt werden, dass Cd^{2+} und Pb^{2+} das Enzym inhibieren. [21]

1.2.2 Mechanismus

Bis vor kurzem war die Theorie einer metallkatalysierten 1,2-Hydridverschiebung gängig. [6] Es gibt Hinweise dafür, dass sich im Verlauf der Reaktion eines der Metallzentren bewegt und sich der Abstand der Kationen auf 3,5 Å verringert.

Obwohl mehrere Kristallstrukturanalysen von Xylose-Isomerase mit Substraten existieren, ist die Art und Weise, wie das Substrat im Zentrum vorliegt, nicht zweifelsfrei geklärt. Da das Enzym katalytisch aktiv ist, liegen grundsätzlich Mischungen aus Edukt und Produkt vor. Ein weiteres Problem stellt die eben erwähnte Abstandsänderung des zweiten Metallkations dar. Deshalb sind die Elektronendichten im aktiven Zentrum nicht schlüssig zuzuordnen.

Der Einsatz verschiedener Substrate und Inhibitoren ermöglichte die Computermodellierung des Mechanismus. [22,23] Dieser wird desweiteren über EPR-spektroskopische [21] Untersuchungen gestützt. Der dazu formulierte Mechanismus lässt sich folgendermaßen beschreiben. Zunächst koordiniert das cyclisch als α -Anomer vorliegende Substrat mit zwei Hydroxygruppen an M1 und verdrängt dabei zwei Wasserliganden. Anschließend erfolgt eine Ringöffnung, und das Kohlenhydrat liegt nicht mehr als Halbacetal, sondern in seiner offenkettigen Form vor. Die offenkettige Form des Substrats wird durch mehrere Wasserstoffbrückenbindungen zu Histidin- und Lysinresten im aktiven Zentrum stabilisiert. Im Widerspruch dazu konnte durch gezielten Austausch dieser Aminosäuren jedoch gezeigt werden, dass sie eher für die Stereoselektivität als für die Stabilisierung des Übergangszustands verantwortlich sind. Nach der Ringöffnung wird das Substrat am Sauerstoffatom O2 deprotoniert und koordiniert anschließend an M2. Dadurch erfolgt die beobachtete Bewegung des

1 Einleitung

Kations, welches um etwa 1 Å wandert. Beide Metallzentren werden nun sowohl durch den Glutaminsäurerest als auch durch O2 des Zuckers verbrückt. Im Anschluss erfolgt der Hydridtransfer und die Reprotonierung des Substrats. Abschließend wird der Ring wieder geschlossen, M2 gelangt in seine Ausgangsposition zurück und das Substrat verläßt das aktive Zentrum. Während der Ringöffnung sind beide Metalle 4,9 Å, während des Hydridtransfers aber nur noch 3,5 Å voneinander entfernt. Um ein offenkettiges Kohlenhydrat zu stabilisieren scheint demnach ein Abstand von 4,9 Å nötig zu sein.

In den meisten bisher synthetisierten Zweikernkomplexen liegen die Metall-Metall-Abstände in den Bereichen zwischen 3–3,5 Å und 6,5–12 Å. Abstände kleiner als 6,5 Å und größer als 3,5 Å wurden bisher kaum realisiert.

Neuere Untersuchungen von *Fenn et al.* [10], basierend auf hochaufgelösten Röntgenstrukturanalysen (Auflösung < 1 Å), legen jedoch einen alternativen Mechanismus nahe. Grundlage hierfür ist, dass es erstmals gelungen ist, Strukturanalysen des mit dem Substrat D-Glucose beladenen Protein zu erhalten. Glucose liegt nun nicht in der offenkettigen Form, sondern immer noch als cyclisches Halbacetal an eins der beiden Manganzentren koordiniert vor. Da das zweite Metall unbeteiligt ist, liegt der Verdacht nahe, dass die Epimerisierung nicht durch Metalle katalysiert werden muss, sondern diese vielleicht lediglich der Fixierung des Substrats dienen. Diese Untersuchung lässt auf einen Mechanismus schließen, welcher auch für andere Epimerasen, bei denen nicht beide Metallatome von Nöten sind, angenommen wird.

1.3 Koordinationschemie von Rhenium(V)

Es existieren bisher nur wenige Berichte über Rhenium(V)-Kohlenhydrat-Komplexe in der einschlägigen Literatur. Verschiedene Rhenium-Kohlenhydrat-Verbindungen wie ein Rhenium(V)-gluconat-Komplex [24] werden von *Noll et al.* als Vorstufen zur Synthese von Rhenium(V)-Verbindungen beschrieben. Ebenso wird bei *Zhu et al.* ein Rhenium(V)-glucoheptonat-Komplex [25] vorgestellt. Weitere reaktive Zwischenstufen werden mit Hydroxycarboxylat-Liganden wie Citrat, Tartrat und 2-Hydroxyisobutyrat [26] hergestellt. Diese Komplexe konnten allerdings weder isoliert noch nähere Aussagen über die Bindungsverhältnisse und Strukturen gemacht werden. Weitere Untersuchungen wurden an Rhenium-ethandiolato- [28,30–36] und an Rhenium-catecholato-Komplexen [37–42] durchgeführt. Hier wurden neben Rhenium(IV)- [33] und Rhenium(VII)-catecholato-Verbindungen [28,32] hauptsächlich Rhenium(V)-diolato-Verbindungen veröffentlicht. *Oßberger* [29,43] konnte einige neue Rhenium(V)-Kohlenhydrat-Verbindungen darstellen, welche alle auf dem $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragment basieren, zum Beispiel $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Thre2,3H}_{-2})]$ und $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Galp3,4H}_{-2})]$. Diese Komplexe konnten röntgenographisch untersucht und die Spezies in Lösung mittels NMR-spektroskopie charakterisiert werden. Rhenium(V) zeichnet sich hier vor allem durch seine Redoxstabilität gegenüber reduzierenden Kohlenhydraten aus.

1 Einleitung

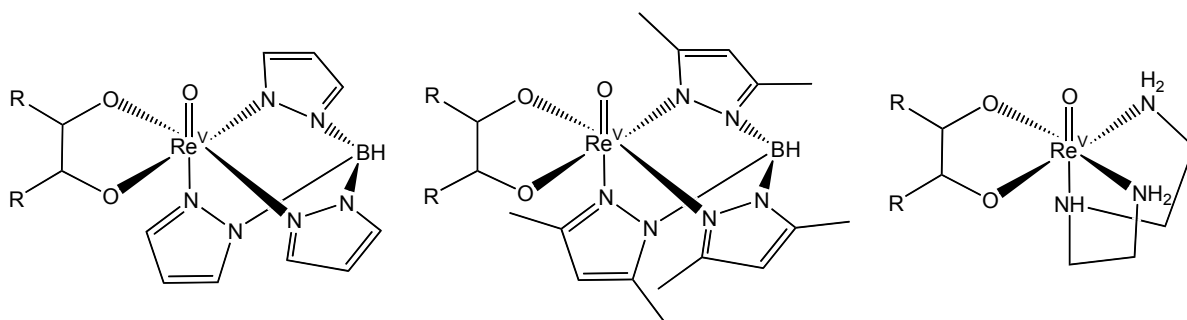


Abbildung 1.4: Verschiedene auf dem $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragment basierende Diolato-Komplexe. [27–29]

Desweiteren wurde über die Fähigkeit von Rhenium(V)-diolato-Verbindungen berichtet, welche durch thermisch angeregte Cycloreversion die gezielte Umwandlung von Diolgruppen [44] und Epoxiden [27] in *cis*-konfigurierte Doppelbindungen erlauben. Bisher wurde diese Reaktion aber nur bei einfachen Diolen, Epoxiden und den Zuckeralkoholen Erythrit und D-Threit beobachtet. [45] Da Rhenium(V) diamagnetisch ist, ist ebenso wie bei Palladium(II) in Lösung die Identifizierung der Komplexe durch NMR-Spektroskopie möglich. Der CIS der Kohlenstoffatome liegt hier bei ca. 20 ppm.

1.4 Koordinationschemie von Kupfer(II) und Palladium(II)

Von allen Metallen existieren von Kupfer(II) die meisten strukturellen Erkenntnisse über Koordinationsverbindungen mit Kohlenhydraten. Schon sehr früh wurde die Fähigkeit von ammoniakalischen Kupferhydroxidlösungen entdeckt, Cellulose zu lösen. [46] Bekannt geworden ist diese Lösung als *Schweizers Reagenz* oder Cuoxam. Das Polysaccharid Cellulose ist in herkömmlichen Lösungsmitteln unlöslich, kann aber durch Komplexierung von Kupfer(II) in Lösung gebracht werden. [47, 48] Im Kupferseideprozess werden aus Cellulose, nach Lösen in *Schweizers Reagenz* Dialysemembranen aus Regeneratcellulose hergestellt. Durch Untersuchungen an Kupfer(II)-Kohlenhydrat-Verbindungen, zum besseren Verständnis der Abläufe während des Kupferseideprozesses, konnten in den letzten Jahren viele neue Komplexe mit Polyolen und reduzierenden Zuckern dargestellt und strukturell charakterisiert werden. [49–68] Desweiteren existieren Untersuchungen zur Komplexierung von Aldarsäuren. [69, 70] Kupfer besitzt in all diesen Komplexen Koordinationszahlen von vier bis sechs.

Pd-en ist eine wässrige Lösung aus Ethylendiamin-dihydroxido-palladium(II). Es ist ebenfalls ein bekanntes Celluloselösungsmittel. Als weiteres Palladium-Edukt ist Diaminocyclohexan-dihydroxido-(1*R*,2*R*)-palladium(II) in der Lage, definierte Kom-

plexe mit Kohlenhydraten zu bilden. [71] Palladium(II) ist in allen bekannten Kohlenhydratverbindungen quadratisch-planar koordiniert. Aufgrund des Diamagnetismus dieser Verbindungen ist es möglich, sie mit NMR-spektroskopischen Methoden zu untersuchen und so die Komplexe in Lösung zu identifizieren. Die Koordinationsstellen können dabei durch den CIS der an die koordinierenden Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome identifiziert werden. Jene Kohlenstoffatome erfahren durch die Koordination eine charakteristische Tieffeldverschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum von etwa 10 ppm. *Klüfers et al.* charakterisierten in den letzten Jahren zahlreiche Komplexe mit reduzierenden Zuckern, Cyclodextrinen, Polyolen und Zuckersäuren durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-Untersuchungen. [49,66,69,71–77]

1.5 Ziele und Motivation dieser Arbeit

Gerade am Beispiel der Xylose-Isomerase erkennt man, dass die Koordination von Monosacchariden in Metalloenzymen einige Rätsel aufgibt. Darüberhinaus gibt es bisher nur wenige Hinweise für die Komplexierung von offenkettigen reduzierenden Zuckern. Gerade die offenkettigen Hydrate und Aldehyde sind besonders redoxlabil und stellen hohe Anforderungen an die komplexierenden Metallatome.

Ziel dieser Arbeit soll es sein, geeignete Hilfsligand-Metall-Systeme zu finden, mit denen sämtliche Koordinationsmuster erzeugt werden können, die an Monosacchariden möglich sind. Im weiteren soll versucht werden die Koordinationsmuster zu steuern, um so offenkettige Monosaccharide zu koordinieren oder die Öffnung eines cyclischen Zuckers erzwingen zu können. Dies soll durch Mehrfachmetallierung der Kohlenhydrate erreicht werden. Dazu sollte das Metallatom zunächst eine genügend hohe Oxophilie besitzen, um harte, geladene Liganden wie die Alkoxidfunktionen eines Kohlenhydrats stabil zu komplexieren. Desweiteren darf es keine Fehling-artige Reaktion eingehen. Darüberhinaus wird untersucht, welchen Einfluß der Hilfsligand auf die Koordinationsgeometrie hat und ob er einen definierten Abstand zwischen den Metallzentren einstellen kann. Hierzu werden verschiedene Hilfsliganden verwendet, welche eines oder mehrere Metallzentren tragen können. Als Kohlenhydratliganden kommen zunächst offenkettige Zuckerderivate wie Aldarsäuren und Polyole zum Einsatz, um zu sehen, welche Koordinationsmuster erreicht werden können. Anschließend werden die Hilfsligand-Metall-Fragmente an reduzierenden Zuckern getestet.

Die Untersuchung der gebildeten Komplexe erfolgt bei diamagnetischen Metallzentren in Lösung mittels NMR-spektroskopischer Methoden. Bei paramagnetischen Metallzentren werden die Komplexe in Lösung durch UV/Vis-Spektroskopie sowie Messung des CD-Effekts untersucht. Außerdem sollen Einkristalle der zu untersuchenden Verbindungen gezüchtet werden, um durch Röntgenbeugungsmethoden Einblick in deren Strukturchemie zu erhalten.

2 Ergebnisse

2.1 Allgemeines

In den mehrkernigen, heteroleptischen Übergangsmetall-Polyolatokomplexen dieser Arbeit dienen Aldarsäuren wie Xylarsäure sowie Weinsäure und Zuckeralkohole wie Threit als Modellverbindungen für offenkettige Zuckerderivate. Als Metallzentren werden Rhenium(V), Kupfer(II) und Palladium(II) eingesetzt.

Im ersten Abschnitt werden einige oktaedrische, heteroleptische Komplexe mit dem $\text{ReO}(\text{tpb})^{2+}$ -Fragment beschrieben. Aufgrund der diamagnetischen d^2 -Konfiguration seiner Valenzschale ist es möglich, NMR-Untersuchungen an Rhenium(V) durchzuführen und diese zur Strukturvorhersage der Komplexe zu nutzen.

Im zweiten Abschnitt wird untersucht, ob durch Variation des Hilfsliganden verschiedene Koordinationsmuster von Kupfer(II) an den Aldarsäuren Xylarsäure und Weinsäure realisiert werden können. Aufgrund des Paramagnetismus von Kupfer(II) liefern nur Röntgenstrukturdaten die notwendigen Erkenntnisse.

Einige Zucker, besonders jene mit kurzer Kettenlänge wie Erythrose und Threose, liegen in Lösung bereits zum Teil in der hydratisierten, offenkettigen Form vor. Untersuchungen zur Koordination von Palladium(II) an diese Zucker werden im dritten Teil dieser Arbeit vorgestellt. Dies erfolgt durch Röntgenbeugungsexperimente sowie durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Anschließend wird gezeigt, ob sich diese Ergebnisse auch auf Aldopentosen und Hexosen übertragen lassen.

2.2 Untersuchung der Koordination von deprotonierten Polyolaten und Aldarsäuren an Rhenium(V)

In diesem Abschnitt wird das Edukt Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V) zur Komplexierung von Polyolaten verwendet. Rhenium ist hier oktaedrisch koordiniert. Der dreizählige Hilfsligand koordiniert *facial* an das Zentralion. Ein Oxidoligand besetzt eine weitere Koordinationsstelle, wodurch zwei Koordinationsstellen, welche im Edukt mit Chloridionen besetzt sind, zur Komplexierung von Diolfunktionen geeignet sind. Auf diese Art werden heteroleptische Komplexe nach dem „3 + 2“-Konzept aufgebaut.

Wie aus der Arbeit von *Ofßberger* [29, 43] bekannt ist, bildet dieses Edukt definierte Komplexe mit deprotonierten Polyolen und reduzierenden Zuckern, ohne diese zu

oxidieren. Umsetzungen mit diesem Edukt erfolgen in Methanol unter Einsatz einer Base wie Kaliummethanolat oder Triethylamin.

Besonderes Augenmerk wird bei diesen Komplexen auf den Abstand der beiden Metallzentren gerichtet. Die Frage ist, ob dieser auf einen bestimmten Wert fixiert werden kann, wie es in Xylose-Isomerase der Fall ist.

2.2.1 Die Umsetzung von $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ mit L-Weinsäure

In der Natur kommen drei Isomere der Aldarsäure Weinsäure vor, welche sich von Threose und Erythrose ableiten. D- und L-Weinsäure lassen sich durch Oxidation von Threose an C1 und C4 zur Carbonsäure darstellen, wohingegen *meso*-Weinsäure durch Oxidation von Erythrose entsteht. Bei der Reaktion von $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ mit L-

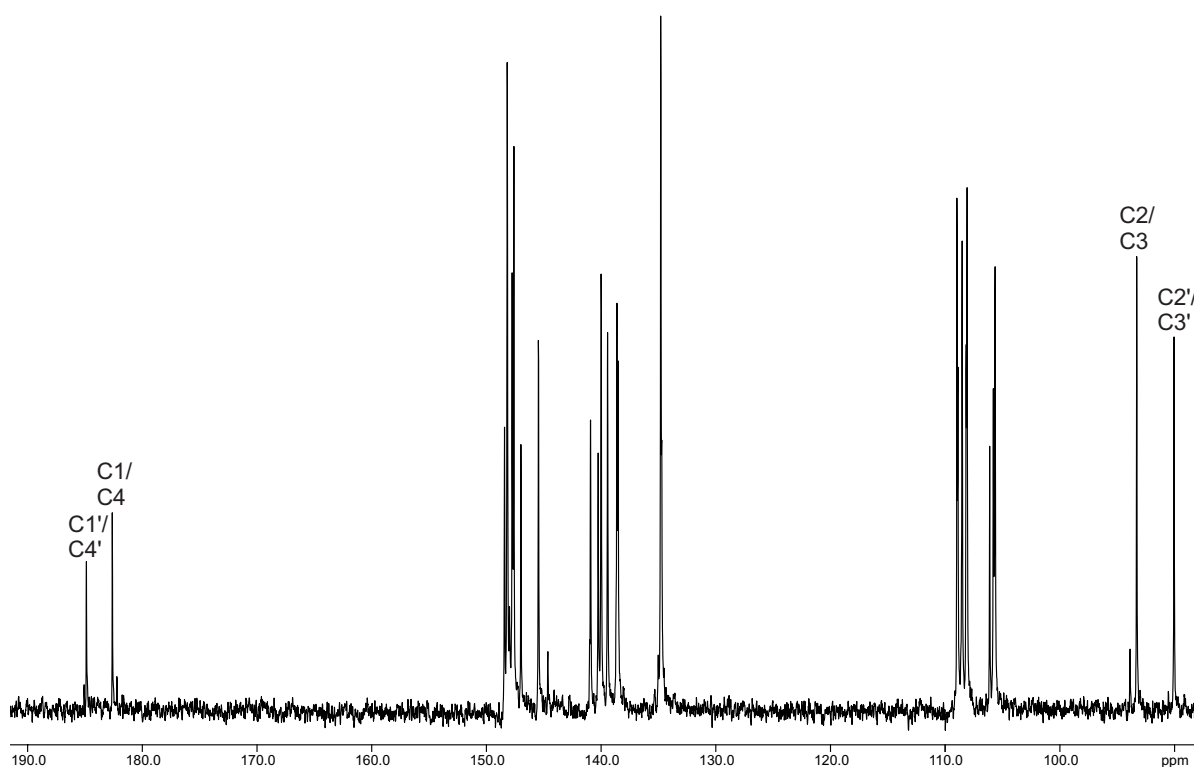


Abbildung 2.1: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ mit L-Weinsäure.

Tartrat in Methanol mit Triethylamin als Base entsteht nach zwei Stunden eine dunkelblaue Lösung. Aus der Umsetzung mit L-Tartrat konnten nach kurzer Zeit blaue Kristalle von $[(\text{ReO})_2(\text{tpb})_2(\text{L-tarH}_{-2})]$ (1) gewonnen werden. Diese sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich, hingegen schlecht löslich in Wasser und Ethanol. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.1) der Reaktionslösung zeigt, dass zwei Spezies vorliegen, welche jeweils dimetallierte Weinsäure darstellen. Die mit der Komplexierung der Weinsäure einhergehende Symmetrierniedrigung führt dazu, dass

2 Ergebnisse

im Bereich der Kohlenstoffatome des Hilfsliganden mehr als sechs Signale zu erkennen sind. Darüberhinaus zeigen die Kohlenstoffsignale des Tartratoliganden die übliche Tieffeldverschiebung. Aus den Intensitäten der Signale lässt sich schließen, dass

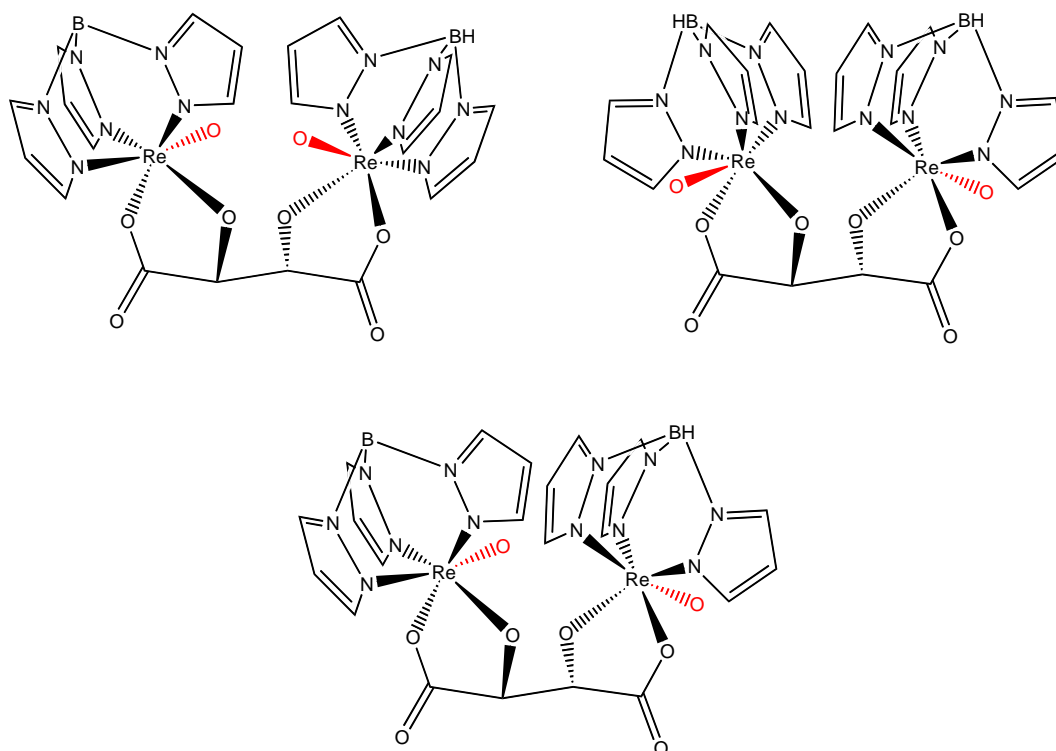


Abbildung 2.2: Dimetallierte Spezies der L-Weinsäure.

Im linken, oberen Teil der Abbildung sind die Oxidoliganden einander zugewandt, wohingegen im rechten Teil die Oxidoliganden voneinander abgewandt sind. Die unten abgebildete Spezies scheint, aufgrund des sterischen Anspruchs der Pyrazolringe nicht zu entstehen.

die Signale bei 182.3 ppm und 90.3 ppm zu der Hauptspezies gehören, wohingegen die Signale bei 184.1 ppm und 89.9 ppm zu einer Minderspezies gehören. Im Bereich des Hilfsliganden sind 18 Signale zu erkennen, welche auf zwei dimetallierte Spezies hindeuten. Das Signal bei 182.3 ppm lässt sich C1 und C4 der L-Weinsäure zuordnen und erfährt einen CIS von 7.1 ppm, das zu C2/C3 zugehörige bei 90.3 ppm ist um 17.7 ppm verschoben. Das Signal von C1 und C4 der Minderspezies bei 184.1 ppm besitzt einen CIS von 8.8 ppm, das C2/C3 Signal bei 89.9 ppm einen CIS von 17.2 ppm. Der CIS der Kohlenstoffatome C2/C3 in beiden Spezies befindet sich im Bereich der von *Oßberger* [29] berichteten Werte, wohingegen die Verschiebungen der Carboxylat-kohlenstoffe C1/C4 gegenüber Kohlenstoffen der Diolgruppen um ca. 10 ppm geringer ausfallen. In Abbildung 2.2 sind die denkbaren dimetallierten Spezies der L-Weinsäure dargestellt. Eine Spezies, in welcher beide Oxidoliganden in dieselbe Richtung weisen scheint sterisch ungünstig zu sein.

Die Kristallstruktur von $[(\text{ReO})_2(\text{tpb})_2(\text{L-tartH}_{-2})]$ (1)

Eine Strukturanalyse der erhaltenen Kristalle zeigt folgende Struktur (siehe Abbildung: 2.4 auf der nächsten Seite). $[(\text{ReO})_2(\text{tpb})_2(\text{L-tartH}_{-2})]$ (1) kristallisiert in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält 1 Formeleinheit von 1. In diesem Neutralkomplex koordinieren zwei $[\text{ReO}(\text{tpb})]$ -Fragmente jeweils über eine Alkoxidogruppe und die benachbarte Carboxylatgruppe über Chelatfünfringe an einen L-Tartrat-Liganden. Die L-Weinsäure ist dabei vollständig deprotoniert. Beide Rheniumzentren sind verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Rhenium-Oxidosauerstoff Abstand beträgt 167 pm und ist somit wesentlich kürzer als der Abstand zu den Alkoxido-Sauerstoffatomen mit 192 pm und den Carboxylat-Sauerstoffen mit 199 pm.

Die Rhenium-Stickstoff Abstände liegen zwischen 200 und 230 pm, wobei der größte Abstand zwischen Rhenium und demjenigen Stickstoffatom, welches dem Oxidoliganden gegenüber liegt, besteht. Der Winkel zwischen dem Oxidoliganden und dem gegenüberliegenden Stickstoffatom beträgt $165,2^\circ$. Beide Chelatfünfringe liegen in $\text{twist-}^{\text{Re}1}\text{T}_{\text{O}_2}$ bzw. $\text{twist-}^{\text{Re}2}\text{T}_{\text{O}_3}$ Konformation vor. Die Torsionswinkel an den Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen liegen bei $-14,1^\circ$ (C1–C2) bzw. $-12,7^\circ$ (C3–C4). Die Bindungswinkel der Alkoxidogruppen der L-Weinsäure weichen mit $107,4^\circ$ – $109,5^\circ$ nur wenig vom idealen Tetraederwinkel ab. Die Bindungswinkel an den Carboxylatgruppen liegen zwischen $113,0^\circ$ und $124,3^\circ$.

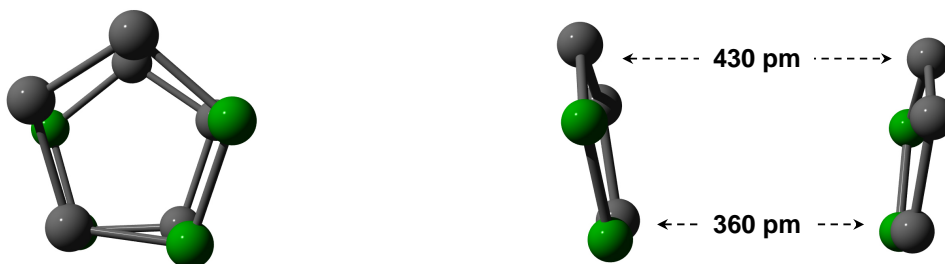


Abbildung 2.3: Stellung zweier Pyrazolylinge in 1.

Gezeigt ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1. Die hellgrauen Kugeln repräsentieren Kohlenstoffatome, die dunkelgrauen Stickstoffatome. Die Pyrazolylinge liegen nicht parallel, sondern schließen einen Winkel von 19° ein und sind um ca. 7° gegeneinander verdreht.

Interessant ist, welche Stellung die beiden Hilfsliganden zueinander einnehmen. Beide Oxido-Sauerstoffatome weisen voneinander weg und zwei Pyrazolringe der Hilfsliganden kommen, leicht gegeneinander verdreht, zur Deckung. Der Abstand zwischen den Ringen beträgt dabei zwischen 360 und 430 pm. Durch diese Wechselwirkung wird der Abstand der beiden Rheniumzentren auf ca. 601 pm fixiert.

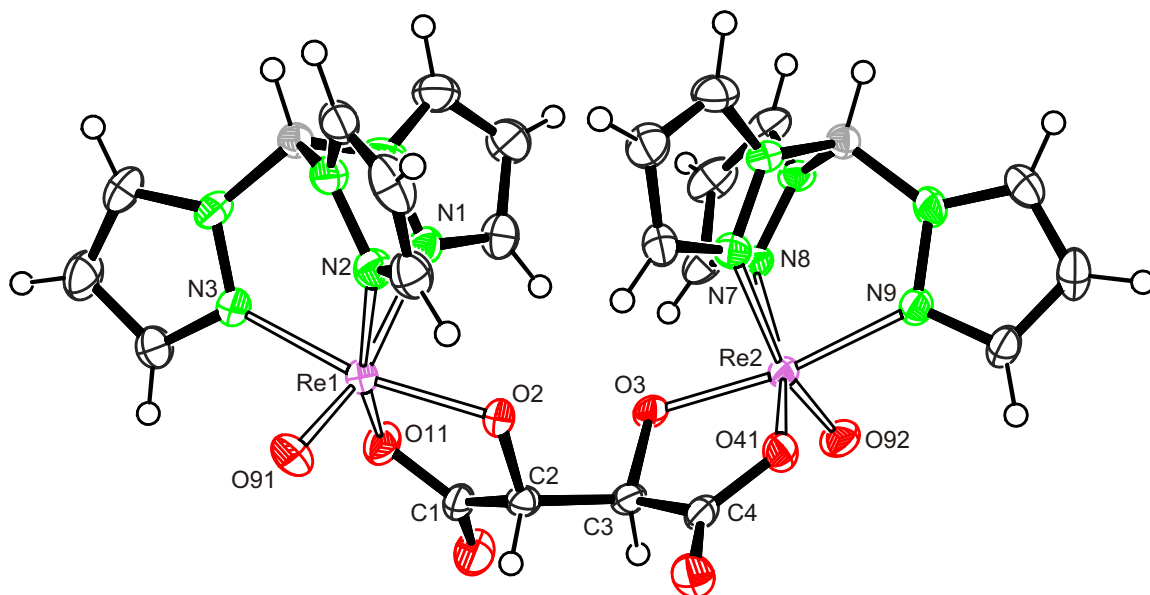


Abbildung 2.4: ORTEP-Darstellung von $[(\text{Re}^{\text{V}}\text{O})_2(\text{tpb})_2(\text{L-tartH}_{-2})]$ in **1**.

Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Re1-O11 198,9(4); Re1-O2 193,9(3); Re1-O91 167,2(4); Re1-N1 226,0(5); Re1-N2 208,6(5); Re1-N3 211,2(4); Re2-O3 192,9(4); Re2-O41 199,5(3); Re2-O92 167,0(4); Re2-N7 228,2(4); Re2-N8 206,4(4); Re2-N9 210,1(4); O2-Re1-O11 81,60(16); O2-Re1-O91 105,30(16); O2-Re1-N1 85,92(14); O2-Re1-N2 91,20(16); O2-Re1-N3 163,63(14); O11-Re1-O91 106,37(17); O11-Re1-N1 84,56(15); O11-Re1-N2 161,01(15); O11-Re1-N3 91,77(17); O91-Re1-N1 165,17(17); O91-Re1-N2 92,45(17); O91-Re1-N3 90,91(16); N1-Re1-N2 77,39(14); N1-Re1-N3 78,53(15); N2-Re1-N3 90,38(17); O3-Re2-O41 81,46(15); O3-Re2-O92 106,17(18); O3-Re2-N7 86,20(15); O3-Re2-N8 89,99(17); O3-Re2-N9 163,77(16); O41-Re2-O92 106,28(16); O41-Re2-N7 81,76(14); O41-Re2-N8 158,01(17); O41-Re2-N9 92,03(18); O92-Re2-N7 165,94(16); O92-Re2-N8 95,53(17); O92-Re2-N9 89,91(17); N7-Re2-N8 77,47(15); N7-Re2-N9 78,12(15); N8-Re2-N9 90,70(19); Torsionswinkel ($^\circ$): O11-C11-C12-O2 $-14,0(6)$; O41-C4-C3-O3 $-12,6(6)$; Faltungspartner der Chelatfünfringe: Re1-O2-C2-C1-O11 $Q_2=0,289(4)$ Å; $\phi_2=24,0(10)^\circ$; Re2-O3-C3-C4-O41 $Q_2=0,271(4)$ Å; $\phi_2=23,4(11)^\circ$.

2.2.2 Die Umsetzung von $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ mit L-Threit

Threit entsteht durch vollständige Reduktion von Threose. Ebenso wie bei Weinsäure existieren zwei Isomere, D- und L-Threit.

Bei der Umsetzung von $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ mit L-Threit in Methanol mit Triethylamin als Base entsteht in Analogie zur Umsetzung mit L-Weinsäure nach zwei Stunden eine dunkelblaue Lösung. Aus dieser erhält man nach einem Tag blaue Kristalle von $[(\text{ReO})_2(\text{tpb})_2(\text{L-ThreH}_{-4})] \cdot \text{MeOH}$ (**2**), welche in Wasser unlöslich, in Methanol schwerlöslich, in chlorierten Lösungsmitteln jedoch gut löslich sind.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung erweist sich nicht als besonders aufschlussreich. Es ist kein freier L-Threit mehr vorhanden. Dafür sind einige Signale im Bereich zwischen 87 und 99 ppm zu erkennen, welche für eine vollständige Metallierung des L-Threits sprechen. Der Bereich zwischen 156 ppm und 100 ppm, in welchem sich die Hilfsligandenresonanzen befinden, zeigt über 25 unterscheidbare Signale, was auf die Entstehung von mehr als zwei verschiedenen Spezies hinweist. Grundsätzlich existieren für L-Threit die gleichen Möglichkeiten zur Koordination wie für L-Weinsäure (siehe Abbildung: 2.2 auf Seite 11), also drei vollständig metallierte Isomere und mehrere monometallierte Formen.

Die Kristallstruktur von $[(\text{ReO})_2(\text{tpb})_2(\text{L-ThreH}_{-4})] \cdot \text{MeOH}$ (**2**)

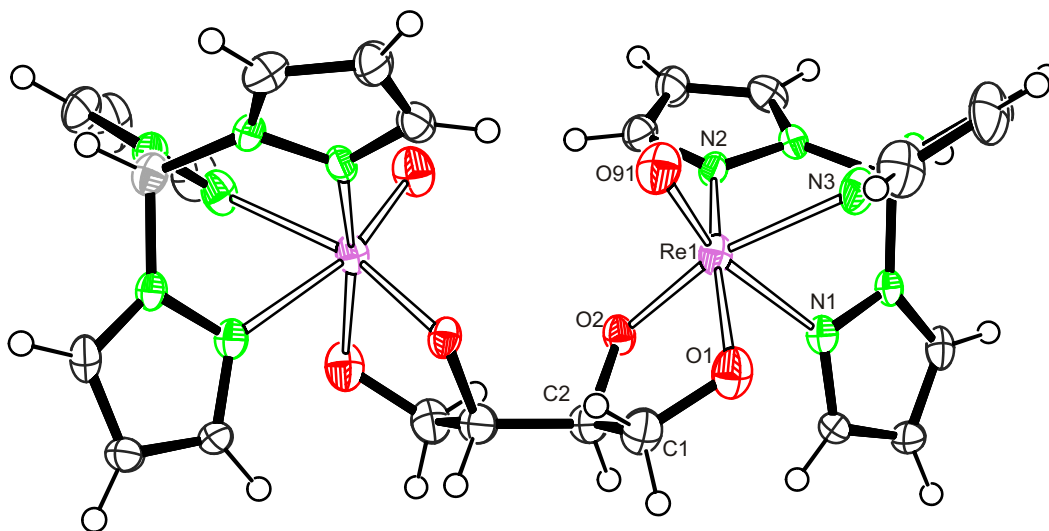


Abbildung 2.5: ORTEP-Darstellung von $[(\text{Re}^{\text{V}}\text{O})_2(\text{tpb})_2(\text{L-ThreH}_{-4})]$ in **2**.

Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Re1-O1 193,6(4); Re1-O2 191,8(4); Re1-O91 168,1(5); Re1-N1 227,7(5); Re1-N2 208,9(4); Re1-N3 213,8(4); O1-Re1-O2 81,74(16); O1-Re1-O91 105,8(2); O1-Re1-N1 82,00(18); O1-Re1-N2 159,60(18); O1-Re1-N3 94,80(19); O2-Re1-O91 109,3(2); O2-Re1-N1 85,22(14); O2-Re1-N2 88,25(16); O2-Re1-N3 161,14(17); O91-Re1-N1 164,1(2); O91-Re1-N2 94,3(2); O91-Re1-N3 89,5(2); N1-Re1-N2 79,48(17); N1-Re1-N3 75,93(17); N2-Re1-N3 88,95(17); Torsionswinkel ($^{\circ}$): O1-C1-C2-O2 $-24,2(6)$; Faltungsparameter der Chelatfünfringe: Re2-O3-C4-C3-O21 $Q_2=0,338(5)$ Å; $\phi_2=38,1(9)^{\circ}$.

Eine Strukturanalyse der stäbchenförmigen Kristalle liefert folgendes Ergebnis (siehe Abbildung 2.5 auf der vorherigen Seite). **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_12_12$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Pro Formeleinheit kristallisiert ein Methanolmolekül aus. Die asymmetrische Einheit enthält eine halbe Formeleinheit von **2**. Wie in der vorhergehenden Struktur liegt auch hier ein Neutralkomplex vor. Zwei $[\text{ReO}(\text{tpb})]$ -Fragmente koordinieren jeweils über eine Diolato-Gruppe an einen L-Threit-Liganden und bilden dabei zwei Chelatfünfringe. Das Molekül besitzt C_2 -Symmetrie. Der L-Threit-Ligand ist vollständig deprotoniert. Die Chelatfünfringe liegen in E_{O1} -Briefumschlagskonformation vor. Der Torsionswinkel an der C1-C2 Bindung beträgt $-24,2^\circ$. Das Methanolmolekül ist fehlgeordnet und nur halb besetzt. Wie in der vorhergehenden Struktur ist die Bindung zu dem zum Oxidoliganden *trans*-ständigen Stickstoffatom etwas aufgeweitet. Im Gegensatz zur analogen Verbindung mit L-Weinsäure weisen diesmal die Hilfsliganden voneinander weg und die beiden Oxidoliganden stehen sich gegenüber. Dies bewirkt einen Rhenium-Rhenium-Abstand von 490 pm. Der *van-der-Waals*-Kontakt zwischen beiden Hilfsliganden sollte eigentlich energetisch begünstigt sein und es sollte die dem L-Weinsäure-Komplex analoge Struktur entstehen. Dennoch ist dies nicht zu beobachten. Ein Vergleich der zu diesen Verbindungen gehörigen Elementarzellen (Abbildungen 6.1 auf Seite 153 und 6.2 auf Seite 154) zeigt jedoch, dass im Kristall dennoch ein Kontakt zwischen den Pyrazolytringen des Hilfsliganden besteht, in diesem Fall allerdings intermolekular. Der Abstand zwischen zwei Ringen liegt wiederum zwischen 360 pm und 430 pm.

2.2.3 Die Umsetzung von $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ mit Xylarsäure

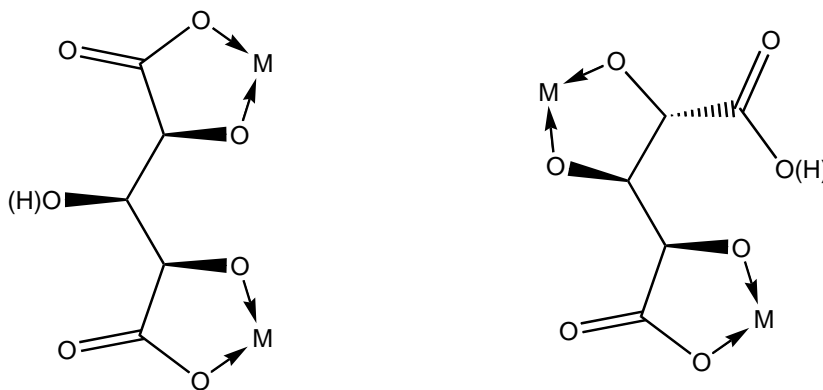


Abbildung 2.6: Koordinationsmöglichkeiten von zwei Metallzentren an Xylarsäure.

Zwei Metallzentren können entweder über die beiden Carboxylatgruppen und ihre benachbarten Alkoholsauerstoffe koordinieren oder lediglich über eine der beiden Gruppierungen und über deren benachbarte Diolfunktion.

Durch Oxidation von D-Xylose mittels konzentrierter Salpetersäure kann die Aldar-säure Xylarsäure dargestellt werden. Xylarsäure ist ebenso wie Xylit, welcher durch

2 Ergebnisse

Reduktion von D-Xylose zugänglich ist, eine *meso*-Verbindung. Bei der Umsetzung von $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ mit Xylarsäure in Methanol mit Kaliummethanolat erhält man eine dunkelblaue bis violette Lösung. Aus dieser kristallisieren nach mehreren Tagen violette keilförmige Kristalle von $[(\text{ReO})_2(\text{tpb})_2(\text{Xyl}_{1,5}\text{A}_2\text{H}_{-4})] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ (**3**), welche schwerlöslich sind. Bei näherer Betrachtung unter dem Mikroskop in unpolarisiertem Licht zeigen die Kristalle je nach Lage unterschiedliche Farben. Durch Drehung einzelner Kristalle kann man eine Farbänderung von blau nach violett beobachten. Für die Koordination von zwei Metallzentren durch deprotonierte Xylarsäure existieren zwei Möglichkeiten. Beide Metalle können dabei jeweils an die Carboxylatfunktion und die zugehörige deprotonierte α -Hydroxygruppe koordinieren, wobei die β -Hydroxygruppe unkomplexiert bleibt. Bei der zweiten Möglichkeit koordiniert ein Metallzentrum an eine der beiden Carboxylatgruppen und die zugehörige α -Hydroxygruppe, das zweite Metall an die β - und γ -Hydroxygruppe. Zusätzlich existieren für das $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})]^{2+}$ -Fragment noch die zwei bereits erwähnten Möglichkeiten mit sich gegenüberstehenden oder abgewandten Oxidoliganden zu koordinieren.

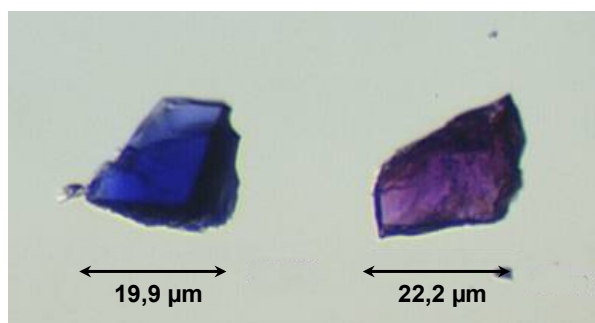


Abbildung 2.7: Kristalle von 3 unter dem Mikroskop.

Die Kristalle zeigen je nach Orientierung in normalem Licht unterschiedliche Farben.

Xylarsäure stellt, wie bereits erwähnt, eine *meso*-Verbindung dar. Daraus folgt, dass in einem ^{13}C -NMR-Spektrum freier Xylarsäure in Methanol nur drei statt fünf Signale zu beobachten sind. Die Resonanz bei 176.8 ppm entspricht den Kohlenstoffatomen der beiden Carboxylatgruppen, C1 und C5. Das Signal bei 73.4 ppm kann C3 und das Signal bei 72.1 ppm C2 und C4 zugeordnet werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der violetten Reaktionslösung zeigt im Bereich der Carboxylatkohlenstoffresonanzen zwei verschobene Signale bei 177.9 ppm und 187.9 ppm. Diese Signale sind gegenüber freiem Xylarat um 1.1 bzw. 11.1 ppm verschoben. Eine Verschiebung von 11.1 ppm liegt im Bereich des schon bei L-Weinsäure beobachteten CIS von etwa 9 ppm für Carboxylatkohlenstoffatome. Die geringe Verschiebung des Signals bei 177.9 ppm deutet auf eine unkomplexierte Carboxylfunktion hin. Der Bereich, in welchem die Hilfsligandensignale zu finden sind, zeigt eine Vielzahl von Signalen, was auf mehrere Komplexspezies hindeutet. Auch im Bereich zwischen 100 und 80 ppm ist eine große Zahl von Resonanzen zu finden. Wie bereits in den vorherigen Versuchen beobach-

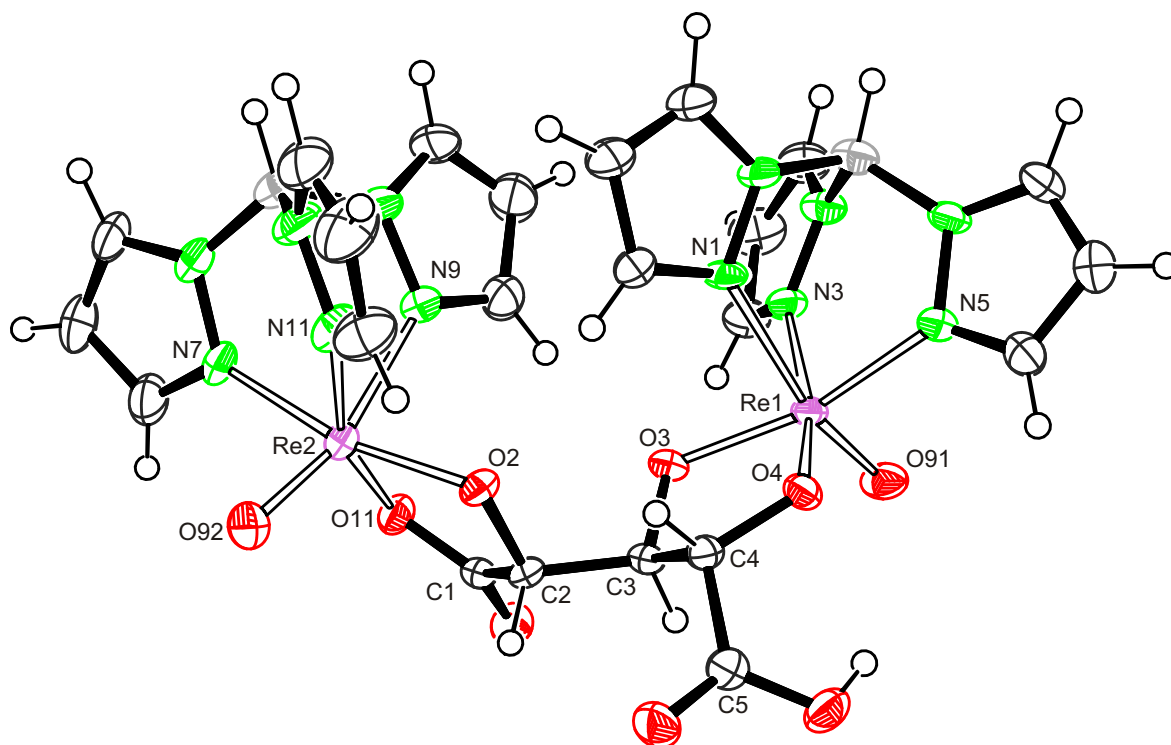


Abbildung 2.8: ORTEP-Darstellung von $[(\text{Re}^{\text{V}}\text{O})_2(\text{tpb})_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-4})]$ in **3**.

Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Re1-O3 193,2(5); Re1-O4 196,6(4); Re1-O91 168,2(5); Re1-N1 226,9(6); Re1-N3 210,5(6); Re1-N5 208,6(7); Re2-O2 193,0(5); Re2-O11 201,7(5); Re2-O92 166,6(6); Re2-N7 211,9(6); Re2-N9 225,0(6); Re2-N11 204,5(7); O3-Re1-O4 82,01(19); O3-Re1-O91 106,7(3); O3-Re1-N1 83,1(2); O3-Re1-N3 92,3(2); O3-Re1-N5 159,0(2); O4-Re1-O91 107,0(2); O4-Re1-N1 87,3(2); O4-Re1-N3 163,6(2); O4-Re1-N5 88,6(2); O91-Re1-N1 163,5(3); O91-Re1-N3 89,4(3); O91-Re1-N5 93,9(3); N1-Re1-N3 76,7(2); N1-Re1-N5 77,8(2); N3-Re1-N5 91,5(2); O2-Re2-O11 81,1(2); O2-Re2-O92 106,6(2); O2-Re2-N7 165,3(2); O2-Re2-N9 89,6(2); O2-Re2-N11 88,1(2); O11-Re2-O92 103,9(3); O11-Re2-N7 94,9(2); O11-Re2-N9 81,5(2); O11-Re2-N11 158,3(2); O92-Re2-N7 88,0(3); O92-Re2-N9 163,4(3); O92-Re2-N11 97,1(3); N7-Re2-N9 75,9(2); N7-Re2-N11 90,9(3); N9-Re2-N11 79,7(2); Torsionswinkel ($^{\circ}$): O11-C1-C2-O2 $-11,7(8)$; O3-C3-C4-O4 $-31,5(6)$; Faltungsparameter der Chelatfünfringe: $-\text{Re1-O3-C3-C4-O4}$ $Q_2=0,3171(59)$ Å; $\phi_2=57,4(9)^{\circ}$; Re2-O2-C2-C1-O11 $Q_2=0,235(5)$ Å; $\phi_2=25,0(15)^{\circ}$.

tet, ist auch hier davon auszugehen, dass nicht nur eine Hauptspezies entstanden ist, sondern mehrere Komplexspezies im Gleichgewicht stehen. Denkbar sind vier dimetallierte Spezies, sowie vier monometallierte Spezies. Aufgrund des Überschusses an Übergangsmetallkomplex ist aber davon auszugehen, dass nur dimetallierte Spezies vorliegen.

Die Kristallstruktur von $[(\text{ReO})_2(\text{tpb})_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4\text{H}_{-4})] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ (**3**)

Die Lösung der Kristallstruktur von **3** gelingt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In der Elementarzelle liegen vier vollständige Moleküle vor. In der asymmetrischen Einheit liegt 1 Formeleinheit vor, zusätzlich kristallisiert ein halbes Methanolmolekül aus. Das Methanolmolekül ist fehlgeordnet. Die Verfeinerung in einem Splitlagenmodell für zwei Lagen ergibt Besetzungsfaktoren von 0,24 und 0,26. Abbildung 2.8 auf der vorherigen Seite zeigt eine Formeleinheit von **3**.

Der Neutralkomplex besteht aus dimetalliertem Xylarat, welches an einer Carboxylatgruppe und den drei Alkoxidogruppen deprotoniert ist. Eine Carboxylgruppe bleibt protoniert. Die zwei $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})]^{2+}$ -Fragmente bilden zwei Chelatfünfringe aus. Einer wird über eine Carboxylatfunktion und der dazu α -ständigen Alkoxygruppe gebildet. Ein zweiter wird über die benachbarte Diolfunktion aufgebaut. Es liegt also nicht der symmetrische, über zwei Carboxylatgruppen koordinierte Komplex vor.

Die Chelatfünfringe weisen am ehesten $\text{twist-}^{\text{C}3}\text{T}_{\text{O}3}$ und $\text{twist-}^{\text{Re}2}\text{T}_{\text{O}2}$ -Konformation auf. Die Torsionswinkel betragen $-8,3^\circ$ an der C1–C2-Bindung und $-27,0^\circ$ an der C3–C4-Bindung. Die Rhenium-Sauerstoff-Abstände sind mit denen der vorhergehenden Strukturen vergleichbar. Es fällt auf, dass der Abstand zwischen Rhenium und dem Carboxylat-Sauerstoffatom wieder um etwa 10 pm größer als der Abstand zwischen Rhenium und den Alkoxido-Sauerstoffatomen ist.

Interessant an dieser Struktur ist wiederum der Rhenium-Rhenium-Abstand, welcher mit 590 pm sehr nahe an dem Wert für den Tartratokomplex liegt. In Analogie zum Tartratokomplex weisen die Oxidoliganden in entgegengesetzte Richtungen, und zwei Pyrazolyringle der Hilfsliganden kommen übereinander zu liegen. Diese liegen wieder nicht exakt parallel, sondern schließen einen Winkel von ca. 20° ein, wobei ihr Abstand zwischen 330 und 400 pm liegt. Dieses Strukturmotiv stabilisiert den Abstand der Rheniumatome, wodurch eine der Carbonsäuregruppen unkomplexiert bleibt. Das Proton dieser Carbonsäuregruppe ist über eine Wasserstoffbrückenbindung im Abstand von 220 pm an das O4-Sauerstoffatom gebunden.

2.2.4 Die Umsetzung von $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ mit D-Xylose

Bei der Umsetzung von $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ mit D-Xylose in Methanol mit Kaliummethanolat erhält man bei Raumtemperatur nach fünf Tagen eine violette Lösung. Aus

2 Ergebnisse

dieser kristallisieren nach drei Wochen violette Kristallnadeln aus. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist nicht aussagekräftig. Aufgrund der Signalanzahl im Bereich des Hilfsliganden ist von mehr als vier isomeren Komplexspezies auszugehen.

Die Röntgenstrukturanalyse der gewonnenen Einkristalle zeigt, dass diese nicht aus einer Koordinationsverbindung mit D-Xylose, sondern deren oxidiertem Produkt, L-Threonsäure, bestehen. Innerhalb der dreiwöchigen Kristallisationszeit wurde die D-Xylose zur L-Threonsäure abgebaut.

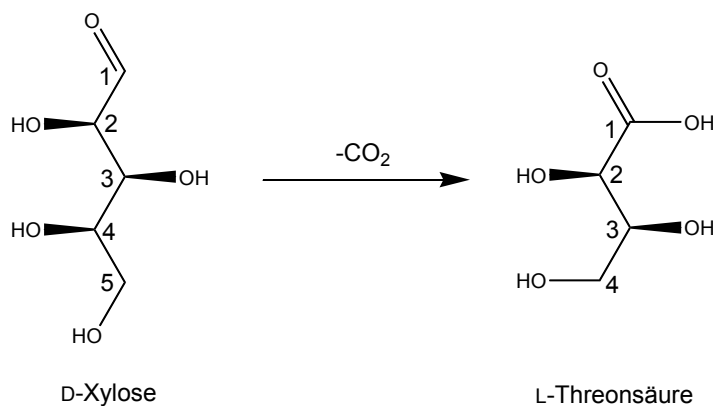


Abbildung 2.9: Oxidation von D-Xylose zur L-Threonsäure.

Nur durch eine vollständige Oxidation von C5 bis zu Kohlendioxid und Oxidation des Aldehyds zur Carbonsäure kann aus D-Xylose L-Threonsäure entstehen.

Dies kann nur geschehen, indem der primäre Aldehyd lediglich bis zur Carbonsäure und dafür C5 vollständig zu Kohlendioxid oxidiert wird. Die Reaktionslösung blieb über den gesamten Kristallisationszeitraum klar. Ebenso fiel kein metallisches Rhenium aus. Auch in der Kristallstruktur findet sich kein reduziertes Rhenium. Da die Kristalle nicht unter Luft- und Wasserausschluss dargestellt wurden, ist die Möglichkeit einer Oxidation durch Luftsauerstoff wahrscheinlich. Bei einer anschließenden Umsetzung unter Inertbedingungen in absolutem Methanol war zwar keine Oxidation zu beobachten, es konnten aber auch keine Kristalle erhalten werden.

Die Kristallstruktur von $[(\text{ReO})_2(\text{tpb})_2(\text{L-Thr1AH}_{-4})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (4)

Die Kristallstruktur von $[(\text{ReO})_2(\text{tpb})_2(\text{L-Thr1AH}_{-4})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (4) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit. Zusätzlich kristallisieren zwei Wassermoleküle mit aus. Abbildung 2.10 auf der nächsten Seite zeigt eine Formeleinheit der kristallisierten Komplexspezies. Der Neutralkomplex enthält zwei $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{tpb})]^{2+}$ -Fragmente, welche über Chelatfünfringe durch komplett deprotonierte L-Threonsäure koordiniert sind. Die Konformation der Chelatfünfringe entspricht

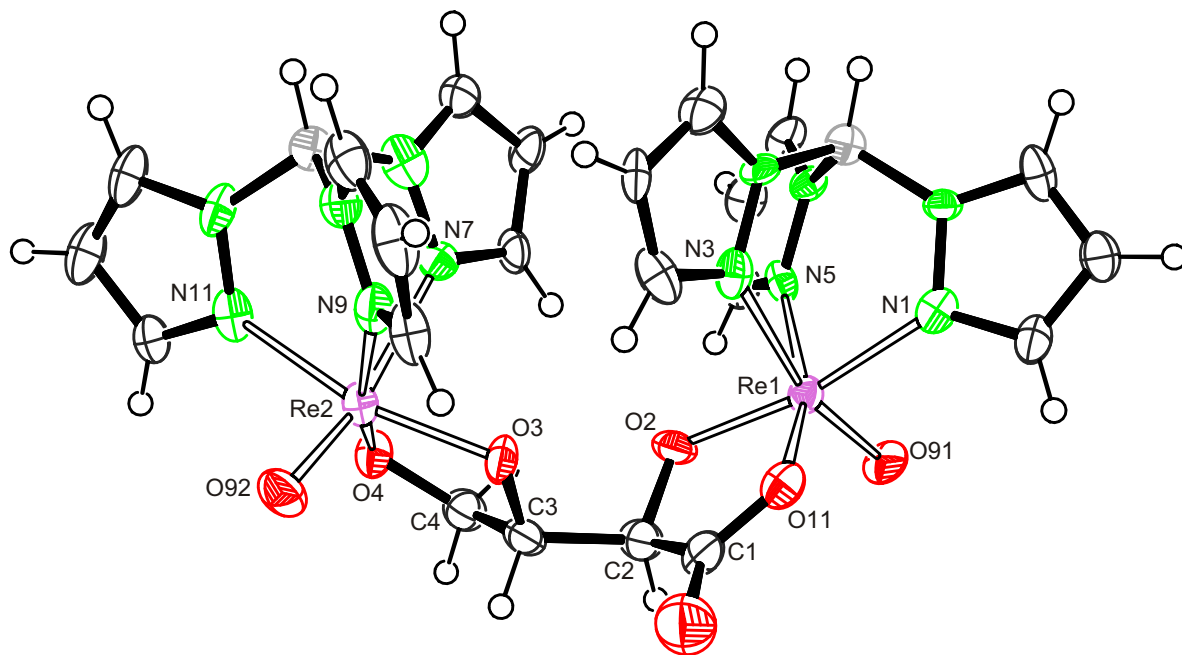


Abbildung 2.10: ORTEP-Darstellung von $[(\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2)(\text{tpb})_2(\text{L-Thr1AH-4})]$ in **4**.

Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Re1-O2 191,1(7); Re1-O11 199,2(7); Re1-O91 167,9(7); Re1-N1 212,8(10); Re1-N3 224,1(10); Re1-N5 206,0(8); Re2-O3 193,3(8); Re2-O4 192,9(7); Re2-O92 168,5(8); Re2-N7 226,1(9); Re2-N9 209,2(9); Re2-N11 209,3(10); O2-Re1-O11 81,1(3); O2-Re1-O91 104,1(3); O2-Re1-N1 167,7(3); O2-Re1-N3 91,1(3); O2-Re1-N5 88,5(3); O11-Re1-O91 104,0(3); O11-Re1-N1 98,0(3); O11-Re1-N3 81,7(3); O11-Re1-N5 158,5(3); O91-Re1-N1 88,1(4); O91-Re1-N3 164,3(3); O91-Re1-N5 96,7(3); N1-Re1-N3 76,6(4); N1-Re1-N5 88,3(3); N3-Re1-N5 79,8(3); O3-Re2-O4 82,0(3); O3-Re2-O92 105,0(4); O3-Re2-N7 84,9(3); O3-Re2-N9 93,8(4); O3-Re2-N11 161,7(3); O4-Re2-O92 106,5(4); O4-Re2-N7 84,6(3); O4-Re2-N9 162,6(4); O4-Re2-N11 89,4(3); O92-Re2-N7 165,9(4); O92-Re2-N9 90,9(4); O92-Re2-N11 92,9(4); N7-Re2-N9 78,2(3); N7-Re2-N11 78,3(4); N9-Re2-N11 89,6(4); Torsionswinkel ($^\circ$): O11-C1-C2-O2 $-8,3(13)$; O3-C3-C4-O4 $-27,0(11)$; Faltungsparemeter der Chelatfünfringe: Re1-O2-C2-C1-O11 $Q_2=0,208(8)$ Å; $\phi_2=21(3)^\circ$; Re2-O3-C3-C4-O4 $Q_2=0,294(10)$ Å; $\phi_2=52,5(18)^\circ$.

einer $twist-Re^1T_{O2}$ und $twist-C^3T_{O3}$. Die Torsionswinkel betragen $-8,3^\circ$ an der Bindung C1–C2 und $-27,0^\circ$ an der Bindung C3–C4. Die Abstände zu den Ligandatomen des L-Threonats liegen bei 193 pm, der Abstand zu dem Oxidoliganden bei 168 pm. Die Bindungswinkel der Carboxylatgruppe weichen von 120° ab. Der Winkel zwischen den zwei Sauerstoffatomen ist auf 124° aufgeweitet, wohingegen der Winkel zwischen O11 und C2 auf 113° verengt ist.

Das beherrschende Strukturmotiv ist auch hier der Kontakt zwischen den Pyrazolyringen des Hilfsliganden. Der Abstand zwischen beiden Pyrazolyringen liegt zwischen 330 und 350 pm. Damit kommen sich die beiden aromatischen Ringe näher als in den vorhergehenden Strukturen. Der eingeschlossene Winkel zwischen den Ringen ist dadurch auch spitzer und liegt bei 12° . Der Abstand zwischen den Metallzentren beträgt 590 pm.

2.2.5 Weitere Umsetzungen von $[ReOCl_2(tpb)]$ mit Methyl-Glycosiden und reduzierenden Kohlenhydraten

Aufgrund der Erfahrung mit D-Xylose und der leichten Oxidierbarkeit von Aldosen werden zunächst redoxstabilere Kohlenhydratderivate untersucht. Hierzu eignen sich Methyl-Glycoside. Bei Umsetzungen mit Methyl-Glycosiden kann gleichzeitig untersucht werden, ob immer mit allen denkbaren Isomeren in Lösung zu rechnen ist oder ob bestimmten Isomeren der Vorzug gegeben wird. Für die Reaktion eines Methyl-Glycosids einer Hexose oder Pentose mit einem Äquivalent $[ReOCl_2(tpb)]$ sind theoretisch vier Isomere zu erwarten. Für die Umsetzung mit zwei Äquivalenten sind zusätzlich zu den vier monometallierten Spezies acht dimetallierte Komplexe möglich. *Oßberger* [29, 43] konnte bereits einen monometallierten Komplex des Methyl- β -D-galactopyranosids kristallisieren und röntgenographisch untersuchen. Hier zeigte sich, dass Rhenium über die C3/C4-Diolfunktion koordiniert.

Durch NMR-spektroskopische Untersuchung in Lösung konnte er jedoch das Vorliegen von *syn/anti*-Isomerie zeigen. Bei der Komplexierung von *trans*-Diolen können ebenfalls zwei Isomere entstehen, welche jedoch nicht nach *syn/anti* benannt werden können, da der Pyranosering in beiden Fällen in derselben Ebene liegt. Dies ist in Abbildung 2.11 auf Seite 24 anhand von $[(tpb)ReO(Me-\beta-D-Glcp3,4H_{-2})]$ illustriert. Beide Isomere lassen sich durch eine Verschiebung der 1H -NMR-Resonanzen der parallel oder antiparallel zur Re–O Bindung ausgerichteten Protonen unterscheiden. Tabelle 2.1 auf der nächsten Seite zeigt, dass tatsächlich bei jeder Umsetzung von Methyl-Glycosiden mit $[ReOCl_2(tpb)]$ im Verhältnis 1:1 mit allen erdenklichen Isomeren gerechnet werden muß. Zwar scheinen *cis*-Diole gegenüber *trans*-Diolen bevorzugt zu sein, dies reicht jedoch nicht aus um lediglich ein Produkt hervorzu bringen. Ebenso zeichnet sich bei den meisten Glycosiden keine bevorzugte Bildung von *syn*- oder *anti*-Isomeren ab.

Tabelle 2.1: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzungen von $[\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{tpb})]$ mit Methyl-Glycosiden.

Die relativen Verschiebungen sind im Vergleich zu den freien Methyl-Glycosiden als ($\Delta\delta$) angegeben. ($\Delta\delta$) Werte von Kohlenstoffatomen die an koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, sind fett dargestellt. Hinter den Komplexen ist deren prozentualer Anteil im Lösungsgleichgewicht angegeben.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	CH ₃
δ	105.06	94.80	101.38	76.18	77.73	62.37	57.19
$\Delta\delta$	3.22	21.41	26.20	7.21	2.55	2.32	0.82
δ	104.91	97.79	98.47	72.95	78.15	62.49	56.90
$\Delta\delta$	2.47	24.40	23.29	3.98	2.97	2.44	0.53
δ	105.90	76.25	93.62		77.74	63.74	57.97
$\Delta\delta$	3.46	2.86	18.44		2.56	3.69	1.6
δ	106.58	75.72	98.38	96.60	73.08	63.88	57.86
$\Delta\delta$	4.18	2.33	23.20	27.63	-2.10	3.83	1.49
δ	102.11	91.47	90.88	68.25	64.32		56.95
$\Delta\delta$	2.58	23.07	24.88	2.25	2.79		2.70
δ	102.77	72.28	91.23	87.62	64.63		56.58
$\Delta\delta$	3.24	3.88	25.23	21.62	3.10		2.33
δ	105.61	94.88	101.68	72.19	67.64		56.93
$\Delta\delta$	0.61	20.86	24.87	1.94	1.49		-1.27
δ	105.49	97.65	99.08	72.42	68.22		56.60
$\Delta\delta$	0.49	23.63	22.27	2.17	2.07		-1.6
δ	106.91	76.17	102.09	92.04	67.13		57.84
$\Delta\delta$	1.91	2.15	25.28	21.79	0.98		-0.36
δ	106.46	75.82		95.06	66.83		57.74
$\Delta\delta$	1.46	1.80		24.81	0.68		-0.46

Fortsetzung von Tabelle 2.1 auf der vorherigen Seite.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	CH ₃
[(tpb)ReO(Me-β-L-Arap2,3H ₋₂)] 20 %	δ	102.74	92.64	90.42	73.28	64.72	56.09
	Δδ	1.70	22.62	20.45	3.96	1.06	-0.31
[(tpb)ReO(Me-β-L-Arap2,3H ₋₂)] 20 %	δ	103.37	89.89	93.32	71.84	63.14	55.99
	Δδ	2.33	19.87	23.35	2.52	-0.52	-0.41
<i>syn</i> -[(tpb)ReO(Me-β-L-Arap3,4H ₋₂)] 40 %	δ	100.47	69.67	90.98	91.39	63.69	56.06
	Δδ	-0.57	-0.35	21.01	22.07	0.03	-0.34
<i>anti</i> -[(tpb)ReO(Me-β-L-Arap3,4H ₋₂)] 20 %	δ	100.12	71.30	93.74	93.21	64.72	55.92
	Δδ	-0.92	1.28	23.77	23.89	1.06	-0.48
<i>syn</i> -[(tpb)ReO(Me-β-D-Ribf2,3H ₋₂)] 50 %	δ	112.22	103.24	98.78	89.12	64.95	55.83
	Δδ	4.72	29.44	28.38	6.62	2.55	1.23
<i>anti</i> -[(tpb)ReO(Me-β-D-Ribf2,3H ₋₂)] 50 %	δ	111.73	104.43	99.83	91.45	65.19	55.83
	Δδ	4.23	30.63	29.43	8.95	3.79	1.23

2 Ergebnisse

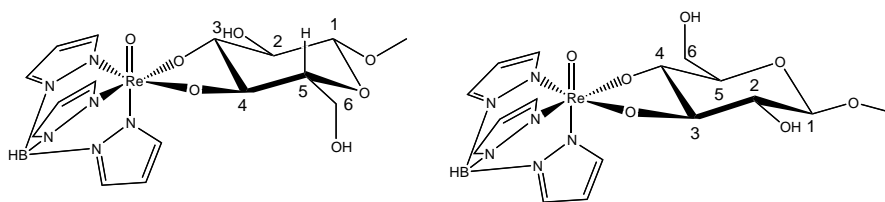


Abbildung 2.11: Mögliche Isomere bei *trans*-Diolen.

Abgebildet sind die zwei Isomere von $[(\text{tpb})\text{ReO}(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3,4H-}_2)]$. Hierbei kann nicht von *syn/anti*-Isomerie gesprochen werden. Im linken Teil der Abbildung liegt C3 über der Äquatoralebene des Koordinationsoktaeders und die C3–H3 Bindung ist parallel zur Re–O Bindung ausgerichtet. Im rechten Teil des Bildes befindet sich C2 über der Ebene und die C2–H2 Bindung ist parallel zur Re–O Bindung ausgerichtet.

Diese Ergebnisse lassen erahnen, mit welchen Schwierigkeiten man bei der Umsetzung mit Aldosen oder Ketosen zu rechnen hat, da hierbei mit weiteren Isomeren, aufgrund der Bildung verschiedener Furanosen und Pyranosen, gerechnet werden muss. Bei Umsetzungen der Hexapyranoside mit zwei Äquivalenten $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ sind die erhaltenen Spektren nicht mehr interpretierbar. Es liegen neben den zweifach metallierten Spezies auch noch einfach metallierte Spezies vor.

Bei der Umsetzung von L-Arabinose mit zwei Äquivalenten $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ erhält man wie bei allen vorhergehenden Umsetzungen einen blauen, in organischen Lösungsmitteln gut löslichen Feststoff. Ein Massenspektrum dieses Feststoffes zeigt den zu erwartenden Molpeak von $m/z = 975$ einer dimetallierten Spezies. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist jedoch zu unübersichtlich um die Signale verschiedenen Spezies zuzuordnen.

2.3 Untersuchung des Hilfsligandeneinflusses auf die Koordination von deprotonierten Aldarsäuren an Kupfer(II)

Die in den vorhergehenden Abschnitten vorgestellten Ergebnisse illustrieren deutlich die Fähigkeit eines Hilfsliganden, einen festen Abstand zwischen zwei Metallzentren einzustellen. Die Nachteile bei den eben vorgestellten Systemen liegen jedoch in der geringen Wasserlöslichkeit der Komplexe und den vielen auftretenden Koordinationsisomeren begründet. Der Einsatz von organischen Lösungsmitteln verhindert zusätzlich einen direkten Vergleich mit dem in wässriger Lösung vorliegenden Gleichgewicht zwischen den Zuckerisomeren. Außerdem beschränkt sich die Reaktion auf solche Kohlenhydrate, die in nichtwässrigen Lösungsmitteln löslich sind. Die vielen vorliegenden Lösungsspezies verhindern zudem die Identifikation etwaiger Minderpezies und lassen kein bevorzugt gebildetes Produkt erkennen.

Um die erhaltenen Ergebnisse nun auf ein wässriges System zu übertragen, werden

im weiteren Verlauf der Arbeit wasserlösliche heteroleptische Kupfer(II)-Komplexe untersucht. Es soll nun untersucht werden, ob auch hier durch den Einsatz von unterschiedlichen Hilfsliganden verschiedene Koordinationsmuster erzielt werden können.

Ebenso wie im Fall von Rhenium(V) werden offenkettige Kohlenhydrate als Liganden eingesetzt. Hierzu dienen Xylarat und Tartrat. Als Hilfsliganden werden zwei-, drei- und vierzählige Aminliganden eingesetzt, welche ein Metallzentrum tragen. Es werden darüberhinaus aber auch Hilfsliganden getestet, welche zwei Metalle in definiertem Abstand zueinander komplexieren können.

2.3.1 Die Umsetzung von Cu^{2+} mit 2,2'-Bipyridyl und Xylarsäure

Bei dieser Umsetzung wird der aromatische, zweizählige Hilfsligand 2,2'-Bipyridyl eingesetzt. Bei einem quadratisch-planar koordinierten Cu^{2+} -Kation bleiben also zwei Koordinationsstellen erhalten, welche durch ein Diol besetzt werden können.

Aus einer neutralen, wässrigen Lösung von Xylarsäure, 2,2'-Bipyridyl, Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und Natriumhydroxid kristallisiert nach einigen Wochen der zweikernige Komplex $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,5\text{H}_{-4})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**5**) (siehe Abbildung 2.12 auf der nächsten Seite). **5** kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält 1 Formeleinheit von **5**. In diesem Neutralkomplex koordiniert eine Carboxylat- und die α -ständige Alkoxidogruppe eine der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})$ -Einheiten. Die andere $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})$ -Einheit wird durch die andere Carboxylatgruppe und die dazu β -ständige Alkoxidogruppe koordiniert. Dadurch ergibt sich jeweils ein Chelatsechsring und ein Chelatfünfring. Die Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C4 bleibt protoniert und fungiert als Donor in einer Wasserstoffbrückenbindung mit einem unkoordinierten Carboxylatsauerstoffatom. Cu1 weist Fünffachkoordination auf und ist verzerrt quadratisch-pyramidal, mit einem Wassermolekül in der apikalen Position im Abstand von 230 pm, koordiniert. Auf der Pseudorotationskoordinate liegt dieses Polyeder bei 88 % zur quadratischen Pyramide verschoben. Die Kupfer-Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 187 und 193 pm, die Kupfer-Stickstoff-Abstände zwischen 199 und 202 pm. Cu1 liegt nicht in der durch das Diol und die Stickstoffatome aufgespannten Ebene, sondern ist leicht in Richtung des apikalen Wassermoleküls ausgelenkt. Der Torsionswinkel an der Bindung C1-C2 liegt bei $6,4^\circ$. Alle Chelatfünfringe liegen nahezu planar vor. Cu2 ist verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Der Chelatsechsring weist Sesselkonformation auf. Die Winkel an den sp^3 -Kohlenstoffatomen weichen leicht vom Tetraederwinkel ab und liegen zwischen $106,2^\circ$ und $112,3^\circ$.

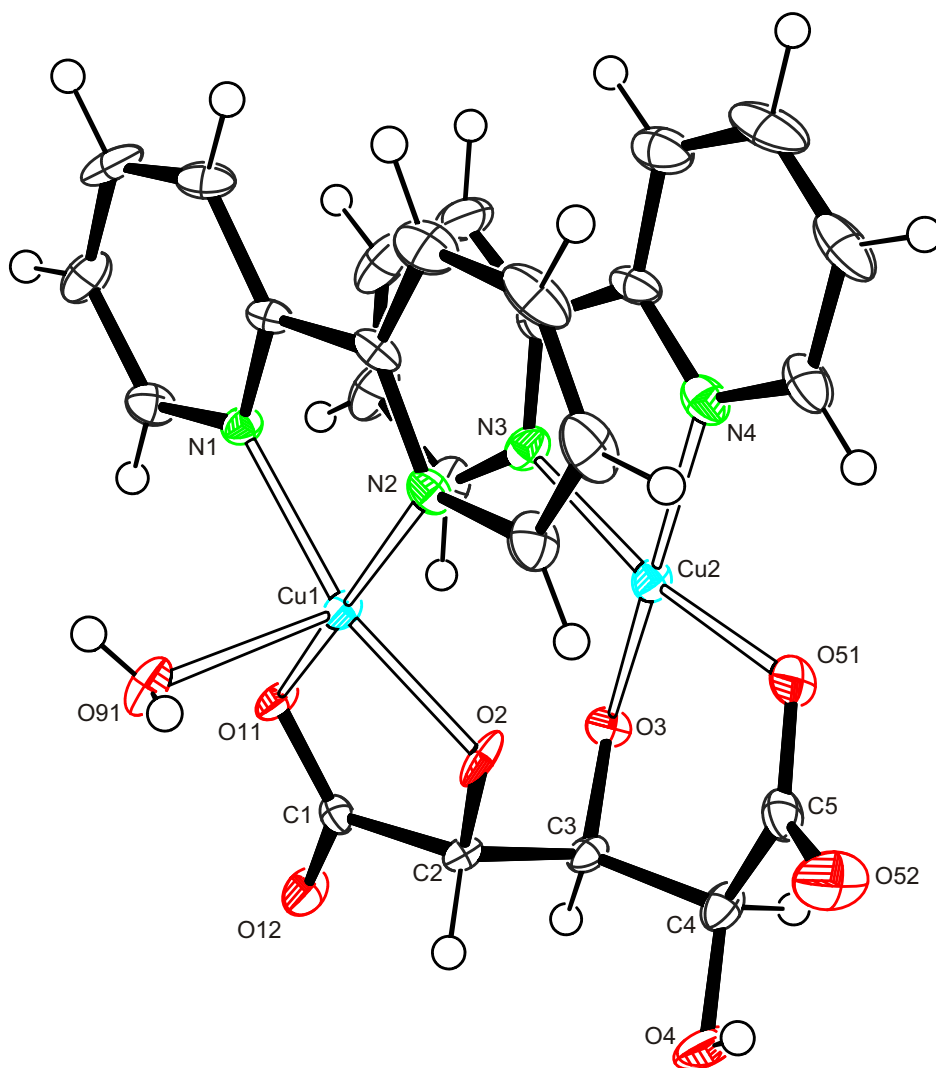


Abbildung 2.12: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{Xyl1,5A}_2\text{1,2,3,5H}_4)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 5.

Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Cu1-O11 192,8(3); Cu1-O2 189,4(3); Cu1-O91 230,3(4); Cu1-N1 199,7(4); Cu1-N2 199,0(4); Cu2-O3 187,6(3); Cu2-O51 193,4(3); Cu2-N3 202,5(4); Cu2-N4 200,1(4); O11-Cu1-O2 86,85(12); O11-Cu1-O91 95,70(12); O3-Cu2-O51 96,03(13); O1-Cu1-N1 95,95(13); O2-Cu1-O91 105,21(15); O2-Cu1-N2 94,27(14); O91-Cu1-N1 89,70(14); O91-Cu1-N2 91,13(14); N1-Cu1-N2 81,05(15); O3-Cu2-N3 94,43(15); O51-Cu2-N4 89,29(15); N3-Cu2-N4 79,98(16); Torsionswinkel ($^\circ$): O11-C1-C2-O2 6,4(5); Faltungsparemeter des Chelatsechsrings: Cu2-O3-C3-C4-C5-O51 $Q=0,514(4)$ Å; $\theta=159,8(5)^\circ$ $\phi=278,3(13)^\circ$.

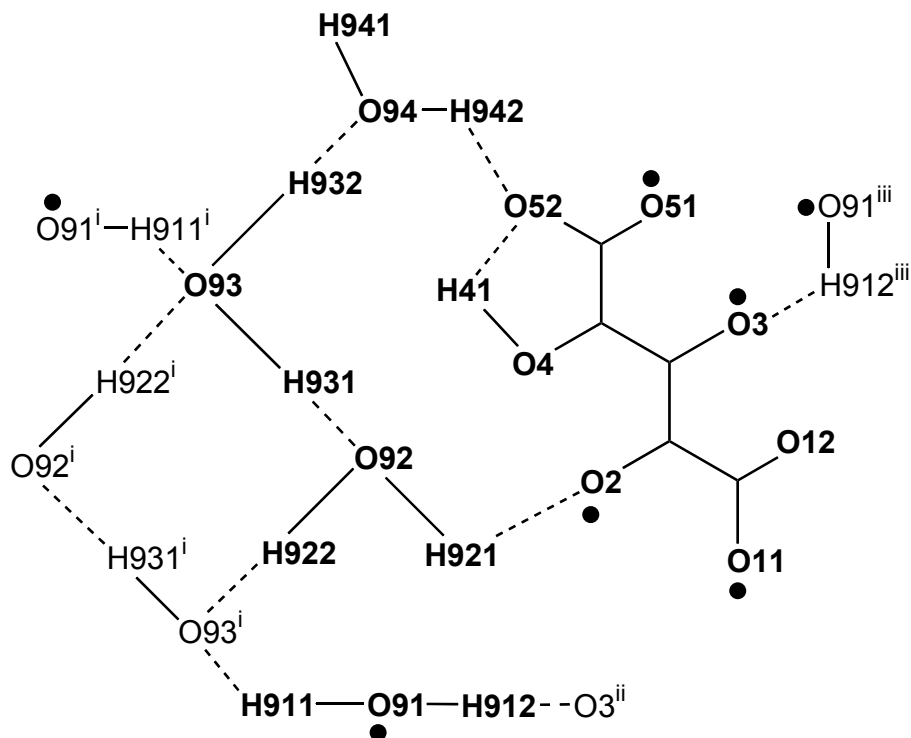


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 5.

Atome der asymmetrischen Einheit sind fettgedruckt und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Punkte (•) zeigen einen Kontakt zu Kupfer(II) an. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, -z+1$; ⁱⁱ $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$; ⁱⁱⁱ $x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$.

Tabelle 2.2: Abstände (pm) und Winkel(°) der Wasserstoffbrückenbindungen in 5.

D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Bei der Strukturlösung wurde der Abstand zwischen zwei an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatomen auf das 1,57fache des Abstands zum Sauerstoffatom fixiert.

D	H	A	D···A	D-H	H···A	D-H···A
O4	H41	O52	2,544(5)	0,89(6)	1,86(6)	132(5)
O91	H911	O93 ⁱ	2,820(5)	0,718(8)	2,105(10)	175(4)
O91	H912	O3 ⁱⁱ	2,699(4)	0,718(8)	1,983(9)	176(4)
O92	H921	O2	2,762(5)	0,718(8)	2,047(10)	174(5)
O92	H922	O93 ⁱ	2,793(6)	0,718(8)	2,10(2)	161(6)
O93	H931	O92	2,876(6)	0,718(8)	2,165(12)	171(5)
O93	H932	O94	2,704(6)	0,718(8)	1,987(11)	177(4)
O94	H941	O12 ⁱⁱⁱ	2,717(4)	0,73(3)	2,60(17)	91(14)
O94	H942	O52	2,743(5)	0,718(8)	2,031(11)	172(5)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, -z+1$; ⁱⁱ $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$; ⁱⁱⁱ $-x+\frac{1}{2}, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{3}{2}$.

Der Abstand der beiden Kupferzentren liegt bei 326 pm und ist somit wesentlich kürzer als der Abstand zwischen den Rheniumzentren im vorhergehenden Abschnitt. Ähnlich wie in den Rheniumstrukturen kommen die aromatischen Hilfsliganden übereinander zu liegen. Sie befinden sich in einem Abstand zwischen 330 und 370 pm und sind um etwa 15° gegeneinander verdreht. Aus den Arbeiten von Kunte [49] ist bekannt, dass auch in homoleptischen Komplexen zwei Kupferzentren, in mehrkernigen Komplexen einen Abstand von etwa 330 pm zueinander einnehmen.

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 2.13 auf der vorherigen Seite schematisch dargestellt. Es existiert eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung von O4 zu O52. Asgehend von O52, bildet sich entlang des Komplexes über drei Kristallwassermoleküle eine fünfgliedrige Kette, welche bei O2 endet. Dieser Komplex wird dadurch intermolekular stabilisiert. Die einzelnen Komplexe sind durch homodrome, kooperative Wasserstoffbrückenbindungsringe, die von vier Kristallwassermolekülen gebildet werden, miteinander verbunden. Bis auf O91 stellen alle Kristallwassermoleküle sowohl Akzeptoren als auch Donoren einer Wasserstoffbrückenbindung dar.

2.3.2 Die Umsetzung von Cu^{2+} mit Bis(2-pyridylethyl)amin und Xylarsäure

Da für Kupfer(II) auch Fünffachkoordination möglich ist, wird im folgenden Teil die Umsetzung mit dem dreizähligen Stickstoffliganden Bis(2-pyridylethyl)amin durchgeführt. Dieser Ligand kann sowohl *facial* wie auch *meridional* koordinieren. Aus einer leicht sauren, wässrigen Lösung von einem Äquivalent Xylarsäure, zwei Äquivalenten Bis(2-pyridylethyl)amin, zwei Äquivalenten Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und vier Äquivalenten Natriumhydroxid lassen sich nach wenigen Tagen durch Eindiffusion von Aceton bei Raumtemperatur große, dunkelblaue Kristallnadeln gewinnen. Eine Strukturlösung gelingt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Der gebildete Komplex, $[\text{Cu}(\text{bpma})(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-2})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, ist in Abbildung 2.15 auf Seite 30 dargestellt. 6 kristallisiert mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Formeleinheit. Neben dem Neutralkomplex kristallisieren vier Kristallwassermoleküle mit aus. Alle Wasserstoffatome konnten frei verfeinert werden. Trotz des doppelten Überschusses an Kupfer(II) ist lediglich ein mononuklearer Komplex entstanden, in welchem Kupfer Jahn-Teller-verzerrt oktaedrisch koordiniert ist. Die Xylarsäure ist an beiden Carboxylatgruppen deprotoniert. Drei Koordinationsstellen werden durch bpma besetzt, welcher *meridional* bindet. Die Abstände zu den Stickstoffatomen liegen zwischen 198 und 202 pm. Die Xylarsäure bindet mit einem Carboxylatsauerstoffatom und dem α -ständigen Sauerstoffatom an das Zentralmetall. Dabei ist das koordinierende Carboxylatsauerstoffatom deprotoniert und bindet in kurzem Abstand von 197 pm äquatorial an Cu1. O2 bleibt da-

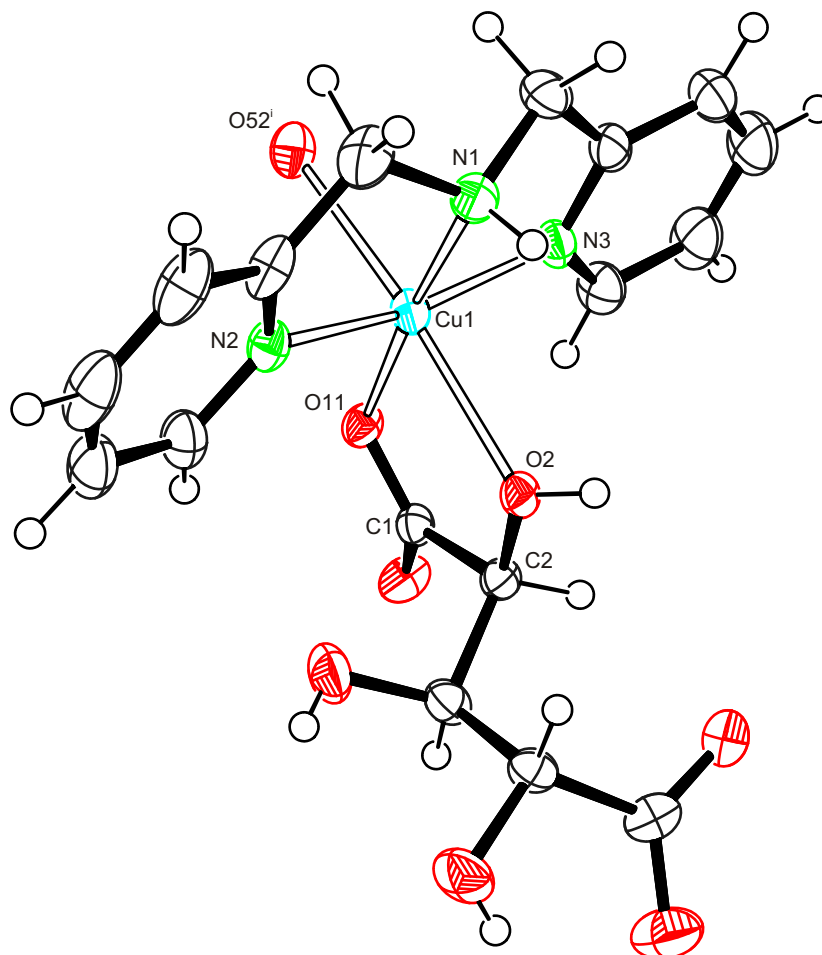


Abbildung 2.15: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpma})(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-2})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in **6**.

Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Cu1-O2 234,5(2); Cu1-O11 197,5(2); Cu1-N1 198,9(3); Cu1-N2 200,7(3); Cu1-N3 202,2(3); Cu1-O52ⁱ 238,6(2); O2-Cu1-O11 75,82(8); O2-Cu1-N1 99,80(10); O2-Cu1-N2 94,70(10); O2-Cu1-N3 90,75(10); O2-Cu1-O52ⁱ 169,04(8); O11-Cu1-N1 175,26(11); O11-Cu1-N2 98,78(10); O11-Cu1-N3 96,53(10); O11-Cu1-O52ⁱ 93,38(8); N1-Cu1-N2 83,27(12); N1-Cu1-N3 81,60(12); N1-Cu1-O52ⁱ 90,93(10); N2-Cu1-N3 164,59(11); N2-Cu1-O52ⁱ 88,75(10); N3-Cu1-O52ⁱ 88,57(10); Torsionswinkel ($^\circ$): O11-C1-C2-O2 -7,0(4); Faltungsparameter der Chelatfünfringe: Cu1-O2-C2-C1-O11 $Q_2=0,119(2) \text{ \AA}$; $\phi_2=156,4(14)^\circ$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{3}{2}$.

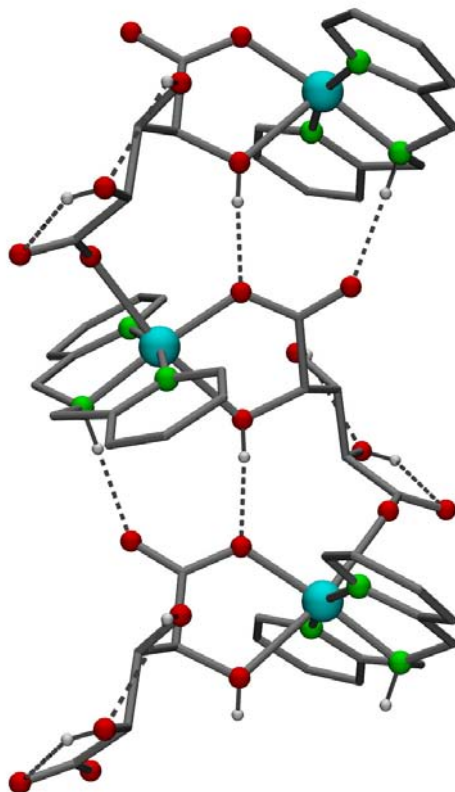


Abbildung 2.16: Darstellung eines Ausschnitts aus dem Strang eines Koordinationspolymers in 6 mit Blick entlang [001].

Atome in Kugeldarstellung: Kupfer (dunkelgrau, groß), Stickstoff (grau, klein), Sauerstoff (dunkelgrau, klein), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt). Alle Wasserstoffatome, außer solche, die an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, wurden weggelassen.

Strang ein Fischgrätmuster aus. Der Abstand zweier benachbarter Kupferzentren in diesem Polymer beträgt 610 pm. Eine schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems ist in Abbildung 2.14 auf Seite 29 abgebildet. Alle Angaben zu den Wasserstoffbrücken finden sich in Tabelle 2.3 auf der nächsten Seite. Das System ist durch mehrere kooperative Ringe und Ketten gekennzeichnet. Diese stabilisieren einerseits das Polymer, verbinden aber gleichzeitig durch intermolekulare Wasserstoffbrücken die Stränge miteinander. Alle O-H-Donoren des Xylarats und N-H-Donoren des Hilfsliganden sind in das Wasserstoffbrückenbindungssystem einbezogen.

In diesem Fall bildet sich also kein zweikerniger Komplex. Es besteht auch kein Kontakt zwischen den aromatischen Hilfsliganden, welcher einen kurzen Abstand zwischen den Kupferzentren stabilisieren würde. Aufgrund der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und der Ausbildung eines unendlichen Polymers ist die Bildung eines monomeren, zweikernigen Komplexes benachteiligt.

Tabelle 2.3: Abstände (pm) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in 6.

D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Bei der Strukturlösung wurde der Abstand zwischen zwei an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatomen auf das 1,57fache des Abstands zum Sauerstoffatom fixiert.

D	H	A	D···A	D-H	H···A	D-H···A
N1	H1	O12 ⁱ	2,868(4)	0,93	2,02	151
O2	H72	O11 ⁱ	2,736(3)	0,82(2)	1,91(19)	176(4)
O3	H73	O4	2,743(5)	0,69(5)	2,41(4)	112(4)
O3	H73	O92 ⁱⁱ	2,900(4)	0,69(5)	2,28(5)	151(4)
O4	H74	O51	2,600(4)	0,73(6)	2,07(6)	130(6)
O91	H911	O94 ⁱⁱⁱ	2,707(4)	0,83(18)	1,87(18)	177(3)
O91	H912	O12 ^{iv}	2,809(4)	0,82(2)	1,99(2)	171(4)
O92	H921	O91	2,916(5)	0,84(4)	2,10(4)	164(4)
O92	H922	O51 ^v	2,747(5)	0,83(3)	1,95(3)	159(6)
O93	H931	O91 ⁱⁱ	2,813(5)	0,83(4)	2,03(4)	157(4)
O93	H932	O4 ^{vi}	2,886(4)	0,83(3)	2,08(4)	164(5)
O94	H941	O52 ^{vii}	2,768(4)	0,83(4)	1,95(4)	169(4)
O94	H942	O93	2,784(5)	0,83(3)	1,98(3)	162(4)

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

2.3.3 Die Umsetzung von Cu²⁺ mit Bis(2-pyridylethyl)amin und L-Weinsäure

Um zu überprüfen, ob auch bei anderen Liganden Koordinationspolymere erhalten werden können, wird der vorherige Ansatz noch einmal mit L-Weinsäure durchgeführt. Aus einer wässrigen, leicht sauren Lösung von einem Äquivalent L-Weinsäure, zwei Äquivalenten Bis(2-pyridylethyl)amin, zwei Äquivalenten Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und vier Äquivalenten Natriumhydroxid kristallisieren nach einer Woche bei Raumtemperatur durch Überschichten mit Aceton große blaue Kristallblöcke. Diese unterscheiden sich bereits in ihrer Form von den langen Kristallnadeln von **6**. Darüberhinaus sind sie sehr leicht in Wasser löslich, gehen deshalb schon bei geringer Verdünnung der Mutterlauge wieder in Lösung und verwittern an Luft. Kristalle von **6** sind hingegen nahezu unlöslich und haltbar.

[Cu(bpma)(L-tart)] · 4,5 H₂O **7** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2. In der Elementarzelle liegen vier Formeleinheiten vor. Die asymmetrische Einheit enthält 1 Molekül von **6**. Dieses kristallisiert mit fünf Kristallwassermolekülen aus. Eines der Kristallwassermoleküle ist fehlgeordnet und wurde in einem Splitlagenmodell auf zwei Lagen verfeinert. Ein Kristallwassermolekül liegt auf spezieller Lage. Ab-

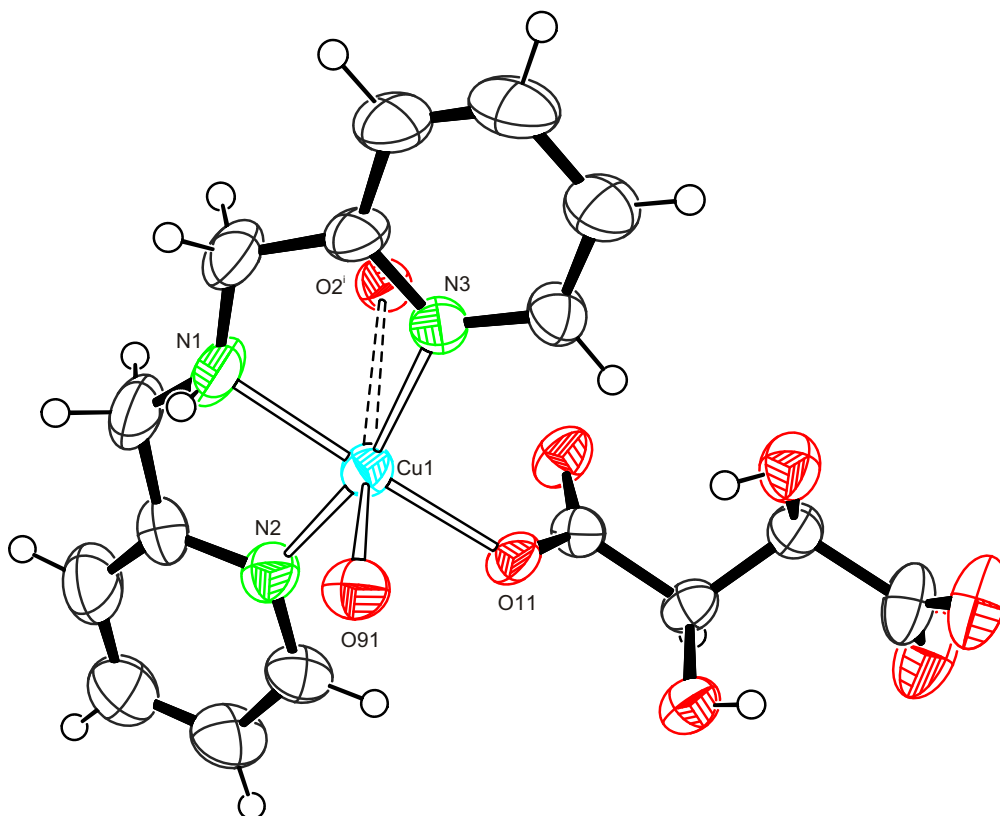


Abbildung 2.17: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpma})(\text{L-Thr}_{1,4}\text{A}_2\text{H}_{-2})]$ in 7.

Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Cu1–O11 194,0(5); Cu1–O2ⁱ 317,1(5), Cu1–O91 229,7(5); Cu1–N1 198,8(9); Cu1–N2 199,8(7); Cu1–N3 198,2(8); O11–Cu1–O91 83,4(2); O11–Cu1–N1 173,5(3); O11–Cu1–N2 98,1(2); O11–Cu1–N3 95,2(2); O91–Cu1–N1 103,0(3); O91–Cu1–N2 92,8(2); O91–Cu1–N3 97,5(2); N1–Cu1–N2 82,9(3); N1–Cu1–N3 82,8(3); N2–Cu1–N3 164,0(3). Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x+\frac{1}{2}, y-\frac{1}{2}, -z+1$.

Abbildung 2.17 zeigt, dass kein Koordinationspolymer entstanden ist. Es handelt sich um einen monomeren Komplex, in welchem ein Cu^{2+} -Kation von einem einzähligen, einfach deprotonierten L-Tartrato-Liganden koordiniert ist. Kupfer ist fünffach quadratisch-pyramidal koordiniert. Wie in der vorherigen Struktur koordiniert bpma *meridional*. Das deprotonierte Carboxylatsauerstoffatom des L-Tartrats fungiert als vierter äquatorialer Ligand und ein Kristallwassermolekül besetzt die apikale Position.

Der apikale Ligand befindet sich in einem Abstand von 229 pm. Die Kupfer-Stickstoff-Abstände liegen zwischen 198 und 200 pm und der Abstand zum äquatorialen Sauerstoff bei 194 pm. Auch in diesem Kristall liegt kein Kontakt zwischen den Hilfsliganden vor. Sie bilden ein ähnliches Fischgrätzmuster wie in der Struktur von 6 aus. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Kupferatomen in der Elementarzelle liegt bei 665 pm und ist somit vergleichbar mit dem Abstand der Kupferatome in 7.

2.3.4 Die Umsetzung von Cu^{2+} mit α,α' -Bis{bis(2-pyridylmethyl)amino}-*m*-xylol und Xylarsäure

Aufgrund der sekundären Aminogruppe in bpma ist es möglich, durch Umsetzung mit verschiedenen Xylylendibromiden Liganden darzustellen, welche zwei Kupferzentren tragen und einen definierten Abstand zwischen beiden einstellen können (siehe Abbildung 2.18). Kristalle konnten nur aus Lösungen mit α,α' -Bis{bis(2-pyridyl-

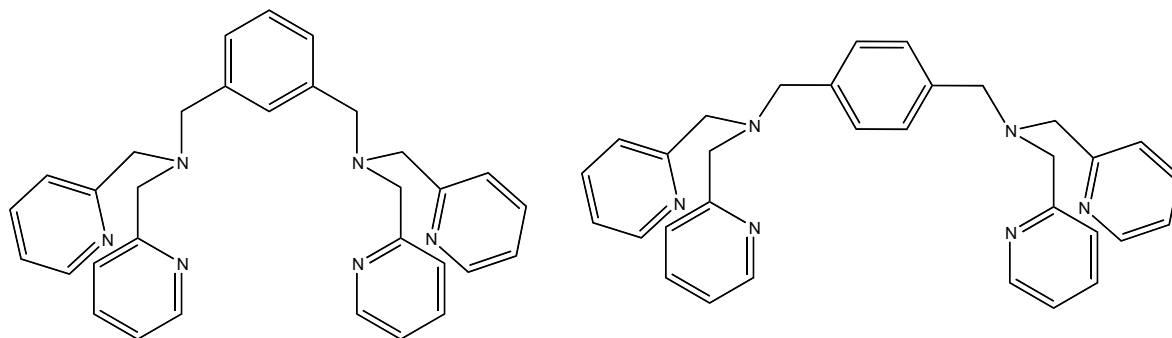


Abbildung 2.18: Kompartimentliganden basierend auf bpma.

Links: α,α' -Bis{bis(2-pyridylmethyl)amino}-*m*-xylol; Rechts: α,α' -Bis{bis(2-pyridylmethyl)amino}-*p*-xylol. Beide Liganden können zwei Kupferzentren koordinieren. Der Abstand wird dadurch eingestellt, dass sich die bpma-Einheiten einmal in *meta*- und einmal in *para*-Position befinden.

ylmethyl)amino}-*m*-xylol als Hilfsligandem gewonnen werden. Ein Äquivalent Hilfsligand wurde mit einem Äquivalent Xylarsäure und zwei Äquivalenten Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in wässriger Lösung umgesetzt. Durch Überschichten mit Aceton wurden nach einer Woche blaue Kristalle von **8** gewonnen.

$[\text{Cu}_4(\text{bpax})_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,5\text{H}_{-2})_2](\text{NO}_3)_3(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ **8** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pcca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit liegt 1 Molekül vor (siehe Abbildung 2.19 auf der nächsten Seite). Zusätzlich kristallisieren neun Kristallwassermoleküle mit aus. Der Komplex ist vierfach positiv geladen. Der Ladungsausgleich erfolgt durch drei Nitratanionen und ein Carbonatanion auf spezieller Lage. Die Verbindung enthält vier Kupferkationen, welche über zwei Hilfsliganden und zwei Xylarato-Liganden zu einem Ring verbunden werden. Ein Kupferatom (Cu_3) ist fünffach quadratisch-pyramidal koordiniert. Die bpma-Einheit koordiniert, *meridional* als dreizähliger Ligand. Die vierte Koordinationsstelle wird durch ein deprotoniertes Carboxylatsauerstoffatom des Xylarato-Liganden besetzt, die fünfte durch ein Sauerstoffatom eines Nitratanions mit einem langen Abstand von 245 pm. Die Kupfer-Stickstoff- und Kupfer-Sauerstoff-Abstände sind mit denen der vorhergehenden Strukturen vergleichbar. Cu_2 ist ähnlich koordiniert, die fünfte Koordinationsstelle wird allerdings durch ein Kristallwassermolekül in apikaler Position besetzt, wodurch sich ebenfalls eine quadratische Pyramide bildet. Das Kupferatom Cu_1 ist oktaedrisch koordiniert. Es wird nahezu

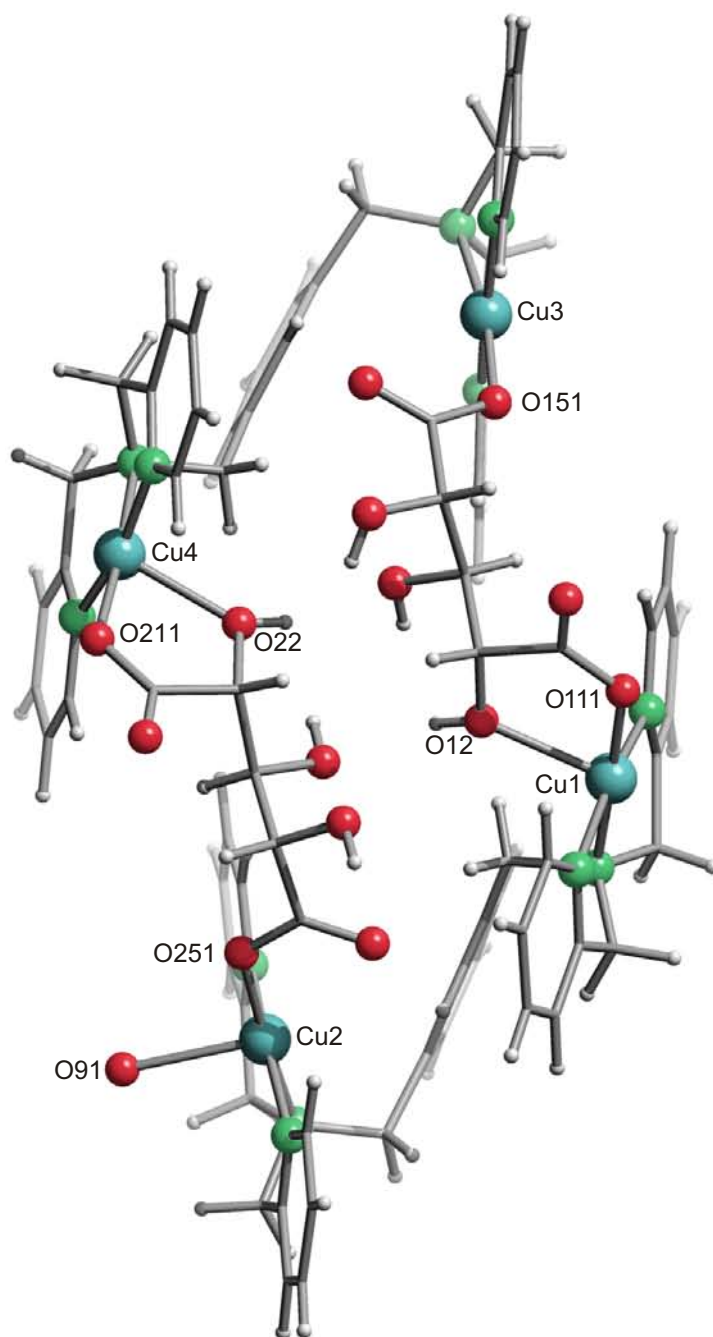


Abbildung 2.19: SCHAKAL-Darstellung von $[\text{Cu}_4(\text{bpax})_2(\text{Xyl}_{1,5\text{A}_2,1,5\text{H}-2})_2]^{4+}$ in **8**.

Kohlenstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht als Kugeln dargestellt, sondern nur als Verbindungspunkte. Die Benennung der Sauerstoffatome erfolgt folgendermaßen: Die erste Ziffer nach dem Elementsymbol gibt die Nummer des Xylaratliganden an, die zweite die Position innerhalb des Liganden. Die dritte Ziffer gibt bei Carboxylatsauerstoffen an, ob ein Kontakt zu Kupfer besteht (1) oder nicht (2).

auf dieselbe Art wie das Zentralmetall in **6** koordiniert, nämlich durch ein deprotoniertes Carboxylatsauerstoffatom des Xylarato-Liganden und dessen benachbartes protoniertes Alkoxysauerstoffatom. Der sechste Ligand ist O111 einer angrenzenden Formeleinheit. So bildet sich ein Cu-O-Vierring, über den jeweils zwei Komplexe dimerisieren. Der Kupfer-Kupfer-Abstand innerhalb dieses Vierrings beträgt 357 pm. Cu4 ist wie Cu1 koordiniert, die sechste Koordinationsstelle in axialer Position wird durch O211 besetzt. Der Abstand ist in diesem Fall mit 292 pm aber wesentlich größer als im Fall von Cu1. Dennoch ergibt sich auch hier ein Cu-O-Vierring, in dem die Kupferatome einen Abstand von 351 pm einnehmen.

Dadurch ergibt sich wiederum ein Koordinationspolymer, das jeweils abwechselnd über Cu1-O111 und über Cu4-O211 verknüpft ist. Da dabei die Hilfsliganden leicht gegeneinander verdreht zu liegen kommen, zieht sich dieses Polymer in einer Helix entlang [100] durch den Kristall. Zwischen den einzelnen Helices bilden sich Kanäle, in denen sich die Kristallwassermoleküle befinden.

Ein Xylarato-Ligand koordiniert also nicht beide Kupferatomen eines Hilfsliganden. Vielmehr koordiniert ein Xylarato-Ligand zwei Kupferatomen verschiedener Hilfsliganden. Der Cyclus wird durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Xylarato-Liganden stabilisiert. Darüberhinaus befindet sich oberhalb des Cyclus ein Nitratanion, welches als Akzeptor von drei Wasserstoffbrücken der Xylarato-Liganden dient.

Die Kupfer-Kupfer-Abstände innerhalb eines Hilfsliganden liegen zwischen 720 und 730 pm, die Abstände zwischen den Kupferatomen zweier verschiedener Hilfsliganden zwischen 790 und 800 pm. Damit ist dieser Abstand wesentlich größer als der, von *Uchimaru et al.* [78] aufgrund von DFT-Rechnungen ermittelt wurde.

2.3.5 Die Umsetzung von Cu^{2+} mit Tris(2-pyridylmethyl)amin und Xylarsäure

Bei den vorangegangenen Strukturen wurden Koordinationszahlen von fünf und sechs für verschiedene Kupferkationen beobachten. Daher wird im folgenden Abschnitt versucht, Umsetzungen mit dem vierzähligen Liganden Tris(2-pyridylmethyl)amin durchzuführen, da immer noch eine oder zwei Koordinationsstellen für den Liganden Xylarsäure frei sind. Desweiteren soll festgestellt werden, ob sich mit tpa ähnliche Koordinationsgeometrien wie mit tpb (siehe Kapitel 2.2 auf Seite 9) darstellen lassen. In einem zweikernigen Komplex wäre zu erwarten, dass die aromatischen Ringe des Hilfsliganden ähnlich packen wie in den Strukturen **1–4**. Der Hilfsligand lässt sich durch eine Umsetzung von 2-Chlormethyl-pyridin-hydrochlorid mit 2-Picolylamin und anschließende Vakuumdestillation darstellen. Bei der wässrigen Umsetzung von tpa und Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat mit Xylarsäure entsteht eine türkisfarbene Lösung, aus welcher nach Überschichten mit Aceton innerhalb einer Woche grüne, nadelförmige Kristalle von **9** entstehen. Diese sind in Wasser gänzlich

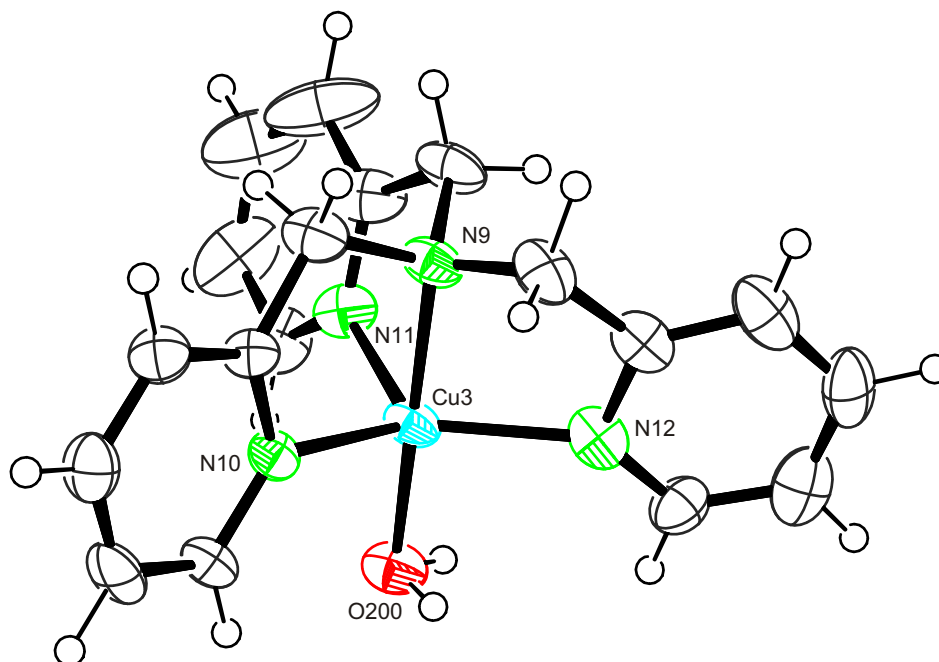


Abbildung 2.20: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{tpa})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ in **9**.

Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Cu3–O200 195,4(9); Cu3–N9 200,0(8); Cu3–N10 207,8(7); Cu3–N11 207,8(8); Cu3–N12 205,7(8); O200–Cu3–N9 175,2(3); O200–Cu3–N10 100,2(3); O200–Cu3–N11 94,0(3); O200–Cu3–N12 97,2(3); N9–Cu3–N10 83,3(3); N9–Cu3–N11 81,8(3); N9–Cu3–N12 83,2(3); N10–Cu3–N11 109,1(3); N10–Cu3–N12 125,2(3).

unlöslich. **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Neben einem Xylarato-Cuprat mit acht Kupferatomen, welches einfach negativ geladen ist (siehe Abbildung 2.21 auf der nächsten Seite), kristallisiert eine Formeleinheit $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ mit aus, welche über eine Wasserstoffbrückenbindung an den Cluster gebunden ist. Um Elektroneutralität zu erlangen, liegt in der asymmetrischen Einheit ein Nitratanion vor. Daneben kristallisieren 35 Kristallwassermoleküle mit aus, so dass sich als Formel $[\text{Cu}_9(\text{tpa})_3(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,4,5\text{H}_{-4})_3(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-5})]\text{NO}_3 \cdot 36 \text{H}_2\text{O}$ ergibt. Wie man leicht erkennen kann, tragen nicht alle Kupferatome einen Hilfsliganden, obwohl dieser zur Xylarsäure im Verhältnis 2:1 und zu Kupfer 1:1 eingesetzt wurde. Lediglich drei Kupferatome tragen einen tpa-Hilfsliganden, wobei eines davon nicht an Xylarsäure koordiniert, sondern an ein Kristallwassermolekül (siehe Abbildung 2.20). Alle Kupferatome, welche einen Hilfsliganden tragen, sind 4+1-fach in Form einer trigonalen Bipyramide koordiniert. Dabei binden drei Stickstoffatome äquatorial und eines axial. Das fünfte Ligandatom ist entweder ein Sauerstoffatom eines Kristallwassermoleküls oder ein deprotonierter Carboxylatsauerstoff und koordiniert axial. Dabei betragen die Kupfer-Sauerstoff-Abstände zwischen 192 und 195 pm und die Kupfer-Stickstoffabstände zwischen 200 und 208 pm. Die axialen Liganden weisen dabei kürzere Bindungslängen als die äquatorialen auf. Kup-

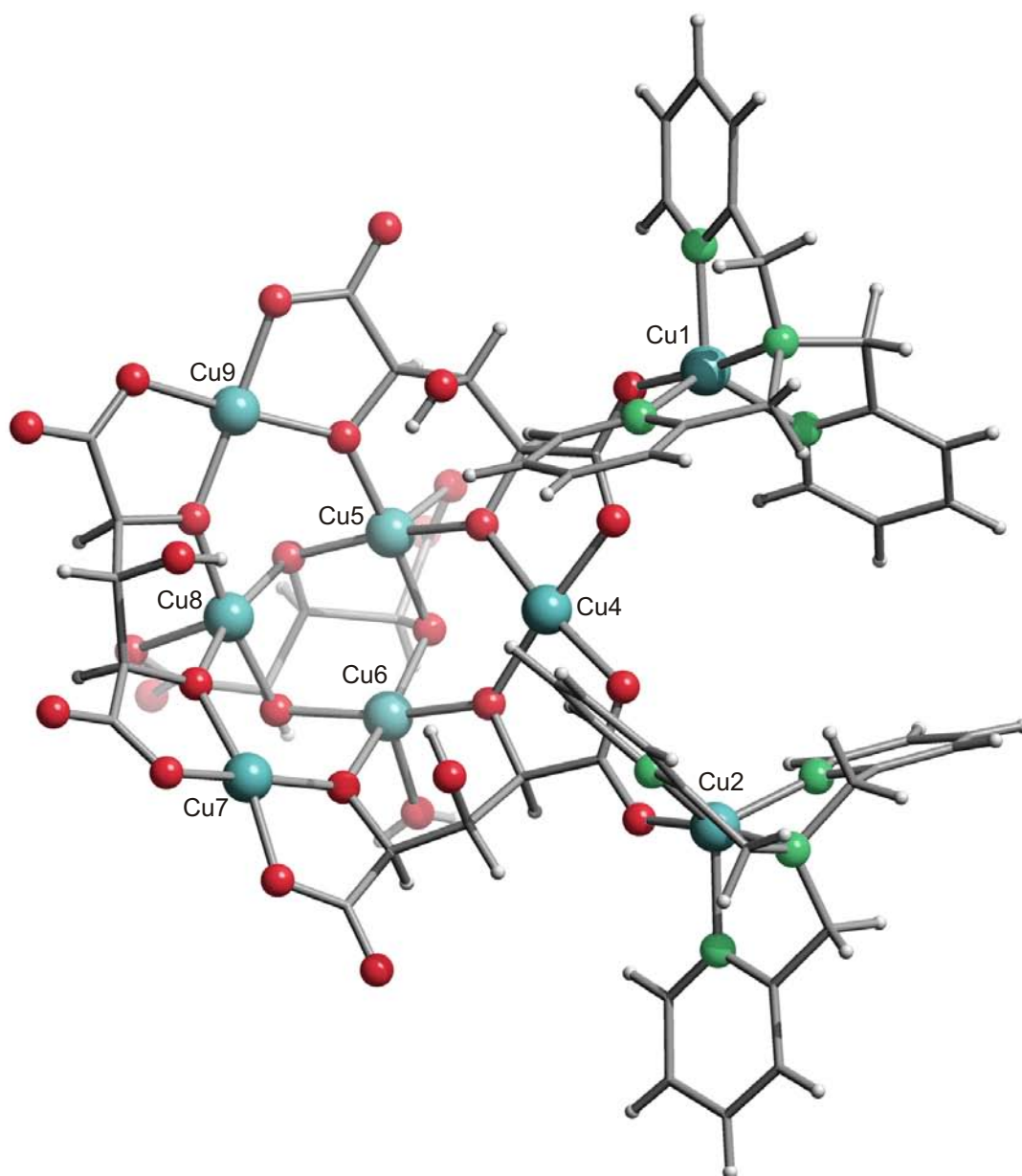


Abbildung 2.21: SCHAKAL-Darstellung von $[\text{Cu}_8(\text{tpa})_2(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_{-4})_3(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_{-5})]^-$ in 9.

Kohlenstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht als Kugeln dargestellt, sondern nur als Verbindungspunkte. Die Benennung der Sauerstoffatome erfolgt folgendermaßen: Die erste Ziffer nach dem Elementsymbol gibt die Nummer des Xylaratliganden an, die zweite die Position innerhalb des Liganden. Die dritte Ziffer gibt bei Carboxylatsauerstoffen an, ob ein Kontakt zu Kupfer besteht (1) oder nicht (2). Eine Ausnahme dazu stellen die Carboxylatsauerstoffe O111/112 und O211/212 dar, da diese Kontakte zu Kupfer mit gleichen Abständen besitzen. Kohlenstoffatome sind wie die an sie gebundenen Sauerstoffatome benannt.

ferzentren, welche keine Hilfsliganden tragen, sind entweder fünffach quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei die basalen Ligandatome die Sauerstoffatome eines Xylarats sind und die apikalen Positionen von Kristallwassermolekülen oder Nitratsauerstoffatomen besetzt werden, oder annähernd oktaedrisch mit einem langen Abstand zu einem weiteren Sauerstoffatom eines Nitratmoleküls. Eine Analyse der Fünffachkoordination aller Kupferzentren ist in Tabelle 2.4 gegeben. Für die quadratisch-pyramidal koordinierten Kupferatome liegen die Abstände zu den basalen Sauerstoffatomen zwischen 190 und 196 pm. In der Struktur von **9** liegen insgesamt vier

Tabelle 2.4: Fünffach koordinierte Kupferatome in **9.**

Die Beschreibung erfolgt durch den τ -Deskriptor [79], welcher 0,00 für eine quadratische Pyramide und 1,00 für eine trigonale Bipyramide beträgt, und durch die prozentuale Angabe der Position auf der *Berry*-Pseudorotationskoordinate. Nicht alle Kupferatome zeigen den typischen Verlauf entlang der Koordinate ($D_{3h} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{4v}$), sondern weichen teilweise stark von den Symmetrien ab.

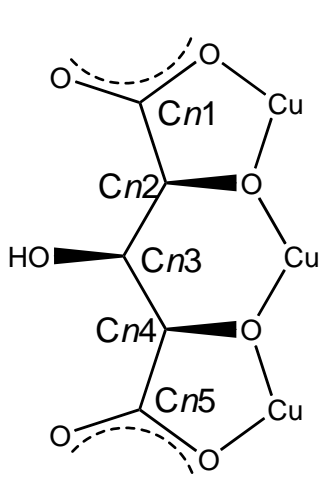
Zentralatom	basale Atome	apikale Atome	τ	TPB \rightarrow QP/%
Cu1	N8, N6, N7	O111, N5	0,89	8
Cu2	N4, N3, N2	O212, N1	0,85	13
Cu3	N11, N12, N10	O200, N9	0,83	12
Cu4 ^a	O211, O111, O12, O22	O301	0,03	93
Cu5	O301, O12, O14, O43	O451	0,09	80
Cu6	O22, O44, O42, O24	O222	0,07	91
Cu7 ^b	O251, O24, O32, O311	O95	0,01	68
Cu8	O42, O43, O34, O32	O411	0,10	86
Cu9	O14, O151, O351, O34	O125	0,04	90

^a Cu4 besitzt noch einen Kontakt zu einem sechsten Liganden nämlich O116 im Abstand von 277,5(13) pm. ^b Cu7 besitzt noch einen Kontakt zu einem weiteren Liganden nämlich O303 im Abstand von 301,3(8) pm.

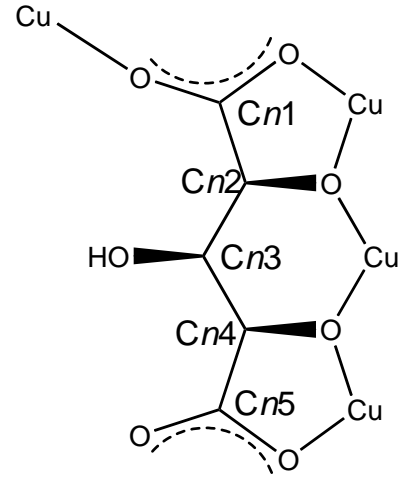
Xylaratmoleküle vor, welche den Cu-O-Cluster aufbauen. Drei davon liegen vierfach deprotoniert vor (Xylarate 1, 2 und 3).¹ Die Xylarate 1 und 2 koordinieren dabei jeweils vier Kupferatome. Zwei werden über Chelatfünfringe, welche von beiden Carboxylatgruppen und deren benachbarten α -Alkoxygruppen gebildet und eines über einen Chelatsechsring über beide α -Alkoxygruppen koordiniert. Die Sauerstoffatome *On*2 und *On*4 koordinieren also μ_2 -verbrückend, wohingegen die Carboxylatsauerstoffatome *On*11 und *On*51 endständig koordinieren. Eine der Carboxylatgruppen koordiniert jeweils über *On*11 an ein weiteres Kupferatom, welches einen Stickstoffliganden trägt. Xylarat 3 ist ebenfalls vierfach deprotoniert und koordiniert auf dieselbe Art wie die Xylarate 1 und 2 an drei Kupferatome über O311, O32, O34 und O351. Hier bleibt ebenfalls *On*4 protoniert. Im Gegensatz zu den anderen beiden Xylaraten

¹Die Art der Darstellung und Benennung der Xylarate erfolgt in Anlehnung an *Kramer* [69].

vierfach deprotonierte Xylaratoliganden:

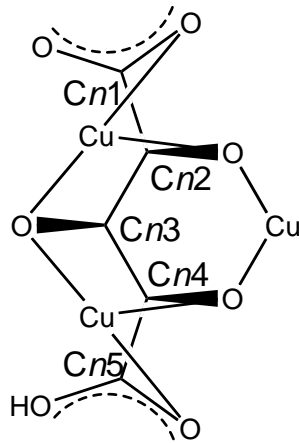


Xylaratoligand: $n = 3$



Xylaratoligand: $n = 1, 2$

fünffach deprotonierter Xylaratoligand:



Xylaratoligand: $n = 4$

Abbildung 2.22: Darstellung der unterschiedlichen Koordinationsmuster der Xylarato-Liganden in 9.

2 Ergebnisse

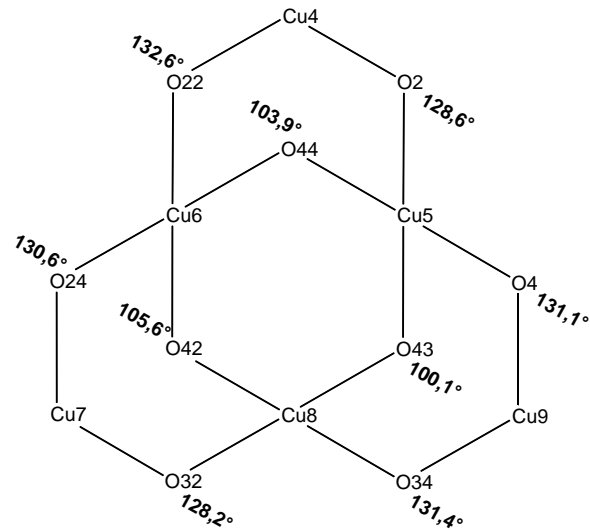
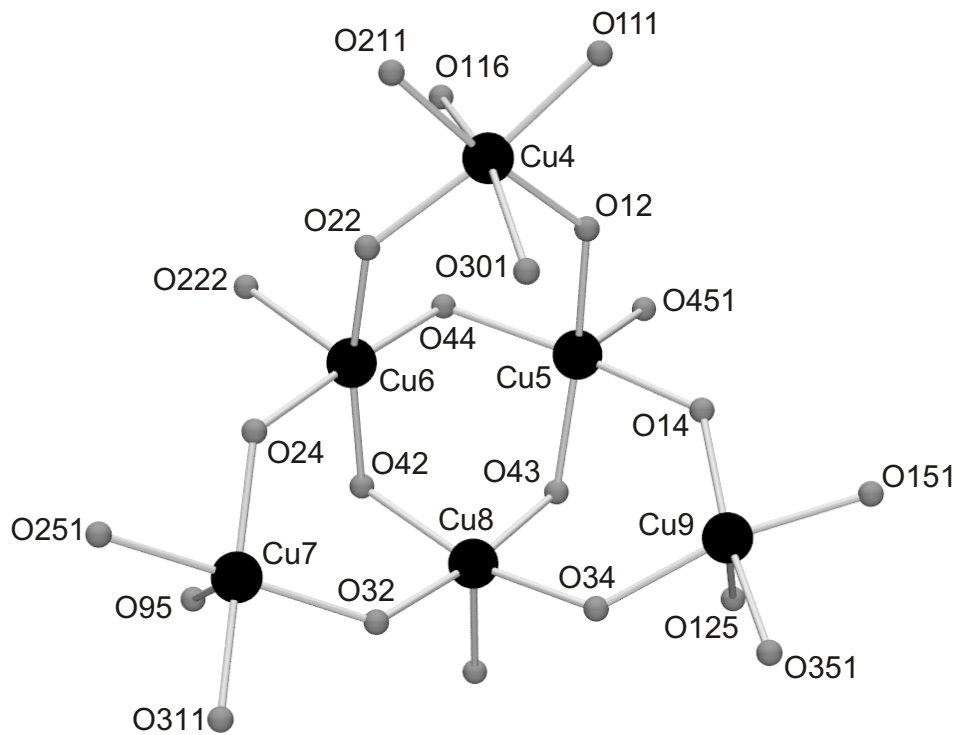


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung des Kupfer-Sauerstoff-Clusters in 9.

Für die Benennung der Sauerstoffatome siehe Abb. 2.21 auf Seite 38. Im unteren Teil sind die Bindungswinkel der μ -verbrückenden Sauerstoffatome in den Cu-O-Sechsringen angegeben.

ist jedoch kein weiteres Kupfer über eine Carboxylatgruppe koordiniert. Die jeweils protonierten Alkoxidosauerstoffatome O_{n4} fungieren als Donoren einer Wasserstoffbrückenbindung zu den drei Sauerstoffatomen eines sich über dem Cluster befindenden Nitratmoleküls. Das vierte Xylarat ist fünffach deprotoniert und koordiniert an drei Kupferatome. Dabei bilden sich vier Chelatfünfringe und zwei Chelatsechsringe aus. Das Koordinationsmuster ist mit dem der anderen Xylaratoliganden vergleichbar. Die drei Kupferatome werden zunächst über die Carboxylatgruppen und deren benachbarte α -Alkoxygruppen koordiniert, zusätzlich bindet das hier deprotonierte O_{43} an die beiden äußeren Kupferatome Cu_5 und Cu_8 . Dadurch bilden sich zwei weitere Chelatfünfringe. Alle Alkoxidosauerstoffatome dieses Xylarats koordinieren also μ_2 -verbrückend. Die Carboxylatsauerstoffatome koordinieren in apikaler Position endständig an Cu_5 und Cu_8 . Die Ligandensphäre von Cu_6 wird durch einen Kristallwasserliganden in apikaler Position komplettiert. Abbildung 2.23 auf der vorherigen Seite zeigt den aus vier Cu-O-Sechsringen bestehenden Cu-O-Cluster. Die inneren Kupferatome Cu_5 , Cu_6 und Cu_8 sind dabei Bestandteil aller Sechsringe. Cu_4 , Cu_7 und Cu_9 sind Mitglied jeweils eines Sechsrings. Während die äußeren Ringe in einer Art Wannenkongformation vorliegen, nimmt der zentrale Ring Sesselkongformation ein. Im unteren Teil der Abbildung ist zu erkennen, dass die Kongformation der äußeren Ringe durch eine Aufweitung des Bindungswinkels von ungefähr 105° auf etwa 130° an jeweils einem Sauerstoffatom zustande kommt. Die Bindungswinkel an den zentralen Sauerstoffatomen betragen zwischen $100,1^\circ$ und $105,6^\circ$.

2.4 Untersuchung der Koordination von deprotonierten Kohlenhydraten an Palladium(II)

Palladium(II)-Reagenzien bieten einige Vorteile gegenüber Kupfer(II)-Verbindungen. Zunächst ist nicht mit einer Erhöhung der Koordinationszahl zu rechnen, da Palladium(II) streng quadratisch-planar koordiniert wird. Desweiteren können diese Verbindungen aufgrund des Diamagnetismus von quadratisch-planar koordinierten d^8 -Metallen NMR-spektroskopisch untersucht werden. Aus den Arbeiten von *Kunte* [49] und *Arendt* [71] geht hervor, dass Lösungen mit Palladium(II) und reduzierenden Zuckern bei 4°C auch über einen längeren Zeitraum beständig sind.

In diesem Abschnitt soll einerseits untersucht werden, ob auch Aldehyd- und Ketonhydrate wie Glykolaldehyd, Glycerinaldehyd oder offenkettige Monosaccharide gegenüber Palladium(II) stabil sind und andererseits ob Palladium(II) dabei von den freien Carbonylfunktionen oder deren Hydraten koordiniert wird. Hierbei werden auch die Tetrosen D-Erythrose und D-Threose untersucht. D-Erythrose wird für diesen Zweck synthetisiert und charakterisiert. Wässrige 0,5 M Lösungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ besitzen einen pH-Wert von etwa 13. Bei Erniedrigung des pH-Werts, beziehungsweise bei Zugabe eines halben Äquivalents Protonen bezogen auf Palla-

dium(II), liegen nicht mehr die monomeren Dihydroxidospezies in Lösung vor. Es bilden sich vielmehr dimere, μ -hydroxidoverbrückte Spezies (siehe Abbildung 2.24). [80] Kunte [49] hat bereits die Umsetzung von Kohlenhydraten mit zweikernigen,

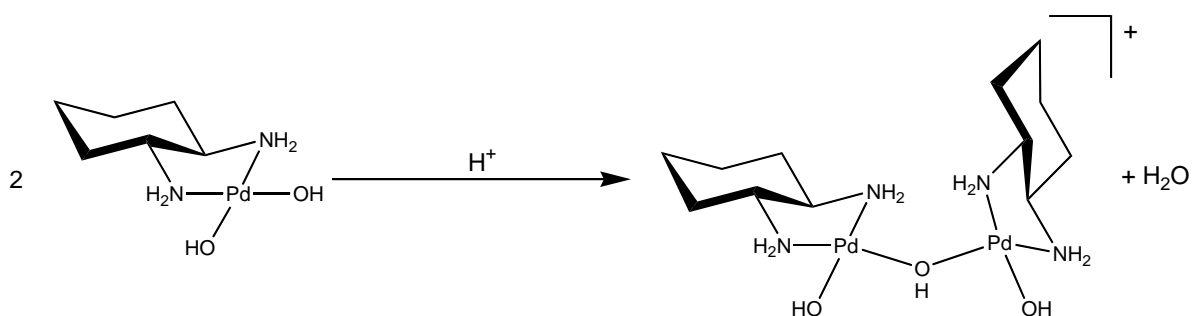


Abbildung 2.24: Die Dimerisierung von $[Pd(R,R\text{-chxn})(OH)_2]$ bei Säurezugabe.

Bei Erniedrigung des pH-Werts entstehen μ -hydroxidoverbrückte Dimere, welche an Triolfunktionen koordinieren können. [80]

μ -hydroxidoverbrückten Palladiumkomplexen beschrieben. Aus diesem Grund soll untersucht werden, ob sich durch pH-Wertveränderung ähnliche Koordinationsmuster auch mit ursprünglich einkernigen Palladiumkomplexen erzielen lassen. Dabei koordiniert eine Triol-Einheit zwei Palladiumzentren, wobei die mittlere der drei Hydroxygruppen als μ -Oxidobrücke fungiert. Diese Art der Koordination macht sich vor allem durch einen doppelten CIS von etwa 25 ppm desjenigen Kohlenstoffatoms, welches an das verbrückende Sauerstoffatom gebunden ist, bemerkbar.

Im Weiteren wird ein Vergleich angestellt, ob Pd-en eher zur Dimerisierung neigt und von Triolaten koordiniert wird als $[Pd(R,R\text{-chxn})(OH)_2]$.

2.4.1 Die Umsetzung von $[Pd(R,R\text{-chxn})(OH)_2]$ mit Glykolaldehyd

Glykolaldehyd ist der einfachste Hydroxyaldehyd. Kristallin liegt er als Dimer vor. In wässriger Lösung existieren zahlreiche isomere Spezies. Mit einem Anteil von etwa 70 % stellt das Hydrat die Hauptspezies in Lösung dar. Daneben liegen freier Aldehyd, verschiedene (Halb-)Acetale und Endiol-Formen vor (siehe Abbildung 2.25 auf der nächsten Seite). Lösungen von Glykolaldehyd wirken stark reduzierend. Glykolaldehyd wird in Lösung bereits durch die Anwesenheit von Luftsauerstoff zu Glykolsäure oxidiert. Bei den Umsetzungen mit Palladiumreagenzien bilden sich bereits nach kurzer Zeit Palladiumspiegel. Es ist dennoch möglich die Umsetzungen mittels NMR-Spektroskopie zu verfolgen. Setzt man ein Äquivalent Glykolaldehyd mit zwei Äquivalenten $[Pd(R,R\text{-chxn})(OH)_2]$ in wässriger Lösung um, resultiert eine dunkelbraun gefärbte Reaktionslösung. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 2.27 auf Seite 45) dieser Reaktion zeigt lediglich zwei Signale. Beide Signale lassen sich mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie zuordnen. Das Signal bei 98.99 ppm stellt das C1-Kohlenstoffatom des monomeren Hydrats dar. Das zugehörige Was-

2 Ergebnisse

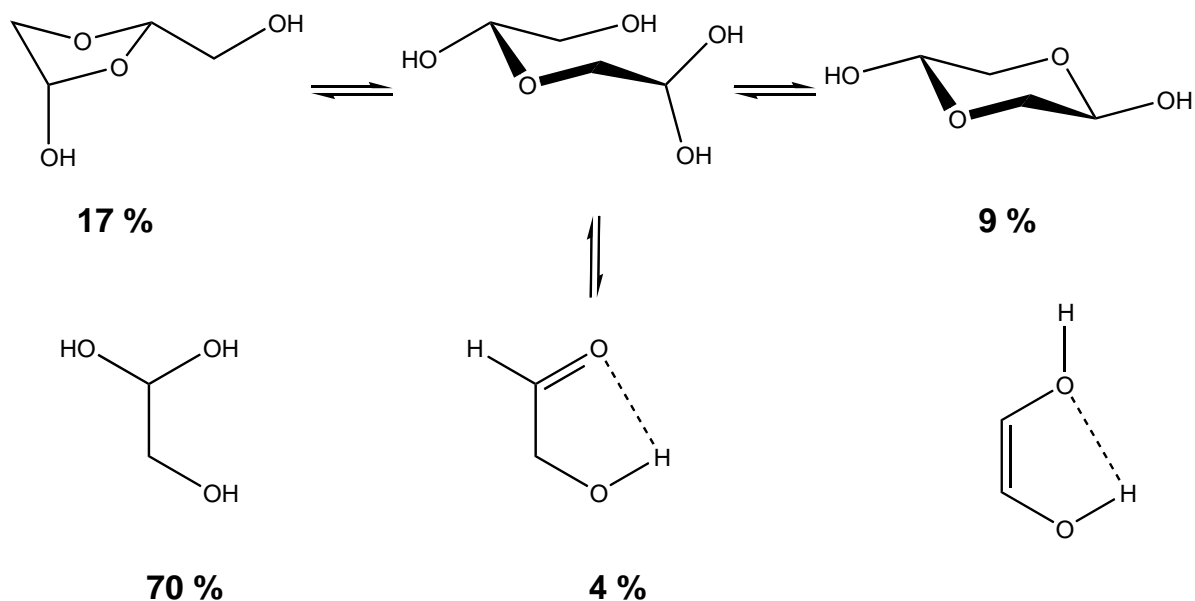


Abbildung 2.25: Schematische Darstellung der Isomere von freiem Glykolaldehyd.

Die Hauptspezies in Lösung ist mit 70 % das hydratisierte Monomer. Die Abbildung erfolgt in Anlehnung an *Yaylayan et al.* [81]

serstoffatom zeigt im ^1H -NMR-Spektrum bei 4.54 ppm ein breites Signal. Für das H1-Wasserstoffatom ist ein Dublett von Dubletts zu erwarten, da es mit zwei diastereotopen, nicht-äquivalenten Wasserstoffatomen an C2 koppelt. Zu erkennen ist lediglich ein stark verbreitertes Signal ohne Aufspaltung. Bei 74.69 ppm ist das C2-Kohlenstoffatom des monomeren, hydratisierten Glykolaldehyds zu erkennen. Beide an das C2-Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome sind im ^1H -NMR-Spektrum als ein stark verbreitertes Signal bei 2.92 ppm zu erkennen. Auch hier wären Dubletts von Dubletts zu erwarten. Der Vergleich mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum des frei-

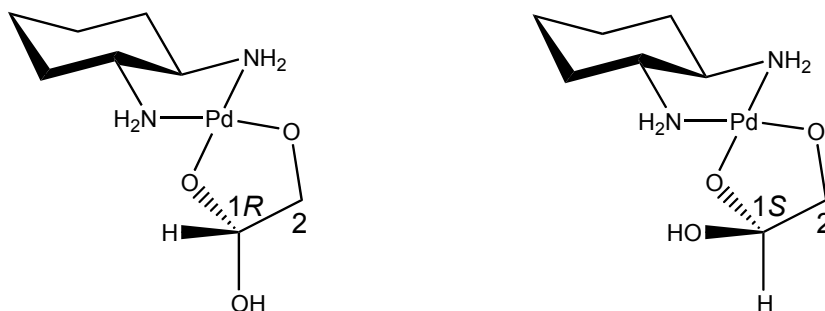


Abbildung 2.26: Schematische Darstellung der Isomere von komplexiertem Glykolaldehyd.

Im linken Teil der Abbildung ist das *R*-konfigurierte Isomer zu sehen, im rechten Teil das *S*-konfigurierte. Beide Diastereomere sind in den NMR-Spektren nicht zu unterscheiden.

en Glykolaldehyds zeigt, dass beide Signale gegenüber dem monomeren unkomplexierten Hydrat verschoben sind. C1 erfährt dabei einen CIS von 9.21 ppm, C2 einen

2 Ergebnisse

von 10.12 ppm. Demnach ist davon auszugehen, dass $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ lediglich über eine Hydroxygruppe des Hydrats und deren *vicinale* Alkoholfunktion koordiniert wird.

Ein weiteres Signal bei 179.82 ppm deutet auf eine Carboxylatfunktion und somit auf die beginnende Zersetzung des Glykolaldehyds hin. Wie in Abbildung 2.26 auf der vorherigen Seite zu erkennen ist, sollten eigentlich zwei verschiedene Diastereomere bei der Komplexierung entstehen. Diese unterscheiden sich jedoch anscheinend so wenig, dass sie sich in den NMR-Spektren lediglich durch verbreiterte Signale bemerkbar machen.

Setzt man, wie bereits beschrieben, diesen Reaktionslösungen ein Äquivalent (bezogen auf Glykolaldehyd) Protonen in Form von 2M Salpetersäure zu, ergibt sich ein pH-Wert von 12. Dadurch soll die Koordination über Triolfunktionen begünstigt werden. Das ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum dieser Lösung ist mit dem vorherigen nahezu identisch. Es sind keine neuen Signale im Bereich des Glykolaldehyds hinzugekommen. Ebenfalls läßt sich immer noch Zersetzung beobachten. Lediglich im Bereich der Hilfsligandensignale sind neue entstanden, was auf die partielle Dimerisierung des Palladium(II)-Edukts hinweist. Erst bei der Umsetzung von einem Äquivalent Gly-

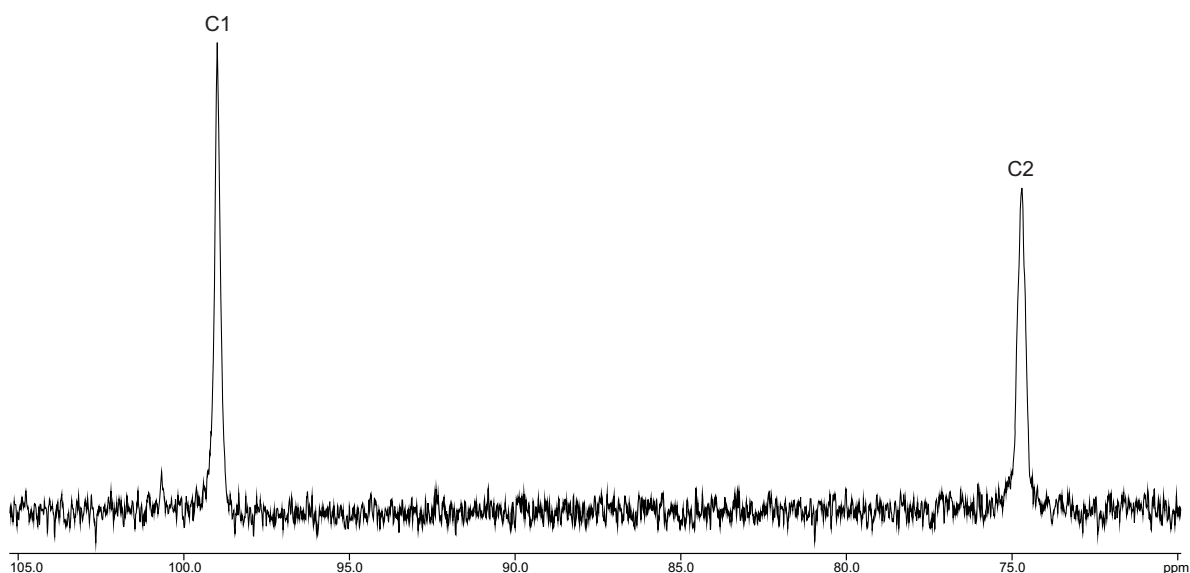


Abbildung 2.27: ^{13}C -NMR-Spektrum der 2:1-Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Glykolaldehyd.

kolaldehyd mit einem Äquivalent $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ sind neue Signale im Spektrum zu erkennen. Der pH-Wert dieser Lösung ist mit einem Wert von 11 noch niedriger als der vorherige nach Säurezugabe. Die bereits aus den vorherigen Spektren bekannte Spezies stellt immer noch den Hauptanteil in Lösung. Einige der neuen Signale sind nicht einwandfrei zuzuordnen. Eine neue Spezies jedoch zeigt Kohlenstoffresonanzen bei 112.60 ppm und 88.37 ppm und Wasserstoffsignale bei 4.85 ppm

und 3.45 ppm. Die Kohlenstoffe erfahren somit mit 22.82 ppm und 23.80 den doppelten CIS des einfach komplexierten Hydrats. Denkbar wäre also ein Komplex, in

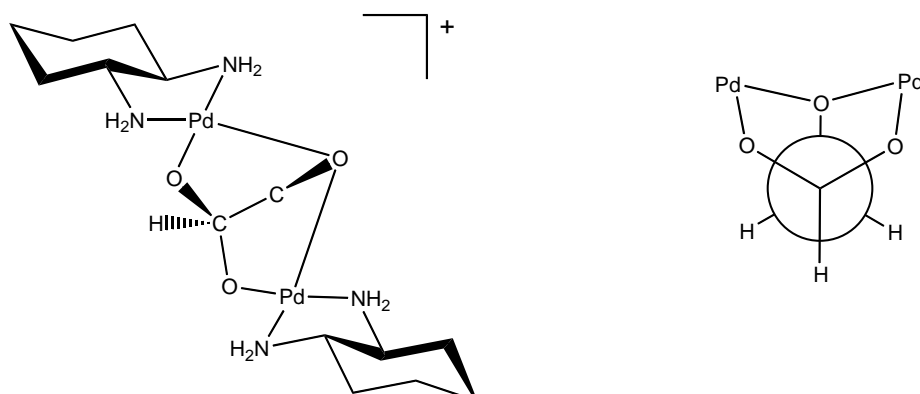


Abbildung 2.28: Schematische Darstellung von zweifach metalliertem Glykolaldehyd.

dem das an C2 gebundene Sauerstoffatom zwei Palladiumzentren verbrückend koordiniert und beide Hydratsauerstoffatome an C1 jeweils ein Palladiumatom koordinieren. Wie in Abbildung 2.28 dargestellt, kann nur ein Isomer vorliegen. Ein Unterscheidung der Konfiguration an C1 ist hier nicht möglich. Es ist allerdings unklar, ob sich auch ein doppelter CIS bei gleichzeitiger Koordination von geminalen Hydroxigruppen einstellt.

2.4.2 Die Umsetzung von $[Pd(R,R\text{-chxn})(OH)_2]$ mit Glyoxal

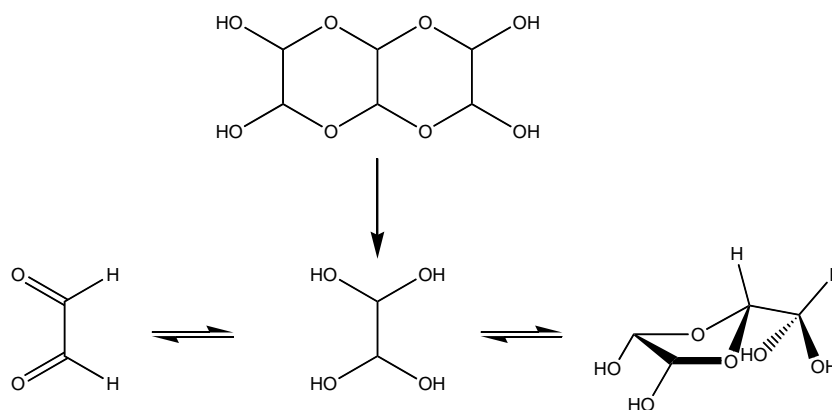


Abbildung 2.29: Schematische Darstellung der Isomere von Glyoxal.

Das kristalline Trimer geht beim Lösen in Wasser in mehrere isomere Formen über, wobei die Hauptspezies das zweifach hydratisierte Monomer darstellt.

Um die Hypothese zu überprüfen, ob ein doppelter CIS auch bei zweifach koordinierten Hydratkohlenstoffatomen zu erwarten ist, wird Glyoxal mit zwei Äquivalenten $[Pd(R,R\text{-chxn})(OH)_2]$ umgesetzt. Glyoxal ist der einfachste Dialdehyd. Das

2 Ergebnisse

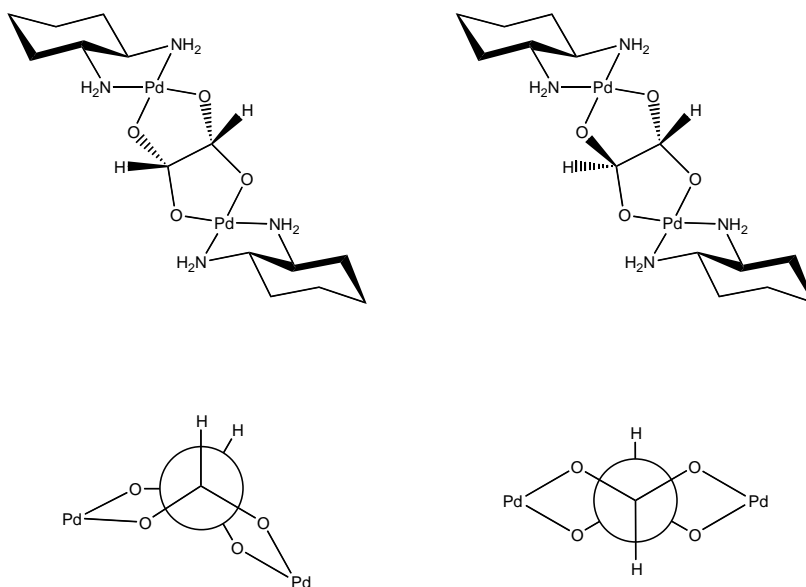


Abbildung 2.30: Schematische Darstellung der Isomere von dimetalliertem Glyoxal.

kristalline hydratisierte Trimer ist nur schwer in Wasser löslich. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur geht es jedoch in Lösung und liegt dort in Form mehrerer Isomere mit monomerem Dihydrat als Hauptspezies vor. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von freiem Glyoxal ist das Signal der Hydratkohlenstoffe bei 90.55 ppm zu erkennen. Wie Abbildung 2.29 auf der vorherigen Seite erkennen lässt, sind nahezu alle Spezies aufgrund ihrer Diolfunktionen geeignete Chelatreaenzien um Palladium zu koordinieren. Tatsächlich sieht man aber bei der Umsetzung von einem Äquivalent Glyoxal mit zwei Äquivalenten $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ lediglich eine Spezies im ^{13}C -NMR-Spektrum, welche ein Signal bei 109.25 ppm aufweist (siehe Abbildung 2.31 auf der nächsten Seite). Im ^1H -NMR-Spektrum findet sich ebenfalls nur ein Signal bei 4.17 ppm. Da jeweils nur ein Signal zu erkennen ist, muß es sich um das metallierte, monomere Hydrat handeln, wobei der CIS des Kohlenstoffsignals von 18.70 ppm darauf hindeutet, dass der zweifach metallierte Komplex vorliegt. Darüberhinaus deuten auch eine 1:1-Umsetzung und eine Umsetzung unter stöchiometrischer HNO_3 -Zugabe auf die Entstehung einer zweifach metallierten Spezies hin. Sowohl bei der 1:1-Umsetzung als auch der Umsetzung mit Säure entsteht dieselbe Spezies mit einem Signal bei 109.25 ppm, daneben liegt aber freies unkomplexiertes Glyoxalhydrat vor.

Bei diesen Komplexen sind wieder verschiedene Stereoisomere zu erwarten. Entweder sind beide Hydratfunktionen gleich (also R,R und S,S) oder entgegengesetzt (R,S oder S,R) konfiguriert. Da nur ein Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen ist, wird eines bevorzugt gebildet. Die gleich konfigurierten Zentren würden, wie in Abbildung 2.30 dargestellt, zu einem Torsionswinkel von 60° zwischen den OH-Gruppen führen, was eine für Palladium nicht erreichbare Koordinationsgeometrie

2 Ergebnisse

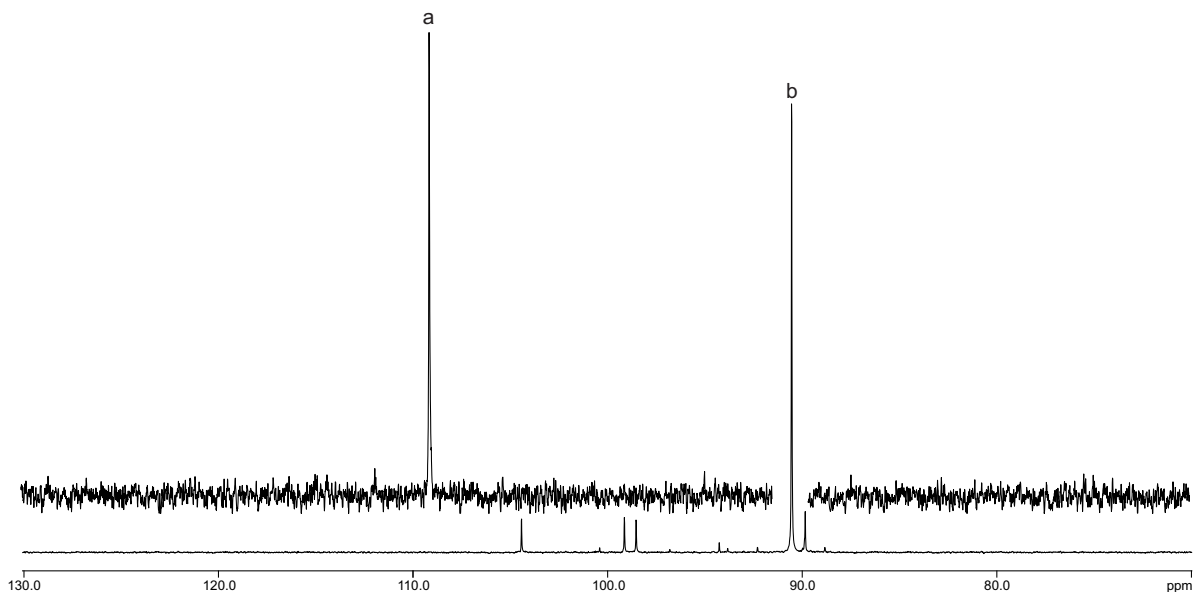


Abbildung 2.31: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Glyoxal. a) 2 $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$: 1 Glyoxal; b) freies Glyoxal.

darstellt. Deshalb muß davon ausgegangen werden, dass lediglich das Isomer mit unterschiedlich konfigurierten Kohlenstoffatomen entstanden ist.

2.4.3 Die Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Glyoxalsäure und Oxalsäure

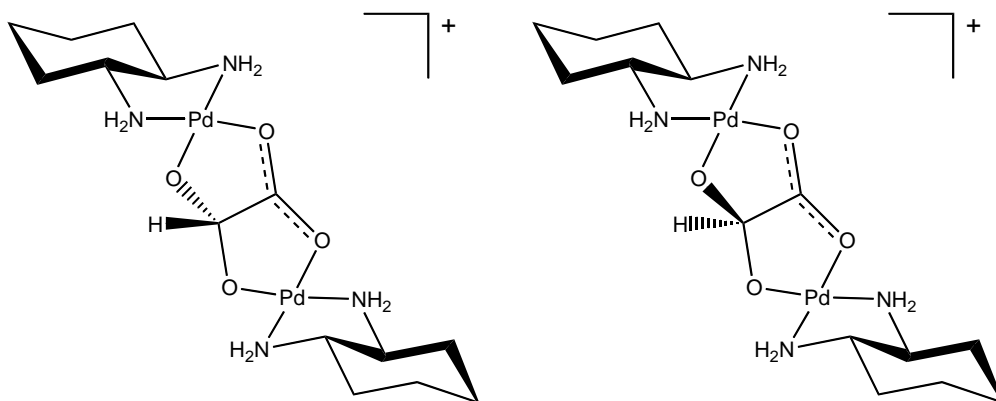


Abbildung 2.32: Komplexierte Glyoxalsäure.
Möglicher zweifach metallierter Komplex von Glyoxalsäure.

Glyoxalsäure unterscheidet sich von Glyoxal durch eine Carboxylatfunktion an einem der beiden Kohlenstoffatome und stellt damit die Zwischenstufe zwischen Glyoxal und Oxalsäure dar. Neben Chloralhydrat, Mesoxalsäure und Ninhydrin ist

2 Ergebnisse

Glyoxalsäure eines der wenigen Beispiele eines stabilen Carbonyl-Hydrats. Aufgrund des $-I$ und $-M$ -Effekts der Carboxylatfunktion liegt Glyoxalsäure nie als freier Aldehyd, sondern vielmehr als Hydrat vor und lässt sich in dieser Form auch kristallin erhalten. Glyoxalsäure sollte, wie in Abbildung 2.32 auf der vorherigen Seite dargestellt, ähnlich wie Glyoxal in der Lage sein, zwei Palladiumzentren zu koordinieren. In einem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist lediglich ein Signal bei 173.27 ppm zu erkennen. Es muß also davon ausgegangen werden, dass das Hydrat sofort zur Carboxylfunktion oxidiert wurde und hier komplexierte Oxalsäure vorliegt. Oxalsäure ist die einfachste Dicarbonsäure. In der Natur kommt sie in verschie-

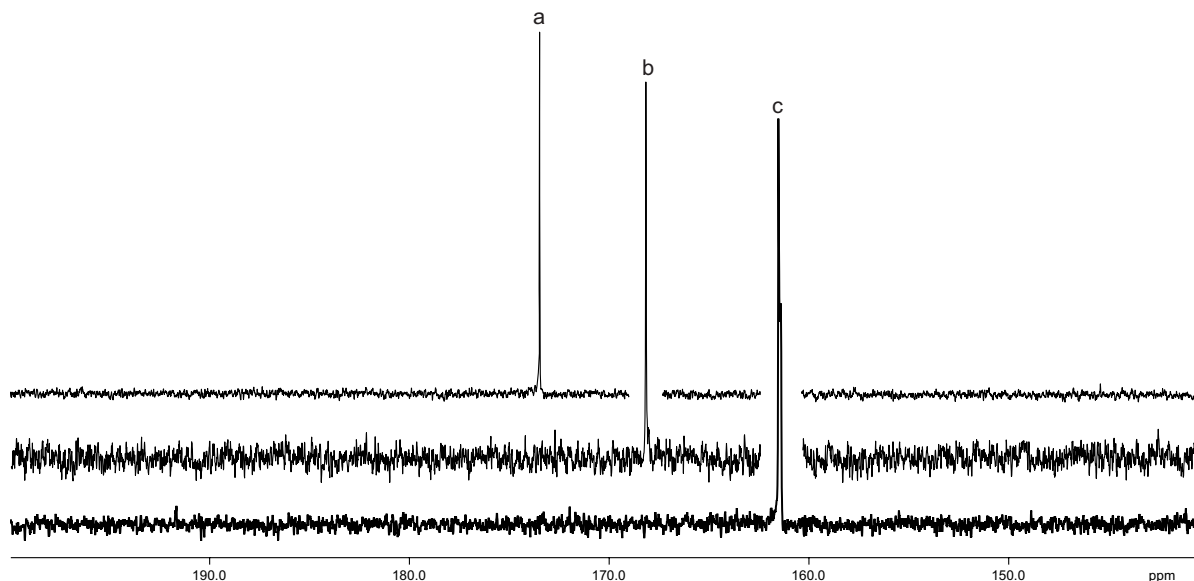


Abbildung 2.33: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Oxalsäure. a) 2 $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$: 1 Oxalsäure; b) 1 $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$: 1 Oxalsäure; c) freie Oxalsäure.

denen Pflanzen wie zum Beispiel Sauerampfer vor. Es gibt zahlreiche durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Metallkomplexe, in denen Oxalsäure ein [82, 83] oder zwei Metallzentren koordiniert [84, 85]. Von Palladium(II) sind bisher nur ein-kernige Komplexe bekannt. [86–88] Bei der Umsetzung mit $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ sind mehrere Koordinationsmöglichkeiten denkbar. Zunächst kann Oxalsäure wie in Abbildung 2.34 auf der nächsten Seite gezeigt ein Metallzentrum koordinieren. Bei der Umsetzung von Oxalsäure mit einem Äquivalent $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ fallen nach wenigen Minuten gelbliche Kristalle aus, bis nahezu die gesamte Lösung erstarrt. Die Kristalle sind aufgrund ihrer schlechten Qualität nicht für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet.

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle (siehe Abbildung 2.33) zeigt ein Signal der Carboxylatkohlenstoffe bei 168.1 ppm. Die Reaktionslösung dieser Umsetzung bleibt klar, und auch nach mehreren Tagen scheidet sich kein Palladiumspiegel ab. Die Carboxylatkohlenstoffe der freien Oxalsäure erscheinen in einem ^{13}C -NMR-Spektrum in D_2O bei 161.44 ppm. Sie erfahren somit einen CIS von 6.72 ppm.

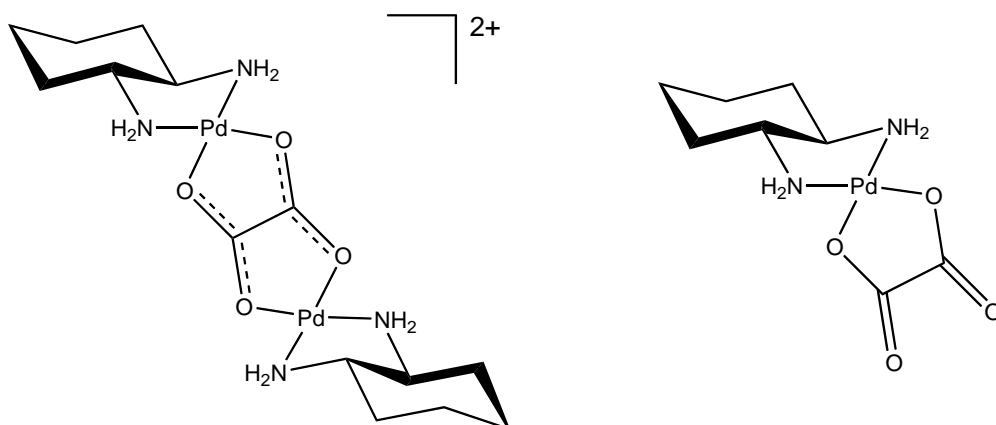


Abbildung 2.34: Komplezierte Oxalsäure.

Der links abgebildete zweifach metallierte Komplex ist kationisch, wohingegen die rechts abgebildete, einfach metallierte Oxalsäure ein Neutralkomplex ist.

Bei einer Umsetzung mit zwei Äquivalenten $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ erhält man eine klare, über einen langen Zeitraum stabile Lösung. Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Lösung unterscheidet sich jedoch von der vorherigen Umsetzung. Das Signal der Carboxylatkohlenstoffe erscheint jetzt noch weiter tieffeldverschoben bei 173.27 ppm. Sie erfahren mit 11.83 ppm nahezu den doppelten CIS gegenüber der 1:1-Umsetzung.

2.4.4 Die Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-(+)-Glyceraldehyd

Von D-(+)-Glyceraldehyd leiten sich die Monosaccharide der D-Reihe ab. In Lösung liegt er in Form des monomeren hydratisierten Aldehyds und zahlreichen weiteren dimeren und oligomeren Acetalen und Halbacetalen vor. Lösungen von D-(+)-Glyceraldehyd wirken ebenfalls stark reduzierend. Setzt man $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$

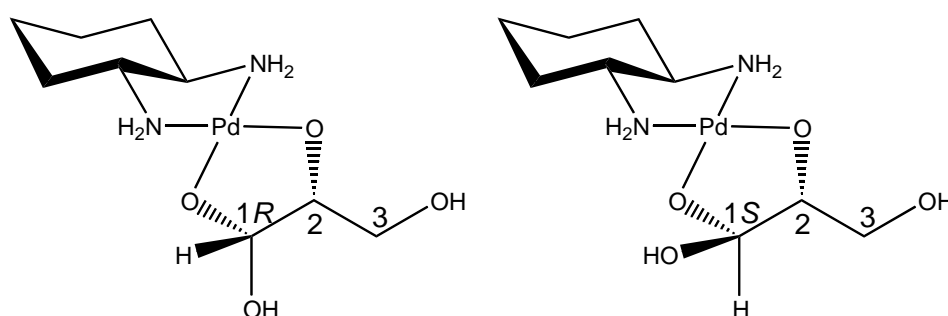


Abbildung 2.35: Schematische Darstellung der Isomere von $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{D-Gldh}/1,2\text{H}_{-2})]$.

Im linken Teil der Abbildung ist das 1R-konfigurierte Isomer zu sehen, welches mit **10a** bezeichnet wird. Im rechten Teil das 1S-konfigurierte Isomer, welches nachfolgend als **10b** bezeichnet wird.

mit D-(+)-Glyceraldehyd im Verhältnis 1:1 in Wasser um, existieren bei $\text{pH} = 11,5$

2 Ergebnisse

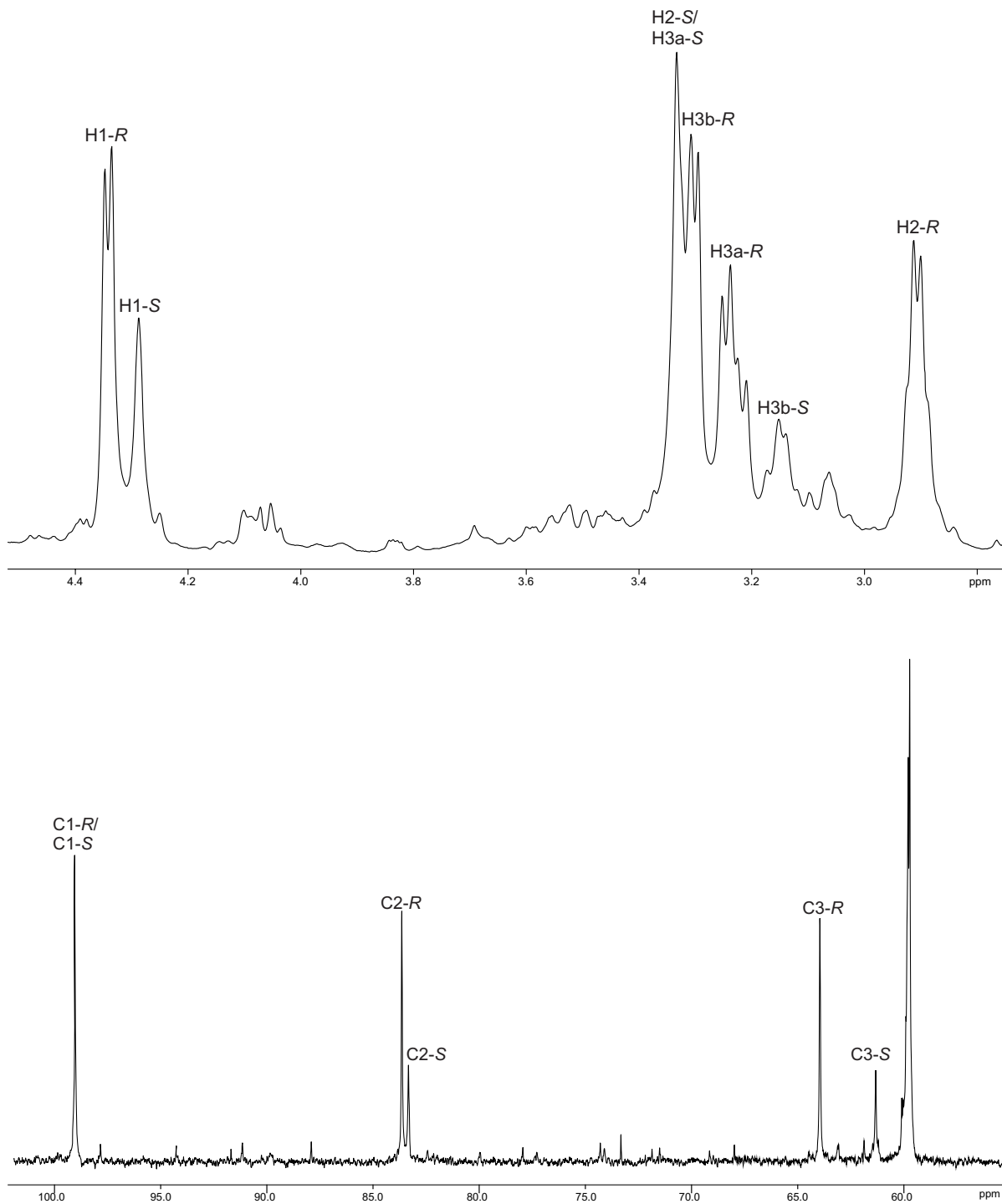


Abbildung 2.36: $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{D-Gldh1,2H}_2)]$.

nur noch zwei Spezies, welche sich von dem hydratisierten Monomer des D-(+)-Glyceraldehyds ableiten. Über zweidimensionale NMR-Spektroskopie lassen sich die Signale beider Isomere vollständig zuordnen. Abbildung 2.36 auf der vorherigen Sei-

Tabelle 2.5: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Glyceraldehyd.

Die relativen Verschiebungen sind im Vergleich zum freien D-Glyceraldehyd als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffe binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3
$[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})((1\text{R})\text{-D-Gld1,2H}_{-2})]$ (10a)	δ	99.05	83.64	63.96
	$\Delta\delta$	9.48	9.80	2.23
$[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})((1\text{S})\text{-D-Gld1,2H}_{-2})]$ (10b)	δ	99.05	83.33	61.33
	$\Delta\delta$	9.48	9.49	-0.40
$[\text{Pd}_2(\text{R},\text{R}\text{-chxn})_2(\text{D-Gld}h1,2,3\text{H}_{-3})]$ (10c)	δ	95.61	94.76	67.77
	$\Delta\delta$	5.90	20.69	5.83

te zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung. Zu erkennen sind insgesamt fünf Signale, welche sich zwei Isomeren zuordnen lassen. Bei den Isomeren handelt es sich beidesmal um einen über O1 und O2 koordinierten D-(+)-Glyceraldehyd, wobei jedoch eine unterschiedliche Konfiguration an C1 vorliegt. Die Diastereomere sind diesmal im NMR-Spektrum unterscheidbar. Abbildung 2.35 auf Seite 50 verdeutlicht dies. Das Signal bei 99.05 ppm beinhaltet die Resonanzen der C1-Kohlenstoffatome beider Isomere. Die von ihrer Intensität vergleichbaren Signale bei 83.64 ppm und 63.96 ppm stellen C2 und C3 der Hauptspezies dar. Die schwächeren Signale bei 83.33 ppm und 61.33 ppm stammen von C2 und C3 des zweiten Isomers, welches die Minderspezies darstellt. Die Signale der Kohlenstoffatome, über deren Sauerstoffe Palladium koordiniert wird, erfahren gegenüber den Kohlenstoffsignalen des freien hydratisierten D-Glyceraldehyds einen CIS. Die genauen Werte sind in Tabelle 2.5 angegeben. Die Wasserstoffresonanzen der Hauptspezies liegen bei 4.35 ppm für H1, bei 2.91 ppm für H2 und bei 3.25 und 3.31 ppm für H3a und H3b. Durch Bestimmung der $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante kann die Konfiguration an C1 bestimmt werden. Die Kopplungskonstante für dieses Isomer beträgt 4,8 Hz, was für einen Diederwinkel zwischen H1/H2 von ca. 40° spricht. Dieser Winkel entspricht dem für das R-konfigurierte Anomer (**10a**) zu erwartenden Wert. Der Minderspezies können die Signale bei 4.29 ppm H1, bei 3.33 ppm H2 und bei 3.18 und 3.06 ppm H3a und H3b zugeordnet werden. Die Kopplungskonstante für H1 ($^3J_{1,2}$) beträgt weniger als 1 Hz, was einem Torsionswinkel von etwa 60° – 120° entspricht. Somit stammen diese Signale von dem an C1 S-konfigurierten Isomer (**10b**). Darüberhinaus lassen sich durch Integration des ^1H -NMR-Spektrums die prozentualen Anteile beider Isomere in Lösung bestimmen. Das 1R-konfigurierte Anomer liegt zu ca. 72 % in Lösung vor,

2 Ergebnisse

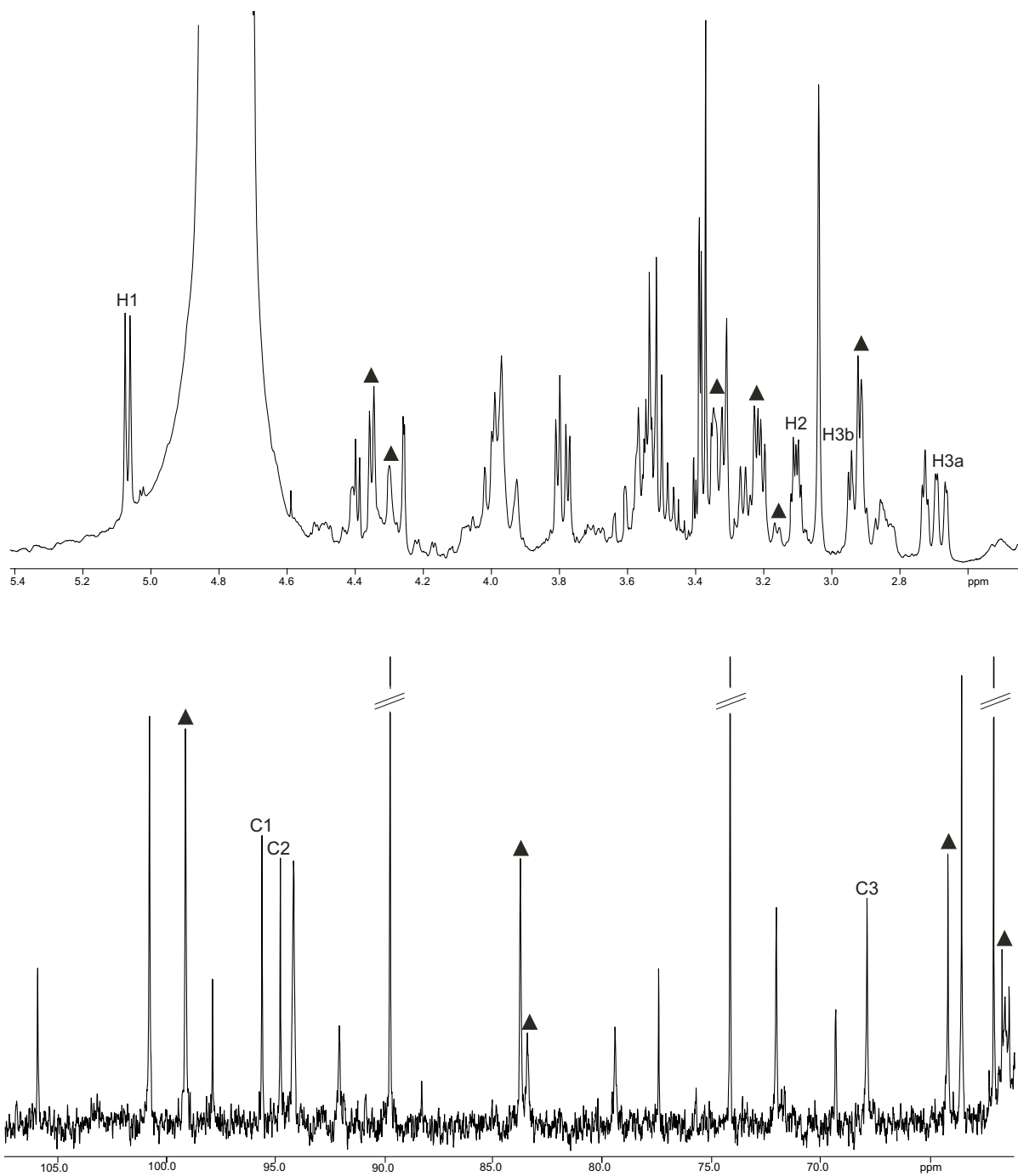


Abbildung 2.37: ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum der 2:1-Umsetzung von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Glyceraldehyd unter Zusatz von 1 Äquivalent HNO_3 .

Durchgestrichene Signale stammen von freiem Glyceraldehyd und sind nicht in voller Intensität dargestellt. Mit einem Dreieck markierte Signale gehören zu den beiden monometallierten Spezies, die nummerierten Signale zu der dimetallierten Spezies.

das 1S-Anomer zu ca. 28 %. Die Reaktionslösung ist bei 4 °C etwa acht Stunden stabil, bevor sich ein Palladiumspiegel abscheidet.

Setzt man nun D-Glyceraldehyd mit zwei Äquivalenten $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ und einem Äquivalent HNO_3 um, sollte, wie in der Einleitung zu diesem Abschnitt beschrieben, die Triolstruktur von D-Glyceraldehyd komplett metalliert werden können. Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Umsetzung ist in Abbildung 2.37 auf der vor-

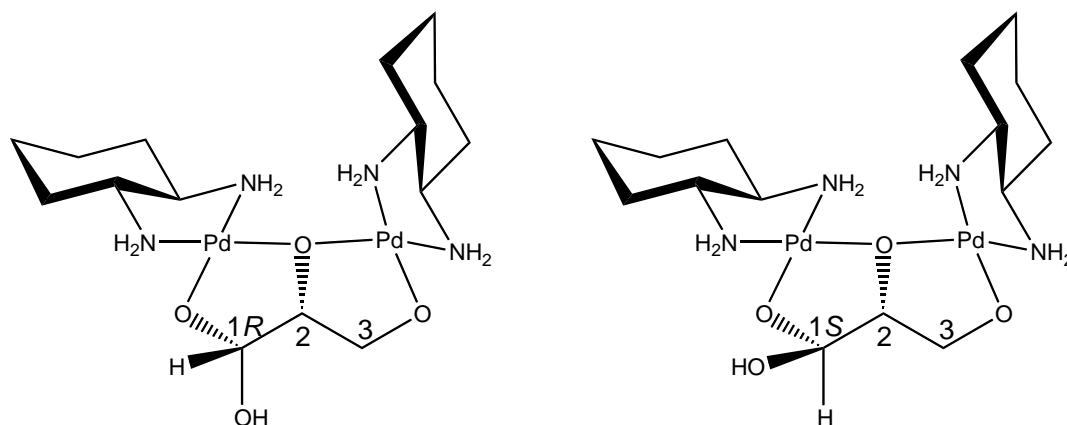


Abbildung 2.38: Schematische Darstellung der Isomere von $[\text{Pd}_2(\text{R,R-chxn})_2(\text{D-Gly1,2,3H-3})]$. Im linken Teil der Abbildung ist das 1R-konfigurierte Isomer zu sehen, im rechten Teil das 1S-konfigurierte.

herigen Seite zu sehen. Zunächst wird durch die Säurezugabe ein Großteil des D-Glyceraldehyds freigesetzt, welcher im Spektrum an den drei Signalen bei 89.71 ppm, 74.07 ppm und 61.94 ppm zu erkennen ist. Ebenfalls zu erkennen sind die beiden monometallierten Spezies der vorherigen Umsetzung. Beide liegen zueinander noch annähernd im selben Verhältnis vor.

Daneben sind weitere Signale hinzugekommen, welche nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können. Die gesuchte Spezies ist aber auch darunter. Das Signal bei 95.61 ppm kann C1 von $[\text{Pd}_2(\text{R,R-chxn})_2(\text{D-Gly1,2,3H-3})]$ (**10c**) zugeordnet werden. Bei 94.67 ppm ist das Signal für C2 und bei 67.77 ppm das Signal für C3 zu erkennen. Alle drei Signale sind gegenüber dem freien D-Glyceraldehyd verschoben. Der CIS von C1 und C3 liegt mit 5.90 ppm bzw. 5.83 ppm in derselben Größenordnung. Am stärksten verschoben ist - wie erwartet - C2 mit einem CIS von 20.69 ppm.

Die Wasserstoffresonanzen können über ein COSY-Spektrum zugeordnet werden. H1 zeigt ein Dublett bei 5.07 ppm. H2 wird durch drei Protonen zu einem Dublett von Dubletts bei 3.10 ppm aufgespalten. Die beiden Protonen H3a und H3b sind jeweils zu Dubletts von Dubletts aufgespalten und zeigen Resonanzen bei 2.69 und 2.94 ppm. Die 3J -Kopplungskonstante zwischen H1 und H2 beträgt 5,9 Hz. Da diese Kopplungskonstante bei einem Winkel von 31° oder 144° auftritt, kann nicht geklärt werden, ob es sich hier um das 1R- oder 1S-Isomer handelt, denn es ist lediglich eines der beiden im Spektrum zu finden.

2.4.5 Die Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Erythrose

Die Tetrose D-Erythrose stellt die korrespondierende Ketose zu D-Erythrose und D-Threose dar. Da das Carbonylkohlenstoffatom sich hier an zweiter Position befindet, ist es unmöglich durch Halbacetalbildung ringförmige Halbacetale zu erzeugen. Folglich liegt D-Erythrose in Lösung in offenkettiger Form vor. Aufgrund der gegenüber Aldehyden geringeren Elektrophilie von Ketocarbonylkohlenstoffatomen liegt das freie Keton und nicht das entsprechende Hydrat vor. Durch Umsetzung

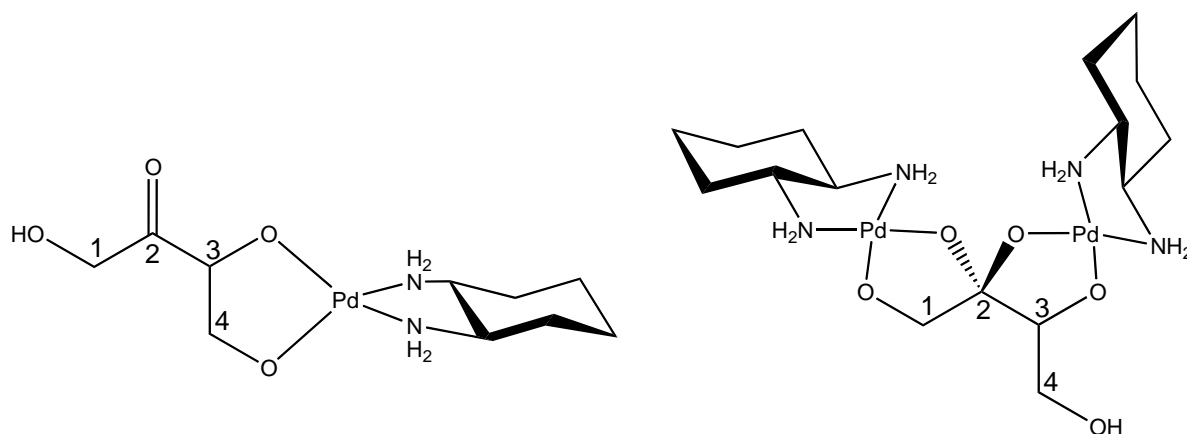


Abbildung 2.39: Schematische Darstellung der Isomere der Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Erythrose.

Entweder koordinieren die vicinalen Hydroxygruppen an C3 und C4 jeweils ein Palladiumatom oder es entstehen zwei Chelatfünfringe über O1,O2 und O2,O3.

mit $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ lassen sich dennoch Koordinationsverbindungen darstellen, in welchen das Hydrat an Palladium koordiniert. Zur Koordination (siehe Abbildung 2.39) stehen mehrere Positionen zur Verfügung. Zwei Palladiumzentren können über Chelatfünfringe von O1/O21 und O22/O3 koordiniert werden, wobei beide Hydroxyfunktionen an C2 jeweils ein Palladiumzentrum koordinieren. Diese Art der Koordination sollte sich durch einen großen CIS an C2 bemerkbar machen. Eine andere Möglichkeit wäre die Koordination über die Sauerstoffatome O3 und O4. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von zwei Äquivalenten $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit einem Äquivalent Erythrose, welches nach 30 Minuten aufgenommen wird, zeigt vier verschobene Signale (vgl. Abbildung 2.40 auf der nächsten Seite). Das Carbonylsignal bei 216.42 ppm ist noch vorhanden und leicht gegenüber dem Carbonylsignal der freien D-Erythrose verschoben. Die anderen drei Signale können folgendermaßen zugeordnet werden. Das Signal bei 85.54 ppm stammt von C3, das bei 73.33 ppm von C4 und das bei 66.62 ppm von C1. Einen CIS erfahren hier vor allem C3 und C4. C3 erfährt einen CIS von 10.01 ppm und C4 einen von 10.75 ppm. C1 ist nahezu unverschoben (siehe auch Tabelle 2.6 auf Seite 58). Es ist also davon auszugehen, dass lediglich die Hydroxygruppen an C3 und C4 koordinieren, wodurch ein Chelatfünfring entsteht. Auch die Resonanzen der Wasserstoffatome lassen sich

2 Ergebnisse

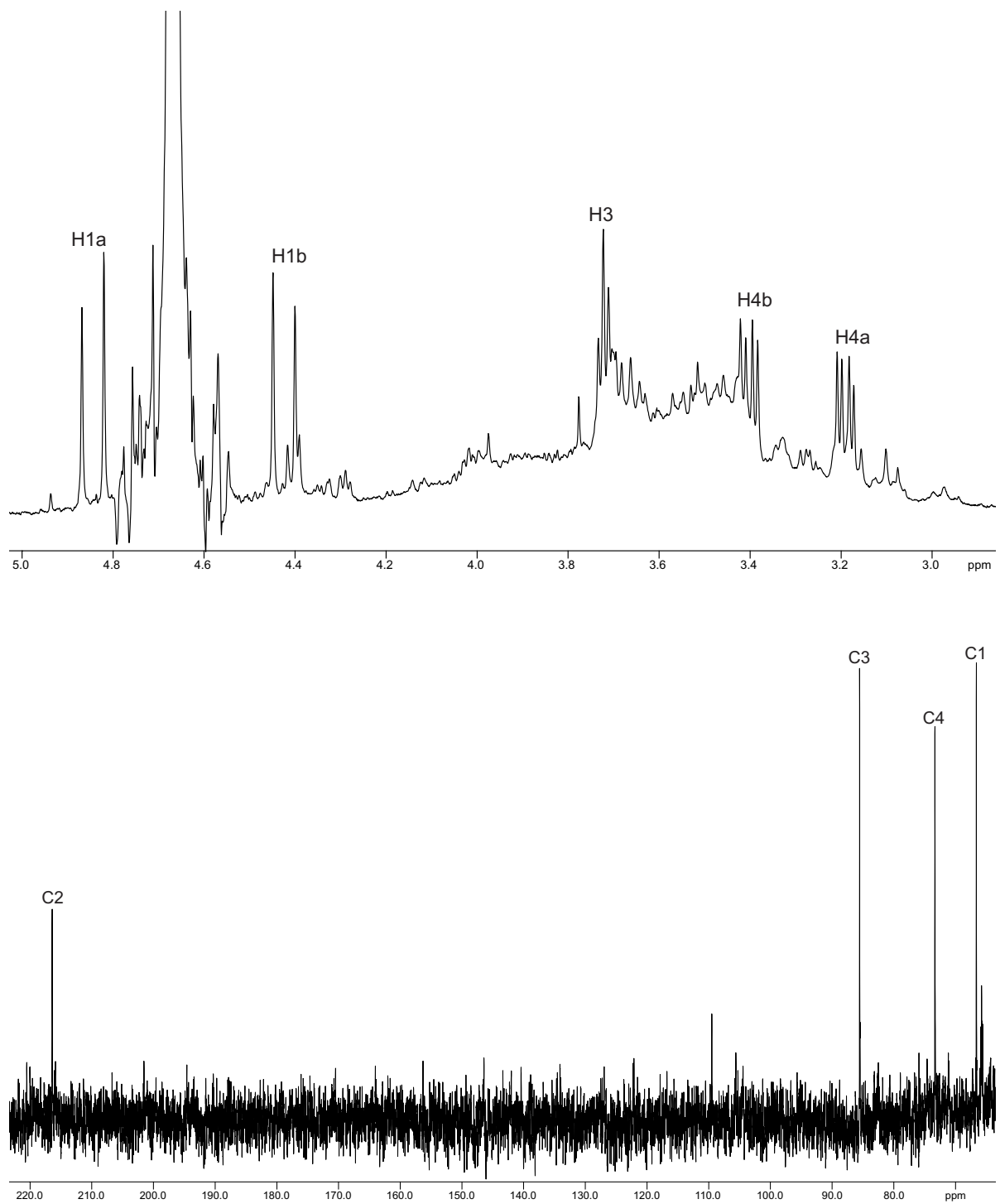


Abbildung 2.40: $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der 1:2-Umsetzung von D-Erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ nach einer halben Stunde Reaktionszeit. $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)]$ stellt in Lösung die Hauptspezies dar.

2 Ergebnisse

schlüssig zuordnen. Wie zu erwarten war, koppeln die Signale der Protonen an C3 und C4 miteinander und bilden jeweils Dubletts von Dubletts. Das Signal für H3 liegt bei 3.72 ppm und die Signale für H4a und H4b bei 3.21 und 3.40 ppm. Die Signale von H1a und H1b zeigen lediglich eine geminale Kopplung, welche mit $-19,3$ Hz äußerst groß ausfällt. Die Dubletts liegen bei 4.84 ppm und 4.42 ppm und zeigen keine Kopplung zu den anderen Protonen.

Nimmt man zu einem späteren Zeitpunkt ein ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Probe auf, sind neben den bereits bekannten Signalen vier neue zu erkennen. Zu einem noch späteren Zeitpunkt (etwa zwei Stunden), sind die anfänglichen Signale nahezu verschwunden und die neu hinzugekommenen Signale stellen die Hauptspezies im Lösungsgleichgewicht dar (siehe Abbildung 2.41). Diese lassen sich ebenfalls einer Koordinationsverbindung zuordnen. Andere neue Signale sind allerdings nicht schlüssig zu identifizieren. Das Carbonylsignal ist im Spektrum nicht mehr zu erkennen. Daraus kann man schließen, dass die gesamte D-Erythrose hydratisiert wurde. Der neuen Hauptspezies können die Signale bei 76.27 ppm für C1, bei 113.87 ppm für C2, bei 81.86 ppm für C3 und bei 63.64 ppm für C4 zugeordnet werden. Es ergibt sich

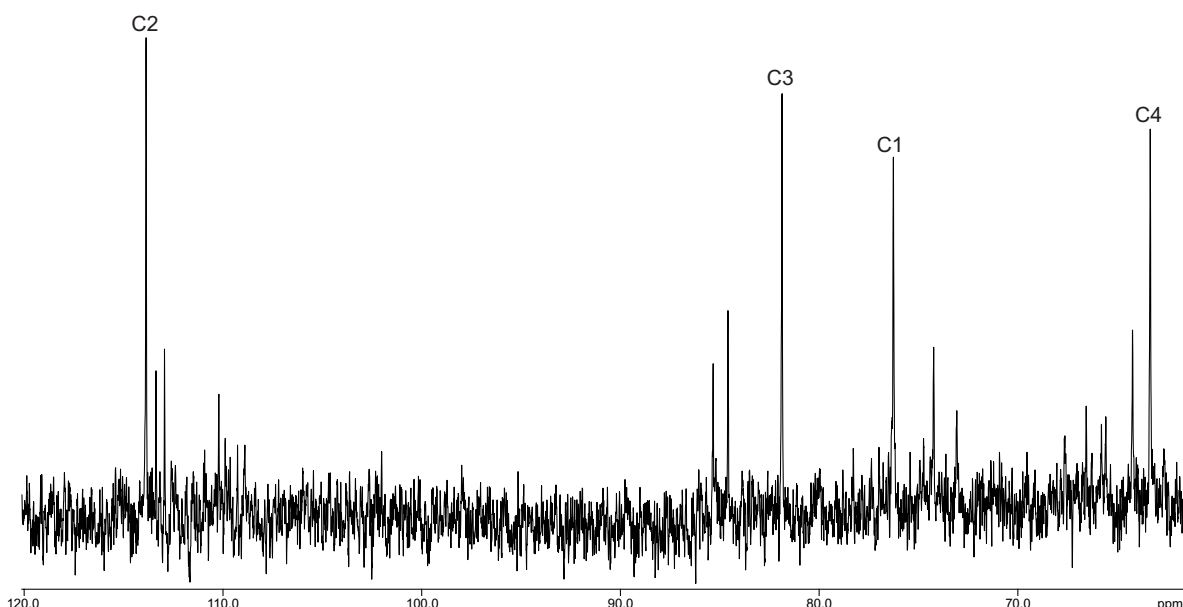


Abbildung 2.41: ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:2-Umsetzung von D-Erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ nach zwei Stunden Reaktionszeit. $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{D-Eru3,4H}_2)]$ stellt in Lösung die Hauptspezies dar.

ein CIS von 10.78 ppm für C1 und ein CIS von 6.33 ppm für C3. C4 ist nahezu unverschoben. Da die genaue Lage des Hydratsignals von freier Erythrose unbekannt ist, kann kein genauer CIS für C2 angegeben werden. Die meisten bekannten Hydrat-signale erscheinen in ^{13}C -NMR-Spektren in der Nähe von 90 ppm. Daher ist davon auszugehen, dass C2 einen CIS von 20–23 ppm erfährt. Dieses Spektrum spricht für eine über O1/O2 und O2'/O3 koordinierende D-Erythrose, bei der beide Hydra-

thydroxygruppen koordinieren, und sich so zwei Chelatfünfringe bilden. Das Protonenspektrum lässt sich über zweidimensionale NMR-Spektren zuordnen. H1a und H1b sind bei 3.00 und 3.13 ppm als Dubletts zu erkennen. Die 2J -Kopplungskonstante beträgt hier nur noch 10,3 Hz. H4a und H4b liegen bei 4.30 und 3.41 ppm. H3 kann ein Multiplett bei 3.22 ppm zugeordnet werden.

Tabelle 2.6: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der 2:1-Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Erythrose.

Die relativen Verschiebungen sind im Vergleich zur freien D-Erythrose als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffe binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4
$[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{D-Eru}_{3,4}\text{H}_{-2})]$ (11a)	δ	66.62	216.42	85.54	73.33
	$\Delta\delta$	1.13	4.50	10.01	10.75
$[\text{Pd}_2(\text{R},\text{R}\text{-chxn})_2(\text{D-Eru}_{1,2,2',3}\text{H}_{-4})]$ (11b)	δ	76.27	113.87	81.86	63.34
	$\Delta\delta$	10.78	≈ 23	6.33	0.76

2.4.6 Darstellung und Charakterisierung von D-(–)-Erythrose

D-(–)-Erythrose kann ausgehend von D-Glucose dargestellt werden. Diese wird zunächst durch säurekatalysierte Umsetzung mit Paraldehyd an C4 und C6 geschützt. Man erhält durch Fällen mit Ligroin 4,6-O-Ethyliden-D-glucose als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 70 %. [89] Bemerkenswerterweise dunkelt das Produkt bei Raumtemperatur nach und nimmt einen eigentümlichen, schweren Geruch an. Spektroskopisch ist jedoch keine Veränderung der Qualität nachzuweisen. 4,6-O-Ethyliden-D-glucose wird anschließend mit Natriummetaperjodat in einer Glykolspaltung zu 2,4-O-Ethyliden-D-Erythrose umgesetzt. [90] Das Produkt wird durch Umfällen aus einer *n*-Pentan/Ethanolmischung als farbloses, amorphes Pulver in Ausbeuten von 36 % gewonnen. In der Literatur wird der farblose Feststoff als Dimer der 2,4-O-Ethyliden-D-Erythrose beschrieben (siehe Abbildung 2.43 auf Seite 60). Dieses Dimer entsteht durch die Bildung eines cyclischen Acetals über die Kohlenstoffatome C1 und C3 der einen und C1' der zweiten 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose. Dadurch entsteht an C1 ein anomeres Zentrum. Löst man 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose in Wasser und nimmt sofort ein ^{13}C -NMR-Spektrum auf, sind neben den Monomersignalen noch Resonanzen des Dimers zu erkennen.

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum derselben Probe, welches nach zehn Stunden angefertigt wurde, zeigt nur noch Signale des Monomers (vgl. Abbildung 2.42 auf der nächsten Seite). In Lösung wandelt sich also das Dimer nach und nach in das Monomer um. Um zu untersuchen, ob vor dem Lösen lediglich Dimer vorgelegen hat, wird zusätzlich ein ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum des Feststoffs aufgenommen. Dieses zeigt die

2 Ergebnisse

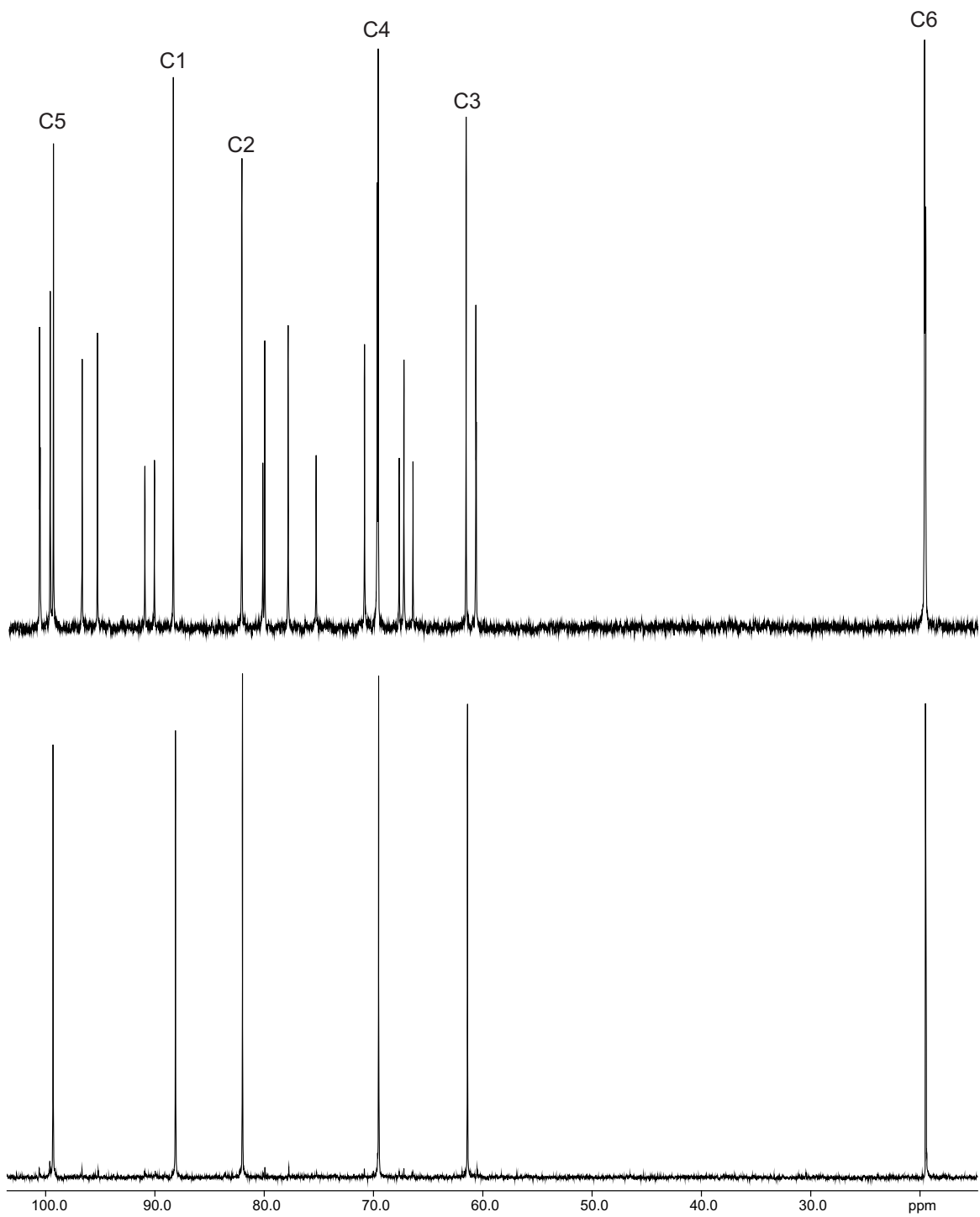


Abbildung 2.42: ^{13}C -NMR-Spektren der 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose.

Das obere Spektrum wurde unmittelbar nach dem Lösen in Wasser aufgenommen, wohingegen das untere zehn Stunden später von der gleichen Probe angefertigt wurde.

2 Ergebnisse

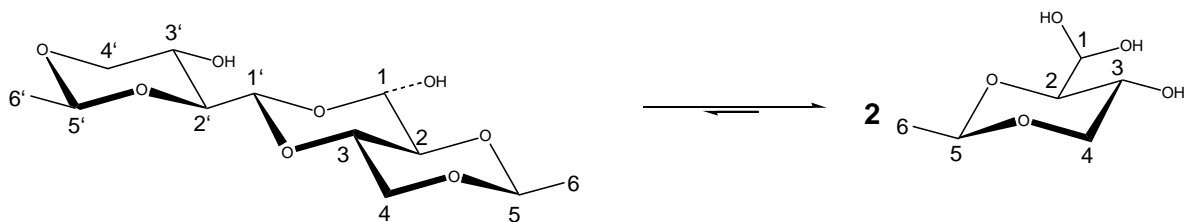


Abbildung 2.43: Schematische Darstellung der Dimerisierung von 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose. 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose liegt im Feststoff als Dimer vor. In wässriger Lösung liegt lediglich das hydratisierte Monomer vor.

Resonanzen des Dimers. In der Literatur werden unterschiedliche Schmelzpunkte für 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose angegeben, was auf das Vorliegen unterschiedlicher Modifikationen zurückgeführt wird. Dies spricht dafür, dass hier anscheinend kein definiertes Produkt vorliegt, sondern je nach Fällungsbedingungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zu rechnen ist. Dennoch sind alle dargestellten Chargen laut Elementaranalyse reine 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose. Im nächsten Synthe-

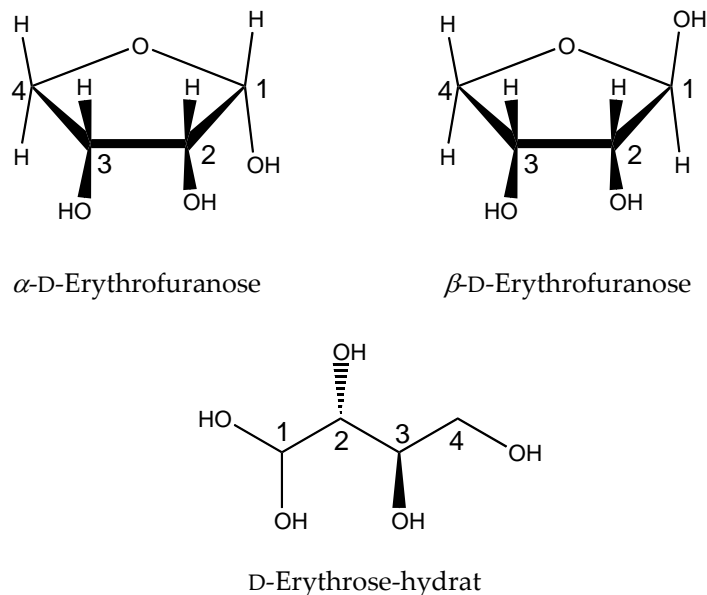


Abbildung 2.44: In Lösung vorliegende Isomere der D-(-)-Erythrose.

D-(-)-Erythrose liegt in Lösung zu 63 % als β -Furanose, zu 25 % als α -Furanose und zu 12 % als Hydrat vor.

seschritt wird 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose durch Hydrolyse in verdünnter Schwefelsäure entschützt. [90] Acetyldehyd wird durch Erhitzen und Einleiten von Stickstoff durch die Lösung abdestilliert. Die gelbliche Lösung reagiert sauer. Neutralisiert wird mittels eines OH^- -beladenen Ionenaustauschers oder mit Bariumcarbonat. Durch die Neutralisation mit Ionenaustauscher erhält man zwar eine farblose Lösung und das Austauscherharz ist leicht durch Filtration zu entfernen, aber es kann

2 Ergebnisse

nur neu gekaufter und frisch regenerierter Ionenaustauscher verwendet werden, da ansonsten mit Verunreinigungen des Endprodukts zu rechnen ist. Die Neutralisation mit Bariumcarbonat liefert einen tiefgelben Sirup, welcher, wie an den NMR-Spektren zu erkennen, nicht verunreinigt ist. Darüberhinaus ist die Ausbeute bei Verwendung von Bariumcarbonat höher als bei Verwendung des Ionenaustauschers. D-(–)-Erythrose ist nicht in kristalliner Form darstellbar. Man erhält nach der Syn-

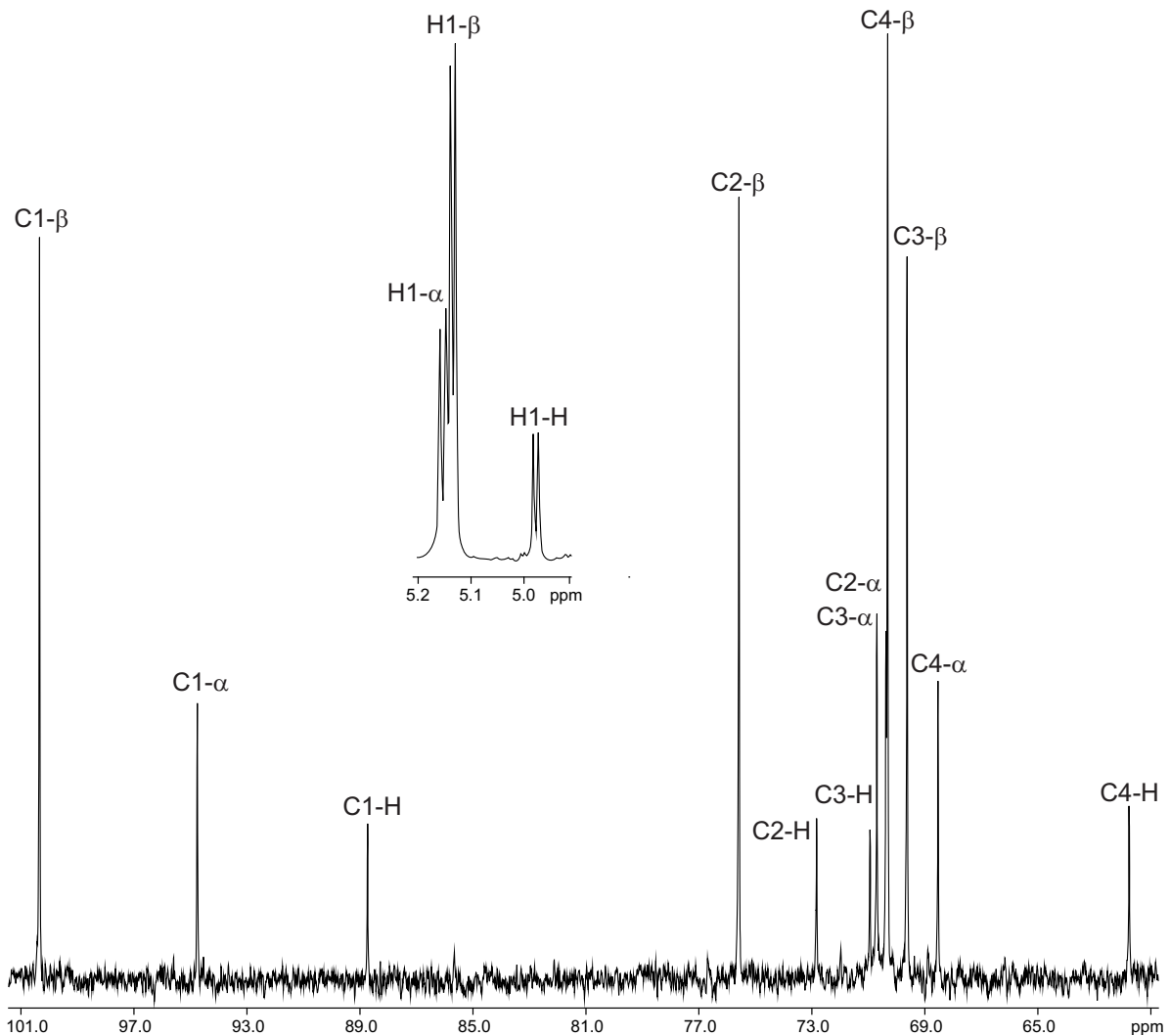


Abbildung 2.45: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von D-Erythrose.

Gezeigt ist das komplette ^{13}C -NMR-Spektrum. Die Bezeichnungen α , β und H stehen für die α -Furanose, β -Furanose und das Hydrat. Darüber ist der Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum gezeigt, welcher die Signale der Protonen am anomeren Kohlenstoffatom enthält. Durch Integration über die drei Dubletts kann das Mengenverhältnis der Isomere bestimmt werden.

these einen wasserhaltigen Sirup. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum dieses Sirups zeigt, wie in Abbildung 2.45 dargestellt, drei Signalsätze bestehend aus jeweils vier Signalen. Man kann drei Isomere der D-(–)-Erythrose unterscheiden: β -D-Erythrofuranose, welche

zu etwa 63 % in Lösung vorliegt, α -D-Erythrofuranose welche zu 25 % vorliegt und die offenkettige, hydratisierte Erythrose, welche in Lösung einen Anteil von ca. 12 % ausmacht. Über zweidimensionale NMR-Spektroskopie lassen sich die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale dieser Isomere vollständig zuordnen. Die ^{13}C -NMR-Signale bei 100.34, 75.58, 69.63 und 70.32 ppm stammen von den vier Kohlenstoff des β -Anomers, die bei 94.75, 70.37, 68.53 und 70.69 ppm sind dem α -Anomer zugehörig. Die Signale bei 88.73, 72.83, 70.94 und 61.77 ppm stammen vom hydratisierten Aldehyd (siehe Abbildung 2.44 auf Seite 60).

2.4.7 Die Umsetzung von $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose

Nachdem gezeigt werden konnte, dass es möglich ist Palladium(II)-komplexe mit Hydraten darzustellen, in welchen Chelatfünfringe vorliegen (da die Koordination immer über *vicinale* OH-Gruppen erfolgte), soll nun anhand der Umsetzung mit 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose geprüft werden, ob auch eine 1,3-Koordination denkbar ist und somit Chelatsechsringe entstehen können. Wie die bereits vorher abgebildeten ^{13}C -NMR-Spektren der freien 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose illustrieren, liegt in Lösung ebenfalls das Hydrat und nicht etwa der freie Aldehyd oder ein Acetal vor. Bei der Umsetzung von 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose mit einem Äquivalent $[\text{Pd}(R,R-$

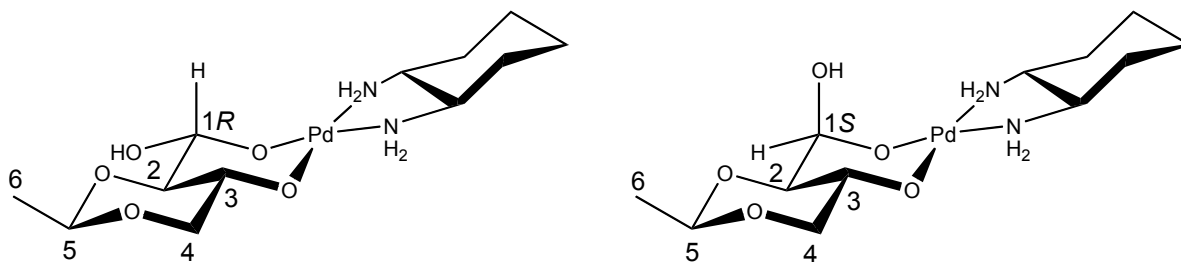


Abbildung 2.46: Isomere Komplexe der Umsetzung von 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose mit $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{OH})_2]$.

Links ist das an C1 *R*-konfigurierte Isomer **12a**, rechts das an C1 *S*-konfigurierte **12b** abgebildet.

$\text{chxn})(\text{OH})_2]$ sind im ^{13}C -NMR-Spektrum drei Signalsätze zu erkennen, wobei einer der freien 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose zugeordnet werden kann (siehe Abbildung 2.47 auf der nächsten Seite). Die beiden anderen Signalsätze stammen von zwei isomeren Komplexspezies. Die Hauptspezies liegt dabei zu etwa 60 % im Gleichgewicht vor. Über zweidimensionale NMR-Spektroskopie können beide Isomere vollständig identifiziert werden. Die Zuordnungen und Kopplungskonstanten können den Tabellen 2.7 auf Seite 64 und 2.8 auf Seite 64 entnommen werden.

C1 der Hauptspezies erfährt lediglich einen leichten CIS von 1.93 ppm und C3 einen CIS von -0.06 ppm. Auch die anderen Kohlenstoffatome erfahren einen leichten CIS. Obwohl dieser sehr klein ist, sind die Signale dennoch eindeutig gegen-

2 Ergebnisse

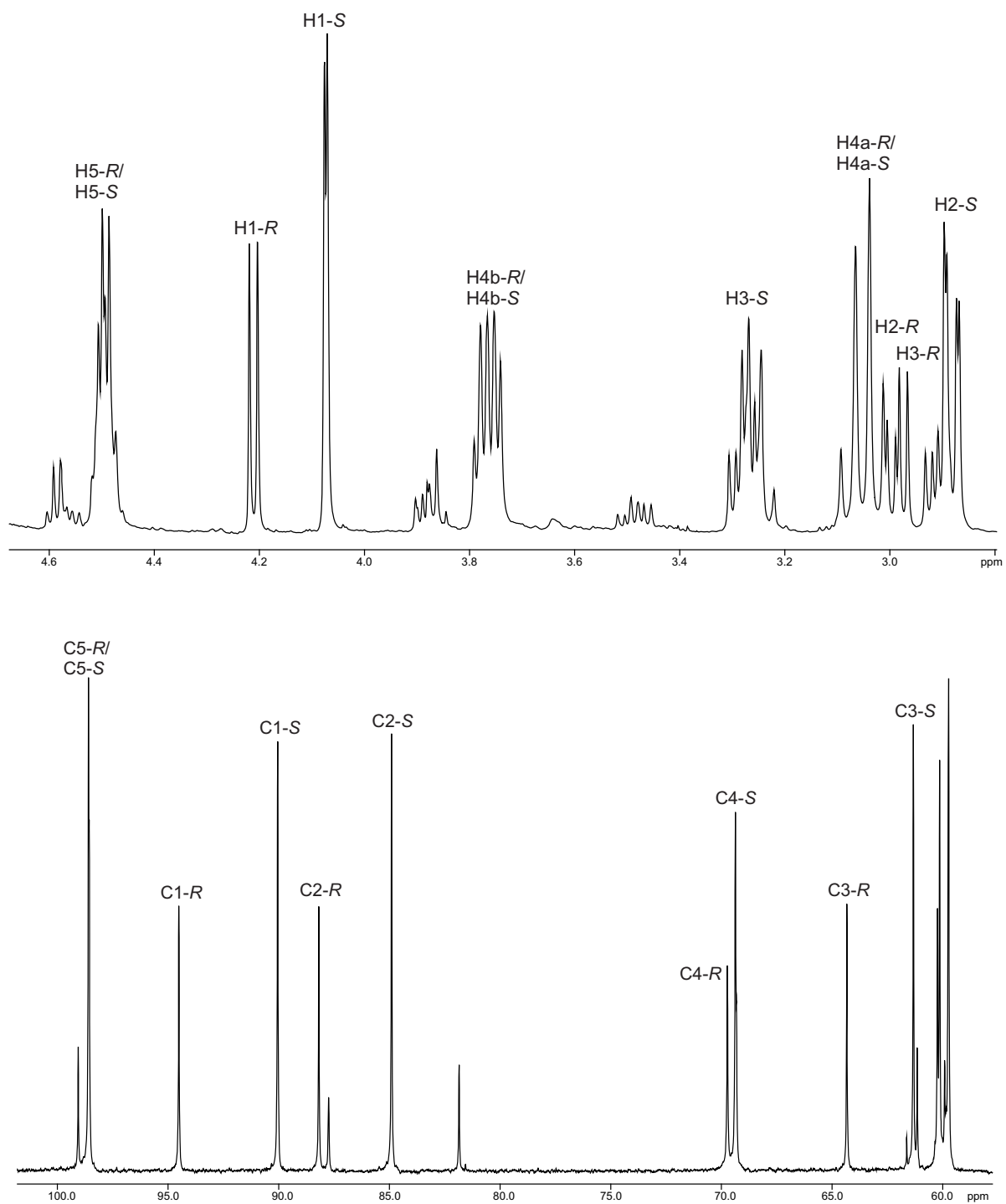


Abbildung 2.47: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$.

Die nummerierten Signale gehören zu den beiden isomeren Komplexen. Der Deskriptor R und S gibt die Konfiguration an C1 an.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.7: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose.

Die relativen Verschiebungen sind im Vergleich zum freien 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffe binden, sind fett dargestellt. Hinter den Komplexen ist deren prozentualer Anteil im Lösungsgleichgewicht angegeben.

			C1	C2	C3	C4	C5	C6
12a	40 %	δ	94.52	88.19	64.33	69.73	98.56	19.30
		$\Delta\delta$	6.40	7.00	2.94	0.19	-1.06	-0.19
12b	60 %	δ	90.05	84.91	61.33	69.37	98.59	19.30
		$\Delta\delta$	1.93	3.72	-0.06	-0.17	-1.03	-0.19

über denen der freien 2,4-O-Ethyliden-D-Erythrose verschoben. Es bildet sich also ein Komplex mit einem Chelatsechtring über O1 und O3 aus. Über HMQC- und HMBC-Spektren können die zugehörigen Wasserstoffresonanzen im ^1H -NMR-Spektrum ermittelt werden. Diese liegen bei 4.07 ppm für H1, 2.87 ppm für H2, 3.26 ppm für H3, 3.06 und 3.76 ppm für H4a und H4b, 4.49 für H5 und 1.00 für die Methylprotonen. Über die 3J -Kopplungskonstante zwischen H1 und H2 lässt sich - ebenso wie im vorhergehenden Fall von D-Glyceraldehyd - die Konfiguration am anomeren Kohlenstoff ermitteln. Mit einer Kopplung von 2,2 Hz sollte der Diederwinkel zwischen H1 und H2 bei ca. 57° liegen, wie es im 1S-konfigurierten Isomer der Fall ist. Die Wasserstoff-

Tabelle 2.8: 3J -Kopplungskonstanten im ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4a}$	$^3J_{3,4b}$	$^3J_{5,6}$
12a	6,2	9,1	9,9	4,9	5,1
12b	2,2	9,3	10,0	5,1	5,1

signale der Minderspezies, also des 1R-konfigurierten Anomers liegen bei 4.22 ppm für H1, 2.98 ppm für H2, 2.90 ppm für H3, 3.07 und 3.77 ppm für H4a und H4b, 4.50 ppm für H5 und 1.02 ppm für die Methylprotonen. Der CIS der Kohlenstoffatome C1 und C3 mit 6.40 ppm bzw. 2.94 ppm fällt deutlich größer aus als bei der Hauptspezies. Dies zeigt, dass auch hier eine Koordination über O1 und O3 stattgefunden hat. Interessanterweise erfährt C2 - obwohl unkoordiniert - ebenfalls einen CIS, welcher mit 7.00 ppm sogar größer als bei C1 und C3 ist. Man erkennt daran, welchen großen Einfluß die Konfiguration am anomeren Zentrum auf den CIS hat. Die 3J -Kopplung zwischen H1 und H2 beträgt 6,2 Hz, was einem Diederwinkel von etwa

145° zwischen H1 und H2 entspricht. Dieser Wert stützt die Vermutung, dass es sich hier um das 1*R*-Anomer handelt.

2.4.8 Die Umsetzung von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] mit D-(–)-Erythrose

Mit den gewonnenen Erkenntnissen über die Koordination an Hydrate soll nun gezeigt werden, dass auch die offenkettigen Formen eines reduzierenden Zuckers koordinieren können. Die beiden Tetrosen D-Erythrose und D-Threose liegen in wässriger Lösung zu etwa 12 % als Hydrat vor. *Arendt* [71] konnte zeigen, dass L-Threose in ihrer Furanoseform Palladium(II) koordiniert und dabei die beiden Komplexe [Pd(*R,R*-chxn)(β-L-Thrf1,3H_{–2})] und [Pd(*R,R*-chxn)(α-L-Thrf1,2H_{–2})] identifizieren. Es gibt jedoch keinen Hinweis auf eine Koordination des offenkettigen Hydrats der Threose.

Die Umsetzungen mit D-(–)-Erythrose wurden bei unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen und pH-Werten durchgeführt. Dabei werden alle in Abbildung 2.48 auf der nächsten Seite dargestellten Komplexisomere erzeugt. Zunächst wird D-(–)-Erythrose mit jeweils einem, zwei und drei Äquivalenten [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] umgesetzt. Diese gelben Lösungen weisen einen pH-Wert zwischen 11–12 auf und sind bei 4 °C über mehrere Stunden hinweg stabil.

Bei der 1:1-Umsetzung sind im ¹³C-NMR-Spektrum zwölf neue Signale zu erkennen, wobei vier sehr intensive Signale auffallen. Desweiteren ist noch wenig freie D-Erythrose vorhanden. Die zwölf Resonanzen können mittels COSY-, HMQC- und HMBC-Spektren insgesamt drei Isomeren zugeordnet werden. Die Zuordnung der einzelnen Kohlenstoffsignale und genaue CIS-Werte sind in Tabelle 2.9 auf Seite 67 aufgeführt. Die vier intensivsten Signale im ¹³C-NMR-Spektrum können der Hauptspezies zugeordnet werden. Die zugehörigen Wasserstoffresonanzen liegen im ¹H-NMR-Spektrum bei 4.15 ppm für H1, 3.67 ppm für H2, 3.09 ppm für H3 und 3.57 und 3.65 ppm für H4a/H4b. Die Werte der ³J_{1,2}- und ³J_{2,3}-Kopplung mit 4,4 Hz und 3,9 Hz sprechen für eine α-Furanoseform der D-Erythrose in einer ^{C2}*E*-Briefumschlagkonformation. Obwohl die Signale der Kohlenstoffe im ¹³C-NMR-Spektrum lediglich einen geringen CIS in Bezug auf freie α-D-Erythrofuranose zeigen, muß von einer Koordinationsverbindung ausgegangen werden.

Die Wasserstoffresonanzen sind, bezogen auf freie α-D-Erythrofuranose, teilweise stark hochfeldverschoben. Darüberhinaus konnte *Arendt* [71] am Beispiel der L-Threose zeigen, dass Kohlenstoffatome, die Teil eines Chelatsechsrings sind, einen kaum merklichen CIS erfahren. Das gleiche erkennt man auch an der vorherigen Umsetzung von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] mit 2,4-*O*-Ethyliden-D-erythrose. Es ist also davon auszugehen, dass hier ein Komplex in der Form [Pd(*R,R*-chxn)(α-D-Eryf1,3H_{–2})] vorliegt und die Hauptspezies in Lösung darstellt. Tatsächlich kristallisiert dieser Komplex innerhalb kurzer Zeit aus Lösungen dieser Stöchiometrie aus (siehe Kapitel 2.4.8 auf Seite 73). Bei der zweiten Spezies handelt es sich um [Pd(*R,R*-chxn)(α-D-Eryf1,2H_{–2})]. Die Kohlenstoffatome C1 und C2 erfahren hier den größten CIS mit 16.57 und 11.61 ppm. Dies spricht für die Entstehung eines Chelatfünfrings durch

2 Ergebnisse

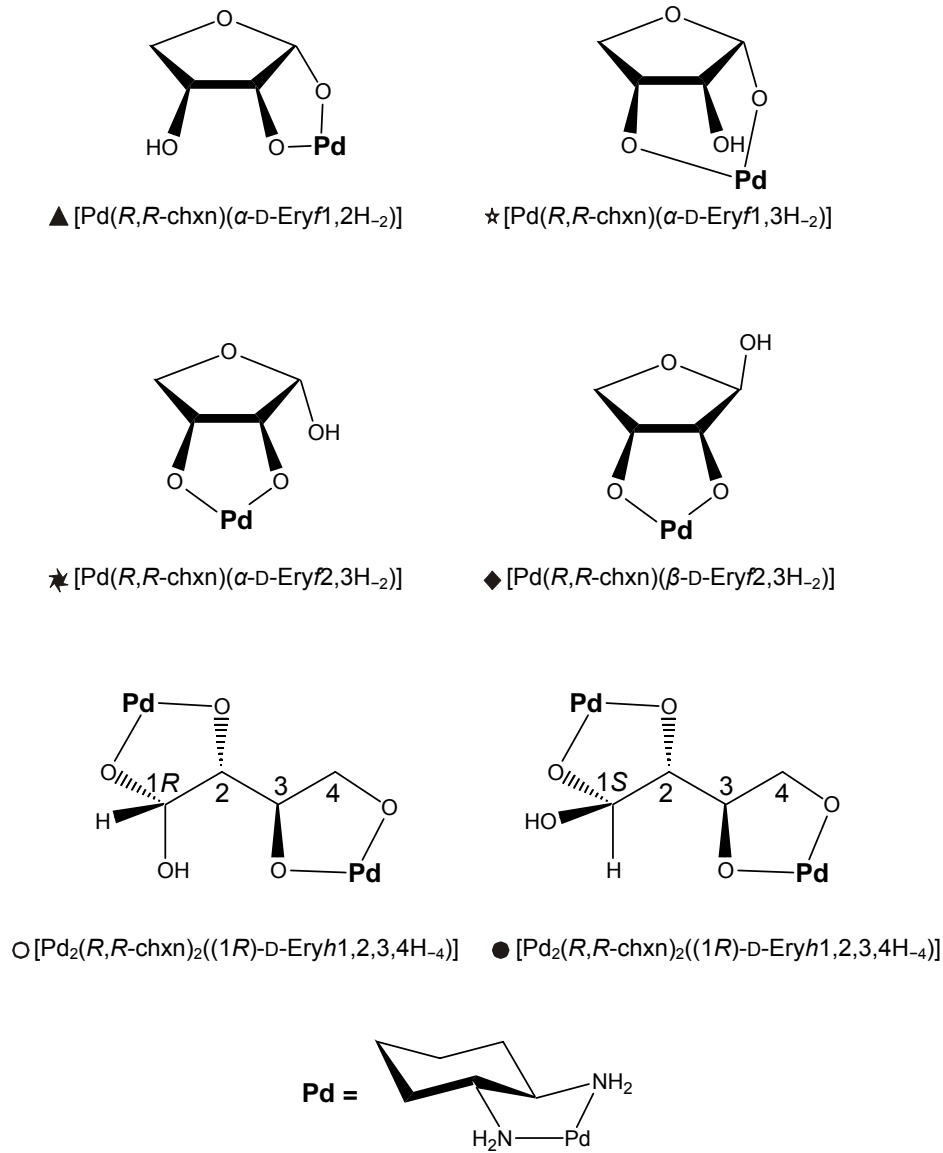


Abbildung 2.48: Isomere Komplexe der Umsetzung von D-(–)-Erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$. Abgebildet sind alle in Lösung vorkommenden Spezies. Die Symbole neben den Benennungen der Verbindungen finden sich zur Identifizierung der einzelnen Signale in den nachfolgenden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wieder.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.9: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:1-Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Erythrose.

Die relativen Verschiebungen sind im Vergleich zur freien D-Erythrose als ($\Delta\delta$) in ppm angegeben. ($\Delta\delta$) Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffe binden sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4
$[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf}1,3\text{H}_{-2})]$	δ	95.38	73.28	68.40	73.84
	$\Delta\delta$	0.63	2.91	-0.13	3.15
$[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf}1,2\text{H}_{-2})]$	δ	111.32	81.98	70.27	68.66
	$\Delta\delta$	16.57	11.61	1.74	-2.03
$[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2})]$	δ	98.15	82.61	84.81	71.42
	$\Delta\delta$	3.40	12.09	16,64	0.73
$[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\beta\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2})]$	δ	102.75	88.46	82.22	72.29
	$\Delta\delta$	2.41	12.88	12.59	1.98
$[\text{Pd}_2(\text{R},\text{R}\text{-chxn})_2((1\text{R})\text{-D-Eryh}1,2,3,4\text{H}_{-4})]$	δ	100.99	84.34	82.30	73.07
	$\Delta\delta$	12.26	11.51	11.36	11.30
$[\text{Pd}_2(\text{R},\text{R}\text{-chxn})_2((1\text{S})\text{-D-Eryh}1,2,3,4\text{H}_{-4})]$	δ	99.66	83.93	81.43	73.69
	$\Delta\delta$	10.93	11.10	10.49	11.92

eine Koordination über O1 und O2. Um dies zu ermöglichen, muss die D-Erythrose ebenfalls als α -Furanose vorliegen. Die Wasserstoffresonanzen liegen bei 4.73 ppm für H1, 3.44 ppm für H2, 3.81 ppm für H3.

Aufgrund sich überlagernder Signale kann lediglich eines der beiden an C4 bindenden Wasserstoffatome identifiziert werden, welches bei 3.91 ppm liegt. Auch hier kann mittels der 3J -Kopplungskonstante zwischen den Protonen H1/H2, welche einen Wert von 3,5 Hz hat, bestätigt werden, dass es sich um eine α -Furanose handelt. Aufgrund der $^3J_{2,3}$ -Kopplungskonstante von 5,3 Hz kann man davon ausgehen, dass der Ring in einer ${}^{\text{C}2}\text{T}_{\text{C}1}\text{-twist}$ -Konformation vorliegt. Das dritte identifizierbare Isomer stellt $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\beta\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2})]$ dar. Der CIS der Kohlenstoffatome C2 und C3 mit 12.88 ppm und 12.59 ppm deutet auf eine Koordination über O2 und O3 hin. Interessant dabei ist, dass demnach die acideste OH-Funktion am anomeren C-Atom unkoordiniert bleibt. Das Signal für C1 bei 102.75 ppm ist gegenüber den anderen Signalen stark verbreitert, was für einen schnellen Austausch zwischen α -Furanose und β -Furanose sprechen würde. Die $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante im ^1H -NMR-Spektrum beträgt 2,9 Hz, wie es für die β -Furanose zu erwarten ist. Auch aus sterischen Gründen sollte dieses Anomer gegenüber dem α -Anomer bevorzugt werden. Die $^3J_{2,3}$ -Kopplungskonstante beträgt 4,3 Hz. Daraus lässt sich schließen, dass die Furanose entweder in einer $E_{\text{C}2}$ -Briefumschlagskonformation oder in einer ${}^{\text{C}3}\text{T}_{\text{C}2}\text{-twist}$ -Konformation vorliegen muss. Das dritte Isomer in Lösung stellt also $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\beta\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2})]$ dar.

2 Ergebnisse

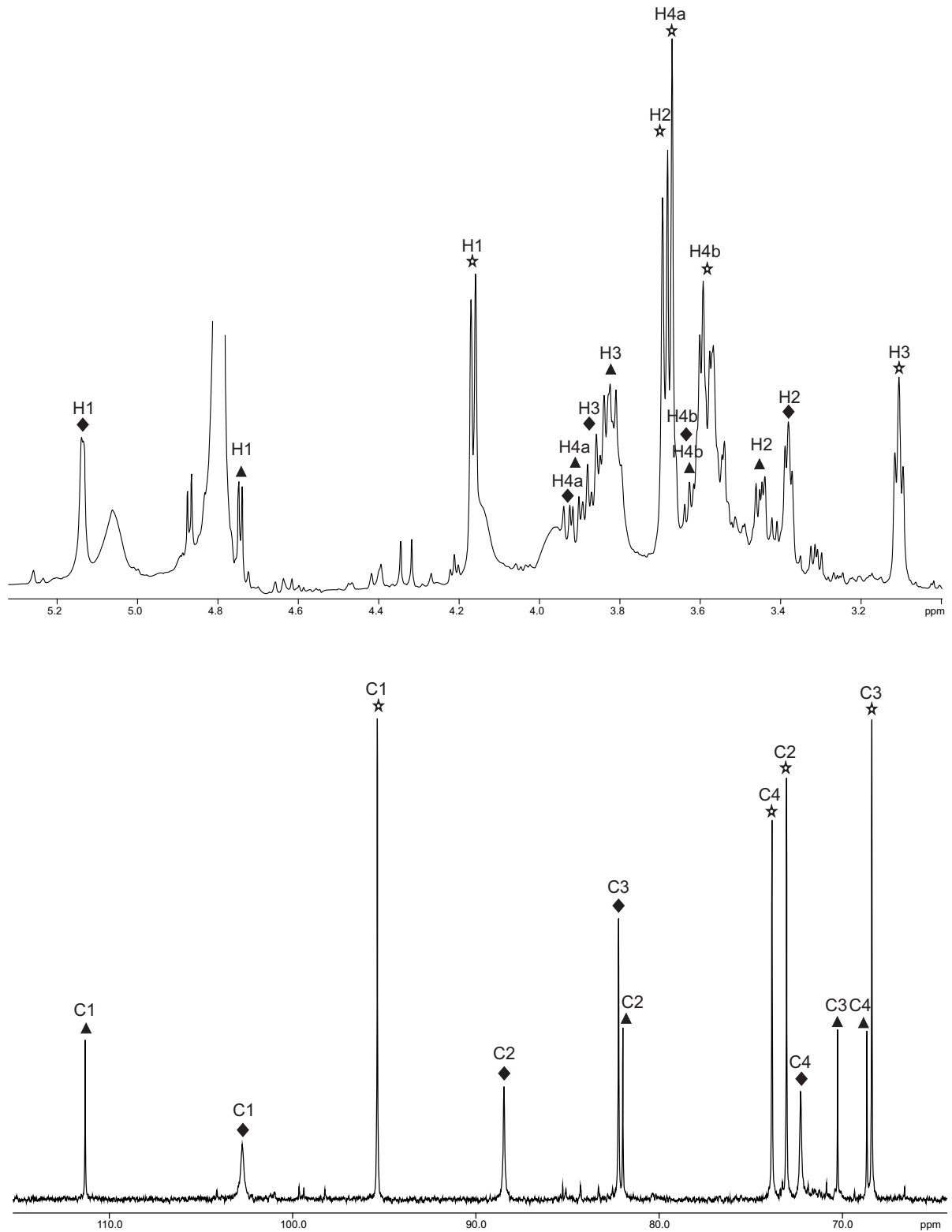


Abbildung 2.49: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:2-Umsetzung von D-Erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ (zur Zuordnung siehe auch Abb. 2.48 auf Seite 66).

2 Ergebnisse

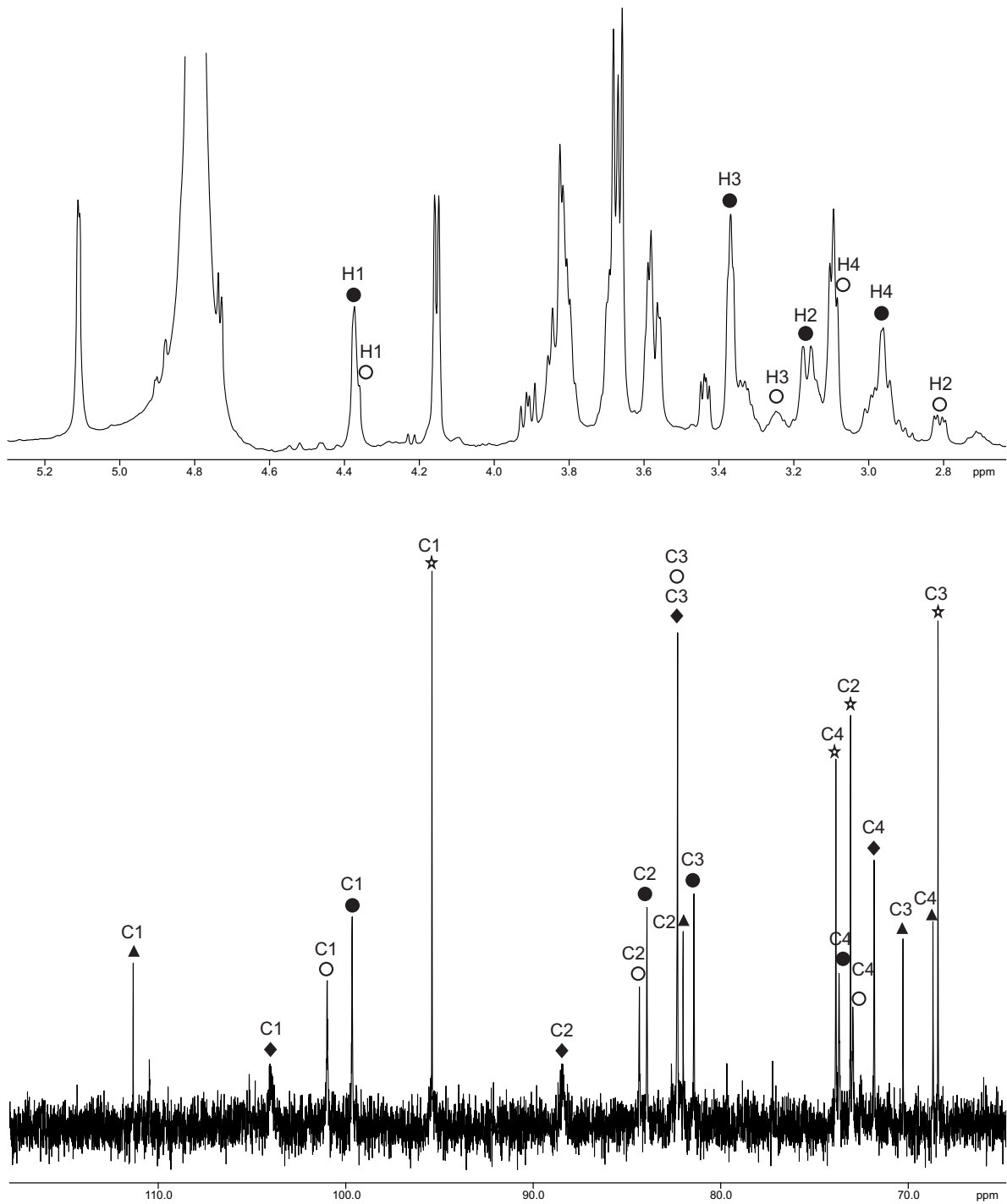


Abbildung 2.50: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:3-Umsetzung von D-Erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$.

Der Übersichtlichkeit halber wurden im ^1H -NMR-Spektrum lediglich die neu hinzugekommenen Signale der acyclischen Formen markiert.

2 Ergebnisse

Dieses Spektrum enthält alle denkbaren Isomere einer Erythrofuranose. Lediglich eine über O2 und O3 koordinierende α -D-Erythrofuranose ist nicht zu erkennen.

Setzt man D-Erythrose mit zwei Äquivalenten $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ um, ist in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren keine Veränderung zu erkennen. Lediglich die Signale der freien Erythrose verschwinden komplett, zusätzlich verbreitern sich die Signale des Komplexes $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2})]$ noch weiter.

Erst bei einer Umsetzung mit drei Äquivalenten $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ sind merkbare Veränderungen zu beobachten (siehe Abbildung 2.50 auf der vorherigen Seite). Der pH-Wert der Reaktionslösung liegt mit 12 etwas über dem der 1:1-Umsetzung. Alle bisher beobachteten Spezies sind noch immer vorhanden. Die Signale von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2})]$ sind allerdings noch weiter verbreitert und fast nicht mehr zu erkennen.

Darüberhinaus sind im ^{13}C -NMR-Spektrum acht neue Signale zu erkennen, welche zwei neuen Spezies zugeordnet werden können. Die Signale treten jeweils in Paaren auf, welche nur wenige ppm auseinander liegen und nahezu dieselbe Intensität besitzen. Durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie lassen sich einer der beiden Spezies die Signale bei 100.99 ppm für C1, 84.34 ppm für C2, 82.30 ppm für C3 und 73.07 ppm für C4 zuordnen. Bezogen auf das Hydrat der Erythrose erfährt jedes Kohlenstoffatom einen CIS zwischen 11.30 und 12.26 ppm. Man kann also von einer kompletten Metallierung des Hydrats über O1/O2 und O3/O4 ausgehen, wobei zwei Chelatfünfringe entstehen. Die Wasserstoffresonanzen für diesen Komplex liegen bei 4.32 ppm für H1, 2.81 ppm für H2, 3.19 ppm für H3 und 2.94 und 3.08 ppm für H4a und H4b. Man erkennt in diesem Spektrum also zum ersten Mal die Koordination eines offenkettigen reduzierenden Zuckers an ein Übergangsmetall. Über die Bestimmung der 3J -Kopplungskonstante zwischen H1 und H2 mit 3,5 Hz läßt sich dieser Komplex dem an C1 R-konfigurierten Hydrat zuordnen. Es handelt sich hierbei also um $[\text{Pd}_2(\text{R,R-chxn})_2((1\text{R})\text{-D-Ery}1,2,3,4\text{H}_{-4})]$.

Auch das Isomer $[\text{Pd}_2(\text{R,R-chxn})_2((1\text{S})\text{-D-Ery}1,2,3,4\text{H}_{-4})]$, welches 1S-konfiguriert ist (was sich mit einer $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstanten von 1,9 Hz deckt), kann im ^{13}C -NMR-Spektrum identifiziert werden. Hier erfahren ebenfalls alle Kohlenstoffatome den üblichen CIS zwischen 10.49 und 11.92 ppm, was für eine komplette Metallierung über Chelatfünfringe spricht.

Im ^1H -NMR-Spektrum kann man die Mengenverhältnisse der einzelnen Isomere in dieser Lösung nur ungefähr bestimmen, da das H1-Signal der Verbindung $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf}1,2\text{H}_{-2})]$ vom Lösungsmittelsignal überlagert wird und deshalb keine Integration möglich ist. Obwohl im ^{13}C -NMR-Spektrum die Intensitäten der Signale der einzelnen Spezies stark unterschiedlich sind, gibt es im ^1H -NMR-Spektrum keine eindeutige Hauptspezies. Betrachtet man die beiden offenkettigen Formen zusammen, liegen alle vier beobachteten Isomere zu etwa 25 % in Lösung vor. Bei weiteren Umsetzungen werden unterschiedliche Werte erhalten, in denen die offenkettigen Formen teilweise die Hauptspezies mit etwa 30 % im Lösungsgleichgewicht darstel-

len. Es lässt sich feststellen, dass hier eine Anreicherung des Hydrats von 12 % bei freier Erythrose auf 25 % bei komplexierter Erythrose erfolgt ist. Beide offenkettigen Anomere unterscheiden sich nur geringfügig, wobei etwas mehr 1S-konfiguriertes Hydrat im Lösungsgleichgewicht vorhanden ist.

In einer weiteren Umsetzung wurden zwei Äquivalente $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit einem Äquivalent D-Erythrose umgesetzt. Diesem Ansatz wird ein Äquivalent HNO_3 zugefügt. Dadurch sollte die Koordination über eine Triolatoeinheit der offenkettigen Form oder einer α -Erythrofuranose, analog der Umsetzung mit D-Glyceraldehyd, ermöglicht werden. Die Reaktionslösung besitzt einen pH-Wert von 8.0. Im ^{13}C -NMR-

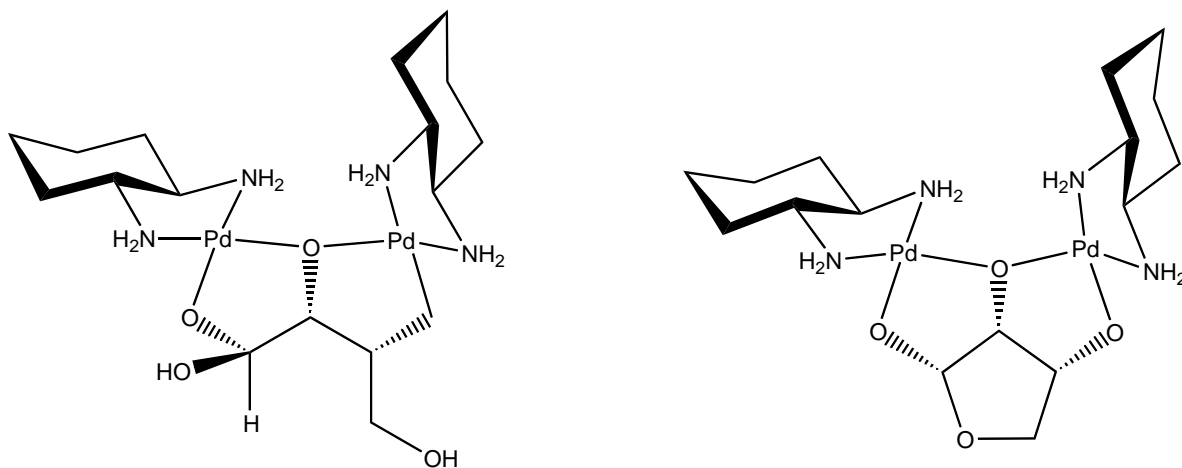


Abbildung 2.51: Mögliche Komplexe von $[\text{Pd}_2(\text{R,R-chxn})_2(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]^+$ mit D-Erythrose.

Links abgebildet ist die offenkettig-koordinierende D-Erythrose. Rechts α -D-Erythrofuranose als Ligand.

Spektrum (siehe Abbildung 2.52 auf der nächsten Seite) dieser Umsetzung sind einige Unterschiede zur 2:1-Umsetzung ohne Säurezugabe zu erkennen. Zunächst wurde durch die Säurezugabe eine große Menge D-Erythrose freigesetzt. Obwohl daneben alle Spezies der 2:1-Umsetzung (vgl. Abbildung 2.49 auf Seite 68) noch vorhanden sind, sind die Mengenverhältnisse im Gleichgewicht stark verändert. Darüberhinaus ist eine neue Spezies zu erkennen. Neben $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf}1,3\text{H}_{-2})]$ ist $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2})]$ die Hauptspezies im Gleichgewicht und die Koaleszenz der Signale von C1, C2 und C3 ist aufgehoben. $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf}1,2\text{H}_{-2})]$ ist zwar noch vorhanden, die Signale sind aber stark verbreitert. Der neu hinzugekommenen Spezies können die Signale bei 98.15 ppm für C1, 82.46 ppm für C2, 84.99 ppm für C3 und 71.42 ppm für C4 zugeordnet werden. Bezogen auf eine α -Furanose erfahren C2 und C3 den größten CIS. Der CIS von C2 liegt mit 12.09 ppm im üblichen Bereich. Der CIS von C3 fällt mit 16.64 ppm ungewöhnlich groß aus. Es handelt sich hierbei also um $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2})]$. Interessant ist, dass auch hier bei der α -Furanoseform die acideste Hydroxyfunktion an C1 nicht koordiniert, obwohl auch 1,2- und 1,3-Koordination möglich ist. Die Wasserstoffsignale

2 Ergebnisse

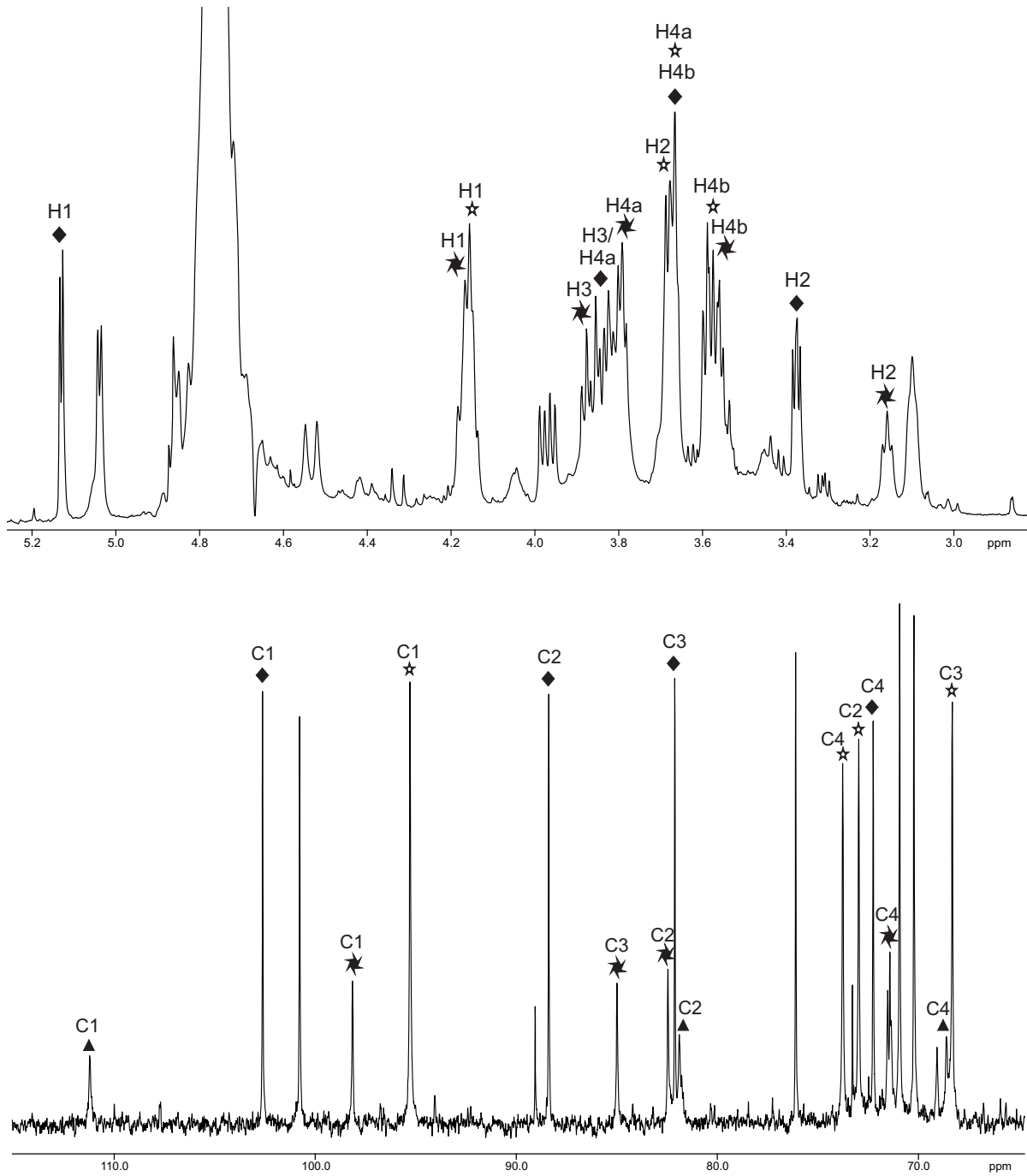


Abbildung 2.52: ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:2-Umsetzung von D-Erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ bei Zugabe von 1 Äquivalent HNO_3 .

liegen bei 4.18 ppm für H1, 3.16 ppm für H2, 3.85 ppm für H3 und bei 3.80 sowie 3.56 ppm für die beiden geminalen H4-Wasserstoffe. Da die ^3J -Kopplungskonstante zwischen H1 und H2 mit 4,7 Hz genauso groß ist wie die $^3\text{J}_{2,3}$ -Kopplungskonstante, muß die α -Erythrose in einer Briefumschlagskonformation an C2 vorliegen. Es kann jedoch keine genaue Aussage darüber getroffen werden, ob C2 *endo*- oder *exo*-ständig ist.

Nicht zu identifizieren sind die beiden Spezies, welche in Abbildung 2.51 auf Seite 71 dargestellt sind. Für einen μ -alkoxidoverbrückten Komplex wäre ein CIS an C2 von etwa 25 ppm zu erwarten. Im Bereich von 90–100 ppm müßte dann ein weiteres neues Signal zu erkennen sein, was nicht der Fall ist.

Alle Umsetzungen mit D-Erythrose wurden ebenfalls mit Pd-en durchgeführt. Gegenüber den Umsetzungen mit $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ zeigen sich keine Unterschiede. Lediglich die Wasserstoff- und Kohlenstoffresonanzen sind marginal verschoben.

Die Kristallstruktur von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf1,3H}_{-2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**13a**)

Aus einer wässrig-alkalischen Lösung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ und D-(–)-Erythrose kristallisieren durch Überschichten mit Aceton bei 4 °C nach wenigen Tagen gelbe Nadeln von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf1,3H}_{-2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**13a**) aus.

13a kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zusätzlich kristallisieren sechs Kristallwassermoleküle mit aus. Die Qualität der Röntgendaten reicht nicht aus, um sämtliche Wasserstofflagen zu bestimmen. Abbildung 2.53 auf der nächsten Seite zeigt ein Molekül von **13a**. Palladium ist vierfach quadratisch-planar koordiniert. Zwei Koordinationstellen werden durch den (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexanliganden besetzt. Zwei deprotonierte Sauerstoffatome der D-Erythrose vervollständigen die Koordinationssphäre am Palladium. D-(–)-Erythrose koordiniert dabei an O1 und O3 deprotoniert als α -Furanose. Die Palladium-Stickstoff-Abstände liegen zwischen 199 und 206 pm, wobei immer ein kurzer und ein langer Kontakt zu einem Stickstoffatom besteht. Das Stickstoffatom mit dem langen Abstand zu Palladium befindet sich immer in *trans*-Stellung zu dem anomeren Kohlenstoffatom der D-(–)-Erythrose. Die Palladium-Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 199 und 202 pm. Die *trans*-Winkel am Palladium liegen bei 172,4 und 174,1°. Durch die Koordination der D-(–)-Erythrose über die Sauerstoffatome O1 und O3 ergibt sich ein Chelatsechsring, welcher in einer *boat*- $B_{\text{C}_{21},\text{Pd}1}$ -Konformation vorliegt.

Die D-Erythrose-Liganden liegen mit $\phi_2 = 81,6(10)^\circ$ bzw. $81,3(10)^\circ$ in einer $^{\text{C}21}\text{E}$ - und $^{\text{C}22}\text{E}$ -Briefumschlagskonformation vor. Die O-C-C-O-Torsionswinkel an den Bindungen C11–C21 und C21–C31 betragen $45,2(10)^\circ$ und $-47,5(9)^\circ$. Die Bindungswinkel innerhalb der D-Erythrose liegen nahe bei den idealen Tetraederwinkeln, lediglich der Winkel C21–C31–C41 weicht mit $99,5(6)^\circ$ stark ab. Tabelle 2.10 auf Seite 75 gibt einen Überblick über sämtliche Winkel und Abstände in den D-Erythrose-Liganden.

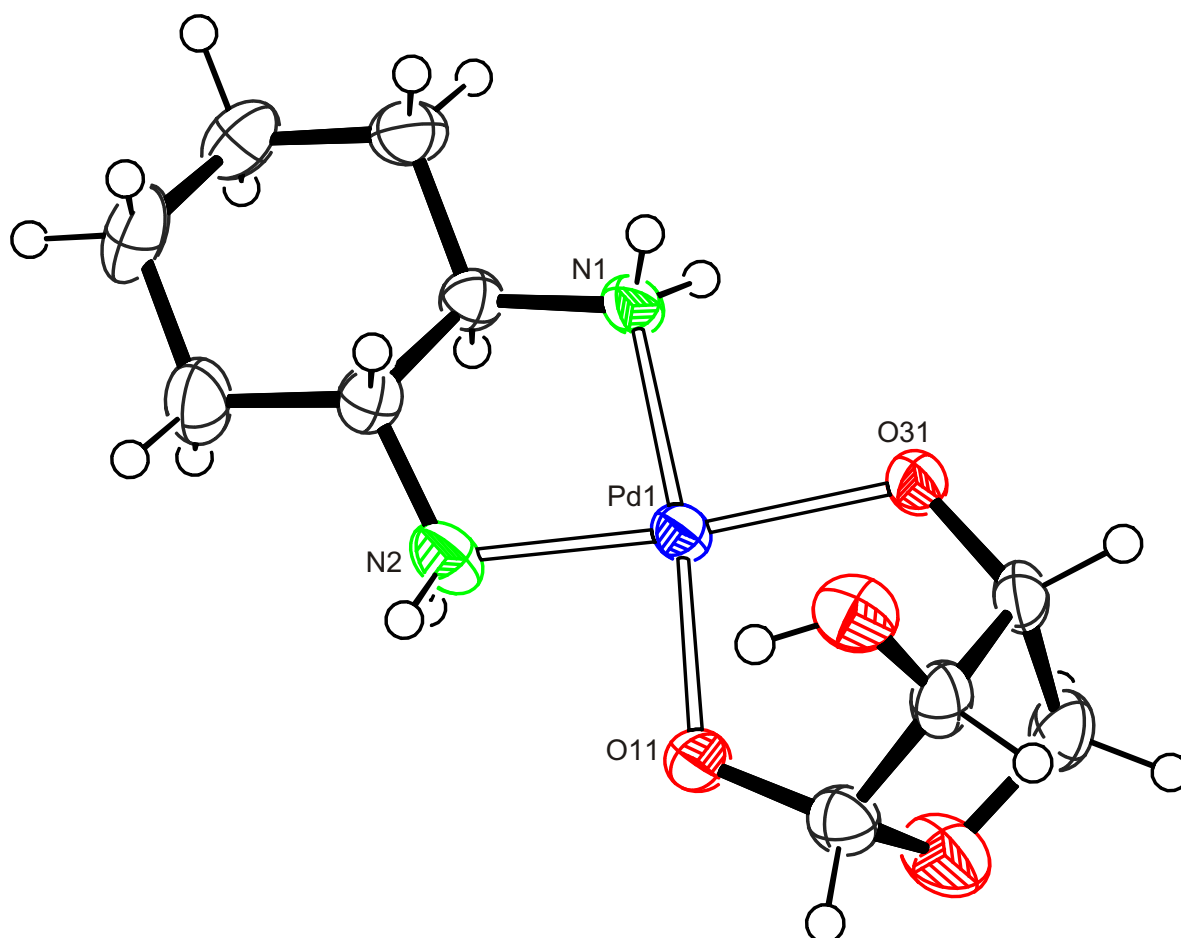


Abbildung 2.53: ORTEP-Darstellung von $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf1,3H}_2)]$ in 13a.

Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Pd1-O11 198,8(6); Pd1-O31 202,1(6); Pd1-N1 205,6(8); Pd1-N2 199,5(8); O11-Pd1-O31 95,9(2); O11-Pd1-N1 172,4(3); O11-Pd1-N2 89,9(3); O31-Pd1-N1 91,5(3); O31-Pd1-N2 174,1(3); N1-Pd1-N2 82,7(3); Pd1-N1-C60 109,1(5); Pd1-N2-C61 109,5(5); Faltungsparemeter des Chelatsechsrings: Pd1-O11-C11-C21-C31-O11 $Q_2 = 0,693(7)$ Å; $Q_3 = 0,287(7)$ Å; $\phi_2 = 178,8(6)^{\circ}$. Werte des zweiten nicht abgebildeten Moleküls: Pd2-O12 198,9(6); Pd2-O32 202,3(6); Pd2-N3 200,5(8); Pd2-N4 206,2(8); O12-Pd2-O32 95,5(2); O12-Pd2-N3 89,8(3); O12-Pd2-N4 172,9(3); O32-Pd2-N3 174,6(3); O32-Pd2-N4 91,4(3); N3-Pd2-N4 83,3(3); O12-Pd2-O32 95,5(2); O12-Pd2-N3 89,8(3); O12-Pd2-N4 172,9(3); O32-Pd2-N3 174,6(3); O32-Pd2-N4 91,4(3); N3-Pd2-N4 83,3(3); Pd2-O12-C12 119,9(6); Pd2-O32-C32 118,8(5); Pd2-N3-C71 108,9(5); Pd2-N4-C66 108,2(5); Faltungsparemeter des Chelatsechsrings: Pd2-O12-C12-C22-C32-O12 $Q_2 = 0,669(7)$ Å; $Q_3 = 0,263(7)$ Å; $\phi_2 = 178,5(6)^{\circ}$.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.10: Abstände und Winkel der beiden D-(–)-Erythrose-Liganden in 13a.

Die Benennung der Atome erfolgt folgendermaßen: Die erste Ziffer nach dem Elementsymbol gibt die Position innerhalb des Liganden an, die zweite die Nummer des Liganden. Sauerstoffatome sind so benannt wie die Kohlenstoffatome an die sie gebunden sind.

Abstand /pm		Winkel /°		Torsionswinkel /°	
O11–C11	137,1(9)	C11–O41–C41	109,0(5)	O11–C11–C21–O21	45,2(10)
O21–C21	138,5(10)	O11–C11–O41	111,2(6)	O21–C21–C31–O31	–47,5(9)
O31–C31	139,9(9)	O11–C11–C21	113,2(7)		
O41–C11	143,1(9)	O21–C21–C11	116,4(7)		
O41–C41	144,2(10)	O21–C21–C31	117,3(7)		
C11–C21	151,9(12)	O31–C31–C21	112,9(6)		
C21–C31	155,2(12)	O31–C31–C41	113,7(6)		
C31–C41	151,2(10)	O41–C11–C21	104,7(6)		
		O41–C41–C31	107,6(6)		
		C11–C21–C31	101,1(6)		
		C21–C31–C41	99,5(6)		
O12–C12	136,1(9)	C12–O42–C42	109,1(6)	O12–C12–C22–O22	44,9(10)
O22–C22	142,5(10)	O12–C12–O42	110,9(6)	O22–C22–C32–O32	–47,2(10)
O32–C32	139,5(9)	O12–C12–C22	115,2(7)		
O42–C12	144,4(9)	O22–C22–C12	114,2(7)		
O42–C42	144,7(11)	O22–C22–C32	115,3(7)		
C12–C22	150,8(12)	O32–C32–C22	115,1(6)		
C22–C32	153,3(12)	O32–C32–C42	113,0(6)		
C32–C42	151,1(10)	O42–C12–C22	102,8(6)		
		O42–C42–C32	106,9(6)		
		C12–C22–C32	102,1(6)		
		C22–C32–C42	98,9(6)		

2.4.9 Die Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Xylose

Durch Säurezugabe konnte bei D-Erythrose kein Komplex erzeugt werden, der über eine Triolfunktion an zwei Palladiumzentren koordiniert. *Kunte* [49] konnte zeigen, dass $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ an Triol-Fragmente koordiniert. Bei diesem Palladiumedukt ist die Grundform eines zweikernigen μ -hydroxidoverbrückten Komplexes bereits vorgegeben. Er eignet sich dadurch gut als Vergleich zu den in neutraler Lösung existierenden $[\text{Pd}_2(\text{R},\text{R}\text{-chxn})_2(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]$ -Dimeren. Bei Pentosen und Hexosen koordiniert dabei die β -Pyranoseform über die Alkoxidgruppen von C1, C2 und C3. Die Hydroxidogruppe an C2 koordiniert dabei μ -verbrückend an die beiden Palladiumzentren. C2 erfährt dabei mit etwa 25 ppm den doppelten CIS gegenüber einer einfach koordinierenden Alkoxidofunktion. Die analoge Koordination mit $[\text{Pd}_2(\text{R},\text{R}\text{-chxn})_2(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]$ sollte nun auch erreicht werden wenn man einer Lösung, welche ein Äquivalent D-Xylose und zwei Äquivalente $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$

2 Ergebnisse

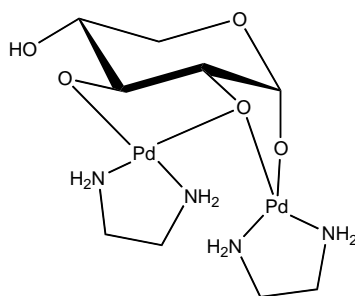


Abbildung 2.54: Triolato-Koordination an α -D-Xylopyranose.

enthält, ein Äquivalent Protonen zuzufügen. Tatsächlich ist nun im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Spezies zu erkennen, welche diese Koordination aufweist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt größtenteils die bereits von *Arendt* [71] identifizierte Spezies, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Xylf1,2H}_{-2})]$, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})_2(\beta\text{-D-Xylp1,2;3,4H}_{-4})]$, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Xylp1,2H}_{-2})]$, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Xylf1,3H}_{-2})]$, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Xylp1,2H}_{-2})]$, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})_2(\alpha\text{-D-Xylp1,2;3,4H}_{-4})]$ und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})_2(\beta\text{-D-Xylp1,3;2,4H}_{-4})]$. Darüberhinaus wurde durch die Säurezugabe eine große Menge an freier D-Xylose erzeugt. Die neue Spezies stellt eine Minderspezies dar, welche deshalb auch nicht komplett zuzuordnen ist. Wesentlich mehr von dieser Spezies läßt sich durch einen Wechsel des Palladiumedukts erzeugen. Pd-en scheint besser geeignet zu sein, um als dimere μ -hydroxidoverbrückte Spezies zu koordinieren, was über den Wegfall der sterisch anspruchsvollen Cyclohexanreste erklärt werden kann. Desweiteren wird wesentlich weniger unkomplexierte Xylose erzeugt als bei der Umsetzung mit $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$.

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Umsetzung ist in Abbildung 2.55 auf der nächsten Seite dargestellt. Die Kohlenstoffresonanzen der neuen Spezies sind nun komplett zuordenbar und liegen bei 100.53 ppm für C1, 90.85 ppm für C2, 81.91 ppm für C3, 70.59 ppm für C4 und 61.76 ppm für C5. Der CIS der Kohlenstoffatome und die Kopplungskonstanten im ^1H -NMR-Spektrum zeigen, dass es sich hier um eine komplexierte α -D-Xylopyranose handelt. C1 und C3 sind mit 8.15 ppm und 7.61 ppm deutlich gegenüber der freien Pyranose verschoben. Die größte Verschiebung weist jedoch C2 mit 17.85 ppm auf, was auf eine μ -verbrückende Koordination hinweist.

H1 ist im ^1H -NMR-Spektrum als Dublett bei 4.94 ppm zu erkennen. Die ^3J -Kopplung zu H2 beträgt 3,4 Hz. Dieser Wert entspricht einem Torsionswinkel von 48° , welcher nur in einer α -Pyranoseform auftreten kann. H2 liefert ein überlagertes Multiplett bei 2.98 ppm, H3 ein Dublett von Dubletts bei 4.44 ppm. H4 erscheint im Spektrum bei 3.34 ppm als Multiplett. Die Protonen H5a und H5b liegen bei 3.26 und 3.58 ppm. Auffällig ist, dass hier eine α -Xylopyranose koordiniert. Im Fall der Umsetzung mit $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ koordiniert hingegen die β -Xylopyranose.

2 Ergebnisse

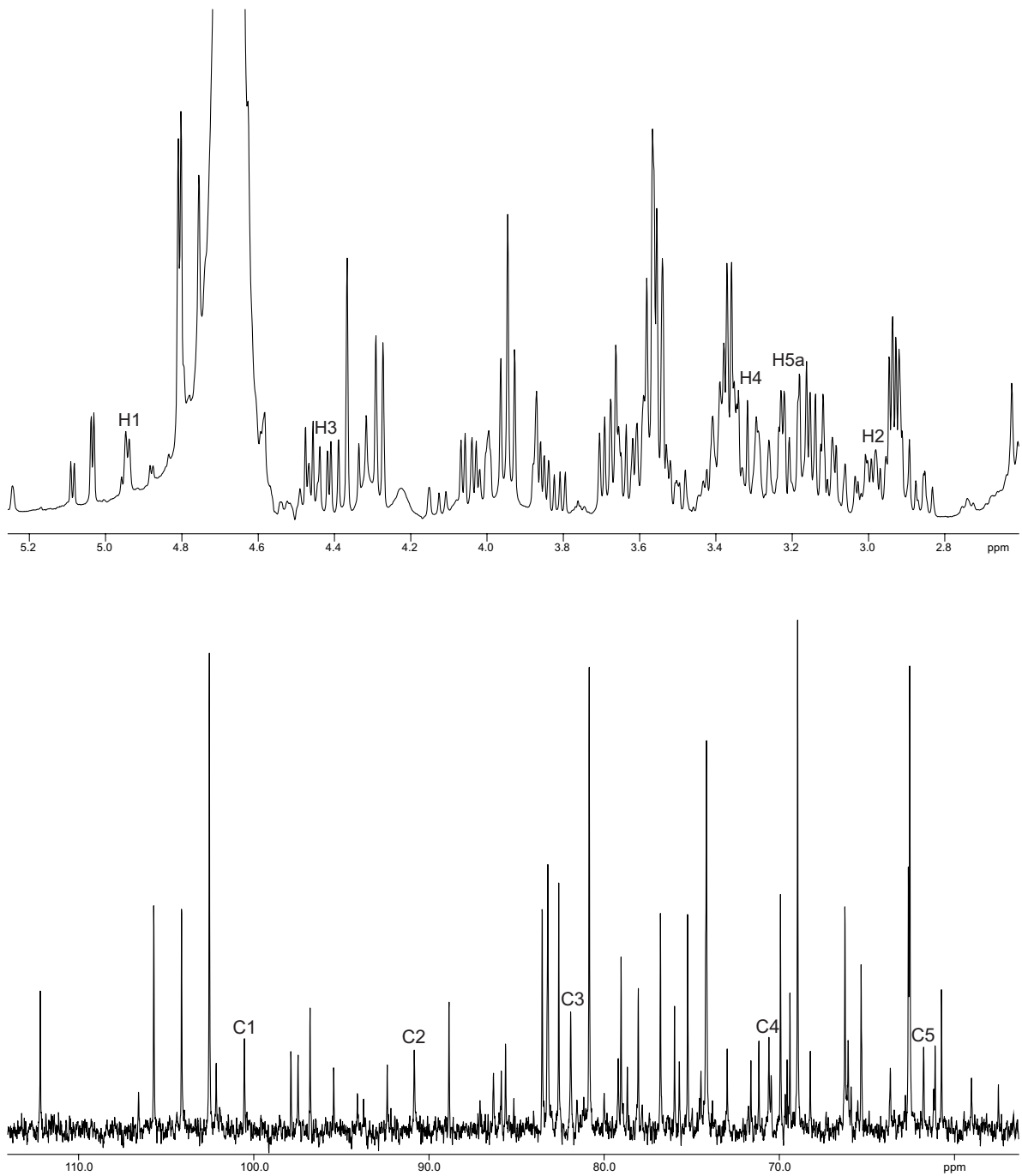


Abbildung 2.55: ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:2-Umsetzung von D-Xylose mit Pd-en bei Zusatz von einem Äquivalent HNO_3 .

2.4.10 Die Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit Anhydroerythrit und Anhydrothreit

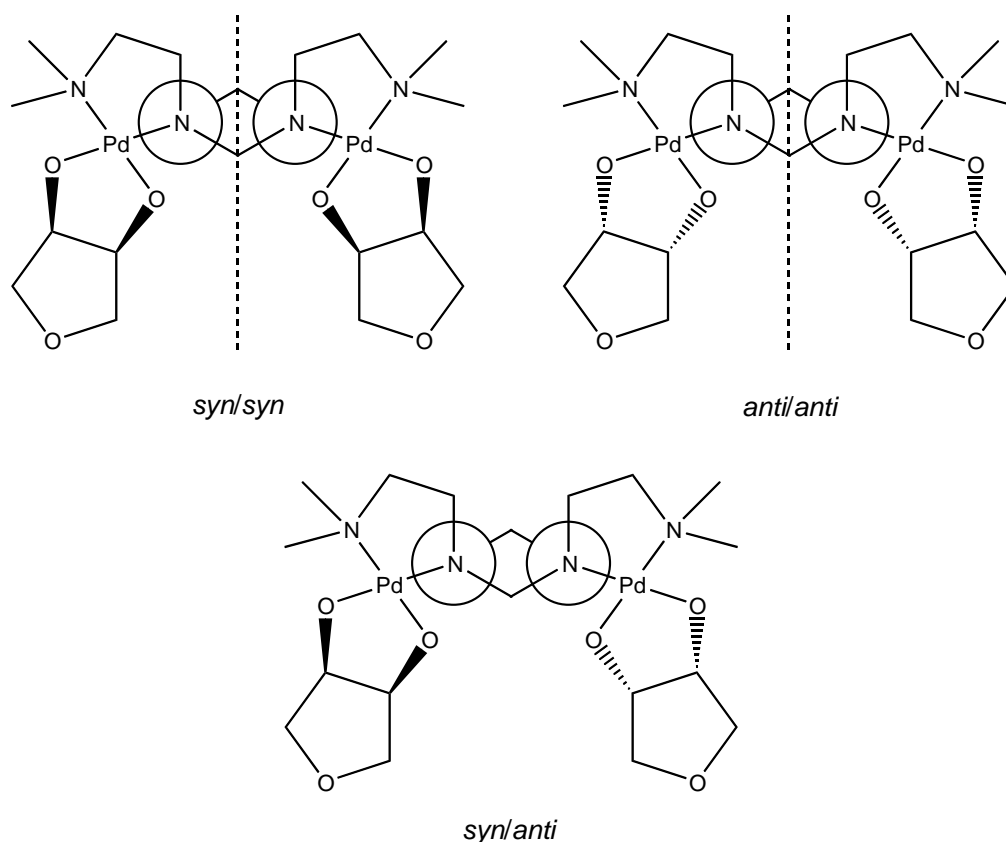


Abbildung 2.56: Schematische Darstellung der *syn/anti*-Isomerie bei $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\text{AnErythH}_2)]_2$.

Während die beiden oberen Isomere noch C_5 -Symmetrie aufweisen, ist dies bei dem unten dargestellten *syn/anti*-Isomer nicht der Fall. Die durchbrochenen Linien stellen die Spiegelebene im Molekül dar.

Anhydroerythrit sowie Anhydrothreit können durch Dehydratisierung von Erythrit und Threit mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt werden. Sie dienen als Modellverbindungen für furanoide Ringe mit *cis*- oder *trans*-Diolfunktionen an C2 und C3 und eignen sich daher sehr gut zur Untersuchung der 2,3-Koordination an D-Erythrose und D-Threose. Anhand der D-Xylose konnte gezeigt werden, dass Trioleinheiten an μ -hydroxidoverbrückte Palladiumzentren koordinieren. Durch die Umsetzung von Anhydroerythrit mit $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ soll gezeigt werden, ob der dabei verwendete Hilfsligand auch an Diolfunktionen koordinieren kann. Um dies zu ermöglichen, muß der Hilfsligand seine Konformation durch Umklappen des zentralen Hexahydropyrimidin-Rings ändern. Dabei werden die beiden Palladiumzentren voneinander entfernt. Beide Palladiumatome können nun jeweils

ein Diol koordinieren. Wie in Abbildung 2.56 auf der vorherigen Seite) dargestellt, existieren hierbei mehrere Möglichkeiten der Koordination. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum

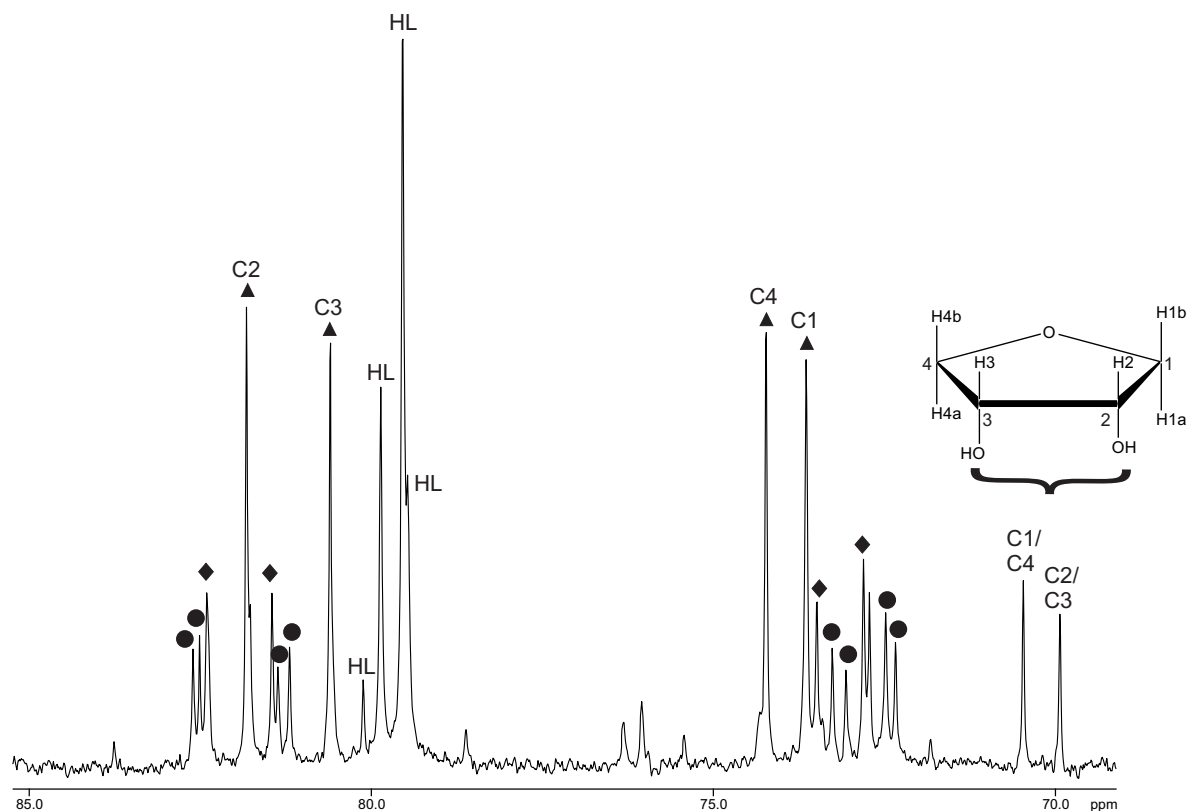


Abbildung 2.57: ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:1-Umsetzung von Anhydroerythrit mit $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$.

dieser Umsetzung zeigt neben wenig freiem Anhydroerythrit mehrere verschobene Signale (vgl. Abbildung 2.57). Der größte Signalsatz kann einem Komplex zugeordnet werden. Das Signal bei 73.64 ppm kann C1, das bei 81.83 ppm C2, das bei 80.60 ppm C3 und das bei 74.22 ppm kann C4 zugeordnet werden. Man erkennt deutlich die Symmetrierniedrigung des Anhydroerythrits, wodurch alle vier Kohlenstoffsignale im Spektrum unterschieden werden können. C2 erfährt einen CIS von 11.89 ppm. C3 wird um 10.66 ppm verschoben. Die Signale von C1 und C4 sind nur leicht verschoben. Der CIS deutet auf eine Koordination über einen Chelatfünfring hin. O2 und O3 sind hierbei die koordinierenden Sauerstoffatome.

Die Aufspaltung in vier einzelne Signale spricht für die Entstehung eines C_5 -symmetrischen Komplexes, wie er in Abbildung 2.56 auf der vorherigen Seite dargestellt ist. Dabei müssen zwei Anhydroerythritmoleküle entweder *syn/syn* oder *anti/anti* koordinieren. Die Signale der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum liegen bei 3.96 und 3.55 ppm für H1a/H1b bei 3.82 ppm für H2, bei 3.40 ppm für H3 und bei 4.13 sowie 3.78 ppm für H4a/H4b. Die Signale sind teilweise von anderen überlagert. Da-

durch wird es auch unmöglich, über ein NOEDiff-Spektrum herauszufinden, ob das *syn/syn*- oder *anti/anti*-Isomer vorliegt. Bei der Einstrahlung werden immer mehrere Protonen gleichzeitig angeregt.

Ein zweiter Signalsatz wird durch die Signale bei 82.40/81.45 ppm für C2/C3 und bei 73.48/72.81 ppm für C1/C4 beschrieben. C2 und C3 erfahren hier ebenfalls einen CIS im Bereich von 10–11 ppm. Eine genauere Zuordnung dieser Signale ist jedoch nicht möglich. Anhydroerythrit koordiniert hier ebenfalls über O2/O3. Die Anzahl Signale spricht wieder für einen C₅-symmetrischen Komplex. Hier ist erneut keine Zuordnung zu einem bestimmten Isomer möglich.

Daneben existieren weitere acht Signale, welche untereinander ähnliche Intensitäten besitzen. Vier davon liegen im Bereich der C2/C3-Kohlenstoffatome und erhalten damit einen CIS von ca. 10 ppm. Die restlichen Vier sind nahezu unverschoben und befinden sich im Bereich der C1/C4-Kohlenstoffatome. Dies deutet auf die Entstehung eines asymmetrischen Komplexes hin, wie es beim *syn/anti*-Isomer der Fall wäre.

Eine weitere Signalgruppe im ¹³C-NMR-Spektrum ist sehr aussagekräftig. Es handelt sich um diejenige Methylengruppe des Hilfsliganden, welche zwischen den tertiären Aminogruppen des Hexahydropyrimidin-Rings liegt. Dieses ist normalerweise freistehend im Bereich von 80 ppm erkennbar. Bei dieser Umsetzung ist dieses Signal in insgesamt vier Signale mit unterschiedlichen Intensitäten aufgespalten. Da die Reaktion nicht vollständig ablief, was an den Signalen des freien Anhydroerythrits zu erkennen ist, kann eines der Hilfsligandensignale dem freien Edukt zugeordnet werden. Die drei weiteren Signale sind in ihren Intensitäten jeweils mit den Signalen der zugehörigen Komplexspezies vergleichbar. Auch daher muß von der Entstehung dreier isomerer Verbindungen ausgegangen werden. Die Umsetzung mit Anhydrothreit soll zeigen, ob nicht nur *cis*-Dirole sondern auch *trans*-Dirole koordinieren können. Palladium(II) ist als Zentralmetall nicht in der Lage den Abstand zwischen *trans*-Diolen zu überbrücken. Es wäre möglich, dass der Abstand zwischen den terminalen Hydroxidogruppen in [Pd₂(tm-2,1:3,2-tet)(μ-OH)(OH)₂]⁺ groß genug ist, um doch *trans*-ständige Hydroxyfunktionen zu koordinieren. Dies würde gegen eine normale Koordination über Chelatfünfringe an ein Palladiumzentrum sprechen. Vielmehr spräche es für die in Abbildung 2.58 auf der nächsten Seite gezeigte Koordinationsverbindung und würde somit auch eine andere Koordinationsmöglichkeit für Anhydroerythrit nahe legen.

Im ¹³C-NMR-Spektrum dieser Umsetzung ist jedoch nur freier Anhydrothreit zu erkennen, was deutlich zeigt, dass *trans*-Dirole nicht koordiniert werden können.

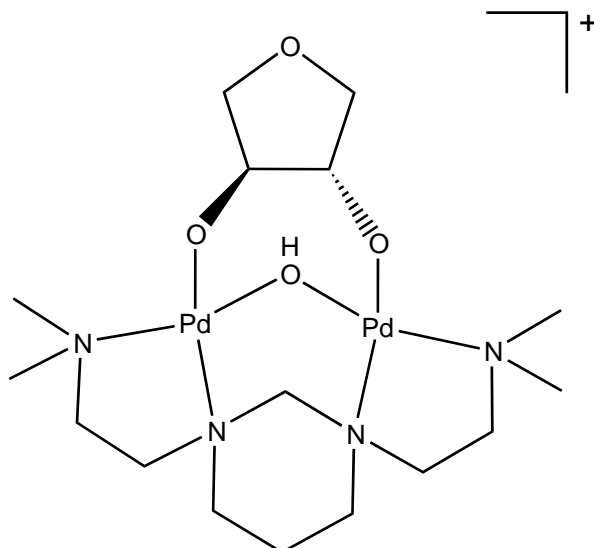


Abbildung 2.58: Schematische Darstellung des denkabaren Komplexes $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\text{AnThrH}_{-2})]_2$.

2.4.11 Die Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit D-(–)-Erythrose und D-(–)-Threose

Anhand der folgenden Versuche soll gezeigt werden, ob es doch möglich ist an eine Triolateinheit von D-Erythrose zu koordinieren und ob der verwendete Ligand diese Art der Koordination erzwingen kann. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, können auch *cis*-Dirole koordiniert werden, was bei D-Erythrose zwischen O2 und O3, aber bei α -Erythrofuranoose auch zwischen O1 und O2 der Fall ist. Insgesamt ergeben sich sechs mögliche Isomere dieser Umsetzung. Für α -Erythrofuranoose, besteht die Möglichkeit über O1, O2 und O3, oder über O1 und O2 oder O2 und O3 zu koordinieren. Die Triolatokoordination ist ebenfalls für die offenkettigen Formen von D-Erythrose zu erwarten, wobei hier wieder mit zwei Anomeren zu rechnen ist. Das sechste Isomer ist eine über O2 und O3 koordinierende Erythrofuranoose, wobei hier analog zu Anhydroerythrit *syn/anti*-Isomerie möglich ist. Die verschiedenen Isomere lassen sich vor allem durch den CIS an C2 unterscheiden, welcher bei der Triolato-koordination am größten sein sollte. Darüberhinaus wird auch hier untersucht, welchen Einfluß der pH-Wert auf das Koordinationsmuster ausübt. Ob also durch Säurezugabe verschiedene Komplexverbindungen erzeugt werden können. Die $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ -Lösung enthält vier Basenäquivalente. Dadurch sollte eigentlich eine Koordination von Diolatgruppen bevorzugt sein. Durch Neutralisation eines Basenäquivalents könnte die Triolatokoordination begünstigt werden. Aus den Arbeiten von Kunte [49] ist bekannt das, die Reaktion mit $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ langsam verläuft. Deshalb ist selbst bei Raumtemperatur mit längeren Reaktionszeiten zu rechnen. Ab dem Zeitpunkt der Umsetzung wurden deshalb

2 Ergebnisse

Tabelle 2.11: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:1-Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit D-Erythrose.

Die relativen Verschiebungen sind im Vergleich zur freien D-Erythrose als ($\Delta\delta$) in ppm angegeben. ($\Delta\delta$) Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffe binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4
$[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\alpha\text{-D-Eryf}1,2,3\text{H}_{-3})]$	δ	110.79	95.48	81.34	72.09
	$\Delta\delta$	9.54	23.80	11.89	1.40
$[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\beta\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2})_2]$	δ	99.53	86.04	84.50	65.74
	$\Delta\delta$	-1.72	10.46	14.87	-4.58
$[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\text{D-Ery}1,2,3\text{H}_{-3})]$	δ	93.12	97.41	75.50	
	$\Delta\delta$	4.39	24.58	4.56	
$[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\text{D-Ery}1,2,3\text{H}_{-3})]$	δ	92.57	98.01		
	$\Delta\delta$	3.84	25.18		

im Abstand von jeweils einer Stunde ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Die Zuordnung der Komplexe erfolgte anschließend über zweidimensionale NMR-Techniken. Laut diesen Spektrenabfolgen beläuft sich die Reaktionszeit auf etwa 15 Stunden. Abbildung 2.60 auf Seite 85 zeigt drei Spektren der 1:1-Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit D-(–)-Erythrose unter Zugabe von einem Äquivalent HNO_3 , welche im Abstand von sieben Stunden aufgenommen wurden. Der pH-Wert der Reaktionslösung liegt bei 8,5. Im ersten Spektrum ist noch eine große Menge an freier D-Erythrose zu erkennen. Daneben sind aber acht neue verschobene Signale hinzugekommen. Im zweiten Spektrum sind vier der acht neuen Signale fast nicht mehr vorhanden und der Anteil an freier Erythrose hat abgenommen. Im dritten Spektrum, nach 14 Stunden Reaktionszeit, sind nur noch vier Signale einer Hauptspezies neben freier D-Erythrose zu erkennen. Die Zuordnung aller Kohlenstoffresonanzen ist in Tabelle 2.11 zu finden.

Erwartungsgemäß führt also die Säurezugabe zur Freisetzung von D-Erythrose, wodurch kein vollständiger Umsatz erreicht werden kann. Koordinierende offenkettige Formen sind in diesem Spektrum nicht zu erkennen. Die beiden verschobenen Signalsätze lassen sich zwei in Abbildung 2.59 auf der nächsten Seite dargestellten Isomeren zuordnen. Die Hauptspezies, welche langsam über den Zeitraum von 14 Stunden entsteht, ist eine über O1, O2 und O3 koordinierende α -Erythrofuranoose. C1 erfährt einen CIS von 9.54 ppm. C2 ist mit 23.80 ppm sehr stark verschoben und C3 erfährt einen CIS von 11.89 ppm. C4 ist nahezu unverschoben. Gerade der große CIS an C2 zeigt, dass O2 hier verbrückend koordiniert.

Obwohl alle ^1H -Signale ebenfalls zugeordnet werden können, ist es unmöglich Kopplungskonstanten zu ermitteln, welche Rückschlüsse auf die Konformation der Erythrofuranoose zulassen. Interessanterweise fällt der CIS bei einer koordinierenden

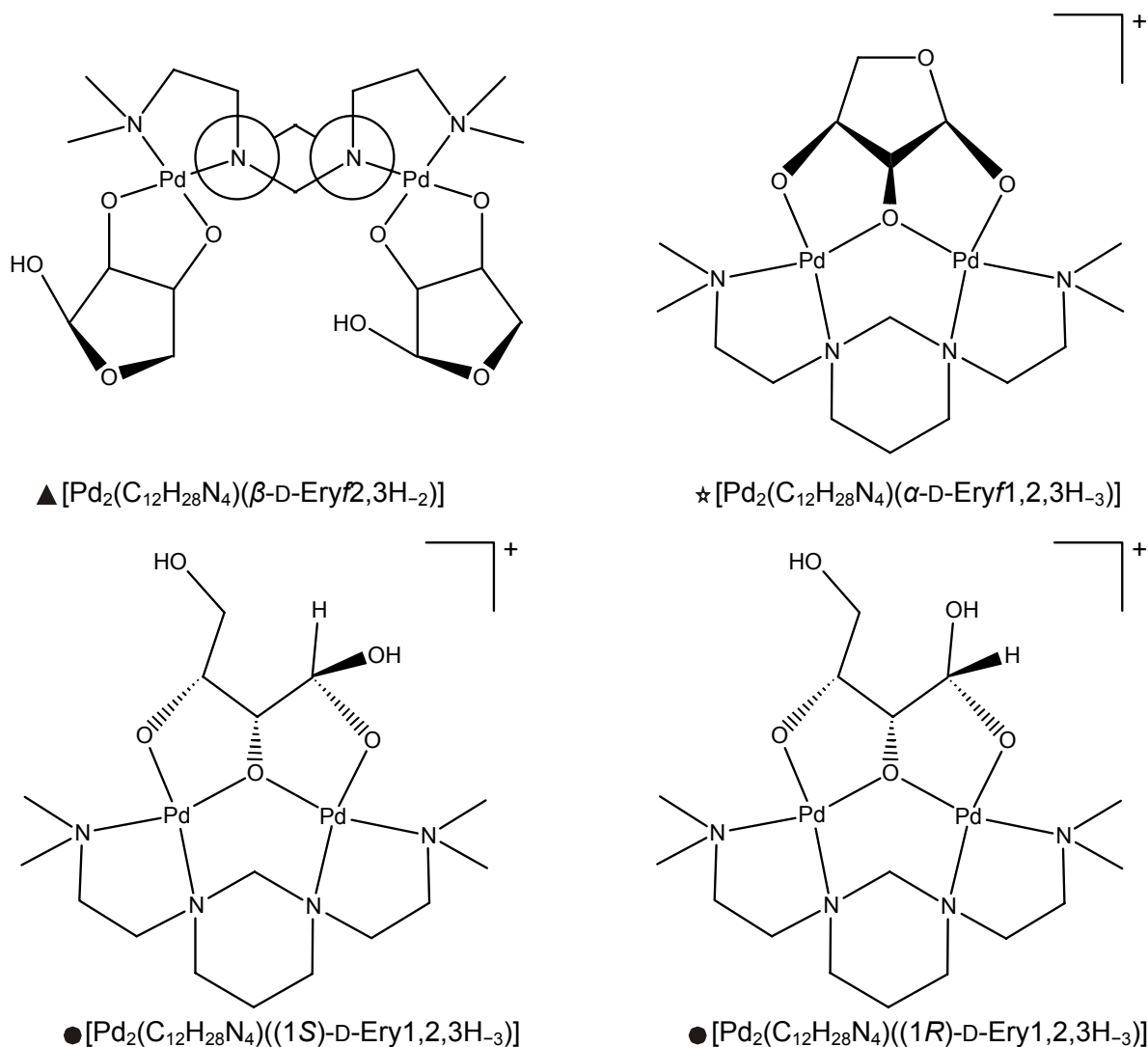


Abbildung 2.59: Isomere Komplexe der Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-}2,1:3,2\text{-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit D-(–)-Erythrose.

Abgebildet sind alle in Lösung identifizierten Komplexspezies. Die Symbole neben den Benennungen der Verbindungen, finden sich zur Identifizierung der einzelnen Signale in den nachfolgenden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wieder.

furanoiden Triolateinheit, im Gegensatz zu den bisher bekannten Komplexen in denen Triolatkoordination vorliegt, unterschiedlich groß aus. Der CIS an C2 ist zwar immer noch sehr groß, aber der CIS an C1 und C3 ist mit etwa 10 ppm doppelt so groß, wie im Fall der Triolatkoordination an Pyranosen oder offenkettigen Formen.

Der zweite Signalsatz gehört zu $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\beta\text{-D-Eryf}_{2,3\text{H}_{-2}})_2]$. C1 erfährt lediglich einen leichten negativen CIS von -1.72 ppm. C4 wird ebenfalls negativ verschoben um -4.58 ppm. C2 erfährt eine Tieffeldverschiebung von 10.46 ppm und C3 von 14.87 ppm. Naheliegend ist also eine Koordination über die Diolatogruppe O2/O3, analog dem zuvor bei Anhydroerythrit beobachteten Muster. Bezeichnend ist, dass dieser Komplex zu Beginn der Umsetzung vermehrt vorhanden ist, im Laufe der Zeit aber durch den Austausch des μ -verbrückenden Hydroxids verschwindet. Die ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzung ohne Säurezugabe (siehe Abbildung 2.62 auf Seite 87) zeigen trotz der grundsätzlichen Ähnlichkeit zu den Vorhergehenden doch interessante Unterschiede. Hier wurde ebenfalls eine Spektrenfolge über mehrere Stunden hinweg aufgenommen. Abgebildet sind wiederum die Spektren, die nach Reaktionsbeginn, nach sieben und nach 14 Stunden aufgenommen wurden. Der pH-Wert bei dieser Umsetzung liegt bei 11,5.

Selbst direkt nach Reaktionsbeginn ist erwartungsgemäß keine freie D-Erythrose mehr zu erkennen. Die beherrschende Spezies stellt, die auch in der vorherigen Umsetzung zu erkennende, über O2 und O3 koordinierende β -Erythrofuranose dar, welche hier in der basischeren Reaktionslösung bevorzugt sein sollte. Nach sieben Stunden ist sie bereits nahezu vollständig verschwunden. Nach 14 Stunden ist sie nicht mehr vorhanden. Im Gegensatz zur vorherigen Reaktionsführung ist die triolatokoordinierende α -Erythrofuranose im ersten Spektrum noch nicht vorhanden. Nach sieben Stunden stellt sie allerdings die Hauptspezies dar und nach vierzehn Stunden ist nahezu nur noch dieses Isomer zu erkennen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass bereits nach 12 Stunden die Zersetzung der Probe beginnt und sich langsam ein Carboxylatsignal im Bereich von 180 ppm bildet.

Der gravierendste Unterschied ist allerdings in dem Spektrum, welches nach sieben Stunden aufgenommen wurde zu sehen. Parallel zur Abnahme des Ausgangskomplexes und der Bildung der Hauptspezies, entstehen mehrere neue Isomere, von denen sich zwei besonders bemerkbar machen. Es entstehen neue Signale bei 93.12 ppm und 92.57 ppm sowie bei 98.01 und 97.41 ppm. Leider lassen sich nicht alle Kohlenstoffresonanzen dieser Spezies über NMR-spektroskopische Methoden zuordnen. Die partielle Zuordnung zeichnet jedoch folgendes Bild. Das Signal bei 93.12 ppm stellt C1, das bei 97.41 ppm C2 und das bei 75.50 ppm C3 einer offenkettig koordinierenden Erythrose dar. C1 erfährt dabei einen CIS von 4.39 ppm, C2 einen von 24.58 ppm und C3 einen von 4.56 ppm. Die Koordination erfolgt also über eine Triolatfunktion mit dem typischen großen CIS an C2. C4 ist nicht zu identifizieren. Es kann auch keine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich um das 1S- oder 1R-konfigurierte Isomer handelt, da keine Kopplungskonstanten im stark überlagerten

2 Ergebnisse

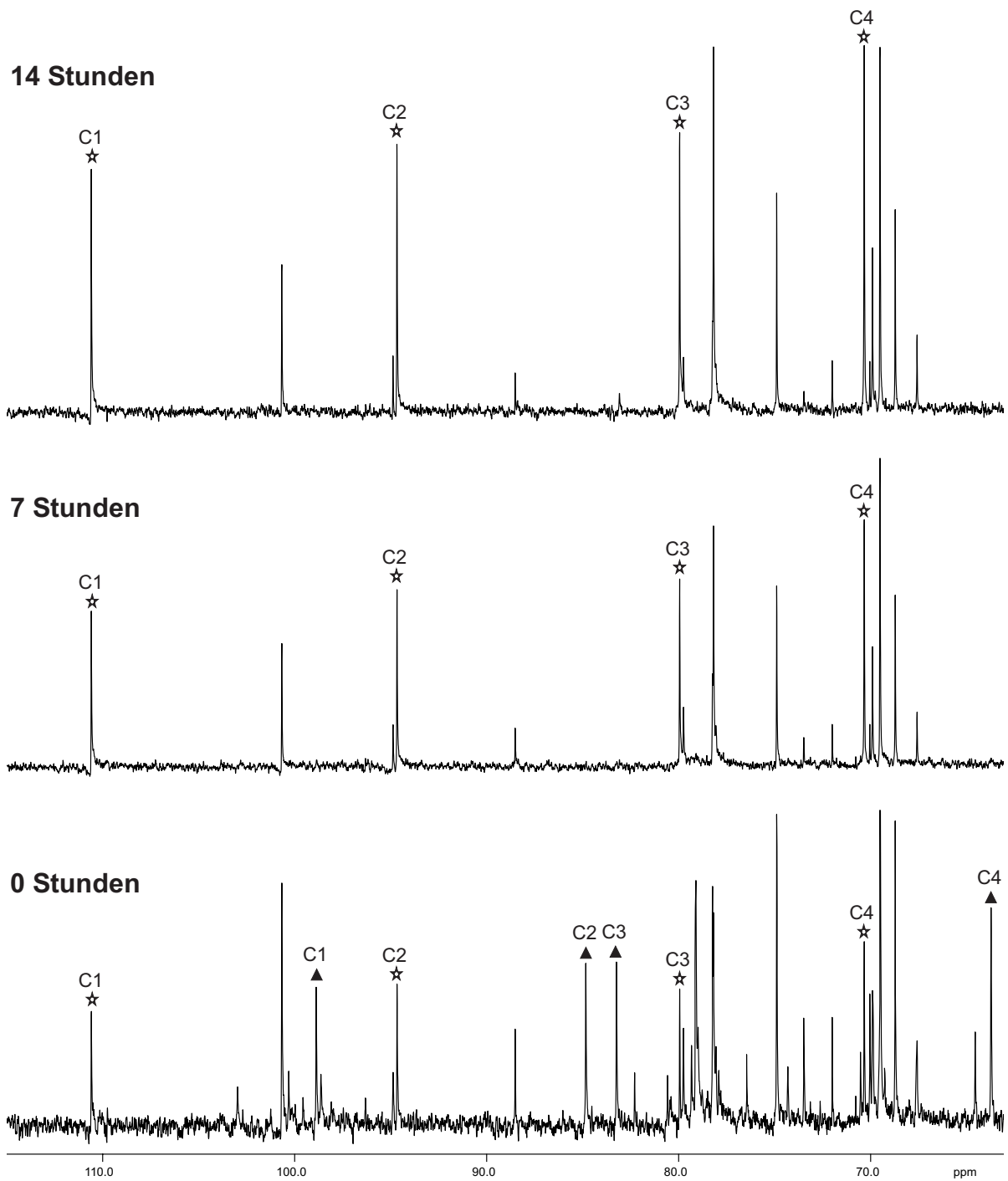


Abbildung 2.60: ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit D-(–)-Erythrose unter Säurezugabe.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt werden können. Bei der zweiten Spezies lassen sich lediglich das C1- und C2-Signal bei 92.57 ppm und 98.01 ppm bestimmen. Der CIS an C1 beträgt hier 3.84 ppm und 25.18 ppm an C2. Auch hier ist unklar welche Konfiguration an C1 vorliegt. Durch Vergleich der Intensitäten der C1-Signale ist zumindest

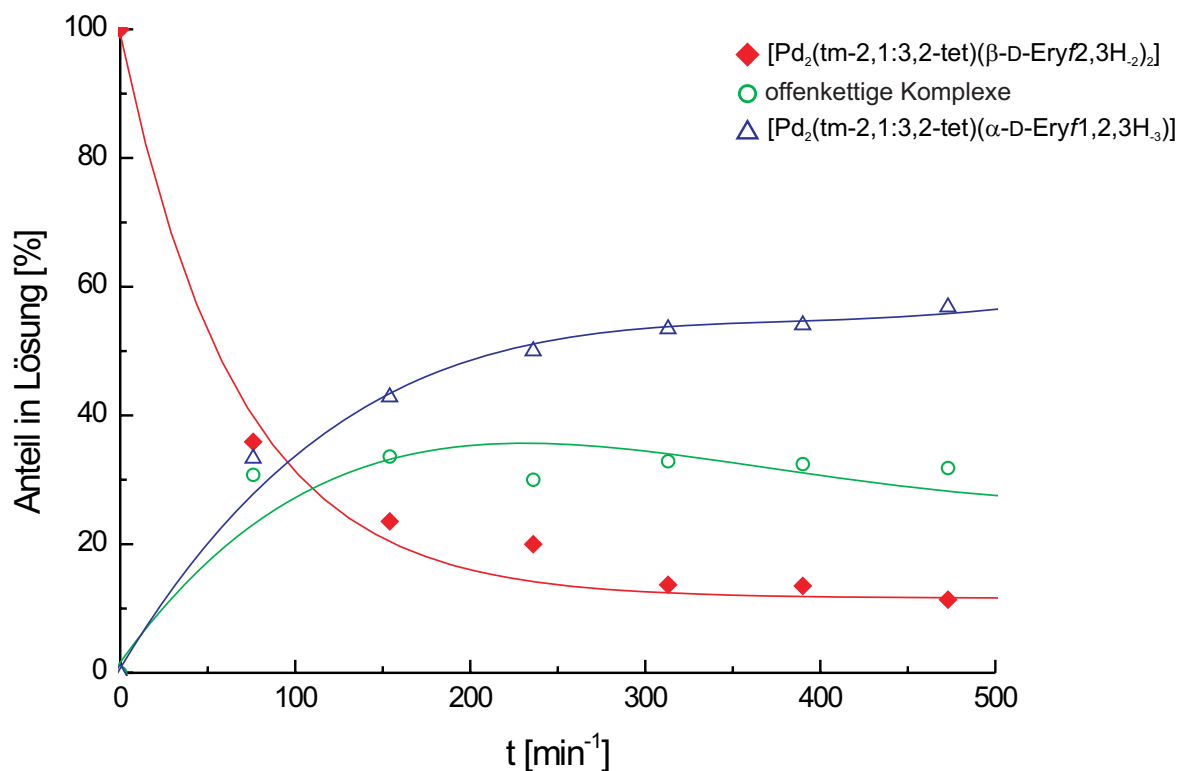


Abbildung 2.61: Prozentuale Anteile der Komplexe in Lösung bei der 1:1-Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit D-Erythrose.

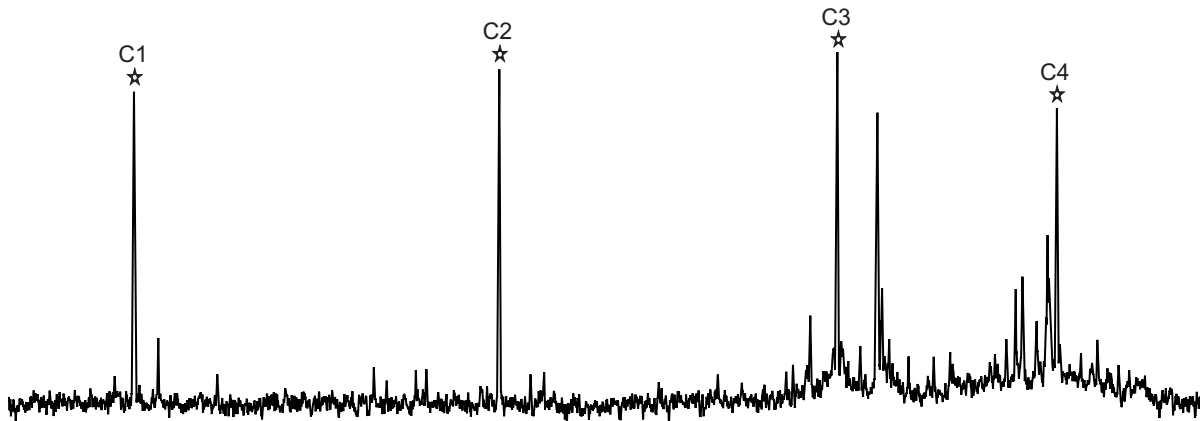
eine qualitative Abschätzung der Mengenverhältnisse der Komplexe in Lösung möglich. Trägt man die so ermittelten prozentualen Anteile gegen die Reaktionszeit auf, ergeben sich die in Abbildung 2.61 gezeigten Kurvenverläufe. Man erkennt deutlich die exponentielle Abnahme des Ausgangskomplexes und die Zunahme der komplexierten offenkettigen Formen, sowie des triolatokoordinierenden Komplexes. Nach etwa zweieinhalb Stunden erreichen die offenkettigen Komplexe ihr Maximum mit etwa 35 % Anteil in Lösung. Danach nehmen sie wieder ab. Die Menge an komplexierter α -Furanose nimmt stetig zu, bis nach etwa zwölf Stunden die Zersetzung beginnt.

Obwohl also bei beiden Reaktionsführungen dieselben Ausgangskomplexe beteiligt sind und anschließend sogar dieselbe Hauptspezies entsteht, nimmt die Reaktion anscheinend einen anderen Verlauf. Wie auch bei den Umsetzungen von D-Erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ sind offenkettige Formen nur bei einem pH-Wert über 11,5 zu beobachten.

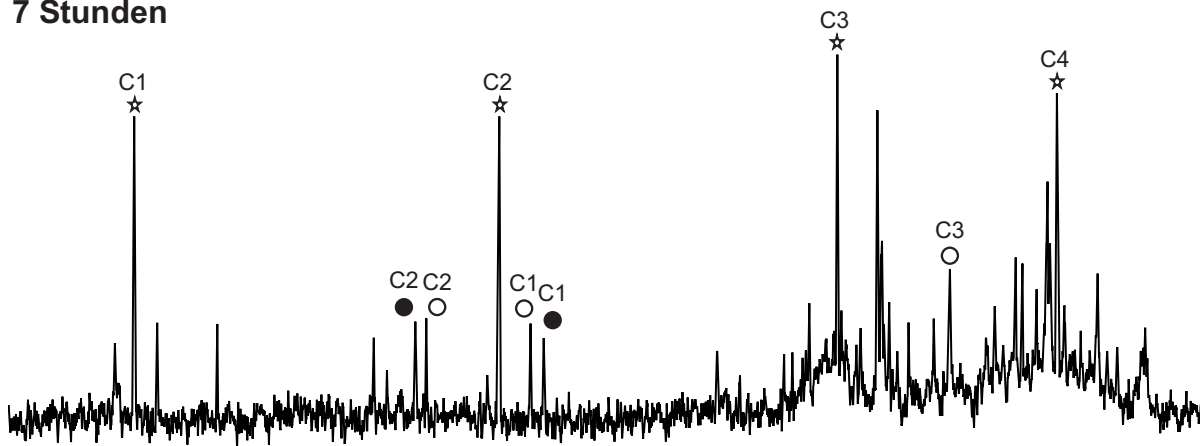
Die 1:1-, 1:2- und 1:3-Umsetzungen von D-Threose mit $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ wur-

2 Ergebnisse

14 Stunden



7 Stunden



0 Stunden

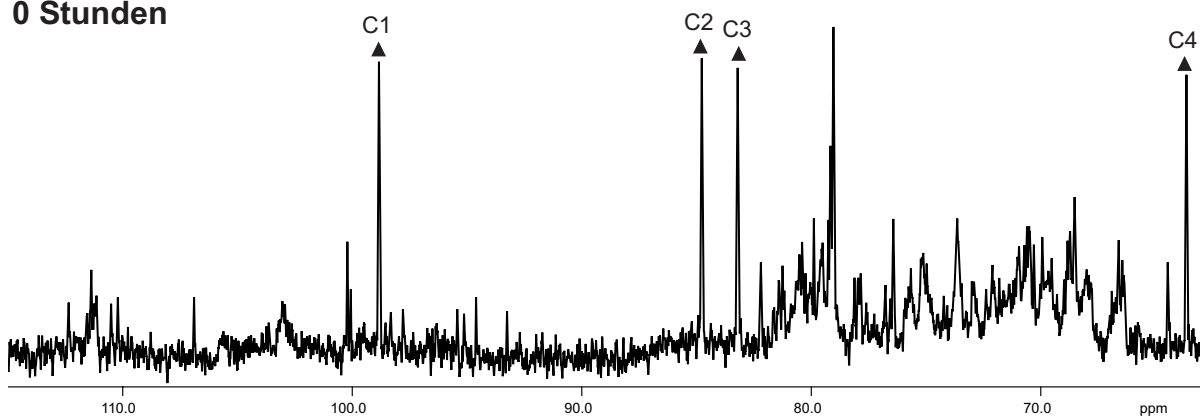


Abbildung 2.62: ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit D-(-)-Erythrose.

2 Ergebnisse

den bereits von *Arendt* [71] beschrieben. Im Gegensatz zu Erythrose entstehen nur zwei Hauptspezies, eine über O1/O2 koordinierende β -Threofuranose und eine über O1/O3 koordinierende α -Threofuranose.

Weiterführende Umsetzungen mit Säurezugabe zur triolatokoordinierender Spezies bleiben ergebnislos. Mit dem einkernigen Palladiumreagenz $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ entstehen immer die beiden erwähnten Hauptspezies, durch Säurezugabe wird lediglich D-Threose freigesetzt. Setzt man D-Threose wie zuvor Erythrose mit dem zwei-

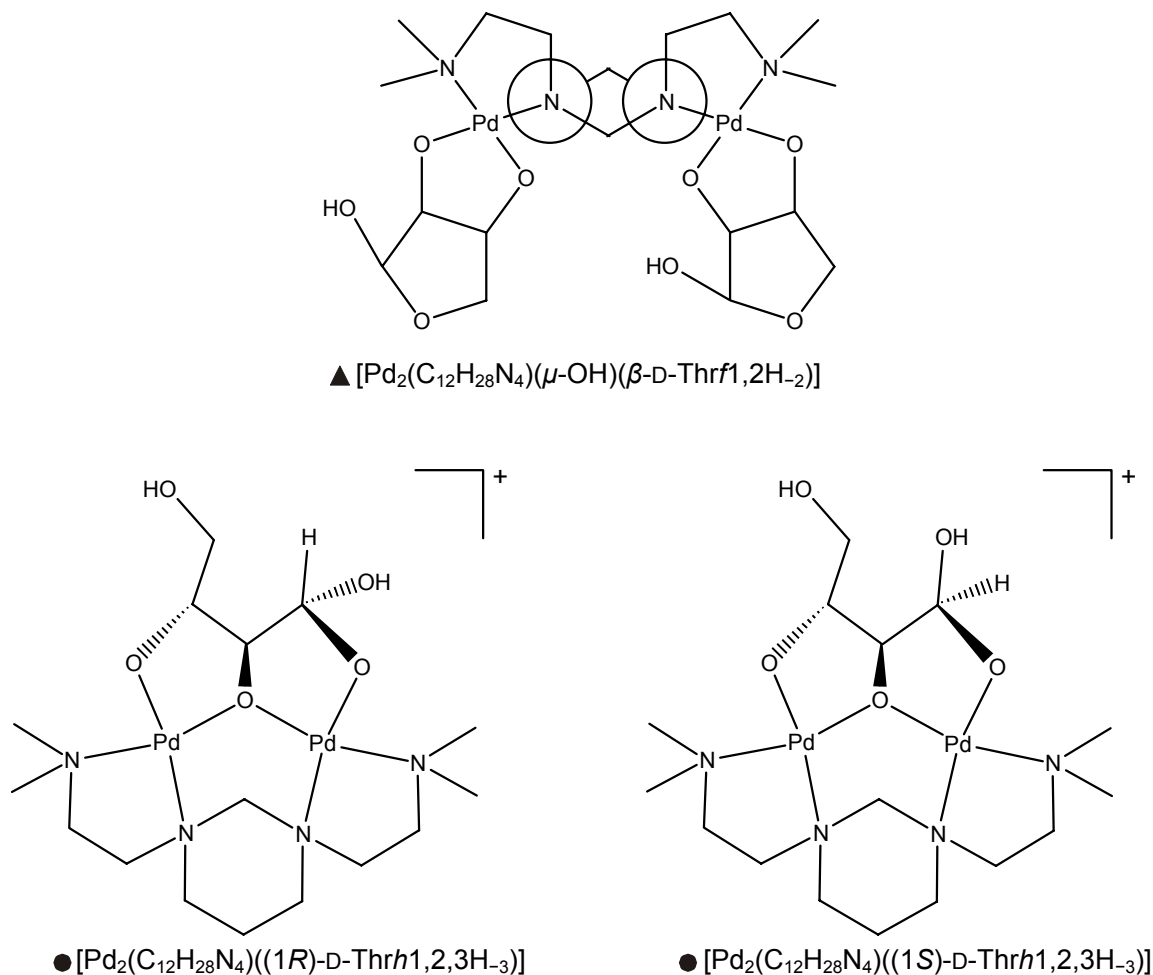


Abbildung 2.63: Isomere Komplexe der Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit D-(–)-Threose.

Abgebildet sind alle in Lösung vorkommenden Komplexspezies. Die Symbole neben den Benennungen der Verbindungen, finden sich zur Identifizierung der einzelnen Signale in den nachfolgenden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wieder.

kernigen Palladiumkomplex $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ um, ergeben sich ebenfalls weniger Möglichkeiten zur Koordination als bei Erythrose. Wie am Beispiel von Anhydrothreit gesehen erlaubt die *trans*-ständige Diolfunktion an C2/C3 keine Koordination. Aus den gleichen Gründen entfällt auch die Triolatokoordination über

O1/O2/O3. Dafür besteht die Möglichkeit an die Diolfunktion an C1/C2 einer β -D-Threofuranose zu koordinieren. Desweiteren kann – ebenso wie bei D-Erythrose – über die Triolateinheit O1/O2/O3 der offenkettigen Formen koordiniert werden.

Wieder werden über einen Zeitraum von 14 Stunden mehrere ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen, um den Reaktionsverlauf zu verfolgen. Das erste Spektrum ist kaum interpretierbar. Über einen Zeitraum von fünf Stunden ist die Threose nur in Form stark verbreiteter Signale zu erkennen. Lediglich die Signale des Hilfsliganden sind scharf zu sehen. Erst bei den später aufgenommenen Spektren werden die Signale der D-Threose schärfer. Nach 14 Stunden sind leichte Intensitätssteigerungen zu beobachten, allerdings beginnt nach etwa 10 Stunden die Zersetzung der Probe, was sich durch ein neu gebildetes Signal bei 180 ppm bemerkbar macht. Ordnet man die Signale ihrer Intensität nach zu, ergibt sich folgendes Bild: Die Signale bei 111.28 ppm, 88.15 ppm, 78.73 ppm und 70.11 ppm besitzen ungefähr dieselbe Intensität und erfahren über den gesamten Zeitraum auch vergleichbare Intensitätssteigerungen. Identifiziert man diese Spezies als komplexierte β -Threofuranose, ergeben sich sinnvolle CIS-Werte. C1 bei 111.28 ppm erfährt einen CIS von 15.53 ppm. C2 bei 88.15 ppm erfährt einen CIS von 12.78 ppm, C3 bei 78.73 ppm einen von 4.72 ppm und C4 bei 70.11 ppm eine Verschiebung von 0.56 ppm. Diese Zuordnung würde für eine über O1/O2 koordinierende β -Threofuranose sprechen.

Daneben entstehen weitere Signale von etwas geringerer Intensität. Neben der Koordination über O1/O2 existiert nur noch die Möglichkeit einer offenkettig koordinierenden D-Threose. Diese ist ebenso wie D-Erythrose in der Lage über die O1/O2/O3-Triolateinheit zu koordinieren. Unter dieser Voraussetzung lässt sich das Signal bei 91.66 ppm C1, bei 97.07 und 99.11 ppm C2, bei 75.24 und 76.22 ppm C3 und bei 61.97 ppm C4 zweier Isomere zuordnen. C1 erfährt dann einen CIS von 2.63 ppm, C2 einen von 24.62 und 26.66 ppm. C3 wird analog zu C1 nur leicht mit 6.19 ppm und 5.21 ppm verschoben. C4 ist nahezu unverschoben. Diese CIS-Werte entsprechen den zu erwartenden für die Triolatokoordination mit dem typischen verdoppelten CIS für C2.

Für die ^1H -Signale dieser Umsetzung ist keine Zuordnung möglich. Leider lassen auch die 2D-NMR-Spektren, aufgrund der geringen Intensität aller Signale keine genaueren Aussagen zu.

2.5 Ausgewählte Kristallstrukturen

Bei dem Versuch, dem $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ analoge Edukte mit Übergangsmetallen der sechsten Nebengruppe darzustellen und diese mit Kohlenhydraten umzusetzen, kristallisieren die entsprechenden Edukte oder deren Reduktionsprodukte aus. Als Hilfsligand fand hier Me_2tpb Verwendung. Es zeigt sich, dass durch die zusätzlichen Methylgruppen des Hilfsliganden der Zugang zu den Metallkationen erschwert wird und keine Komplexe mit Polyolen darstellbar sind. Setzt man $[\text{ReOCl}_2(\text{Me}_2\text{tpb})]$ als

Edukt ein, können ebenfalls keine Kohlenhydrate mehr koordinieren. Man erhält lediglich Komplexe mit Methanolat-Liganden.

2.5.1 Die Kristallstruktur von $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{Me}_2\text{tpb})\text{Cl}_3]$ (16)

Durch Umkristallisieren von $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{Me}_2\text{tpb})\text{Cl}_3]$ **16** in Chloroform erhält man grüne Kristallblöcke. Abbildung 2.64 zeigt die Kristallstruktur von **16**. Die Strukturlösung gelingt in der Raumgruppe $P2_1/m$. In der Elementarzelle liegen zwei Formeleinheiten vor, in der asymmetrischen Einheit eine halbes Molekül. Molybdän ist ok-

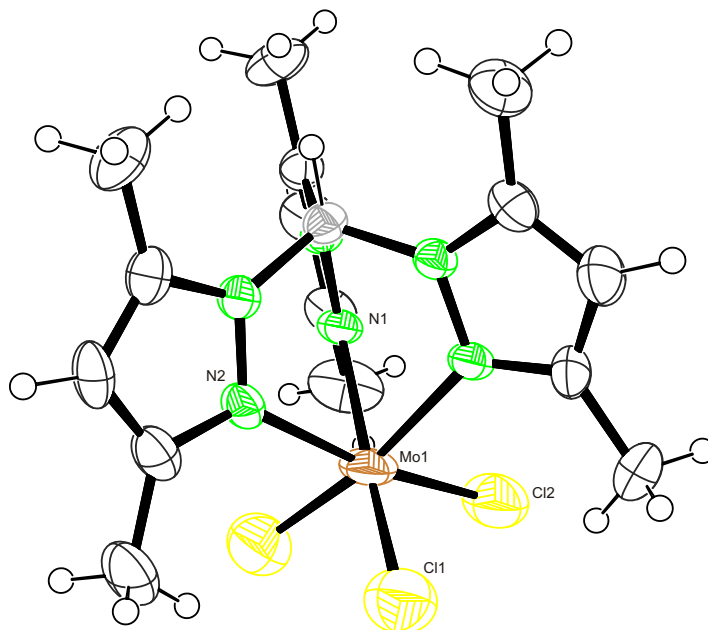


Abbildung 2.64: ORTEP-Darstellung von $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{Me}_2\text{tpb})\text{Cl}_3$ in **16**.

Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Mo1–Cl1 217,9(3); Mo1–Cl2 224,7(4); Mo1–N1 220,9(5); Mo1–N2 219,8(7); Cl1–Mo1–Cl2 94,55(9); Cl1–Mo1–N1 171,20(15); Cl1–Mo1–N2 91,23(15); Cl1–Mo1–Cl1ⁱ 95,72(11); Cl1–Mo1–N1ⁱ 91,04(15); Cl2–Mo1–N1 90,52(14); Cl2–Mo1–N2 171,4(2); Cl2–Mo1–Cl1ⁱ 94,55(9); Cl2–Mo1–N1ⁱ 90,52(14); N1–Mo1–N2 82,97(19); N1–Mo1–Cl1ⁱ 91,04(15); N1–Mo1–N1ⁱ 81,71(19); N2–Mo1–Cl1ⁱ 91,23(15); N2–Mo1–N1ⁱ 82,97(19); Cl1ⁱ–Mo1–N1ⁱ 171,20(15). Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, -y + \frac{1}{2}, z$.

taedrisch koordiniert. Ein Me_2tpb -Hilfsligand koordiniert *facial* an das Zentralatom. Die Koordinationssphäre wird von drei Chloratomen vervollständigt. Die Molybdän-Stickstoff-Abstände liegen bei 220 pm, die Molybdän-Chlorabstände zwischen 218 und 224 pm. Die Me_2tpb -Hilfsliganden packen innerhalb der Kristallstruktur wie die tpb -Hilfsliganden in den Rhenium(V)-Strukturen des Abschnitts 2.2 auf Seite 9. Die Pyrazolringe zweier benachbarter Formeleinheiten kommen übereinander in einem Abstand von etwa 450 pm zur Deckung. Dadurch ergeben sich parallele Stränge, welche sich entlang [010] durch den Kristall ziehen. Der Abstand zwischen den Ringen

ist größer als in den Rheniumstrukturen, da die zusätzlichen Methylgruppen eine dichtere Packung sterisch behindern.

2.5.2 Die Kristallstruktur von $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{Me}_2\text{tpb})\text{Cl}_3]\text{HNEt}_3$ (**17**)

Die in Abbildung 2.65 auf der nächsten Seite dargestellte Molybdän(III)-Verbindung entsteht in Gegenwart von Triethylamin und Cyclopentandiol durch Einelektronenreduktion von $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{Me}_2\text{tpb})\text{Cl}_3]$ in methanolischer Lösung. Nach wenigen Tagen kristallisieren gelbe Kristallnadeln von $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{Me}_2\text{tpb})\text{Cl}_3]\text{HNEt}_3$ **17** aus. Die Strukturlösung erfolgt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten von **17**. In der asymmetrischen Einheit liegt 1 Formeleinheit vor. Durch ein Triethylammonium-Ion in der asymmetrischen Einheit erfolgt der Ladungsausgleich. Molybdän ist oktaedrisch von drei Chloratomen und den drei Stickstoffatomen des Hilfsliganden Me_2tpb koordiniert. Die Molybdän-Stickstoff-Abstände liegen zwischen 215 und 218 pm, die Molybdän-Chlor-Abstände zwischen 242 und 246 pm. Diese Bindungen sind somit um etwa 20 pm gegenüber den Molybdän-Chlor-Abständen in **16** aufgeweitet, was mit der Ladungsverringerung des Zentralatoms einhergeht.

Im Gegensatz zu **16** und den beobachteten Strukturen mit Rhenium(V) ist die Packung der Me_2tpb -Hilfsliganden nicht durch den Kontakt zwischen den Pyrazolringen zweier Me_2tpb -Liganden kontrolliert. Das Stickstoffatom des Triethylammoniums ist Donor einer Wasserstoffbrückenbindung, welche bei einem der Chloratome nämlich Cl2 endet. Desweiteren ist Cl2 Akzeptor von zwei weiteren Wasserstoffbrückenbindungen, welche von den Methylprotonen der Me_2tpb -Hilfsliganden einer benachbarten Formeleinheit ausgehen. Cl3 ist, ebenso wie Cl1, Akzeptor zweier Wasserstoffbrückenbindungen von Methylgruppen des eigenen Hilfsliganden. Cl1 ist zusätzlich Akzeptor einer Wasserstoffbrückenbindung, welche von der Methylgruppe einer benachbarten Formeleinheit ausgeht.

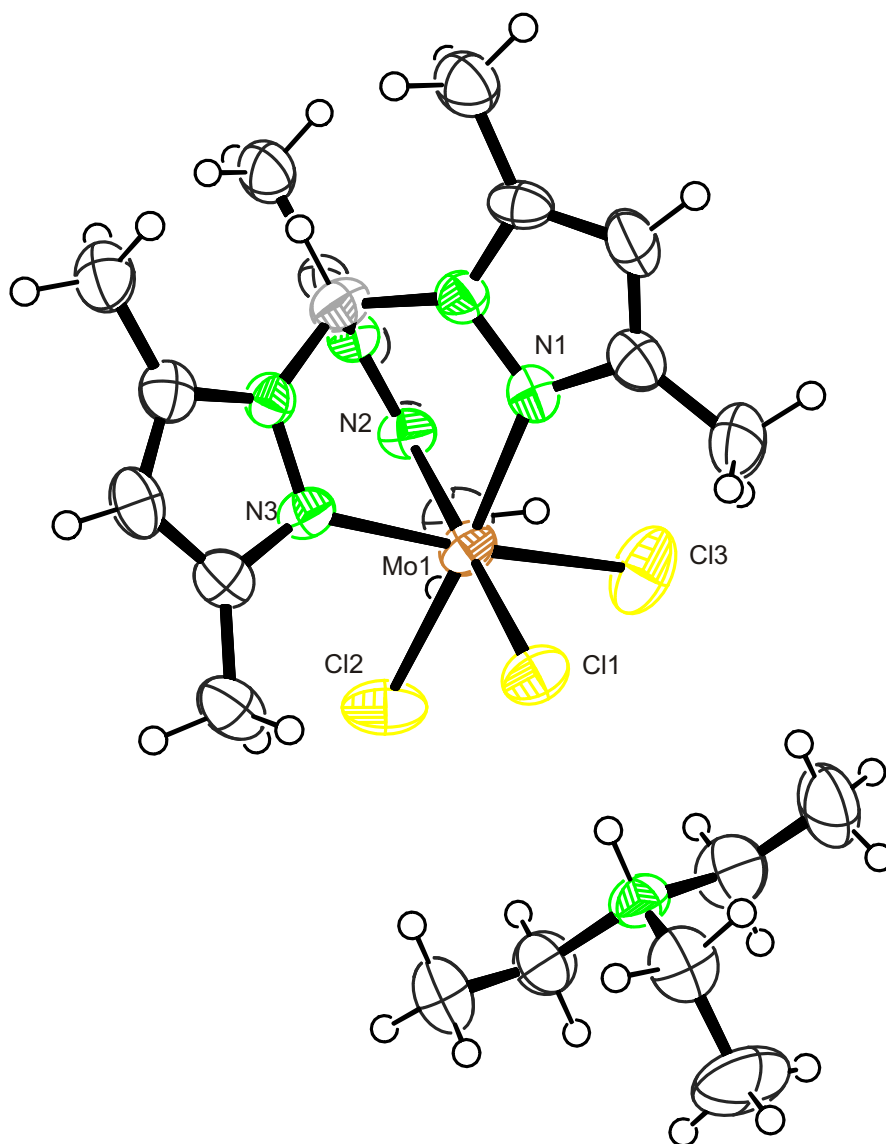


Abbildung 2.65: ORTEP-Darstellung von $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{Me}_2\text{tpb})\text{Cl}_3]\text{HNEt}_3$ in 17.

Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Mo1–Cl1 246,2(2); Mo1–Cl2 243,4(2); Mo1–Cl3 241,6(2); Mo1–N1 217,9(6); Mo1–N2 217,4(6); Mo1–N3 215,4(6); Cl1–Mo1–Cl2 91,31(7); Cl1–Mo1–Cl3 91,72(7); Cl1–Mo1–N1 91,24(15); Cl1–Mo1–N2 90,61(16); Cl1–Mo1–N3 174,97(16); Cl2–Mo1–Cl3 92,47(8); Cl2–Mo1–N1 175,81(16); Cl2–Mo1–N2 91,22(16); Cl2–Mo1–N3 92,21(16); Cl3–Mo1–N1 90,78(16); Cl3–Mo1–N2 175,59(16); Cl3–Mo1–N3 91,72(16); N1–Mo1–N2 85,4(2); N1–Mo1–N3 85,0(2); N2–Mo1–N3 85,7(2).

3 Diskussion

3.1 Steuerung der Koordinationsmuster durch Hilfsliganden

Monosaccharide eröffnen aufgrund ihrer Vielzahl an funktionellen Gruppen mannigfaltige Koordinationsmöglichkeiten. Bei mehrkernigen Komplexen steigt die Isomerenvielfalt weiter an. Um die Menge an denkbaren Isomeren einzuschränken gibt es mehrere Ansätze.

Eine Herangehensweise ist der Einsatz von mehrkernigen Eduktkomplexen mit fixiertem Metall-Metall-Abstand. Normalerweise werden sie dazu eingesetzt, reaktive Zentren von Metalloenzymen nachzubilden. Jedoch ist der Bereich, in dem sich die Metall-Metall-Abstände befinden, bei Verwendung dieser Liganden sehr eingeschränkt. So liegen diese meistens bei etwa 300–350 pm für Komplexe, in denen beide Metalle hydroxidoverbrückend koordiniert werden oder bei 700–1100 pm in Komplexen ohne Verbrückung.

Die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen zeigen eine weitere Möglichkeit der Abstandskontrolle. Obwohl einkernige Komplexe als Edukte zum Einsatz kamen, lag der Abstand der beiden Rheniumzentren in den Kristallstrukturen **1**, **3** und **4** bei etwa 600 pm. Dieser Abstand wird durch die tpb-Hilfsliganden eingestellt. Jeweils zwei Pyrazolringe dieser Hilfsliganden kommen so zur Deckung, dass die *van-der-Waals*-Kräfte zwischen ihnen den Abstand fixieren. Zwar lassen die Koordinationsverbindungen der L-Weinsäure und der L-Threonsäure keine anderen Koordinationsmuster zu, aber gerade an **3** sieht man deutlich, dass hier am Xylaratliganden auch andere Koordinationsstellen denkbar wären. Bei den bisher bekannten Komplexen mit Glycarsäuren koordiniert grundsätzlich das deprotonierte Carboxylatsauerstoffatom als acidestes Atom im Molekül. Hier liegt die Carboxylatgruppe unkoordiniert und selbst in stark basischer Lösung protoniert vor. Dieses Isomer wird aber vor allem aufgrund von Packungseffekten im Kristall bevorzugt, da in einem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung mehrere Isomere zu sehen sind, von denen keines als Hauptspezies identifiziert werden kann. Die guten Kristallisationseigenschaften der erhaltenen Strukturen sind wahrscheinlich auf ihre Steifheit zurückzuführen, welche durch den Kontakt der Hilfsliganden hervorgerufen wird. Ein über O1/O2 und O4/O5 koordinierendes Xylarat besitzt durch die freie Drehbarkeit an der C2/C3- und C3/C4-Bindung mehr Freiheitsgrade. Dies dürfte die Kristallisation behindern.

Die Koordination in den dargestellten Verbindungen erfolgt ausschließlich über *threo*-Fragmente. In Lösung konnte durch NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass

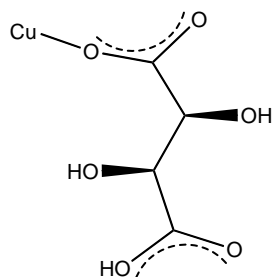
auch bei Verwendung von L-Weinsäure keine monometallierten Spezies vorkommen, sondern nur Dimetallierung auftritt. Dies ist insofern interessant, weil die Reaktivität von *threo*- und *erythro*-Fragmenten bezüglich der Dimetallierung stark unterschiedlich sein sollte. An den Strukturen von *Oßberger* [29] lässt sich dieser Sachverhalt verdeutlichen. Hier treten unterschiedliche Koordinationsmuster bei der Monometallierung von *threo*- und *erythro*-Fragmenten in Erscheinung. *erythro*-Fragmente koordinieren über die terminalen Sauerstoffatome O1/O2, wohingegen *threo*-Fragmente über die inneren Hydroxygruppen O2/O3 koordinieren. Der Grund dafür sind *gauche*-Wechselwirkungen innerhalb der Struktur. Diese Reaktivitätsunterschiede sind auch von anderen Metallen wie Palladium(II) bekannt. Wie später ausführlicher beschrieben, erfolgt bei Palladium die Dimetallierung ebenso bevorzugt über *erythro*-Fragmente. Bei *threo*-Fragmenten stellen – selbst bei Palladiumüberschuss – monometallierte Spezies den Hauptanteil in Lösung. Da im Fall der Rhenium(V)-Komplexe nun immer Dimetallierung auftritt, kann man darauf schließen, dass wiederum der intermolekulare Kontakt der Hilfsliganden diese Form der Koordination bewirkt. Da leider keine Kristallstrukturen von dimetallierten *erythro*-Fragmenten vorliegen, kann kein Vergleich mit diesen Strukturen angestellt werden. Zwar ist für *erythro*-Fragmente die Dimetallierung bevorzugt, dennoch sollte in diesem Fall aufgrund des sterischen Anspruchs der Hilfsliganden kein Kontakt zwischen denselben bestehen. Vielmehr müssten sie voneinander abgewandt sein.

Auch bei den Umsetzungen mit Kupfer(II) kamen verschiedene Hilfsliganden zum Einsatz, um unterschiedliche Koordinationsgeometrien zu realisieren. Eine schematische Darstellung aller erreichten Koordinationsgeometrien ist in Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite zu sehen.

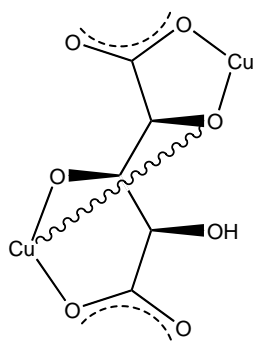
Bei der Umsetzung mit Xylarsäure unter Verwendung des Hilfsliganden 2,2'-Bipyridyl konnte ein zweikerniger Komplex isoliert werden. Ein *van-der-Waals*-Kontakt der Hilfsliganden, welche – leicht verdreht – parallel zueinander stehen, stellt den Abstand der Kupferzentren auf 350 pm ein. Ein Kupferzentrum wird unter Bildung eines Chelatfünfrings von der α -Alkoxygruppe koordiniert. Das andere ist Teil eines Chelatsechsrings. Hieran ist bereits zu erkennen, dass Kupfer(II) nicht denselben strengen Koordinationsregeln wie Rhenium(V) folgt, welches nur von Diolen und α -Hydroxycarbonsäuregruppen über Chelatfünfringe koordiniert wird.

Durch Verwendung des Hilfsliganden bpma konnten andere Koordinationsmuster bei der Umsetzung mit Glycarsäuren realisiert werden. Der dreizählige Stickstoffligand koordiniert in allen Strukturen *meridional* und stellt den Kupfer-Kupfer-Abstand auf einen Wert zwischen 600 und 700 pm ein. Der Hilfsligand bildet dabei in den Strukturen **6** und **7** dasselbe Fischgrätmuster aus. Xylarsäure besitzt eine Kettenlänge welche gerade noch lang genug ist, um zwei benachbarte Kupferzentren zu koordinieren, weshalb sich ein Koordinationspolymer ausbildet. L-Weinsäure scheint dagegen zu kurz zu sein um zwei Kupferzentren zu verbrücken weshalb hier im Kristall Monomere vorliegen. Das Koordinationsmuster von **6** wiederholt sich in **8**.

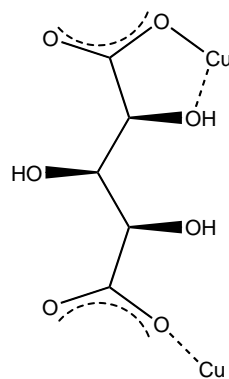
3 Diskussion



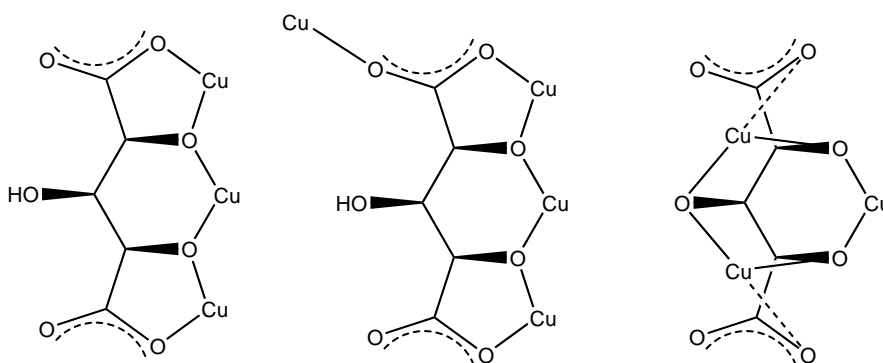
Tartrat in 7



Xylarat in 5



Xylarat in 6



Xylarate in 9

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit erzeugten Koordinationsgeometrien mit Kupfer(II).

Abstände < 200 pm sind durchgezogen, Abstände bis 230 pm gestrichelt und Abstände > 230 pm gewellt dargestellt.

Trotz der Verbrückung der bpma-Liganden mittels *m*-Xylylendibromid, ist der kürzeste Abstand zwischen den Kupferzentren durchaus mit dem, der Strukturen 6 und 7 vergleichbar. Auch in 8 bildet sich ein Koordinationspolymer, welches über sechsfach koordinierte Kupferzentren aufgebaut wird.

Man sieht, dass durch den Einsatz unterschiedlicher Hilfsliganden durchaus verschiedene Koordinationsmuster und Metall-Metall-Abstände in mehrkernigen Metall-Kohlenhydrat-Komplexen realisiert werden können. Dies geschieht vor allem durch *van-der-Waals*-Kontakte und Packungseffekte zwischen den Hilfsliganden. Die realisierten Abstände lagen dabei zwischen 350 und 700 pm.

Der große Nachteil von Rhenium(V) in Bezug auf die Koordination von Monosacchariden ist an den Umsetzungen mit Methylglycosiden zu ersehen. Abgesehen von den zu erwartenden und erwünschten Regioisomeren und – im Fall von Monosacchariden – verschiedenen Konformationsisomeren, wird die Isomerenzahl zusätzlich durch die Bildung von *syn/anti*-Isomeren verdoppelt.

Auch Kupfer(II) eignet sich anscheinend nicht zur Komplexierung von offenkettigen Monosacchariden. Dies liegt vor allem am hohen Oxidationspotential von Kupfer(II), welches die Koordination von reduzierbaren Gruppen – wie freien Aldehyden oder Hydraten – erschwert. Ein weiteres Problem ist der Paramagnetismus von Kupfer(II), welcher die Untersuchung von Lösungsspezies durch NMR-spektroskopische Methoden verhindert.

3.2 Koordinationsverbindungen von Aldehyd- und Ketonhydraten in Lösung

Hydroxyaldehyde als Modellverbindungen für offenkettige Kohlenhydrate gehen in wässriger Lösung eine Vielzahl von Reaktionen ein. Neben Hydraten können sich in Lösung Endiolformen sowie cyclische und acyclische Acetale bilden. In Gegenwart von Stickstoffbasen ist darüberhinaus mit der Bildung von Schiff-Basen und anschließender *Amadori*-Reaktion zu rechnen. [81]

Bei den meisten Aldehyden stellt jedoch das hydratisierte Monomer die Hauptspezies in Lösung dar. Es gibt bisher nur sehr wenige Belege für stabile Komplexverbindungen zwischen Carbonylhydraten und Übergangsmetallen. Von *Zubieta et al.* wurden Strukturen von dimetalliertem Glyoxalhydrat und Formaldehydhydrat mit Molybdän(VI) vorgestellt. [91] Ebenfalls mit Molybdän(VI) existiert die Struktur von monometalliertem Glyoxalhydrat. [92] Die Kristallstrukturen von Koordinationsverbindungen von Chloralhydrat und mehreren Hydroxyaldehydhydraten mit Zink(II), in denen Chelatfünf- sowie Sechsringe existieren, wurden von *Vahrenkamp et al.* beschrieben. [93] Desweiteren wird das Hydrat von Di-pyridin-2-yl-methanon als Ligand in verschiedenen Komplexen mit Nickel(II) und Kupfer(II) verwendet. [94] Der dreizählige Ligand koordiniert hierbei lediglich über eine der beiden Hydro-

3 Diskussion

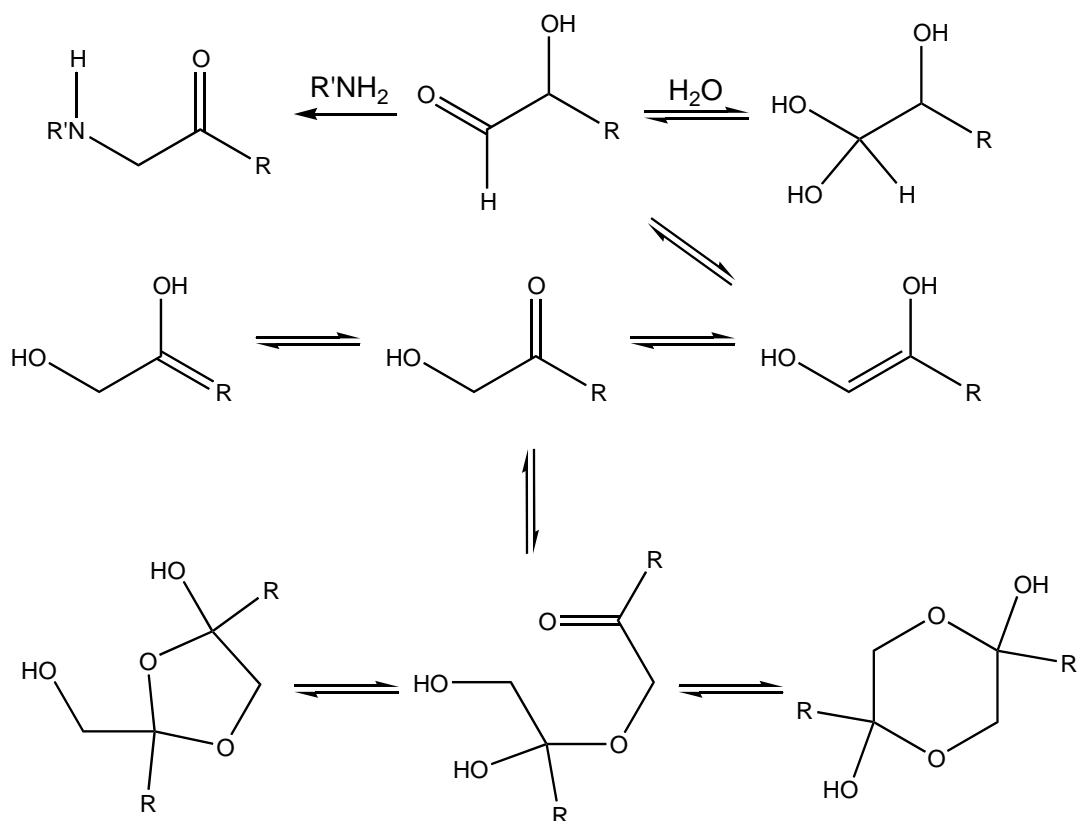


Abbildung 3.2: Reaktionen von Hydroxyaldehyden in wässriger Lösung. [81]

xygruppen. Die Koordination von Palladium(II) durch Carbonylhydrate in wässriger Lösung wurde bisher nicht untersucht. Bei der Umsetzung der Hydroxyaldehyde mit Palladium(II) wurde im Rahmen dieser Arbeit immer nur die Koordination über das monomere Hydrat beobachtet. Weder cyclische Acetale, bei denen *cis*-Diolgruppen vorliegen, noch etwaige Endiol-Formen scheinen bei der Koordination an das Übergangsmetall eine Rolle zu spielen.

Wie Übersicht 3.3 auf der nächsten Seite erkennen lässt, konnten mit Palladium(II) als Zentralmetall die gleichen Koordinationsgeometrien wie in den literaturbekannten Strukturen nachgewiesen werden. Außerdem konnten weitere Koordinationsmuster durch Veränderung des pH-Werts erzeugt werden.

Obwohl Lösungen dieser Hydrate stark reduzierend wirken, sind sie in Gegenwart von Palladium(II) bei 4 °C dennoch genügend stabil, um sie über NMR-Spektroskopie untersuchen zu können. Bei allen Umsetzungen ist jedoch die Zersetzung des Aldehyds im ^{13}C -NMR-Spektrum am Entstehen eines Signals im Bereich von 180 ppm zu erkennen.

Bei der Bildung der Koordinationsverbindungen besteht für alle Hydrate die Möglichkeit zwei Stereoisomere zu bilden, da das Carbonylkohlenstoffatom entweder *R*- oder *S*-Konfiguration einnehmen kann. Da $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ bereits ein chirales

3 Diskussion

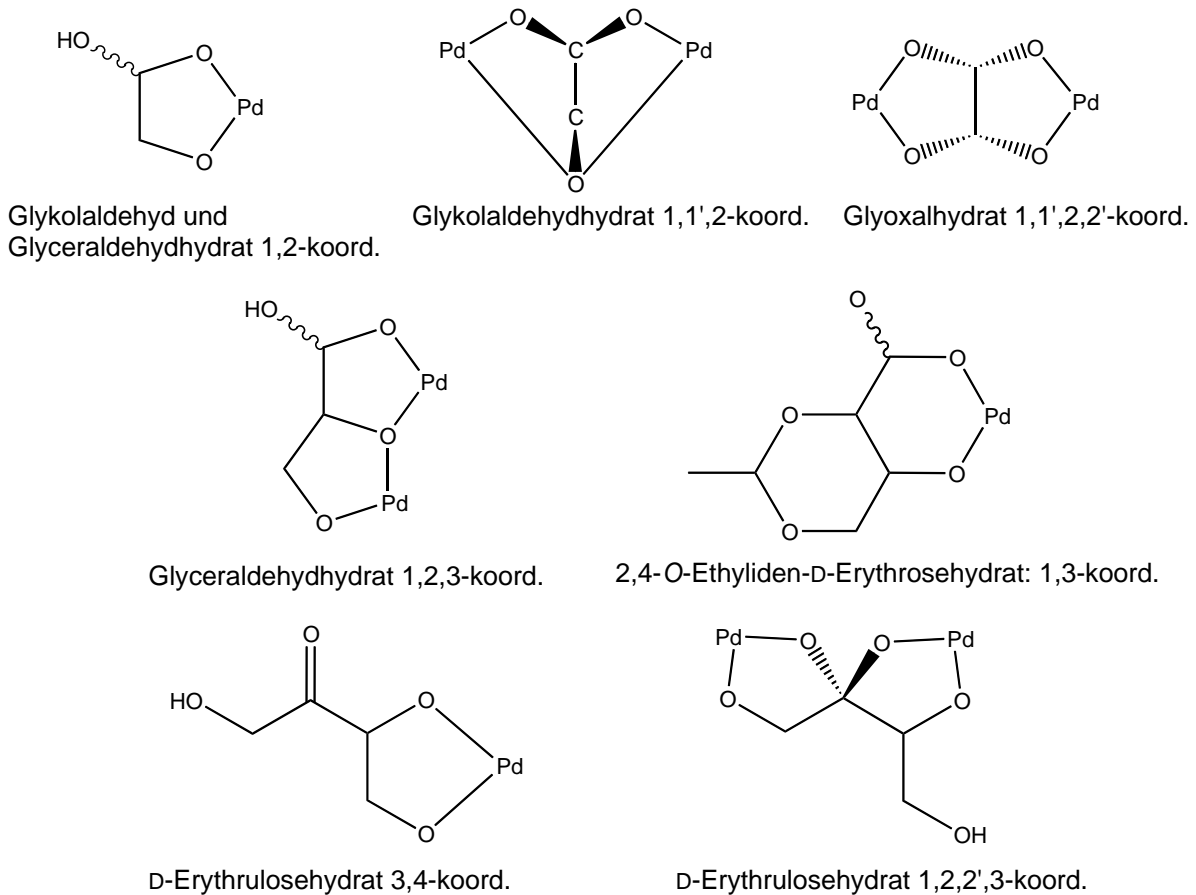


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der erzeugten Koordinationsgeometrien mit Palladium(II) und Carbonylhydraten.

Edukt ist, entstehen Diastereomere, welche im NMR-Spektrum größtenteils unterschieden werden können.

Bei Glyceraldehyd können beide Isomere identifiziert werden, da sich die $^3J_{1,2}$ -Kopplung im ^1H -NMR-Spektrum für beide Isomere sichtbar unterscheidet. Das 1R-konfigurierte Diastereomer wird bevorzugt gebildet. Der Grund dafür könnte darin liegen, dass sich nur in diesem Isomer eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung von O3 zur unkoordinierten Hydrathydroxygruppe ausbilden kann.

Die Umsetzung von D-Erythrose mit $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ führt ebenfalls zur Bildung von stabilen Komplexen in welchen das Ketonhydrat koordiniert. Die Hauptspezies stellt eine dimetallierte D-Erythrose dar. Die Ketofunktion ist nun hydratisiert und zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal bei 113.87 ppm. Die Koordination erfolgt ebenfalls über Chelatfünfringe. Dabei koordinieren O1 und O2, sowie O3 und O2', also beide Hydroxygruppen der Hydratfunktion. Diese Art der Koordination ist von der Kristallstruktur einer dimetallierten Koordinationsverbindung von Mesoxal-säure mit Mangan(II) bekannt. [95] Hier liegen ebenfalls zwei Chelatfünfringe vor. Sowohl die beiden Hydroxygruppen des Hydrats, als auch beide Carboxylatfunktio-

nen koordinieren dabei die zwei Manganzentren.

Es zeigt sich bei allen Verbindungen, dass die Koordination über Chelatfünfringe zu den üblichen CIS-Werten von 10 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum führt. Bei Mehrfachmetallierung verdoppelt sich – wie an Glyoxalhydrat, D-Erythrosehydrat und Oxalsäure gezeigt – der CIS der Kohlenstoffatome, ähnlich wie bei Kohlenstoffatomen, die an verbrückend koordinierende Sauerstoffatome binden.

3.3 Der CIS in Chelatsechsringen

2,4-O-Ethyliden-D-erythrose liegt in Lösung ebenfalls als Hydrat vor. Dabei nimmt sie eine Sesselkonformation ein, in welcher die Methylgruppe äquatorial steht. Die Umsetzung mit $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ führt zur Bildung von zwei Diastereomeren, in welchen die Koordination unter Ausbildung eines Chelatsechsrings erfolgt. Beide Diastereomere sind gut zu unterscheiden. Das 1S-konfigurierte Isomer stellt die Hauptspezies in Lösung dar. Im Gegensatz zur Koordination über Chelatfünfringe erfahren die Kohlenstoffatome hier keinen einheitlichen CIS von 10 ppm. In vielen der bisher bekannten Koordinationsverbindungen liegt der CIS der Kohlenstoffatome eines Chelatsechsrings bei etwa 1 ppm. [71] Die Kohlenstoffatome des 1S-Isomers dieser Umsetzung erfahren ebenfalls lediglich einen kleinen CIS. Demgegenüber werden die Kohlenstoffatome des 1R-Isomers bis zu 6 ppm verschoben. Den stärksten CIS von 7 ppm erfährt allerdings C2, welches vom Palladium aus betrachtet an vierter Position im Sechsring steht. Es scheint so, dass die gemessenen CIS-Werte in Chelatsechsringen auch von der Konfiguration des jeweiligen Kohlenhydrats abhängen. Wie in Abbildung 3.4 auf der nächsten Seite gezeigt, ist dies möglicherweise auf einen stereoelektronischen Effekt zurückzuführen. In dieser Abbildung sind die Komplexe $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})((1\text{R})\text{-}2,4\text{-O-MeCH-D-Ery}1,3\text{H}_{-2})]$, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})((1\text{S})\text{-}2,4\text{-O-MeCH-D-Ery}1,3\text{H}_{-2})]$, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Thrf}1,3\text{H}_{-2})]$ und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf}1,3\text{H}_{-2})]$ dargestellt. Allen ist ein Chelatsechsring gemeinsam. Die Isomere der 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose unterscheiden sich darin, dass im 1S-Isomer die OH-Gruppe an C1 axial, im 1R-Isomer hingegen äquatorial steht. Obwohl die äquatoriale Stellung sterisch günstiger ist, stellt das Isomer mit axialer Stellung der Hydroxygruppe die Hauptspezies in Lösung dar. Betrachtet man anschließend die D-Erythrose- und D-Threose-Komplexe, fällt auf, dass auch hier das Sauerstoffatom (in diesem Fall das Ringsauerstoffatom des Furanoserings) eine axiale Stellung einnimmt. Analog dem anomeren Effekt bei einfachen Pyranosen, kann hier das Isomer mit axialer Hydroxygruppe durch Hyperkonjugation zwischen einem freien Orbital des an Palladium koordinierenden Sauerstoffatoms mit dem σ^* -Orbital der Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung stabilisiert werden. Dieser Effekt ist nur bei Heteroatom- sp^3 -Kohlenstoffatom-Heteroatom-Fragmenten zu beobachten. [96] Die Stabilisierung durch Hyperkonjugation würde vor allem die Isomerenverteilung erklären.

Die Kohlenstoffatome der α - und β -Isomere einfacher Pyranosen besitzen im NMR-

3 Diskussion

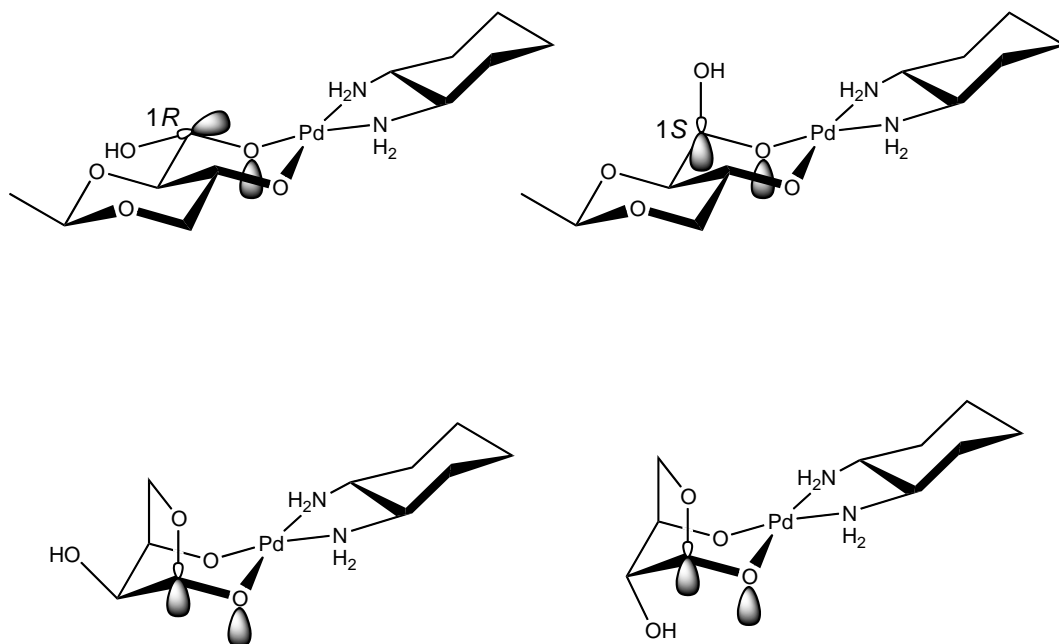


Abbildung 3.4: Anomerer Effekt in Chelatsechsringen.

Dargestellt sind: $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})((1\text{R})\text{-}2,4\text{-O-MeCH-D-Ery}1,3\text{H}_{-2})]$ (oben links), $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})((1\text{S})\text{-}2,4\text{-O-MeCH-D-Ery}1,3\text{H}_{-2})]$ (oben rechts), $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Thrf}1,3\text{H}_{-2})]$ (unten links) und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf}1,3\text{H}_{-2})]$ (unten rechts).

Spektrum teilweise auch stark unterschiedliche Verschiebungen. [97] Da in furanoiden und pyranoiden Ringen die 1,3-Koordination stets zur axialen Stellung des Ringsauerstoffatoms führt, wäre demnach immer mit sehr gering ausfallenden Verschiebungen zu rechnen.

Fällt diese Hyperkonjugation weg, müssten völlig andere CIS-Werte erhalten werden. Diese sollten dann ebenfalls im Bereich von etwa 7 ppm wie im Fall des 1R-Isomers liegen. Dies müsste sich an Chelatsechsringen, welche keine Heteroatom- sp^3 -Kohlenstoffatom-Heteroatom-Fragmente enthalten, beobachten lassen. Dies wäre zum Beispiel bei der Koordination von Hexopyranosen über O4 und O6, oder bei Hexofuranosen über O3 und O5 zu beobachten. Hier gibt es kein Heteroatom, welches diese Hyperkonjugation eingehen könnte. Tatsächlich berichtet *Arendt* [71] bei dieser Art der Koordination von deutlichen CIS-Werten. Bei den Umsetzungen von Palladium(II) mit *Me-β-D-Glcp*, *Me-α-D-Manp* und *Me-α-D-Xylf* entstehen jeweils Chelatsechsringe durch Koordination über O4/O6 beziehungsweise O3/O5. Jedes einzelne Kohlenstoffatom welches Mitglied des Sechsrings ist, erfährt dabei einen CIS von ca. 3–11 ppm. Diese Werte stützen die Vermutung, dass Kohlenstoffatome in Chelatsechsringen normalerweise einen merklichen CIS erfahren. Lediglich bei Chelatsechsringen, an welchen das anomere Kohlenstoffatom beteiligt ist, ist durch den stereoelektronischen Effekt ein stark verringerter CIS zu beobachten.

3.4 Triolatokoordination *versus* Diolatokoordination in Palladium(II)-Kohlenhydrat-Komplexen

Um Koordination über Triolatofunktionen zu erhalten, gibt es zwei Möglichkeiten. Einerseits kann man durch den zweikernigen Eduktkomplex $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ die Triolatokoordination erzwingen. Es ist aber ebenfalls möglich, hydroxidoverbrückte, dimere Palladiumkomplexe durch Säurezugabe zu $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ -Lösungen zu erzeugen, welche in der Lage sind Triolatofunktionen zu komplexieren. Es stellt sich aber in beiden Fällen ein Gleichgewicht zwischen diolato- und triolatokoordinierenden Spezies ein, welches stark pH-abhängig ist.

Bei den Umsetzungen von zwei Äquivalenten $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit einem Äquivalent Kohlenhydrat und einem Äquivalent Salpetersäure ergeben sich tatsächlich Komplexe, in denen Triolatokoordination vorliegt. Allerdings stellen sie bei keiner der Umsetzungen die Hauptspezies dar. Säurezugabe führt im Allgemeinen zur Freisetzung einer großen Menge an freiem Kohlenhydrat. Bei D-Glyceraldehyd erzeugt man dadurch mehrere neue Lösungsspezies. Die monometallierten Spezies der 1:1-Umsetzung sind immer noch vorhanden. Daneben liegt aber auch ein vollständig metalliertes Isomer vor, in dem zwei Palladiumzentren über zwei Chelatfünfringe von der Triolatofunktion koordiniert werden. Die verbrückend koordinierende Alkoxygruppe erfährt dabei einen verdoppelten CIS, wie ihn auch schon *Kunte* [49] bei koordinierenden Triolatofunktionen beobachtet hat. Alle anderen Isomere in Lösung können nicht eindeutig identifiziert werden. Die Triolatokoordination stellt auch hier nicht die Hauptspezies dar, obwohl D-Glyceraldehyd, durch die freie Drehbarkeit der Alkoxygruppen in der Lage sein sollte, eine optimale Geometrie für die Triolatokoordination bereitstellen zu können.

Bei den D-Aldotetrosen wurden durch Säurezugabe keine triolatokoordinierenden Spezies erzeugt. Bei D-Erythrose wäre die Triolatokoordination bei der α -Erythrofuranose aufgrund der *cis*-Stellung der Hydroxygruppen möglich. Darüberhinaus wären die offenkettigen Formen der D-Erythrose in der Lage über Triolatogruppen zu koordinieren. Bei D-Threose sind wie bereits beschrieben nur die offenkettigen Formen in der Lage, diese Art der Koordination einzugehen.

Eine über eine Triolatofunktion koordinierende Pyranose konnte bei der Aldopentose D-Xylose durch Umsetzung mit Pd(en) erzeugt werden. Auch hier stellt diese Spezies lediglich eine Minderspezies neben den bekannten Isomeren dar. Xylose koordiniert dabei über O1/O2/O3 als α -Xylopyranose. Hier zeigt sich, dass Pd(en) für diese Art der Koordination besser geeignet ist als $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$. Der sterische Anspruch der Cyclohexanreste des $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ -Edukts scheint die Dimerisierung zu beeinträchtigen. Bei den Tetrosen konnte aber auch mit Pd-en keine Triolatokoordination beobachtet werden.

Generell zeigen die Umsetzungen mit Säurezugabe, dass die gebildete hydroxidoverbrückte Palladiumspezies sehr stabil und inert zu sein scheint. Die Umsetzungen

3 Diskussion

ähneln stark den entsprechenden 1:1- und 2:1-Umsetzungen. Wahrscheinlich liegt also ein Großteil des Palladiumedukts als verbrücktes Dimer vor, wovon nur ein kleiner Teil durch Triolatofunktionen koordiniert wird. Das restliche monomere Palladiumedukt wird durch Diolate koordiniert. Dies erklärt auch, warum ein großer Teil des Kohlenhydrats unkoordiniert bleibt.

Weitere Umsetzungen mit $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1;3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ bestätigen, dass auch hier pH-abhängige Gleichgewichte zwischen Diolato- und Triolatokoordination vorliegen. Bei der Reaktion von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1;3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit Anhydroerythrit und Anhydrothreit konnte beobachtet werden, dass $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1;3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ in der Lage ist *cis*-Dirole zu komplexieren, *trans*-Dirole hingegen nicht.

Hierzu muss sich die Konformation des Eduktkomplexes ändern (siehe dazu Abbildung 3.5). Durch das Umklappen des Hexahydropyrimidinliganden weitet sich der Abstand zwischen den Palladiumzentren auf, was die Koordination von zwei Diolen ermöglicht. Im Fall von Anhydroerythrit entstehen dabei drei Isomere, in welchen *syn/syn*-, *anti/anti*- oder *syn/anti*-Koordination vorliegt. Die Umsetzung ist jedoch unvollständig. Bei verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen bleibt stets freies Anhydroerythrit neben freiem Palladiumedukt bestehen. Die Koordination von zwei Diolen und der damit einhergehende Chelateffekt überwiegt energetisch anscheinend nicht ganz die Konformationsänderung des Hilfsliganden und die Auflösung der verbrückenden Koordination durch den Hydroxidoliganden. Bei der Umsetzung

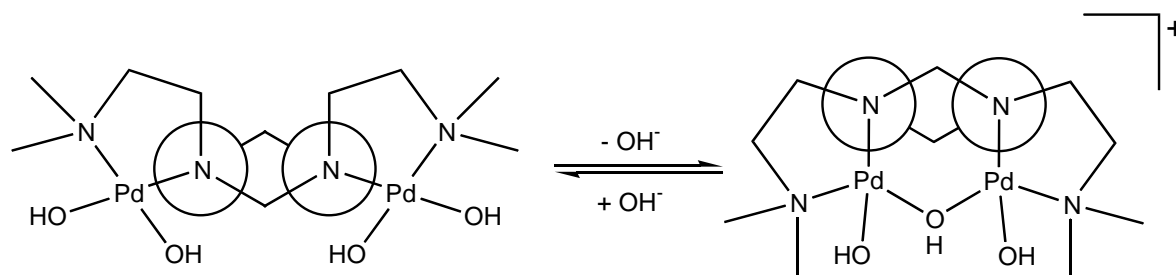


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Isomere bei Verwendung des Hilfsliganden (tm-2,1;3,2-tet)

Durch Umklappen des zentralen Hexahydropyrimidinrings kann dieses Edukt an Triolateinheiten oder zwei Diolateinheiten koordinieren.

von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1;3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit den Aldotetrosen wird die Deutung noch komplizierter. Durch die Neutralisation eines Basenäquivalents sollte auch hier eine Triolatokoordination bevorzugt sein, wohingegen in reinem $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1;3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ die Diolatokoordination die günstigere Variante darstellt.

Im Fall von D-Erythrose kann die Diolatokoordination der β -Erythrofuranose über O2/O3 beobachtet werden. Unter Säurezugabe stellt sie zu Reaktionsbeginn neben freier D-Erythrose die Hauptspezies dar. Während der Reaktion verschwindet dieses Isomer vollständig und eine über O1/O2/O3 koordinierende α -Erythrofuranose wird neben freier D-Erythrose zur Hauptspezies.

3 Diskussion

Bei der Reaktionsführung ohne Säurezugabe stellt die über O2/O3 koordinierende β -Erythrofuranoose zu Reaktionsbeginn tatsächlich das einzige Isomer in Lösung dar. Während der Reaktionsdauer von 14 Stunden entstehen jedoch drei über Triolatfunktionen koordinierende Isomere, nämlich offenkettige Erythrosehydrate und die bereits beschriebene α -Erythrofuranoose. Diese stellt nach 14 Stunden, neben geringen Mengen von offenkettig koordinierender D-Erythrose und über Diolfunktionen koordinierender D-Erythrose, die Hauptspezies dar. Das Entstehen der offenkettig koordinierenden Spezies kann, wie auch im Fall der Umsetzungen mit $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$, durch den hohen pH-Wert und den Überschuss an Palladium erklärt werden (siehe Kapitel 3.5 auf der nächsten Seite).

Diese Umsetzungen zeigen, dass die Bildung der über Diolatofunktionen koordinierenden Verbindungen im Gegensatz zur Triolatokoordination schneller abläuft. Thermodynamisch ist jedoch die Triolatokoordination stabiler. Der Austausch des verbrückenden Hydroxidoliganden ist der kinetisch limitierende Faktor bei der Triolatokoordination. Von der Stabilität scheint die Diolatokoordination bei Furanosen der Triolatokoordination bei offenkettigen Formen vergleichbar zu sein, wohingegen beide labiler als die Triolatokoordination bei Furanosen sind.

Bei Umsetzungen von $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ mit der Aldopentose D-Ribose gibt es ebenfalls Hinweise auf die Diolatokoordination, sowie die Triolatokoordination der α -Ribofuranose. Diese besitzt die gleiche Konfiguration wie α -Erythrofuranoose. Die Hauptspezies bei dieser Reaktion stellt dennoch die über Triolatfunktionen koordinierende β -Ribopyranose dar.

Bei D-Xylose ist weder Diolatokoordination noch Triolatokoordination der Furanoseformen zu beobachten. Das einzige Isomer in Lösung ist die über O1/O2/O3 koordinierende β -Xylopyranose.

Aufgrund dieser Erfahrungen und den Untersuchungen von Kunte [49] kann möglicherweise eine allgemeine Stabilitätsreihenfolge formuliert werden. Bei Pyranosen ist die Triolatokoordination, unabhängig davon ob *cis*- oder *trans*-ständige Hydroxygruppen vorliegen, thermodynamisch bevorzugt. Besteht die Möglichkeit zur Bildung von all-*cis*-konfigurierten Furanosen, koordinieren diese ebenfalls über Triolatfunktionen. Sie stellen jedoch nicht die Hauptspezies dar. Bei den Tetrosen koordinieren darüber hinaus bei hohen pH-Werten auch die offenkettigen Formen. Sie sind labiler als die Furanosekomplexe und wandeln sich langsam in diese um. Die labilste Geometrie stellt die Diolatokoordination dar, welche schließlich in triolatokoordinierende Formen übergeht.

Dies lässt sich, in ähnlicher Form, auf die Triolatokoordination von den in neutraler bis leicht basischer Lösung vorliegenden Palladiumdimeren übertragen. Da der Austausch des verbrückenden Liganden anscheinend viel Zeit in Anspruch nimmt, bilden sich die kinetischen Produkte, also die über Diolate koordinierenden Isomere, wie sie auch in 1:1-Umsetzungen beobachtet werden.

3.5 Koordinierende offenkettige Formen von Monosacchariden

Zu den Aldotetrosen der D-Reihe werden D-Erythrose und D-Threose gezählt. Die Umsetzung dieser Monosaccharide mit $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ bei 4 °C führt zu stabilen Koordinationsverbindungen.

Die Koordinationsvielfalt bei den Aldotetrosen ist merklich größer als bei den eben behandelten Hydroxyaldehyden. Sie liegen in Lösung als α - und β -Furanosen vor und zu einem Anteil von 12 % als offenkettiges Hydrat. Der freie Aldehyd konnte in den Eduktspektren nicht beobachtet werden.

Bemerkenswerterweise kann die Koordination jedes einzelnen möglichen Isomers an Palladium(II) beobachtet werden. Darüberhinaus können durch verschiedene stöchiometrische Verhältnisse einzelne Isomere angereichert oder abgereichert werden. Wie *Arendt* [71] bereits an anderen Monosacchariden gezeigt hat, eignet sich Palladium(II) aufgrund seines Radius, seiner Reaktivität und seines Diamagnetismus hervorragend dazu, alle Koordinationsmöglichkeiten eines Kohlenhydrats sichtbar zu machen. Dieses Konzept wurde hier auf die Aldotetrosen übertragen. Besonders

Tabelle 3.1: Lösungsspezies der Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Erythrose.

Die einzelnen Umsetzungen sind durch das Verhältnis Metall:Ligand: HNO_3 beschrieben. Die Konzentration der einzelnen Isomere wurde durch Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt. Bei zu stark überlagerten Signalen wurden die Mengenverhältnisse abgeschätzt.

	3:1:0	1:1:0	2:1:1	0:1:0
α -D-Eryf	-	Spuren		28 %
β -D-Eryf	-	Spuren	21 %	60 %
D-Eryh	-	Spuren		12 %
$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf}1,3\text{H}_{-2})]$	32 %	67 %	32 %	-
$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf}1,2\text{H}_{-2})]$	\approx 21 %	11 %	12 %	-
$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2})]$	-	-	15 %	-
$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Eryf}2,3\text{H}_{-2})]$	26 %	22 %	20 %	-
$[\text{Pd}_2(\text{R,R-chxn})_2((1\text{R})\text{-D-Eryh}1,2,3,4\text{H}_{-4})]$	\approx 11 %	-	-	-
$[\text{Pd}_2(\text{R,R-chxn})_2((1\text{S})\text{-D-Eryh}1,2,3,4\text{H}_{-4})]$	\approx 10 %	-	-	-

interessant ist, dass bei der Umsetzung mit drei Äquivalenten $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ zwei bisher unbekannte Lösungsspezies beobachtet werden können.

Die beiden neuen Spezies stellen jeweils offenkettiges, dimetalliertes D-Erythrosehydrat dar. Dabei wird das Metall über Diolato-funktionen von O1/O2 und O3/O4 koordiniert. Da diese beiden Lösungsspezies bei einer 2:1-Umsetzung nicht beobachtet werden, beruht ihre Bildung nicht nur auf einem Überschuss an Palladium(II),

sondern auch auf dem noch alkalischeren pH-Wert. Zum besseren Verständnis dieser Verbindungen können die Erfahrungen aus den Umsetzungen mit den Aldehydhydraten angewendet werden. Die beiden Isomere stellen ebenso wie bei Glyceraldehyd und 2,4-O-Etyhliden-D-erythrose Diastereomere dar, welche sich durch die Konfiguration an C1 unterscheiden. Alle Signale dieser Spezies treten als Paare in geringem Abstand voneinander auf. Beide Isomere liegen zu etwa gleichen Anteilen in Lösung vor und machen zusammen bis zu 25 % aller Isomere in Lösung aus. Bezogen auf freie D-Erythrose entspricht dies einer Anreicherung um etwa das Doppelte. Dies weist darauf hin, dass offenkettige Formen von Monosacchariden durch vollständige Metallierung angereichert werden können.

Allerdings scheinen die offenkettigen Spezies nur bei sehr hohen pH-Werten stabil zu sein, da sie bei allen Umsetzungen lediglich bei pH-Werten über 11,5 erkennbar waren. Bei einer 3:1-Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Threose werden im

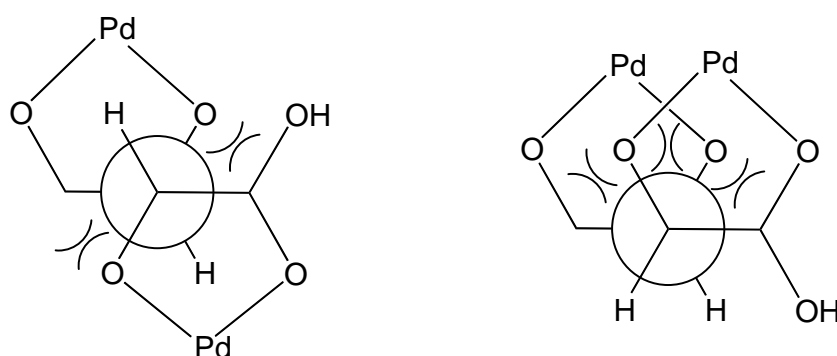


Abbildung 3.6: Gauche-Wechselwirkungen in dimetallierter D-Erythrose und D-Threose.

Links: In D-Erythrose liegen lediglich zwei *gauche*-Stellungen vor; Rechts: In D-Threose liegen drei *gauche*-Stellungen vor (siehe auch Abbildung 3.7 auf der nächsten Seite).

Gegenüber D-Erythrose keine offenkettigen Formen beobachtet. Es bleibt bei einer Koordination der Threofuranose. Wie bei den Zuckeralkoholen Erythrit und Threit ist dies auf die sterischen Ansprüche der terminalen Alkoxygruppen zurückzuführen. Wird Erythrit mit einem Überschuss an Palladium(II) umgesetzt, bildet sich das dimetallierte Isomer als Hauptspezies. Bei Threit ist dies sterisch ungünstig und daher bleibt der monometallierte Komplex die Hauptspezies. Diese Regeln lassen sich auf die Aldotetrosen übertragen. Bei D-Erythrose ist demnach diese Art der Dimetallierung begünstigt. Erst dadurch ist es möglich die offenkettigen Formen anzureichern, da bei ihnen als einzigem Isomer eine Mehrfachmetallierung möglich ist. Weil bei D-Threose diese Form der Metallierung ungünstig ist, beobachtet man in Lösung nur die monometallierten Threofuranosen. Auch durch einen Überschuss an Palladium wird es bei D-Threose also nicht möglich sein, offenkettige Formen zu komplexieren. Die offenkettigen Formen von D-Threose sollten nur dann anzureichern sein, wenn die Koordination dabei über eine Triolateinheit erfolgt. Umsetzungen von Erythrit und D-Threit mit $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ unter Säurezugabe zeigen, dass hier die

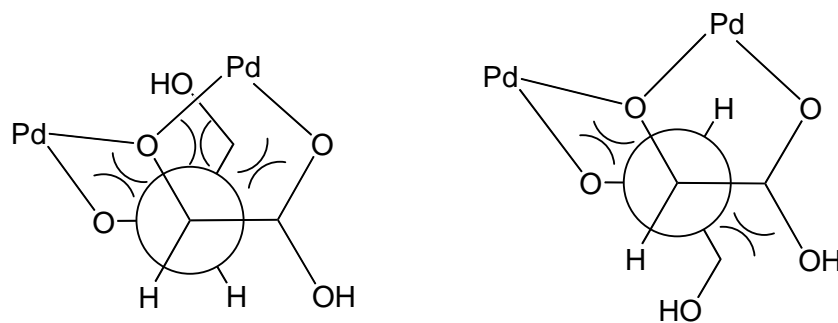


Abbildung 3.7: *Gauche*-Wechselwirkungen in triolatokoordinierender D-Erythrose und D-Threose. Links: In D-Erythrose liegen diesmal drei *gauche*-Stellungen vor; Rechts: In D-Threose liegen bei dieser Koordinationsgeometrie nur zwei *gauche*-Stellungen vor (siehe auch Abbildung 3.6 auf der vorherigen Seite).

Triolatokoordination bei D-Threose die Hauptspezies in Lösung darstellt, bei Erythrit hingegen keine Rolle spielt. [98]

Unter diesen Reaktionsbedingungen lassen sich bei Umsetzungen mit D-Threose allerdings zwei gegenläufige Effekte beobachten. Bei leicht basischen bis neutralen pH-Werten sollte die Triolatokoordination der offenkettigen Formen, besonders bei D-Threose, aus den eben genannten Gründen, bevorzugt sein (siehe Abbildung 3.7). Eine Anreicherung der offenkettigen Formen ist aber dennoch nicht möglich, da diese nur in stark alkalischen Lösungen erzeugt werden können. Der pH-Wert ist also entweder zu niedrig für die Bildung der offenkettigen Hydrate oder aber zu hoch für die Triolatokoordination.

Die einzige Möglichkeit bei D-Threose, die Triolatokoordination des offenkettigen Threosehydrats zu erreichen, ist also der Einsatz eines Edukts wie $[\text{Pd}_2(\text{tm}-2,1:3,2\text{-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$, welches zwei Palladiumzentren in kurzem Abstand zueinander, trägt. Bei den Umsetzungen mit diesem Edukt ist tatsächlich offenkettig koordinierendes D-Threosehydrat, zu erkennen. Daneben liegt aber über O1/O2 koordinierende β -Threofuranose in nahezu gleicher Menge vor (siehe dazu Kapitel 3.4 auf Seite 101).

Es sollte also möglich sein, auch bei anderen Monosacchariden, durch einen hohen Metallierungsgrad, die Koordination über offenkettige Glycosehydrate zu erzielen. Der Chelateffekt sollte dabei die für die Ringöffnung aufzuwendende Energie kompensieren. Dabei muß allerdings beachtet werden, dass bei *threo*-Fragmenten eine Koordination über Triolatofunktionen erreicht werden muss, bei *erythro*-Fragmenten dagegen die Koordination über Diolatofunktionen erfolgen sollte. Vielversprechend scheinen hier Ketosen zu sein, da sie zu höheren Anteilen in offenkettiger Form vorliegen als Aldosen.

Dabei ergeben sich je nach Monosaccharid unterschiedliche Herangehensweisen. Pentosen können mit Palladium(II) nur vollständig metalliert werden, wenn zwei Metallzentren über eine Triolatoereinheit und ein Metallzentrum über eine Diolatoerein-

3 Diskussion

heit koordiniert werden. Bei Hexosen existieren zwei Möglichkeiten. Entweder werden drei Metallzentren über drei Diolatoeinheiten komplexiert, oder vier Metallzentren über zwei Triolatoeinheiten. Je nach Konfiguration des Monosaccharids, können so unterschiedliche Koordinationsmuster zur bevorzugten Bildung von offenkettigen Formen führen.

Wie man an den Tetrosen sieht, gelingt die Anreicherung nur zu einem gewissen Grad. Selbst wenn also mit der Koordination der offenkettigen Formen höherer Monosaccharide gerechnet werden kann, machen diese im Lösungsgleichgewicht eventuell einen zu geringen Anteil aus, um beobachtbar zu sein.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Metall-Kohlenhydratkomplexe dargestellt und untersucht. Das Augenmerk liegt hierbei auf mehrfach metallierten Komplexen und der Kontrolle der dabei entstehenden Metallierungsmuster. Durch die Mehrfachmetallierung von Monosacchariden werden bisher unbekannte Koordinationsverbindungen der acyclischen Formen dieser reduzierenden Zucker erhalten und in Lösung angereichert. Dabei werden die kristallin erhaltenen Verbindungen durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert und Lösungsspezies soweit möglich durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie identifiziert. Die Zuordnung der Signale erfolgt dabei durch die zweidimensionalen NMR-Techniken COSY, HMBC und HMQC, sowie durch den Einsatz von DEPT-Spektren

In einem ersten Teil wurden Umsetzungen mit $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ und Aldarsäuren sowie Polyolen und Methylglykosiden in Hinblick auf die gezielte Steuerung von Metallierungsmustern durchgeführt. Die Komplexe $[(\text{ReO})_2(\text{tpb})_2(\text{L-tartH}_{-2})]$ (**1**), $[(\text{ReO})_2(\text{tpb})_2(\text{L-ThreH}_{-4})] \cdot \text{MeOH}$ (**2**), $[(\text{ReO})_2(\text{tpb})_2(\text{Xyl1,5A}_{2,1,2,3,4}\text{H}_{-4})] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ (**3**), $[(\text{ReO})_2(\text{tpb})_2(\text{L-Thr1AH}_{-4})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**4**) konnten kristallin erhalten werden und mit Hilfe von Einzelkristallstrukturanalysen charakterisiert werden. Bei diesen Verbindungen handelt es sich sämtlich um dimetallierte Kohlenhydrate, in welchen die Koordination über Chelatfünfringe erfolgt. Rhenium ist in allen diesen Komplexen oktaedrisch koordiniert. Bei diesen Verbindungen zeigt sich deutlich, dass der Abstand der beiden Rhenium(V)-zentren durch den Hilfsliganden gesteuert wird. Hierbei handelt es sich im Gegensatz zu Liganden, welche zwei Metallzentren tragen und den Metall-Metall-Abstand durch kovalente Bindungen innerhalb des Liganden einstellen, um zwei separate Hilfsliganden die nur durch *van-der-Waals*-Kräfte einen Abstand der Metallzentren von ca. 6 Å fixieren können. Gerade dieser Abstand ist mit herkömmlichen Kompartimentliganden bisher kaum zu erreichen. Am eindrucksvollsten ist dies am Beispiel von **3** zu sehen. Hier koordiniert lediglich eine der beiden Carboxylatfunktionen an ein Rheniumzentrum. Das zweite Rheniumatom wird von Alkoxygruppen koordiniert. Die zweite Carboxylatfunktion bleibt trotz ihrer hohen Acidität frei und protoniert. **4** entsteht bei der Umsetzung von $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ mit D-Xylose. Diese wird vermutlich durch Luftsauerstoff zu Threonensäure oxidiert. Die einzige Ausnahme in der Reihe dieser Komplexe stellt **2** dar. In dieser Verbindung ist ein Abstand von ca. 4 Å realisiert und die Pyrazolringe der tpb-Liganden weisen auseinander. Dies ist auf einen Packungseffekt in der Kristallstruktur zurückzuführen. Die Pyrazolringe benachbarter Moleküle kommen dabei zur Deckung.

4 Zusammenfassung

Alle Umsetzungen zeigten aber, dass bei Verwendung von $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ stets *syn/anti*-Isomerie auftritt. Dies erhöht die Anzahl der Isomeren unerwünschter Weise, da dabei keine neuen Regio- oder Konformationsisomere gebildet werden, sondern lediglich die Identifizierung der einzelnen Komplexe erschwert wird.

Analog zu $[\text{ReOCl}_2(\text{tpb})]$ wurden Komplexe mit Molybdänedukte in den Oxidationsstufen(III), (IV) und (V) hergestellt, welche den Me_2tpb -Hilfsliganden tragen. Dieser ist sterisch etwas anspruchsvoller als der tpb -Hilfsligand. $[\text{Mo}(\text{Me}_2\text{tpb})\text{Cl}_3]$ (**16**) und $[\text{Mo}(\text{Me}_2\text{tpb})\text{Cl}_3]\text{HNEt}_3$ (**17**) konnten kristallin erhalten und röntgenographisch untersucht werden. Molybdän ist in beiden Fällen oktaedrisch koordiniert. Die Verbindungen eignen sich aufgrund der voluminösen Reste des Me_2tpb -Liganden und der Redoxlabilität von Molybdän in den Oxidationsstufen III, IV und V nicht zur Koordination an Kohlenhydrate.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde versucht, die Steuerung der Metallierungsmuster auf Kupfer(II)-Komplexe in wässriger Lösung zu übertragen. Die Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,5\text{H}_{-4})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{Cu}(\text{bpma})(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,5\text{H}_{-2})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{bpma})(\text{L-tart})] \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ (**7**), $[\text{Cu}_4(\text{bpax})_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,5\text{H}_{-2})_2](\text{NO}_3)_3(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**8**) und $[\text{Cu}_9(\text{tpa})_3(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,4,5\text{H}_{-4})_3(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-5})]\text{NO}_3 \cdot 36 \text{H}_2\text{O}$ (**9**) konnten dabei kristallin erhalten und röntgenographisch charakterisiert werden.

Kupfer liegt dabei in verschiedenen Koordinationsgeometrien vor. In **5** handelt es sich um zwei fünffach koordinierte Kupferzentren. Im Gegensatz zu **3** koordiniert der Xylaratoligand hier über beide Carboxylatfunktionen, wie in allen anderen zweikernigen Kupfer(II)-Xylarato-Komplexen auch. Mit dem dreizähligen Hilfsliganden bpma werden wieder andere Koordinationsmuster erreicht. In **6** und **7** koordinieren die eingesetzten Aldarsäuren nicht ausschließlich als Chelatliganden. Im Fall von **7** liegen im Kristall Monomere vor, in welchen Kupfer(II) fünffach koordiniert ist, wohingegen sich in **6** Koordinationspolymere ausbilden, in denen Sechsfachkoordination beobachtet wird.

In **8** liegt Kupfer in den Koordinationszahlen vier, fünf und sechs vor. Vier Kupferzentren werden dabei durch zwei Xylaratoliganden und zwei Hilfsliganden α, α' -Bis(bis(2-pyridylmethyl)amino)-*m*-xylol koordiniert. Dadurch bildet sich ein ringförmiger Komplex in welchem die Xylarato-Liganden über ihre Carboxylat- und α -Hydroxyfunktionen an die Kupferzentren koordinieren. Der Abstand zwischen den Kupferatomen liegt dabei bei zwischen 7 und 8 Å. Durch den Einsatz dieses Liganden kann also kein Abstand eingestellt werden, welcher die Koordination eines einzelnen Xylarato-Liganden ermöglicht.

Durch den Einsatz des vierzähligen Hilfsliganden tpa konnte der Komplex **9** in kristalliner Form erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung zeigt einen neukernigen Kupfer-Sauerstoff-Cluster. Lediglich zwei tpa -Liganden sind in diesem Cluster vorhanden, welche an zwei terminale Kupferzentren koordinieren. Die restlichen Kupferatome werden durch vier Xylaratoliganden koordiniert, von denen zwei vierfach und einer komplett deprotoniert sind. Kupfer ist in dieser

Verbindung fünf- und sechsfach koordiniert.

Im Anschluss wurden die Koordinationsverbindungen von Palladium(II) mit den reaktiven, kurzkettigen Kohlenhydraten Glykolaldehyd, Glyoxal, D-Glyceraldehyd, 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose, sowie den Monosacchariden D-Erythrose, D-Erythro- se, D-Threose und D-Xylose untersucht. Als Palladiumedukte dienten hier Pd-en und Pd-dach. Darüberhinaus wurde untersucht ob durch Protonenzugabe erzeugte, di- mere, hydroxidoverbrückte Palladiumspezies von Glycosetriolateinheiten komple- xiert werden können. Hierbei wurden zum erstenmal Koordinationsverbindungen von Palladium(II) mit Hydraten dargestellt.

Trotz der reduzierenden Eigenschaften dieser Verbindungen konnten die gebilde- ten Komplexe in Lösung mittels NMR-Spektroskopie beobachtet und die Lösungs- spezies durch zweidimensionale NMR-Techniken identifiziert werden. Die Lösungen dieser Umsetzungen sind bei 4 °C über mehrere Stunden stabil. Es zeigt sich, dass alle einfachen Hydroxyaldehyde in Lösung in Form mehrerer Isomere vorliegen, wobei die Hauptspezies das monomere Hydrat darstellt. Dieses ist in der Lage Palladium(II) zu koordinieren. Es bilden sich keine Komplexe mit Endiol-Formen. Bei der Koordi- nation von Hydrathydroxygruppen bilden sich jeweils zwei Diastereomere, welche sich in der Konfiguration am Hydratkohlenstoffatom unterscheiden, da beide OH- Gruppen an C1 eine unterschiedliche Stellung zueinander einnehmen können. Beide Isomere lassen sich im ¹H-NMR-Spektrum durch die ³J_{1,2}-Kopplungskonstante un- terscheiden.

Durch Säurezugabe lassen sich bei Glykolaldehyd, Glyceraldehyd und D-Xylose über Triolateinheiten koordinierende Spezies herstellen, darüber hinaus entstehen aber auch andere Spezies, welche nicht identifizierbar sind. Insgesamt führt die Säu- rezugabe zu unübersichtlichen Spektren und zur Freisetzung der Edukte.

D-Erythrose als Ketose liegt in Lösung nicht als Hydrat, sondern als freies Keton vor. Bei der Umsetzung mit [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] lassen sich zwei Spezies identifi- zieren. Die erste ist eine über O3/O4-koordinierende monometallierte D-Erythrose mit erhaltener Ketofunktion. Die zweite ist eine zweifach metallierte D-Erythrose welche über O1/O2 und O2'/O3 koordiniert.

Bei der Umsetzung von D-Erythrose mit [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] konnte der Komplex [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Eryf1,3H₂)] · 3 H₂O kristallin erhalten werden und seine Struk- tur durch Röntgendiffraktometrie bestimmt werden. Der Zuckerligand koordiniert dabei als α -Erythrofurano- se über O1 und O3. Es ist dies die erste Röntgenstruktur- analyse von D-Erythrose überhaupt.

In Lösung konnten insgesamt fünf Isomere identifiziert werden (**13a**, **13b**, **13c**, **13d**, **13e**, **13f**), wobei alle denkbaren Koordinationsmuster erreicht wurden. Dabei koordi- niert auch der offenkettige hydratisierte Aldehyd der D-Erythrose, welcher dimetal- liert wiederum in Form von zwei Anomeren vorliegt. Deren Anteil in Lösung beträgt bis zu 30 %. Der Anteil an Hydrat konnte also durch Metallierung um das Zwei- einhalbfache erhöht werden. In dieser Arbeit konnte zum erstenmal gezeigt werden,

4 Zusammenfassung

dass offenkettige Formen von Monosacchariden an Metalle koordinieren und durch diese Komplexierung stabilisiert und angereichert werden.

Durch den Einsatz des zweikernigen Palladiumkomplexes $[\text{Pd}_2(\text{tm-2,1:3,2-tet})(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ konnte der Anteil an offenkettiger Erythrose sogar auf das Dreifache gesteigert werden. Desweiteren lässt sich mit diesem Liganden auch eine neue über O1/O2/O3 koordinierte Spezies darstellen, die in α -Furanoseform vorliegt.

Durch Umsetzung des zweikernigen Palladiumedukts mit D-Threose konnten ähnliche Koordinationsmuster gefunden werden. Auch hier lassen sich offenkettige Formen komplexieren und anreichern. Darüberhinaus konnte gezeigt werden, dass dieser Ligand seine Konformation ändern und dabei an zwei Diolfunktionen koordinieren kann. Diese stellen das kinetisch bevorzugte Produkt dar, wohingegen die Triolatkoordination die thermodynamisch stabilere Variante ist.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechniken

Die Versuche mit Kupfer(II) wurden, soweit nicht anders angegeben, an Luftatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten Reagenzgläser. Die Kristallisation erfolgte durch Überschichten mit Fällungsmitteln bei 4 °C oder durch Erhöhung der Fällungsmittelkonzentration über die Gasphase bei Raumtemperatur. Hierzu wurde ein Pilz mit Fällungsmittel auf ein Schlenkrohr mit der Reaktionslösung aufgesetzt.

Die Versuche mit Rhenium(V) wurden unter Luftatmosphäre durchgeführt. Entweder werden die Verbindungen in Methanol unter Rückfluss, oder, falls nötig, schonend in der Mikrowelle erhitzt. Hierzu wurden etwa 4 mL der Reaktionslösung in drucksichere, verschließbare Reaktionsgefäße gegeben und 20 Minuten bei 90 °C und einer eingestrahnten Leistung von ca. 40 W erhitzt. Kristallisation erfolgte durch Umkristallisieren aus unpolaren Lösungsmitteln oder durch Stehenlassen bei Raumtemperatur.

Sämtliche Versuche mit Palladium(II) wurden unter Luftatmosphäre bei 4 °C durchgeführt. Hierzu wurden kristalline Zucker in den entsprechenden 0,5 M Palladiumlösungen (Pd-en, Pd-dach) gelöst. Von sirupbildenden Zuckern wie Erythrose, Threose oder Glycerinaldehyd wurden 0,5 M Lösungen in D₂O hergestellt. Kristallisationsversuche wurden durch Überschichten mit unpolaren Lösungsmitteln bei 4 °C durchgeführt.

Verdünnte Säuren wurden durch Verdünnen der konzentrierten Säuren mit deionisiertem Wasser vor Versuchsbeginn hergestellt. Verdünnte Natronlauge wurde durch Auflösen von Natriumhydroxid in deionisiertem Wasser vor den Versuchen frisch hergestellt.

5.2 Eingesetzte Geräte

- Kristallauswahl: Mikroskop *Leica* MZ6 und MZ12 mit Polarisationsseinheit
- Röntgenbeugungsexperimente: *STOE*-IPDS Flächendetektor, *Nonius* Kappa CCD mit FR591 Drehanode, beide mit *Oxford Cryostream* Kühlanlage
- NMR-Spektroskopie: *Jeol* EX 400, *Jeol* GSX 270, *Jeol* Eclipse 400, *Jeol* Eclipse 500

- UV/Vis-Spektroskopie: *Varian Cary 50*
UV/Vis-Spektralphotometer (200–900 nm)
- Mikrowelle: *CEM Discover*
- Massenspektrometrie: *Jeol JMS-700*
- CD/ORD-Spektroskopie: *Jasco J-810* Spektropolarimeter
- IR-Spektroskopie: *Jasco FT/IR-460Plus*

5.3 NMR-Untersuchungen

Alle NMR-Messungen wurden in 5mm-Röhrchen durchgeführt. Die Einheiten der NMR-Skala werden in ppm angegeben. Der Nullpunkt der δ -Skala wurde für ^{13}C -NMR-Spektren durch Tetramethylsilan als externem Standard festgelegt.

Bei ^1H -NMR-Spektren diente das Restprotonensignal von D_2O als Referenz. Gemessen wurde bei Resonanzfrequenzen von 270 MHz (*Jeol GSX 270*), 400 MHz (*Jeol EX 400 / Jeol Eclipse 400*) und 500 MHz (*Jeol Eclipse 500*) für ^1H , 68 MHz, 100 MHz und 125 MHz für ^{13}C und bei Temperaturen von 4 °C und 20 °C.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden allesamt Protonen-Breitband-entkoppelt ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment) gemessen. Die erhaltenen FIDs der ^{13}C -NMR-Experimente wurden mit einer Exponentialfunktion gewichtet, die Anzahl der Datenpunkte durch zweifaches *Zerofilling* verdoppelt und anschließend transformiert. Die FIDs der ^1H -NMR-Experimente wurden mit einer Exponentialfunktion gewichtet und anschließend transformiert.

Die zweidimensionalen Spektren H,H-COSY, HMQC, HMBC, TOCSY wurden sämtlich mithilfe der Feldgradiententechnik an den Geräten *EX 400*, *Eclipse 400* und *Eclipse 500* aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgt mit den Programmen Delta [99] und NUTS [100].

5.4 Kristallstrukturbestimmungen

Die polarisationsoptisch geprüften Kristalle wurden an einem Einkristalldiffraktometer mit Flächendetektion (*STOE-IPDS* bzw. *Nonius Kappa CCD*, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) röntgenographisch vermessen. Die Temperaturregelung auf 200 K erfolgte mit gekühltem Stickstoff (*Oxford Cryosystems*).

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97 [101], SIR97 [102]). Die Strukturen wurden mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97 [103]) mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert. Die Berechnung der Abstände und Winkel erfolgte mit dem Programm PLATON [104], für die Abbildungen wurden die Programme SCHAKAL-99 [105],

5 Experimenteller Teil

ORTEP [106] und POV-RAY [107] verwendet. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind den entsprechenden Tabellen im Anhang zu entnehmen.

Die dort angegebenen Güterwerte sind wie folgt definiert:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (5.1)$$

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2} \quad (5.2)$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad (5.3)$$

$$S = \sqrt{\sum \frac{w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}} \quad (5.4)$$

Die Wichtungsfaktoren w und P sind wie folgt definiert:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(f_o^2) + (xP)^2 + yP} \quad (5.5)$$

$$P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3} \quad (5.6)$$

Die Werte der Parameter x und y werden gemäß SHELXL-97 [103] so gewählt, dass die Varianz von $w(F_c^2/F_o^2)$ über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete Reflexgruppen möglichst gering ist.

Der Koeffizient U_{eq} ist definiert durch:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right) \quad (5.7)$$

5.5 Ausgangssubstanzen, Lösemittel und Reagenzien

Aceton	≥ 99,8 % puriss.	Fluka
Acetonitril	HPLC-Gradient Grade	VWR
Amberlite IR120	16–45 mesh	Fluka
Amberlite IRA402	16–50 mesh	Fluka
Anisol	99 %	Fluka

5 Experimenteller Teil

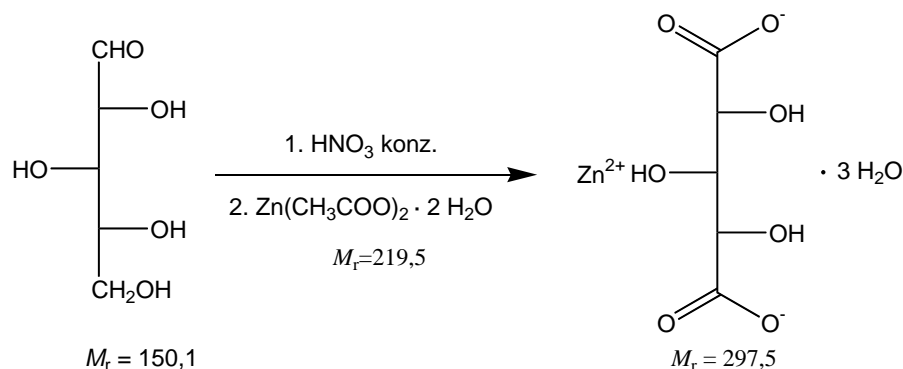
Bariumcarbonat	p. a.	Merck
Benzonitril	≥ 98% purum	Fluka
2,2'-Bipyridyl	≥ 99 % puriss.	Fluka
Calciumchlorid	≥ 97 %	Fluka
2-Chlormethyl-pyridin- hydrochlorid	98 %	Aldrich
Chloroform	≥ 99 % purum	Fluka
Chloroform-d ₁		Euriso-top
<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol	99 %	Acros
Deuteriumoxid	99,9 %	Aldrich
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diaminocyclohexan	≥ 98 % purum	Fluka
1,3-Dibrompropan	≥ 99 % purum	Fluka
Dichlormethan	≥ 99,5 %	Fluka
Diethylether	≥ 99 %	Fluka
2- <i>N,N</i> -Dimethylamino-ethylamin	≥ 98 % purum	Fluka
3,5-Dimethylpyrazol	≥ 99 %	Aldrich
Dioxan	99,5 %	Fluka
Erythritol	99 %	AlfaAesar
D-Erythrulose		Aldrich
Ethanol	≥ 99,8 % puriss.	Fluka
Ethylacetat	≥ 98 %	Fluka
Ethylendiamin	≥ 99,5 % puriss.	Fluka
Formaldehyd	≥ 36,5 % in Wasser puriss.	Fluka
D-Glucose-Monohydrat	≥ 99,5 %	Fluka
D-Glyceraldehyd	≥ 98 % purum	Fluka
Glykolaldehyd Dimer	98 % purum	Fluka
Glyoxal Trimer-Dihydrat	97 %	Sigma
Glyoxalsäure-Monohydrat Natri- umsalz	≥ 97 % purum	Fluka
Kaliumborhydrid	99,9 %	Aldrich
Kaliumchlorid	≥ 99,5 % puriss.	Fluka
Kaliumhydroxid	p. a.	Merck
Kaliummethanolat	95 %	Fluka
Kaliumpererrhenat	99,9 %	Strem
Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat	≥ 99,8 %	Fluka
Ligroin	purum	Fluka
Magnesiumsulfat	99 % reinst	Grüssing
Methanol	≥ 99,8 % puriss.	Fluka
Methanol-d ₄		Euriso-top
Molybdänhexacarbonyl	98 %	ABCR
Natriumborhydrid	≥ 95 %	Fluka

5 Experimenteller Teil

Natriumhydroxid	≥ 98 % purum	Fluka
Natriummetaperiodat	≥ 99,5 %	Fluka
Natriumsulfat	99 %	Grüssing
Oxalsäure	≥ 99 % puriss.	Fluka
Palladium(II)-chlorid	99,9 %	ABCR
Paraldehyd	≥ 97 %	Fluka
<i>n</i> -Pentan	≥ 98 % purum	Fluka
Phosphorpentoxid		Fluka
2-Picolylamin	99 %	Acros
Pyrazol	≥ 98 % purum	Fluka
Pyridin-2-carbaldehyd	≥ 98 % purum	Fluka
Salpetersäure	65 % purum	Merck
Salpetersäure 2M		Biesterfeld-Gräen
Salzsäure konz.	37 % reinst	Biesterfeld-Gräen
Schwefelsäure konz.	95–97 %	Merck
Silber(I)-oxid	≥ 99,5 % puriss.	Fluka
Tetrahydrofuran	≥ 99 % purum	Fluka
Tetraethylammoniumchlorid-Monohydrat	≥ 98 %	Merck
Thionylchlorid	≥ 99,0 % puriss.	Fluka
L-Threitol	≥ 98 %	Fluka
D-Threose		Omicron
Toluol	≥ 99,5 %	Fluka
Triethylamin	≥ 99,5 %	Fluka
Wasser deionisiert		Hausanlage
L-Weinsäure	≥ 99,5 % puriss.	Fluka
<i>m</i> -Xylilendibromid	≥ 99 %	Fluka
D-Xylose	≥ 99 %	Fluka
Zink(II)-acetat-Dihydrat	≥ 98 %	Merck

5.6 Darstellung der Reagenzien

5.6.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Zinkxylylarat-Trihydrat $\text{Zn}(\text{Xyl}_{1,5}\text{A}_{2,5}\text{H}_{-2}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Literatur:

N. V. Chalov, *Zhur. Priklad. Khim.* **1948**, *21*, 486–495.

C. E. Cantrell, D. E. Kiely, G. J. Abruscato, J. M. Riordan, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3562–3567.

M. L. Wolfrom, E. Usdin, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4318–4320.

G. Kramer, Dissertation 2003, Ludwig-Maximilians-Universität München.

Ausgangsstoffe: D-Xylose, Salpetersäure, Zink(II)-acetat-Dihydrat, Wasser.

Durchführung: 100 g (667 mmol) D-Xylose werden in 46 mL Wasser und 222 mL Salpetersäure gelöst und im Ölbad unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Nach etwa 20 Minuten tritt eine heftige Reaktion unter starker Entwicklung von braunen Dämpfen ein. Der Reaktionskolben wird sofort im Eisbad gekühlt, bis die heftige Reaktion abgeklungen ist. Die grüne Lösung wird weitere zwei Stunden bei 60 °C im Ölbad unter Rückfluss erhitzt. Am Rotationsverdampfer mit nachgeschalteter Flüssigstickstofffalle wird bei einer Wasserbadtemperatur von 80 °C die Salpetersäure abdestilliert. Der gelbliche, feste Rückstand wird in etwa 400 mL Wasser gelöst und anschließend das Lösemittel wieder abgezogen. Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt. Der feste Rückstand wird in möglichst wenig Wasser (ca. 300 mL) gelöst und mit einer Lösung von 73,12 g (333 mmol) Zink(II)-acetat Dihydrat in 300 mL Wasser versetzt. Zinkxylylarat-Trihydrat kristallisiert aus der braunen Lösung in Form von harten, gelblichen Kristallen, die abgesaugt und einen Tag an Luft getrocknet werden.

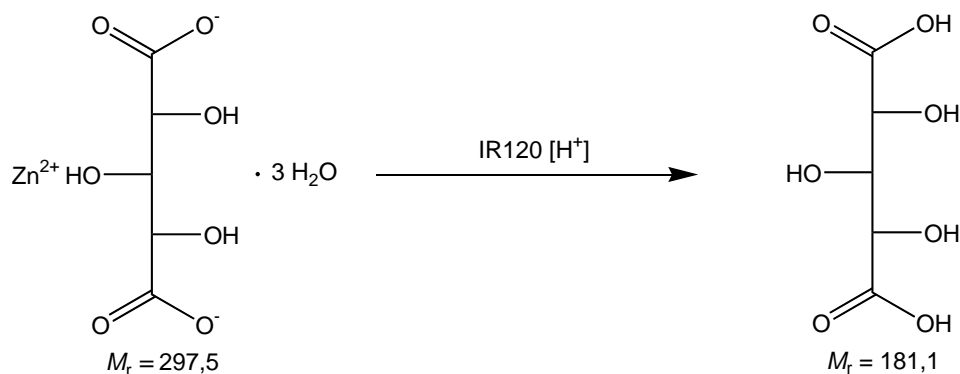
Summenformel: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{Zn}$.

Ausbeute: 80,02 g (81 % der Theorie) gelbliche Kristalle.

Elementaranalyse: gef.: C 20,31; H 4,22 (ber.: C 20,18; H 4,07).

ICP-Analyse: gef.: Zn 21,89 (ber.: Zn 20,81).

5.6.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Xylarsäure Xyl1,5A₂



Ausgangsstoffe: Zinkxylarat-Trihydrat, Kationenaustauscherharz Amberlite IR120, Wasser, Aceton.

Durchführung: 47 g (158 mmol) Zinkxylarat-Trihydrat werden in einer Reibschale fein verrieben und zusammen mit ca. 500 mL Amberlite IR120 in H⁺-Form in 1 L Wasser suspendiert. Die Suspension lässt man über Nacht schütteln, saugt ab und engt die klare, gelbliche Lösung im Vakuum zur Trockene ein. Der schwach gelbliche Feststoff wird mit Aceton gewaschen. Man erhält die Xylarsäure als farbloses Pulver.

Summenformel: C₅H₈O₇.

Ausbeute: 19,79 g (69 % der Theorie) farbloser Feststoff.

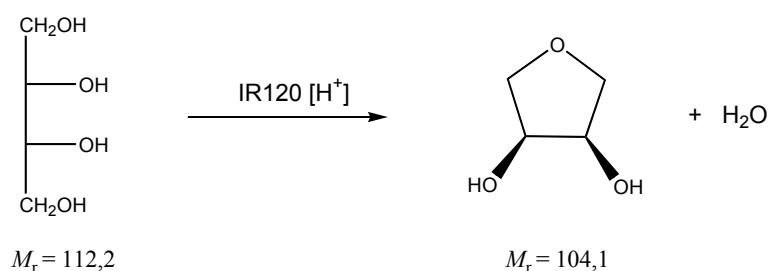
Elementaranalyse: gef.: C 33,26; H 4,26 (ber.: C 33,34; H 4,48).

ICP-Analyse: Zn < 0,06 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 3.93 (t, 1H, H₃), 4.16 (d, 2H, H₂/H₄), 4.49 (s, 2H, OH₂/OH₄), 4.50 (s, 1H, OH₃).

¹³C-NMR (D₂O): δ = 70.7 (C₂/C₄), 72.3 (C₃), 175.3 (C₁/C₅).

5.6.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,4-Anhydroerythrit



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

Edukte: Erythrit, Kationenaustauscherharz Amberlite IR120, Molekularsieb (3 Å), Phosphorpentoxid.

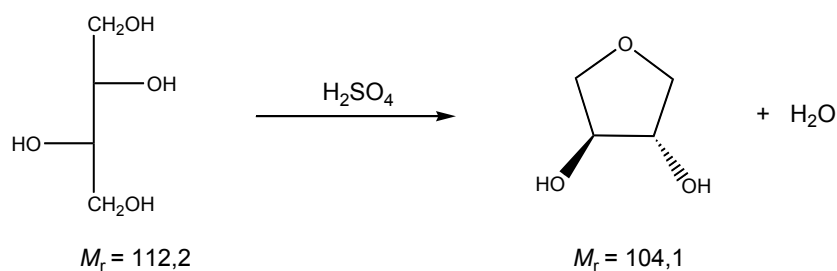
Durchführung: 60 g (530 mmol) Erythrit und 6,0 g Amberlite IR120 in H⁺-Form werden auf 140 °C erhitzt. Die entstandene Schmelze wird weiter auf 150 °C erhitzt und das Produkt anschließend über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert (95 °C, 2 × 10⁻² mbar). Das erhaltene Öl wird im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Aufbewahrung des sehr hygroskopischen Produkts erfolgt in einem Schlenkcolben über Molekularsieb (3 Å).

Ausbeute: 39 g (78 % der Theorie) farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.69 (dd, 2H, H1a/H4a, ²J_{1a/1b} = 9,5, ³J_{1a,2} = 3,4), 3.87 (dd, 2H, H1b/H4b, ²J_{1a,1b} = 9,5, ³J_{1b,2} = 5,1), 3.91 (s, 2H, OH), 4.22 (dd, 2H, H2/H3, ³J_{1b,2} = 5,1, ³J_{1a,2} = 3,4).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 70.93 (C2/C3), 71.81 (C1/C4).

5.6.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,4-Anhydro-L-threit



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

5 Experimenteller Teil

Edukte: L-Threit, Ionenaustauscherharz Amberlite IRA402, Schwefelsäure konz., Wasser.

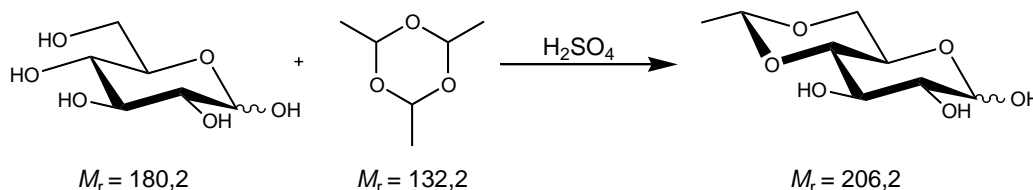
Durchführung: 2,62 g (0,02 mmol) L-Threit werden mit 2,7 mL Wasser und 1,5 mL (0,03 mmol) konz. Schwefelsäure 24 Stunden auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 80 mL Wasser versetzt und die Sulfationen werden mit Amberlite IRA402 entfernt. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingedampft und das braune Öl über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert (100 °C, $2,1 \times 10^{-2}$ mbar). Man erhält einen farblosen Feststoff. Die Aufbewahrung des sehr hygroskopischen Produkts erfolgt in einem Schlenkolben.

Ausbeute: 1,65 g (70 % der Theorie) farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): $\delta = 3.66$ (dd, 2H, $^2J_{1a,1b} = 10,0$, $^3J_{1a,2} = 0,8$, H1a/H4b), 3.92 (dd, 2H, H1b/H4a, $^2J_{1a,1b} = 10,0$, $^3J_{1b,2} = 3,1$), 4.16 (dd, 2H, H2/H3, $^3J_{1b,2} = 3,1$, $^3J_{1a,2} = 0,8$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, D_2O): $\delta = 73.0$ (C1/C4), 76.3 (C2/C3).

5.6.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 4,6-O-Ethyliden-D-glucose



Literatur: B. Helferich, H. Appel, *Chem. Ber.* **1931**, 64, 1841–1847.

Ausgangsstoffe: D-Glucose-Monohydrat, Paraldehyd, Schwefelsäure konz., Dioxan, Ligroin.

Durchführung: 25 g (138 mmol) D-Glucose-Monohydrat werden mit 90 g (681 mmol) Paraldehyd und 0,2 mL H₂SO₄ konz. 24 Stunden gerührt. Die zähflüssige Suspension wird filtriert und der Rückstand in 75 mL Dioxan auf dem Wasserbad gelöst. Nach dem Erkalten wird filtriert und die Lösung portionsweise im Verlauf von mehreren Tagen mit 500 mL Ligroin versetzt, um das Produkt zu fällen. Nach etwa fünf Tagen ist die Fällung vollständig. Durch Einengen des Lösemittels und weiterer Zugabe von Ligroin können weitere Fraktionen erhalten werden. Man erhält ein farbloses Pulver, welches sich aus dem α - und β -Anomer zusammensetzt.

5 Experimenteller Teil

Für die Elementaranalyse wurde das Rohprodukt aus einer Aceton/Wasser-Mischung (95/5) umkristallisiert.

Summenformel: C₈H₁₄O₆.

Ausbeute: 20 g (70 % der Theorie) farbloses Pulver.

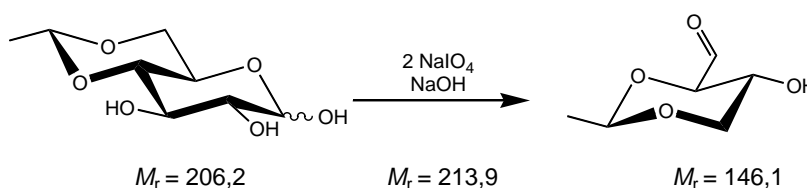
Schmelzpunkt: bei 110 °C Zersetzung (Literatur: 114 °C Schmelzen unter Gasentwicklung)

Elementaranalyse: gef.: C 46,53; H 6,77 (ber.: C 46,62; H 6,85).

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 1.35 (d, 3H, H8- α , ³J_{7,8} = 5,0), 1.36 (d, 3H, H8- β , ³J_{7,8} = 5,0), 3.30 (dd, 1H, H2- α , ³J_{1,2} = 7,7, ³J_{2,3} = 9,4), 3.46 (dd, 1H, H4- α , ³J_{3,4} = 9,4), 3.46 (dd, 1H, H4- β , ³J_{3,4} = 9,4, ³J_{4,5} = 9,4), 3.48 (ddd, 1H, H5- α , ³J_{5,6b} = 4,4), 3.30 (dd, 1H, H2- α , ³J_{1,2} = 7,7, ³J_{2,3} = 9,4), 3.63 (dd, 1H, H2- β , ³J_{1,2} = 3,9, ³J_{2,3} = 9,4), 3.65 (dd, 1H, H6a- α , ²J_{6a,6b} = -10,5), 3.66 (dd, 1H, H6a- β , ³J_{5,6a} = 5,0, ²J_{6a,6b} = -10,5), 3.68 (dd, 1H, H3- α , ³J_{2,3} = 9,4, ³J_{3,4} = 9,4), 3.83 (dd, 1H, H3- β , ³J_{2,3} = 9,4, ³J_{3,4} = 9,4), 3.88 (ddd, 1H, H5- β , ³J_{4,5} = 9,4, ³J_{5,6a} = 10,5, ³J_{5,6b} = 5,0), 4.12 (dd, 1H, H6b- β , ³J_{5,6b} = 5,0, ²J_{6a,6b} = -10,5), 4.19 (dd, 1H, H6b- α , ³J_{5,6b} = 4,4, ²J_{6a,6b} = -10,5), 4.74 (d, 1H, H1- α , ³J_{1,2} = 7,7), 4.89 (q, 1H, H7- α , ³J_{7,8} = 5,0), 4.90 (q, 1H, H7- β , ³J_{7,8} = 5,0), 5.24 (d, 1H, H1- β , ³J_{1,2} = 3,9).

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 18.18 (C8- α / β), 61.15 (C5- β), 64.93 (C5- α), 66.42 (C6- α), 66.78 (C6- β), 68.78 (C3- β), 71.06 (C2- β), 71.51 (C3- α), 74.00 (C2- α), 78.49 (C4- α), 78.99 (C4- β), 91.89 (C1- β), 95.57 (C1- α), 98.87 (C7- α), 98.93 (C7- β).

5.6.6 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose



Literatur: A. S. Perlin, *Methods Carbohydr. Chem.* **1962**, 64–66.

Ausgangsstoffe: Natriummetaperjodat, 4,6-O-Ethyliden-D-glucose, 2 M Natronlauge, Ethylacetat, Ethanol, *n*-Pentan, Wasser.

Durchführung: Zu einer Lösung von 23 g (0,107 mol) Natriummetaperjodat in 175 mL

5 Experimenteller Teil

Wasser werden bei 15–25 °C 10 mL einer Lösung von 10 g (50 mol) 4,6-*O*-Ethyliden-D-glucose in 50 mL Wasser gegeben und dann mit 2 M Natronlauge versetzt, bis der Umschlagspunkt von Methylorange erreicht ist. Innerhalb einer Stunde wird die restliche Zuckerlösung zugegeben, wobei stets der pH-Wert zu kontrollieren und nachzustellen ist. Nach drei Stunden wird die Reaktionsmischung mit 2M Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt und das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit drei mal 75 mL Ethylacetat extrahiert. Durch Einengen der vereinigten Lösungen wird 2,4-*O*-Ethyliden-D-erythrose als farbloser, amorpher Feststoff erhalten. Dieser wird in einer Ethanol/*n*-Pentan-Mischung (1:1) umgefällt.

Summenformel: C₆H₉O₄.

Ausbeute: 6,44 g (78 % der Theorie) farbloses Pulver.

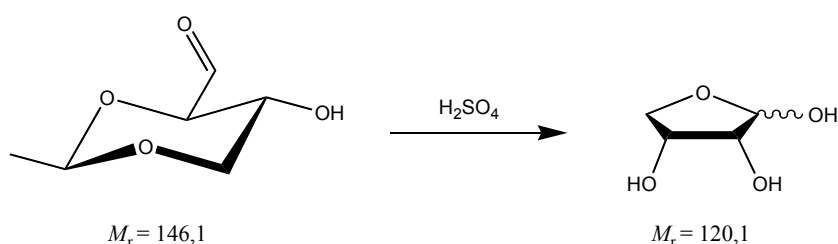
Schmelzpunkt: 140–142 °C (Literatur: 149–150 °C)

Elementaranalyse: gef.: C 49,11; H 6,92 (ber.: C 49,29; H 6,90).

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 1.34 (d, 3H, CH₃, ³J = 5,1 Hz), 3.50 (dd, 1H, H_{4b}, ³J_{3,4b} = 10,6, ²J_{4a,4b} = -10,8), 3.52 (dd, 1H, H₂, ³J_{1,2} = 2,6, ³J_{2,3} = 9,4), 3.74 (ddd, 1H, H₃, ³J_{2,3} = 9,4, ³J_{3,4a} = 5,5, ³J_{3,4b} = 10,6), 4.13 (dd, 1H, H_{4a}, ³J_{3,4a} = 5,5, ²J_{4a,4b} = -10,8), 4.85 (q, 1H, CH₃CH, ³J = 5,1), 5.22 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} = 2,6).

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 19.49 (CH₃), 61.39 (C₃), 69.54 (C₄), 81.19 (C₂), 88.12 (C₁), 99.62 (CH₃CH).

5.6.7 Arbeitsvorschrift zur Darstellung einer 0,5 M Lösung von D-(–)-Erythrose



Ausgangsstoffe: 2,4-*O*-Ethyliden-D-erythrose, 0,125M Schwefelsäure, Bariumcarbonat, D₂O.

Durchführung: 1,00 g (6,84 mmol) 2,4-*O*-Ethyliden-D-erythrose werden in 50 mL 0,125M Schwefelsäure 30 Minuten am Sieden gehalten. Dabei leitet man Stickstoff

5 Experimenteller Teil

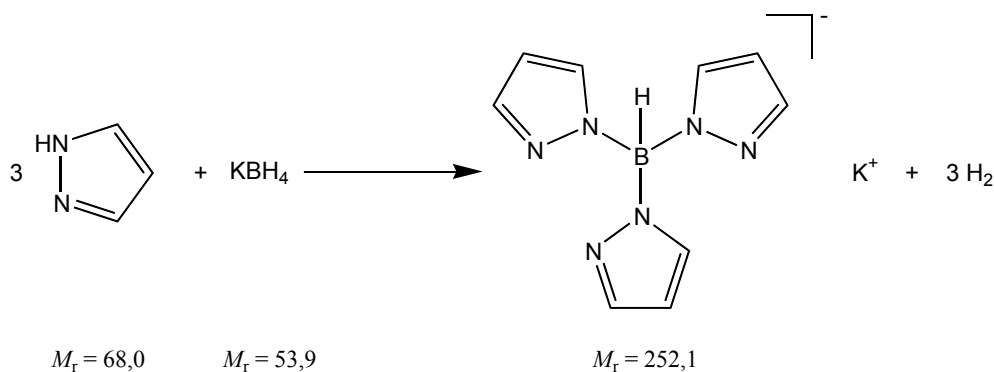
durch die Lösung, wodurch Acetaldehyd quantitativ entfernt wird. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit Bariumcarbonat neutralisiert, zentrifugiert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein gelblicher Sirup. Dieser wird in 4 mL D₂O aufgenommen. Man erhält eine farblose Lösung, welche etwa 0,5 M an D-(–)-Erythrose ist.

Summenformel: C₄H₈O₄.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta = 3.43$ (dd, 1H, H2 Hydrat, ³J_{1,2} = 3,9, ³J_{2,3} = 6,6), 3,52 (m, 1H, H4b Hydrat), 3,67 (m, 1H, H3 Hydrat), 3,68 (m, 1H, H4a Hydrat), 3,69 (dd, 1H, H4b β -f, ³J_{3,4b} = 3,3, ²J_{4a,4b} = –9,9), 3,81 (dd, 1H, H4b α -f, ³J_{3,4b} = 2,8, ²J_{4a,4b} = –9,9), 3,90 (m, 1H, H4a α -f), 3,91 (dd, 1H, H2 β -f, ³J_{1,2} = 3,9, ³J_{2,3} = 4,4), 3,99 (dd, 1H, H2 α -f, ³J_{1,2} = 4,4, ³J_{2,3} = 4,4), 4,08 (dd, 1H, H4a β -f, ³J_{3,4a} = 4,9, ²J_{4a,4b} = –9,9), 4,17 (ddd, 1H, H3 α -f, ³J_{2,3} = 4,4, ³J_{3,4b} = 2,8), 4,28 (ddd, 1H, H3 β -f, ³J_{2,3} = 4,4, ³J_{3,4a} = 4,95, ³J_{3,4b} = 3,3), 4,98 (d, 1H, H1 Hydrat, ³J_{1,2} = 3,9), 5,13 (d, 1H, H1 β -f, ³J_{1,2} = 3,9), 5,15 (d, 1H, H1 α -f, ³J_{1,2} = 4,4).

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta = 61.77$ (C4, Hydrat), 68.53 (C3, α -f), 69.63 (C3, β -f), 70.32 (C4, β -f), 70.37 (C2, α -f), 70.69 (C4, α -f), 70.94 (C3, Hydrat), 72.83 (C2, Hydrat), 75.58 (C2, β -f), 88.73 (C1, Hydrat), 94.75 (C1, α -f), 100.34 (C1, β -f).

5.6.8 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kalium-(tris-(1-pyrazolyl)-borhydrid) (Ktpb)



Literatur: S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170–3177.

Ausgangsstoffe: Pyrazol, Kaliumborhydrid, Toluol, *n*-Pentan, Anisol.

Durchführung: 100,0 g (1,47 mol) Pyrazol werden in einem mit einem 250 °C-Thermometer und einem Rückflusskühler (nur luftgekühlt) bestückten Dreihalskolben geschmolzen. Zu dieser Schmelze gibt man langsam 19,85 g (0,37 mol) Kaliumborhydrid. Der Reaktionsansatz wird langsam, am besten in drei Stufen à 20 Minuten,

auf 200 °C aufgeheizt. Die Temperatur darf 220 °C nicht übersteigen. Der Gasauslaß muß regelmässig kontrolliert werden, um ihn von eventuell sublimiertem Pyrazol zu befreien. Nach sechs Stunden wird die Reaktion abgebrochen und die noch heiße Schmelze langsam in 250 mL gekühltes Toluol gegossen. Die Lösung wird 30 Minuten im Eisbad gekühlt und über Nacht im Kühlschrank gelagert.

Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert mit heißem Toluol und *n*-Pentan gewaschen und an der Luft getrocknet.

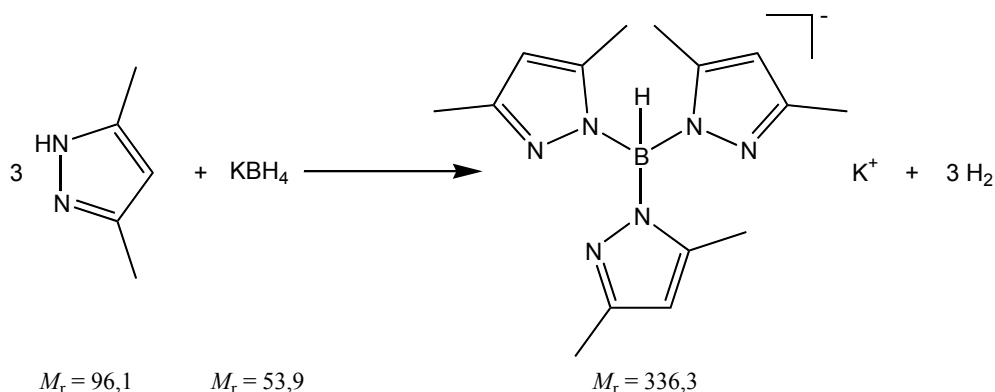
Summenformel: C₉H₁₀N₆BK.

Ausbeute: 63,27 g (68 % der Theorie) farbloses Pulver.

MS(FAB⁻): $m/z = 213,0$ [M⁻].

Elementaranalyse: gef.: C 42,63; H 3,95; N 33,17 (ber.: C 42,87; H 4,00; N 33,33).

5.6.9 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kalium-(tris-(3,5-dimethylpyrazolyl)-borhydrid) (KMe₂tpb)



Literatur: S. Thomas, C. G. Young, *Inorg. Synth.* **2002**, 33, 218–227.

Ausgangsstoffe: 3,5-Dimethylpyrazol, Kaliumborhydrid, Ethanol, Aceton, Diethylether.

Durchführung: 116,82 g (1,21 mol) 3,5-Dimethylpyrazol und 12,62 g (0,23 mol) Kaliumborhydrid werden gemeinsam in einem Mörser verrieben und anschließend in einen 250 mL-Dreihalskolben überführt. Dieser wird mit einem 250 °C-Thermometer und einem Rückflusskühler (nur luftgekühlt) bestückt. Der Reaktionsansatz wird langsam, am besten in drei Stufen à 20 Minuten, auf 220 °C aufgeheizt. Die Temperatur darf 240 °C nicht übersteigen. Der Gasauslaß muß regelmäßig kontrolliert

5 Experimenteller Teil

werden, um ihn von eventuell sublimiertem 3,5-Dimethylpyrazol zu befreien. Nach vier Stunden wird die Reaktion abgebrochen und die noch heiße Schmelze in 100 mL eisgekühltes Ethanol gegossen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt (Temperatur darf nicht über 35 °C liegen) und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Anschließend wird überschüssiges 3,5-Dimethylpyrazol durch Sublimation entfernt. Der feste Rückstand wird in 800 mL Aceton aufgenommen und filtriert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt ($T \leq 30\text{ °C}$) und der Rückstand mit 100 mL Diethylether versetzt. Anschließend wird nochmal filtriert und mit Diethylether gewaschen. Das farblose Pulver wird an der Luft getrocknet.

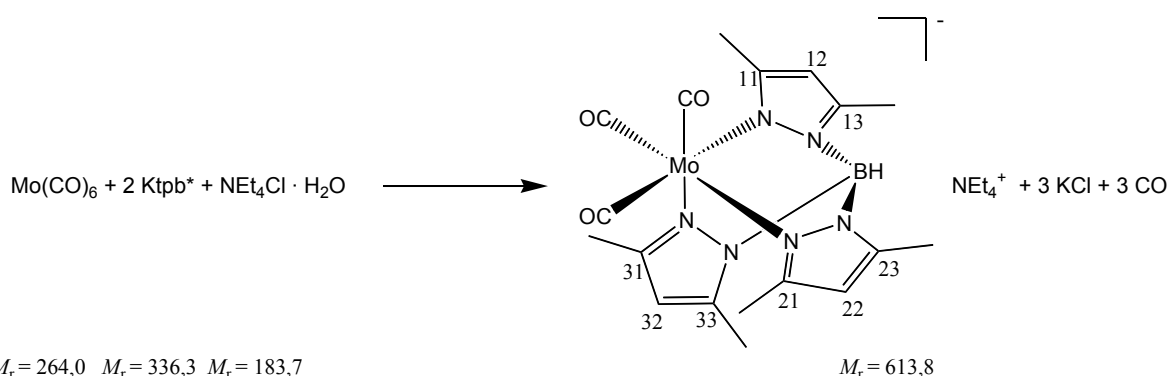
Summenformel: $C_{15}H_{22}N_6BK$.

Ausbeute: 50,01 g (65 % der Theorie) farbloses Pulver.

MS(FAB⁻): $m/z = 297,1 [M^-]$.

Elementaranalyse: gef.: C 53,57; H 6,57; N 25,20 (ber.: C 53,57; H 6,59; N 24,99).

5.6.10 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tetraethylammonium Tricarbonyl[hydrido-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]-molybdat(0)



Literatur: M. D. Curtis, Kom-Bei Shiu, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1213–1218.

Ausgangsstoffe: Kalium-(tris-(3,5-dimethylpyrazolyl)-borhydrid), Molybdänhexacarbonyl, Tetraethylammoniumchlorid-Monohydrat, Acetonitril, Dichlormethan, *n*-Pentan.

Durchführung: 15,2 g (57,6 mmol) Molybdänhexacarbonyl und 19,4 g (57,6 mmol) Kalium-(tris-(3,5-dimethylpyrazolyl)-borhydrid) werden in 200 mL Acetonitril gegeben und für sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die grüngelbe

Reaktionslösung in eine Lösung von 31 g (169 mmol) Tetraethylammoniumchlorid-Monohydrat in 300 mL Wasser gegossen. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert und zweimal mit 50 mL Dichlormethan und einmal mit 50 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Summenformel: C₁₈H₂₂N₆O₃BMo.

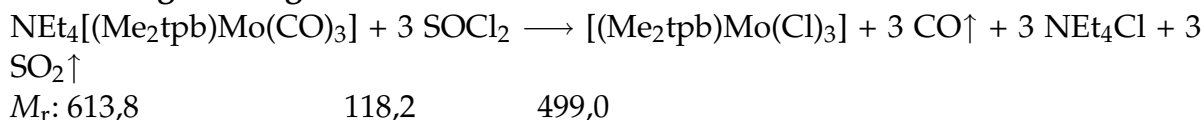
Ausbeute: 30,01 g (87 % der Theorie) hellgelber Feststoff.

Elementaranalyse: gef.: C 51,42; H 6,98; N 16,20 (ber.: C 51,41; H 6,97; N 16,14).

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 2527$ (w), 1883 (s), 1744 (vs), 1541 (m), 1195 (m).

5.6.11 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Trichlorido[hydrido-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]molybdat(IV)

Reaktionsgleichung:



Literatur: a) S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1970**, *10*, 504–507; b) M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 288–289.

Ausgangsstoffe: Tetraethylammonium Tricarbonyl[hydrido-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]molybdat, Dichlormethan, Thionylchlorid, Methanol.

Durchführung: Zu einer Suspension aus 30,5 g (50,1 mmol) Tetraethylammonium Tricarbonyl-[hydrido-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]molybdat in 300 mL Dichlormethan läßt man langsam ca. 11 mL Thionylchlorid zutropfen, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Man füllt die rote Reaktionslösung mit 500 mL Wasser auf und trennt die rote organische Phase ab. Der ausgefallene tiefrote Feststoff wird abfiltriert und mit Methanol und Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Summenformel: C₁₅H₂₂N₆BCl₃Mo.

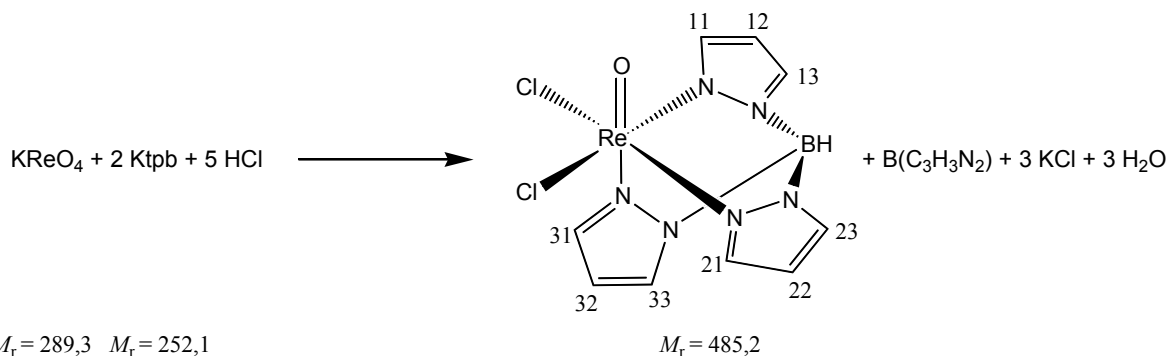
Ausbeute: 6,17 g (24 % der Theorie) roter Feststoff.

MS(FAB⁻): $m/z = 499,1$ [M⁻].

Elementaranalyse: gef.: C 35,56; H 4,51; N 16,61 (ber.: C 36,05; H 4,43; N 16,81).

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2561$ (w), 1541 (m), 1195 (m).

5.6.12 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V)



Literatur: S. N. Brown, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4091–4100.

Ausgangsstoffe: Kalium-(tris-(1-pyrazolyl)-borhydrid), Kaliumpererrhenat, Salzsäure konz., Ethanol, Wasser.

Durchführung: Zu einer Suspension aus 9,99 g (39,62 mmol) Kalium-(tris-(1-pyrazolyl)-borhydrid) in 300 mL Ethanol werden 20,5 mL Salzsäure konz. gegeben, worauf sich ein farbloser Niederschlag bildet. Anschließend werden 2,5 g (8,5 mmol) Kaliumpererrhenat zugegeben und drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht eine blaue Suspension.

Die Suspension wird 20 Minuten im Eisbad gekühlt, der Niederschlag abfiltriert und gründlich mit Wasser und anschließend mit Ethanol gewaschen. Der hellblaue Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

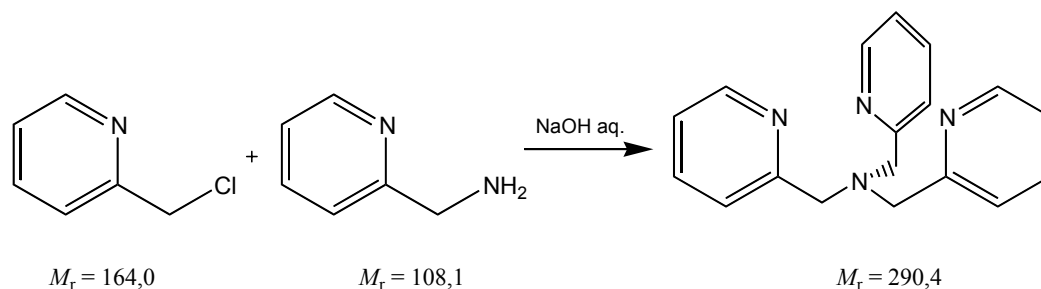
Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_6\text{BCl}_2\text{Re}$.

Ausbeute: 3,30 g (79 % der Theorie) blauer Feststoff.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD): $\delta = 106.39$ (C32), 109.45 (C12/22), 135.80 (C33), 140.65 (C13/C23), 147.06 (C31), 147.91 (C11/C21).

Elementaranalyse: gef.: C 21,85; H 2,28; N 17,09 (ber.: C 22,24; H 2,07; N 17,29).

5.6.13 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tris(2-pyridylmethyl)amin (tpa)



Literatur: J. W. Canary, Y. Wang, R. Roy Jr., L. Que Jr., H. Miyake, *Inorg. Synth.* **1998**, 32, 70–75.

Ausgangsstoffe: 2-Chlormethyl-pyridin-hydrochlorid, 2-Picolylamin, 10M Natronlauge, Chloroform, Magnesiumsulfat, Toluol, Wasser.

Durchführung: Zu einer Lösung aus 24,20 g (0,15 mol) 2-Chlormethyl-pyridin-hydrochlorid in 40 mL Wasser werden 7,57 mL (8,00 g, 0,07 mol) 2-Picolylamin zuge tropft. Anschließend tropft man zu dieser Reaktionslösung sehr langsam 10M Natronlauge (2–3 Tropfen/Minute, pH-Wert darf nicht über 9,5 steigen). Danach wird die tiefrote Reaktionslösung 30 min lang auf 70 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird diese viermal mit Chloroform extrahiert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand über eine mit Glaswolle und Alufolie umwickelte Destillationsbrücke (190 °C; $2,8 \times 10^{-2}$ mbar) destilliert. Zur weiteren Reinigung wird das erhaltene Rohprodukt mehrfach aus wenig Toluol umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle.

Summenformel: C₁₈N₄H₁₈.

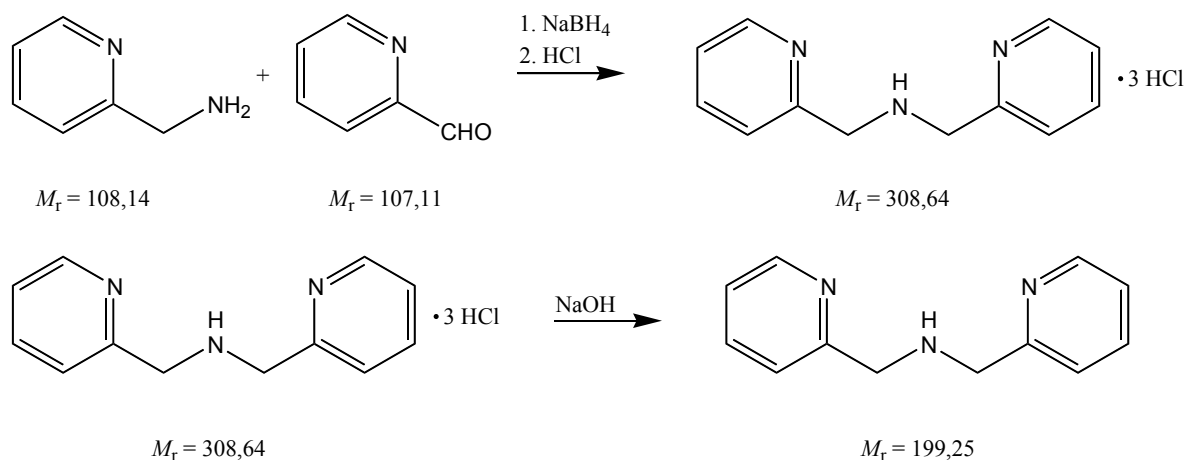
Ausbeute: 12,08 g (86 % der Theorie) farblose Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): $\delta = 3.87$ (s, 6H), 7.15–7.10 (m, 3H), 7.57 (dt, 3H, ³J = 7,7, ⁴J = 1,2), 7.67 (ddd, 3H, ³J = 7,4, ⁴J = 1,9), 8.53–8.50 (m, 3H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD): $\delta = 60.26$ (CH₂), 122.05 (CH), 123.02 (CH), 136.47 (CH), 149.21 (CH), 159.51 (quart. C).

Elementaranalyse: gef.: C 74,30; H 6,12; N 19,23 (ber.: C 74,45; H 6,25; N 19,30).

5.6.14 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Bis(2-pyridylethyl)amin (bpma)



Literatur: H. J. Hoorn, P. de Joode, W. L. Driessen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, *115*, 191–197.

Ausgangsstoffe: Pyridin-2-carbaldehyd, 2-Picolylamin, Natriumborhydrid, Kaliumhydroxid, Ethanol, Salzsäure konz., Diethylether, Wasser.

Durchführung: Zu einer Lösung aus 9,58 mL (10,72 g, 100,80 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd in 50 mL absolutem Ethanol tropft man langsam eine Lösung aus 5,12 mL (10,82 g, 94,74 mmol) 2-Picolylamin in 30 mL absolutem Ethanol. Die Reaktionslösung lässt man 15 min lang bei Raumtemperatur rühren. Anschließend gibt man portionsweise 7,56 g (200 mmol) Natriumborhydrid zu und erhitzt die rotbraune Lösung eine Stunde lang unter Rückfluss. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird sie unter Eiskühlung mit Salzsäure konz. auf pH 2 angesäuert. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und das gelbliche Filtrat im Vakuum eingedunstet. Das erhaltene gelbe Öl wird mit 160 mL Ethanol aufgenommen und mit 40 mL Salzsäure konz. angesäuert. Danach wird die Lösung mit 100 mL Diethylether versetzt und über Nacht auf 4 °C gekühlt. Das farblose kristalline Zwischenprodukt bpma · 3 HCl wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

27,91 g (90,43 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin-hydrochlorid wird in etwas Wasser gelöst und mit 11,11 g (270,29 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Man lässt die wässrige Lösung 30 min lang bei Raumtemperatur rühren und entfernt anschließend das Wasser im Vakuum. Die ölige Substanz wird mit 80 mL Ethanol aufgenommen und 15 min lang bei 60 °C gerührt. Der entstandene Natriumchlorid-Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt und das Filtrat vom Lösemittel im Vakuum befreit. Durch Reinigung mittels Vakuumdestillation (115 °C; $1,1 \times 10^{-2}$ mbar) erhält man ein gelbliches Öl.

Bis(2-pyridylmethyl)amin-hydrochlorid

Summenformel: $C_{12}N_3H_{16}Cl_3$.

Ausbeute: 21,72 g (74 % der Theorie) farblose Kristalle.

1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 5.04$ (s, 4H), 8.05–7.99 (m, 2H), 8.27 (d, 2H, $^3J = 8,1$), 8.58 (ddd, 2H, $^3J = 7,9$, $^4J = 1,6$), 8.92–8.89 (m, 2H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD): $\delta = 49.82$ (CH_2), 128.55 (CH), 129.28 (CH), 144.93 (CH), 147.61 (CH), 149.84 (quart. C).

Bis(2-pyridylmethyl)amin

Summenformel: $C_{12}N_3H_{13}$

Ausbeute: 9,572 g (53 % der Theorie) gelbes Öl

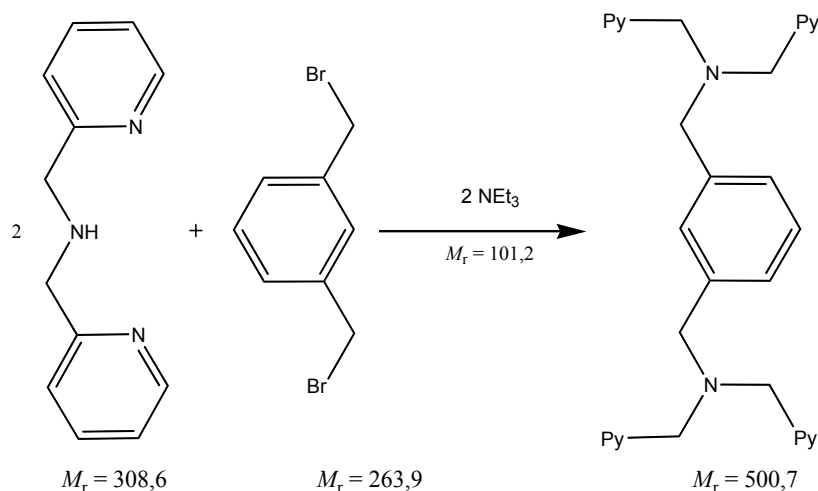
1H -NMR(CD_3OD): $\delta = 2.61$ (s, 1 H), 3.89 (s, 4 H), 7.07–7.04 (m, 2 H), 7.26 (d, $^3J = 7,6$ Hz, 2 H), 7.54 (ddd, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 1,9$ Hz, 2 H), 8.47–8.46 (m, 2 H).

^{13}C -NMR (CD_3OD): $\delta = 54.82$ (CH_2) 121.94 (CH), 122.28 (CH), 136.44 (CH), 149.33 (CH), 159.77 (quart. C).

MS(DEI^+): $m/z = 200$ [$M^+ + H^+$].

Elementaranalyse: gef.: C 71,90; H 6,75; N 21,06 (ber.: C 72,33; H 6,57; N 21,09).

5.6.15 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von α,α' -Bis{bis(2-pyridylmethyl)amino}-*m*-xylol (bpax)



Literatur: Y. Gultneh, B. Ahvazi, A. Raza Khan, R. J. Butcher, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3633–3645.

Ausgangsstoffe: Bis(2-pyridylmethyl)amin, *m*-Xylylendibromid, Triethylamin, Tetrahydrofuran.

Durchführung: Zu einer Lösung von 1,95 g (7,35 mmol) *m*-Xylylendibromid in 50 mL Tetrahydrofuran tropft man langsam eine Lösung von 2,94 g (14,73 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin und 2,11 mL (1,52 g, 15,15 mmol) Triethylamin in 50 mL Tetrahydrofuran. Die Lösung wird 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der entstandene Niederschlag (Triethylammoniumbromid) abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft, um Triethylamin und Lösemittel zu entfernen. Man erhält ein goldbraunes Öl als Produkt.

Summenformel: C₃₂H₃₂N₆.

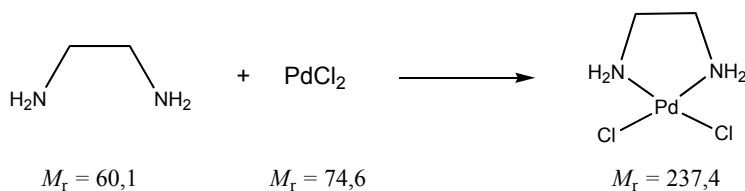
Ausbeute: 3,43 g (93 % der Theorie) goldbraunes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 3.66 (s, 4 H), 3.77 (s, 8 H), 7.09 (m, 5 H), 7.26 (m, 4 H), 7.45 (s, 1 H), 7.57 (m, 9 H), 8.48 (m, 4 H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD): δ = 58.62 (CH₂), 60.12 (CH₂), 122.01 (CH), 122.80 (CH), 127.65 (CH), 128.36 (CH), 129.27 (CH), 136.47 (CH), 139.13 (quart. C), 149.03 (CH), 159.89 (quart. C).

MS(DEI⁺): m/z = 500 [M⁺].

5.6.16 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Dichlorido-ethylendiamin-palladium(II)



Literatur: A. Gutbier, M. Woernle, *Chem. Ber.* **1906**, 39, 2716–2717.

Ausgangsstoffe: Palladium(II)-chlorid, Ethylendiamin, Salzsäure konz., Wasser.

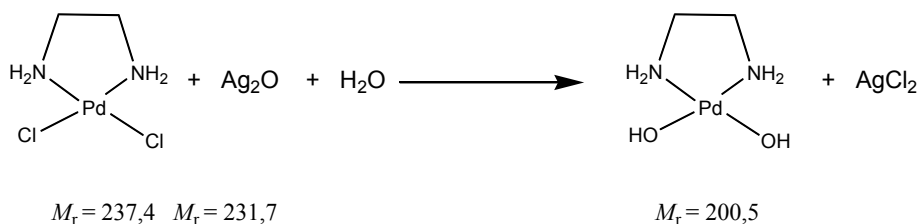
Durchführung: Zu einer Suspension von 5,0 g (28,2 mmol) Palladium(II)-chlorid in 25 mL Wasser und 5 mL Salzsäure konz. werden innerhalb von 15 Minuten 2/3 einer Lösung von 8 mL (7,47 g, 0,13 mol) Ethylendiamin in 15 mL Wasser getropft, wobei sich ein rosafarbener Niederschlag bildet. Durch Erwärmen auf 45 °C und Zugabe der restlichen Ethylendiaminlösung löst sich dieser auf. Die gelbe Lösung wird filtriert, das Filtrat mit Salzsäure konz. auf pH = 2 angesäuert und zwei Stunden bei 4 °C gelagert. Es fällt ein oranger Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Summenformel: C₂H₈N₂Cl₂Pd.

Ausbeute: 4,5 g (67 % der Theorie) gelbes Pulver.

Elementaranalyse: gef.: C 10,17; H 3,44; N 11,76 (ber.: C 10,12; H 3,40; N 11,80).

5.6.17 Arbeitsvorschrift zur Darstellung einer 0,5 M Lösung von Dihydroxido-ethylendiamin-palladium(II) (Pd-en)



Ausgangsstoffe: Dichlorido-ethylendiamin-palladium(II), Silber(I)-oxid, Wasser.

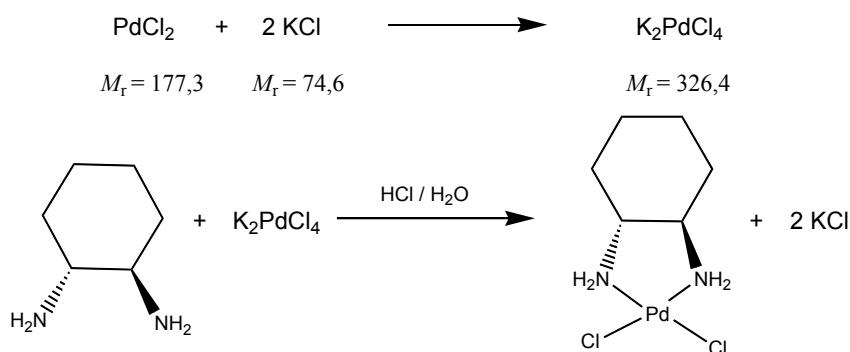
Durchführung: 2,00 g (8,42 mmol) Dichlorido-ethylendiamin-palladium(II) und 2,40 g (10,41 mmol) Silber(I)-oxid werden unter Schutzgas und Lichtausschluss vorgelegt.

5 Experimenteller Teil

Man gibt 16,8 mL entgastes Wasser dazu und lässt die Suspension für 15 Minuten rühren. Im Anschluss filtriert man die Suspension unter Schutzgas ab. Man erhält eine gelbe, klare, wässrige Lösung von Dihydroxido-ethylendiamin-palladium(II), die unter Schutzgas bei 4 °C mehrere Monate haltbar ist.

Summenformel: $C_2H_{10}O_2N_2Pd$.

5.6.18 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan-dichlorido-palladium(II)



Literatur: J.-Y. Kim, *Arch. Pharm. Res.* **1992**, 15(4), 336–342.

Ausgangsstoffe: Palladium(II)-chlorid, Kaliumchlorid, (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan, Salzsäure konz., Wasser, 1M Natronlauge, Calciumchlorid.

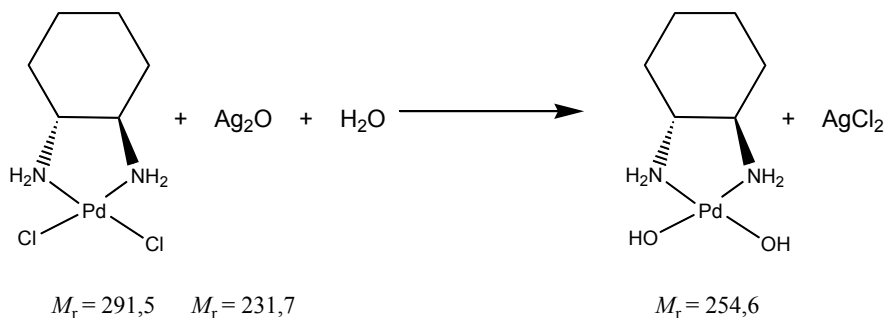
Durchführung: Zu einer Suspension von 5,00 g (28,24 mmol) Palladium(II)-chlorid in 50 mL Wasser werden bei 45 °C 4,20 g (56,41 mmol) Kaliumchlorid gegeben und für zehn Minuten gerührt, bis sich eine braune Lösung von K_2PdCl_4 gebildet hat. Hierzu wird unter Rühren eine Lösung von 3,22 g (28,22 mmol) (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan in einer Mischung aus 5 mL Salzsäure konz. und 95 mL Wasser zugegeben. Das erhaltene Gemisch lässt man für eine Stunde bei 45 °C rühren. Im Anschluss wird so lange 1M Natronlauge langsam zugegeben, bis der pH-Wert knapp unter sieben liegt. Der pH-Wert der gelben Suspension wird noch für etwa eine Stunde kontrolliert und bei Überschreitung von pH = 7 verdünnte Salzsäure zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden bei 45 °C lässt man die Suspension abkühlen und filtriert den gelben Feststoff ab. Der Feststoff wird fünfmal mit je 30 mL Wasser gewaschen und über Calciumchlorid im Exsikkator getrocknet.

Summenformel: $C_6H_{12}N_2Cl_2Pd$.

Ausbeute: 7,81 g (95 % der Theorie) gelbes Pulver.

Elementaranalyse: gef.: C 24,71; H 4,78; N 9,59 (ber.: C 24,72; H 4,84; N 9,61).

5.6.19 Arbeitsvorschrift zur Darstellung einer 0,5 M Lösung von (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan-dihydroxido-palladium(II)



Ausgangsstoffe: (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan-dichlorido-palladium(II), Silber(I)-oxid, Wasser.

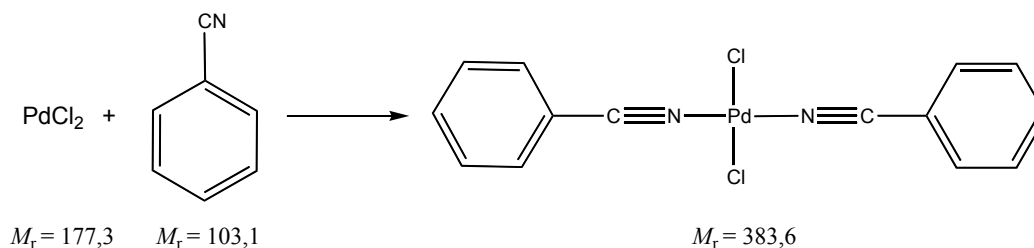
Durchführung: 3,64 g (12,54 mmol) (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan-dichlorido-palladium(II) und 3,02 g (13,01 mmol) Silber(I)-oxid werden unter Schutzgas und Lichtausschluss vorgelegt. Man gibt 25 mL entgastetes Wasser dazu und lässt die Suspension bei 40 °C zwei Stunden rühren. Im Anschluss lässt man abkühlen und filtriert die Suspension unter Schutzgas ab. Man erhält eine gelbe, klare, wässrige Lösung von (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan-dihydroxido-palladium(II), die unter Schutzgas bei 4 °C mehrere Monate haltbar ist.

Summenformel: C₆H₁₄O₂N₂Pd.

¹H-NMR (D₂O): δ = 1.02–1.21 (m, 4H, 2 CH₂), 1.56–1.59 (m, 2H, CH₂), 1.90–1.93 (m, 2H, CH₂), 2.32–2.35 (m, 2H, H₂NCH).

¹³C-NMR (D₂O): δ = 23.6 (CH₂), 33.0 (CH₂), 60.2 (H₂NCH).

5.6.20 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *trans*-Bis(benzonitril)-dichlorido-palladium(II)



Literatur: G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. Band, 1981.

Ausgangsstoffe: Palladium(II)-chlorid, Benzonitril, *n*-Pentan.

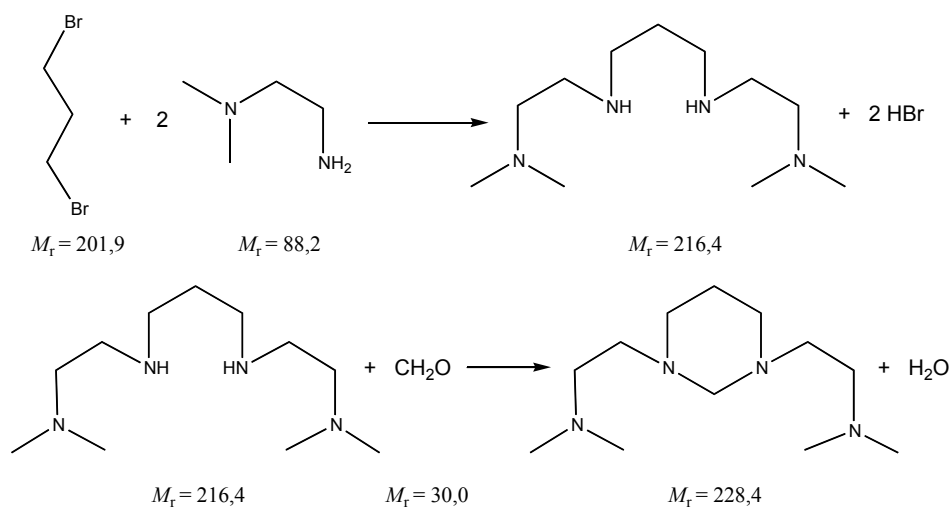
Durchführung: 4,10 g (23,12 mmol) PdCl_2 werden bei Raumtemperatur vorgelegt und in 100 mL Benzonitril suspendiert. Die Suspension wird auf 120 °C erhitzt und für 30 min. unter Rückfluss gekocht. Es bildet sich eine braune Lösung, die im Anschluss heiß filtriert wird. Man lässt das Filtrat auf Raumtemperatur abkühlen, gibt unter Rühren 600 mL *n*-Pentan zu und stellt zur Vervollständigung der Fällung das Gemisch für zwei Stunden in den Kühlschrank. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit 15 mL *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$.

Ausbeute: 8,23 g (93 % der Theorie) gelber, an Luft stabiler Feststoff, der langsam Benzonitril abgibt.

Elementaranalyse: gef.: C 44,56; H 2,76; N 7,51 (ber.: C 43,84; H 2,63; N 7,30).

5.6.21 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,3-Bis(2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin (tm-2,1:3,2-tet)



Literatur: G. J. Huber, R. A. Alberto, P. Bläuenstein, G. Anderegg, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, 13, 879–881; J.-P. Dutasta, G. Gellon, C. Leuchter, J.-L. Pierre, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1817–1819.

Ausgangsstoffe: 2-*N,N*-Dimethylamino-ethylamin, 1,3-Dibrompropan, Wasser, 1M Natronlauge, Formaldehyd, Chloroform, Natriumsulfat.

Durchführung: 100 mL (80 g, 92 mmol) 2-*N,N*-Dimethylamino-ethylamin werden 40 °C erwärmt. Unter kräftigem Rühren werden über zwei Stunden 28 mL (55 g, 27 mmol) 1,3-Dibrompropan zugetropft und anschließend für eine Stunde auf 80 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension in 400 mL Wasser und 100 mL 1M Natronlauge gelöst und die Lösung sechsmal mit 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Man entfernt das Lösemittel im Vakuum und erhält eine farblose Flüssigkeit, welche ungerührt weiterverwendet wird.

10,6 g (48,7 mmol) 1,3-Bis(2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl)-propan werden in 15 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird im Eisbad gekühlt und langsam tropfenweise mit 4,5 mL (53,3 mmol) Formaldehyd versetzt. Die Lösung wird für weitere 30 Minuten gerührt und anschliessend dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die entstandene gelbe Flüssigkeit wird im Vakuum destilliert (62 °C, $6,9 \times 10^{-2}$ mbar), und man erhält 1,3-Bis(2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin als farblose, viskose Flüssigkeit.

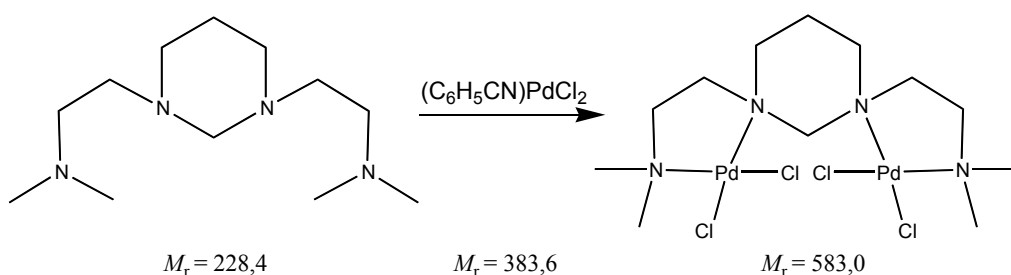
Summenformel: $C_{12}H_{28}N_4$.

Ausbeute: 7,29 g (64 % der Theorie) farblose Flüssigkeit.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 23.3$ (CH_2), 45.9 (CH_3), 52.9 (CH_2), 53.3 (CH_2), 57.6 (CH_2), 76.8 (NCH₂N).

Elementaranalyse: gef.: C 62,74; H 12,42; N 24,30 (ber.: C 63,11; H 12,35; N 24,53).

5.6.22 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tetrachlorido-1,3-Bis(2'-N,N-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)



Literatur: T. Kunte, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2002.

Ausgangsstoffe: *trans*-Bis(benzonitril)-dichlorido-palladium(II), Acetonitril, Dichlormethan, 1,3-Bis(2'-N,N-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin.

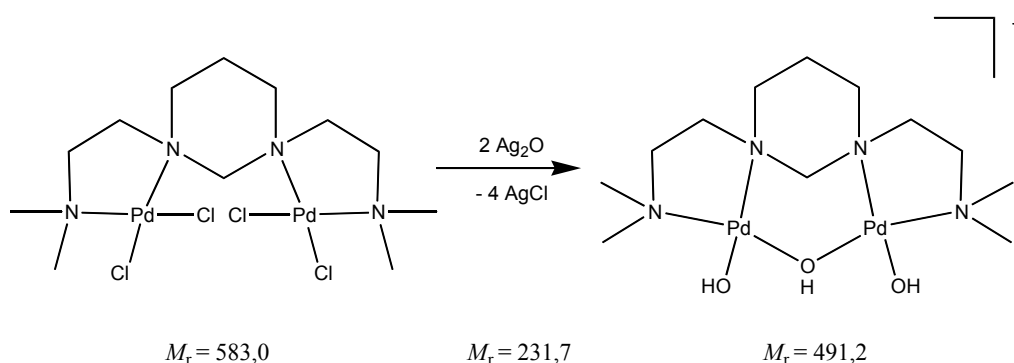
Durchführung: Bei Raumtemperatur werden 5,00 g (13,04 mmol) *trans*- Bis(benzonitril)-dichlorido-palladium(II) in 250 mL Dichlormethan und 250 mL Acetonitril gelöst. Man tropft unter Rühren innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von 1,49 g (6,52 mmol) 1,3-Bis(2'-N,N-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin in 100 mL Dichlormethan zu, wobei ein oranger Feststoff ausfällt. Die Suspension wird anschliessend noch für zwei Stunden gerührt. Nach dem Rühren filtriert man den Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit Dichlormethan und trocknet ihn im Vakuum.

Summenformel: $C_{12}H_{28}N_4Cl_4Pd_2$.

Ausbeute: 3,65 g (95 % der Theorie) gelbes Pulver.

Elementaranalyse: gef.: C 24,57; H 4,67; N 9,50; Cl 24,85 (ber.: C 24,72; H 4,84; N 9,62; Cl 24,32).

5.6.23 Arbeitsvorschrift zur Darstellung einer 0,25 M Lösung von Dihydroxido- μ -hydroxido-1,3-Bis(2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)-hydroxid



Literatur: T. Kunte, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2002.

Ausgangsstoffe: Tetrachlorido-1,3-Bis(2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II), Silber(I)-oxid, Wasser.

Durchführung: Bei Raumtemperatur werden 3,50 g (6,00 mmol) Tetrachlorido-1,3-Bis(2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) und 2,90 g (12,51 mmol) Silber(I)-oxid unter Stickstoff und Lichtausschluß vorgelegt. Man gibt 24 mL Wasser dazu und lässt die Suspension bei Raumtemperatur für 15 Minuten rühren. Anschließend filtriert man über eine Schlenkfritte unter Schutzgas ab. Die erhaltene, gelbbraune, wässrige Lösung von Dihydroxido- μ -hydroxido-1,3-Bis(2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)-hydroxid ist unter Schutzgas bei 4 °C mehrere Monate haltbar.

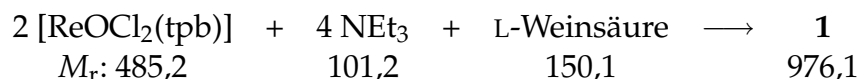
Summenformel: $C_{12}H_{17}N_4O_3Pd_2$.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6): $\delta = 20.0$ ($CH_2CH_2CH_2$), 49.0 (CH_3), 50.8 (CH_3), 57.4 (CH_2), 60.0 (CH_2), 60.4 (CH_2), 80.7 (1C, NCH₂N).

5.7 Darstellung und Charakterisierung der Komplexverbindungen

5.7.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[(\text{Re}^{\text{V}}\text{O})_2(\text{tpb})_2(\text{L-tartH}_{-2})]$ (1)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenat(V), L-Weinsäure, Triethylamin, Methanol, Magnesiumsulfat, Dichlormethan, *n*-Pentan.

Durchführung: 0,16 g (0,32 mmol) Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenat(V), 0,05 g (0,32 mmol) L-Weinsäure und 0,089 ml (0,07 g, 0,64 mmol) Triethylamin werden in 5 mL Methanol suspendiert. Nachdem die Suspension zwei Stunden unter Rückfluss gerührt wurde entsteht eine dunkelblaue Lösung. Nach dem Abkühlen wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 3 mL Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird zweimal mit 3 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der dunkelblaue Feststoff wird aus Dichlormethan/*n*-Pentan (1:1) umkristallisiert. Blaue Kristalle bilden sich innerhalb von zwei Tagen bei Raumtemperatur.

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Re}_2$.

Ausbeute: 0.011 g (3 % der Theorie) blaue Kristalle.

MS(DEI⁺): $m/z = 975 [\text{M}^+]$.

UV/VIS (λ_{max} , nm): 601.

5.7.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[(\text{Re}^{\text{V}}\text{O})_2(\text{tpb})_2(\text{L-ThreH}_{-4})] \cdot \text{MeOH}$ (2)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenat(V), L-Threit, Kaliummethanolat, Methanol.

Durchführung: 0,24 g (0,49 mmol) Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenat(V), 0,03 g (0,25 mmol) L-Threit und 0,07 g (0,98 mmol) Kaliummethanolat werden in 4 mL Methanol suspendiert. Nachdem die Suspension 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird auf 40 °C erhitzt und für weitere 30 Minuten gerührt. Dabei entsteht eine dunkelblaue Lösung. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung filtriert. Blaue Kristalle von **2** bilden sich innerhalb von zwei Tagen bei Raumtemperatur.

Summenformel: C₂₃H₃₀B₂N₁₂O₇Re₂.

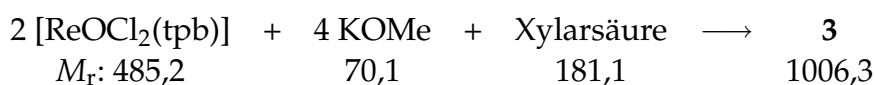
Ausbeute: 0,135 g (55 % der Theorie) blaue Kristalle.

MS(FAB⁺): $m/z = 948 [M^+]$, 912.

UV/VIS (λ_{max} , nm): 598.

5.7.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(Re^VO)₂(tpb)₂(Xyl1,5A₂H₋₄)] · 0,5 MeOH (**3**)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenat(V), Xylarsäure, Kaliummethanolat, Methanol.

Durchführung: 0,24 g (0,50 mmol) Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenat(V), 0,04 g (0,24 mmol) Xylarsäure und 0,06 g (0,90 mmol) Kaliummethanolat werden in 4 mL Methanol suspendiert. Nachdem die Suspension 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird sie 20 Minuten in der Mikrowelle erhitzt. Dabei entsteht eine dunkelblaue Lösung. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung filtriert. Blaue Kristalle von **3** bilden sich innerhalb von 1 Stunde bei Raumtemperatur.

Summenformel: C₂₄H₂₈B₂N₁₂O₁₀Re₂.

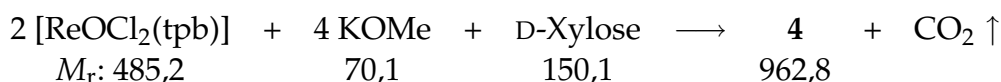
Ausbeute: 0,18 g (71 % der Theorie) blaue Kristalle.

MS(FAB⁺): $m/z = 1006 [M^+]$.

UV/VIS (λ_{max} , nm): 604.

5.7.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[(\text{Re}^{\text{V}}\text{O})_2(\text{tpb})_2(\text{L-Thr1AH}_{-4})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (4)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato)oxidorhenat(V), D-Xylose, Kaliummethanolat, Methanol.

Durchführung: 0,24 g (0,50 mmol) Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato)oxidorhenat(V), 0,04 g (0,24 mmol) D-Xylose und 0,07 g (1,00 mmol) Kaliummethanolat werden in 4 mL Methanol suspendiert. Nachdem die Suspension fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird auf 40 °C erhitzt und für weitere 30 Minuten gerührt. Dabei entsteht eine violette Lösung. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung filtriert. Blaue Kristalle von **4** bilden sich innerhalb von drei Wochen bei Raumtemperatur.

Summenformel: C₂₂H₂₈B₂N₁₂O₉Re₂.

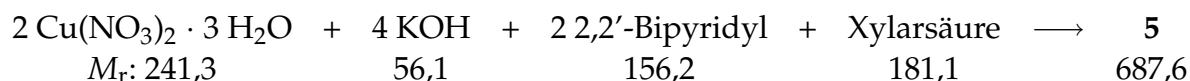
Ausbeute: 0,16 g (70 % der Theorie) blaue Kristalle.

MS(DEI⁺): $m/z = 962$ [M⁺].

UV/VIS (λ_{max} , nm): 530.

5.7.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{Xyl1,5A}_2\text{1,2,3,5H}_{-4})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (5)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat, 2,2'-Bipyridyl, Xylarsäure, 1 M Natronlauge, Aceton, Wasser.

Durchführung: Zu einer Lösung von 3,99 g (16,54 mmol) Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat

5 Experimenteller Teil

in 20 mL Wasser tropft man eine Lösung von 2,58 g (16,52 mmol) 2,2'-Bipyridyl in 5 mL Aceton. Zu dieser tiefblauen Lösung werden 1,49 g (8,25 mmol) Xylarsäure gegeben und der pH mit 1M Natronlauge auf 7,6 eingestellt. Blaue Kristalle von **5** bilden sich innerhalb zwei Wochen durch Überschichten mit Aceton bei 4 °C.

Summenformel: $C_{25}H_{28}N_4O_{11}Cu_2$.

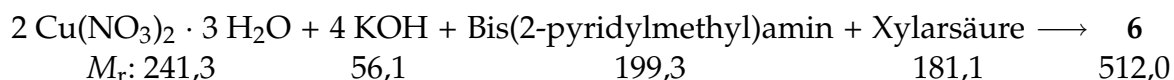
Ausbeute: 2,17 g (37 % der Theorie) blaue Kristalle.

Elementaranalyse: gef.: C 43,50; H 4,05; N 8,07 (ber.: C 43,67; H 4,10; N 8,15).

UV/VIS (λ_{max} , nm): 621.

5.7.6 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Cu(bpma)(Xyl1,5A₂H₋₂)] · 4 H₂O (**6**)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat, Bis(2-pyridylmethyl)amin, Xylarsäure, 1 M Kaliumhydroxidlösung, Aceton.

Durchführung: Zu einer Lösung von 1,29 g (5,34 mmol) Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in 20 mL Wasser tropft man eine Lösung von 1,02 g (5,13 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin in 5 mL Aceton. Zu dieser tiefblauen Lösung werden 0,93 g (5,12 mmol) Xylarsäure gegeben und der pH-Wert mit 1 M Kaliumhydroxidlösung auf 4,7 eingestellt. Blaue Kristalle von **6** bilden sich innerhalb einer Woche durch Überschichten mit Aceton bei Raumtemperatur.

Summenformel: $C_{17}H_{26}N_3O_{11}Cu$.

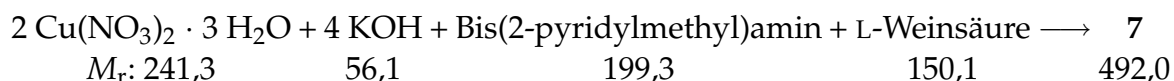
Ausbeute: 0,27 g (10 % der Theorie) blaue Nadeln.

UV/VIS (λ_{max} , nm): 643.

5.7.7 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Cu(bpma)(L-tart)] · 4,5 H₂O (**7**)

Reaktionsgleichung:

5 Experimenteller Teil



Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat, Bis(2-pyridylmethyl)amin, L-Weinsäure, 1 M Natronlauge, Aceton, Wasser.

Durchführung: Zu einer Lösung von 1,69 g (7,00 mmol) Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in 20 mL Wasser tropft man eine Lösung von 1,75 g (8,78 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin in 5 mL Aceton. Zu dieser tiefblauen Lösung werden 1,360 g (9,06 mmol) L-Weinsäure gegeben und der pH-Wert mit 1 M Natronlauge auf 5,7 eingestellt. Blaue Kristalle von **7** bilden sich innerhalb einer Woche durch Überschichten mit Aceton bei Raumtemperatur.

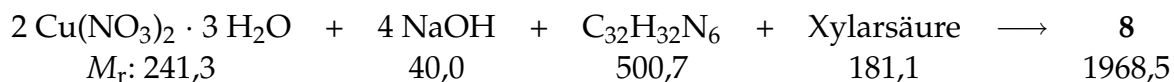
Summenformel: C₁₆H₂₆N₃O_{10,5}Cu.

Ausbeute: 0,31 g (7 % der Theorie) blaue Blöcke.

UV/VIS (λ_{max} , nm): 642.

5.7.8 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Cu₄(bpax)₂(Xyl1,5A₂1,5H₋₂)₂](NO₃)₃(CO₃)_{0,5} · 9 H₂O (**8**)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat, α,α' -Bis(bis(2-pyridylmethyl)amino)-*m*-xylol, Xylarsäure, 1 M Natronlauge, Aceton, Wasser.

Durchführung: Zu einer Lösung von 0,49 g (2,04 mmol) Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in 15 mL Wasser tropft man eine Lösung von 0,510 g (1,02 mmol) α,α' -Bis(bis(2-pyridylmethyl)amino)-*m*-xylol in 10 mL Aceton. Zu dieser blaugrünen Lösung gibt man 0,184 g (1,02 mmol) Xylarsäure und stellt den pH-Wert mit 1 M Natronlauge auf 6,1 ein. Blaue Kristalle von **8** bilden sich innerhalb mehrerer Wochen durch Überschichten mit Aceton bei Raumtemperatur.

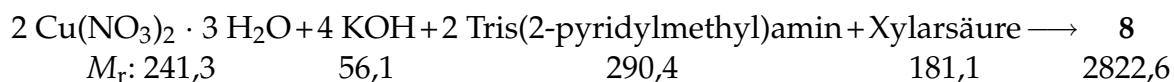
Summenformel: C_{74,5}H_{93,62}N₁₅O_{33,31}Cu₄.

Ausbeute: 0,32 g (16 % der Theorie) blaue Plättchen.

UV/VIS (λ_{max} , nm): 649.

5.7.9 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{Cu}_9(\text{tpa})_3(\text{Xyl1,5A}_2\text{1,2,4,5H}_{-4})_3(\text{Xyl1,5A}_2\text{H}_{-5})]\text{NO}_3 \cdot 36 \text{H}_2\text{O}$ (9)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat, Tris(2-pyridylmethyl)amin, Xylarsäure, 1 M Kaliumhydroxidlösung, Aceton, Wasser.

Durchführung: Zu einer Lösung von 0,41 g (1,69 mmol) Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in 20 mL Wasser tropft man eine Lösung von 0,49 g (1,69 mmol) Tris(2-pyridylmethyl)amin in 4 mL Aceton. Zu dieser grünen Lösung werden 0,19 g (0,85 mmol) Xylarsäure gegeben und der pH-Wert mit 1 M Kaliumhydroxidlösung auf 6,6 eingestellt. Grüne Kristalle von **9** bilden sich innerhalb einer Woche durch Überschichten mit Aceton bei Raumtemperatur.

Summenformel: $\text{C}_{74}\text{H}_{107}\text{N}_{13}\text{O}_{67}\text{Cu}_9$.

Ausbeute: 0,02 g (< 1 % der Theorie) grüne Plättchen.

5.7.10 Komplexe von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Glykolaldehyd

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: 0,5 M $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$, Glykolaldehyd Dimer.

Durchführung: Zu 0,03 g (0,25 mmol) Glykolaldehyd Dimer werden unter Eiskühlung 2 mL einer 0,5 M Lösung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ in D_2O gegeben. Anschließend werden die NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei 4 °C durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 2.92$ (m, 1H, $H_{2a/b}$), 4.54 (m, 1H, H_1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta = 74.69$ (C2), 98.99 (C1).

5.7.11 Komplexe von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Glyoxal

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: 0,5 M [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂], Glyoxal Trimer-Dihydrat.

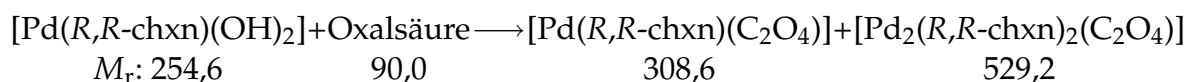
Durchführung: Zu 0,039 g (0,17 mmol) Glyoxal Trimer-Dihydrat werden unter Eiskühlung 3 mL einer 0,5 M Lösung von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] in D₂O gegeben. Anschließend werden die NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei 4 °C durchgeführt.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 4.17 (m, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 109.25.

5.7.12 Komplexe von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] mit Oxalsäure

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: 0,5 M [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂], Oxalsäure.

Durchführung: Zu 0,045 g (0,5 mmol) Oxalsäure werden unter Eiskühlung 1 oder 2 mL einer 0,5 M Lösung von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] in D₂O gegeben. Anschließend werden die NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

[Pd(*R,R*-chxn)(C₂O₄)]

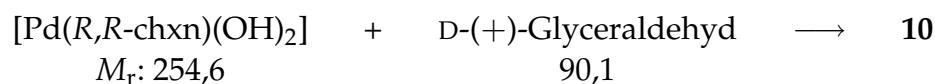
¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 168.16.

[Pd₂(*R,R*-chxn)₂(C₂O₄)]

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 173.27.

5.7.13 Komplexe von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] mit D-(+)-Glyceraldehyd

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: 0,5 M [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂], D-(+)-Glyceraldehyd.

Durchführung: Zu 0,51 g (0,57 mmol) D-(+)-Glyceraldehyd gibt man unter Eiskühlung 1,13 mL einer 0,5 M Lösung von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] in D₂O und läßt für eine

Stunde bei 4 °C rühren. Anschließend werden die NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei 4 °C durchgeführt.

[Pd(*R,R*-chxn)((1*R*)-D-Gldh1,2H₋₂)] (10a)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 2.91 (ddd, 1H, H2, ³J_{1,2} = 4,8, ³J_{2,3a} = 6,2, ³J_{2,3b} = 5,3), 3.25 (dd, 1H, H3a, ³J_{2,3a} = 6,2, ²J_{3a,3b} = -11,0), 3.31 (dd, 1H, H3b, ³J_{2,3b} = 5,3, ²J_{3a,3b} = -11,0), 4.35 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4,8).

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 63.96 (C3), 83.64 (C2), 99.05 (C1).

[Pd(*R,R*-chxn)((1*S*)-D-Gldh1,2H₋₂)] (10b)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 3.33 (m, 1H, H3a), 3.15 (m, 1H, H3b), 3.33 (m, 1H, H2, ³J_{1,2} < 1), 4.28 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} < 1).

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 61.33 (C3), 83.33 (C2), 99.05 (C1).

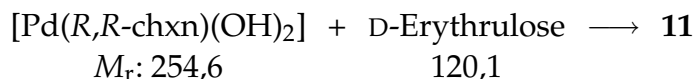
[Pd₂(*R,R*-chxn)₂(D-Gldh1,2,3H₋₃)] (10c)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 2.69 (dd, 1H, H3a, ³J_{2,3a} = 2,4, ²J_{3a,3b} = -11,3), 2.94 (dd, 1H, H3b, ³J_{2,3b} = 3,6, ²J_{3a,3b} = -11,3), 3.10 (ddd, 1H, H2, ³J_{1,2} = 5,9, ³J_{2,3a} = 2,4, ³J_{2,3b} = 3,6), 5.07 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 5,9).

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 67.77 (C3), 94.76 (C2), 95.61 (C1).

5.7.14 Komplexe von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] mit D-Erythrose

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: 0,5 M [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂], D-Erythrose.

Durchführung: Zu 2 mL einer 0,5 M von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] in D₂O gibt man unter Eiskühlung 1 mL einer 0,5 M Lösung D-(–)-Erythrose in D₂O und läßt bei 4 °C rühren. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden bei 4 °C durchgeführt.

[Pd(*R,R*-chxn)(D-Eru3,4H₋₂)] (11a)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 3.21 (dd, 1H, H4a, ³J_{3,4a} = 4,1, ²J_{4a,4b} = -10,5), 3.40 (dd, 1H, H4b, ³J_{3,4b} = 4,6, ²J_{4a,4b} = -10,5), 3.72 (ddd, 1H, H3, ³J_{3,4a} = 4,1, ³J_{3,4b} = 4,6), 4.42 (d, 1H, H1b, ²J_{1a,1b} = -19,3), 4.84 (d, 1H, H1a, ²J_{1a,1b} = -19,3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta = 66.62$ (C1), 73.33 (C4), 85.54 (C3), 216.42 (C2).

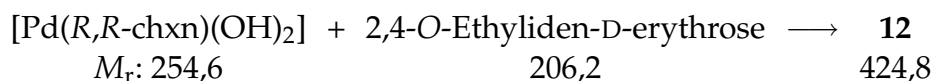
[Pd₂(R,R-chxn)₂(D-Eruh1,2,2',3H₋₄)] (11b)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 3.00$ (d, 1H, H1a, $^2J_{1a,1b} = -10,3$), 3.13 (d, 1H, H1b, $^2J_{1a,1b} = -10,3$), 3.22 (m, 1H, H3), 3.41 (m, 1H, H4a), 4.30 (dd, 1H, H4b, $^3J_{3,4b} = 8,7$, $^2J_{4a,4b} = -10,5$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta = 63.34$ (C4), 76.27 (C1), 81.86 (C3), 113.87 (C2).

5.7.15 Komplexe von [Pd(R,R-chxn)(OH)₂] mit 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: 0,5 M [Pd(R,R-chxn)(OH)₂], 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose.

Durchführung: Zu 0,103 g (0,50 mmol) 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose gibt man unter Eiskühlung 1 mL einer 0,5 M Lösung von [Pd(R,R-chxn)(OH)₂] in D_2O und läßt für eine Stunde bei 4 °C rühren. Anschließend werden die NMR-Spektroskopischen Untersuchungen bei 4 °C durchgeführt.

[Pd(R,R-chxn)((1R)-2,4-O-MeCH-D-Eryh1,3H₋₂)] (12a)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 1.02$ (d, 3H, H6, $^3J_{5,6} = 5,1$), 2.90 (ddd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 9,1$, $^3J_{3,4a} = 9,9$, $^3J_{3,4b} = 4,9$), 2.98 (dd, 1H, H2, $^3J_{1,2} = 6,2$, $^3J_{2,3} = 9,1$), 3.07 (dd, 1H, H4a, $^3J_{3,4a} = 9,9$, $^2J_{4a,4b} = -9,9$), 3.77 (dd, 1H, H4b, $^3J_{3,4b} = 4,9$, $^2J_{4a,4b} = -9,9$), 4.22 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 6,2$), 4.50 (q, 1H, H5, $^3J_{5,6} = 5,1$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta = 19.30$ (C6), 64.33 (C3), 69.73 (C4), 88.19 (C2), 94.52 (C1), 98.56 (C5).

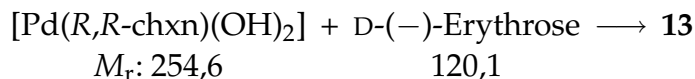
[Pd(R,R-chxn)((1S)-2,4-O-EtD-Eryh1,3H₋₂)] (12b)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 1.00$ (d, 3H, H6, $^3J_{5,6} = 5,1$), 2.87 (dd, 1H, H2, $^3J_{1,2} = 2,2$, $^3J_{2,3} = 9,3$), 3.06 (dd, 1H, H4a, $^3J_{3,4a} = 10,0$, $^2J_{4a,4b} = -10,0$), 3.26 (ddd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 9,3$, $^3J_{3,4a} = 10,0$, $^3J_{3,4b} = 5,1$), 3.76 (dd, 1H, H4b, $^3J_{3,4b} = 5,1$, $^2J_{4a,4b} = -10,0$), 4.07 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 2,2$), 4.49 (q, 1H, H5, $^3J_{5,6} = 5,1$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta = 19.30$ (C6), 61.33 (C3), 69.37 (C4), 84.91 (C2), 90.05 (C1), 98.59 (C5).

5.7.16 Komplexe von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-(–)-Erythrose

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: 0,5 M $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$, D-(–)-Erythrose.

Durchführung: Zu 2 mL einer 0,5 M von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ in D_2O gibt man unter Eiskühlung 1 mL einer 0,5 M Lösung D-(–)-Erythrose in D_2O und läßt für weitere zwei Stunden bei 4 °C rühren. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden bei 4 °C durchgeführt.

$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf1,3H}_{-2})]$ (13a)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 3.09$ (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 3,9$, $^3J_{3,4b} = 3,1$), 3.57 (dd, 1H, H4b, $^3J_{3,4b} = 3,1$, $^2J_{4a,4b} = -10,1$), 3.65 (dd, 1H, H4a), 3.67 (dd, 1H, H2, $^3J_{1,2} = 4,4$, $^3J_{2,3} = 3,9$), 4.15 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 4,4$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta = 68.39$ (C3), 73.05 (C2), 73.84 (C4), 95.38 (C1).

$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf1,2H}_{-2})]$ (13b)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 3.44$ (dd, 1H, H2, $^3J_{1,2} = 3,5$, $^3J_{2,3} = 5,3$), 3.61 (m, 1H, H4b), 3.81 (ddd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 5,3$, $^3J_{3,4a} = 4,6$), 3.91 (dd, 1H, H4a, $^3J_{3,4a} = 4,6$, $^2J_{4a,4b} = -9,2$), 4.73 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 3,5$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta = 68.66$ (C4), 70.27 (C3), 81.98 (C2), 113.32 (C1).

$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf2,3H}_{-2})]$ (13c)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 3.16$ (dd, 1H, H2, $^3J_{1,2} = 4,7$; $^3J_{2,3} = 4,7$), 3.85 (ddd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 4,7$), 4.18 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 4,7$), 3.56 (m, 1H, H4b), 3.80 (m, 1H, H4a).

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O) $\delta = 71.42$ (C4), 82.46 (C2), 84.99 (C3), 98.15 (C1).

$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Eryf2,3H}_{-2})]$ (13d)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 3.37$ (dd, 1H, H2, $^3J_{1,2} = 2,9$, $^3J_{2,3} = 4,3$), 3.58 (m, 1H, H4b), 3.83 (ddd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 4,3$), 3.89 (m, 1H, H4a), 5.13 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 2,9$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O) $\delta = 72.29$ (C4), 82.22 (C3), 88.47 (C2), 102.75 (C1).

[Pd₂(R,R-chxn)₂((1R)-D-Eryh1,2,3,4H₋₄)] (13e)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 2.81$ (dd, 1H, H2, $^3J_{1,2} = 3,5$, $^3J_{2,3} = 8,7$), 2.94 (m, 1H, H4a), 3.08 (m, 1H, H4b), 3.19 (m, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 8,7$), 4.32 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 3,5$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O) $\delta = 73.07$ (C4), 82.30 (C3), 84.34 (C2), 100.99 (C1).

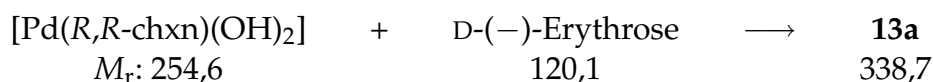
[Pd₂(R,R-chxn)₂((1S)-D-Eryh1,2,3,4H₋₄)] (13f)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 2.92$ (m, 1H, H4a), 3.12 (dd, 1H, H2, $^3J_{1,2} = 1,9$, $^3J_{2,3} = 8,4$), 3.28 (m, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 8,4$), 4.33 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 1,9$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O) $\delta = 73.69$ (C4), 81.43 (C3), 83.93 (C2), 99.66 (C1).

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Pd(R,R-chxn)(α -D-Eryf1,3H₋₂)] (13a)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: 0,5 M [Pd(R,R-chxn)(OH)₂], D-(-)-Erythrose, Aceton.

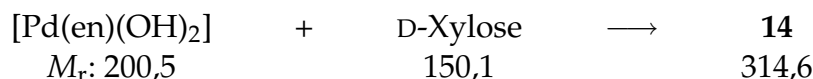
Durchführung: Zu 2 mL einer 0,5 M wässrigen Lösung von [Pd(R,R-chxn)(OH)₂] gibt man unter Eiskühlung 1 mL einer 0,5 M wässrigen Lösung D-(-)-Erythrose und lässt für weitere zwei Stunden bei 4 °C rühren. Gelbe Kristalle von **13a** bilden sich innerhalb weniger Tage durch Überschichten mit Aceton bei 4 °C.

Summenformel: C₁₀H₂₂N₂O₇Pd

Ausbeute: < 1 % gelbe Nadeln.

5.7.17 Komplexe von Pd-(en) mit D-Xylose

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: 0,5 M Pd-en, D-Xylose, 2M HNO₃.

Durchführung: Zu 75 mg (0,5 mmol) D-Xylose gibt man 2 mL 0,5 M Pd-en in D₂O und 0,25 mL (0,5 mmol) HNO₃ und läßt für zwei Stunden bei 4 °C rühren. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden bei 4 °C durchgeführt.

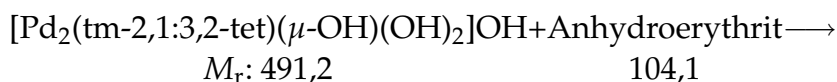
[Pd(en)(α-D-Xylp1,2,3H₋₃)] (14)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 2.98 (m, 1H, H2, ³J_{1,2} = 3,4, ³J_{2,3} = 9,1), 3.26 (m, 1H, H5a), 3.34 (ddd, 1H, H4, ³J_{3,4} = 9,1), 3.58 (m, 1H, H5b), 4.44 (dd, 1H, H3, ³J_{1,2} = 9,1, ³J_{3,4} = 9,1), 4.94 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 3,4).

¹³C-NMR (D₂O) δ = 61.76 (C5), 70.59 (C4), 81.91 (C3), 90.85 (C2), 100.53 (C1).

5.7.18 Komplexe von [Pd₂(tm-2,1:3,2-tet)(μ-OH)(OH)₂]OH mit Anhydroerythrit

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: 0,5 M [Pd₂(tm-2,1:3,2-tet)(μ-OH)(OH)₂]OH, Anhydroerythrit.

Durchführung: Zu 26 mg (0,25 mmol) Anhydroerythrit gibt man 1 mL einer 0,25 M von [Pd(R,R-chxn)(OH)₂] in D₂O. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt.

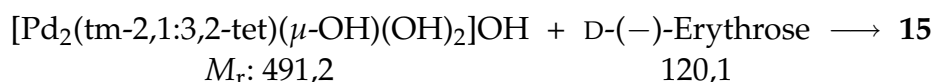
[Pd₂(tm-2,1:3,2-tet)(AnEryt2,3H₋₂)₂]

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 3.40 (m, H3), 3.55 (m, H1b), 3.78 (m, H4b), 3.82 (m, H2), 3.97 (m, H1a), 4.13 (m, H4a).

¹³C-NMR (D₂O) δ = 73.64 (C1), 74.23 (C4), 80.59 (C3), 81.82 (C2).

5.7.19 Komplexe von [Pd₂(tm-2,1:3,2-tet)(μ-OH)(OH)₂]OH mit D-(–)-Erythrose

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: 0,5 M [Pd₂(tm-2,1:3,2-tet)(μ-OH)(OH)₂]OH, D-(–)-Erythrose.

5 Experimenteller Teil

Durchführung: Zu 1 mL einer 0,25 M von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] in D₂O gibt man 0,5 mL einer 0,5 M Lösung D-(–)-Erythrose in D₂O. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt.

[Pd₂(tm-2,1:3,2-tet)(α-D-Eryf1,2,3H₋₃)] (15a)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 3.36 (m, 1H, H3), 3.75 (m, 1H, H2), 3.91 (m, 1H, H4a), 4.40 (m, 1H, H1), 4.72 (m, 1H, H4b).

¹³C-NMR (D₂O) δ = 72.09 (C4), 81.34 (C3), 95.48 (C2), 110.79 (C1).

[Pd₂(tm-2,1:3,2-tet)(β-D-Eryf2,3H₋₂)₂] (15b)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 2.30 (m, 1H, H3), 4.13 (m, 1H, H1).

¹³C-NMR (D₂O) δ = 65.74 (C4), 84.50 (C3), 86.04 (C2), 99.53 (C1).

[Pd₂(tm-2,1:3,2-tet)(d-Eryh1,2,3H₋₃)] (15c)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 2.38 (m, 1H, H3), 3.70 (m, 1H, H2), 4.67 (m, 1H, H1).

¹³C-NMR (D₂O) δ = 75.50 (C3), 93.12 (C1), 97.41 (C2).

[Pd₂(tm-2,1:3,2-tet)(D-Eryh1,2,3H₋₃)] (15d)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 3.85 (m, 1H, H2), 4.00 (m, 1H, H1).

¹³C-NMR (D₂O) δ = 92.57 (C1), 98.01 (C2).

5.7.20 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Mo^{IV}(Me₂tpb)Cl₃] (16)

Ausgangsstoffe: [Mo^{IV}(Me₂tpb)Cl₃], Chloroform.

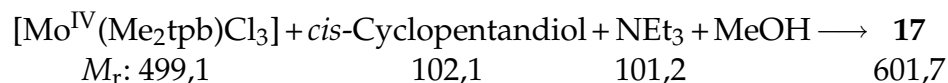
Durchführung: Zur Darstellung und weiterer Analytik von [Mo^{IV}(Me₂tpb)Cl₃] siehe 5.6.11 auf Seite 126. 0,05 g (1 mmol) **16** wird in Chloroform gelöst. Grüne Kristalle von **16** bilden sich innerhalb mehrerer Tage bei Raumtemperatur.

Summenformel: C₁₅H₂₂B₂N₆MoCl₃

Ausbeute: 0,065 g (13 % der Theorie) grüne Blöcke.

5.7.21 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Mo^{III}(Me₂tpb)Cl₃]HNEt₃ (17)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Trichlorido[hydrido-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]molybdat, Methanol, Kaliummethanolat, *cis*-Cyclopentandiol.

Durchführung: 0,250 g (0,49 mmol) Trichlorido[hydrido-tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]molybdat, 0,100 g (0,99 mmol) *cis*-Cyclopentandiol und 0,140 g (2,0 mmol) Kaliummethanolat werden in 6 mL Methanol suspendiert. Nachdem die Suspension zwei Stunden bei 75 °C gerührt wurde, entsteht eine zunächst grüne, dann bräunliche Lösung. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung filtriert. Gelbe Kristalle von 17 bilden sich innerhalb mehrerer Wochen bei 4 °C.

Summenformel: C₂₁H₃₈BCl₃N₇Mo

Ausbeute: < 1 % der Theorie, gelbe Nadeln.

6 Anhang

6.1 Abbildungen zu den Kristallstrukturen

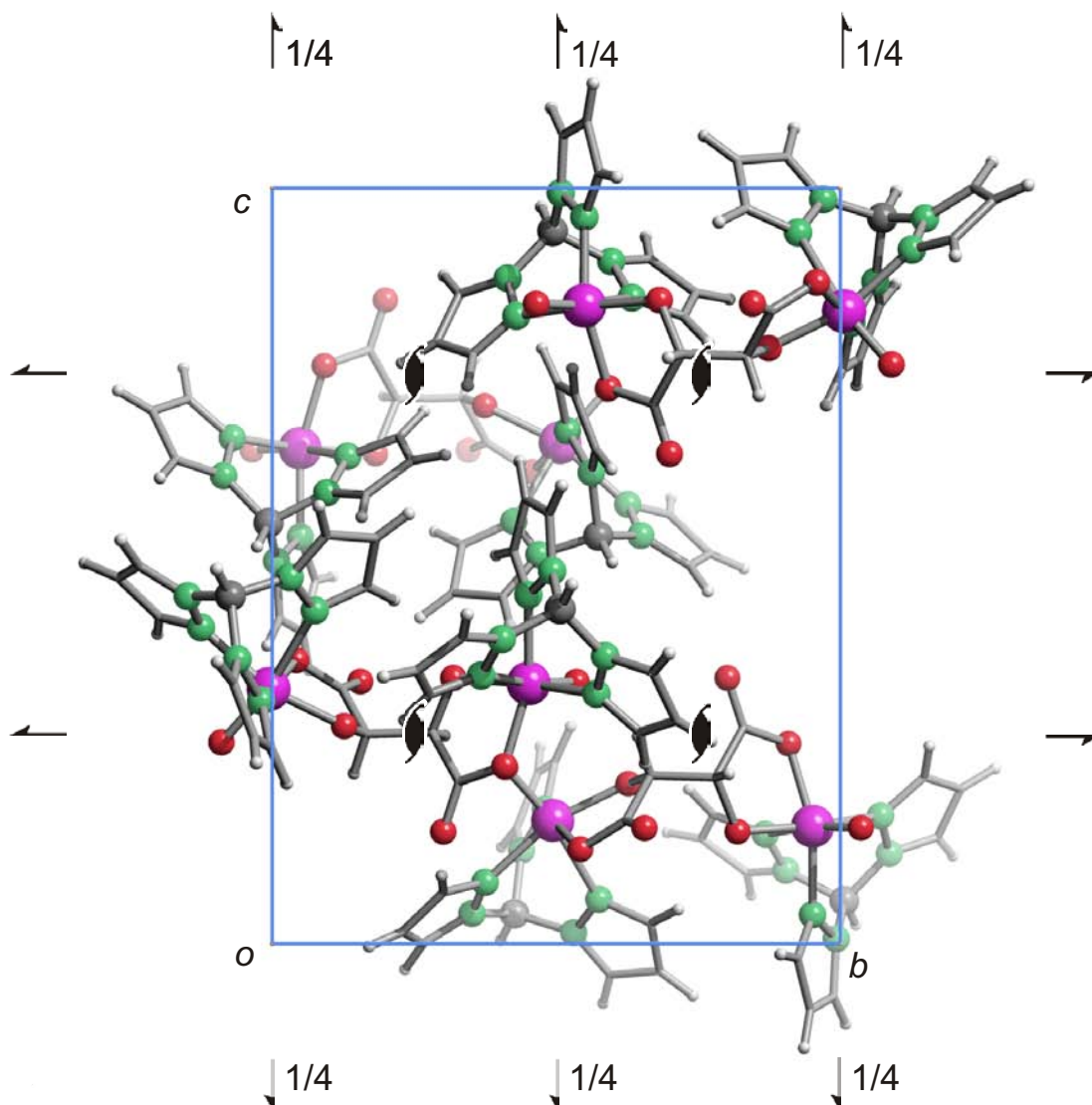


Abbildung 6.1: Die Kristallstruktur von **1** mit Blickrichtung entlang $[100]$.

Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (violett, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (grün, groß), Boron (grau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

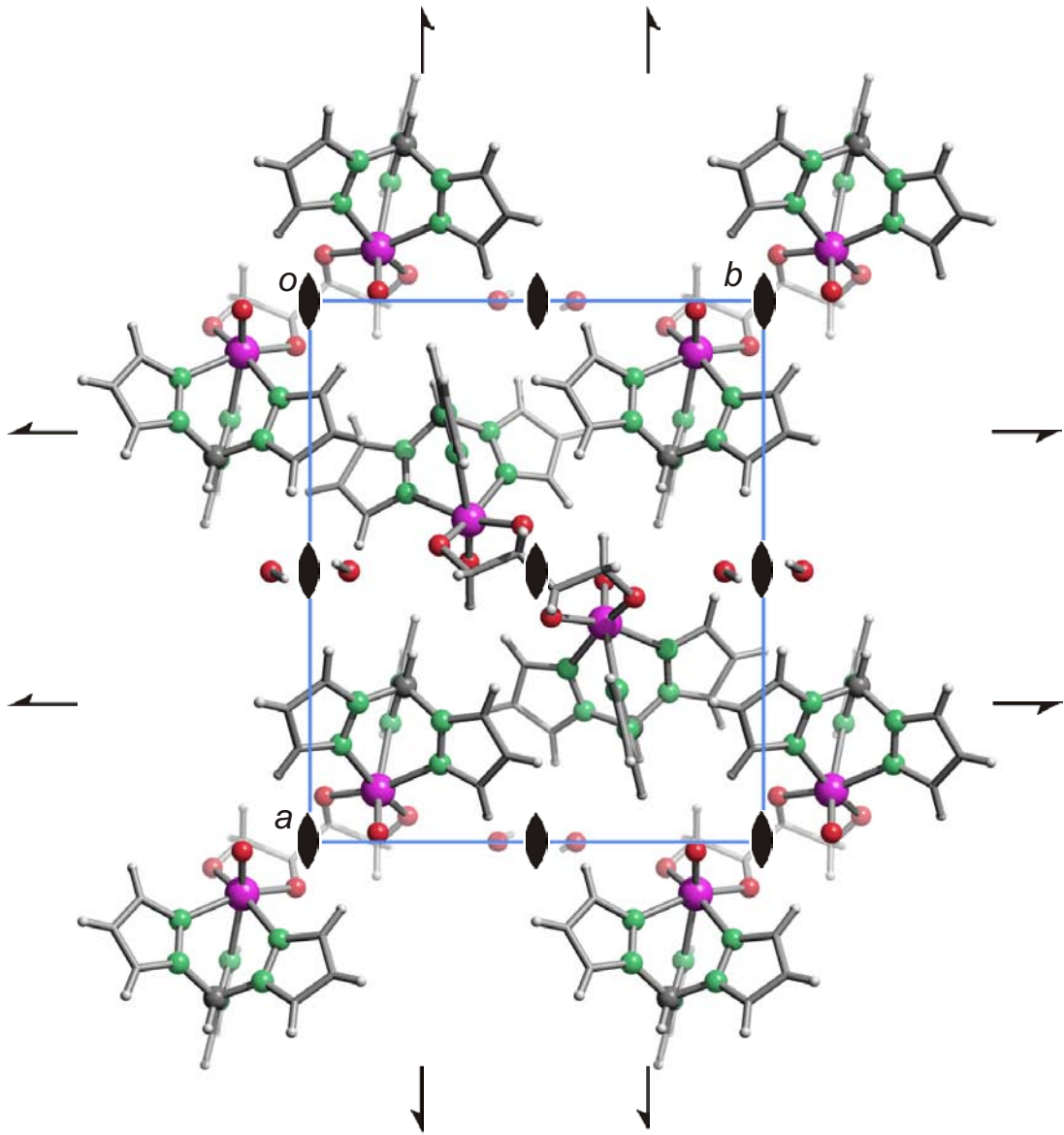


Abbildung 6.2: Die Kristallstruktur von 2 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$.

Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (violett, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (grün, groß), Bor (grau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

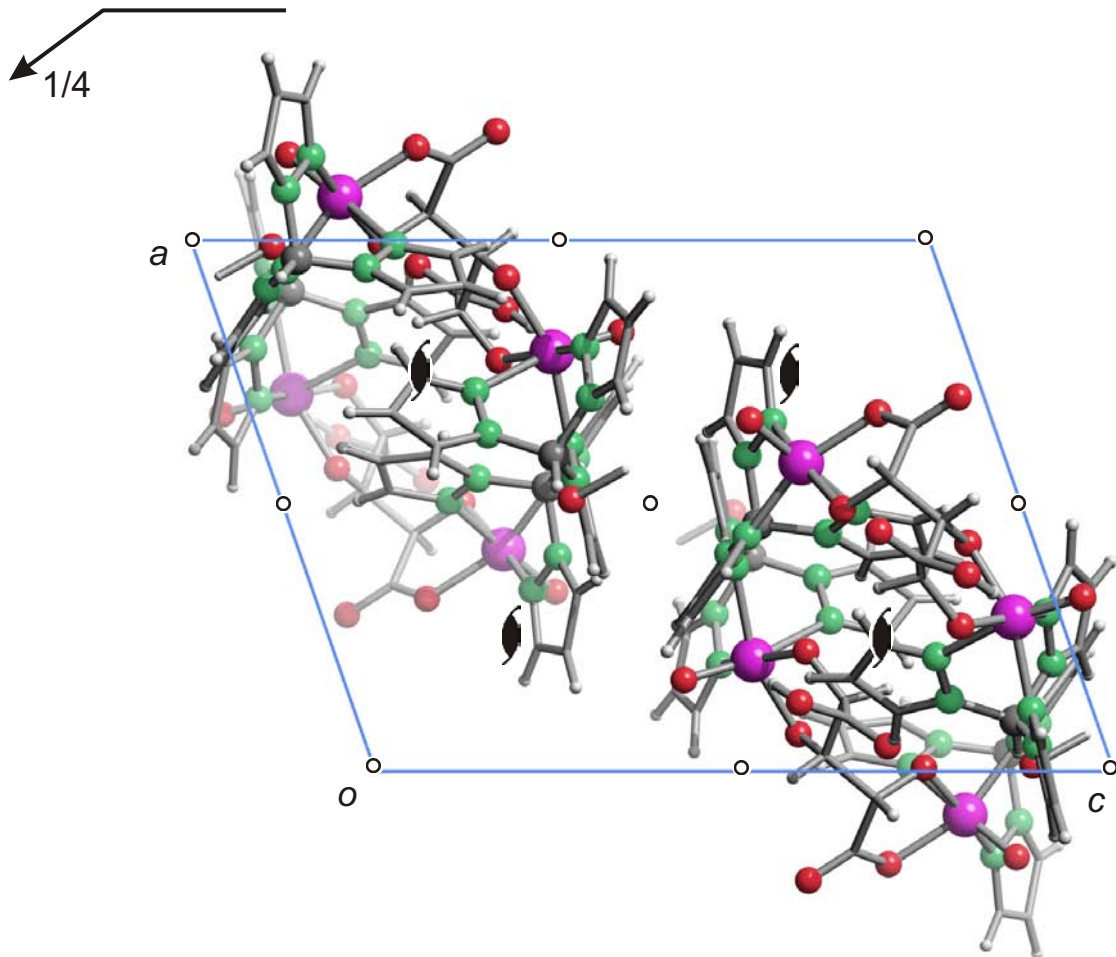


Abbildung 6.3: Die Kristallstruktur von 3 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$.

Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (violett, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (grün, groß), Bor (grau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

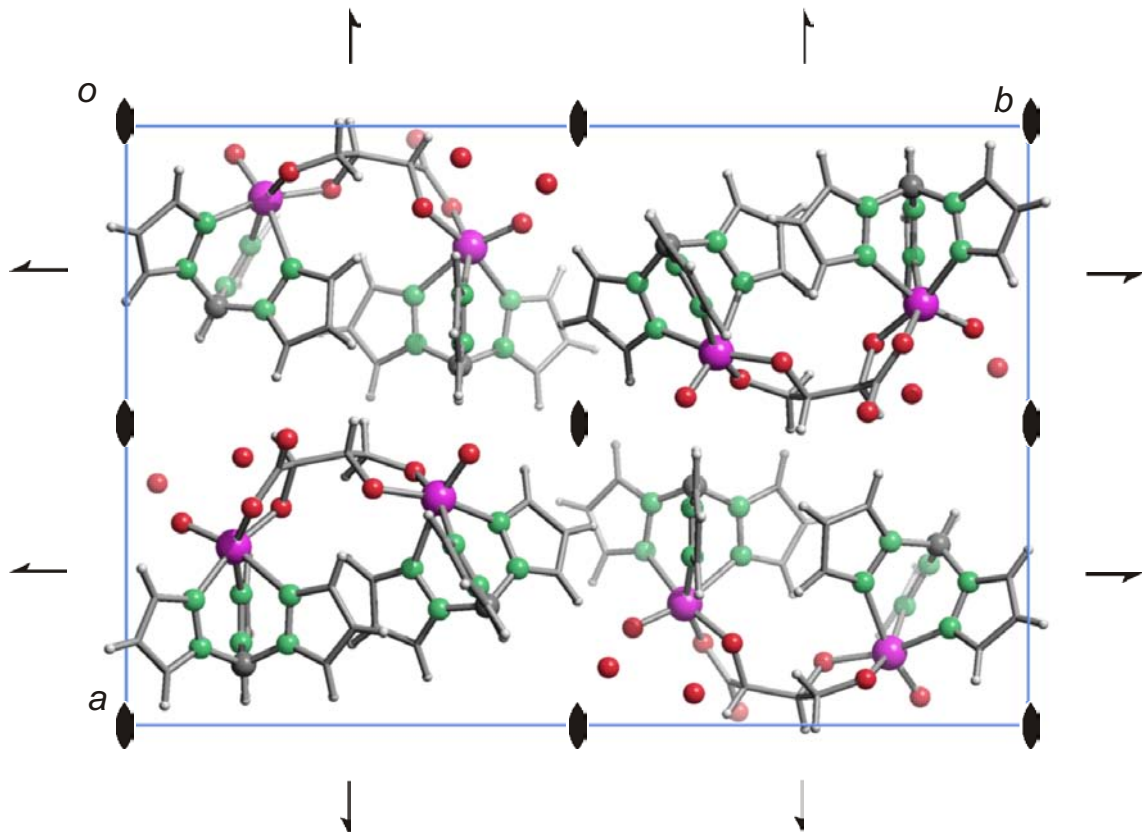


Abbildung 6.4: Die Kristallstruktur von 4 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$.

Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (violett, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (grün, groß), Bor (grau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

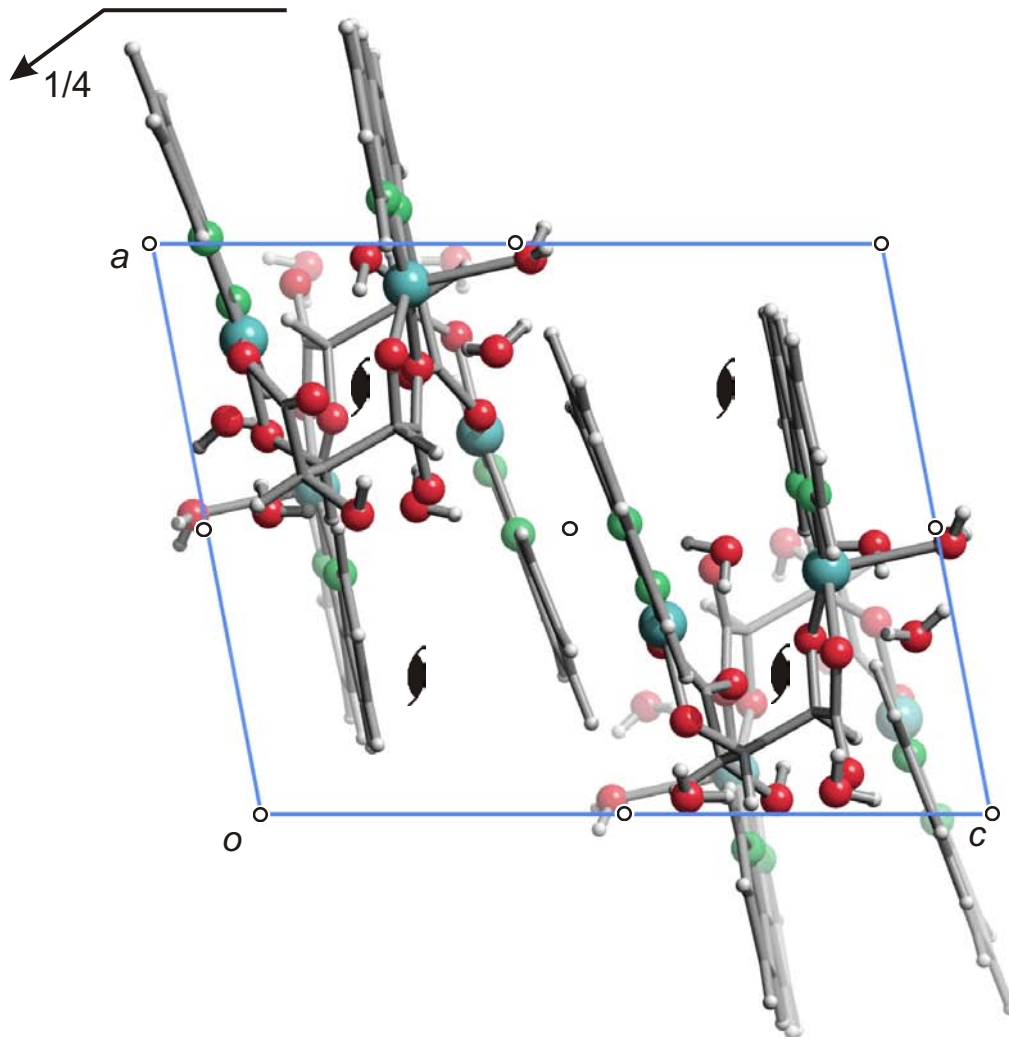


Abbildung 6.5: Die Kristallstruktur von 5 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$.

Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (hellblau, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (grün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

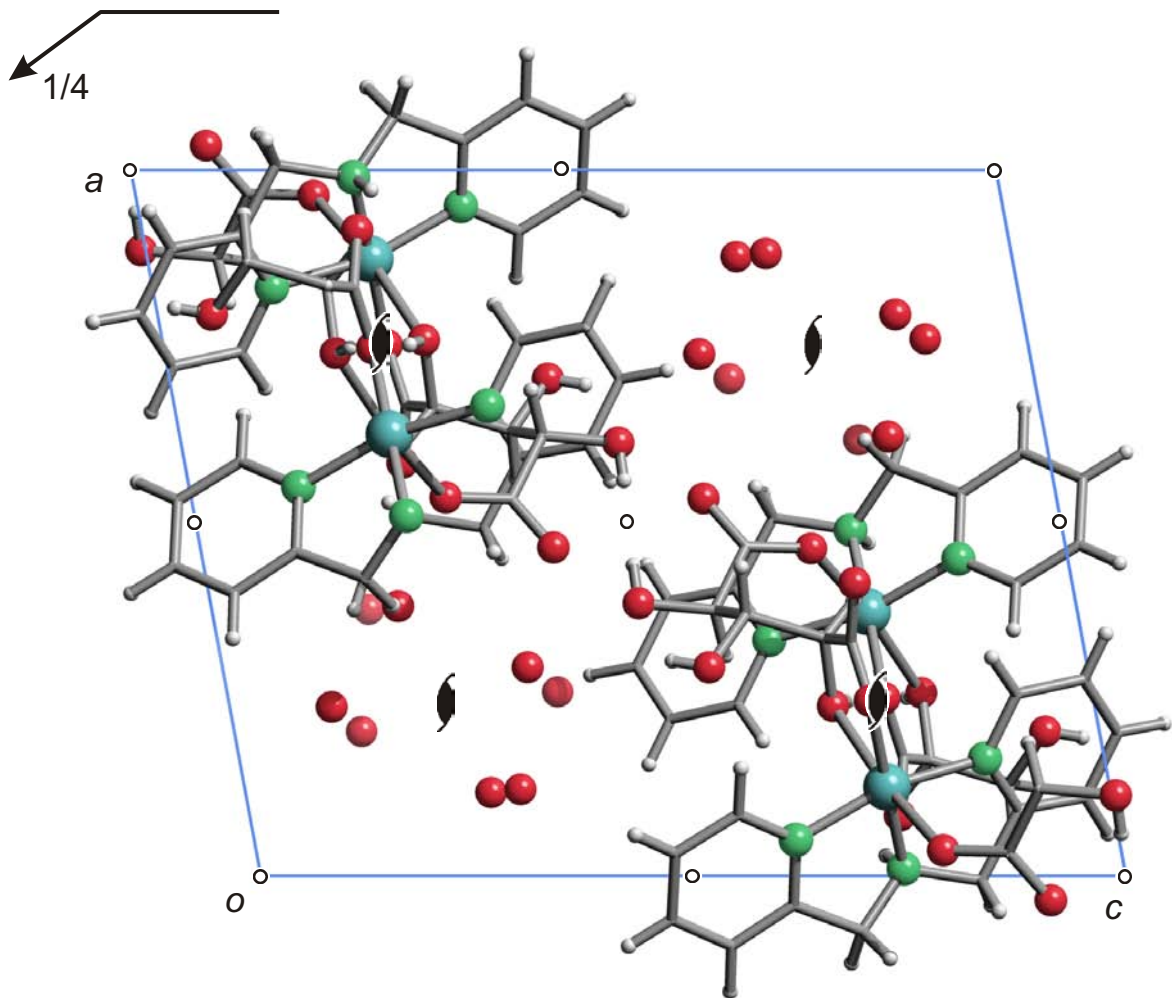


Abbildung 6.6: Die Kristallstruktur von 6 mit Blickrichtung entlang [010].

Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (hellblau, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (grün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

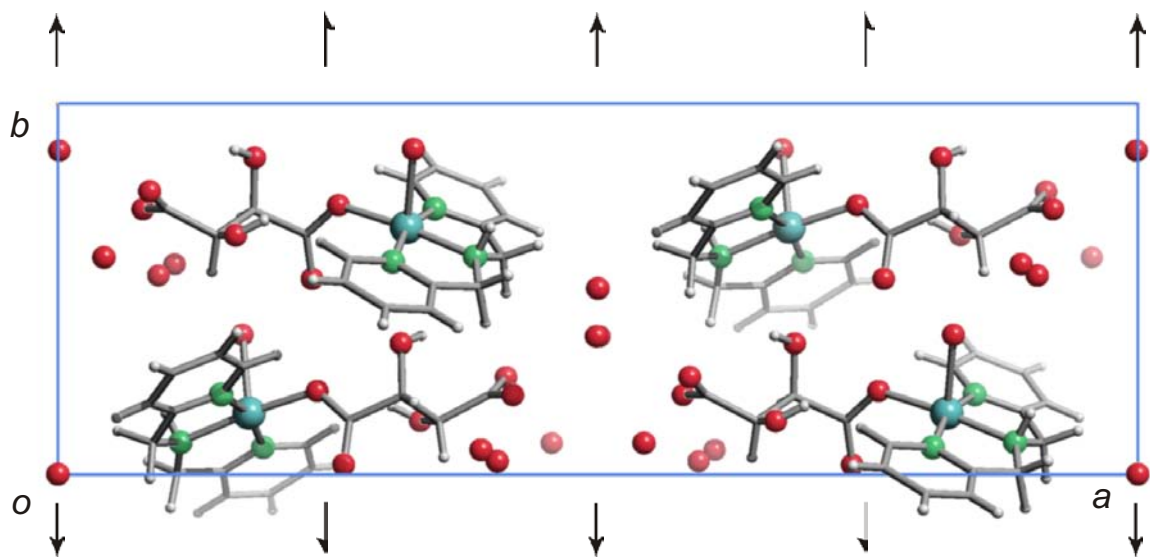


Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von 7 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$.

Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (hellblau, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (grün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

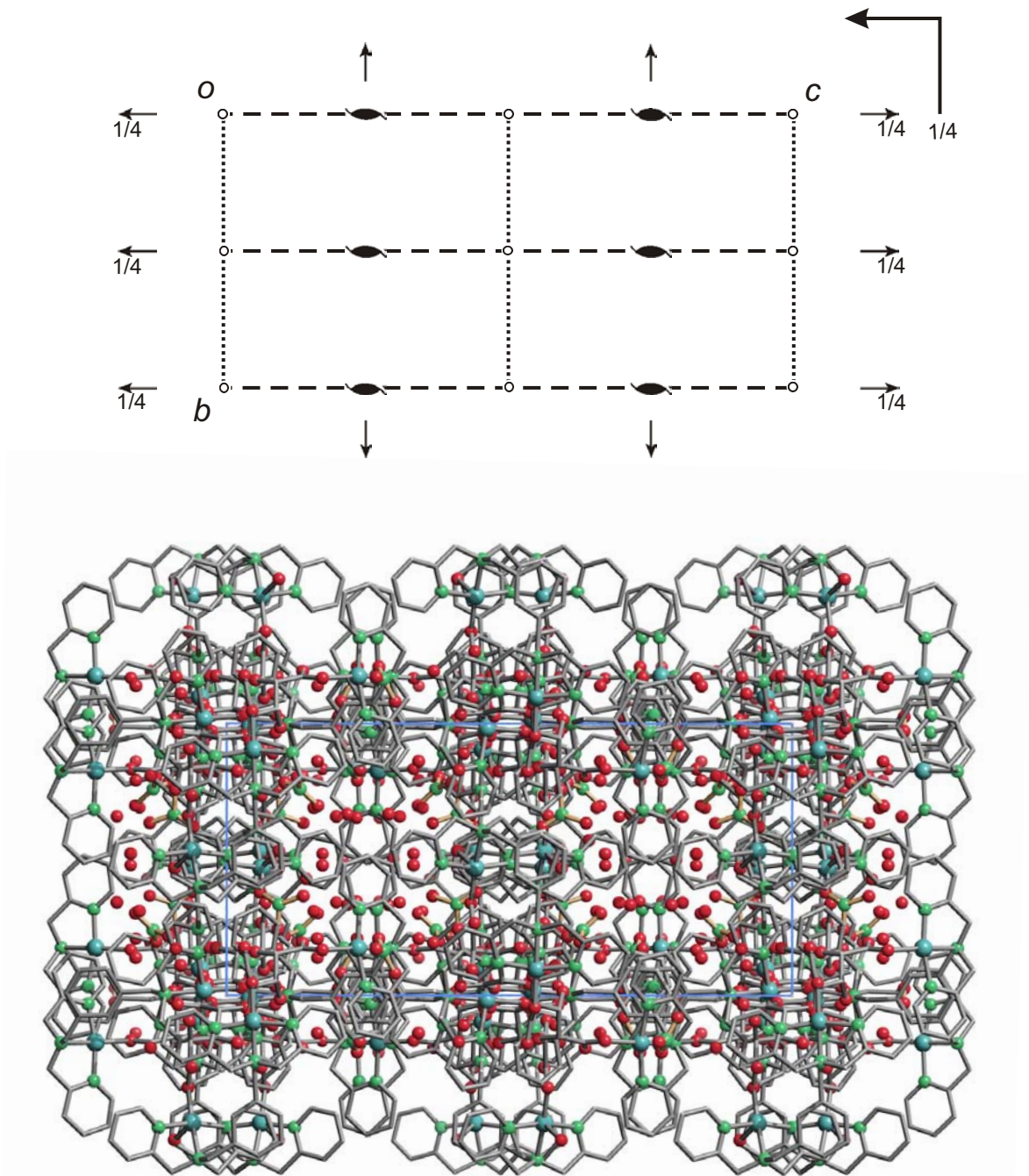


Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von 8 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$.

Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe *Pcca* eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (hellblau, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (grün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

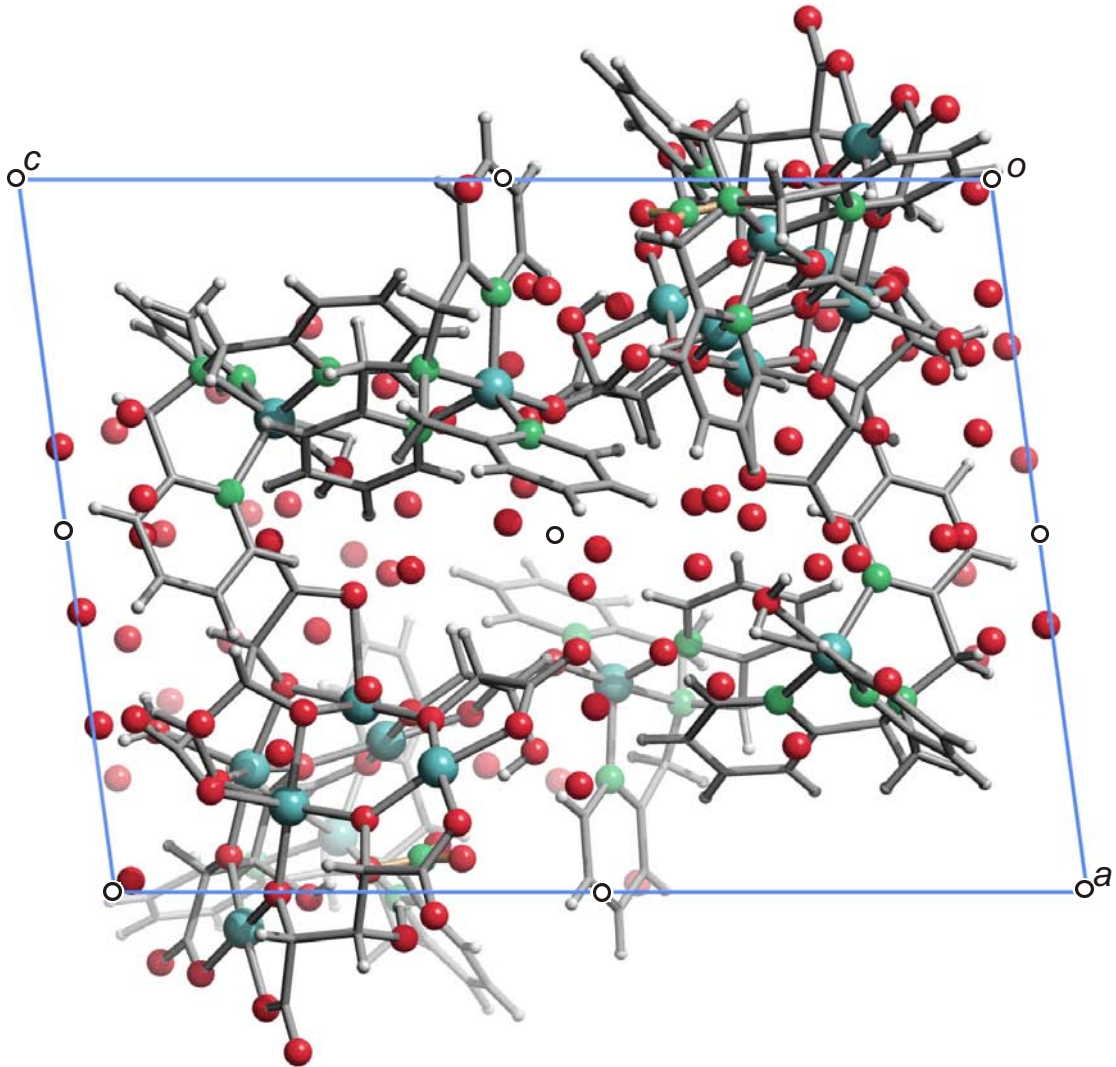


Abbildung 6.9: Die Kristallstruktur von 9 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$.

Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (hellblau, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (grün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

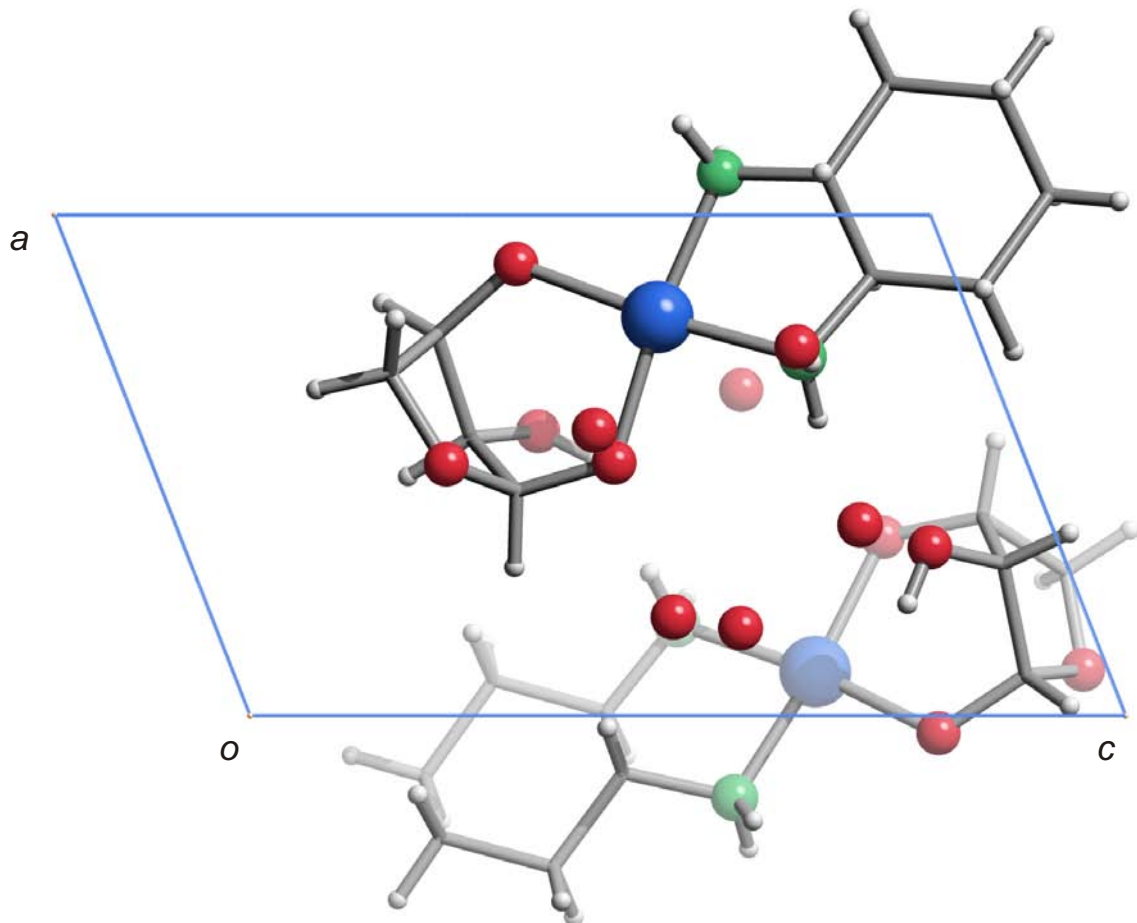


Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von 13a mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$.

Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (blau, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Stickstoff (grün, groß), Sauerstoff (rot, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

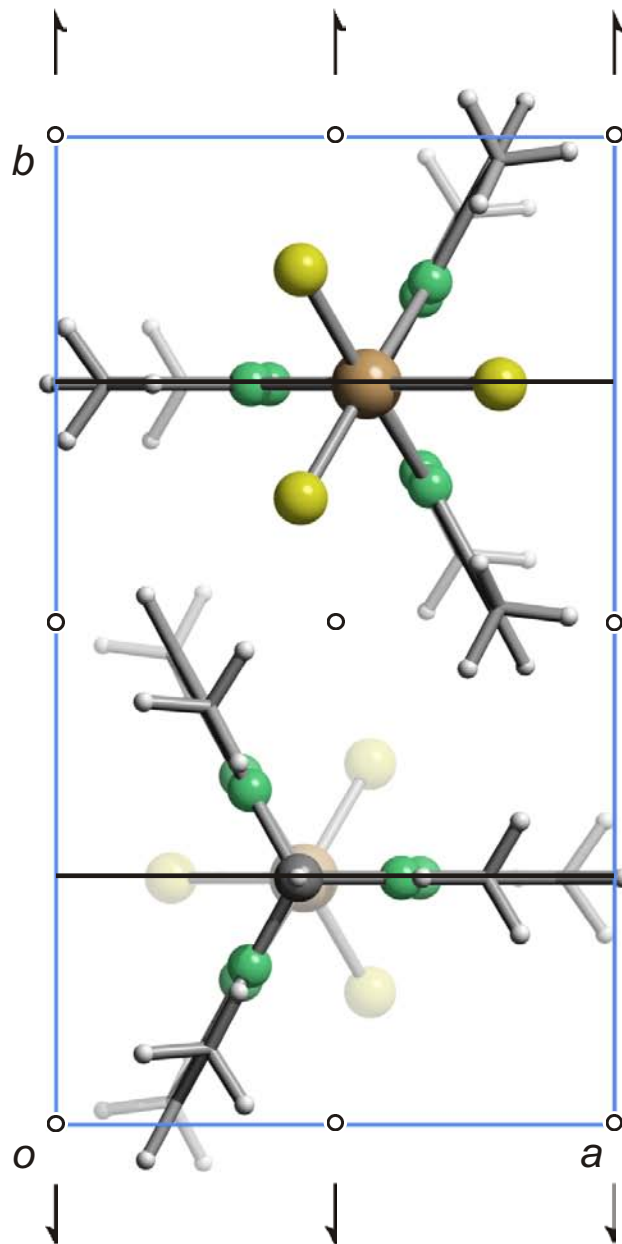


Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von 16 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$.

Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/m$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Molybdän (gold, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Stickstoff (grün, groß), Chlor (gelb, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

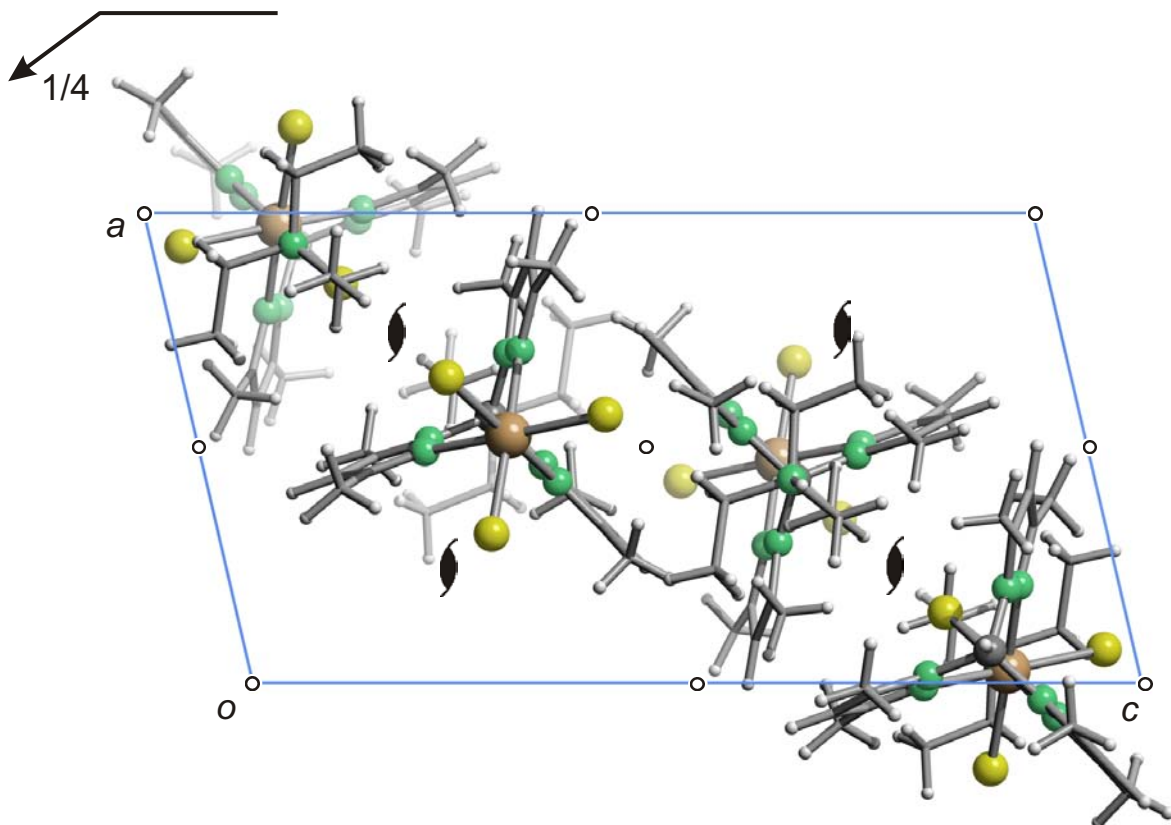


Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von 17 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$.

Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Molybdän (gold, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Stickstoff (grün, groß), Chlor (gelb, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

6.2 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 6.1: Angaben zur Strukturbestimmung von [(ReO)₂(tpb)₂(L-tartH₋₂)] (1) und [(ReO)₂(tpb)₂(L-ThreH₋₄)] · MeOH (2).

	1	2
Summenformel	C ₂₂ H ₂₂ B ₂ N ₁₂ O ₈ Re ₂	C ₂₃ H ₃₀ B ₂ N ₁₂ O ₇ Re ₂
<i>M_r</i> / g mol ⁻¹	976,522	980,597
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2
<i>a</i> / Å	13,11450(10)	13,1749(3)
<i>b</i> / Å	13,11450(10)	15,7145(4)
<i>c</i> / Å	17,4217(3)	7,4446(2)
<i>α</i> / °	90	90
<i>V</i> / Å ³	2996,36(6)	1541,31(7)
<i>Z</i>	4	2
<i>ρ</i> _{ber} / g cm ⁻³	2,16473(4)	2,11293(10)
<i>μ</i> / mm ⁻¹	8,140	7,910
Kristallgröße / mm	0,16 × 0,08 × 0,05	0,20 × 0,06 × 0,05
Temperatur / K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	4,125	4,000
<i>θ</i> -Bereich / °	3,21–27,47	3,14–27,49
Reflexe für Metrik	30451	12268
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,9945–0,9983	0,3802–0,6902
Reflexe gemessen	41832	18990
unabh. Reflexe	6813	3527
<i>R</i> _{int}	0,0525	0,0672
Mittelwert <i>σ</i> (<i>I</i>) / <i>I</i>	0,0364	0,0555
Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)	6233	3139
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0,0232; 3,0109	0,0228; 0
Verfeinerung	a	b
Flack-Parameter	–0,022(8)	–0,017(11)
Parameter	415	201
<i>restraints</i>	0	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0,0275	0,0318
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0,0577	0,0595
<i>S</i>	1,076	1,058
<i>shift</i> / <i>error</i> _{max}	0,003	0,001
max. Restdichte / e Å ⁻³	1,242	1,072
min. Restdichte / e Å ⁻³	–1,308	–1,332

^a Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist.

^b Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff und Bor gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Ein Methanol-Molekül wurde auf zwei Split-Lagen mit gemeinsamem *U*_{iso} verfeinert, wobei die angebondenen Wasserstoff-Atome unberücksichtigt blieben.

6 Anhang

Tabelle 6.2: Angaben zur Strukturbestimmung von [(ReO)₂(tpb)₂(Xyl1,5A₂1,2,3,4H₋₄)] · 0,5 MeOH (3) und [(ReO)₂(tpb)₂(L-Thr1AH₋₄)] · 2 H₂O (4)

	3	4
Summenformel	C ₂₄ H ₂₈ B ₂ N ₁₂ O ₁₀ Re ₂	C ₂₂ H ₂₈ B ₂ N ₁₂ O ₉ Re ₂
<i>M_r</i> / gmol ⁻¹	1038,590	998,569
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2
<i>a</i> / Å	12,40550(10)	16,7684(3)
<i>b</i> / Å	19,4257(2)	25,2573(5)
<i>c</i> / Å	16,2960(2)	7,64510(10)
α / °	90	90
β / °	109,1426(4)	90
γ / °	90	90
<i>V</i> / Å ³	3709,95(7)	3237,89(10)
<i>Z</i>	4	4
ρ _{ber} / g cm ⁻³	1,85948(4)	2,04848(6)
μ / mm ⁻¹	6,584	7,537
Kristallgröße / mm	0,21 × 0,17 × 0,11	0,10 × 0,07 × 0,05
Temperatur / K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	4,000	4,400
θ-Bereich / °	3,27–27,42	3,23–27,45
Reflexe für Metrik	57739	94596
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,3634–0,5560	0,8778–0,9438
Reflexe gemessen	62580	41849
unabh. Reflexe	8407	7373
<i>R</i> _{int}	0,0614	0,1049
Mittelwert σ(<i>I</i>) / <i>I</i>	0,0294	0,0863
Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	7779	5512
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0,0053; 43,7333	0,0317; 12,1111
Verfeinerung	a	b
Flack-Parameter		–0,035(15)
Parameter	450	409
<i>restraints</i>	2	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0,0410	0,0485
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0,0958	0,0983
<i>S</i>	1,233	1,054
<i>shift</i> / <i>error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte / e Å ⁻³	2,108	1,139
min. Restdichte / e Å ⁻³	–2,050	–1,434

^a Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff und Bor gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Ein Methanol-Molekül wurde auf zwei Split-Lagen mit gemeinsamem *U*_{iso} verfeinert, wobei die angebondenen Wasserstoff-Atome unberücksichtigt blieben.

^b Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff und Bor gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoff-Atome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt. Die Bor-Atome B1 und B2 wurden isotrop verfeinert. Ein Sauerstoff-Atom eines Kristallwassermoleküls wurde isotrop verfeinert.

6 Anhang

Tabelle 6.3: Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,5\text{H}_{-4})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (5) und $[\text{Cu}(\text{bpma})(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-2})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (6)

	5	6
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{11}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{CuN}_3\text{O}_{11}$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	687,602	508,924
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	10,5730(7)	13,4016(2)
$b / \text{Å}$	19,0710(14)	10,2768(2)
$c / \text{Å}$	13,2880(10)	16,1642(3)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	100,831(8)	100,4165(7)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	2631,6(3)	2189,53(7)
Z	4	4
$\rho_{\text{ber}} / \text{g cm}^{-3}$	1,7355(2)	1,53166(5)
μ / mm^{-1}	1,687	1,060
Kristallgröße/mm	$0,379 \times 0,291 \times 0,123$	$0,27 \times 0,15 \times 0,10$
Temperatur/K	200(2)	200
Diffraktometer	'Stoe IPDS'	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2,75	4,050
θ -Bereich/ $^\circ$	2,14–28,00	3,24–27,50
Reflexe für Metrik	5000	49741
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,9911–0,9966	0,9639–0,9865
Reflexe gemessen	22743	37319
unabh. Reflexe	6125	5007
R_{int}	0,1186	0,0610
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,1660	0,0364
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3196	4348
x, y (Wichtung)	0,0225; 0	0,0345; 20,8325
Verfeinerung	a	b
Parameter	416	301
<i>restraints</i>	12	1
$R(F_{\text{obs}})$	0,0437	0,0836
$R_w(F^2)$	0,0832	0,2063
S	0,768	1,172
<i>shift/error</i> _{max}	1,181	0,001
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	0,628	1,351
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	–0,710	–0,748

^a Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. An Sauerstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome wurden frei verfeinert. Der Abstand zwischen zwei an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatomen wurde auf das 1,57fache des Abstands zum Sauerstoffatom fixiert.

^b Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Die Abstände für an Sauerstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome zum Trägeratom wurden auf 83(2) pm und der Abstand zwischen zwei an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatomen auf das 1,57fache des Abstands zum Trägeratom fixiert.

6 Anhang

Tabelle 6.4: Angaben zur Strukturbestimmung von [Cu(bpma)(L-tart)] · 4,5 H₂O (7) und [Cu₄(bpax)₂(Xy1,5A₂1,5H₋₂)₂](NO₃)₃(CO₃)_{0,5} · 9 H₂O (8).

	7	8
Summenformel	C ₁₆ H ₂₆ CuN ₃ O _{10,5}	C _{74,5} H _{93,62} Cu ₄ N ₁₅ O _{33,31}
M_r / gmol ⁻¹	491,938	1986,386
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	C2	<i>Pcca</i>
a / Å	28,635(3)	44,2786(4)
b / Å	9,8040(8)	13,78780(10)
c / Å	8,3360(7)	28,7289(2)
α / °	90	90
β / °	94,413(11)	90
γ / °	90	90
V / Å ³	2333,3(4)	17539,1(2)
Z	4	8
ρ_{ber} / g cm ⁻³	1,4004(2)	1,504533(17)
μ / mm ⁻¹	0,991	1,050
Kristallgröße / mm	0,33 × 0,20 × 0,02	0,20 × 0,06 × 0,04
Temperatur / K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	'Stoe IPDS'	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	2,75	4,050
θ -Bereich / °	2,85–30,31	3,15–24,41
Reflexe für Metrik	5000	65995
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,4390–0,9055	0,3713–0,7390
Reflexe gemessen	12495	90521
unabh. Reflexe	6206	14298
R_{int}	0,1060	0,1167
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,1406	0,1061
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3315	8214
x, y (Wichtung)	0,1289; 0	0,1218; 43,2180
Verfeinerung	a	b
Extinktionsparameter	0,032(3)	
Flack-Parameter	0,00(3)	
Parameter	277	1065
<i>restraints</i>	1	2
$R(F_{\text{obs}})$	0,0831	0,0798
$R_w(F^2)$	0,2342	0,2412
S	0,932	1,042
<i>shift/error</i> _{max}	0,000	0,001
max. Restdichte / e Å ⁻³	1,210	1,450
min. Restdichte / e Å ⁻³	-1,136	-0,881

^a Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoff-Atome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt. Ein Kristallwasser-Molekül wurde auf zwei Split-Lagen mit gemeinsamem U_{iso} verfeinert.

^b Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoff-Atome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt. Die Besetzungsfaktoren der Kristallwassermoleküle wurden frei verfeinert und allen Sauerstoffatomen ein gemeinsamer U_{iso} zugeordnet.

6 Anhang

Tabelle 6.5: Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{Cu}_9(\text{tpa})_3(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,4,5\text{H}_{-4})_3(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-5})]\text{NO}_3 \cdot 36 \text{H}_2\text{O}$ (**9**) und $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Eryf}1,3\text{H}_{-2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**13a**).

	9	13a
Summenformel	$\text{C}_{74}\text{H}_{107}\text{Cu}_9\text{N}_{13}\text{O}_{67}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7\text{Pd}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	2822,603	392,74
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P1$
$a/\text{\AA}$	17,4565(2)	7,4769(2)
$b/\text{\AA}$	17,9429(2)	10,6051(4)
$c/\text{\AA}$	20,9121(4)	11,4022(4)
$\alpha/^\circ$	96,2109(6)	91,8921(18)
$\beta/^\circ$	93,7767(6)	109,1595(17)
$\gamma/^\circ$	118,2977(9)	110,6512(14)
$V/\text{\AA}^3$	5681,89(14)	787,76(5)
Z	2	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,64984(4)	1,65577(10)
μ/mm^{-1}	1,759	1,208
Kristallgröße/mm	$0,10 \times 0,07 \times 0,06$	$0,12 \times 0,1 \times 0,1$
Temperatur/K	200(2)	200
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3,500	2,250
θ -Bereich/ $^\circ$	3,16–27,46	3,84–27,50
Reflexe für Metrik	93802	3182
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmissionsfaktoren	0,7195–0,8514	
Reflexe gemessen	83457	6581
unabh. Reflexe	25586	6581
R_{int}	0,0929	0,0000
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,1251	0,0513
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	14761	5970
x, y (Wichtung)	0,1468; 8,5017	0,0355; 0,3528
Verfeinerung	a	b
Flack-Parameter		–0,05(3)
Parameter	1285	343
<i>restraints</i>	6	3
$R(F_{\text{obs}})$	0,0922	0,0337
$R_w(F^2)$	0,2726	0,0809
S	1,064	1,060
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	3,389	0,894
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–2,782	–0,833

^a Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Die Abstände für an Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome wurden auf 83(2) pm verfeinert. Wasserstoff-Atome von Kristallwasser-Molekülen wurden nicht berücksichtigt. Alle Sauerstoffatome von Kristallwasser-Molekülen wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Die maximale Restdichte befindet sich 1.061 Å von O116 entfernt.

^b Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. An Sauerstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome in Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

6 Anhang

Tabelle 6.6: Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{Me}_2\text{tpb})\text{Cl}_3]$ (16) und $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{Me}_2\text{tpb})\text{Cl}_3]\text{HNEt}_3$ (17).

	16	17
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_6\text{MoCl}_3$	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BCL}_3\text{N}_7\text{Mo}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	499,48	601,68
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	8,0289(2)	10,2641(4)
$b/\text{\AA}$	13,9785(3)	14,8440(7)
$c/\text{\AA}$	9,0126(2)	18,9294(8)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	100,0465(9)	103,067(3)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	995,99(4)	2809,415(211)
Z	2	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,66553(7)	1,42255(11)
μ/mm^{-1}	1,073	0,775
Kristallgröße/mm	$0,19 \times 0,13 \times 0,09$	$0,06 \times 0,05 \times 0,04$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4,000	4,000
θ -Bereich/ $^\circ$	3,14–26,34	3,42–21,46
Reflexe für Metrik	5089	4587
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,5269–0,7286	0,9303–0,9459
Reflexe gemessen	12447	10878
unabh. Reflexe	2097	3182
R_{int}	0,0850	0,0961
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0460	0,0853
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1619	2169
x, y (Wichtung)	0,0762; 7,2632	0,0040; 3,6105
Verfeinerung	a	b
Parameter	133	307
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0780	0,0474
$R_w(F^2)$	0,2056	0,1009
S	1,054	1,061
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	1,633 ^a	0,274
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–1,227	–0,379

^a Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff und Bor gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Die maximale Restdichte befindet sich 0,653 \AA von Mo1 entfernt.

^b Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff, Bor und Stickstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Lehmann, *Kohlenhydrate: Chemie und Biologie*, 2. Auflage; Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1996**, S. 155 f.
- [2] K. N. Drew, J. Zajicek, G. Bondo, B. Bose, A. S. Serianni, *Carbohydr. Res.* **1998**, *307*, 199–209.
- [3] Y. Zhu, J. Zajicek, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6244–6251.
- [4] A. S. Serianni, E. L. Clark, R. Barker, *Carbohydr. Res.* **1979**, *72*, 79–91.
- [5] H. Häusler, A. E. Stütz, *Topics in Curr. Chem.* **2001**, *215*, 77–114.
- [6] C. A. Collyer, K. Henrick, D. M. Blow, *J. Mol. Biol.* **1990**, *212*, 211–236.
- [7] H. L. Carrel, J. P. Glusker, V. Burger, F. Manfred, D. Tritsch, J. F. Biellmann, *Proc. Natl. Sci. U. S. A.* **1989**, *86*, 4440–4444.
- [8] E. S. Kline, L. S. Baron, *Arch. Biochem. and Biophys.* **1957**, *66*, 128–139.
- [9] H. F. Verhoff, G. Bugolawski, O. J. Lantero, S. T. Schlager, Y. C. Jao „ Bd. 3 Pergamon Press Oxford, **1985**, S. 837f.
- [10] T. D. Fenn, D. Ringe, G. A. Petsko, *Biochemistry* **2004**, *43*, 6464–6474.
- [11] H. L. Carrell, B. H. Rubin, T. J. Hurley, J. P. Glusker, *J. Biol. Chem.* **1984**, *259*, 3230–3236.
- [12] R. D. Whitaker, Y. Cho, J. Cha, H. L. Carrel, J. P. Glusker, P. A. Karplus, C. A. Batt, *J. Biol. Chem.* **1995**, *270*, 22895–22906.
- [13] M. Whitlow, A. J., Howard, B. C. Finzel, T. L. Poulos, E. Winborne, G. L. Gilliland, *Proteins* **1991**, *9*, 153–173.
- [14] C. A. Collyer, K. Henrick, D. M. Blow, *J. Mol. Biol.* **1989**, *208*, 129–158.
- [15] A. M. Lambeir, M. Lauwereys, P. Stanssens, N. T. Mrabet, J. Snauwaert, H. van Tilbeurgh, G. Matthyssens, I. Lasters, M. De Maeyer, S. J. Wodak, J. Jenkins, M. Chiadmi, J. Janin, *Biochemistry* **1992**, *31*, 5459–5466.
- [16] J. Jenkins, J. Janin, F. Rey, M. Chiadmi, H. Van Tilbeurgh, I. Lasters, M. De Malyer, D. van Belle, S. J. Wodak, M. Lauwereys, P. Stanssens, N. T. Mrabet, J. Snauwaert, G. Matthyssens, A. M. Lambeir, *Biochemistry* **1992**, *31*, 5449–5458.

7 Literaturverzeichnis

- [17] A. Lavie, K. N. Allen, G. A. Petsko, D. Ringe, *Biochemistry* **1994**, *33*, 5469–5480.
- [18] K. N. Allen, A. Lavie, G. A. Petsko, D. Ringe, *Biochemistry* **1995**, *34*, 3742–3749.
- [19] G. K. Farber, G. A. Petsko, *Trends Biochem. Sci.* **1990**, *15*, 228–234.
- [20] H. L. Carrell, J. P. Glusker, *Acta Crystallogr. D* **1994**, *113*, 50.
- [21] R. Bogumil, R. Kappl, J. Hüttermann, *Metal Ions in Biological Systems* **2000**, *37*, 365–405.
- [22] M. Garcia-Viloca, C. Alhambra, D. G. Truhlar, J. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7268–7269.
- [23] M. Garcia-Viloca, C. Alhambra, D. G. Truhlar, J. Gao, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 177–190.
- [24] B. Noll, T. Kniess, M. Friebe, H. Spies, B. Johannsen, *Isotopes Environm. Health. Stud.* **1996**, *32*, 21–29.
- [25] Z. H. Zhu, Y. H. Wu, Z. Y. Zhang, Y. F. Liu, *Radiochim. Acta* **1997**, *79*, 105–108.
- [26] P. J. Plower, S. Prakash, *Perspectives on Bioinorganic Chemistry* **1999**, *4*, 91–143.
- [27] K. P. Gable, E. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11018–11026.
- [28] S. N. Brown, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4091–4100.
- [29] M. Oßberger, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [30] A. Abrahams, G. Bandoli, S. Gatto, T. I. A. Gerber, J. G. H. Preez, *J. Coord. Chem.* **1998**, *43*, 297–307.
- [31] D. Dunes, A. Domingos, A. Paulo, L. Patricio, I. Santos, M. F. N. N. Cavalho, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *271*, 65–74.
- [32] A. Paulo, A. Domingos, A. P. Matros, I. Santos, M. F. N. N. Cavalho, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4729–4737.
- [33] J. A. Thomas, A. Davison, *Inor. Chim. Acta* **1991**, *190*, 231–235.
- [34] G. Böhm, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3464–3476.
- [35] R. M. Pearlstein, A. Daviso, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1981–1989.
- [36] F. Refosco, F. Tisato, U. Mazzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 611–615.
- [37] H. Sugimoto, K. Tsuge, K. Tanaka, *Chem. Lett.* **1998**, 719–720.

7 Literaturverzeichnis

- [38] P. B. Kettler, Y. Chang, J. Zubietta, M. J. Abrams, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *218*, 157–165.
- [39] C. F. Edwards, W. P. Griffith, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Trans.* **1992**, 957.
- [40] J. Takacs, M. R. Cook, P. Kipref, J. G. Kuchler, W. A. Hermann, *Organometallics* **1991**, *10*, 316–320.
- [41] J. R. Dilworth, S. K. Ibrahim, S. R. Khan, M. B. Bursthouse, A. A. Karaulov, *Polyhedron* **1990**, *10*, 1323–1329.
- [42] W. P. Griffith, L. A. Pumphrey, T. A. Rainey, *J. Chem. Soc. Trans.* **1986**, 1125–1128.
- [43] P. Klüfers, O. Krotz, M. Oßberger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *6*, 1919–1923.
- [44] K. P. Gable, A. AbuBaker, K. Zientara, A. M. Wainwright, *Organometallics* **1999**, *18*, 173–179.
- [45] K. P. Gable, B. A. Ross, , Anaheim, CA, US, **2004**.
- [46] E. Schweizer, *J. Prakt. Chem.* **1857**, *72*, 109–111.
- [47] W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 936–939.
- [48] W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 884–887.
- [49] T. Kunte, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2002**.
- [50] N. Habermann, G. Jung, M. Klaassen, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 809–814.
- [51] R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 895–897.
- [52] R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 852–854.
- [53] N. Habermann, M. Klaassen, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **1993**, *241*, 9–23.
- [54] M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 661–668.
- [55] M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1631–1634.
- [56] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1839–1841.
- [57] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1742–1744.
- [58] M. Klaassen, P. Klüfers, *Acta Crystallogr. C* **1994**, *50*, 686–688.

7 Literaturverzeichnis

- [59] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2290–2292.
- [60] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2119–2121.
- [61] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951.
- [62] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2647–2649.
- [63] C. Gack, P. Klüfers, *Acta Crystallogr. C* **1996**, *52*, 2972–2975.
- [64] P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Uhlendorf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 601–608.
- [65] P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 191–199.
- [66] P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1285–1289.
- [67] P. Klüfers, T. Kunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 553–557.
- [68] S. Herdin, P. Klüfers, T. Kunte, H. Piotrowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 701–705.
- [69] G. Kramer, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [70] P. Klüfers, G. Kramer, H. Piotrowski, J. Senker, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 1446–1453.
- [71] Y. Arendt, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [72] M. Achternbosch, P. Klüfers, *Acta Crystallogr. C* **1994**, *50*, 175–178.
- [73] G. Kettenbach, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1997**.
- [74] T. Kunte, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1999**.
- [75] P. Klüfers, T. Kunte, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4356–4358.
- [76] X. Kästele, P. Klüfers, T. Kunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2042–2044.
- [77] P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013–2018.
- [78] S. Kawahara, T. Uchimaru, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2437–2442.
- [79] A. W. Addison, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [80] J. M. Tercero-Moreno, A. Matila-Hernández, S. González-García, J. Nicolás-Gutiérrez, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *253*, 23–29.
- [81] V. A. Yaylayan, S. Harty-Majors, A. A. Ismail, *Carbohydrate Res.* **1998**, *309*, 31–38.

7 Literaturverzeichnis

- [82] W. Fitzgerald, J. Foley, D. McSweeney, N. Ray, D. Sheahan, S. Tyagi, B. Hathaway, P. O'Brian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1117–1123.
- [83] D. Gajapathy, S. Govindarian, K. C. Patil, H. Manohan, *Polyhedron* **1983**, *2*, 865–873.
- [84] J. Novosad, A. C. Messimeri, C. D. Papadimitriou, P. G. Veltsistas, J. D. Woolins, *Trans. Met. Chem.* **2000**, *25*, 664–669.
- [85] M. Julve, J. Faus, M. Verdguer, A. Glevies, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8306–8308.
- [86] S. Dey, P. Banarjee, S. Gangopadhyay, P. Voitsek, *Trans. Met. Chem.* **2003**, *28*, 765–771.
- [87] M. Odoko, Y. Wang, N. Okabe, *Acta Crystallogr. E* **2004**, *60*, m1825.
- [88] K. Krogmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *346*, 188–202.
- [89] B. Helferich, H. Appel, *Chem. Ber.* **1931**, *64*, 1841–1847.
- [90] A. S. Perlin, *Methos Carbohydr. Chem.* **1962**, 64–66.
- [91] Q. Chen, S. Liu, H. Zhu, J. Zubieta, *Polyhedr.* **1989**, *8*, 2915–2923.
- [92] D. R. Corbin, W. S. Willis, E. N. Duesler, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5971–5973.
- [93] R. Walz, M. Ruf, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 139–143.
- [94] S. Wang, J. W. Richardson, S. J. Briggs, R. A. Jacobson, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *111*, 67–72.
- [95] J. Shi, S. Zhu, *Trans. Metal Chem.* **2004**, *29*, 358–360.
- [96] P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides*, John Wiley & Sons Chichester, **1995**, S. 25–39.
- [97] M. J. King-Morris, A. S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3501–3508.
- [98] T. Allscher, X. Kästele, G. Kettenbach, P. Klüfers, T. Kunte, *eingereicht*.
- [99] Jeol USA Inc., “Delta NMR Processing and Control Software v. 4.3.3”, **1999**.
- [100] Acorn NMR, “NUTS NMR Data Processing Program”, **1993**.
- [101] G. M. Sheldrick, “SHELXS-97: A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data”, Universität Göttingen, **1997**.

7 Literaturverzeichnis

- [102] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Ciacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moltiterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 32, 115–119.
- [103] G. M. Sheldrick, “SHELXL-97: A Program for Crystal Structure Determination”, Universität Göttingen, **1997**.
- [104] A. L. Spek, “PLATON: A multipurpose crystallographic tool”, Laboratorium voor Kristal- en Structuurchemie, Vakgroep Algemene Chemie, University of Utrecht, **1999**.
- [105] E. Keller, “SCHAKAL: A Fortran Model for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models”, Universität Freiburg, **1999**.
- [106] C.K. Johnson, M. N. Burnett, L. J. Farrugia, “ORTEP-III: Thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations”, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee; University of Glasgow, **1999**.
- [107] C. Cason, T. Froehlich, N. Kopp, R. Parker, “POV-RAY 3.6”, Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd, **2004**.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung, den gewährten wissenschaftlichen Freiraum, das rege Interesse am Fortgang meiner Arbeit und die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Christine Neumann möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken, den unermüdlchen Einsatz für meine NMR-Messungen, aber darüber hinaus auch für die schöne Zeit die tollen Gespräche und ihren Idealismus.

Lida Holowaty-den Toom, danke ich dafür, dass sie immer gut für uns alle gesorgt hat, für ihre herzliche, offene Art und ihren *Cherry-Cheesecake!*

Den Mitarbeitern der Analytik, besonders den NMR-Abteilungen der Pharmazie und der Anorganik, danke ich für das Anfertigen nicht immer trivialer Proben. Besonders Peter Mayers „kemma scho macha“ wird mir in guter Erinnerung bleiben.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die freundschaftliche, unkomplizierte und kollegiale Atmosphäre, sowie für viele heitere Stunden in der Kaffeeküche und bei gemeinsamen Unternehmungen.

Ich möchte den Computeradministratoren Tom Hoffmann, Richard Betz und Philipp Grimminger für ihre Hingabe im Kampf gegen Viren, Trojaner, Windows Updates und unfähige User danken.

Sandra Albrecht, Dr. Peter Mayer, Johannes Ihringer, Florian Kopp, Sven Herdin und Matthias Hinrichs danke ich für das schnelle und gewissenhafte Aufsetzen meiner Kristalle.

Den Ehemaligen des Arbeitskreises, allen voran Martin Vogt, Michael Bootz und Gernot Kramer danke ich dafür, dass sie mir Chemie beigebracht haben, mit allem was dazu gehört.

Martin Oßberger, Yvonne Arendt, Gernot Kramer und Thomas Kunte danke ich dafür, dass ich auf ihren hervorragenden Vorarbeiten aufbauen konnte.

Meinen F-Praktikanten und Bachelorstudenten Helene Giglmeier, Navid Dastbaravardeh, Andreas Unsinn und Tomke Bresser danke ich für ihre Mithilfe an dieser Arbeit und dafür, dass sie mich ertragen haben.

Richard Betz danke ich für seine wertvollen Anregungen und das gewissenhafte und rasche Korrekturlesen dieser Arbeit.

Im speziellen möchte ich Constance Vogler, Johannes Ihringer und Florian Kopp danken. Für Respekt, gegenseitige Hilfe, Vertrauen... ja klar! Für nen Haufen Spaß und das wir es so richtig krachen lassen konnten.

Besonderer Dank geht an Corinna Schlander. Ich freue mich, dass du mich in dieser Zeit unterstützt und zu mir gehalten hast.

Sollte ich irgendwen vergessen haben, nicht sauer sein, ich dank ihm trotzdem.

Ihr kommt alle in mein Buch der coolen Leute!

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Oliver Labisch
Geburtsdatum	22. Februar 1978
Geburtsort	München
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

09.1989	Volksschule Gernlinden
09.1993	Gymnasium Olching
30.06.1997	Abschluß Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

09.1997–06.1998	Wehrdienst im 1. FüUstgRgt 60 in München
-----------------	--

Hochschulbildung

10.1998–09.2000	Grundstudium im Fach Chemie an der TH Karlsruhe
10.2000	Diplom-Vorprüfung
10.2000–09.2002	Hauptstudium im Fach Chemie an der LMU München Nebenfach: Pharmazeutische Chemie
11.2002	Diplom-Hauptprüfung
12.2002–05.2003	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers Abschluß: Diplom Chemiker
seit 08.2003	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers

Berufstätigkeit

seit 01.09.2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department Chemie und Biochemie der LMU München
-----------------	---

Publikationen und Posterpräsentationen

P. Klüfers, O. Labisch, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **2003**, 629, 1441–1445.

Esters of Carbohydrates with Boric and Phenylboronic acid, K. Benner, P. Klüfers, O. Labisch, *22nd International Carbohydrate Symposium*, **2004**, Glasgow, Schottland.

Metal-Carbohydrate Coordination, J. Ihringer, P. Klüfers, O. Labisch, C. Vogler, *6th Carbohydrate Bioengineering Meeting*, **2005**, Barcelona, Spanien.

Isolation of Acyclic Forms of Carbohydrates, P. Klüfers, O. Labisch, *1st European Chemistry Congress*, **2006**, Budapest, Ungarn.