

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

# **Metall-Komplexe mit Zuckerphosphaten und Nukleotiden**

Kathrin Gilg

aus

Berlin

2009

Erklärung:

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

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 19. März 2009

Kathrin Gilg

A handwritten signature in black ink that reads "Kathrin Gilg". The signature is written in a cursive, slightly slanted style.

Dissertation eingereicht am 19. März 2009

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Klüfers

2. Gutachter: Prof. Dr. K. Karaghiosoff

Mündliche Prüfung am 7. Mai 2009

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2005 bis März 2009 am Department für Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioorganische Chemie und Koordinationschemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

*Für meine Eltern,*

*Achim*

*und*

*für Anneliese Deisenhofer*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Zuckerphosphate und Nukleotide . . . . .	1
1.2	Palladium(II) – Komplexchemie und Verwendung . . . . .	4
1.3	Rhenium(V) – Koordinationschemie und Einsatzmöglichkeiten . . . . .	5
1.4	Komplexchemie von Kupfer(II) . . . . .	6
1.5	Zielsetzung . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>9</b>
2.1	Koordination deprotonierter Zuckerphosphate an das Ethylendiamin-Palladium(II)-Fragment . . . . .	9
2.1.1	Umsetzungen von <i>rac</i> -Glycerol-1-phosphat mit Palladium(II) . . . . .	11
2.1.2	Umsetzungen von $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat mit Palladium(II) . . . . .	12
2.1.3	Umsetzungen von $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat mit Palladium(II) . . . . .	15
2.1.4	Umsetzungen von D-Glucose-6-phosphat mit Palladium(II) . . . . .	23
2.1.5	Umsetzungen von D-Mannose-6-phosphat mit Palladium(II) . . . . .	26
2.1.6	Umsetzungen von D-Ribose-5-phosphat mit Palladium(II) . . . . .	28
2.1.7	Umsetzungen von D-Arabinose-5-phosphat mit Palladium(II) . . . . .	31
2.1.8	Umsetzungen von D-Fructose-6-phosphat mit Palladium(II) . . . . .	34
2.1.9	Umsetzungen von D-Fructose-1,6-bisphosphat mit Palladium(II) . . . . .	37
2.2	Koordination deprotonierter Zuckerphosphate oder Nukleotide an Rhenium(V)	42
2.2.1	Umsetzungen von Adenosin-5'-monophosphat, Adenosin-5'-diphosphat und Adenosin-5'-triphosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	43
2.2.2	Umsetzungen von D-Fructose-6-phosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	53
2.2.3	Umsetzungen von D-Fructose-1,6-bisphosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	58
2.2.4	Umsetzungen von D-Mannose-6-phosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	64

## Inhaltsverzeichnis

2.2.5	Umsetzungen von $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	68
2.2.6	Umsetzungen von <i>rac</i> -Glycerol-1-phosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	73
2.2.7	Umsetzungen von weiteren Zuckerphosphaten und $\beta$ -NAD mit Rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	77
2.2.8	Einsatz verschiedener Hilfsliganden und Rhenium(V)-Edukte in Umsetzungen mit Zuckerphosphaten oder Nukleotiden . . . . .	80
2.2.9	Kristallisationsversuche an Umsetzungen mit Rhenium(V) . . . . .	80
2.3	Koordination deprotonierter Zuckerphosphate oder Nukleotide an Kupfer(II) . . . . .	82
2.3.1	Komplexe von Adenosin-5'-diphosphat mit Kupfer und Phenanthrolin . . . . .	82
2.3.2	Komplexe von $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat mit Kupfer und Phenanthrolin . . . . .	85
2.3.3	Komplexe von Uridin-5'-monophosphat mit Kupfer und Bipyridin . . . . .	89
2.3.4	Komplexe von Uridin-5'-monophosphat mit Kupfer und Phenanthrolin . . . . .	93
2.4	Ausgewählte Kristallstrukturen . . . . .	99
2.4.1	Die Kristallstruktur von $[\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OSi}]$ ( <b>32</b> ) . . . . .	99
2.4.2	Die Kristallstruktur von $[\text{ReO}(\text{OMe})_2(\text{tpb})] \cdot \text{MeOH}$ ( <b>33</b> ) . . . . .	100
2.4.3	Die Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{bpma})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>34</b> ) . . . . .	101
<b>3</b>	<b>Diskussion</b> . . . . .	<b>104</b>
3.1	Zuckerphosphat-Koordination an Palladium(II) . . . . .	104
3.2	Zuckerphosphat- und Nukleotid-Koordination an Rhenium(V) nach dem [3+2]-Prinzip . . . . .	113
3.3	Zuckerphosphat- und Nukleotid-Koordination an Kupfer(II) . . . . .	120
3.4	Kristallisationsverhalten von Zuckerphosphaten und Nukleotiden . . . . .	124
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	<b>125</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b> . . . . .	<b>127</b>
5.1	Allgemeine Arbeitstechnik und Anmerkungen . . . . .	127
5.2	Analytische Methoden . . . . .	127
5.2.1	Massenspektrometrie . . . . .	128
5.2.2	NMR-Untersuchungen . . . . .	128
5.2.3	Kristallstrukturbestimmungen . . . . .	128
5.3	Reagenzien . . . . .	130
5.4	Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen . . . . .	132

## Inhaltsverzeichnis

5.4.1	Dichlorido-ethylendiamin-palladium(II) . . . . .	132
5.4.2	Dihydroxido-ethylendiamin-palladium(II) (Pd-en) als 0.5 M Lösung . .	133
5.4.3	Darstellung von <i>trans</i> -Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V) . . . . .	133
5.4.4	Darstellung von D-Ribose-5-phosphat-Dinatriumsalz-Hydrat . . . . .	134
5.5	Darstellung und Charakterisierung der Komplexverbindungen in Lösung . . . .	135
5.5.1	Komplexe von Pd-en mit <i>rac</i> -Glycerol-1-phosphat . . . . .	135
5.5.2	Komplexe von Pd-en mit $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat . . . . .	135
5.5.3	Komplexe von Pd-en mit $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat . . . . .	136
5.5.4	Komplexe von Pd-en mit D-Glucose-6-phosphat . . . . .	137
5.5.5	Komplexe von Pd-en mit D-Mannose-6-phosphat . . . . .	138
5.5.6	Komplexe von Pd-en mit D-Ribose-5-phosphat . . . . .	140
5.5.7	Komplexe von Pd-en mit D-Arabinose-5-phosphat . . . . .	141
5.5.8	Komplexe von Pd-en mit D-Fructose-6-phosphat . . . . .	142
5.5.9	Komplexe von Pd-en mit D-Fructose-1,6-bisphosphat . . . . .	143
5.5.10	Umsetzung von Rhenium(V) mit Adenosin-5'-monophosphat und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	145
5.5.11	Umsetzung von Rhenium(V) mit Adenosin-5'-diphosphat und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	147
5.5.12	Umsetzung von Rhenium(V) mit Adenosin-5'-triphosphat und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	148
5.5.13	Umsetzung von Rhenium(V) mit D-Fructose-6-phosphat und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	150
5.5.14	Umsetzung von Rhenium(V) mit D-Fructose-1,6-bisphosphat und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	152
5.5.15	Umsetzung von Rhenium(V) mit D-Mannose-6-phosphat und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	154
5.5.16	Umsetzung von Rhenium(V) mit $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	155
5.5.17	Umsetzung von Rhenium(V) mit <i>rac</i> -Glycerol-1-phosphat und L-Histidin oder L-Carnosin . . . . .	157
5.6	Darstellung und Charakterisierung der kristallinen Verbindungen . . . . .	159
5.6.1	Darstellung von $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\text{Glc}p1P)_2] \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>27</b> ) . . . . .	159
5.6.2	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{ADP})(\text{phen})](\text{NO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>28</b> ) . . . . .	159
5.6.3	Darstellung von $[\text{Cu}_2(\alpha\text{-D-Glc}p1P)_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>29</b> ) . . .	160

## Inhaltsverzeichnis

5.6.4	Darstellung von $[\text{Cu}_4(\text{UMP})_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>30</b> )	160
5.6.5	Darstellung von $[\text{Cu}_3(\text{UMP})_2(\text{phen})_3]_2(\text{NO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>31</b> ) . . .	161
5.6.6	Darstellung von $[\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OSi}]$ ( <b>32</b> ) . . . . .	161
5.6.7	Darstellung von $[\text{ReO}(\text{OMe})_2(\text{tpb})] \cdot \text{MeOH}$ ( <b>33</b> ) . . . . .	162
5.6.8	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpma})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>34</b> ) . . . . .	163
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>164</b>
6.1	Zellplots . . . . .	164
6.2	Angaben zu den Strukturbestimmungen . . . . .	172
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>176</b>

# Abbildungsverzeichnis

0.1	Nummerierungsschema der Atome . . . . .	xiv
1.1	Ausschnitt aus der Glycolyse . . . . .	2
1.2	Einige von der Fructose abgeleitete Zuckerphosphate . . . . .	3
1.3	Zusammenhang zwischen Glycose, Zuckerphosphat und Nukleotid . . . . .	4
2.1	Produkt der Umsetzung von Pd-en mit <i>rac</i> -Glycerol-1-phosphat . . . . .	11
2.2	Produkte der Umsetzung von Pd-en mit $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat . . . . .	13
2.3	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Umsetzung von Pd-en mit $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat	14
2.4	Produkte der Umsetzung von Pd-en mit $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat . . . . .	16
2.5	ORTEP-Darstellung von <b>27</b> . . . . .	18
2.6	SCHAKAL-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in <b>27</b> . . . . .	20
2.7	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zweier Umsetzungen von Pd-en mit $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat im Vergleich zum Edukt . . . . .	23
2.8	Produkte der Umsetzung von Pd-en mit D-Glucose-6-phosphat . . . . .	24
2.9	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Umsetzung von Pd-en mit D-Glucose-6-phosphat . .	25
2.10	Produkte der Umsetzung von Pd-en mit D-Mannose-6-phosphat . . . . .	26
2.11	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Umsetzung von Pd-en mit D-Mannose-6-phosphat .	27
2.12	Produkte der Umsetzung von Pd-en mit D-Ribose-5-phosphat . . . . .	29
2.13	NMR-Spektren der Umsetzungen von Pd-en mit D-Ribose-5-phosphat bei unterschiedlichen Stöchiometrien . . . . .	30
2.14	Produkte der Umsetzung von Pd-en mit D-Arabinose-5-phosphat . . . . .	32
2.15	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zweier Umsetzungen von Pd-en mit D-Arabinose-5-phosphat	33
2.16	Produkte der Umsetzung von Pd-en mit D-Fructose-6-phosphat . . . . .	35
2.17	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zweier Umsetzungen von Pd-en mit D-Fructose-6-phosphat	36
2.18	Zwei der drei Produkte der Umsetzung von Pd-en mit D-Fructose-1,6-bisphosphat	37
2.19	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zweier Umsetzungen von Pd-en mit D-Fructose-1,6-bisphosphat . . . . .	39
2.20	Drittes Produkt der Umsetzung von Pd-en mit D-Fructose-1,6-bisphosphat . . .	39

## Abbildungsverzeichnis

2.21	Denkbare Angriffspunkte für Rhenium(V) in Umsetzungen mit AMP, ADP und ATP . . . . .	43
2.22	NMR-Spektrum einer Umsetzung von AMP mit Rhenium(V) und L-Carnosin . . . . .	45
2.23	Produkte der Umsetzungen von AMP, ADP und ATP mit Rhenium(V) und L-Carnosin oder L-Histidin . . . . .	47
2.24	Produkte der Umsetzung von Rhenium(V) mit D-Fructose-6-phosphat . . . . .	54
2.25	Produkte der Umsetzung von Rhenium(V) mit D-Fructose-1,6-bisphosphat . . . . .	59
2.26	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum einer Umsetzung von D-Fructose-1,6-bisphosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin . . . . .	61
2.27	Produkte der Umsetzung von Rhenium(V) mit D-Mannose-6-phosphat . . . . .	65
2.28	Produkte der Umsetzung von Rhenium(V) mit $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat . . . . .	69
2.29	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum einer Umsetzung von $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin . . . . .	72
2.30	Produkte der Umsetzung von Rhenium(V) mit <i>rac</i> -Glycerol-1-phosphat . . . . .	74
2.31	Wahrscheinliche Koordinationsstellen für das Re <sup>V</sup> O <sup>3+</sup> -Fragment in D-Glucose-6-phosphat, $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat und $\beta$ -NAD . . . . .	78
2.32	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum einer Umsetzung von $\beta$ -NAD mit L-Histidin und Rhenium(V) . . . . .	79
2.33	ORTEP-Darstellung von <b>28</b> . . . . .	83
2.34	MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in <b>28</b> . . . . .	84
2.35	ORTEP-Darstellung von <b>29</b> . . . . .	86
2.36	SCHAKAL-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in <b>29</b> . . . . .	87
2.37	ORTEP-Darstellung von <b>30</b> (Ausschnitt 1) . . . . .	90
2.38	ORTEP-Darstellung von <b>30</b> (Ausschnitt 2) . . . . .	91
2.39	SCHAKAL-Darstellung von <b>30</b> . . . . .	92
2.40	ORTEP-Darstellung von <b>31</b> (Ausschnitt 1) . . . . .	94
2.41	ORTEP-Darstellung von <b>31</b> (Ausschnitt 2) . . . . .	95
2.42	SCHAKAL-Darstellung der Wasserstoffbrücken in <b>31</b> . . . . .	98
2.43	ORTEP-Darstellung von <b>32</b> . . . . .	99
2.44	ORTEP-Darstellung von <b>33</b> . . . . .	101
2.45	ORTEP-Darstellung von <b>34</b> . . . . .	102
3.1	Vergleich der in der Furanoseform vorliegenden Produkte aus Pd-en mit Zuckerphosphaten . . . . .	105
3.2	Vergleich der in der Pyranoseform vorliegenden Produkte aus Pd-en mit Zuckerphosphaten . . . . .	109

## Abbildungsverzeichnis

3.3	Produkte mit Pd-en unter Einbeziehung einer Phosphatgruppe . . . . .	111
3.4	CIS-Werte der Rhenium-Nukleotid-Produkte im Vergleich . . . . .	114
3.5	CIS-Werte der Rhenium-Zuckerphosphat-Produkte im Vergleich . . . . .	115
3.6	Denkbare Koordinationsstellen für das $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragment an Zuckerphosphate und Nukleotide . . . . .	117
3.7	Isolierte kristalline Nebenprodukte aus Umsetzungen mit Kupfer(II) . . . . .	120
6.1	SCHAKAL-Darstellung von <b>27</b> . . . . .	164
6.2	SCHAKAL-Darstellung von <b>28</b> . . . . .	165
6.3	SCHAKAL-Darstellung von <b>29</b> . . . . .	166
6.4	SCHAKAL-Darstellung von <b>30</b> . . . . .	167
6.5	SCHAKAL-Darstellung von <b>31</b> . . . . .	168
6.6	SCHAKAL-Darstellung von <b>32</b> . . . . .	169
6.7	SCHAKAL-Darstellung von <b>33</b> . . . . .	170
6.8	SCHAKAL-Darstellung von <b>34</b> . . . . .	171

## Tabellenverzeichnis

2.1	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>1</b> . . . . .	12
2.2	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>2a</b> und <b>2b</b> . . . . .	14
2.3	Kopplungskonstanten von <b>2a</b> und <b>2b</b> . . . . .	15
2.4	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>3a</b> und <b>3b</b> . . . . .	16
2.5	Kopplungskonstanten von <b>3a</b> und <b>3b</b> . . . . .	17
2.6	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>27</b> . . . . .	21
2.7	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>4a</b> und <b>4b</b> . . . . .	25
2.8	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>5a</b> , <b>5b</b> und <b>5c</b> . . . . .	28
2.9	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>6a</b> , <b>6b</b> und <b>6c</b> . . . . .	31
2.10	Kopplungskonstanten von <b>6a</b> und <b>6b</b> . . . . .	31
2.11	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>7a</b> und <b>7b</b> . . . . .	33
2.12	Kopplungskonstanten von <b>7a</b> und <b>7b</b> . . . . .	34
2.13	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>8a</b> , <b>8b</b> und <b>8c</b> . . . . .	35
2.14	Kopplungskonstanten von <b>8a</b> , <b>8b</b> und <b>8c</b> . . . . .	37
2.15	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>9a</b> und <b>9b</b> . . . . .	40
2.16	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>9c</b> . . . . .	40
2.17	Kopplungskonstanten von <b>9a</b> und <b>9b</b> . . . . .	41
2.18	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>10</b> . . . . .	48
2.19	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>12</b> . . . . .	48
2.20	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>14</b> . . . . .	49
2.21	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>11</b> . . . . .	51
2.22	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>13</b> . . . . .	51
2.23	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>15</b> . . . . .	52
2.24	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>16</b> . . . . .	56
2.25	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>17</b> . . . . .	57
2.26	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>18</b> . . . . .	60
2.27	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>19</b> . . . . .	63
2.28	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>20</b> und <b>21</b> . . . . .	66
2.29	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>22</b> . . . . .	67

## Tabellenverzeichnis

2.30	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>24</b> . . . . .	69
2.31	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>23</b> . . . . .	71
2.32	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>25</b> . . . . .	76
2.33	<sup>13</sup> C-NMR-Daten von <b>26</b> . . . . .	76
2.34	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>28</b> . . . . .	85
2.35	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>29</b> . . . . .	88
2.36	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>30</b> . . . . .	93
2.37	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>31</b> . . . . .	97
2.38	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>34</b> . . . . .	103
3.1	Kupfer-Ligand-Abstände und -Winkel der kristallinen Komplexverbindungen .	122
6.1	Angaben zu den Strukturbestimmungen von <b>27</b> und <b>28</b> . . . . .	172
6.2	Angaben zu den Strukturbestimmungen von <b>29</b> und <b>30</b> . . . . .	173
6.3	Angaben zu den Strukturbestimmungen von <b>31</b> und <b>32</b> . . . . .	174
6.4	Angaben zu den Strukturbestimmungen von <b>33</b> und <b>34</b> . . . . .	175

## Verzeichnis der Verbindungen

- 1** [Pd(en)(*rac*-Gro1P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 2a** [Pd(en)(α-D-Galp1P3,4H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 2b** [Pd(en)(α-D-Galp1P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 3a** [Pd(en)(α-D-Glcp1P3,4H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 3b** [Pd(en)(α-D-Glcp1P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 4a** [Pd<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>(α-D-Glcp6P1,2;3,4H<sub>-4</sub>)]<sup>2-</sup>
- 4b** [Pd<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>(β-D-Glcp6P1,2;3,4H<sub>-4</sub>)]<sup>2-</sup>
- 5a** [Pd(en)(β-D-Manp6P1,2H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 5b** [Pd<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>(β-D-Manp6P1,2;3,4H<sub>-4</sub>)]<sup>2-</sup>
- 5c** [Pd(en)(α-D-Manp6P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 6a** [Pd(en)(α-D-Ribf5P1,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 6b** [Pd(en)(α-D-Ribf5P1,2H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 6c** [Pd(en)(α/β-D-Ribf5P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 7a** [Pd(en)(α-D-Araf5P1,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 7b** [Pd(en)(β-D-Araf5P1,2H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 8a** [Pd<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>(α-D-Fruf6P1,3;2,4H<sub>-4</sub>)]<sup>2-</sup>
- 8b** [Pd(en)(β-D-Fruf6P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 8c** [Pd(en)(α-D-Fruf6P2,4H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 9a** [Pd(en)(β-D-Fruf(1,6)P<sub>2</sub>2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>4-</sup>
- 9b** [Pd(en)(α-D-Fruf(1,6)P<sub>2</sub>2,4H<sub>-2</sub>)]<sup>4-</sup>
- 9c** [Pd(en)(D-Fruf(1,6)P<sub>2</sub>2,P<sub>1</sub>H<sub>-1</sub>)]<sup>3-</sup>
- 10** [ReO(L-his)(AMP2',3'H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 11** [ReO(L-car)(AMP2',3'H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 12** [ReO(L-his)(ADP2',3'H<sub>-2</sub>)]<sup>3-</sup>
- 13** [ReO(L-car)(ADP2',3'H<sub>-2</sub>)]<sup>3-</sup>
- 14** [ReO(L-his)(ATP2',3'H<sub>-2</sub>)]<sup>4-</sup>
- 15** [ReO(L-car)(ATP2',3'H<sub>-2</sub>)]<sup>4-</sup>
- 16** [ReO(L-his)(β-D-Fruf6P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>
- 17** [ReO(L-car)(β-D-Fruf6P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>

- 18**  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\beta\text{-D-Fruf}(1,6)\text{P}_2\text{2,3H}_{-2})]^{4-}$   
**19**  $[\text{ReO}(\text{L-car})(\beta\text{-D-Fruf}(1,6)\text{P}_2\text{2,3H}_{-2})]^{4-}$   
**20**  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\beta\text{-D-Manp6P1,2H}_{-2})]^{2-}$   
**21**  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\alpha\text{-D-Manp6P2,3H}_{-2})]^{2-}$   
**22**  $[\text{ReO}(\text{L-car})(\alpha\text{-D-Manp6P2,3H}_{-2})]^{2-}$   
**23**  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\alpha\text{-D-Galp1P3,4H}_{-2})]^{2-}$   
**24**  $[\text{ReO}(\text{L-car})(\alpha\text{-D-Galp1P3,4H}_{-2})]^{2-}$   
**25**  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\text{Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$   
**26**  $[\text{ReO}(\text{L-car})(\text{Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$   
**27**  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\text{GlcP1P})_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$   
**28**  $[\text{Cu}(\text{ADP})(\text{phen})](\text{NO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$   
**29**  $[\text{Cu}_2(\alpha\text{-D-GlcP1P})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$   
**30**  $[\text{Cu}_4(\text{UMP})_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$   
**31**  $[\text{Cu}_3(\text{UMP})_2(\text{phen})_3]_2(\text{NO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$   
**32**  $[\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OSi}]$   
**33**  $[\text{ReO}(\text{OMe})_2(\text{tpb})] \cdot \text{MeOH}$   
**34**  $[\text{Cu}(\text{bpma})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

## Abkürzungen\*

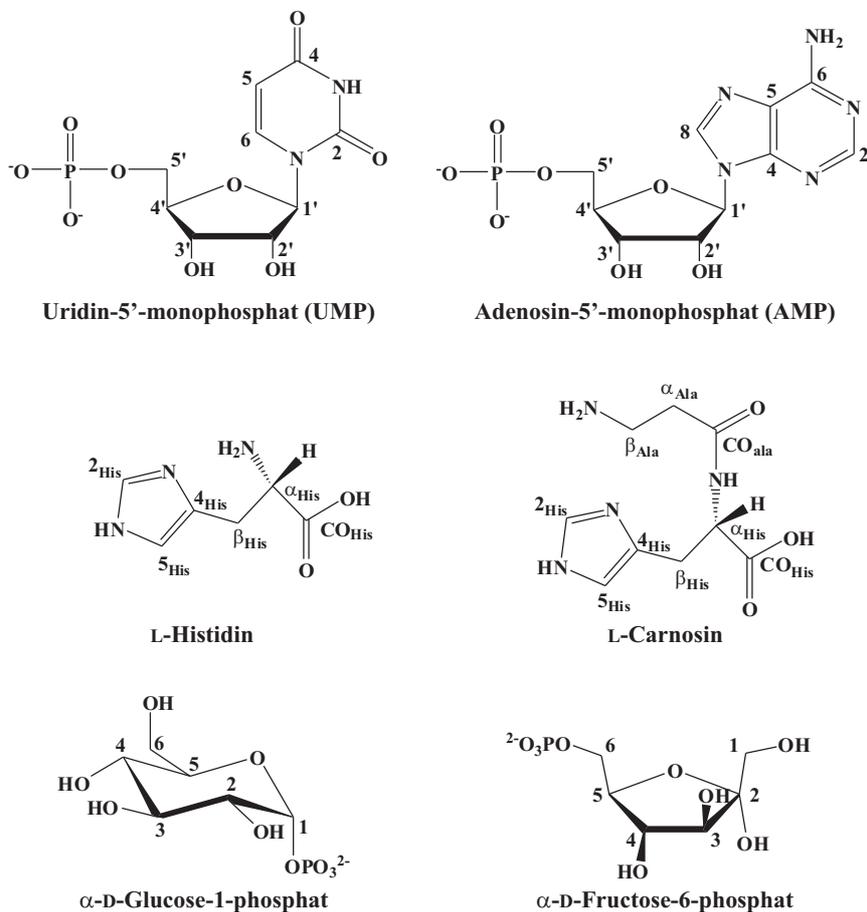
ADP	Adenosin-5'-diphosphat
AMP	Adenosin-5'-monophosphat
<i>Araf5P</i>	Arabinofuranose-5-phosphat
ATP	Adenosin-5'-triphosphat
ber.	berechnet
bpma	Bis-(2-pyridylethyl)amin
bpy	2,2'-Bipyridin
L-carH	L-Carnosinat
CIF	Crystallographic Information File
CIS	Coordination Induced Shift
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Dublett
dd	dublettiertes Dublett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
dien	Diethylentriamin
DMSO	Dimethylsulfoxid
en	Ethylendiamin
ESI	Elektrospray Ionisation
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardment
<i>fac</i>	facial
<i>Fruf(1,6)P<sub>2</sub></i>	Fructofuranose-1,6-bisphosphat
<i>Fruf6P</i>	Fructofuranose-6-phosphat
<i>Galp1P</i>	Galactopyranose-1-phosphat
gef.	gefunden
<i>Glcp1P</i>	Glucopyranose-1-phosphat
<i>Gro1P</i>	Glycerol-1-phosphat
L-hisH	L-Histidinat
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence

ICP-AAS	Inductively Coupled Plasma- Atom Absorption Spectroscopy
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
m	multiplett
Manp6P	Mannopyranose-6-phosphat
Me	Methyl
<i>mer</i>	meridional
MS	Massenspektrum
NAD	$\beta$ -Nicotinamidadenindinukleotid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Pd-chxn	Wässrige Lösung von $[\text{Pd}\{(R,R)\text{-chxn}\}(\text{OH})_2]$ mit chxn = 1,2-Diaminocyclohexan
Pd-en	Wässrige Lösung von Ethylendiamin-dihydroxido-palladium(II)
phen	1,10-Phenanthrolin
ppm	parts per million
q	Quartett
<i>rac</i>	racemisch
Ribf5P	Ribofuranose-5-phosphat
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
terpy	2,2':6',2''-Terpyridin; 2,6-Di(2-pyridyl)pyridin
tpb	Hydrido-tris(1-pyrazolyl)borat
UMP	Uridin-5'-monophosphat
UTP	Uridin-5'-triphosphat

\* Die Namen der Zuckerphosphate und Nukleotide beziehen sich jeweils auf die an der Phosphatgruppe maximal deprotonierte Form.

## Nummerierungsschema der Atome

Die Nummerierung der Zuckerphosphate, Nucleotide und restlichen Biomoleküle in Abbildungen und Spektren erfolgt nach den Regeln der IUPAC. Bei den Zuckerphosphaten werden die Kohlenstoffatome von C1–C5 oder C1–C6 durchnummeriert. Bei den Nucleotiden hingegen werden die Kohlenstoffatome des Ribose-Anteils mit C1'–C5' benannt, diejenigen im Adenin- oder Uracil-Anteil mit C2–C8 oder C2–C6. Der Ligand L-Carnosin wird gemäß seiner Zusammensetzung aus den zwei Aminosäuren Histidin und Alanin benannt.



**Abbildung 0.1:** Nummerierungsschema der Nucleotide, der Hilfsliganden L-Histidin und L-Carnosin sowie der Zuckerphosphate anhand der repräsentativen Beispiele  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat und D-Fructose-6-phosphat.

# 1 Einleitung

Kohlenhydrate stellen die häufigsten Biomoleküle auf der Erde dar. Die Photosynthese von Pflanzen und Algen setzt jährlich über 100 Milliarden Tonnen Kohlendioxid und Wasser zu zum Beispiel Cellulose um. Kohlenhydrate sind Bestandteil menschlicher Ernährung, liefern Energie, dienen als Struktur- und Schutzelemente in Tier- und Pflanzenzellen oder sorgen für die Zelladhäsion. Ursprünglich beinhaltet der Begriff „Kohlenhydrat“ Substanzen der Zusammensetzung  $C_x(H_2O)_x$ , es werden aber auch zahlreiche stickstoff-, phosphor- oder schwefelhaltige Substanzen als solche bezeichnet.<sup>[1]</sup> Als Bestandteile des „Chiral Pool“ nachwachsender Rohstoffe gehören Kohlenhydrate zu einem wichtigen Gebiet der Forschung.

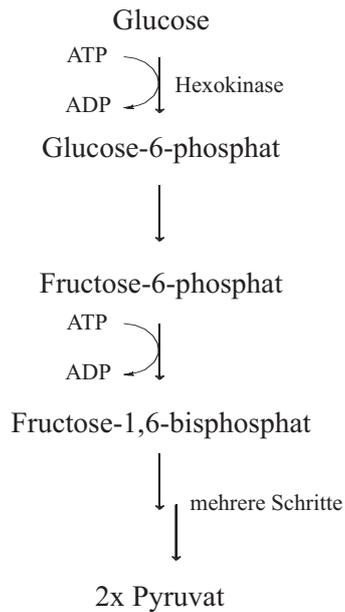
## 1.1 Zuckerphosphate und Nukleotide

Zuckerphosphate und Nukleotide spielen eine wichtige Rolle im Stoffwechsel aller Organismen. Vor allem ATP als Energieüberträger und Glucose-6-phosphat als Schlüsselmetabolit im Kohlenhydrat-Stoffwechsel sind hervorzuheben. So werden zum Beispiel D-Glucose oder Stärke und deren Abbauprodukte zunächst in D-Glucose-6-phosphat umgewandelt und dieses dann weiter verstoffwechselt, zum Beispiel in der Glycolyse. In diesem Abbauweg wird Glucose in Glucose-6-phosphat, Fructose-6-phosphat, Fructose-1,6-bisphosphat und am Ende schließlich in Pyruvat oder Lactat umgewandelt. Dabei entsteht noch ATP, das zusätzlich als Phosphatgruppenüberträger fungiert und in ADP umgewandelt wird (siehe Abbildung 1.1).

Auch beim Abbau des Reservepolysaccharids Glycogen in den Leber- und Muskelzellen vieler Lebewesen entsteht zunächst  $\alpha$ -D-Glucopyranose-1-phosphat, welches potentielle Energie in Form der Phosphatester-Bindung enthält. Dieses Molekül wird anschließend ebenfalls in D-Glucose-6-phosphat umgewandelt und je nach Bedarf einer der vielfältigen Abbau-Reaktionen zugeführt. Zur Energiespeicherung in Form von Glycogen kann  $\alpha$ -D-Glucopyranose-1-phosphat mit Hilfe von unter anderem UTP auch umgekehrt wieder zu Glycogen umgewandelt werden. Darüber hinaus finden sich eine Vielzahl weiterer Beispiele aus der Biochemie, in denen Zuckerphosphate und Nukleotide, die auch in dieser Arbeit verwendet wurden, eine wichtige Rolle spielen.<sup>[2]</sup>

Nukleotide bestehen aus drei Bestandteilen: Stickstoffbase (zum Beispiel Adenin, Cytosin,

## 1 Einleitung



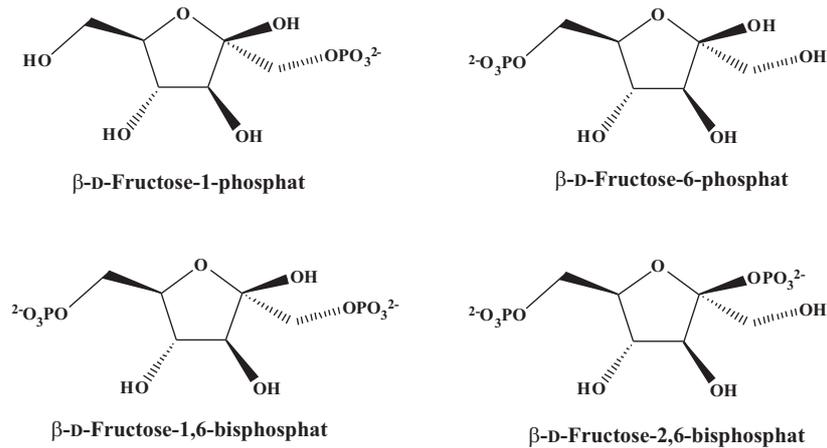
**Abbildung 1.1:** Vereinfachter Ausschnitt aus der Glycolyse.<sup>[2]</sup>

Uracil), Pentose (Ribose oder 2-Desoxyribose) und Phosphat-Rest. Die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle Adenosin-5'-mono/di/triphosphat und Uridin-5'-monophosphat kommen in der RNA vor. Dort ist jeweils die 5'-Hydroxygruppe über das Phosphat mit der 3'-Hydroxygruppe des nächsten Nucleotids verknüpft. RNA und die ähnlich aufgebaute DNA bestehen somit aus Ketten von Nucleotiden, die in unterschiedlicher Reihenfolge angeordnet sind. Darüber hinaus fungieren Nucleotide (vor allem ATP) in den Zellen als Lieferanten chemischer Energie für biochemische Reaktionen.<sup>[1]</sup>

Doch auch außerhalb von Zellprozessen kommen Zuckerphosphate und Nucleotide zum Einsatz. D-Fructose-1,6-bisphosphat als Eisen(II)salz kann zum Beispiel als Nahrungszusatz in Stärke, Pflanzenöl oder Gelatine verwendet werden, um Mangelerscheinungen wie Eisenmangelanämie vorzubeugen oder zu behandeln.<sup>[3]</sup> ATP wird im Doping zusammen mit Creatin eingesetzt, es soll angeblich die Muskelkontraktion verstärken.

Die in Abbildung 1.2 dargestellten Fructose-Derivate repräsentieren die verschiedenen Eigenschaften, die Zuckerphosphate auszeichnen. D-Fructose-1-phosphat kann sowohl als  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Furanose als auch als  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Pyranose vorliegen. Im Gegensatz dazu ist bei D-Fructose-6-phosphat und D-Fructose-1,6-bisphosphat die Möglichkeit zur Pyranose-Bildung durch die Phosphatgruppe an C6 nicht gegeben und wässrige Lösungen dieser Stoffe setzen sich ausschließlich aus den jeweiligen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Furanosen zusammen. Das zweite Molekül mit zwei Phosphatgruppen, D-Fructose-2,6-bisphosphat, kann sogar nur noch eine Konfiguration einneh-

## 1 Einleitung



**Abbildung 1.2:** Die Vielfalt der Stoffklasse, dargestellt anhand einiger kommerziell erhältlicher, von der Fructose abstammender Zuckerphosphate. Abgebildet ist jeweils die  $\beta$ -Form.

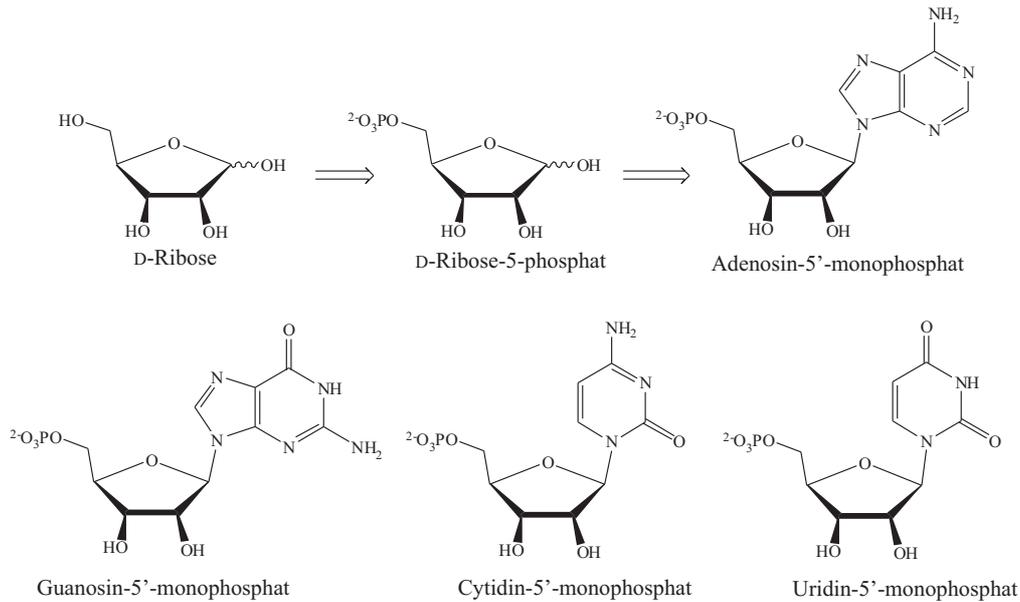
men. Durch die Platzierung der Gruppen im Molekül sind keine Ringöffnungen und keine Isomerisierungen mehr möglich, so dass man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nur die sechs Signale einer  $\beta$ -Form erkennt.<sup>[4]</sup> Auch von D-Glucose, D-Mannose, D-Ribose und D-Arabinose existieren Derivate mit einer oder zwei Phosphatgruppen an verschiedenen Stellen im Molekül. Allerdings scheitert der Einsatz von manch interessantem Edukt für die Forschung am teilweise sehr hohen Preis.

In Abbildung 1.3 ist schematisch aufgezeigt, wie Glycose, Zuckerphosphat und Nukleotid miteinander in Zusammenhang stehen. Die abgebildete D-Ribose ist Baustein der Nukleotide der RNA, welche ebenfalls in der Abbildung gezeichnet wurden. Erweitert man diese um eine Phosphatgruppe, erhält man das D-Ribose-5-phosphat. Dieses Molekül wiederum wird durch eine Ergänzung durch Adenin zum Nukleotid Adenosin-5'-monophosphat.

Generell gibt es nur wenig Berichte über Zuckerphosphat-/Nukleotid-Metall-Komplexe. So existieren Beispiele für Verbindungen mit Zink<sup>[5, 6]</sup>, Platin<sup>[7]</sup>, Aluminium<sup>[8]</sup>, Magnesium und Calcium<sup>[9]</sup> sowie Palladium und Kupfer (siehe weitere Kapitel).

Bisher wurde außerdem berichtet, dass bei den Zuckerphosphaten die  $\alpha/\beta$ -Isomerisierung schneller abläuft als bei den entsprechenden Glycosen. So wurde zum Beispiel für D-Glucose-6-phosphat eine um den Faktor 240 schnellere Mutarotation als für D-Glucose gemessen, obwohl die Aktivierungsbarriere annähernd gleich ist. Als Ursache wird eine intramolekulare Katalyse durch die Phosphatgruppe vermutet.<sup>[10]</sup> Auch andere Phosphate wurden auf diesen Aspekt hin untersucht, mit ähnlichen Ergebnissen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Rate pH-Wert abhängig ist und bei den untersuchten Phosphaten bei pH 7.5 etwa um den Faktor 60–100 höher ausfällt als bei pH 4.2.<sup>[11]</sup>

## 1 Einleitung



**Abbildung 1.3:** Zusammenhang zwischen Glycose, Zuckerphosphat und Nucleotid am Beispiel D-Ribose, D-Ribose-5-phosphat und Adenosin-5'-monophosphat. Zusätzlich sind die anderen drei Nucleotide der RNA abgebildet. Bei den DNA-Nucleotiden fehlt jeweils die Hydroxygruppe an C2' und Uridinmonophosphat wird ersetzt durch Desoxythymidinmonophosphat.

## 1.2 Palladium(II) – Komplexchemie und Verwendung

Palladium(II) stellt für die Komplexchemie ein ideales Zentralteilchen dar. Aufgrund seiner nahezu ausschließlich quadratisch-planaren Komplexe sind die Reaktionsmöglichkeiten des Zentralmetalles eingeschränkt, zumal sich zwei Positionen durch geeignete Hilfsliganden blockieren lassen. Solche Hilfsliganden können Verbindungen mit zwei Stickstoffatomen wie Diaminocyclohexan oder Ethylendiamin sein, wobei dann noch zwei *cis*-ständige Positionen zur Koordination frei bleiben. In den letzten Jahren gelang es, zahlreiche solcher Verbindungen mit Zuckersäuren, Glycosen und anderen Kohlenhydraten darzustellen.<sup>[12, 13, 14, 15, 16]</sup>

Vorbild für diese Arbeiten ist Cisplatin (*cis*-Diammindichloridoplatin(II)), ein Antikrebswirkstoff. Dieses Mittel war bereits 1844 zum ersten Mal synthetisiert worden, aber erst 1965 wurde zufällig seine biologische Aktivität entdeckt. Problematisch an diesem berühmten Wirkstoff, der 2006 einen Jahresabsatz von etwa 500 Millionen \$ einbrachte, sind sowohl die Nebenwirkungen (Übelkeit, Taubheitsgefühle in den Händen, et cetera) als auch die mangelnde Wirkung gegenüber einigen Krebsarten (zum Beispiel Brustkrebs). Aus diesem Grunde wurden schon Wirkstoffe der zweiten und dritten Generation mit Platin entwickelt, zusätzlich aber auch andere Metalle wie eben Palladium getestet. Ebenfalls wurden Komplexe mit neuen, auch chiralen oder phosphatgruppenhaltigen Liganden synthetisiert, wobei letztere sogar die Toxizität von Cispla-

## 1 Einleitung

tin unterbieten.<sup>[17]</sup> Ein Problem war bisher allerdings, dass viele Palladium(II)-Komplexe nicht ausreichend inert sind um die Zellen auch intakt zu erreichen. Deshalb werden verschiedenste Chelatliganden eingesetzt, die die Komplexe stabilisieren sollen. Ein Palladium(II)-Komplex mit potentieller Antitumor-Wirkung wurde von *Khan et al.* beschrieben. Diese Verbindung besteht aus *cis*-Dichlorido-methionin-palladium(II) und 2-Mercaptopyrimidin, hemmt die bakterielle Zellteilung und verfügt über eine hinreichende Zytotoxizität.<sup>[18]</sup> Darüber hinaus wurden zum Beispiel *cis*-Dichlorido-ethionin-palladium(II)-Komplexe mit Adenin, Adenosin, Guanin, Guanosin, Hypoxanthin, Inosin, Cytosin und Cytidin hergestellt.<sup>[19]</sup>

Komplexverbindungen von Palladium(II) mit Zuckerphosphaten oder Nukleotiden sind bisher kaum bekannt. Unter Einsatz von Pd-en ist zum Beispiel ein Komplex mit Inosin-5'-monophosphat kristallographisch aufgeklärt. In diesem bindet Palladium(II) zwei Nukleotid-Moleküle jeweils über ein Inosin-Stickstoffatom. Über eine Koordination der Hydroxyfunktionen wurde nicht berichtet, der pH-Wert lag außerdem im sauren Bereich.<sup>[20]</sup> Auch ein ähnlicher Komplex mit Guanosin-5'-monophosphat konnte mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Er wurde bei pH 2.6 isoliert, wobei zwei Nukleotid-Moleküle über ihre Guanin-Stickstoffatome an das Zentralmetall koordinieren. Ein analoger Komplex konnte mit Platin(II) erhalten werden.<sup>[21]</sup> Kristalline Palladium(II)-Verbindungen mit Zuckerphosphaten sind in der Literatur nicht erwähnt.

### 1.3 Rhenium(V) – Koordinationschemie und Einsatzmöglichkeiten

Das heutzutage in der Nuklearmedizin bevorzugt genutzte Radionuklid ist <sup>99m</sup>Technetium, ein natürlich nicht vorkommendes Nuklid. Als Ersatz oder Ergänzung für dieses als Therapeutikum wird aber auch zunehmend Rhenium erforscht. Dieses hat einige Vorteile. So gibt es gleich zwei  $\beta$ -strahlenemittierende Isotope, <sup>186</sup>Re und <sup>188</sup>Re, die therapeutische Möglichkeiten eröffnen. Ersteres hat eine eher geringe Energie und kann etwa 5 mm weit ins Gewebe eindringen, was für kleine Tumore besser geeignet ist. Das zweite Isotop hat eine größere Energie, somit eine größere Reichweite (etwa 11 mm) und ist daher besser für größere Tumore geeignet. Die Isotope können ökonomisch und in ausreichender Menge hergestellt werden. Aufgrund der Ähnlichkeit zu Technetium können darüber hinaus viele Forschungsergebnisse übertragen werden. Bisher gibt es zum Beispiel <sup>186</sup>Re-Diphosphonate, die als schmerzlinderndes Palliativ-Medikament für Krebspatienten zugelassen sind. Rhenium wird darin wohl selektiv zum Knochen transportiert, wo <sup>32</sup>P-markierte Polyphosphate und Diphosphonate dann an der Knochenoberfläche absorbieren.<sup>[22]</sup> Außerdem wurden Komplexe dargestellt, die Polypyridine, welche mit derivatisierten Kohlenhydraten funktionalisiert sind, enthalten oder bei denen ein derivati-

## 1 Einleitung

siertes Kohlenhydrat direkt an Rhenium bindet. Vorteil dieser Stoffe ist eine niedrigere Toxizität bei gleichzeitig erhöhter Löslichkeit.<sup>[23, 24]</sup>

Aus unserem Arbeitskreis gibt es etliche Vorarbeiten zur Komplexchemie des Rheniums. Darunter zum Beispiel oktaedrische Komplexe mit dem  $\text{ReO}(\text{tpb})^{2+}$ -Fragment mit Polyolaten und Aldarsäuren.<sup>[13]</sup> In jener Arbeit wurde der dreizählige Hilfsligand Hydrido-tris(1-pyrazolyl)borat eingesetzt und es konnten Kristalle mit Weinsäure, Threit, Xylarsäure, sowie Xylose isoliert werden. *Oßberger* konnte ebenfalls mit  $\text{ReO}(\text{tpb})^{2+}$  verschiedene kristalline Koordinationsverbindungen mit Anhydroerythritol, Methyl- $\beta$ -D-Galactopyranose, Threit sowie einen Komplex aus dien und Anhydroerythritol synthetisieren. Und auch Verbindungen ohne Hilfsligand, zum Beispiel mit Oxalsäure, sind in kristalliner Form bekannt. Darüber hinaus konnten Rhenium(V)-Komplexe mit Phenanthrolin und Anhydroerythritol, Cyclopentandiol, Xylit und anderen Polyolen isoliert werden.<sup>[25]</sup> In letzter Zeit kamen noch Verbindungen mit *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V) und Glycosen sowie dreizähligen Hilfsliganden wie L-Carnosin oder L-Histidin hinzu.<sup>[26]</sup>

Darüber hinaus wurde von oktaedrischen Rhenium(V)-Komplexen mit N,O-Donorliganden wie 8-Hydroxychinolin oder 2-Pyridin-Ethanol berichtet, bei denen ebenfalls *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V) als Edukt dient und bei denen die restlichen Koordinationsstellen von Chlorido- oder Triphenylphosphan-Liganden besetzt werden.<sup>[27]</sup> Außerdem gibt es Arbeiten mit N,N,O-Koordination<sup>[28]</sup> und gemischte oxalatverbrückte Kupfer(II)/Rhenium(IV)-Komplexe.<sup>[29]</sup>

### 1.4 Komplexchemie von Kupfer(II)

Von der häufigsten Kupfer-Oxidationsstufe +II sind viele Komplexverbindungen bekannt, vor allem in den Koordinationszahlen vier oder sechs. Erstere sind zumeist quadratisch-planar, können aber auch als Tetraeder vorliegen (zum Beispiel  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ ). Die Koordinationszahl sechs steht für eine zumeist verzerrt (gestreckt oder gestaucht) oktaedrische Form. Wässrige Lösungen von Kupfer(II) beinhalten zum Beispiel das  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ion, in dem vier Liganden quadratisch-planar um das Metallzentrum angeordnet sind. Die restlichen zwei Wassermoleküle sind in etwas größerem Abstand schwächer gebunden, so dass insgesamt ein tetragonal verzerrtes Oktaeder entsteht. Darüber hinaus sind auch Kupfer(II)-Komplexe mit fünf trigonal-bipyramidal angeordneten Liganden bekannt. Eine der bekanntesten Kupferverbindungen ist der Kupfer-Tartrat-Komplex  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2]^{4-}$  als Bestandteil der Fehlingschen Lösung. Diese Lösung zum Nachweis reduzierender Stoffe beinhaltet ein von den zwei Tartratliganden quadratisch-planar chelatisiertes Kupferkation.<sup>[30]</sup>

## 1 Einleitung

Auch mit Kohlenhydraten sind viele kristalline Kupferverbindungen bekannt. So existiert zum Beispiel ein Komplex mit Cytidin, bei dem das Metallzentrum an Stickstoff- und Sauerstoffatome des Cytosins bindet.<sup>[31]</sup> Aber auch ein achtkerniger Uridinkomplex, bei dem sowohl die Hydroxyfunktionen des Ribose-Anteils als auch ein Uracil-Stickstoffatom koordinieren, wurde synthetisiert.<sup>[32]</sup> Darüber hinaus ist Kupfer(II) das einzige Metallkation, von dem eine Reihe von kristallinen Komplexen mit Zuckerphosphaten und Nukleotiden existiert. Zu den röntgenographisch aufgeklärten Koordinationsverbindungen gehören Komplexe aus Kupfer und einem Phosphation mit Phenanthrolin, welches in der vorliegenden Arbeit noch einmal isoliert wurde (siehe Kapitel 3.3),<sup>[33]</sup> Adenosin-5'-diphosphat und Terpyridin,<sup>[34]</sup>  $\alpha$ -D-Glucopyranose-1-phosphat und einem 18-Krone-6-Derivat (1,4,7,10,13,16-Hexaazacyclooctadecan),<sup>[35]</sup> Adenosin-5'-monophosphat und Bipyridin,<sup>[36]</sup>  $\alpha$ -D-Glucopyranose-1-phosphat und Bipyridin oder Phenanthrolin,<sup>[37]</sup> sowie Adenosin-5'-triphosphat und Phenanthrolin.<sup>[38]</sup> Allen Komplexen ist gemein, dass die Koordination stets über Phosphat-Gruppen stattfindet und es sich zumeist um Mehrkernverbindungen handelt.

### 1.5 Zielsetzung

Leitmotiv dieser Arbeit soll es sein, das Koordinationsverhalten von Zuckerphosphaten und Nukleotiden näher zu beleuchten. Oberstes Ziel ist eine eingehende Aufklärung des Koordinationsvermögens gegenüber verschiedenen Metallen, um zu einer Vorhersagbarkeit der zu erwartenden Komplexmuster zu kommen.

Aufgrund der Ermangelung von kristallinen Verbindungen von Zuckerphosphaten und Nukleotiden mit dem Metall Rhenium soll aufgeklärt werden, ob Komplexe analog zu den bei *Grimminger* beschriebenen möglich sind. In diesen binden Kohlenhydrate jeweils über benachbarte, *cis*-ständige Hydroxygruppen an ein  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragment mit einem dreizähligen Hilfsligand.<sup>[26]</sup> Die große Kristallisationsneigung solcher Verbindungen lässt auch für Zuckerphosphate und Nukleotide auf röntgenographisch untersuchbare Verbindungen hoffen.

Darüber hinaus soll die gute Untersuchbarkeit von Komplexen mit Palladium(II) mittels NMR-Spektroskopie genutzt werden, um das Verhalten von Zuckerphosphaten gegenüber diesem Zentralteilchen aufzuklären. Dazu sollen verschiedene Stöchiometrien und die Erfahrungen aus vorangegangenen Dissertationen genutzt werden. Bislang ist nicht bekannt, ob die Zuckerphosphate über Hydroxy- oder Phosphatgruppen an das Metall binden. Bisher sind auch noch keine kristallinen Verbindungen mit Palladium(II) bekannt. Möglicherweise kann durch Kristallzucht eine eingehende Beschreibung solcher Komplexe erfolgen.

Ein schon bewährtes Metall zur Zuckerphosphat- und Nukleotid-Kristallisation ist Kupfer(II).

## *1 Einleitung*

Aufbauend auf den vorhandenen Ergebnissen soll versucht werden, auch reduzierende Glycosen zu kristallisieren und bestehende Ergebnisse zu ergänzen. Es besteht außerdem die Hoffnung, dass eine Koordination an Kupfer(II) über Hydroxyfunktionen der Zuckerphosphate und Nukleotide beobachtet werden kann.

## 2 Ergebnisse

In dieser Arbeit werden Komplexe von Zuckerphosphaten und Nukleotiden mit den Zentralmetallen Palladium(II), Rhenium(V) und Kupfer(II) und verschiedenen Hilfsliganden vorgestellt. Die Ergebnisse werden dabei getrennt nach Zentralmetall beschrieben. Zunächst werden alle mittels NMR-Spektroskopie oder Röntgenstrukturanalyse identifizierten Komplexe aus Zuckerphosphaten und dem Pd-en-Fragment behandelt. Im zweiten Abschnitt widmet sich die Dissertation dann sowohl Zuckerphosphat- als auch Nukleotid-Komplexen mit *trans*-Trichlorido-oxidobistriphenylphosphan-rhenium(V) und zusätzlichen Hilfsliganden. Hier wurden alle Erkenntnisse mit Hilfe der NMR-Spektroskopie erzielt. Anschließend werden noch einige kristallin erhaltene Kupfer-Komplexe vorgestellt, welche durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnten. Im abschließenden vierten Kapitel werden außerdem noch ausgewählte Kristallstrukturen von Verbindungen gezeigt, welche als Nebenprodukte isoliert werden konnten und nicht literaturbekannt sind.

Die Zuckerphosphate und teilweise die Nukleotide werden als Salze gekauft und liegen in wässriger Lösung sowie in den (Lösungen der) Produktgemische(n) teilweise oder komplett deprotoniert vor, je nach pH-Wert. In den Abbildungen wurde versucht auf diese Tatsache einzugehen, wobei der tatsächliche Ladungszustand nicht genau bestimmt wurde. Darüber hinaus werden im Text die Namen der Zuckerphosphate vereinfacht verwendet; anstelle von zum Beispiel  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat-Dikaliumsalz steht dort nur  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat, da die Ansätze mit verschiedenen Gegenionen funktionieren.

### 2.1 Koordination deprotonierter Zuckerphosphate an das Ethylendiamin-Palladium(II)-Fragment

Palladium(II)-Reagenzien wurden in den letzten Jahren häufig eingesetzt, um eine Vielzahl verschiedener multifunktionaler Kohlenhydrate auf ihr Komplexierungsverhalten hin zu untersuchen. Dazu zählen zum Beispiel Glycosen oder Zuckeralkohole. Durch die geleisteten Vorarbeiten konnten einige Regeln für das Koordinationsverhalten von Kohlenhydraten gegenüber Palladium(II) abgeleitet werden.<sup>[13, 14, 15]</sup>

Bei der Stoffgruppe der Zuckerphosphate stellt sich die Frage, ob Palladium(II) an

## 2 Ergebnisse

Ring-Hydroxyfunktionen oder an die Phosphatgruppe(n) koordiniert. Zur Komplexbildung wurden vor allem die Reagenzien Dihydroxido-ethylendiamin-palladium(II) („Pd-en“) und (*R,R*)-Diaminocyclohexan-dihydroxido-palladium(II) („Pd-chxn“) als wässrige Lösungen eingesetzt.

Die beiden Palladium-Reagenzien werden als wässrige oder deuteriert-wässrige (für  $^1\text{H}$ -NMR-Experimente) Lösungen synthetisiert und sind bei  $0^\circ\text{C}$  unter Schutzgas meist mehrere Wochen haltbar. Um die Haltbarkeit zu verlängern, empfiehlt es sich aber die Lösungen einzufrieren. Bei Raumtemperatur oder nach zu langer Lagerung im Kühlschrank scheidet sich ein Metallspiegel ab, welcher den Gehalt des Reagenzes verfälscht. In den Abbildungen wurde jeweils Ethylendiamin-dihydroxido-palladium(II) mit seinen Hydroxygruppen gezeichnet. Ergebnisse mit deuteriertem Pd-en sind analog.

Aufgrund des Diamagnetismus der meisten Palladium(II)-Komplexe können die Reaktionsprodukte durch NMR-Spektroskopie untersucht werden. Das Zentralmetallkation wird in den Komplexen quadratisch-planar von den Liganden koordiniert. Eine Kopplung zwischen benachbarten Kohlenstoff- und Phosphor-Atomen erzeugt meist eine Aufspaltung des Kohlenstoff-Signals und erleichtert so die Zuordnung der einzelnen Peaks. Die Kohlenstoffatome, welche direkt an Palladium-koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, erfahren im Komplex eine charakteristische Verschiebung (*coordination induced shift*, CIS), welche zur Strukturaufklärung genutzt werden kann. Meist entstehen Produktgemische, deren Zusammensetzung weiterhin durch DEPT- und 2D-Experimente aufgeklärt werden kann. Bei einigen Umsetzungen treten Überlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf, welche eine eindeutige Zuordnung erschweren.

Zusätzlich zu den NMR-Experimenten wurde versucht, Kristalle zu synthetisieren um die genaue Zusammensetzung, den Deprotonierungsgrad der Phosphatgruppe und die Konformation der entstehenden Komplexe aufzuklären. Dazu wurde zum Beispiel eine Reihenuntersuchung durchgeführt, bei der Umsetzungen von  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat mit Pd-en oder Pd-chxn jeweils im Verhältnis 1:3 mit verschiedensten Fällungsmitteln behandelt wurden. Dazu zählten die Lösemittel Aceton, Isopropanol und n-Hexan ebenso wie etwa 20 verschiedene Kationen. In keinem Fall konnten Produkt-Kristalle erhalten werden. Erst nach Veränderung von Stöchiometrie und pH-Wert gelang es, einen kristallinen Palladium-Zuckerphosphat-Komplex zu erhalten (Kapitel 2.1.3)

Im Anschluss sind die Ergebnisse der Umsetzungen verschiedener Zuckerphosphate mit Pd-en gezeigt, wobei unterschiedliche Stöchiometrien untersucht wurden. Dabei betrug das Verhältnis Zuckerphosphat zu Palladium jeweils 1:1, 1:2 und 1:3. Analoge Versuche wurden auch mit Pd-chxn durchgeführt, mit ähnlichen Ergebnissen. Aufgrund der Ähnlichkeit wird auf diese Umsetzungen hier nicht mehr eingegangen. Zusätzlich wurden auch noch bei ausgewählten

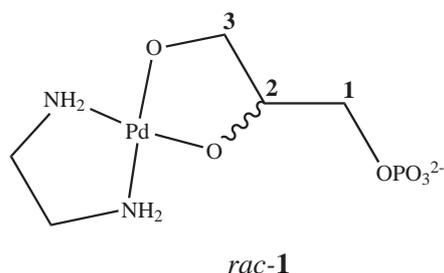
Zuckerphosphaten Umsetzungen abweichender Stöchiometrien ausgeführt, dies wird an entsprechender Stelle erklärt und ausgewertet.

### 2.1.1 Umsetzungen von *rac*-Glycerol-1-phosphat mit Palladium(II)

*rac*-Glycerol-1-phosphat ist ein Phospholipid-Baustein. Die Verbindung soll als einfaches Modell dienen, um die Reaktion eines Stoffes mit sowohl Phosphat- als auch Hydroxy-Funktionen gegenüber Palladium(II) zu untersuchen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Edukts sind aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung die Signale für C1 und C2 aufgespalten. Das Edukt besteht zu gleichen Teilen aus D- und L-Form, die im Spektrum nur einen Signalsatz erzeugen. Die  $\text{pK}_s$ -Werte der Phosphatgruppe liegen bei 1.4 und 6.24<sup>[39]</sup> und somit niedriger als die der Phosphorsäure (2.16 und 7.21).<sup>[40]</sup>

Theoretisch sind in Umsetzungen von Pd-en mit *rac*-Glycerol-1-phosphat mehrere Möglichkeiten der Produktbildung denkbar: entweder über die beiden Hydroxy-Sauerstoffatome zum Chelat-Fünfring, oder aber über die OH-Gruppe an C2 und zusätzlich ein Sauerstoffatom der Phosphatgruppe. Bei der zweiten Variante würde jedoch ein vermutlich eher ungünstiger siebengliedriger Ring entstehen. Tatsächlich beobachtet man bei Umsetzungen mit Pd-en oder Pd-chxn auch nur den ersten Fall. Als Produkt entsteht  $[\text{Pd}(\text{en})(\text{rac-Gro1P2,3H}_2)]^{2-}$  (**1**), wobei der pH-Wert bei etwa 14 liegt.

Trotz der Tatsache, dass nur das genannte Produkte gebildet wird und bei diesem alle Hydroxyfunktionen gebunden sind, ist die Neigung zur Kristallisation nicht ausgeprägt. Es entstehen im Gegenteil Sirupe, lässt man Lösemittel in die Reaktionsgefäße eindiffundieren oder das Wasser abdampfen. An Produkt **1** lässt sich jedoch der CIS ablesen, welchen die an koordinierende Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome erfahren (Tabelle 2.1). Die Signale sind im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum um etwa 9–10 ppm ins Tieffeld verschoben. Dies entspricht einem typischen Wert, wie er sich nun schon in mehreren Arbeiten über Umsetzungen von Palladium(II)



**Abbildung 2.1:** Produkt der Umsetzung von Pd-en mit *rac*-Glycerol-1-phosphat. Es handelt sich um ein racemisches Gemisch aus D- und L-Form.

## 2 Ergebnisse

mit Kohlenhydraten eingestellt hatte.<sup>[15, 13, 14]</sup> Das Signal des von der Koordinationsstelle etwas weiter entfernten Atomes C1 ist nur leicht verschoben. Die korrekte Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von  $^{13}\text{C}$ -,  $^1\text{H}$ -, DEPT-, COSY- und HMQC-NMR-Spektren.

Verändert man das Verhältnis von Pd-en zu *rac*-Glycerol-1-phosphat auf etwa äquimolare Mengen, tauchen neben den Produkt- zusätzlich die Edukt-Signale auf. Um den Einfluss des pH-Wertes näher zu untersuchen, wurde zu Umsetzungen im Verhältnis 1:1 nachträglich noch Salpetersäure zugegeben bis zu einem Wert von etwa 7–8. Dabei sollte eigentlich trotz des Vorhandenseins von ausreichend Palladium(II) nur eine unvollständige Hydroxy-Koordination stattfinden. Diese kann aber nicht beobachtet werden, es ist nur das Edukt in Form verbreiteter Signale sichtbar. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum finden sich außerdem noch zusätzliche, um etwa 7 ppm verschobene Peaks. Dieser Befund ist zunächst nicht vollständig erklärbar; erst mit dem Wissen aus Kapitel 2.1.3 und der zugehörigen Kristallstruktur **27** lässt sich vermuten, dass eine verbrückende Koordination der Phosphatgruppen an das Palladium(II) stattgefunden hat. Es gelang auch, aus mehreren Reaktionsansätzen entsprechende Kristalle zu isolieren. Allerdings war deren Qualität zu schlecht für eine zufriedenstellende Strukturlösung. Eine Koordination über Hydroxygruppen scheint bei dem niedrigen pH-Wert nicht möglich zu sein.

### 2.1.2 Umsetzungen von $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat mit Palladium(II)

Als erster Vertreter der Zuckerphosphate wurde  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat auf seine Koordinationsfähigkeit hin untersucht. Es handelt sich um ein konfigurationsstabiles Kohlenhydrat, welches durch die Phosphatgruppe am anomeren Kohlenstoffatom die Fähigkeit zur  $\alpha/\beta$ -Isomerisierung und zur Bildung von Furanoseformen verloren hat. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Zuckerphosphates finden sich somit nur sechs Signale, von denen C1 und C2 durch eine Kohlenstoff-Phosphor-Kopplung aufgespalten sind. Darüber hinaus handelt es sich auch nicht um eine reduzierende Glycose, was sich wiederum an der Redoxbeständigkeit der Reaktions-

**Tabelle 2.1:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des *rac*-Glycerol-1-phosphat-Anteils in **1** im Vergleich zum Edukt in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>
<i>rac</i> -Gro1P	$\delta$	65.36	71.84	62.91
[Pd(en)( <i>rac</i> -Gro1P2,3H <sub>2</sub> )] <sup>2-</sup> <b>1</b>	$\delta$	65.69	80.52	72.90
	$\Delta\delta$	0.33	<b>8.68</b>	<b>9.99</b>

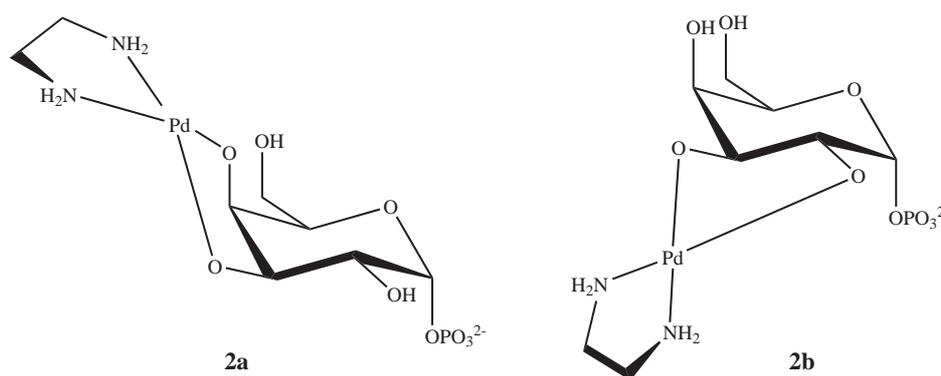
## 2 Ergebnisse

ansätze mit Palladium(II) zeigt. Tatsächlich sind diese sogar bei Raumtemperatur beständig, allerdings bilden sich bei Lagerung ohne Luftausschluss leicht Palladium(II)-Carbonate, welche auch bereitwillig kristallisieren. Der zweite  $pK_s$ -Wert der Phosphatgruppe liegt bei etwa 5.72 und somit ebenfalls niedriger als der Wert der Phosphorsäure.<sup>[39]</sup>

*Arendt* hat schon das Komplexierungsverhalten des verwandten Moleküls Methyl- $\beta$ -D-Galactopyranosid beschrieben und dabei zwei Produkte gefunden. Bei einem doppelten Überschuss an Pd-chxn bildete sich zu etwa 79 %  $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H}_{-2})]$  und zu etwa 21 %  $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp2,3H}_{-2})]$ .<sup>[14]</sup> Analoge Produkte scheinen auch für  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat möglich.

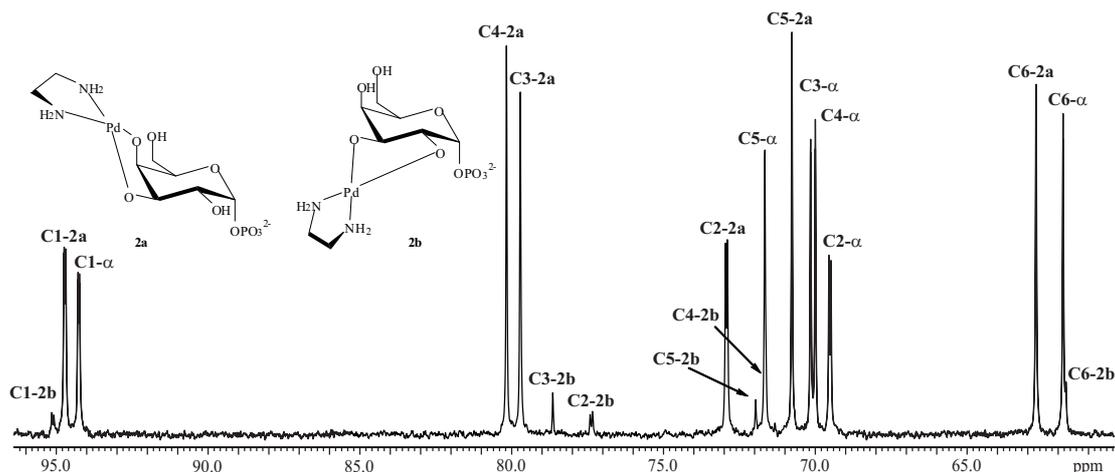
Tatsächlich bildet sich bei Umsetzungen, die Pd-en im molaren Verhältnis 3:1 zum Kohlenhydrat enthalten, zu etwa 90 %  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Galp1P3,4H}_{-2})]^{2-}$  (**2a**). Als zweites Produkt entsteht zu etwa 10 %  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Galp1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**2b**) (siehe Abbildung 2.2). Die Koordinationsstellen lassen sich anhand der charakteristischen Werte für den *coordination induced shift* bestimmen. Diese liegen um 10 ppm für **2a** und um 8 ppm für **2b** (Tabelle 2.2) und somit in der erwarteten Größenordnung für eine Koordination an vicinale Hydroxygruppen. Alle CIS-Werte der vergleichbaren Produkte von *Arendt* liegen ähnlich.<sup>[14]</sup>

Bei den Umsetzungen im Verhältnis 2:1 tauchen zusätzlich zu den beiden Produkten kleine Eduktpeaks auf. Verringert man das Verhältnis Pd-en zu  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat auf nurmehr 1:1, findet man einen hohen Edukt-Anteil von etwa 41.5 % im Spektrum neben etwa 55.5 % an Produkten (siehe auch Abbildung 2.3). Der pH-Wert bleibt aber bei allen Umsetzungen konstant bei 14. Bemerkenswert ist noch, dass sich das Verhältnis der beiden Produkte zueinander nur wenig ändert. Ähnlich wie die Anteile von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Form in wässriger Lösung des Edukts, stellt sich auch hier ein Gleichgewicht der Produkte zueinander ein, bei dem das 3,4-kordinierte Hauptprodukt energieärmer zu sein scheint. Tabelle 2.2 zeigt die gemessenen chemischen Ver-



**Abbildung 2.2:** Produkte der Umsetzung von Pd-en mit  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat.

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.3:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Umsetzung von Pd-en mit  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat im Verhältnis 1:1 (pH 14). Es sind sowohl die beiden Produkte **2a** und **2b** als auch das Edukt („ $\alpha$ “) erkennbar.

schiebungen und charakteristischen CIS-Werte im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.

Zur Identifizierung der Signale wurden sowohl mehrere 1D- als auch 2D-Spektren herangezogen. Durch die Verwendung unterschiedlicher Stöchiometrien treten die Signale der Produkte in unterschiedlichen Intensitäten zueinander auf und lassen sich so leicht zuordnen. Aus 2D-NMR-Experimenten (HMQC und COSY) konnten außerdem einige Kopplungskonstanten des Hauptproduktes ermittelt werden (Tabelle 2.3). Im Vergleich zum Edukt ändern sich die Werte kaum. Die  $^3J_{2,3}$ - und die  $^3J_{1,P}$ -Kopplung erfahren mit jeweils 0.8 Hertz die größte Abweichung. Im Hauptprodukt liegt wohl eine  $^4\text{C}_1$ -Konformation vor. In dieser steht die Phosphatgruppe axial, was stets die bevorzugte Anordnung für Zuckerphosphate zu sein scheint. Für das Nebenprodukt lassen sich kaum Werte angeben, da die Signale meist schwach und zusätzlich überlagert sind.

**Tabelle 2.2:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat-Anteils in **2a** und **2b** im Vergleich zum Edukt in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>
$\alpha$ -D-Galp1P	$\delta$	94.26	69.52	70.15	70.00	71.66	61.84
[Pd(en)( $\alpha$ -D-Galp1P3,4H $_2$ )] $^{2-}$ <b>2a</b>	$\delta$	94.72	72.93	79.71	80.17	70.77	62.72
	$\Delta\delta$	0.46	3.41	<b>9.56</b>	<b>10.17</b>	-0.89	0.88
[Pd(en)( $\alpha$ -D-Galp1P2,3H $_2$ )] $^{2-}$ <b>2b</b>	$\delta$	95.11	77.37	78.64	71.65	71.96	61.82
	$\Delta\delta$	0.85	<b>7.85</b>	<b>8.49</b>	1.65	0.30	-0.02

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.3:** Kopplungskonstanten des  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat-Anteils in  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Galp1P3,4H}_{-2})]^{2-}$  (**2a**) und  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Galp1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**2b**) im Vergleich zum Edukt in  $\text{D}_2\text{O}$ . Alle Werte in ppm.<sup>a</sup>

	${}^3J_{1,P}$	${}^3J_{1,2}$	${}^4J_{2,P}$	${}^3J_{2,3}$	${}^3J_{3,4}$	${}^3J_{4,5}$	${}^3J_{5,6a}$	${}^3J_{5,6b}$
$\alpha\text{-D-Galp1P}$	7.5	3.6	-	10.2	3.3	3.3	2.8	4.7
<b>2a</b>	7.5	3.4	1.6	9.4	3.9	3.3	-	-
<b>2b</b>	6.7	3.4	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> In **2b** sind die meisten Signale zu sehr überlagert.

Der Versuch, die Phosphatgruppe durch Erniedrigung des pH-Werts auf etwa 7–8 von 1:1-Umsetzungen gezielt in die Koordination mit einzubeziehen, gelang bei  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat. In den entsprechenden  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren tauchen Edukt-Signale und kleine Peaks unmittelbar daneben auf. Außerdem befinden sich zusätzlich im  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum neue Signale, die im Vergleich zum Edukt um circa 5–7 ppm verschoben sind. Diese können erst nach Kenntnis von Kapitel 2.1.3 erklärt werden. So sprechen die Spektren dafür, dass es sich um ein über Phosphatgruppen verbrückend koordiniertes Zweikern-Produkt analog Verbindung **27** handelt. Bei zu niedrigem pH-Wert werden die Hydroxygruppen nicht mehr deprotoniert, anstelle dessen koordinieren die Sauerstoffatome der Phosphatgruppe an Palladium(II). Hier gelang aber keine Kristallzucht, es konnten nur sirupartige Substanzen isoliert werden.

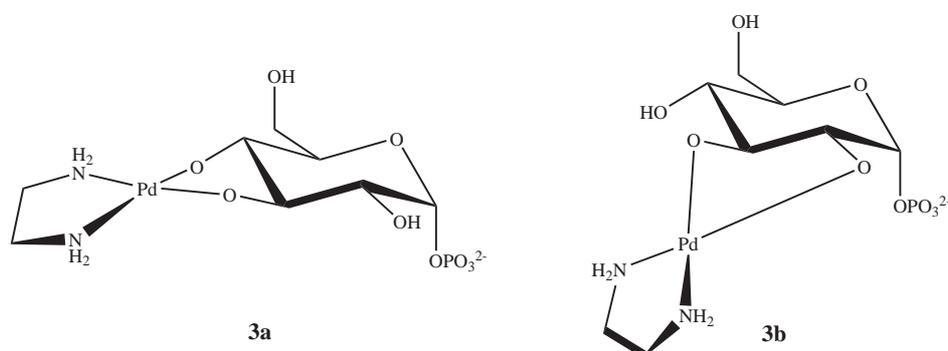
### 2.1.3 Umsetzungen von $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat mit Palladium(II)

Als Derivat der D-Glucose unterscheidet sich das  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat vom vorher behandelten  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat nur durch die Stellung der OH-Gruppe an C4, welche eine äquatoriale Position einnimmt. Es handelt sich bei den beiden Stoffen um Epimere. Beim  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat stehen C3 und C4 somit *trans* zueinander. In Lösung liegt es wiederum als einziges Isomer vor, und die reduzierende Eigenschaft der Stamm-Glycose Glucose ist nicht mehr vorhanden. Das Zuckerphosphat ist in der Pyranoseform fixiert, welche somit das Gerüst für die Komplexierung vorgibt. Im  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind C1 und C2 aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung aufgespalten. Die  $\text{pK}_s$ -Werte der Phosphatgruppe liegen bei etwa 1.10 und 6.51.<sup>[41]</sup>

Wegen der relativen Flexibilität des Sechsrings sind analoge Produkte wie bei  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat möglich. Solange C3 und C4 *trans*-äquatorial zueinander stehen, kommen die daran bindenden Sauerstoffatome für eine Koordination an Palladium(II) infrage (Abbildung 2.4).

## 2 Ergebnisse

Außerdem ist die Beständigkeit der Reaktionslösungen sogar bei Raumtemperatur groß, nicht aber die Kristallisationsneigung.



**Abbildung 2.4:** Produkte der Umsetzung von Pd-en mit  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat.

Setzt man drei Äquivalente Pd-en mit einem Äquivalent  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat um, erhält man die beiden zu erwartenden Produkte. Dabei entsteht  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Glcp1P3,4H}_{-2})]^{2-}$  (**3a**) zu etwa 70 % und  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Glcp1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**3b**) zu etwa 30 %. Ändert man den Palladium-Anteil auf doppelten Überschuss oder gleiche Molmengen, tauchen neben den Produktpeaks zusätzlich die charakteristischen Signale des Edukts auf. Analog dem bei  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat beschriebenen Fall bleibt das Verhältnis der beiden Produkte zueinander aber annähernd konstant. Tabelle 2.4 zeigt die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten des Edukts im Vergleich zu den zwei beschriebenen Koordinationsverbindungen.

**Tabelle 2.4:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat-Anteils in **3a** und **3b** im Vergleich zum Edukt in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\alpha\text{-D-Glcp1P}$	$\delta$	94.03	73.88	72.74	70.49	74.70	61.34
$[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Glcp1P3,4H}_{-2})]^{2-}$ <b>3a</b>	$\delta$	94.15	74.77	82.52	79.89	74.84	61.52
	$\Delta\delta$	0.12	0.89	<b>9.78</b>	<b>9.40</b>	0.14	0.18
$[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Glcp1P2,3H}_{-2})]^{2-}$ <b>3b</b>	$\delta$	94.80	82.21	81.38	72.66	72.48	61.15
	$\Delta\delta$	0.77	<b>8.33</b>	<b>8.64</b>	2.17	-2.22	-0.19

Bei der Zuordnung der Signale kann man sich der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung in C1 und teilweise C2 bedienen. Darüber hinaus wurden DEPT- und 2D-NMR- (COSY und HMQC) Experimente durchgeführt. Die an koordinierende Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome

## 2 Ergebnisse

sind deutlich tieffeldverschoben. Die Werte bewegen sich im für Palladium(II)-Fünfringchelatetypischen Bereich etwa zwischen 8 und 10 ppm. Dabei liegen die CIS-Werte der Koordinationsstellen für **3a** um etwa 9.5 ppm, für **3b** um 8.5 ppm. Im Vergleich zu analogen Umsetzungen mit  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat entsteht das 3,4-koordinierte Produkt zu einem geringeren Anteil. Wahrscheinlich geht das Molekül hier einen Kompromiss ein: der maximale Abstand zwischen Pd-en und Phosphatgruppe soll eingehalten werden, gleichzeitig scheint die *trans*-Ständigkeit von C3 zu C4 nicht optimal zu sein. Auch ein zweifach metalliertes Produkt mit Verknüpfung über 2,3 und 4,6 – wie es von *Arendt*<sup>[14]</sup> mit Methyl- $\beta$ -D-Glucopyranosid nachgewiesen werden konnte – wäre denkbar, wurde aber in keinem Ansatz beobachtet.

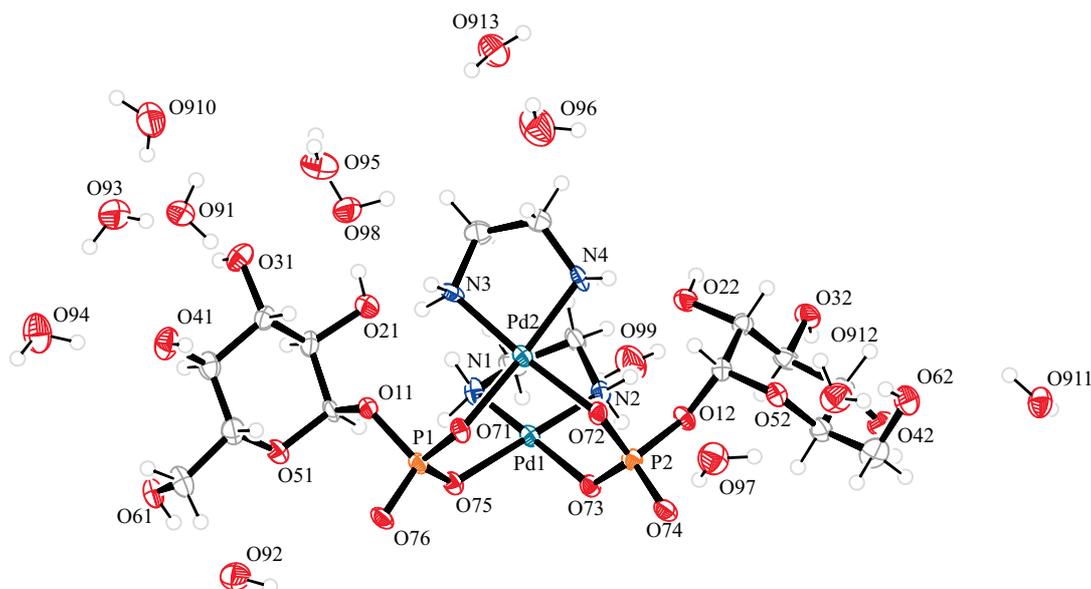
**Tabelle 2.5:** Kopplungskonstanten des  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat-Anteils in  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Glcp1P3,4H}_{-2})]^{2-}$  (**3a**) und  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Glcp1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**3b**) im Vergleich zum Edukt in  $\text{D}_2\text{O}$ . Alle Werte in Hertz.

	${}^3J_{1,P}$	${}^3J_{1,2}$	${}^4J_{2,P}$	${}^3J_{2,3}$	${}^3J_{3,4}$	${}^3J_{4,5}$	${}^3J_{5,6a}$	${}^3J_{5,6b}$	${}^2J_{6a,6b}$
$\alpha\text{-D-Glcp1P}^{[42]}$	7.4	3.5	1.8	9.8	9.7	10.1	2.3	5.3	-12.3
<b>3a</b>	7.7	3.6	1.5	9.8	9.6	9.3	-	7.5	-12.6
<b>3b</b>	7.4	3.3	-	-	-	-	8.4	8.8	-

Betrachtet man die Kopplungskonstanten des Edukts im Vergleich zu den Produkten (Tabelle 2.5), ergibt sich eine relativ große Abweichung für  ${}^3J_{4,5}$  von etwa 0.8 Hertz. Darüber hinaus ändern sich auch die Kopplungen von H5 zu H6a und H6b beträchtlich, und zwar in beiden Produkten. Für das Hauptprodukt lässt sich eine Konformation nahe  ${}^4C_1$  ablesen.

### *Die Kristallstruktur von $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\text{Glcp1P})_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ (27)*

Versuche, die Phosphatgruppe durch Erniedrigung des pH-Werts in den neutralen Bereich hinein gezielt in die Koordination mit einzubeziehen, gelangen mit  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat. Aus einem Ansatz, welcher einen Unterschuss an Pd-en enthielt (etwa 0.5 Äquivalente) und mit Hilfe von Salpetersäure auf einen pH-Wert von etwa 7–7.5 eingestellt wurde, entstand Verbindung **27** in Form gelber Nadeln.



**Abbildung 2.5:** ORTEP-Darstellung von  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\text{Glcp1P})_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$  (**27**).<sup>[43]</sup> Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd1-N2 1.993(4), Pd1-N1 1.994(5), Pd1-O75 2.037(3), Pd1-O73 2.039(4), Pd2-N3 2.005(4), Pd2-N4 2.020(4), Pd2-O72 2.032(4), Pd2-O71 2.052(3), P1-O76 1.501(4), P1-O71 1.515(4), P1-O75 1.523(4), P1-O11 1.622(4), P2-O74 1.490(4), P2-O72 1.518(4), P2-O73 1.526(4), P2-O12 1.622(4); N2-Pd1-N1 83.4(2), N2-Pd1-O75 172.86(19), N1-Pd1-O75 91.73(18), N2-Pd1-O73 94.14(18), N1-Pd1-O73 174.71(19), O75-Pd1-O73 90.30(16), N3-Pd2-N4 83.72(19), N3-Pd2-O72 173.20(19), N4-Pd2-O72 92.07(17), N3-Pd2-O71 93.59(17), N4-Pd2-O71 174.03(19), O72-Pd2-O71 90.09(15); Torsionswinkel [°]: O12-P2-O72-Pd2 83.3(3), O12-P2-O73-Pd1 -68.6(3), O11-P1-O71-Pd2 -66.6(3), O11-P1-O75-Pd1 82.9(3); Faltungsparameter der Chelatfünfringe<sup>[44]</sup>: Pd1-N1-C90-C91-N2:  $Q_2 = 0.431(6)$  Å,  $\phi_2 = 274.0(6)^\circ$ ; Pd2-N3-C92-C93-N4:  $Q_2 = 0.448(6)$  Å,  $\phi_2 = 265.5(6)^\circ$ ; Faltungsparameter der Pyranosen: O51-C11-C21-C31-C41-C51:  $Q = 0.548(6)$  Å,  $\theta = 0.0(6)^\circ$ ,  $\phi = 83(68)^\circ$ ; O52-C12-C22-C32-C42-C52:  $Q = 0.561(6)$  Å,  $\theta = 2.9(6)^\circ$ ,  $\phi = 131(12)^\circ$ .

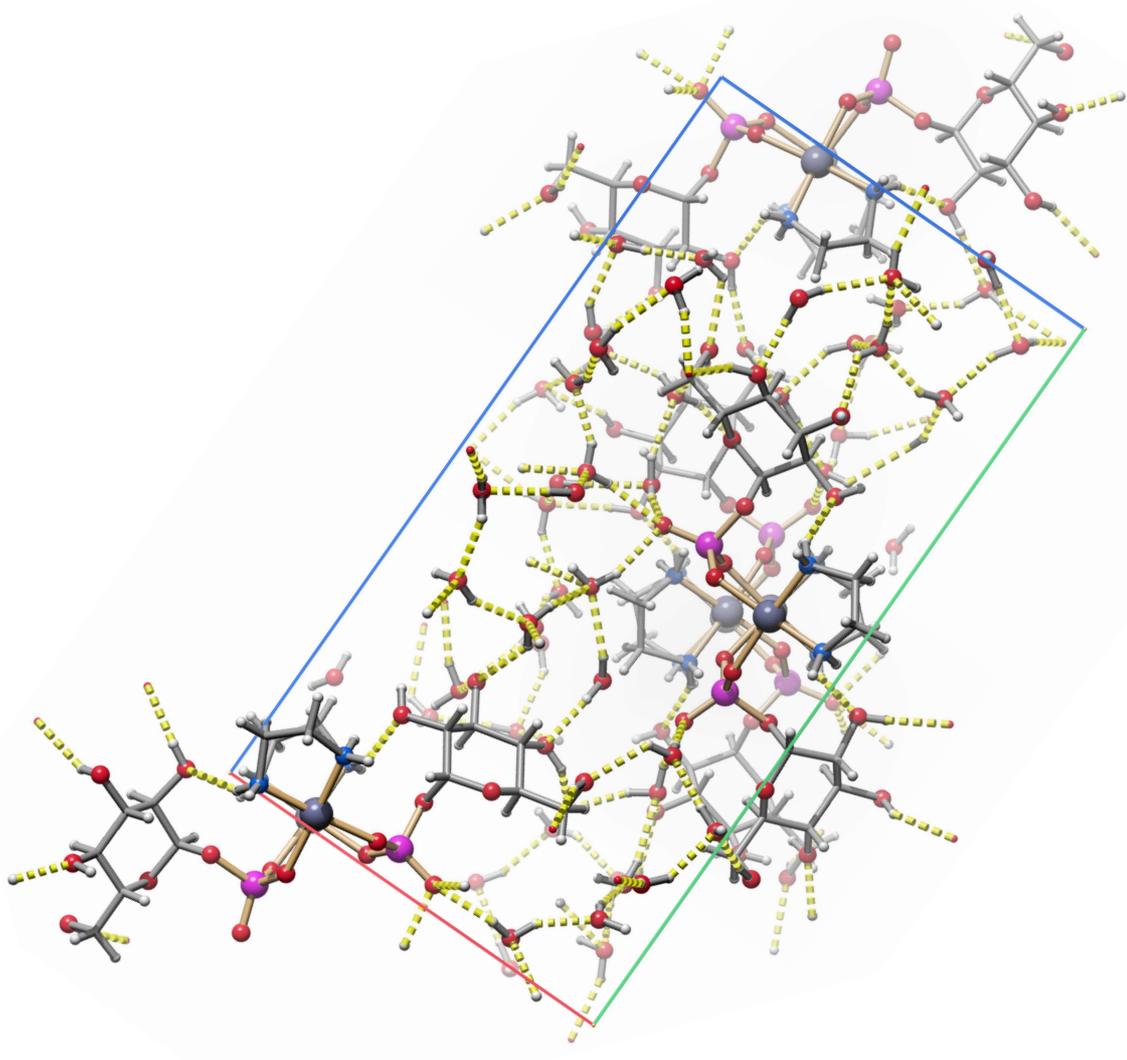
Nach einigen Wochen bildeten sich Kristalle in einem Reaktionsansatz, in den Aceton als Fällungsmittel eindiffundiert war, und die Struktur von  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\text{Glcp1P})_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$  konnte aufgeklärt werden. Diese erklärt außerdem die in den vorherigen Kapiteln vorgestellten unbekannt Spezies bei angesäuerten 1:1-Umsetzungen mit  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat und *rac*-Glycerol-1-phosphat. Vermutlich haben sich dort in Lösung analoge Verbindungen gebildet. Verbindung **27** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es handelt sich um den ersten kristallographisch charakterisierten Zuckerphosphat-Palladium-Komplex.

Es handelt sich bei Verbindung **27** um ein Dimer aus zwei Molekülen Pd-en und zwei Molekülen Zuckerphosphat, wobei die Metallkationen jeweils über beide Phosphatgruppen miteinander

## 2 Ergebnisse

verbunden sind. Alle Hydroxygruppen am Pyranose-Ring sind bei dem vorliegenden, annähernd neutralen pH-Wert protoniert und unkoordiniert. Beide Ethylendiamin-Ringe liegen in der *Twist*-Konformation, die Pyranose-Ringe in der *Sessel*-Konformation vor.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich außer dem Komplexmolekül auch noch 13 Wassermoleküle, welche ein ausgeprägtes dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem ausbilden (Abbildung 2.6). Die Winkel und Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.6 angegeben. Dabei sind alle Sauerstoff- und Stickstoffatome beteiligt, sowohl der Liganden, als auch der Wassermoleküle. Betrachtet man den Zellinhalt entlang der Achse a, erkennt man dass die Komplexmoleküle so übereinander gestapelt sind, dass die en-Ringe jeder zweiten Einheit übereinander zu liegen kommen. Den Kontakt der Komplexmoleküle untereinander stellen die Wasserstoffbrückenbindungen mit Hilfe der Wassermoleküle her. Diese Anordnung führt dazu, dass bei Blickrichtung entlang einer der beiden anderen Raumrichtungen (entlang der Achse b oder c) die Moleküle wie an einer unendlichen Schnur aufgereiht erscheinen. Dabei wird die Verbindung im leichten Zick-Zack-Kurs von den Palladium-, Phosphor- und Sauerstoffatomen übernommen.



**Abbildung 2.6:** SCHAKAL-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in 27. Blickrichtung ist entlang der Achse a (rot; b, grün: c), auf eine Beschriftung der Atome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Zur Nummerierung der Atome siehe Abbildung 2.5, Längen und Winkel siehe Tabelle 2.6.

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.6:** Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen in **27**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.5. D: Donor, A: Akzeptor.

<b>D</b>	<b>H</b>	<b>A</b>	<b>D...A</b>	<b>D-H</b>	<b>H...A</b>	<b>D-H...A</b>
O21	H821	O98	0.84	2.01	2.803(6)	157.9
O31	H831	O91	0.84	2.14	2.889(7)	147.9
O61	H861	O92	0.84	1.89	2.718(7)	167.3
O62	H862	O912	0.84	1.95	2.752(7)	158.2
O93	H963	O94	0.86(2)	2.19(4)	3.006(7)	157(8)
O94	H941	O41	0.861(16)	1.86(2)	2.697(6)	164(6)
O96	H962	O913	0.862(17)	1.99(3)	2.821(8)	161(7)
O97	H972	O74	0.860(17)	1.94(2)	2.792(7)	169(8)
O910	H904	O93	0.858(17)	1.96(3)	2.780(8)	159(7)
O911	H913	O62	0.852(17)	2.22(6)	2.786(6)	124(6)
N1	H712	O21	0.92	2.28	3.151(7)	158.6
N2	H721	O22	0.92	2.13	2.969(6)	150.9
N2	H721	O12	0.92	2.37	3.089(6)	134.9
N3	H731	O21	0.92	2.25	3.089(7)	151.8
N3	H731	O11	0.92	2.38	3.107(6)	136.0
N4	H742	O22	0.92	2.34	3.216(6)	159.2
O22	H822	O61 <sup>i</sup>	0.84	1.94	2.768(5)	166.6
O32	H832	O94 <sup>i</sup>	0.84	1.95	2.767(7)	163.2
O96	H961	O92 <sup>i</sup>	0.861(16)	2.00(5)	2.772(7)	149(8)
O41	H841	O42 <sup>ii</sup>	0.84	1.98	2.648(6)	135.7
O912	H924	O51 <sup>ii</sup>	0.864(16)	2.22(3)	3.046(6)	159(7)
O912	H924	O61 <sup>ii</sup>	0.864(16)	2.52(6)	3.106(7)	126(5)
O912	H924	O92 <sup>ii</sup>	0.864(16)	2.62(6)	3.135(7)	120(6)
N3	H732	O73 <sup>ii</sup>	0.92	2.13	2.906(6)	147
N4	H741	O75 <sup>ii</sup>	0.92	2.35	3.010(6)	128.6
O42	H842	O41 <sup>iii</sup>	0.84	2.07	2.648(6)	125.5
O92	H944	O52 <sup>iii</sup>	0.854(17)	2.27(5)	2.938(6)	135(6)
N1	H711	O97 <sup>iii</sup>	0.92	2.40	3.130(7)	136.0
N1	H711	O72 <sup>iii</sup>	0.92	2.40	3.008(6)	123.2

Fortsetzung nächste Seite.

## 2 Ergebnisse

Fortsetzung Tabelle 2.6.

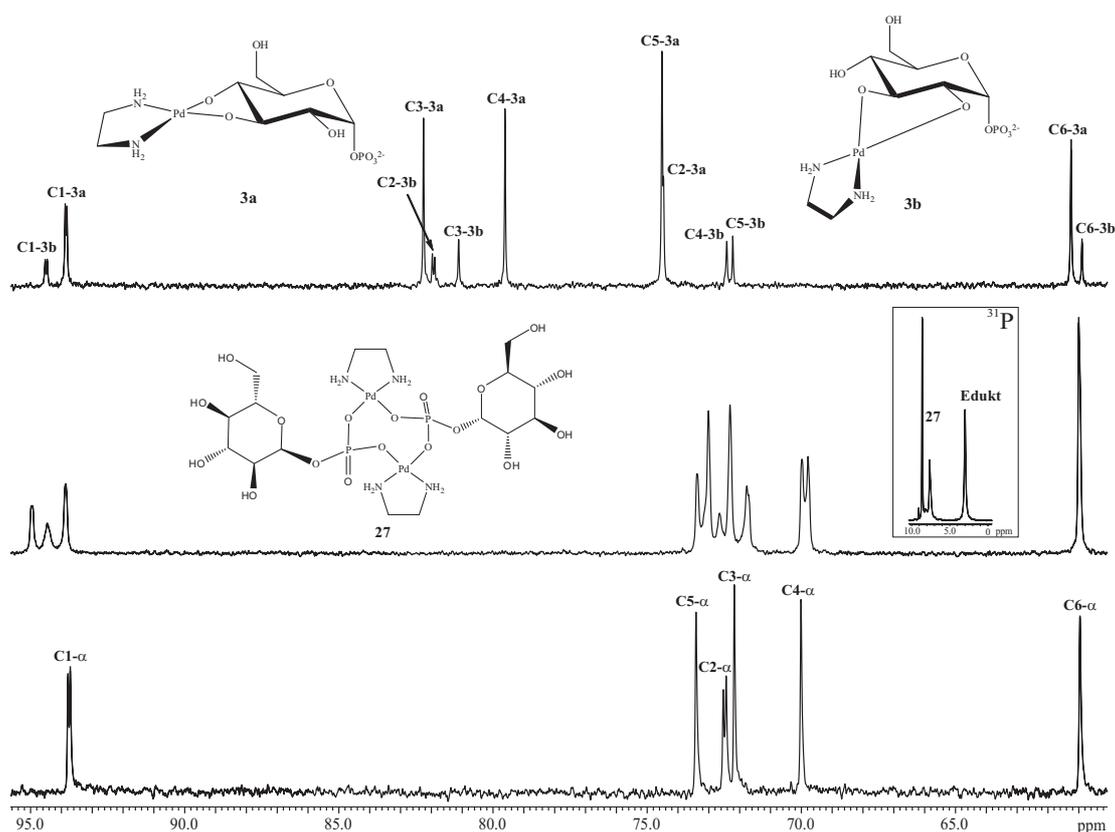
<b>D</b>	<b>H</b>	<b>A</b>	<b>D···A</b>	<b>D-H</b>	<b>H···A</b>	<b>D-H···A</b>
N2	H722	O71 <sup>iii</sup>	0.92	2.09	2.901(6)	146.9
O94	H942	O76 <sup>iv</sup>	0.868(16)	1.95(4)	2.748(6)	153(7)
O95	H951	O97 <sup>v</sup>	0.858(17)	1.96(2)	2.809(7)	174(6)
O98	H981	O74 <sup>v</sup>	0.861(16)	2.08(4)	2.854(6)	148(7)
O91	H953	O74 <sup>v</sup>	0.860(17)	2.01(3)	2.842(5)	161(6)
O95	H952	O98 <sup>vi</sup>	0.857(17)	1.93(3)	2.761(7)	164(7)
O913	H934	O91 <sup>vi</sup>	0.863(17)	1.95(3)	2.770(7)	158(6)
O98	H982	O910 <sup>vii</sup>	0.857(16)	1.90(3)	2.692(7)	153(6)
O99	H991	O91 <sup>vii</sup>	0.858(17)	2.17(5)	2.925(7)	148(8)
O99	H992	O42 <sup>viii</sup>	0.858(17)	1.87(5)	2.617(6)	145(7)
O911	H914	O76 <sup>ix</sup>	0.857(17)	1.961(18)	2.817(6)	177(6)
O912	H923	O913 <sup>x</sup>	0.866(17)	1.96(4)	2.739(7)	150(6)
O913	H933	O32 <sup>xi</sup>	0.866(17)	2.12(5)	2.794(6)	134(6)
N4	H741	O911 <sup>xi</sup>	0.92	2.41	3.121(7)	133.9
O92	H943	O911 <sup>xii</sup>	0.860(17)	1.845(18)	2.703(7)	175(7)

Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $-x + \frac{5}{2}, -y + 2, z + \frac{1}{2}$ ; <sup>ii</sup>  $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, -z + 2$ ; <sup>iii</sup>  $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, -z + 2$ ;  
<sup>iv</sup>  $-x + 2, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$ ; <sup>v</sup>  $x, y + 1, z$ ; <sup>vi</sup>  $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{5}{2}, -z + 2$ ; <sup>vii</sup>  $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{5}{2}, -z + 2$ ;  
<sup>viii</sup>  $-x + 3, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{5}{2}$ ; <sup>ix</sup>  $-x + \frac{5}{2}, -y + 1, z + \frac{1}{2}$ ; <sup>x</sup>  $x, y - 1, z$ ; <sup>xi</sup>  $-x + 2, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{5}{2}$ ;  
<sup>xii</sup>  $-x + \frac{5}{2}, -y + 1, z - \frac{1}{2}$ .

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des vorliegenden Ansatzes konnten keine der ursprünglich erwarteten Signale eines über C2 und einen Phosphat-Sauerstoff koordinierenden Produkts zugeordnet werden. Es tauchen lediglich direkt neben den Edukt-Peaks jeweils zwei weitere, kleinere Signale auf, die nach dem Vorliegen der Kristallstruktur verständlich sind (Abbildung 2.7). Das Signal für den en-Liganden ist ebenfalls leicht aufgespalten, wobei die Signale nur etwa 1 ppm auseinander liegen. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum tauchen aber genau wie bei  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat und *rac*-Glycerol-1-phosphat neue Signale auf, die im Vergleich zum Edukt um etwa 5.5 bis 7 ppm verschoben sind. Insgesamt treten vier neue Signale auf, wobei zwei sehr schwach ausgeprägt sind. Vermutlich handelt es sich um ein zweites, nicht auskristallisiertes Produkt, bei dem eines der zwei Zuckerphosphat-Moleküle um 180° gedreht verknüpft ist. Ein Kontrollexperiment brachte Gewissheit über die jeweiligen Lösungsgleichgewichte der Produkte bei verschiedenen Stöchiometrien und pH-Werten. Ein Ansatz im Verhältnis 1:1, dem zusätzlich HNO<sub>3</sub> bis zu

## 2 Ergebnisse

einem pH-Wert von etwa 7 zugegeben wurde, enthielt als Produkt Verbindung **27**, diesmal in größerer Menge als bei dem Kristallansatz, und dazu überschüssiges Edukt. Ein 1:1-Ansatz, bei dem der pH-Wert nur bis auf etwa 9 gesenkt worden war, enthielt Edukt, die beiden bei den 3:1-Ansätzen beobachteten Produkte **3a** und **3b** sowie ganz geringe Mengen von **27** (sichtbar vor allem im Phosphor-NMR-Spektrum). Äquimolare Ansätze ohne Zugabe von Säure enthalten hingegen Edukt sowie die beiden Produkte **3a** und **3b**.



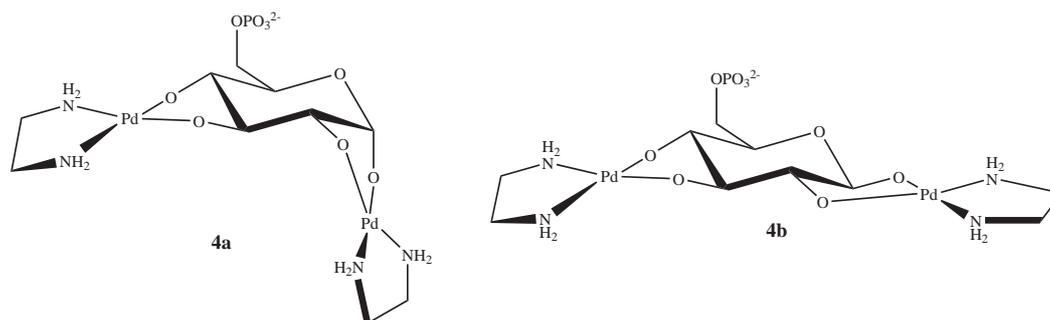
**Abbildung 2.7:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zweier Umsetzungen von Pd-enzymen mit  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat im Verhältnis 3:1 (oben, pH 14) und 1:1 unter Zugabe von HNO<sub>3</sub> (Mitte, pH 7) im Vergleich zum Edukt (unten, pH 8) in D<sub>2</sub>O. Zusätzlich ist das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum dargestellt, welches die chemische Verschiebung der Phosphoratome in **27** zeigt.

### 2.1.4 Umsetzungen von D-Glucose-6-phosphat mit Palladium(II)

Ein weiteres Derivat der Glucose ist das D-Glucose-6-phosphat. Es unterscheidet sich vom vorher beschriebenen  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat nur durch die Position der Phosphatgruppe. Dies bedeutet aber für die Reaktivität und mögliche Komplexverbindungen einen großen Unterschied. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Molekülen ist die reduzierende Wirkung beim D-Glucose-6-phosphat noch vorhanden und aufgrund der schnelleren Ringöffnung sogar stärker

## 2 Ergebnisse

ausgeprägt als bei der reinen Glucose. Auch kann das Molekül noch Furanoseformen bilden, liegt in wässriger Lösung aber als Gemisch aus hauptsächlich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pyranose im Verhältnis von etwa 36 % zu 63 % vor. Die Furanose-Formen sind zu so geringem Anteil vorhanden, dass sie im NMR-Spektrum unter normalen Bedingungen nicht nachweisbar sind. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für C5 und C6 eine charakteristische Aufspaltung aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung. Die  $\text{pK}_s$ -Werte der Phosphatgruppe liegen bei etwa 1.0 und 6.01.<sup>[8]</sup>

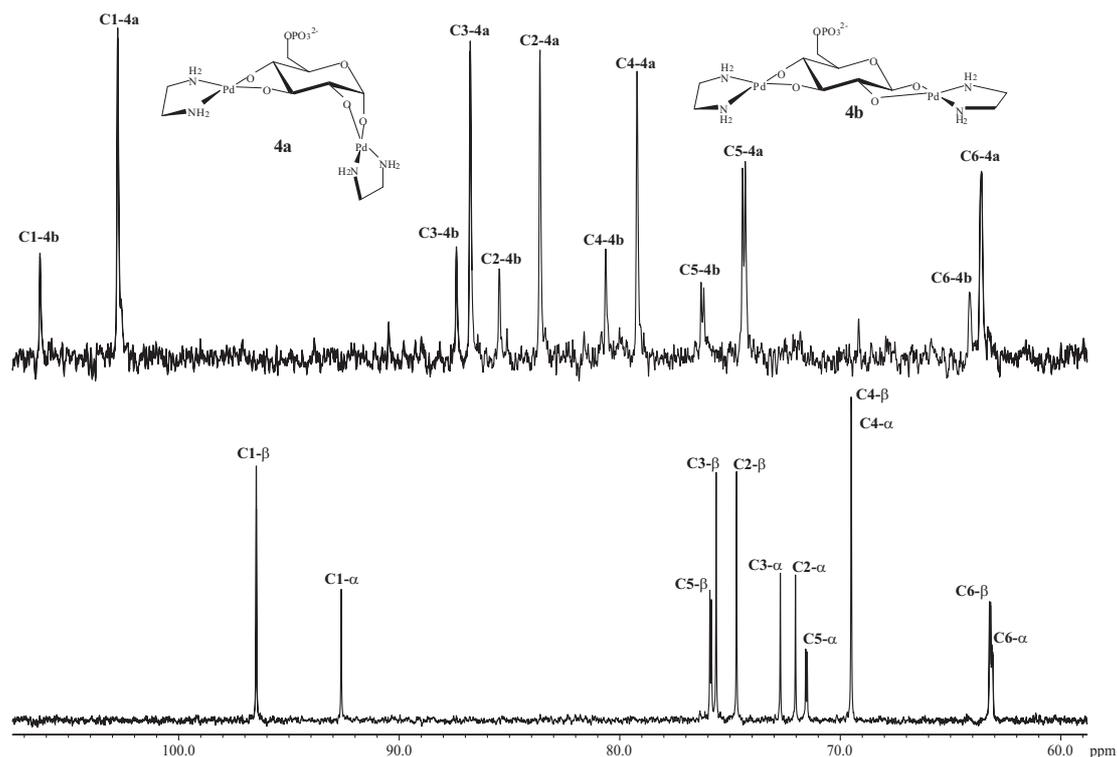


**Abbildung 2.8:** Produkte der Umsetzung von Pd-en mit D-Glucose-6-phosphat.

Aus Umsetzungen mit Pd-en im Verhältnis 3:1 können im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei dimetallierte Spezies identifiziert werden. Als Hauptprodukt entsteht zu etwa 75 %  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\alpha\text{-D-Glcp6P1,2;3,4H-4})]^{2-}$  (**4a**), als Nebenspezies  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\beta\text{-D-Glcp6P1,2;3,4H-4})]^{2-}$  (**4b**) zu etwa 25 %. Wie erwartet ist die *cis*-Ständigkeit im  $\alpha$ -Edukt günstiger für die Koordination an O1 und O2 und somit auch maßgebend für das bevorzugte Produkt. Trotzdem kann sich auch die ungünstigere Form ausbilden.

Alle Reaktionsansätze sind sehr unbeständig und zersetzen sich schon nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur. Sie müssen daher schnell vermessen werden und es findet keine Kristallisation statt. Tabelle 2.7 zeigt die bei den 3:1-Ansätzen gefundenen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Darüber hinaus lassen sich die gefundenen Produkte mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren belegen. Die CIS-Werte der beteiligten Kohlenstoffatome liegen im Bereich von etwa 9 bis 14 ppm. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind viele Signale überlagert und somit lassen sich nur wenige Kopplungskonstanten ablesen (Experimenteller Teil, Kapitel 5.5.4). Aus den Werten kann aber grob die Konformation des Hauptprodukts **4a** bestimmt werden, welche nahe  $^4\text{C}_1$  liegen sollte.

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.9:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Umsetzung von Pd-en mit D-Glucose-6-phosphat im Verhältnis 3:1 (oben, pH 7) im Vergleich zum Edukt (unten) in  $\text{D}_2\text{O}$ .

**Tabelle 2.7:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des D-Glucose-6-phosphat-Anteils in **4a** und **4b** im Vergleich zum Edukt in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.<sup>a</sup>

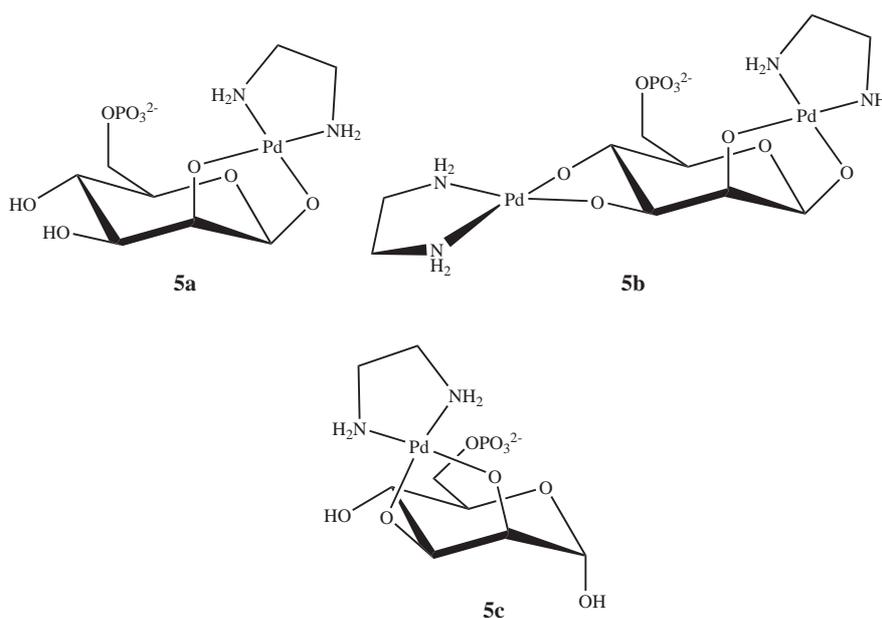
		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>
$\alpha$ -D-Glcp6P	$\delta$	92.63	72.03	72.72	69.51	71.54	63.11
$\beta$ -D-Glcp6P	$\delta$	96.48	74.70	75.63	69.51	75.88	63.21
$[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\alpha\text{-D-Glcp6P1,2;3,4H}_{-4})]^{2-}$ <b>4a</b>	$\delta$	102.44	83.30	86.43	78.88	74.04	63.28
	$\Delta\delta$	<b>9.81</b>	<b>11.27</b>	<b>13.71</b>	<b>9.37</b>	2.50	0.17
$[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\beta\text{-D-Glcp6P1,2;3,4H}_{-4})]^{2-}$ <b>4b</b>	$\delta$	105.96	85.15	87.06	80.30	75.93	63.80
	$\Delta\delta$	<b>9.48</b>	<b>10.45</b>	<b>11.43</b>	<b>10.79</b>	0.05	0.59

<sup>a</sup> Eduktsignale aus Referenz<sup>[45]</sup>

### 2.1.5 Umsetzungen von D-Mannose-6-phosphat mit Palladium(II)

Bei D-Mannose-6-phosphat handelt es sich um ein zum vorangegangenen Glucose-Derivat fast identisches Molekül. Lediglich die Konformation am Kohlenstoffatom C2 unterscheidet es von D-Glucose-6-phosphat und macht die beiden Moleküle zu Epimeren. Durch die Phosphatgruppe wird zwar eine Furanosebildung nicht verhindert, im Edukt-NMR-Spektrum ist jedoch lediglich ein Gemisch aus etwa 71 %  $\alpha$ -Pyranose und 29 %  $\beta$ -Pyranose-Form nachweisbar. Eine Peak-aufspaltung aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung tritt für die Kohlenstoffatome C5 und C6 auf. Der zweite  $pK_s$ -Wert der Phosphatgruppe liegt bei 6.05.<sup>[46]</sup>

Setzt man D-Mannose-6-phosphat unter Eiskühlung mit Pd-en um, erhält man je nach gewählter Stöchiometrie sehr unterschiedliche NMR-Spektren. Dabei reagieren die sich einstellenden Produktgleichgewichte sehr sensibel auf Veränderungen des Verhältnisses Pd-en zu Zuckerphosphat und damit auch auf den pH-Wert. Bei 3:1-Umsetzungen entstehen drei Produkte. Als Hauptbestandteil treten  $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manp6P1,2H}_{-2})]^{2-}$  (**5a**) und der dimetallierte Komplex  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\beta\text{-D-Manp6P1,2;3,4H}_{-4})]^{2-}$  (**5b**) auf. Daneben kann noch  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Manp6P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**5c**) identifiziert werden. Das Verhältnis der Produkte zueinander beträgt etwa 37%:31%:31%.

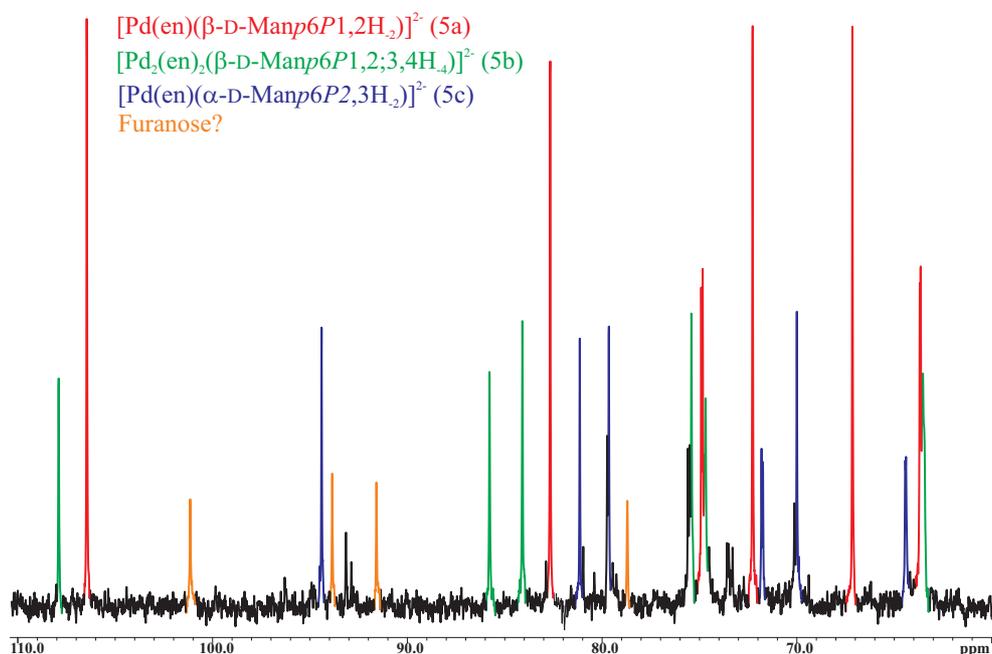


**Abbildung 2.10:** Produkte der Umsetzung von Pd-en mit D-Mannose-6-phosphat.

Abbildung 2.10 zeigt alle drei nachweisbaren Produkte. Beweise für das Vorhandensein von Furanoseformen konnten nicht gefunden werden, nicht zuordenbare Signale deuten jedoch auf ihre Anwesenheit hin. Da diese Spezies stets in eher geringen Mengen vorliegen, können aller-

## 2 Ergebnisse

dings auch 2D-Spektren nicht weiterhelfen. In Abbildung 2.11 sind alle relevanten Signale markiert. Zur Zuordnung wurden unter anderem in der Literatur beschriebene Signale von Mannose verwendet; auch bei dieser Glycose sind die Furanosen nur zu einem geringen Anteil vorhanden und schwer detektierbar.<sup>[47]</sup>



**Abbildung 2.11:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Umsetzung von Pd-en mit D-Mannose-6-phosphat im Verhältnis 3:1. Rot, grün und blau eingefärbt sind die drei eindeutig nachweisbaren Produkte. Gelb sind einige Signale einer möglichen koordinierenden Furanoseform.

Erniedrigt man das Verhältnis Pd-en zu Zuckerphosphat auf etwa 2:1, wobei sich ein pH-Wert von 10 einstellt, verschwindet das zweifach metallierte Produkt **5b** und es bleibt als Hauptprodukt **5a**. Dazu beobachtet man noch **5c** und auch die Edukte und die vermeintlichen Furanoseformen tauchen wieder auf. Setzt man äquimolare Verhältnisse ein, werden die Eduktpeaks immer stärker und die beiden Produkte **5a** und **5c** gleichen sich in ihren Anteilen einander an. Zur Zuordnung der Produkte wurden neben 1D-NMR auch HMQC- und COSY-Experimente herangezogen. Die Daten der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen aller Produkte sind in Tabelle 2.8 aufgeführt.

Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren können nur wenige Kopplungskonstanten bestimmt werden (Experimenteller Teil, Kapitel 5.5.5), da es Bereiche großer Überlagerungen gibt. Aus den vorhandenen Daten lässt sich jedoch herauslesen, dass die Konformation von **5a** nahe  $^4\text{C}_1$  liegen muss.

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.8:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des D-Mannose-6-phosphat-Anteils in **5a**, **5b** und **5c** im Vergleich zum Edukt in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Sauerstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>
$\alpha\text{-D-Manp6P}$	$\delta$	94.39	70.83	69.99	66.50	72.10	63.03
$\beta\text{-D-Manp6P}$	$\delta$	94.01	71.36	72.72	66.24	75.71	63.07
$[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manp6P1,2H}_{-2})]^{2-}$ <b>5a</b>	$\delta$	106.46	82.66	72.27	67.15	74.88	63.67
	$\Delta\delta$	<b>12.45</b>	<b>11.30</b>	-0.45	0.91	-0.83	0.60
$[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\beta\text{-D-Manp6P1,2;3,4H}_{-4})]^{2-}$ <b>5b</b>	$\delta$	107.90	85.78	84.09	75.42	74.72	63.56
	$\Delta\delta$	<b>13.89</b>	<b>14.42</b>	<b>11.37</b>	<b>9.18</b>	-0.99	0.49
$[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Manp6P2,3H}_{-2})]^{2-}$ <b>5c</b>	$\delta$	94.40	81.15	79.65	70.00	71.78	64.40
	$\Delta\delta$	0.01	<b>10.32</b>	<b>9.66</b>	3.50	-0.32	1.37

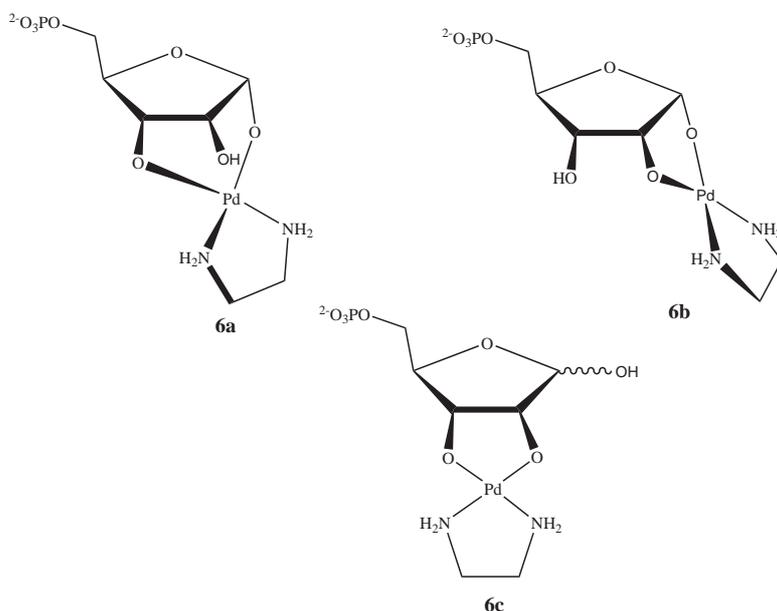
### 2.1.6 Umsetzungen von D-Ribose-5-phosphat mit Palladium(II)

Bei D-Ribose-5-phosphat handelt es sich um ein wichtiges Biomolekül. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Hexosen ist D-Ribose-5-phosphat ein Pentosephosphat, welches ausschließlich in den beiden Furanoseformen vorliegen kann. In wässriger Lösung stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen etwa 34 %  $\alpha$ -Furanose und 64 %  $\beta$ -Furanose.<sup>[48]</sup> Eine Aufspaltung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für die Kohlenstoffatome C4 und C5 aufgrund einer Kopplung mit dem Phosphor. Der zweite  $\text{pK}_s$ -Wert der Phosphatgruppe liegt bei 6.17.<sup>[46]</sup>

Setzt man Pd-en und D-Ribose-5-phosphat im Verhältnis 3:1 um, lassen sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Produkte erkennen. Dabei handelt es sich um  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Ribf5P1,3H}_{-2})]^{2-}$  (**6a**) und  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Ribf5P1,2H}_{-2})]^{2-}$  (**6b**). Zusätzlich tauchen aber noch zwei weitere Spezies auf. Bei der einen Verbindung sind alle Signale gut erkennbar, bis auf C1 und C2, welche sehr stark verbreitert erscheinen. Der Komplex kann als  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha/\beta\text{-D-Ribf5P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**6c**) identifiziert werden und liegt zu etwa 40 % vor, ebenso wie **6a**. Allerdings ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wegen vieler Überlagerungen schlecht integrierbar und somit sollten die Prozentangaben nur als Richtwerte verstanden werden. Was jedoch deutlich wird ist die Tatsache, dass durch die Signalverbreiterung im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die tatsächlich vorhandene Menge an **6c** verschleiert und ein niedrigerer Wert vorgetäuscht wird. Gerade C1 und C2 der Furanose-5-Phosphate können normalerweise verwendet werden, um ungefähre Mengenverhältnisse von Komplexen zueinander abzuschätzen. Die drei Koordinationsverbindungen **6a**, **6b**

## 2 Ergebnisse

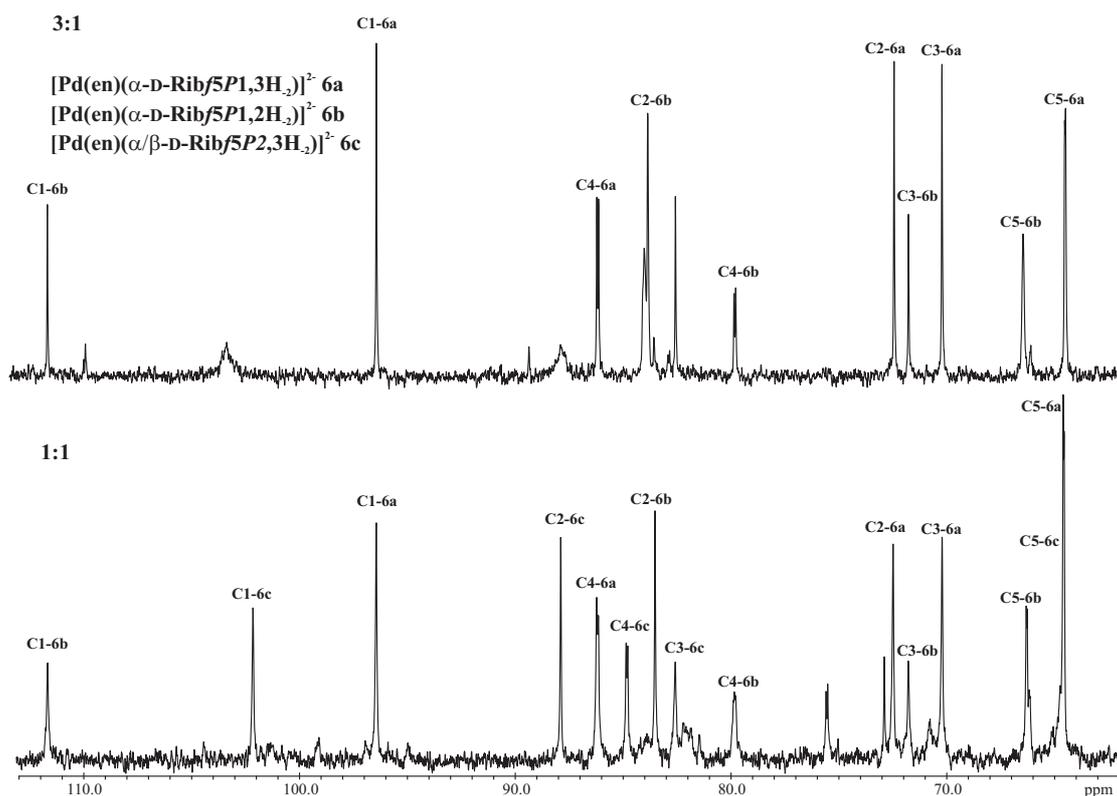
und **6c** sind in Abbildung 2.12 zu sehen.



**Abbildung 2.12:** Produkte der Umsetzung von Pd-en mit D-Ribose-5-phosphat.

Die 3:1-Umsetzung enthält noch eine weitere Spezies, welche nicht identifiziert werden konnte. Verschoben sind die Signale der Kohlenstoffatome C1 (circa 15 ppm zum  $\alpha$ -Edukt), C2 (circa 20 ppm zum  $\alpha$ -Edukt) und C3 (circa 13 ppm zum  $\alpha$ -Edukt). Dies würde für eine gleichzeitige Koordination aller drei Kohlenstoffe sprechen. Belegen lässt sich dies aber nicht, zumal die Konzentration dieser Spezies im Vergleich zu den anderen Produkten gering ausfällt. Jedoch konnte das Koordinationsmuster der Verbindung **6c** durch eine Angleichung des Verhältnisses der Reagenzien auf äquimolare Mengen gesichert werden. Durch die resultierende Absenkung des pH-Werts auf etwa 12 wird die  $\alpha$ - $\beta$ -Anomerisierung stark verlangsamt, wodurch das Molekül in einer Vorzugskonformation bleibt. Dadurch wird auch die Signalverbreiterung aufgehoben und C1 und C2 erscheinen wie gewohnt als scharfe Peaks im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 2.13). Aus der Kopplungskonstante von H1 kann nun das Vorliegen der  $\beta$ -Furanose abgelesen werden. Es handelt sich bei der  $^3J_{1,2}$ -Kopplung um ein Singulett, welches nur mit dieser Konfiguration vereinbar ist. Die anderen Signale dieser Verbindung im  $^1\text{H}$ -Spektrum sind überlagert oder zu schwach, um noch zusätzliche Werte zu bestimmen. Es tritt bei äquimolaren Mengen Zuckerphosphat/Palladium(II) die Verbindung **6a** mit etwa 54 % als Hauptprodukt auf. Daneben sind circa 27 % **6c** und 19 % **6b** enthalten, aber keine Edukte.

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.13:** NMR-Spektren der Umsetzung von Pd-en mit D-Ribose-5-phosphat im Verhältnis 3:1 (oben) und 1:1 (unten). Man erkennt die Spezies  $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Ribf5P2,3H}_2)]^{2-}$  (**6c**) klar bei der äquimolaren Umsetzung.

Die Kopplungskonstanten der beiden anderen Produkte **6a** und **6b** sind – soweit möglich – in Tabelle 2.10 aufgeführt. Aus den Kopplungen lassen sich die ungefähren Konformationen von **6a** und **6b** ablesen. Dabei ergibt sich für **6a** eine Konformation nahe  ${}^2E$ , wie sie auch in den Nucleosiden vorliegen kann, und für **6b** nahe  ${}^2T_3$  oder  ${}^3T_2$ .

Für alle drei Produkte sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in Tabelle 2.9 aufgeführt. Dabei fällt ins Auge, dass bei den beiden über benachbarte *cis*-ständige Sauerstoffatome koordinierenden Produkte die direkt gebundenen Kohlenstoffatome wie gewohnt einen merklichen CIS zwischen 11.6 und 15.2 ppm erfahren. Im Gegensatz dazu tritt bei Verbindung **6a** für die Koordinationsstellen kaum eine Änderung ein, es ist sogar das unmittelbar benachbart liegende Kohlenstoffatom C4 mit einem CIS von etwa 3.4 ppm am stärksten ins Tieffeld verschoben. Dieser Sachverhalt entspricht den Befunden von *Arendt* und *Labisch* zum CIS in Sechsringen.<sup>[14, 13]</sup> Das Vorliegen des angegebenen Produktes lässt sich trotz der geringen Verschiebungen eindeutig über 2D-Spektren und die Kopplungskonstanten beweisen.

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.9:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des D-Ribose-5-phosphat-Anteils in **6a**, **6b** und **6c** im Vergleich zum Edukt in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Sauerstoffatome einen CIS erfahren sollten, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>
$\alpha$ -D-Ribf5P	$\delta$	96.37	70.85	70.37	82.68	64.00
$\beta$ -D-Ribf5P	$\delta$	101.27	75.47	70.85	82.04	64.81
[Pd(en)( $\alpha$ -D-Ribf5P1,3H $_2$ )] $^{2-}$ <b>6a</b>	$\delta$	96.35	72.37	70.11	86.05	64.43
	$\Delta\delta$	<b>-0.02</b>	1.52	<b>-0.26</b>	3.37	0.43
[Pd(en)( $\alpha$ -D-Ribf5P1,2H $_2$ )] $^{2-}$ <b>6b</b>	$\delta$	111.60	83.43	71.65	79.72	66.15
	$\Delta\delta$	<b>15.23</b>	<b>12.58</b>	1.28	-2.96	2.15
[Pd(en)( $\beta$ -D-Ribf5P2,3H $_2$ )] $^{2-}$ <b>6c</b>	$\delta$	102.05	87.76	82.48	84.74	64.64
	$\Delta\delta$	0.78	<b>12.29</b>	<b>11.63</b>	2.70	-0.17

**Tabelle 2.10:** Kopplungskonstanten des D-Ribose-5-phosphat-Anteils in [Pd(en)( $\alpha$ -D-Ribf5P1,3H $_2$ )] $^{2-}$  (**6a**) und [Pd(en)( $\alpha$ -D-Ribf5P1,2H $_2$ )] $^{2-}$  (**6b**) in  $\text{D}_2\text{O}$ . Alle Werte in Hertz.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$
<b>6a</b>	4.4	5.2	5.2	5.0	-
<b>6b</b>	3.2	-	-	5.2	5.0

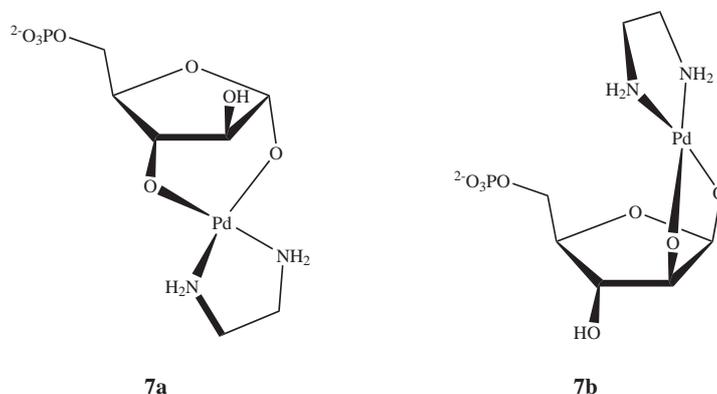
### 2.1.7 Umsetzungen von D-Arabinose-5-phosphat mit Palladium(II)

Betrachtet man NMR-Spektren einer wässrigen Lösung des zu D-Ribose-5-phosphat epimeren Pentosephosphats D-Arabinose-5-phosphat, so findet sich dort ein Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Furanose-Anomer. Dabei liegt die  $\alpha$ -Form mit etwa 58 % leicht im Überschuss vor.<sup>[48]</sup> Die bei der D-Arabinose hauptsächlich vorhandenen Pyranoseformen werden hier durch die Phosphatgruppe verhindert. Die offenkettige Form, welche als Intermediat bei der schnellen Umwandlung der beiden Anomere ineinander auftreten muss, lässt sich – wie auch bei allen anderen Zuckerphosphaten – bei Raumtemperatur nicht beobachten. Eine charakteristische Peakaufspaltung aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung beobachtet man für die Kohlenstoffatome C4 und C5. Der zweite  $\text{pK}_s$ -Wert der Phosphatgruppe liegt bei etwa 6.26.<sup>[39]</sup>

Erwägt man mögliche Koordinationsstellen für Palladium(II), so gibt es unter Berücksichtigung nur *cis*-ständiger Hydroxygruppen ausschließlich zwei Optionen: eine  $\alpha$ -1,3 oder ei-

## 2 Ergebnisse

ne  $\beta$ -1,2-komplexierte Verbindung (Abbildung 2.14). Aus Umsetzungen von D-Arabinose-5-phosphat im Verhältnis 1:3 mit Pd-en erhält man auch ausschließlich diese beiden Produkte. Dabei überwiegt der Sechsring-Chelatkomplex  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Araf5P1,3H}_{-2})]^{2-}$  (**7a**) mit etwa 65.5 % gegenüber  $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Araf5P1,2H}_{-2})]^{2-}$  (**7b**) mit 34.5 %.

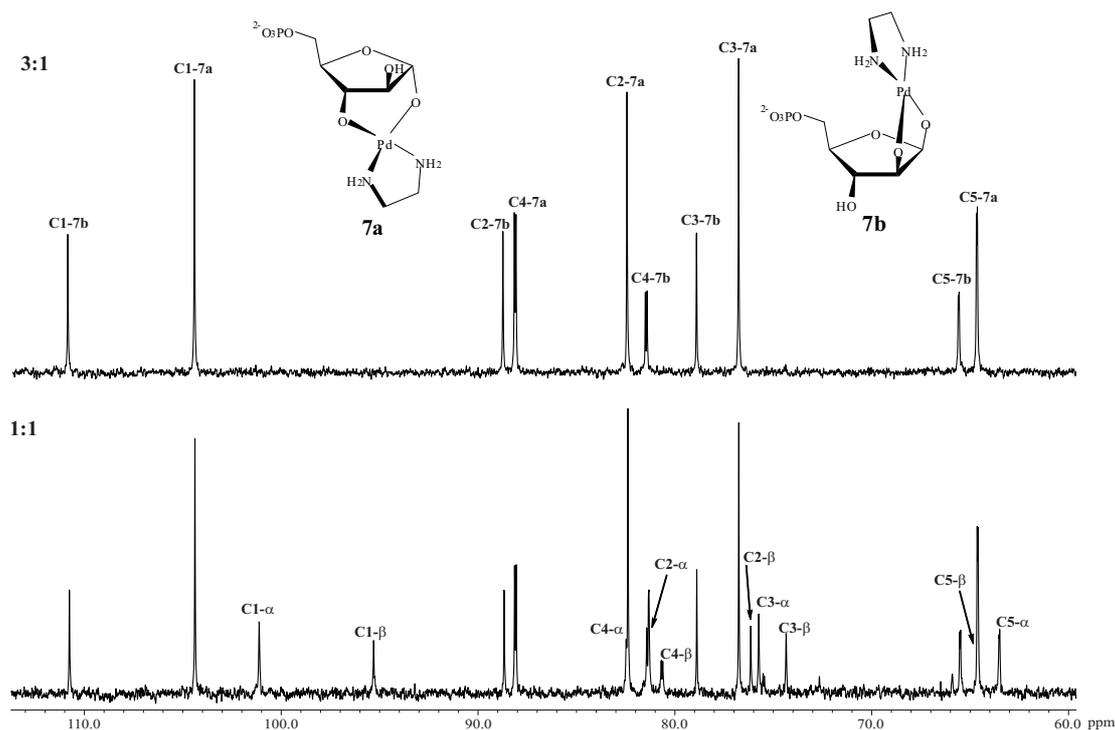


**Abbildung 2.14:** Produkte der Umsetzung von Pd-en mit D-Arabinose-5-phosphat.

Zusätzlich wurden Umsetzungen von Zuckerphosphat mit Pd-en im Verhältnis 1:1 analysiert. Dabei stellte sich heraus, dass die Produkte mit sinkendem Palladiumgehalt zu einem geringeren Teil entstehen und anstelle dessen wieder Eduktsignale im NMR-Spektrum auftauchen. Dabei bleibt das Verhältnis der beiden Produkte zueinander aber annähernd konstant.

Die charakteristischen chemischen Verschiebungen des Edukts im Vergleich zu den Produkten sind in Tabelle 2.11 aufgeführt. Dabei fällt ins Auge, dass bei Produkt **7a** die CIS-Werte der Kohlenstoffatome, welche an koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, sehr niedrig ausfallen. Stärker tieffeldverschoben als C1 und C3 ist das Signal des benachbarten Kohlenstoffatoms C4 mit einem CIS von fast 6 ppm. Trotzdem können die Produkte dank 2D-NMR-Experimenten (HMQC, COSY) eindeutig identifiziert werden. Aus den Kopplungskonstanten (Tabelle 2.12) kann für  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Araf5P1,3H}_{-2})]^{2-}$  (**7a**) eine  ${}^2E$ -Konformation angenommen werden. Das Nebenprodukt  $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Araf5P1,2H}_{-2})]^{2-}$  (**7b**) liegt in  ${}^3E$  oder  ${}^3T_2$ -Konformation vor. Bei diesem Produkt liegen die CIS-Werte auch wieder im üblichen Bereich für eine 1,2-Furanose-Koordination – zwischen etwa 12.5 und 15.5 ppm.

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.15:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zweier Umsetzungen von Pd-en mit D-Arabinose-5-phosphat im Verhältnis 3:1 (oben) bzw. 1:1 (unten).

**Tabelle 2.11:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des D-Arabinose-5-phosphat-Anteils in **7a** und **7b** im Vergleich zum Edukt in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Sauerstoffatome einen CIS erfahren sollten, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>
$\alpha$ -D-Araf5P	$\delta$	101.12	81.43	75.74	82.47	63.52
$\beta$ -D-Araf5P	$\delta$	95.31	76.15	74.35	80.65	64.62
$[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Araf5P1,3H}_{-2})]^{2-}$ <b>7a</b>	$\delta$	104.38	82.39	76.75	88.11	64.62
	$\Delta\delta$	<b>3.26</b>	0.96	<b>1.01</b>	5.64	1.10
$[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Araf5P1,2H}_{-2})]^{2-}$ <b>7b</b>	$\delta$	110.76	88.68	78.89	81.33	65.51
	$\Delta\delta$	<b>15.45</b>	<b>12.53</b>	4.54	0.68	0.89

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.12:** Kopplungskonstanten des D-Arabinose-5-phosphat-Anteils in  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Araf5P1,3H}_{-2})]^{2-}$  (**7a**) und  $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Araf5P1,2H}_{-2})]^{2-}$  (**7b**) in  $\text{D}_2\text{O}$ . Alle Werte in Hertz.

	${}^3J_{1,2}$	${}^3J_{2,3}$	${}^3J_{3,4}$	${}^3J_{4,5}$
<b>7a</b>	<1	<1	<1	5.3
<b>7b</b>	3.3	3.6	4.1	-

### 2.1.8 Umsetzungen von D-Fructose-6-phosphat mit Palladium(II)

Erweitert man das D-Arabinose-5-phosphat an C1 um eine weitere  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe, entsteht D-Fructose-6-phosphat. Dieses liegt in wässriger Lösung als Furanose in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form vor (etwa 16 % und 82 %), Pyranosen sind nicht möglich.<sup>[11]</sup> Das Molekül bietet mehrere Koordinationsstellen, unter anderem auch unter Einbeziehung des Sauerstoffatoms an C1. Die Möglichkeiten zur Komplexbildung mit der Phosphatgruppe sind durch die dadurch entstehenden achteckigen Ringe beschränkt. Im  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet man durch die Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung eine Aufspaltung der Signale C5 und C6. Die  $\text{pK}_s$ -Werte der Phosphatgruppe liegen bei etwa 0.97 und 5.84.<sup>[39]</sup>

Umsetzungen von Pd-en mit D-Fructose-6-phosphat im Verhältnis 3:1 (pH 14) führen zu einem Gemisch aus drei Koordinationsverbindungen (siehe Abbildung 2.16). Dabei liegt als Hauptprodukt der dimetallierte Komplex  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\alpha\text{-D-Fruf6P1,3;2,4H}_{-4})]^{2-}$  (**8a**) vor, und zwar zu etwa 61 %. Als weitere Produkte werden  $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Fruf6P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**8b**, etwa 33 %) und  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Fruf6P2,4H}_{-2})]^{2-}$  (**8c**, circa 6 %) identifiziert.

Erniedrigt man das molare Verhältnis von Palladium(II) zu Zuckerphosphat auf etwa 2:1, verringert sich der Anteil des vorherigen Hauptproduktes **8a** und es liegt nur noch zu etwa 41 % vor. Als das überwiegend vorhandene Isomer wird nun mit 53 % **8b** gebildet, der Anteil **8c** bleibt konstant niedrig bei etwa 6 %. Verwendet man äquimolare Mengen der Reagenzien, entstehen beinahe nur noch die beiden monometallierten Koordinationsverbindungen **8b** (88 %) und **8c** (9 %), das dimetallierte Produkt **8a** taucht nur zu einem sehr geringen Anteil auf (etwa 3 %). Die  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des Eduktes und der Produkte sind in Tabelle 2.13 aufgelistet, in Abbildung 2.17 die zugehörigen Spektren abgebildet.

## 2 Ergebnisse

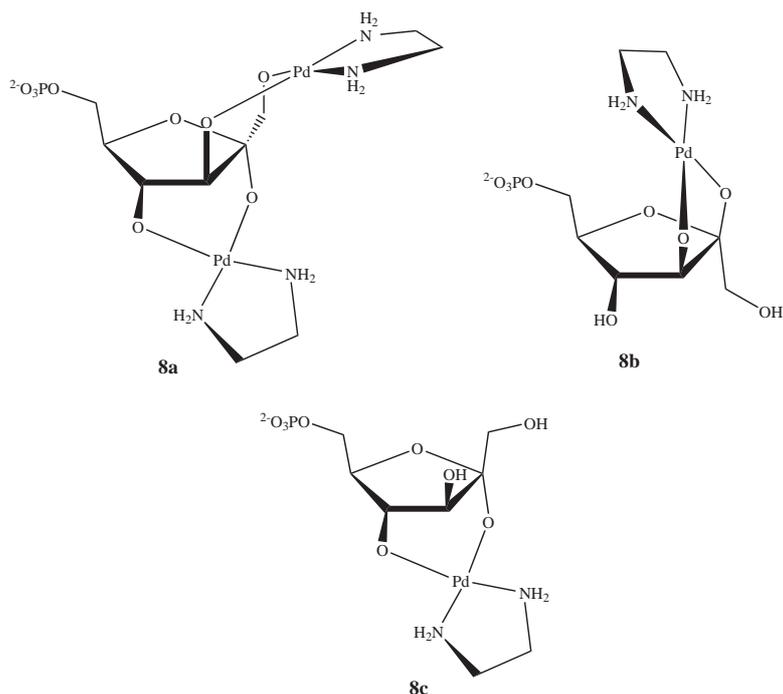


Abbildung 2.16: Produkte der Umsetzung von Pd-en mit D-Fructose-6-phosphat.

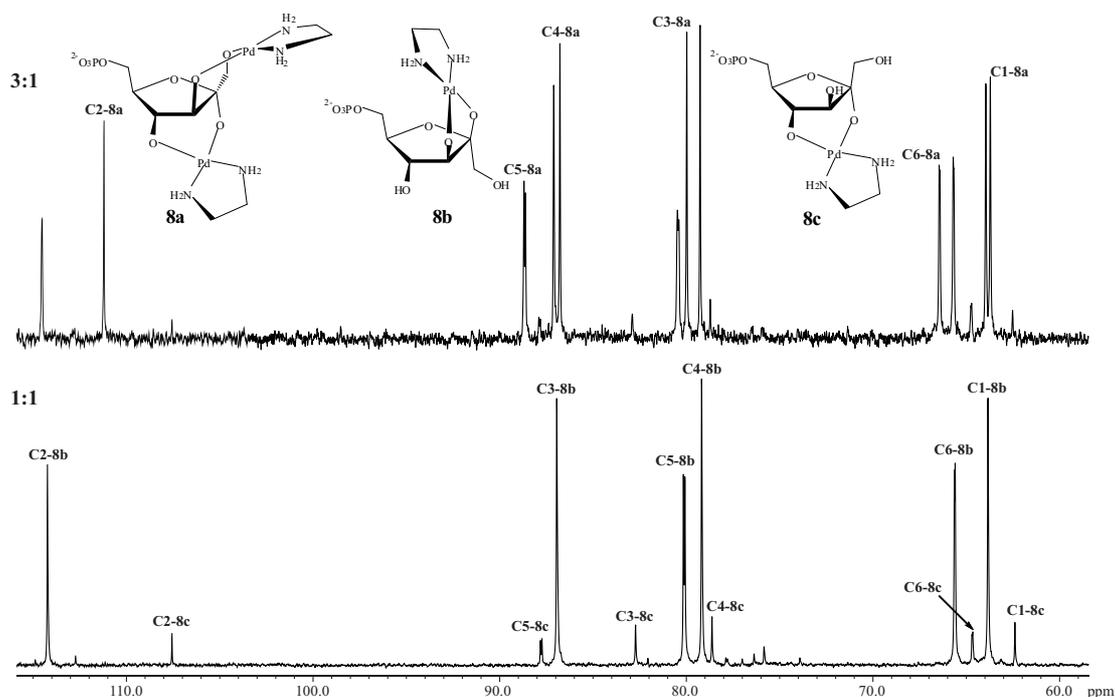
**Tabelle 2.13:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des D-Fructose-6-phosphat-Anteils in **8a**, **8b** und **8c** im Vergleich zum Edukt in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Sauerstoffatome einen CIS erfahren sollten, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\alpha\text{-D-Fruf6P}$	$\delta$	63.28	104.86	82.16	76.36	80.88	63.93
$\beta\text{-D-Fruf6P}$	$\delta$	63.16	101.91	75.69	74.88	80.30	64.81
$[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\alpha\text{-D-Fruf6P1,3;2,4H}_{-4})]^{2-}$ <b>8a</b>	$\delta$	64.02	111.54	87.09	80.32	88.99	66.77
	$\Delta\delta$	<b>0.74</b>	<b>6.68</b>	<b>4.93</b>	<b>3.96</b>	8.11	2.84
$[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Fruf6P2,3H}_{-2})]^{2-}$ <b>8b</b>	$\delta$	64.24	114.70	87.36	79.59	80.62	65.95
	$\Delta\delta$	1.08	<b>12.79</b>	<b>11.67</b>	4.71	0.32	1.14
$[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Fruf6P2,4H}_{-2})]^{2-}$ <b>8c</b>	$\delta$	62.79	107.94	83.13	79.02	88.19	65.03
	$\Delta\delta$	-0.49	<b>3.08</b>	0.97	<b>2.66</b>	7.31	1.10

Bemerkenswert sind die CIS-Werte für Komplex **8a**. Dadurch, dass nun zwei Chelatsechsringe unmittelbar nebeneinander vorhanden sind, sind C1, C2, C3 und C4 sowohl Beteiligte als auch Nachbarn in den Metallbindungen. Dies könnte der Grund für die ungewöhnlichen

## 2 Ergebnisse

Verschiebungen sein. Die Tatsache, dass der Komplex bei Erniedrigung des Palladiumangebots verschwindet, spricht für den dimetallierten Fall und somit eine korrekte Interpretation der Gegebenheiten. Die Zuordnung des Produkts erfolgte außerdem mit Hilfe von 2D-Spektren (HMQC, COSY) und Molekülmodellen und ließ keine andere Option für eine Koordinationsverbindung zu. Auch ein Vergleich der Kopplungskonstanten (Tabelle 2.14) der Produkte untermauert das gezeigte Ergebnis.



**Abbildung 2.17:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zweier Umsetzungen von Pd-en mit D-Fructose-6-phosphat im Verhältnis 3:1 (oben, pH 14) und 1:1 (unten, pH 14).

Die CIS-Werte der Bindungsstellen von Verbindung **8b** liegen mit 12.8 und 11.7 ppm im üblichen Bereich einer 1,2-Koordination. Auch Produkt **8c** reiht sich in das Muster der 1,3-Koordinationen ein. Die CIS-Werte von an koordinierende Hydroxygruppen gebundenen Kohlenstoffatomen sind mit 3.1 und 2.7 ppm gering, dafür ist aber das benachbarte C5 um 7.3 ppm ins Tieffeld verschoben.

Zusätzlich lassen sich aus den Kopplungskonstanten Rückschlüsse ziehen über die vorliegende Konformation der einzelnen Produkte in Lösung. **8a** und **8c** scheinen in <sup>3</sup>E vorzuliegen. Für **8b** kann von einer Konformation nahe <sup>4</sup>E oder <sup>4</sup>T<sub>3</sub> ausgegangen werden.

## 2 Ergebnisse

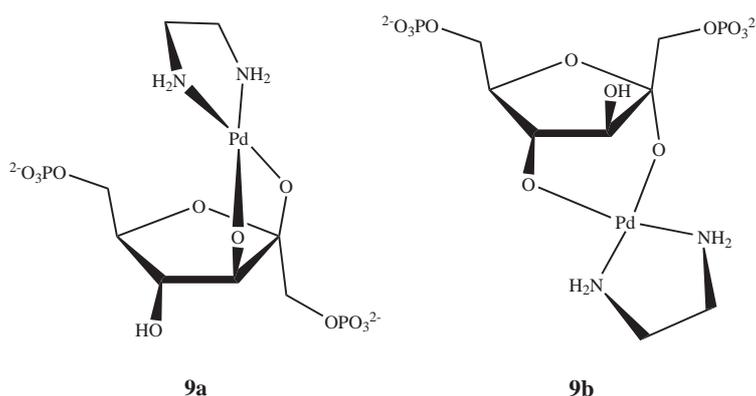
**Tabelle 2.14:** Kopplungskonstanten des D-Fructose-6-phosphat-Anteils in  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\alpha\text{-D-Fruf}6P1,3;2,4\text{H}_{-4})]^{2-}$  (**8a**),  $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Fruf}6P2,3\text{H}_{-2})]^{2-}$  (**8b**) und  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Fruf}6P2,4\text{H}_{-2})]^{2-}$  (**8c**) in  $\text{D}_2\text{O}$ . Alle Werte in Hertz.

	$^2J_{1a,1b}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$
<b>8a</b>	11.6	<1	<1	6.0	7.7
<b>8b</b>	12.1	6.9	7.7	-	-
<b>8c</b>	-	<1	<1	4.6	5.0

### 2.1.9 Umsetzungen von D-Fructose-1,6-bisphosphat mit Palladium(II)

Im Gegensatz zu D-Fructose-6-phosphat trägt D-Fructose-1,6-bisphosphat noch eine zusätzliche Phosphatgruppe an C1. Es ist das einzige in dieser Arbeit verwendete Zuckerphosphat mit zwei Phosphatgruppen an unterschiedlichen Stellen im Molekül. Dadurch sind die Angriffsmöglichkeiten für Palladium(II) weiter beschränkt, geht man von einer reinen Diolkoordination aus. Denkbar wäre aber, dass die zusätzliche Phosphatgruppe das Metallkation zur Komplexbildung einer seiner Sauerstoffatome bringt. Schließlich liegen die  $\text{pK}_{\text{s}2}$ -Werte der Phosphatgruppen bei 5.96 (P1) und 6.09 (P6), somit werden diese vor den Diolfunktionen deprotoniert.<sup>[46]</sup> Im Edukt liegen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Furanose-Form im Verhältnis von etwa 13 % zu 86 % vor und es sind keine Pyranosen möglich.<sup>[11]</sup> Durch eine Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung sind die Kohlenstoffatome C1, C2, C5 und C6 im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgespalten.

Aus Umsetzungen von Pd-en mit Fructosebisphosphat im Verhältnis 3:1 können zunächst zwei Produkte identifiziert werden (Abbildung 2.18). Dabei handelt es sich um  $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Fruf}(1,6)P_2,3\text{H}_{-2})]^{4-}$  (**9a**, circa 81 %) und  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Fruf}(1,6)P_2,4\text{H}_{-2})]^{4-}$  (**9b**, etwa



**Abbildung 2.18:** Zwei der drei Produkte der Umsetzung von Pd-en mit D-Fructose-1,6-bisphosphat.

## 2 Ergebnisse

19 %). Ändert man den Palladium-Anteil auf 2:1 im Vergleich zum Zuckerphosphat, sinkt zwar der pH-Wert der Lösung auf 11–12, die Produkte und ihr Verhältnis zueinander bleiben jedoch annähernd gleich. Setzt man die beiden Reagenzien in äquimolaren Mengen um, wobei sich ein pH-Wert von 8 einstellt, tauchen zusätzlich zu den genannten Produkten beide Edukte auf und außerdem eine neue Spezies. Diese ist in sehr geringen Mengen vorhanden, könnte aber gemäß den CIS-Werten die Phosphatgruppe an C1 mit einbeziehen.

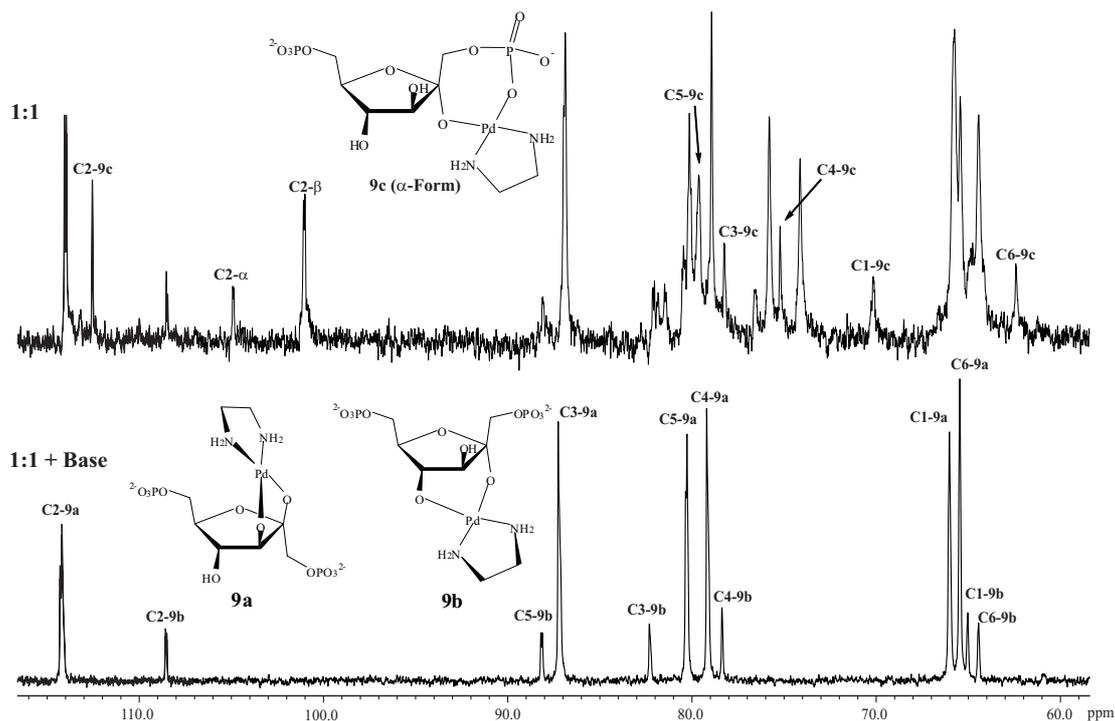
Um diesen Verdacht zu überprüfen, wurde eine dieser Umsetzungen im Verhältnis 1:1 nachträglich mit einem Äquivalent Natronlauge versetzt (Abbildung 2.19). Sollte die aufgrund des pH-Werts unvollständige Deprotonierung der Furanose-Hydroxygruppen ausschlaggebend für das Auftauchen der unbekanntes Spezies sein, wäre dies ein starker Anhaltspunkt für eine Beteiligung eines Sauerstoffatoms der Phosphatgruppe an C1. Tatsächlich beobachtet man nach Basenzugabe das Verschwinden des dritten Produkts. Übrig bleiben nur noch **9a** und **9b**. Es liegt also nicht an der mangelnden Bereitstellung von Palladium(II), sondern am zu niedrigen pH-Wert, wenn äquimolare Umsetzungen nicht quantitativ zu über Hydroxyfunktionen koordinierten Produkten verlaufen.

Mit Hilfe von 2D-Spektren können die Kohlenstoffatome der Spezies zugeordnet werden. Die Qualität der Messungen reicht aber nicht aus, um genügend Kopplungskonstanten abzulesen. Allerdings weisen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der äquimolaren Umsetzungen zusätzliche Peaks bei etwa 7 ppm auf, während die Hauptprodukte und Edukte um die 3 ppm liegen. Somit ergibt sich für das Phosphoratom ein CIS von etwa 4 ppm. Auch die Tatsache, dass bei Umsetzungen mit D-Fructose-6-phosphat eine solche Spezies nicht auftaucht, spricht zusätzlich für einen Komplex wie in Abbildung 2.20 dargestellt. Vermutlich handelt es sich bei der dritten Spezies somit um das  $\alpha$ - oder  $\beta$ -P,C2-koordinierte Produkt  $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Fruf}(1,6)\text{P}_2\text{2,P}_1\text{H}_{-1})]^{3-}$  (**9c**) und somit um den ersten bisher charakterisierten Palladiumkomplex unter Einbeziehung einer Phosphat- und einer Hydroxygruppe. Eine Verbindung analog **27** kann aufgrund der auftretenden chemischen Verschiebungen ausgeschlossen werden.

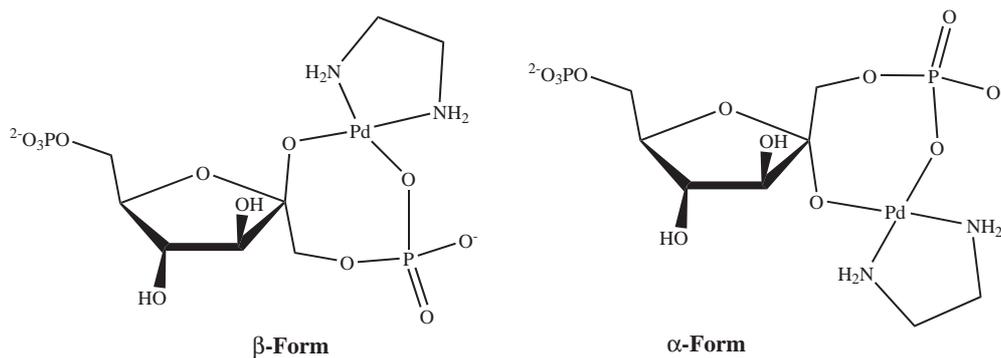
Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der beiden Produkte **9a** und **9b** relativ zu den Edukten sind in Tabelle 2.15 aufgelistet. In Tabelle 2.16 findet sich die Verschiebung des dritten Produkts **9c** im Vergleich zu beiden Edukten, da die Konformation an C2 nicht gesichert festgestellt werden konnte.

Betrachtet man die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **9a** und **9b** fällt auf, dass der CIS für die Koordinationsstellen des zweiten Produkts mit 3.5 und 1.5 ppm sehr klein ausfällt. Wie schon bei der ähnlichen Verbindung **8c** erfährt sogar das benachbarte Atom C5 mit etwa 6 ppm die größte Verschiebung. In **9a** sind die an koordinierende Sauerstoffatome gebundenen C2 und C3 um etwa 13 und 11 ppm verschoben und mit ihren CIS-Werten im erwarteten Bereich.

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.19:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zweier Umsetzungen von Pd-en mit D-Fructose-1,6-bisphosphat im Verhältnis 1:1 (oben, pH 8) und 1:1 unter Zugabe von einem Äquivalent Base (unten, pH 14). Deutlich erkennbar ist das Verschwinden der Edukte und von Produkt **9c** nach Basenzugabe. Für bessere Übersichtlichkeit wurden die Edukt-Signale im oberen Spektrum nicht vollständig aufgeführt.



**Abbildung 2.20:** Die beiden Möglichkeiten für **9c** aus der Umsetzung von Pd-en mit D-Fructose-1,6-bisphosphat.

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.15:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des D-Fructose-1,6-bisphosphat-Anteils in **9a** und **9b** im Vergleich zum Edukt in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Sauerstoffatome einen CIS erfahren sollten, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>
$\alpha$ -D-Fruf(1,6) $P_2$	$\delta$	64.80	104.97	81.88	76.65	81.54	64.19
$\beta$ -D-Fruf(1,6) $P_2$	$\delta$	65.91	101.11	75.93	74.25	79.73	64.51
[Pd(en)( $\beta$ -D-Fruf(1,6) $P_2$ 2,3H $_{-2}$ )] $^{4-}$ <b>9a</b>	$\delta$	65.91	114.15	87.04	79.08	80.23	65.49
	$\Delta\delta$	0.00	<b>13.04</b>	<b>11.11</b>	4.83	0.50	0.98
[Pd(en)( $\alpha$ -D-Fruf(1,6) $P_2$ 2,4H $_{-2}$ )] $^{4-}$ <b>9b</b>	$\delta$	65.00	108.53	82.20	78.31	88.14	64.19
	$\Delta\delta$	0.20	<b>3.56</b>	0.32	<b>1.66</b>	6.60	0.00

**Tabelle 2.16:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des D-Fructose-1,6-bisphosphat-Anteils der dritten Spezies [Pd(en)(D-Fruf(1,6) $P_2$ 2,P $_1$ H $_{-1}$ )] $^{3-}$  (**9c**) im Vergleich zum Edukt in  $\text{D}_2\text{O}$ . An Koordinationsstellen angrenzende Kohlenstoffatome, die einen CIS erfahren sollten, sind fett gedruckt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>
$\alpha$ -D-Fruf(1,6) $P_2$	$\delta$	64.80	104.97	81.88	76.65	81.54	64.19
$\beta$ -D-Fruf(1,6) $P_2$	$\delta$	65.91	101.11	75.93	74.24	79.73	64.51
<b>9c</b>	$\delta$	70.20	112.66	86.98	75.36	80.54	62.49
	$\Delta\delta$ zu $\alpha$	<b>5.40</b>	<b>7.69</b>	5.10	-1.29	-1.00	-1.70
	$\Delta\delta$ zu $\beta$	<b>4.29</b>	<b>11.55</b>	11.05	1.11	0.81	-2.02

## 2 Ergebnisse

Außerdem können von den beiden Produkten **9a** und **9b** mit Hilfe von 2D-Spektren (HMQC, COSY) die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen und einige Kopplungskonstanten abgelesen werden (Tabelle 2.17). Für das dritte Produkt **9c** sind die Überlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu groß. Daraus ergibt sich für **9a** eine Konformation von  $^4E$  oder  $^4T_3$  und für **9b** nahe  $^3E$ . Die Befunde stehen im Einklang mit denen des vorangegangenen Kapitels über D-Fructose-6-phosphat.

Das D-Fructose-1,6-bisphosphat birgt in seiner Komplexchemie bei ausreichend basischem pH-Wert keine Überraschungen. Im Gegensatz zum vorher besprochenen D-Fructose-6-phosphat ist die C1-Position durch die Phosphatgruppe „blockiert“ und verhindert die Bildung eines dimetallierten Produkts analog **8a**. Ist der pH-Wert jedoch zu niedrig, findet man ein vorher nicht beobachtetes Muster: einen Komplex, bei dem gleichzeitig Phosphor- und Kohlenstoff-gebundene Sauerstoffatome an der Koordination beteiligt sind.

**Tabelle 2.17:** Kopplungskonstanten des D-Fructofuranose-1,6-bisphosphat-Anteils in  $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Fruf}(1,6)\text{P}_22,3\text{H}_{-2})]^{4-}$  (**9a**) und  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Fruf}(1,6)\text{P}_22,4\text{H}_{-2})]^{4-}$  (**9b**) in  $\text{D}_2\text{O}$ . Alle Werte in Hertz.

	$^2J_{1a,1b}$	$^3J_{1a,P}$	$^3J_{1b,P}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$
<b>9a</b>	10.7	5.0	2.7	6.6	7.2
<b>9b</b>	-	-	-	<1	<1

## 2.2 Koordination deprotonierter Zuckerphosphate oder Nukleotide an Rhenium(V)

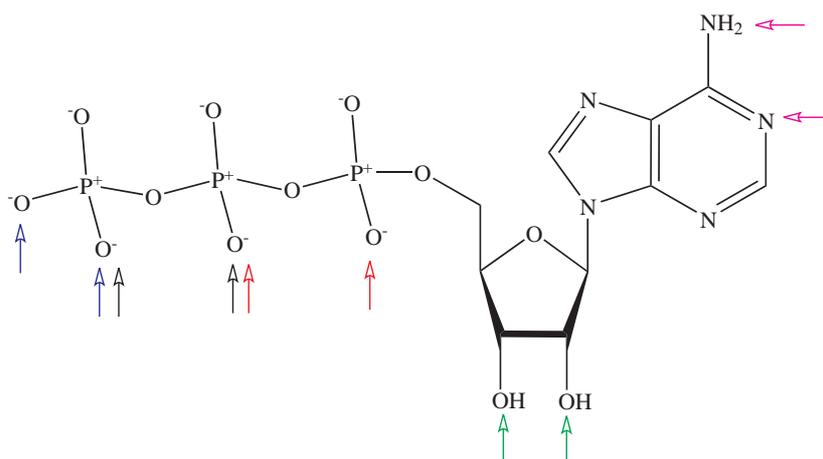
Nach zahlreichen erfolgreichen Vorarbeiten mit dem Rhenium-Edukt *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V) und reduzierenden und methylierten Glycosen, mit Hydroxycarboxylaten und Polyolaten, bei denen zahlreiche neue Verbindungen auch kristallographisch untersucht wurden, soll dieses Zentralteilchen mit Zuckerphosphaten und Nukleotiden umgesetzt werden. Dabei wird das „3+2“-Prinzip angewendet: Im oktaedrischen Rhenium(V)-Komplex werden drei *faciale* Bindungsstellen von einem Hilfsliganden wie zum Beispiel der Aminosäure L-Histidin besetzt, zwei weitere Bindungsstellen vom Diol. Die letzte freie Stelle behält das doppelt an Rhenium gebundene Sauerstoffatom, welches schon im Ausgangsstoff vorhanden ist. Die Umsetzungen werden in Methanol unter Zugabe von Triethylamin als Base bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeführt. Nach Anregung aus früheren Ergebnissen werden alle Komplezierungen sowohl mit L-Histidin als auch mit L-Carnosin durchgeführt und dokumentiert.<sup>[26]</sup> Aufgrund des Diamagnetismus der erwarteten low-spin-d<sup>2</sup>-Rhenium(V)-Komplexe sind NMR-spektroskopische Untersuchungen möglich.

In den Ansätzen mit Zuckerphosphaten und Nukleotiden wurden jeweils noch die Basenmenge und Reaktionstemperaturen angepasst um optimale Ergebnisse zu erzielen. Außerdem wurde das Zuckerphosphat oder Nukleotid meist im doppelten molaren Verhältnis im Vergleich zum Rhenium-Edukt eingesetzt. Auf diese Weise kann aus den erhaltenen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren durch Vergleich von Edukt- und Produkt-Signalen der CIS abgelesen werden, der wiederum die Koordinationsstellen identifiziert. Mit etwa 20–25 ppm liegt der *coordination induced shift* bei Rhenium(V) wesentlich höher als beim Palladium(II). Ein praktisches Problem, welches in allen Ansätzen auftaucht, ist allerdings die geringe Löslichkeit der Produkte im Reaktionsmedium Methanol. Einmal ausgefallen, lassen sie sich nicht mehr in ausreichender Menge für NMR-Untersuchungen darin aufnehmen. Als Alternative muss deshalb Wasser verwendet werden, in dem allerdings manche Produkte instabil sind.

In allen nachfolgenden Abbildungen wurde versucht, den Protonierungsgrad der Koordinationsverbindungen so abzubilden, wie er bei den betreffenden pH-Werten sein sollte. Es gelang nicht den wahren Grad zu ermitteln, da keine Kristalle vorliegen. Auch eine Titration zur Gehaltsbestimmung ist angesichts der Produktgemische nicht möglich. Auf die Abbildung der Gegenionen wurde bewusst verzichtet. Es kann sich jeweils um das Metallkation des eingesetzten Zuckerphosphats oder Nukleotids – Kalium oder Natrium – handeln oder um ein Triethylammoniumion.

### 2.2.1 Umsetzungen von Adenosin-5'-monophosphat, Adenosin-5'-diphosphat und Adenosin-5'-triphosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin

Aufbauend auf Vorarbeiten von *Grimminger* und *Oßberger* zum Komplexierungsverhalten des  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragments gegenüber Adenosin mit zwei- und dreizähligen Hilfsliganden wurde versucht, deren Ergebnisse auf Nukleotide auszuweiten.<sup>[26, 25]</sup> Dazu wurden Adenosin-5'-monophosphat (AMP), Adenosin-5'-diphosphat (ADP) und Adenosin-5'-triphosphat (ATP) als wichtige Biomoleküle ausgewählt. Es stellte sich die Frage, ob das Rhenium(V)-Zentrum wie beim Adenosin an Hydroxygruppen des Ribose-Anteils oder eventuell auch an die Phosphatgruppe(n) oder die Stickstoffatome im Adenin-Teil binden würde. Durch die unterschiedliche Anzahl an Phosphatgruppen könnten sich zusätzlich noch je nach Nukleotid unterschiedliche Produkte ausbilden. Die möglichen Koordinationsstellen im Adenosin-5'-triphosphat sind in Abbildung 2.21 dargestellt und können stellvertretend auch für Adenosin-5'-diphosphat und Adenosin-5'-monophosphat gesehen werden. Abseits zu Überlegungen über bevorzugte Angriffspunkte des Metallzentrums bestand die Hoffnung, dass sich wie bei den erwähnten Adenosin-Versuchen Kristalle bilden würden.



**Abbildung 2.21:** Denkbare Koordinationsstellen für Rhenium(V) in Umsetzungen mit Adenosin-5'-triphosphat.<sup>[49, 50, 51]</sup>

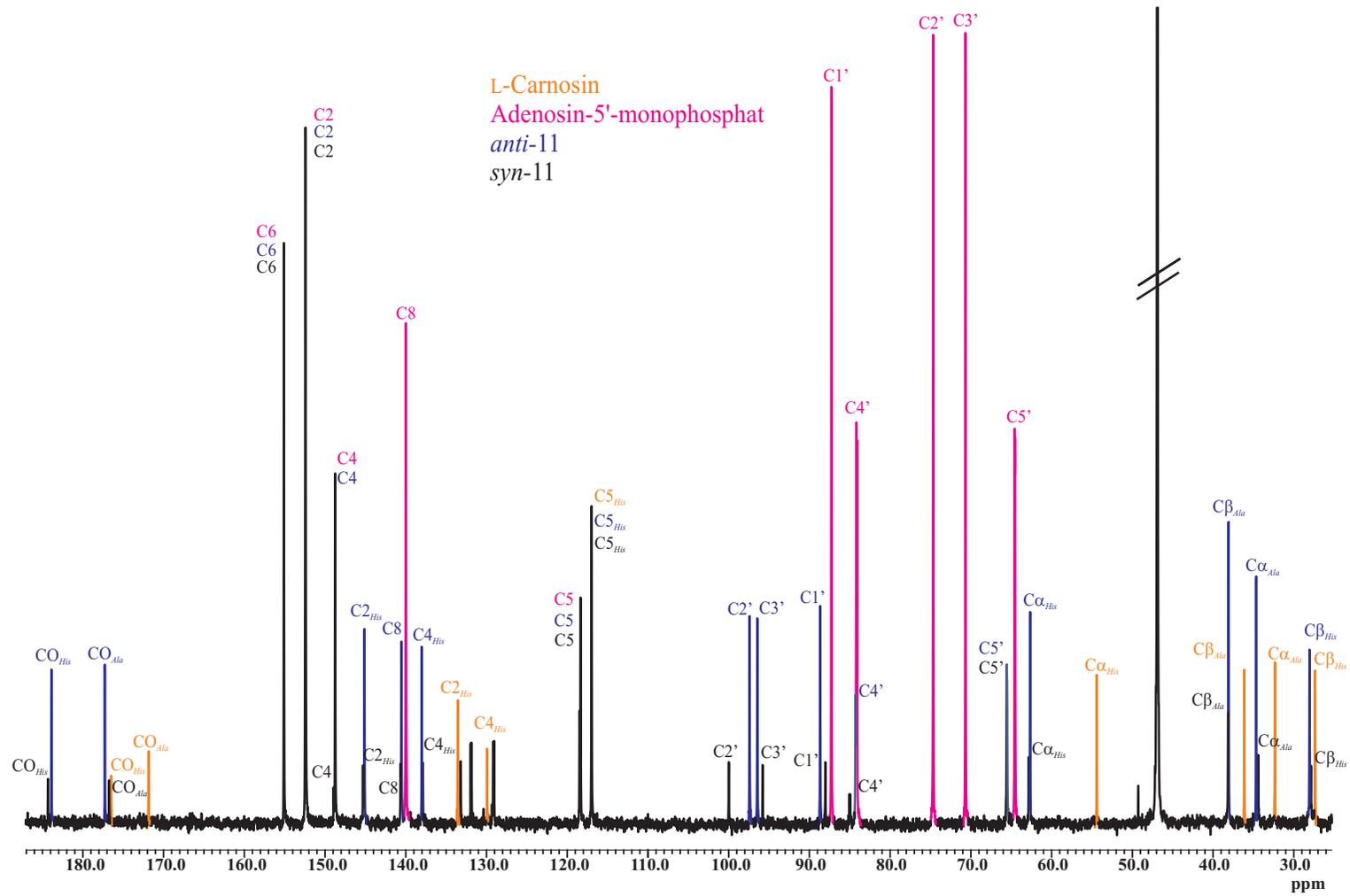
#### *Adenosin-5'-monophosphat*

Zunächst wurde als einfachstes Molekül Adenosin-5'-monophosphat (AMP) ausgewählt. Die  $\text{pK}_s$ -Werte der Phosphatgruppe liegen bei etwa 3.77 und 6.30.<sup>[39]</sup> Bei den Umsetzungen zeigt sich, dass das Molekül analog zu Adenosin reagiert. Durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren lassen sich

## 2 Ergebnisse

eindeutig zwei Produkte identifizieren, bei denen jeweils C2' und C3' an Rhenium gebunden vorliegen. Zusätzlich ist ein dreizähliger Hilfsligand wie L-Histidin oder L-Carnosin koordiniert, um das [3+2]-Prinzip zu erfüllen. Abbildung 2.22 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Umsetzung von zwei Äquivalenten Adenosin-5'-monophosphat mit *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V), L-Carnosin (je ein Äquivalent) und Triethylamin (drei Äquivalente) in Methanol. Die Reaktionslösung war vorher zur Trockene einrotiert, der feste Rückstand mit Aceton gewaschen und das erhaltene blaue Pulver wieder in Wasser aufgelöst worden. Es zeigt sich wie erwartet noch viel unkomplexiertes Adenosin-5'-monophosphat, etwa dreimal so viel wie koordiniertes. Außerdem finden sich alle wasserlöslichen Bestandteile im Spektrum wieder: die beiden Produkte, die beiden Edukte und etwas Methanol.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich stets überschüssige Edukte und oft auch Triethylamin im Spektrum wiederfinden. Auch wenn man nicht wie in der Umsetzung zu Abbildung 2.22 von vornherein eine Komponente im Überschuss verwendet, bleibt stets ein gewisser Anteil an Nukleotid oder Zuckerphosphat unreagiert zurück. Die eigentlichen Produkte ließen sich nicht abtrennen, da die erwähnten Nebenprodukte fast dieselben Lösungseigenschaften aufweisen. Die einzige Möglichkeit wäre eine Kristallisation der Produkte aus wässriger Lösung der Pulver, welche aber nicht gelang. In einigen Fällen wurden aus den Gemischen Nebenprodukt-Kristalle isoliert. Das in der Lösung zurückbleibende eigentliche Produkt aber bildete entweder Sirupe oder Pulver oder verfärbte sich nach einer Weile als Zeichen seiner Zersetzung.



**Abbildung 2.22:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Umsetzung von Adenosin-5'-monophosphat mit *trans*-Trichlorido-oxido-bis(triphenyl)phosphan-rhenium(V) und L-Carnosin. Überlagerte Signale von Produkten/Edukten sind nicht farblich markiert.

## 2 Ergebnisse

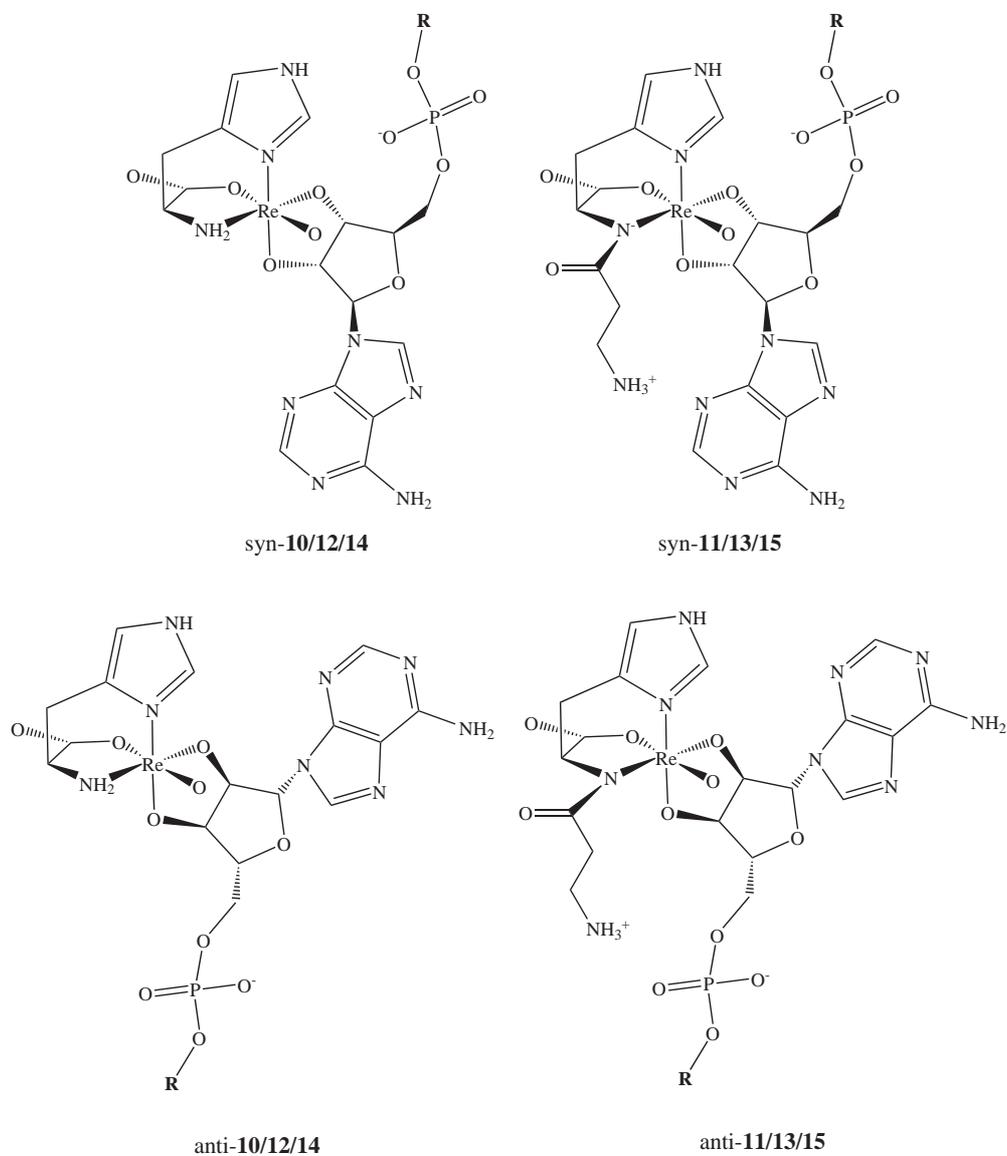
Bei den beiden mit L-Carnosin gebildeten Produkten handelt es sich somit um *syn*- und *anti*-[ReO(L-car)(AMP2',3'H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup> (**11**). Auffällig ist die Tatsache, dass ein Produkt bevorzugt gebildet wird und zu etwa 2/3 vorliegt (Abbildung 2.22). Betrachtet man im Gegensatz dazu analoge Umsetzungen mit L-Histidin, so liegen dort die beiden Produkte *syn*- und *anti*-[ReO(L-his)(AMP2',3'H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup> (**10**) zu etwa gleichen Anteilen vor. Es muss also am Platzbedarf des Alanin-Anteils im L-Carnosin liegen, dass ein Produkt bevorzugt gebildet wird. Aus den Ergebnissen mit Adenosin und aus Molekülmodellen lässt sich vorhersagen, dass es sich bei dem Hauptprodukt um das *anti*-Isomer handeln muss, bei dem die Phosphatgruppe vom doppelt gebundenen Sauerstoff am Rheniumzentrum wegzeigt. Abbildung 2.23 zeigt unter anderem die gebildeten Produkte **10** und **11**.

In Tabelle 2.21 sind die chemischen Verschiebungen der beiden Produkte *syn*- und *anti*-**11** und der Edukte angegeben. Es fällt auf, dass die CIS-Werte der an koordinierende Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome C2' und C3' zwischen etwa 22.8 und 25.8 ppm liegen und somit im erwarteten Bereich, der auch für Adenosin gefunden wurde.<sup>[26]</sup> Auch im Hilfsligand L-Carnosin sind die Nachbarn der koordinierenden Sauerstoff- und Stickstoffatome tieffeldverschoben. Die CIS-Werte für CO<sub>His</sub>, CO<sub>Ala</sub>, C2<sub>His</sub>, C4<sub>His</sub> und C $\alpha$ <sub>His</sub> fallen mit etwa 4.9 – 11.7 ppm aber viel geringer aus.

In Tabelle 2.18 sind die <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen der Umsetzung mit L-Histidin zu sehen. Die an koordinierende Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome weisen einen CIS von etwa 23–26 ppm auf und entsprechen damit ungefähr den Werten, die mit L-Carnosin gefunden wurden. Im L-Histidin-Teil liegen die CIS-Werte zwischen etwa 4 und 9 ppm für die den Koordinationsstellen benachbarten Kohlenstoffatome. Vergleicht man alle *coordination induced shifts* mit den bei L-Carnosin gefundenen Werten (Tabelle 2.21), findet man einander ähnelnde Zahlen. Alle erwarteten Komplexbindungsstellen können somit nachgewiesen werden und sind analog den bei Adenosin beschriebenen Angriffspunkten.

Im Molekül chelatisieren L-Carnosin und L-Histidin das Rhenium-Zentrum so, dass sich ein Fünf- und ein Sechsring ausbilden (Abbildung 2.23). Die Koordination des Nukleotids ergibt ebenfalls einen Fünfring. Abseits der Diolato-Koordination wurden in keinem Ansatz Anzeichen für eine weitere Komplexbildung an andere Stellen im Molekül gefunden. Auch in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren sind jeweils nur zwei Signale an ähnlicher Stelle vorhanden. Somit kann eine Affinität zur Phosphatgruppe oder zu den Stickstoffatomen im Adeninteil ausgeschlossen werden.

## 2 Ergebnisse



**R =  $\cdot$** : Adenosin-5'-monophosphat (AMP)  
**R =  $\text{PO}_3^{2-}$** : Adenosin-5'-diphosphat (ADP)  
**R =  $\text{P}_2\text{O}_6^{3-}$** : Adenosin-5'-triphosphat (ATP)

**Abbildung 2.23:** Produkte der Umsetzungen von AMP, ADP und ATP mit *trans*-Trichlorido-oxido-bis(triphenylphosphane)rhenium(V) und L-Carnosin oder L-Histidin.

**Tabelle 2.18:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\text{AMP}2',3'\text{H}_{-2})]^{2-}$  (**10**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1'</b>	<b>C2'</b>	<b>C3'</b>	<b>C4'</b>	<b>C5'</b>	<b>C2</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>C8</b>	<b>CO<sub>His</sub></b>	<b>C2<sub>His</sub></b>	<b>C4<sub>His</sub></b>	<b>C5<sub>His</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>His</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>His</sub></b>
AMP	$\delta$	86.15	73.66	69.85	83.63	62.96	151.79	147.87	117.46	154.45	139.11						
L-Histidin	$\delta$											172.73	134.77	129.78	116.41	53.81	26.65
<i>anti</i> - <b>10</b>	$\delta$	88.07	98.36	96.15	82.98	63.66	151.84	147.71	117.46	154.55	139.47	179.25	143.71	136.89	116.77	58.10	26.47
	$\Delta\delta$	1.92	<b>24.70</b>	<b>26.30</b>	-0.65	0.70	0.05	-0.16	0.00	0.10	0.36	<b>6.52</b>	<b>8.94</b>	<b>7.11</b>	0.36	<b>4.29</b>	-0.18
<i>syn</i> - <b>10</b>	$\delta$	88.22	99.46	92.85	84.56	63.91	151.84	147.59	117.46	154.68	139.55	178.80	143.36	137.00	116.85	57.78	26.40
	$\Delta\delta$	2.07	<b>25.80</b>	<b>23.00</b>	0.93	0.95	0.05	-0.28	0.00	0.23	0.44	<b>6.07</b>	<b>8.59</b>	<b>7.22</b>	0.44	<b>3.97</b>	-0.25

**Tabelle 2.19:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\text{ADP}2',3'\text{H}_{-2})]^{3-}$  (**12**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1'</b>	<b>C2'</b>	<b>C3'</b>	<b>C4'</b>	<b>C5'</b>	<b>C2</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>C8</b>	<b>CO<sub>His</sub></b>	<b>C2<sub>His</sub></b>	<b>C4<sub>His</sub></b>	<b>C5<sub>His</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>His</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>His</sub></b>
ADP	$\delta$	86.99	74.39	70.35	84.07	65.03	152.71	148.70	118.62	155.42	139.96						
L-Histidin	$\delta$											173.10	134.63	-	117.40	54.06	30.30
<i>anti</i> - <b>12</b>	$\delta$	88.82	98.99	96.85	84.98	65.94	152.71	149.04	118.62	155.42	140.44	180.19	144.57	137.86	117.50	58.79	27.26
	$\Delta\delta$	1.83	<b>24.60</b>	<b>26.50</b>	0.91	0.91	0.00	0.34	0.00	0.00	0.48	<b>7.09</b>	<b>9.94</b>	-	0.10	<b>4.73</b>	-3.04
<i>syn</i> - <b>12</b>	$\delta$	89.04	100.12	93.54	83.38	65.66	152.71	148.76	118.62	155.42	140.41	179.77	144.19	137.74	117.54	58.46	27.20
	$\Delta\delta$	2.05	<b>25.73</b>	<b>23.19</b>	-0.69	0.63	0.00	0.06	0.00	0.00	0.45	<b>6.67</b>	<b>9.56</b>	-	0.14	<b>4.40</b>	-3.10

**Tabelle 2.20:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\text{ATP}2',3'\text{H}_{-2})]^{4-}$  (**14**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1'</b>	<b>C2'</b>	<b>C3'</b>	<b>C4'</b>	<b>C5'</b>	<b>C2</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>C8</b>	<b>CO<sub>His</sub></b>	<b>C2<sub>His</sub></b>	<b>C4<sub>His</sub></b>	<b>C5<sub>His</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>His</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>His</sub></b>
ATP	$\delta$	85.97	73.59	69.68	82.41	64.46	151.72	139.13	117.70	154.55	148.20						
L-Histidin	$\delta$											172.37	133.60	127.36	116.57	53.23	25.36
<i>anti</i> - <b>14</b>	$\delta$	88.01	98.16	96.01	84.08	65.01	151.72	139.58	117.70	154.55	148.03	179.26	143.83	136.94	116.84	58.12	26.50
	$\Delta\delta$	2.04	<b>24.57</b>	<b>26.33</b>	1.67	0.55	0.00	0.45	0.00	0.00	-0.17	<b>6.89</b>	<b>10.23</b>	<b>9.58</b>	0.27	<b>4.89</b>	1.14
<i>syn</i> - <b>14</b>	$\delta$	88.24	99.43	92.52	83.23	65.34	151.72	139.60	117.70	154.55	147.85	178.82	143.39	137.04	116.76	57.76	26.43
	$\Delta\delta$	2.27	<b>25.84</b>	<b>22.84</b>	0.82	0.88	0.00	0.47	0.00	0.00	-0.35	<b>6.45</b>	<b>9.79</b>	<b>9.68</b>	0.19	<b>4.53</b>	1.07

## 2 Ergebnisse

### *Adenosin-5'-diphosphat*

Verwendet man Adenosin-5'-diphosphat als zweizähligen Liganden in den Komplexierungsversuchen, erhält man mit L-Histidin oder L-Carnosin ganz ähnliche Ergebnisse wie bei Adenosin-5'-monophosphat. Die  $pK_s$ -Werte der Phosphatgruppe liegen bei diesem Nukleotid bei etwa 3.93 und 6.53.<sup>[39]</sup> Mit der im Vergleich zum L-Carnosin kleineren Aminosäure L-Histidin lassen sich die Edukte erfolgreich umsetzen, und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum finden sich zwei Produkte zu ungefähr gleichen Anteilen. Dabei handelt es sich um *syn*- und *anti*- $[\text{ReO}(\text{L-his})(\text{ADP}2',3'\text{H}_2)]^{3-}$  (**12**). Die Verbindungen können außer durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auch in 2D (HMQC, COSY)- und DEPT-Messungen nachgewiesen werden. Die chemischen Verschiebungen der Produkte im Vergleich zu den Edukten finden sich in Tabelle 2.19. Dabei liegen die CIS-Werte für C2' und C3' zwischen etwa 23 und 26.5 ppm und damit fast exakt wie bei den Umsetzungen mit AMP. Auch die Tieffeld-Verschiebungen im Histidin-Anteil sind vergleichbar. Somit kann bei den beiden Verbindungen AMP und ADP von einem identischen Komplexbildungsverhalten gegenüber dem  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragment und L-Histidin ausgegangen werden.

Setzt man aber Adenosin-5'-diphosphat mit L-Carnosin um, fällt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zunächst der im Vergleich zum erhaltenen Produkt immer noch große Anteil an unreaktiertem ADP auf. Änderungen der Reaktionsbedingungen hinsichtlich Stöchiometrie, Temperatur, Reaktionsdauer oder Basenmenge bringen keine Umsatzsteigerung. Stets liegt das Verhältnis Produkt zu Edukt bei im besten Falle 1:3. Es bilden sich zwar wieder wie erwartet zwei Produkte, jedoch kann nur eines davon sicher mit allen Signalen zugeordnet werden, da viele Peaks des Nebenprodukts zu schwach oder überlagert im Spektrum auftauchen. Die charakteristischen CIS-Werte des Hauptprodukts *anti*- $[\text{ReO}(\text{L-car})(\text{ADP}2',3'\text{H}_2)]^{3-}$  (**13**) im Vergleich zu den Edukten finden sich in Tabelle 2.22. Sie liegen im bei Adenosin-5'-monophosphat gefundenen Bereich zwischen etwa 22.8 und 26 ppm für die an Koordinationsstellen gebundenen Kohlenstoffatome C2' und C3' und zwischen 4.9 und 9.9 ppm im Hilfsliganden.

### *Adenosin-5'-triphosphat*

Schließlich wurde noch Adenosin-5'-triphosphat umgesetzt. Die  $pK_s$ -Werte der Phosphatgruppe liegen bei etwa 4.03 und 6.74.<sup>[39]</sup> Um zu klären, wie es sich als Komplexbildner verhält, wurden Umsetzungen nach bewährten Vorschriften mit L-Histidin und L-Carnosin durchgeführt und optimiert. Dabei stellt sich heraus, dass ATP grundsätzlich analog zu AMP und ADP reagiert, sich im Vergleich zum Diphosphat aber deutlich besser mit L-Carnosin

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.21:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $[\text{ReO}(\text{L-car})(\text{AMP}2',3'\text{H}_{-2})]^{2-}$  (**11**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1'</b>	<b>C2'</b>	<b>C3'</b>	<b>C4'</b>	<b>C5'</b>	<b>C2</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>C8</b>
AMP	$\delta$	87.28	74.66	70.67	84.14	64.56	152.42	148.75	118.35	155.10	139.99
<i>anti</i> - <b>11</b>	$\delta$	88.67	97.41	96.45	84.30	65.55	152.40	148.70	118.35	155.10	140.54
	$\Delta\delta$	1.39	<b>22.75</b>	<b>25.78</b>	0.16	0.99	-0.02	-0.05	0.00	0.00	0.55
<i>syn</i> - <b>11</b>	$\delta$	88.02	99.99	95.80	85.00	65.55	152.40	148.94	118.48	155.10	140.64
	$\Delta\delta$	0.74	<b>25.33</b>	<b>25.13</b>	0.86	0.99	-0.02	0.19	0.13	0.00	0.65

		<b>CO<sub>His</sub></b>	<b>CO<sub>Ala</sub></b>	<b>C2<sub>His</sub></b>	<b>C4<sub>His</sub></b>	<b>C5<sub>His</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>His</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>Ala</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>Ala</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>His</sub></b>
L-Carnosin	$\delta$	176.49	171.86	133.56	129.94	116.90	54.39	36.14	32.34	27.35
<i>anti</i> - <b>11</b>	$\delta$	183.89	177.27	145.12	138.02	116.90	62.66	38.07	34.66	28.05
	$\Delta\delta$	<b>7.40</b>	<b>5.41</b>	<b>11.56</b>	<b>8.08</b>	0.00	<b>8.27</b>	1.93	2.32	0.70
<i>syn</i> - <b>11</b>	$\delta$	184.32	176.75	145.30	137.88	116.90	62.83	38.14	34.40	27.87
	$\Delta\delta$	<b>7.83</b>	<b>4.89</b>	<b>11.74</b>	<b>7.94</b>	0.00	<b>8.44</b>	2.00	2.06	0.52

**Tabelle 2.22:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $[\text{ReO}(\text{L-car})(\text{ADP}2',3'\text{H}_{-2})]^{3-}$  (**13**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1'</b>	<b>C2'</b>	<b>C3'</b>	<b>C4'</b>	<b>C5'</b>	<b>C2</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>C8</b>
ADP	$\delta$	87.10	74.28	69.94	83.65	64.54	152.70	148.73	118.36	155.35	139.78
<b>13</b>	$\delta$	88.46	97.12	95.94	83.72	65.75	152.83	148.73	118.49	155.35	140.33
	$\Delta\delta$	1.36	<b>22.84</b>	<b>26.00</b>	0.07	1.21	0.13	0.00	0.13	0.00	0.55

		<b>CO<sub>His</sub></b>	<b>CO<sub>Ala</sub></b>	<b>C2<sub>His</sub></b>	<b>C4<sub>His</sub></b>	<b>C5<sub>His</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>His</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>Ala</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>Ala</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>His</sub></b>
L-Carnosin	$\delta$	177.55	171.60	134.97	132.21	117.14	54.97	35.70	32.15	28.44
<b>13</b>	$\delta$	183.93	177.05	144.82	137.15	116.73	62.50	37.43	34.79	27.22
	$\Delta\delta$	<b>6.38</b>	<b>5.45</b>	<b>9.85</b>	<b>4.94</b>	-0.41	<b>7.53</b>	1.73	2.64	-1.22

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.23:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $[\text{ReO}(\text{L-car})(\text{ATP}2',3'\text{H}_{-2})]^{4-}$  (**15**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.<sup>a</sup>

		<b>C1'</b>	<b>C2'</b>	<b>C3'</b>	<b>C4'</b>	<b>C5'</b>	<b>C2</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>C8</b>
ATP	$\delta$	86.43	73.99	70.06	83.59	64.88	154.71	140.23	118.03	148.53	151.89
<i>anti</i> - <b>15</b>	$\delta$	88.26	96.93	95.36	83.03	65.89	154.71	140.13	118.17	148.35	151.89
	$\Delta\delta$	1.83	<b>22.94</b>	<b>25.30</b>	-0.56	1.01	0.00	-0.10	0.14	-0.18	0.00
<i>syn</i> - <b>15</b>	$\delta$	87.27	99.07	95.45	84.38	64.85	154.71	139.58	118.08	148.73	151.89
	$\Delta\delta$	0.84	<b>25.08</b>	<b>25.39</b>	0.79	-0.03	0.00	-0.65	0.05	0.20	0.00

		<b>CO<sub>His</sub></b>	<b>CO<sub>Ala</sub></b>	<b>C2<sub>His</sub></b>	<b>C4<sub>His</sub></b>	<b>C5<sub>His</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>His</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>Ala</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>Ala</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>His</sub></b>
L-Carnosin	$\delta$	(175.92)	(170.91)	133.04	129.30	116.46	53.80	35.52	31.79	26.74
<i>anti</i> - <b>15</b>	$\delta$	(183.02)	(176.48)	144.49	137.50	116.46	62.09	37.38	34.32	27.48
	$\Delta\delta$	<b>(7.10)</b>	<b>(5.57)</b>	<b>11.45</b>	<b>8.20</b>	0.00	<b>8.29</b>	1.86	2.53	0.74
<i>syn</i> - <b>15</b>	$\delta$	(183.43)	(175.80)	144.91	137.27	116.46	62.32	37.53	33.99	27.29
	$\Delta\delta$	<b>(7.51)</b>	<b>(4.89)</b>	<b>11.87</b>	<b>7.97</b>	0.00	<b>8.52</b>	2.01	2.20	0.55

<sup>a</sup> Werte in Klammern aus analogem Spektrum entnommen, um CIS-Werte zu verdeutlichen. Signale im Original-Spektrum teilweise zu schwach.

umsetzen lässt. So erhält man stets einen großen Anteil an Produkten, sowohl mit Histidin als auch mit Carnosin. Allerdings bilden sich mit L-Histidin die Produkte *syn*- und *anti*-[ReO(L-his)(ATP2',3'H<sub>-2</sub>)]<sup>4-</sup> (**14**) zu etwa gleichen Anteilen, *syn*- und *anti*-[ReO(L-car)(ATP2',3'H<sub>-2</sub>)]<sup>4-</sup> (**15**) jedoch nicht. Wie schon bei Adenosin-5'-monophosphat und Adenosin-5'-diphosphat gibt es ein hier klares Hauptprodukt (wohl *anti*-**15**), welches etwa im Verhältnis 5:1 im Vergleich zum Nebenprodukt gebildet wird. Betrachtet man die <sup>13</sup>C-NMR-Daten (Tabellen 2.20 und 2.23), liegen die gemessenen CIS-Werte im Bereich der bei AMP und ADP gefundenen Werte. Die Nukleotid-Kohlenstoffatome C2' und C3' weisen einen CIS von etwa 22.8-26.3 ppm auf. In den Hilfsliganden erfahren die an Koordinationsstellen gebundenen Kohlenstoffatome einen *coordination induced shift* zwischen etwa 4.5 und 11.9 ppm. Eine Koordination über eine Phosphatgruppe konnte wiederum nicht gefunden werden.

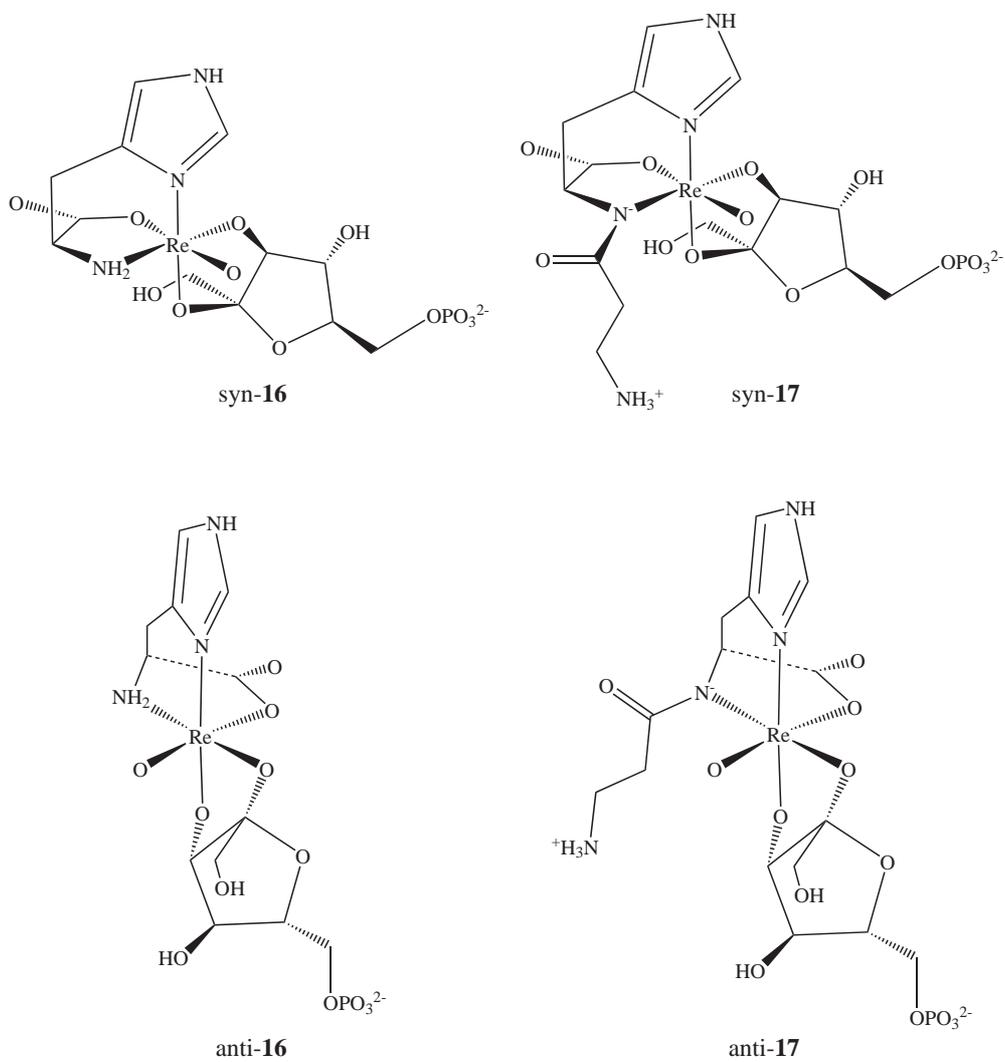
### 2.2.2 Umsetzungen von D-Fructose-6-phosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin

Betrachtet man die in Kapitel 2.1.8 vorgestellten Umsetzungen von D-Fructose-6-phosphat mit Palladium(II), so konnten dort die drei Produkte [Pd<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>(α-D-Fruf6P1,3;2,4H<sub>-4</sub>)]<sup>2-</sup> (**8a**), [Pd(en)(β-D-Fruf6P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup> (**8b**) und [Pd(en)(α-D-Fruf6P2,4H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup> (**8c**) identifiziert werden. Nun stellt sich die Frage, ob Rhenium(V) ähnliche Koordinationsmuster unter 1,3-Koordination und Dimetallierung ausbilden kann. In allen vorherigen Arbeiten mit dem Re<sup>V</sup>O<sup>3+</sup>-Fragment waren bisher nur Komplexierungen von unmittelbar benachbarten Hydroxy-Gruppen beobachtet worden.<sup>[26, 25, 52, 53]</sup>

Tatsächlich erhält man aus Umsetzungen von *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) mit D-Fructose-6-phosphat und L-Histidin oder L-Carnosin jeweils nur zwei Produkte, welche ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen. Es handelt sich dabei um die beiden isomeren β-2,3-koordinierten Verbindungen [ReO(L-his)(β-D-Fruf6P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup> (**16**) und [ReO(L-car)(β-D-Fruf6P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup> (**17**) (siehe Abbildung 2.24). Diejenige Verbindung, bei der die Phosphatgruppe auf die Carbonyl-Funktion am Rhenium-Zentrum zeigt, wird als *syn*-**16** (oder *syn*-**17**, mit L-Carnosin) bezeichnet, diejenige Verbindung bei der die Phosphatgruppe in die andere Richtung zeigt als *anti*-**16** (oder *anti*-**17**). In keinem der Ansätze wurden andere Produkte beobachtet. Änderungen der Stöchiometrie, der Basenmenge oder der Art der Base resultierten nur in leicht unterschiedlichen Zusammensetzungen der Reaktionslösungen. Somit bestätigt sich hier, dass ausschließlich *cis*-1,2-ständige Hydroxygruppen an der Koordination des Re<sup>V</sup>O<sup>3+</sup>-Fragments teilnehmen.

In den Umsetzungen mit L-Histidin entsteht das Hauptprodukt zu etwa 65 %, das Nebenprodukt zu etwa 35 %. Verwendet man L-Carnosin als dreizähligen Hilfsligand, verschiebt sich das

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.24:** Die vier Produkte der Umsetzungen von *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphanrhenium(V) mit D-Fructose-6-phosphat und L-Histidin (**16**) oder L-Carnosin (**17**).

## 2 Ergebnisse

Verhältnis der beiden Produkte zueinander auf etwa 80 % Haupt- und 20 % Nebenprodukt. Aus den wenigen verfügbaren Kopplungskonstanten lassen sich für alle vier Produkte Konformationen nahe  ${}^4E$  ablesen. Um herauszufinden, welches Isomer bevorzugt gebildet wird, werden Molekülmodelle und vorangegangene Ergebnisse mit D-Fructose zu Rate gezogen. Im Ergebnis kann davon ausgegangen werden, dass das *anti*-Isomer jeweils wie bei den Nukleotiden in größerer Menge vorliegt. In diesem sind die voluminösen Gruppen weiter voneinander entfernt, die Phosphatgruppe kommt der Rhenium-Sauerstoff-Doppelbindung nicht zu nahe. Bei L-Carnosin ist der Effekt etwas stärker ausgeprägt, da die zusätzliche Funktionalisierung für verstärkte sterische Ansprüche sorgt. Für einen endgültigen Beweis über Haupt- und Nebenprodukt müssten jedoch Kristalle vorliegen.

Die  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Umsetzung mit L-Histidin sind in Tabelle 2.24 aufgeführt. Die relativen Verschiebungen der Produkte wurden mit Hilfe von überschüssigen Edukten, welche noch vorhanden oder extra zugesetzt worden sind (L-Histidin), berechnet. Die CIS-Werte für die an Koordinationsstellen gebundenen Kohlenstoffatome C2 und C3 betragen etwa 20–26 ppm und liegen somit im üblichen Bereich einer Rhenium(V)-Koordinat. Im L-Histidin-Teil sind die an koordinierende Heteroatome gebundenen Kohlenstoffatome um Werte zwischen 4 und 10.5 ppm verschoben. Neben  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden auch DEPT- und 2D-Spektren (COSY, HMQC) zu Rate gezogen, um die korrekte Zuordnung der Atome zu gewährleisten. Darüber hinaus konnten die Produkte **16** und **17** mit Hilfe von Massenspektren nachgewiesen werden, wobei hier kein Unterschied zwischen *syn*- und *anti*-Produkt auftritt. In Tabelle 2.25 sind die  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen einer Umsetzung mit L-Carnosin angegeben.

Bis auf das unterschiedliche Verhältnis der Produkte zueinander gibt es keine großen Unterschiede zwischen dem Reaktionsverhalten von L-Histidin und L-Carnosin gegenüber D-Fructose-6-phosphat. Beide Hilfsliganden reagieren bereitwillig mit *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V) und dem Zuckerphosphat. Jedoch gelingt es nicht, die Produkte als Reinstoffe zu isolieren. Man erhält immer ein Gemisch aus Edukten und Produkten. Auch der Protonierungsgrad der Produkte kann nicht genau angegeben werden. Im Massenspektrum können alle Varianten mit einem, zwei oder sogar drei Natriumkationen nachgewiesen werden.

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.24:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\beta\text{-D-Fruf6P2,3H}_2)]^{2-}$  (**16**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.<sup>a</sup>

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>
$\beta\text{-D-Fruf6P}$	$\delta$	62.81	101.64	75.39	74.56	79.75	65.09
<b><i>anti-16</i></b>	$\delta$	- <sup>b</sup>	121.63	100.96	77.23	82.93	64.31
	$\Delta\delta$	-	<b>19.99</b>	<b>25.57</b>	2.67	3.18	-0.78
<b><i>syn-16</i></b>	$\delta$	- <sup>b</sup>	124.53	99.38	77.38	83.78	65.66
	$\Delta\delta$	-	<b>22.89</b>	<b>23.99</b>	2.82	4.03	0.57

		<b><math>\text{CO}_{\text{His}}</math></b>	<b><math>\text{C2}_{\text{His}}</math></b>	<b><math>\text{C4}_{\text{His}}</math></b>	<b><math>\text{C5}_{\text{His}}</math></b>	<b><math>\text{C}\alpha_{\text{His}}</math></b>	<b><math>\text{C}\beta_{\text{His}}</math></b>
L-Histidin	$\delta$	174.31	134.00	129.51	117.26	(53.47)	27.03
<b><i>anti-16</i></b>	$\delta$	179.47	144.18	138.10	117.44	(57.65)	27.26
	$\Delta\delta$	<b>5.16</b>	<b>10.18</b>	<b>8.59</b>	0.18	<b>(4.18)</b>	0.23
<b><i>syn-16</i></b>	$\delta$	179.77	144.42	137.97	117.35	(57.82)	27.26
	$\Delta\delta$	<b>5.46</b>	<b>10.42</b>	<b>8.46</b>	0.09	<b>(4.35)</b>	0.23

<sup>a</sup> Werte in Klammern aus analogem Spektrum entnommen, um die CIS-Werte im Komplex zu verdeutlichen. Signale im Original-Spektrum zu schwach.

<sup>b</sup> Bereich 63.03–65.65 ppm.

**Tabelle 2.25:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $[\text{ReO}(\text{L-car})(\beta\text{-D-Fruf6P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**17**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>CO<sub>His</sub></b>	<b>CO<sub>Ala</sub></b>	<b>C2<sub>His</sub></b>	<b>C4<sub>His</sub></b>	<b>C5<sub>His</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>His</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>Ala</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>Ala</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>His</sub></b>
$\beta\text{-D-Fruf6P}$	$\delta$	62.76	101.64	75.32	74.46	79.68	65.05									
L-Carnosin	$\delta$							176.70	171.77	133.53	129.98	116.85	54.36	35.71	32.08	27.33
<i>anti-17</i>	$\delta$	<sup>a</sup>	122.80	98.63	75.84	82.35	<sup>a</sup>	184.25	177.05	145.11	137.96	116.76	62.76	37.67	35.01	27.84
	$\Delta\delta$	-	<b>21.16</b>	<b>23.31</b>	1.38	2.67	-	<b>7.55</b>	<b>5.28</b>	<b>11.58</b>	<b>7.98</b>	-0.09	<b>8.40</b>	1.96	2.93	0.51
<i>syn-17</i>	$\delta$	<sup>a</sup>	123.55	100.91	77.19	83.48	<sup>a</sup>	184.45	176.93	145.11	137.74	116.67	62.76	37.76	34.29	27.84
	$\Delta\delta$	-	<b>21.91</b>	<b>25.59</b>	2.73	3.80	-	<b>7.75</b>	<b>5.16</b>	<b>11.58</b>	<b>7.76</b>	-0.18	<b>8.40</b>	2.05	2.21	0.51

<sup>a</sup> Bereich 62.76–66.01 ppm.

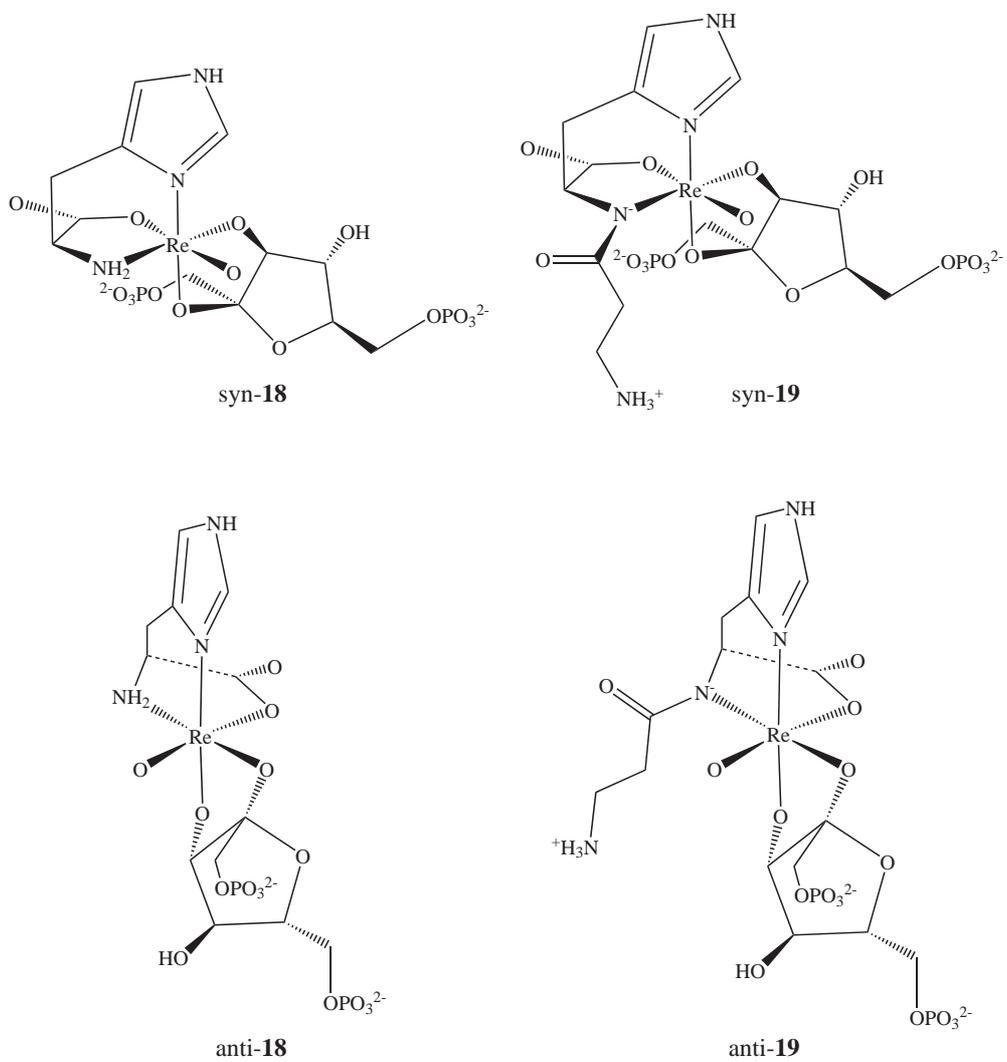
### 2.2.3 Umsetzungen von D-Fructose-1,6-bisphosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin

Im Anschluss wird die Reaktion des zwei Phosphatgruppen tragenden Moleküls D-Fructose-1,6-bisphosphat mit L-Histidin und L-Carnosin gegenüber dem  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragment untersucht. Im Palladium(II)-Fall wurde durch die zusätzliche funktionelle Gruppe zwar einerseits ein dimetalliertes Produkt verhindert, aber andererseits die Voraussetzung für eine neue Koordinationsverbindung unter Beteiligung der Phosphatgruppe an C1 geschaffen. Nun ist zu klären, ob Rhenium(V) ebenfalls solche O,P-Koordinationen ausbilden kann. Diese sollten bei niedrigerem pH-Wert begünstigt sein.

Setzt man *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) mit D-Fructose-1,6-bisphosphat, Triethylamin und L-Histidin oder L-Carnosin um, erhält man  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, die nahezu identisch zu denjenigen mit D-Fructose-6-phosphat sind. Wieder entstehen jeweils zwei Produkte, bei denen es sich um *syn*- und *anti*-Isomere handelt. Die vier neuen Koordinationsverbindungen *anti*- $[\text{ReO}(\text{L-his})(\beta\text{-D-Fruf}(1,6)\text{P}_22,3\text{H}_{-2})]^{4-}$  (*anti*-**18**), *syn*- $[\text{ReO}(\text{L-his})(\beta\text{-D-Fruf}(1,6)\text{P}_22,3\text{H}_{-2})]^{4-}$  (*syn*-**18**), *anti*- $[\text{ReO}(\text{L-car})(\beta\text{-D-Fruf}(1,6)\text{P}_22,3\text{H}_{-2})]^{4-}$  (*anti*-**19**) und *syn*- $[\text{ReO}(\text{L-car})(\beta\text{-D-Fruf}(1,6)\text{P}_22,3\text{H}_{-2})]^{4-}$  (*syn*-**19**) sind in Abbildung 2.25 dargestellt. Die Produktgemische in Form blauer oder violetter Pulver werden in Wasser oder Deuteriumoxid gelöst und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 2.26 ist exemplarisch ein solches Spektrum einer Umsetzung mit L-Histidin abgebildet. Man erkennt darin sowohl die Reste der beiden Edukte als auch die entstandenen Komplexverbindungen. Spektren mit L-Carnosin oder mit D-Fructose-6-phosphat sehen nahezu identisch aus. Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen mit L-Histidin im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind in Tabelle 2.26 dargestellt. Wie beim D-Fructose-6-phosphat erfahren die den koordinierenden Sauerstoffatomen benachbarten Kohlenstoffatome einen merklichen CIS von etwa 20 bis 25.5 ppm, und auch im Histidin-Teil sind die Tieffeld-Verschiebungen mit etwa 4.6 bis 10.2 ppm vergleichbar. Somit besteht kein Unterschied im Komplexierungsverhalten von D-Fructose-1,6-bisphosphat und D-Fructose-6-phosphat, sogar die prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte weicht nicht merklich voneinander ab. Wieder entsteht ein Produkt bevorzugt, bei dem es sich wahrscheinlich um das Isomer *anti*-**18** handelt. Molekülmodelle und der Vergleich mit Umsetzungen mit D-Fructose legen den Schluss nahe, dass dieses Isomer energetisch günstiger ist, da die sterisch anspruchsvollen Gruppen maximal voneinander entfernt sind.<sup>[26]</sup> Das Hauptprodukt *anti*-**18** liegt in wässriger Lösung zu etwa 64 % vor, *syn*-**18** zu etwa 36 %.

Zieht man nun noch die Umsetzung mit L-Carnosin hinzu, gelangt man zu einem vollständigen Bild über das Koordinationsverhalten von D-Fructose-1,6-bisphosphat. Die chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Produkte im Vergleich zu den Edukten sind in Ta-

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.25:** Die vier Produkte der Umsetzungen von *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphanrhenium(V) mit D-Fructose-1,6-bisphosphat und L-Histidin (**18**) oder L-Carnosin (**19**).

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.26:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\beta\text{-D-Fruf}(1,6)\text{P}_22,3\text{H}_{-2})]^{4-}$  (**18**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>
$\beta\text{-D-Fruf}(1,6)\text{P}_2$	$\delta$	- <sup>a</sup>	100.90	75.79	74.23	79.50	- <sup>a</sup>
<b>anti-18</b>	$\delta$	- <sup>a</sup>	121.03	101.19	77.35	83.00	- <sup>a</sup>
	$\Delta\delta$	-	<b>20.13</b>	<b>25.40</b>	3.12	3.50	-
<b>syn-18</b>	$\delta$	- <sup>a</sup>	123.61	99.41	77.25	83.57	- <sup>a</sup>
	$\Delta\delta$	-	<b>22.71</b>	<b>23.62</b>	3.02	4.07	-

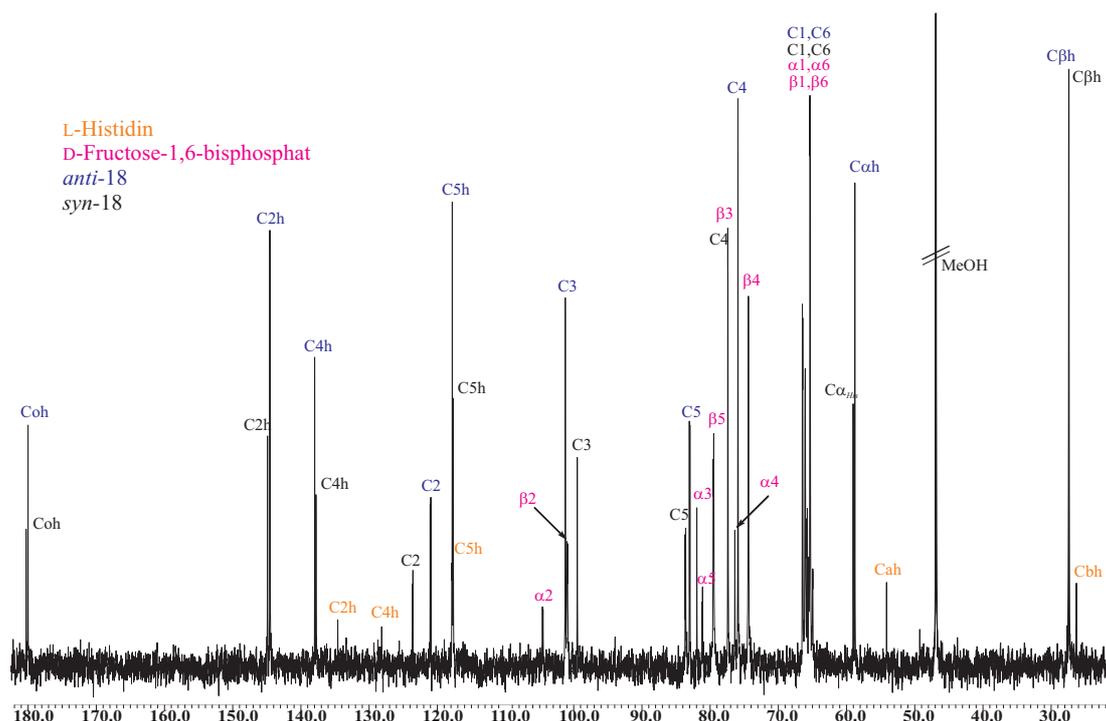
  

		<b>C<math>\text{O}_{His}</math></b>	<b>C<math>2_{His}</math></b>	<b>C<math>4_{His}</math></b>	<b>C<math>5_{His}</math></b>	<b>C<math>\alpha_{His}</math></b>	<b>C<math>\beta_{His}</math></b>
L-Histidin	$\delta$	172.97	134.44	128.16	117.68	53.92	26.19
<b>anti-18</b>	$\delta$	179.94	144.32	137.95	117.68	58.48	27.28
	$\Delta\delta$	<b>6.97</b>	<b>9.88</b>	<b>9.79</b>	0.00	<b>4.56</b>	1.09
<b>syn-18</b>	$\delta$	180.20	144.67	137.73	117.47	58.73	27.28
	$\Delta\delta$	<b>7.23</b>	<b>10.23</b>	<b>9.57</b>	-0.21	<b>4.81</b>	1.09

<sup>a</sup> Bereich 64.85–67.49 ppm.

## 2 Ergebnisse

belle 2.27 angegeben. Die an koordinierende Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome C2 und C3 sind um etwa 21.1 bis 25.2 ppm verschoben und liegen damit im erwarteten Bereich. Auch im dreizähligen Hilfsliganden zeigen CIS-Werte zwischen circa 5.1 und 11.4 ppm eine Koordination an. Lediglich die für die Komplexierung nicht relevanten Kohlenstoffatome C1 und C6 können nicht den einzelnen Spezies zugeordnet werden, da sich ihre Signale im Bereich zwischen 62.8 und 65.1 ppm überlagern. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum finden sich nur Signale in einem sehr engen Bereich. Nichts deutet also auf eine Beteiligung einer Phosphatgruppe hin, obwohl der pH-Wert bei etwa 6–7 liegt. Somit zeigt sich einmal mehr das unterschiedliche Koordinationsverhalten von Rhenium(V) und Palladium(II).



**Abbildung 2.26:** NMR-Spektrum einer Umsetzung von D-Fructose-1,6-bisphosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin in  $\text{D}_2\text{O}$ . Markiert sind die Signale der beiden Edukte (orange und pink) sowie der Produkte (blau und schwarz).

Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei D-Fructose-6-phosphat liegt das Verhältnis der Produkte *anti*-[ReO(L-car)( $\beta$ -D-Fruf(1,6) $P_2$ 2,3H $_{-2}$ )] $^{4-}$  (*anti*-**19**) und *syn*-[ReO(L-car)( $\beta$ -D-Fruf(1,6) $P_2$ 2,3H $_{-2}$ )] $^{4-}$  (*syn*-**19**) nahezu bei den selben Werten wie mit L-Histidin gemessen wurden. Das Hauptprodukt *anti*-**19** liegt zu etwa 68 %, das Nebenprodukt *syn*-**19** zu etwa 32 % vor. Durch die zusätzliche Phosphatgruppe im D-Fructose-1,6-bisphosphat im Vergleich zum D-Fructose-6-phosphat fallen die sterischen Vorteile der L-Histidin-Komplexe weg. Die korrekte Zuordnung der Signale wurde durch DEPT-, COSY- und HMQC-NMR-Messungen

## 2 Ergebnisse

sichergestellt. In den Massenspektren (FAB<sup>+/-</sup>) können die Produkte jeweils mit einem, zwei und drei Natriumionen gefunden werden.

**Tabelle 2.27:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $[\text{ReO}(\text{L-car})(\beta\text{-D-Fruf}(1,6)\text{P}_22,3\text{H}_-2)]^{4-}$  (**19**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>CO<sub>His</sub></b>	<b>CO<sub>Ala</sub></b>	<b>C2<sub>His</sub></b>	<b>C4<sub>His</sub></b>	<b>C5<sub>His</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>His</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>Ala</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>Ala</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>His</sub></b>
$\beta\text{-D-Fruf}(1,6)\text{P}_2$	$\delta$	- <sup>a</sup>	100.10	75.04	73.41	78.57	- <sup>a</sup>									
L-Carnosin	$\delta$							175.46	170.80	132.75	129.05	115.83	53.53	35.17	33.58	26.39
<i>anti</i> - <b>19</b>	$\delta$	- <sup>a</sup>	121.22	97.84	75.28	81.43	- <sup>a</sup>	182.95	175.97	144.04	136.94	115.97	61.62	37.01	34.27	26.85
	$\Delta\delta$	-	<b>21.12</b>	<b>22.80</b>	1.87	2.86	-	<b>7.49</b>	<b>5.17</b>	<b>11.29</b>	<b>7.89</b>	0.14	<b>8.09</b>	1.84	0.69	0.46
<i>syn</i> - <b>19</b>	$\delta$	- <sup>a</sup>	121.85	100.22	75.78	82.63	- <sup>a</sup>	183.23	175.93	144.13	136.72	116.01	61.76	37.09	35.07	26.76
	$\Delta\delta$	-	<b>21.75</b>	<b>25.18</b>	2.37	4.06	-	<b>7.77</b>	<b>5.13</b>	<b>11.38</b>	<b>7.67</b>	0.18	<b>8.23</b>	1.92	1.49	0.37

<sup>a</sup> Bereich 62.82–65.09 ppm.

### 2.2.4 Umsetzungen von D-Mannose-6-phosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin

Nachdem sich die bereits vorgestellten Furanosen problemlos mit *trans*-Oxido-trichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und Hilfsliganden zu den erhofften Komplexen umsetzen ließen, wurden auch mit einigen als Pyranose fixierten oder hauptsächlich in dieser Form vorliegenden Zuckerphosphaten Versuche durchgeführt. Die Stamm-Glycose des in diesem Kapitel vorgestellten Zuckerphosphates, die D-Mannose, hatte zuvor bei analogen Ansätzen mit L-Carnosin zu Produkt-Kristallen geführt. Diese konnten mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert werden und weisen eine Koordination über C2 und C3 auf, wobei  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mannose nebeneinander vorliegen.<sup>[26]</sup>

Setzt man D-Mannose-6-phosphat mit *trans*-Oxidotrighlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin um, zeigt sich stets eine Koordination des  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragments an die Hydroxygruppen von C2 und C3. So entsteht bei den Versuchen mit Carnosin als einziges nachweisbares Produkt  $[\text{ReO}(\text{L-car})(\alpha\text{-D-Manp6P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**22**). Ob es sich dabei um das *syn*- oder *anti*-Isomer handelt, kann nur vermutet werden. Angesichts der vorher erwähnten bereits aufgeklärten Struktur mit Mannose und einem Vergleich mit Molekülmodellen ist es jedoch wahrscheinlich, dass die *anti*-Form vorliegt, bei der die Phosphatgruppe an C6 vom Carbonyl-Sauerstoffatom am Rhenium-Zentrum wegzeigt (siehe Abbildung 2.27). Darüber hinaus liegt auch noch zu einem geringen Anteil das *syn*-Isomer vor, allerdings sind die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nicht intensiv genug für eine korrekte Zuordnung. Überhaupt sind auch die Signale des Hauptprodukts eher schwach, es liegt stets noch eine große Menge an Zuckerphosphat-Edukt vor, obwohl die Reaktionslösungen komplett blau und klar waren. Nach einer Weile verfärbten sich die wässrigen Lösungen des Produkts aber und wurden braun, so dass davon ausgegangen werden muss, dass Zersetzung eintritt. Das Produkt ist in Methanol schwer löslich, so dass für die Analytik nicht auf dieses Lösemittel zurückgegriffen werden kann.

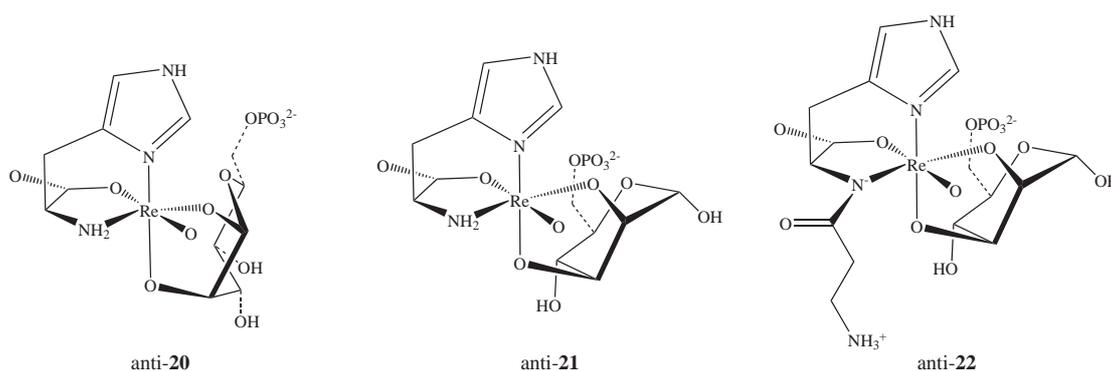
Die Verschiebungen von *anti*-**22** im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zu den Edukten sind in Tabelle 2.29 aufgeführt. Es zeigt sich, dass die CIS-Werte für an Koordinationsstellen gebundene Kohlenstoffatome im üblichen Bereich liegen. Die Zuckerphosphat-Kohlenstoffatome C2 und C3 sind um etwa 18.7 beziehungsweise 22.3 ppm verschoben, im L-Carnosin liegen die CIS-Werte zwischen 8.8 und 12.3 ppm. Lediglich die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome sind zu schwach ausgeprägt für eine sichere Zuordnung. Aus den vorliegenden Spektren lässt sich ableiten, dass als Produkt die 2,3 koordinierte Verbindung entsteht, bei der die beiden *cis*-ständigen Hydroxygruppen komplexiert sind. Die anderen möglichen Koordinationsverbindungen (zum Beispiel über C1 und C2), welche bei Umsetzungen mit Palladium(II) entstanden waren, wer-

## 2 Ergebnisse

den nicht beobachtet. Auch dort könnten die OH-Gruppen *cis* zueinander stehen, ginge man von einer  $\beta$ -Form aus.

Betrachtet man Umsetzungen mit L-Histidin, so ergibt sich dort ein komplizierteres Bild. Auch hier entsteht wieder ein an C2 und C3 komplexiertes Produkt:  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\alpha\text{-D-Manp6P2,3H}_2)]^{2-}$  (**21**). Bei dieser Verbindung erfahren die den Koordinationsstellen angebondenen Kohlenstoffatome C2 und C3 einen CIS von 19.3 und 20.2 ppm. Zusätzlich entstehen noch zwei weitere Komplexspezies, wie sich an der Zahl der L-Histidin-Peaks ablesen lässt. Mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren lässt sich ein zweites Produkt mit Zuckerphosphat-Beteiligung identifizieren. Dabei handelt es sich um  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\beta\text{-D-Manp6P1,2H}_2)]^{2-}$  (**20**). Bei diesem Produkt konnten die Kohlenstoffatome durch HMQC- und COSY-Messungen zugeordnet werden. Ungewöhnlich sind die chemischen Verschiebungen, da die beiden an Koordinationsstellen gebundenen Kohlenstoffatome C1 und C2 einen CIS von etwa 15.7 und 22.9 ppm erfahren. Der zweite CIS-Wert liegt genau im typischen Bereich, nur der erste Wert für das anomere Kohlenstoffatom ist ungewöhnlich niedrig. Beide Produkte treten in etwa demselben Mengenverhältnis auf und es wird aufgrund der sterischen Gegebenheiten davon ausgegangen, dass jeweils hauptsächlich das *anti*-Produkt entsteht. Eventuell vorhandenes *syn*-Produkt ist zu signalschwach um zugeordnet werden zu können. Alle nachgewiesenen Produkte des  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragments mit L-Carnosin oder L-Histidin und D-Mannose-6-phosphat sind in Abbildung 2.27 dargestellt.

Zusätzlich liegt im Zuckerbereich auch noch eine weitere Spezies vor. Diese konnte allerdings nicht aufgeklärt werden, eventuell handelt es sich um eine koordinierte Furanose-Form des D-Mannose-6-phosphats. Eine Identifizierung ist jedoch schwierig. Die 2D-Spektren brachten keine weitere Aufklärung; ein Signal bei etwa 102.4 ppm könnte von C1 einer an C2, C3 koordinierten  $\alpha$ -Furanose stammen, da es keine Kopplung aufweist. Dies würde einen  $90^\circ$ -Winkel



**Abbildung 2.27:** Die drei Produkte der Umsetzungen von *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphanrhenium(V) mit D-Mannose-6-phosphat und L-Histidin (**20** und **21**) oder L-Carnosin (**22**).

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.28:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen im Zuckerphosphat-Anteil von  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\beta\text{-D-Manp6P1,2H}_{-2})]^{2-}$  (**20**) und  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\alpha\text{-D-Manp6P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**21**) im Vergleich zum Edukt in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Werte im Histidin-Anteil sind nicht zweifelsfrei den einzelnen Spezies zuzuordnen und wurden daher weggelassen. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>
$\alpha\text{-D-Man6P}$	$\delta$	94.42	70.94	70.41	66.67	71.50	64.68
$\beta\text{-D-Man6P}$	$\delta$	94.03	71.42	73.16	66.44	75.05	64.73
<b>20</b>	$\delta$	109.69	94.30	73.50	67.51	74.21	64.91
	$\Delta\delta$	<b>15.66</b>	<b>22.88</b>	0.34	1.07	-0.84	0.18
<b>21</b>	$\delta$	94.14	91.13	89.66	67.06	<sup>a</sup>	67.51
	$\Delta\delta$	-0.28	<b>20.19</b>	<b>19.25</b>	0.39	-	2.83

<sup>a</sup> Zu geringe Intensität für sichere Zuordnung.

zwischen H1 und H2 bedeuten, was nur mit diesem Koordinationsmuster vereinbar wäre. Da alle Produktsignale aber insgesamt sehr klein sind, war keine weitere Aufklärung möglich.

Die chemischen Verschiebungen des Zuckerphosphat-Anteils in **20** und **21** sind in Tabelle 2.28 aufgeführt. Die Signale des L-Histidin-Anteils sind nicht zweifelsfrei den einzelnen Spezies zuzuordnen und wurden daher nicht mit aufgenommen. Dadurch dass drei Komplexspezies vorliegen und die chemischen Verschiebungen sehr nahe beieinander liegen, können hier auch die 2D-Spektren nicht weiterhelfen, zumal nach einer Weile Zersetzungserscheinungen auftreten.

**Tabelle 2.29:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $[\text{ReO}(\text{L-car})(\alpha\text{-D-Man}6\text{P}2,3\text{H}_{-2})]^{2-}$  (**22**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>CO<sub>His</sub></b>	<b>CO<sub>Ala</sub></b>	<b>C2<sub>His</sub></b>	<b>C4<sub>His</sub></b>	<b>C5<sub>His</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>His</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>Ala</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>Ala</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>His</sub></b>
$\alpha\text{-D-Man}6\text{P}$	$\delta$	94.24	70.71	70.11	66.44	71.62	63.83									
L-Carnosin	$\delta$							- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	133.56	129.65	116.55	54.33	35.65	31.97	27.40
<i>anti</i> - <b>22</b>	$\delta$	95.03	93.02	88.82	66.73	70.22	63.62	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	145.86	137.88	116.84	63.09	37.79	34.71	27.84
	$\Delta\delta$	0.79	<b>22.31</b>	<b>18.71</b>	0.29	-1.40	-0.21	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	<b>12.30</b>	<b>8.23</b>	0.29	<b>8.76</b>	2.14	2.74	0.44

<sup>a</sup> Zu geringe Intensität für sichere Zuordnung.

### 2.2.5 Umsetzungen von $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin

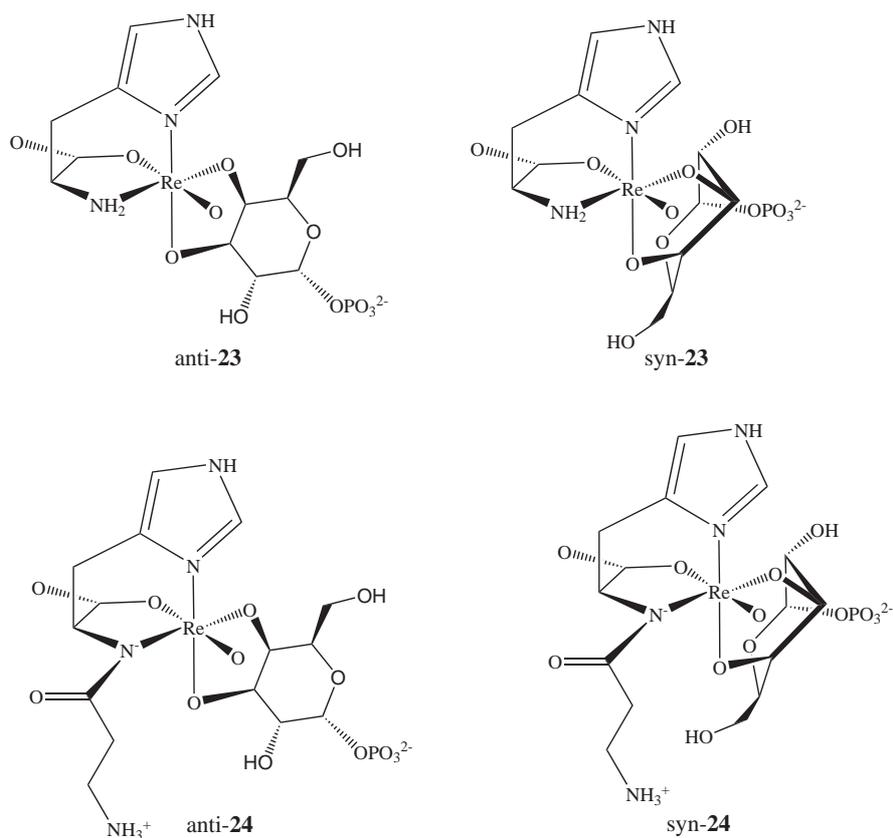
Als weiteres Zuckerphosphat wurde  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat mit *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin umgesetzt. Auch in diesem Molekül ist eine *cis*-1,2-Hydroxygruppe vorhanden (an C3 und C4), welche von Palladium(II) bereitwillig koordiniert worden war. Bisher gibt es keine Berichte über erfolgreich synthetisierte Rhenium-Galactose-Komplexe.

Aus den verschiedenen Reaktionsansätzen mit *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin erhält man stets blaue Reaktionslösungen und Pulver, so dass von erfolgreichen Versuchen ausgegangen werden kann. Versucht man aber anschließend, die mit Aceton gewaschenen Pulver für NMR-spektroskopische Untersuchungen in Wasser zu lösen, färben sich diese Lösungen oftmals sehr schnell braun. Die Spektren weisen dann stets vor allem Edukt- und sehr kleine Produkt-Signale auf. Nur in seltenen Fällen gelang es, ein derart stabiles Reaktionsproduktgemisch zu synthetisieren, dass es für eine aussagekräftige  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchung genutzt werden konnte.

Bei den Produkten, die dennoch identifiziert werden konnten, handelt es sich sowohl mit L-Histidin als auch mit L-Carnosin um über C3 und C4 koordinierte Verbindungen. Diese sind in Abbildung 2.28 dargestellt. Die beiden betreffenden Hydroxygruppen sind die einzigen *cis*-Diolgruppen im Molekül und somit augenscheinlich besonders für die Chelatisierung von Rhenium(V) geeignet. Wie schon bei den vorher beschriebenen Zuckerphosphaten findet sich jeweils ein Haupt- und ein Nebenprodukt, wobei beim L-Carnosin der prozentuale Unterschied stärker ausgeprägt ist. Dort entsteht  $[\text{ReO}(\text{L-car})(\alpha\text{-D-Galp1P3,4H}_{-2})]^{2-}$  (**24**) vor allem in einer Vorzugsgeometrie (wahrscheinlich als *anti*-Isomer, bei dem die Phosphatgruppe vom Carboxylatsauerstoff wegzeigt), und zwar etwa viermal so viel Haupt- wie Nebenprodukt. Die chemischen Verschiebungen der an Koordinationsstellen gebundenen Kohlenstoffatome C3 und C4 und deren unmittelbarer Nachbarn sind in Tabelle 2.30 aufgeführt, sie liegen mit etwa 18.8–24.7 ppm im erwarteten Bereich. Es sind auch die hier nicht angegebenen Signale des Carnosin-Anteils im Spektrum vorhanden, mit den erwarteten chemischen Verschiebungen. Viele Signale von überschüssigem Carnosin sind allerdings sehr schwach ausgeprägt, so dass hier kein direkter Vergleich möglich ist. Aufgrund der mangelnden Stabilität der Produkte in Wasser konnte kein verwertbares Spektrum mit nachträglich zugegebenem L-Carnosin erhalten werden.

Betrachtet man im Vergleich hierzu Ansätze mit L-Histidin, ergibt sich ein ähnliches Bild. Es entstehen wiederum die beiden über C3, C4 koordinierten Produkte *syn*- und *anti*- $[\text{ReO}(\text{L-his})(\alpha\text{-D-Galp1P3,4H}_{-2})]^{2-}$  (**23**). Diesmal beträgt das Verhältnis von Haupt- zu Nebenprodukt zueinander jedoch etwa 2:1. Die chemischen Verschiebungen der Produkte im Vergleich zu den

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.28:** Die Produkte der Umsetzungen von *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphanrhenium(V) mit  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat und L-Histidin (**23**) oder L-Carnosin (**24**).

**Tabelle 2.30:** Einige  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen im Zuckerphosphat-Anteil von  $[\text{ReO}(\text{L-car})(\alpha\text{-D-Galp1P3,4H}_2)]^{2-}$  (**24**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Sauerstoffe einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm. Fehlende Werte konnten nicht eindeutig identifiziert werden.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>
$\alpha\text{-D-Galp1P}$	$\delta$	-	69.13	69.34	69.34	71.68	-
<b>anti-24</b>	$\delta$	-	68.49	88.12	89.53	70.77	-
	$\Delta\delta$	-	-0.64	<b>18.78</b>	<b>20.19</b>	-0.91	-
<b>syn-24</b>	$\delta$	-	68.31	88.18	94.06	70.17	-
	$\Delta\delta$	-	-0.82	<b>18.84</b>	<b>24.72</b>	-1.51	-

## 2 Ergebnisse

Edukten sind in Tabelle 2.31 aufgeführt. Sie liegen im typischen Bereich, etwa zwischen 17.9 und 21.5 ppm für die koordinierenden Zuckerphosphat-Kohlenstoffatome und zwischen 4.9 und 11.2 ppm im L-Histidin-Anteil. Darüber hinaus sind keine weiteren Produkte (zum Beispiel über die *trans*-ständigen Kohlenstoffatome C2 und C3) vorhanden.

Zusätzlich zu diesen beiden Isomeren waren im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer speziellen Umsetzung noch die Signale einer weiteren Spezies erkennbar. Hierfür wurde zunächst ein Ansatz mit zwei Äquivalenten Zuckerphosphat und je einem Äquivalent *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V) und L-Histidin etwa einen Tag lang gerührt. Etwa die Hälfte der danach vorhandenen blauen Reaktionslösung wurde entnommen und wie üblich weiterverarbeitet. Zu der restlichen Lösung wurde zusätzliches *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V) gegeben, um das komplette Zuckerphosphat abreagieren zu lassen. Nach weiterem Rühren über mehrere Tage trat eine neue Spezies im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum recht deutlich hervor und konnte auch identifiziert werden. Es handelt sich um das Methyl- $\beta$ -D-Galactopyranosid und deren komplexierte Formen. Das entsprechende  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 2.29 zu sehen.

## 2 Ergebnisse

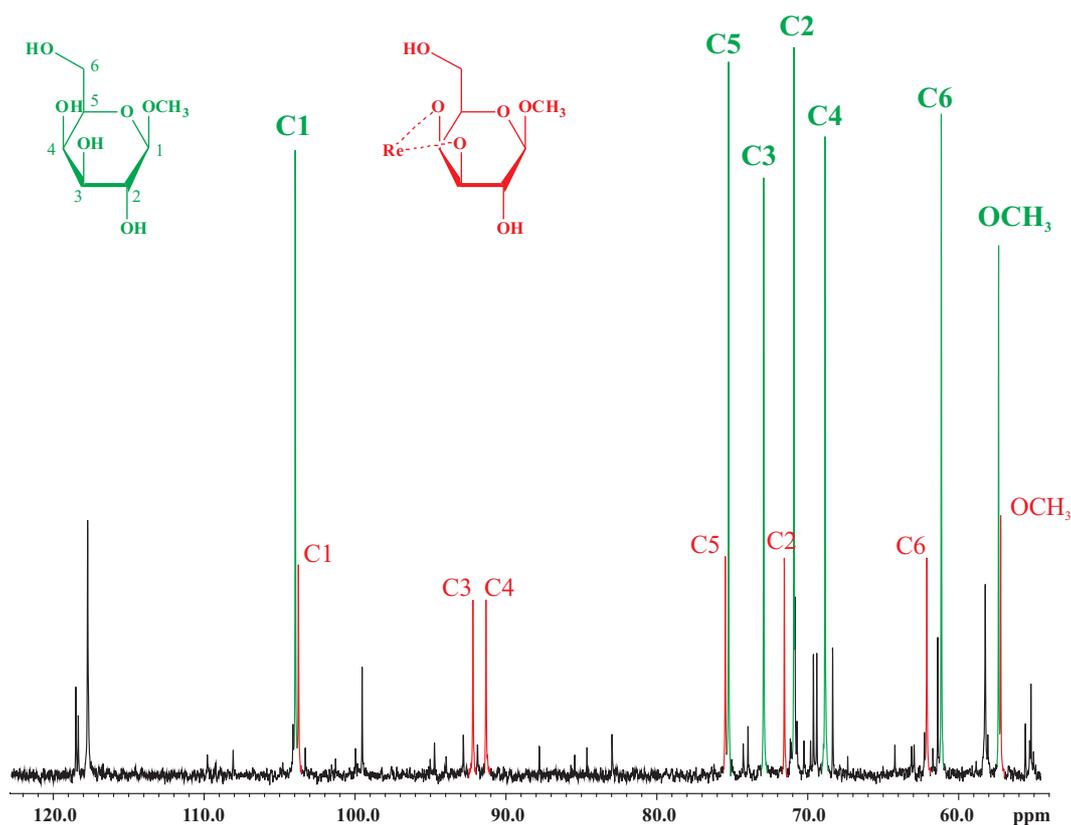
**Tabelle 2.31:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\alpha\text{-D-Galp1P3,4H}_2)]^{2-}$  (**23**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>
$\alpha\text{-D-Galp1P}$	$\delta$	95.39	68.52	69.45	69.45	71.91	61.36
<i>anti</i> - <b>23</b>	$\delta$	95.62	68.97	87.36	91.70	71.23	62.31
	$\Delta\delta$	0.23	0.45	<b>17.91</b>	<b>22.25</b>	-0.68	0.95
<i>syn</i> - <b>23</b>	$\delta$	96.16	67.95	90.91	92.81	70.16	62.31
	$\Delta\delta$	0.77	-0.57	<b>21.46</b>	<b>23.36</b>	-1.75	0.95

		<b>C<math>\text{O}_{His}</math></b>	<b>C<math>2_{His}</math></b>	<b>C<math>4_{His}</math></b>	<b>C<math>5_{His}</math></b>	<b>C<math>\alpha_{His}</math></b>	<b>C<math>\beta_{His}</math></b>
L-Histidin	$\delta$	171.96	133.40	130.18	117.89	53.28	25.83
<i>anti</i> - <b>23</b>	$\delta$	179.83	143.93	138.10	117.89	58.58	27.29
	$\Delta\delta$	<b>7.87</b>	<b>10.53</b>	<b>7.92</b>	0.00	<b>5.30</b>	1.46
<i>syn</i> - <b>23</b>	$\delta$	180.31	144.55	138.19	118.24	58.19	27.36
	$\Delta\delta$	<b>8.35</b>	<b>11.15</b>	<b>8.01</b>	0.35	<b>4.91</b>	1.53

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.29:** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Umsetzung von  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat mit *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V) und L-Histidin, bei der Methyl- $\beta$ -D-Galactopyranosid entstanden war (grün eingefärbt). Die Signale des an Rhenium koordinierten Methyl- $\beta$ -D-Galactopyranosides sind rot eingefärbt.

Ein Vergleich mit vorherigen Rhenium-Umsetzungen mit diesem Molekül konnte letzte Zweifel ausräumen. Somit hat sich in der methanolischen Reaktionslösung eine Substitutionsreaktion zugetragen, bei der die Phosphatgruppe am anomeren Kohlenstoffatom als Abgangsgruppe von einem Methanolat-Ion verdrängt worden ist. In Abbildung 2.29 ist ein Ausschnitt des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums der Umsetzung zu sehen, wobei die relevanten Signale markiert sind. Nicht-markierte Signale stammen von (nicht-)koordinierendem L-Carnosin, einem weiteren Produkt mit Methyl- $\beta$ -D-Galactopyranosid und den gewünschten, vorher beschriebenen Produkten mit  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat. Hauptbestandteil der Lösung sind allerdings die farblich markierten neu entstandenen Moleküle Methyl- $\beta$ -D-Galactopyranosid (grün) und  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H}_2)]$  (rot).

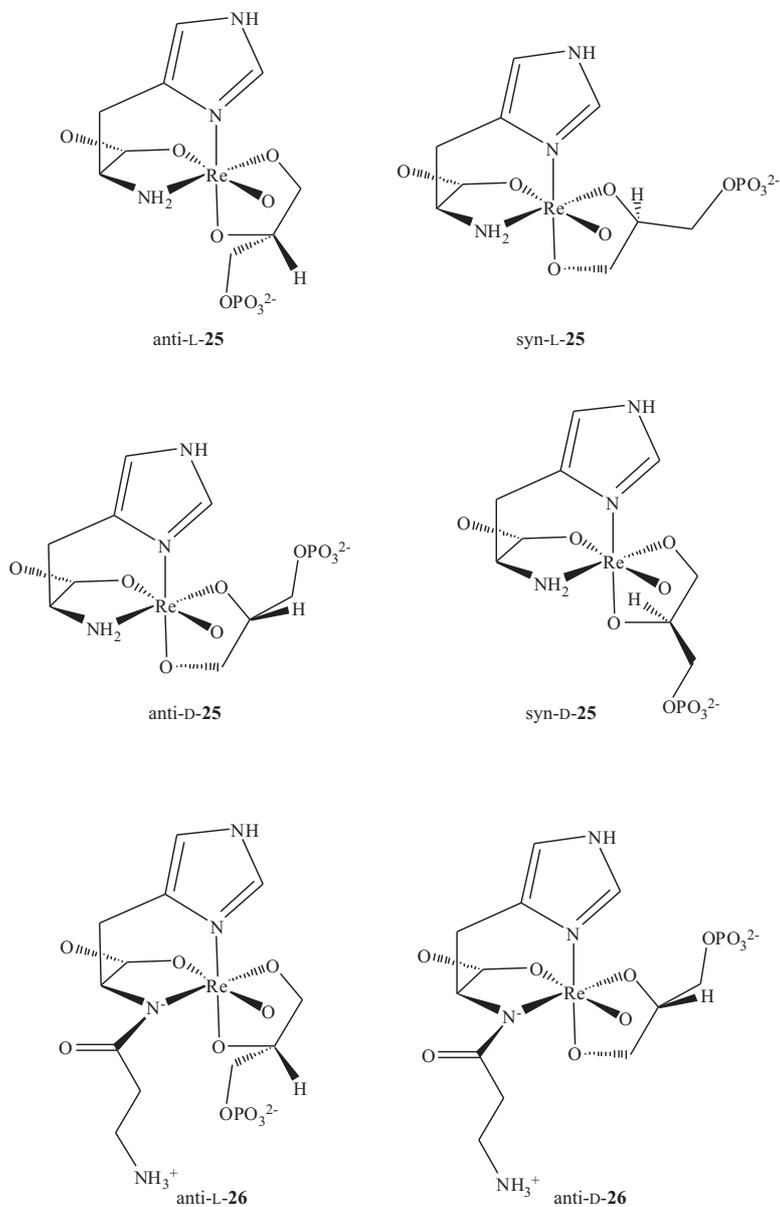
### 2.2.6 Umsetzungen von *rac*-Glycerol-1-phosphat mit Rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin

Als Bruchstück eines Zuckerphosphats und somit als Modellverbindung eingesetzt, rechnet man auch bei *rac*-Glycerol-1-phosphat mit einer glatten Reaktion mit Rhenium(V) und einem der bewährten Aminosäure-Hilfsliganden. Die Ergebnisse, welche mit Palladium(II) erzielt wurden, und die vorhergehenden Erkenntnisse mit Zuckerphosphaten und Rhenium lassen eine Reaktion des Zentralmetalls mit den beiden Hydroxygruppen an C2 und C3 erwarten. Da das Molekül relativ klein und flexibel ist, wäre dennoch eine Komplexbildung über die Hydroxygruppe an C2 und ein phosphorgebundenes Sauerstoffatom denkbar.

Betrachtet man  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen von *rac*-Glycerol-1-phosphat mit *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und L-Carnosin, finden sich dort wie üblich ein Hauptprodukt, ein Nebenprodukt und außerdem noch einige Signale geringer Intensität (Tabelle 2.33). Es zeigt sich, dass bei Haupt- und Nebenprodukt die Kohlenstoffatome C2 und C3 tieffeldverschoben sind, mit einem CIS von jeweils um 20 ppm. Es handelt sich somit um die Komplexverbindungen  $\text{syn-}[\text{ReO}(\text{L-car})(\text{Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (*syn-26*) und  $\text{anti-}[\text{ReO}(\text{L-car})(\text{Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (*anti-26*). Vergleicht man damit Umsetzungen mit L-Histidin und untersucht die Produkte wieder auf ihre chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, entdeckt man dort vier ähnlich intensive Signalsätze, die von koordinierten Spezies stammen müssen. Eine Komplexbildung unter Einbeziehung der Phosphatgruppe kann aber ausgeschlossen werden, da die Signale in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren keine Verschiebung zeigen. Auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, welche durch DEPT-Messungen ergänzt wurden, lassen solch eine Koordination nicht zu. Bei allen vier gefundenen Produkten müssen jeweils C2 und C3 an der Koordination beteiligt sein.

Ursache für die vier Signalsätze ist die Verwendung eines racemisches Gemisches aus D- und L-Glycerol-1-phosphat. Mit jeder dieser beiden Formen können 2 Komplexe entstehen, jeweils das *syn*- und *anti*-Produkt. Somit sind insgesamt folgende vier Spezies denkbar, welche aufgrund der unsymmetrischen Umgebung am Rhenium(V)-Zentrum im  $^{13}\text{C}$ -NMR unterschiedliche chemische Verschiebungen erfahren:  $\text{anti-}[\text{ReO}(\text{L-his})(\text{L-Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (*anti-L-25*),  $\text{syn-}[\text{ReO}(\text{L-his})(\text{L-Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (*syn-L-25*),  $\text{anti-}[\text{ReO}(\text{L-his})(\text{D-Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (*anti-D-25*) und  $\text{syn-}[\text{ReO}(\text{L-his})(\text{D-Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (*syn-D-25*). Bei Umsetzungen mit Palladium(II) war aufgrund des spiegelsymmetrischen Ethylendiamin-Liganden am Metallzentrum nur ein Signalsatz zu erkennen. In den Umsetzungen mit L-Carnosin sind zwei der vier möglichen Produkte zu einem merklichen Anteil vorhanden, die anderen beiden lassen sich nur andeutungsweise erkennen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass unter den Rhenium-Carnosin-Glycerolphosphat-Komplexen zwei Produkte sehr ungünstig sind, bei Verwendung von Histidin

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.30:** Die vier Produkte der Umsetzungen von *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphanrhenium(V) mit *rac*-Glycerol-1-phosphat und L-Histidin (**25**) und die zwei vermuteten Hauptprodukte mit L-Carnosin (**26**).

## 2 Ergebnisse

jedoch alle Koordinationsverbindungen zu etwa gleichen Teilen entstehen. Durch den sterisch weniger anspruchsvollen Hilfsliganden L-Histidin sind Kombinationen, welche mit L-Carnosin ungünstig sind, möglich geworden.

Die einzelnen Signalsätze im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der L-Histidin-Umsetzungen lassen keine eindeutige Zuordnung zu. Dadurch, dass die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sehr nahe beieinander und zudem teilweise im Lösemittelpeak ( $\text{D}_2\text{O}$ ) liegen, bringen auch 2D-Spektren keine endgültige Gewissheit, welche Signale zu welchem Produkt gehören. Am hilfreichsten sind die DEPT-Spektren, welche zumindest Aufschluss geben, welche Signale C2 und welche C3 zuzuordnen sind. Außerdem sind einige Signale des Hilfsliganden überlagert. Nur die an der Koordination beteiligten Kohlenstoffatome C2 und C3 des *rac*-Glycerol-1-phosphats erscheinen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum genügend aufgelöst. In Tabelle 2.32 sind diese Signale und ihre Verschiebungen im Vergleich zum Edukt aufgeführt.

Die chemischen Verschiebungen im Hauptprodukt für die L-Carnosin-Komplexierung sind in Tabelle 2.33 angegeben. Die Signale des Nebenprodukts sind teilweise schwach ausgeprägt und wurden daher nicht mit aufgenommen. Der CIS der an koordinierende Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome liegt bei 22.14 ppm für C2 und 22.62 ppm für C3. Betrachtet man Molekülmodelle der Produkte, liegt als mögliches Hauptprodukt *anti*- $[\text{ReO}(\text{L-car})(\text{L-Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (*anti*-L-**26**) und als mögliches Nebenprodukt *anti*- $[\text{ReO}(\text{L-car})(\text{D-Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (*anti*-D-**26**) nahe. Somit wären die beiden *syn*-Produkte, bei denen die Phosphatgruppe zum Oxido-Sauerstoff zeigt, nur in ganz geringem Maße vorhanden. Die vier Histidin-Produkte und die zwei mutmaßlichen Hauptprodukte der Umsetzungen mit Carnosin sind in Abbildung 2.30 dargestellt.

Die Hoffnung, die gebildeten Produkte würden leichter kristallisieren als die Zuckerphosphat-Komplexe mit ihrer Vielzahl an freien OH-Gruppen, erfüllt sich nicht. Im Gegenteil, alle Ansätze mit *rac*-Glycerol-1-phosphat neigen sehr schnell zur Bildung von Sirupen. Jedoch weisen die Koordinationsverbindungen ein anderes für ihre Bearbeitung hilfreiches Merkmal auf: sie sind sehr stabil in Wasser und an Luft auch über mehrere Monate lagerbar.

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.32:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $[\text{ReO}(\text{L-his})(\text{Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**25**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Eine Aufschlüsselung der einzelnen Spezies ist nicht möglich. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>CO<sub>His</sub></b>	<b>C2<sub>His</sub></b>
<i>rac</i> -Gro1P	$\delta$	64.94	70.20	61.54		
L-Histidin	$\delta$				-	133.72
<b>25</b>	$\delta$	63.97/64.36/ 65.31	87.53/90.59/ 90.74/91.04	82.69/83.20/ 83.44/84.12	179.06/179.15	143.28/143.34/ 143.73/143.86
	$\Delta\delta$	-0.97/-0.58/ 0.37	<b>17.33/20.39/</b>	<b>21.15/21.66/</b>	-	<b>9.56/9.62/</b> <b>10.01/10.14</b>
		<b>C4<sub>His</sub></b>	<b>C5<sub>His</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>His</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>His</sub></b>	
L-Histidin	$\delta$	127.50	-	53.20	25.49	
<b>25</b>	$\delta$	137.11/137.17/ 137.20	116.74/116.82	57.68/57.70/ 57.82	26.37/26.43/ 26.50	
	$\Delta\delta$	<b>9.61/9.67/</b> <b>9.70</b>	-	<b>4.48/4.50/</b> <b>4.62</b>	0.88/0.94/ 1.01	

**Tabelle 2.33:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $[\text{ReO}(\text{L-car})(\text{Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**26**) im Vergleich zu den Edukten in  $\text{D}_2\text{O}$ . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination benachbarter Heteroatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt. Alle Werte in ppm.

		<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>CO<sub>His</sub></b>	<b>CO<sub>Ala</sub></b>	<b>C2<sub>His</sub></b>
<i>rac</i> -Gro1P	$\delta$	65.41	71.15	62.32			
L-Carnosin	$\delta$				176.95	171.75	- <sup>a</sup>
<b>26</b>	$\delta$	66.47	90.64	82.56	184.28	177.49	144.80
	$\Delta\delta$	1.06	<b>19.49</b>	<b>20.24</b>	<b>7.33</b>	<b>5.74</b>	-
		<b>C4<sub>His</sub></b>	<b>C5<sub>His</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>His</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>Ala</sub></b>	<b>C<math>\alpha</math><sub>Ala</sub></b>	<b>C<math>\beta</math><sub>His</sub></b>
L-Carnosin	$\delta$	- <sup>a</sup>	116.90	54.45	35.73	32.03	27.29
<b>26</b>	$\delta$	138.33	116.76	62.74	37.78	35.20	27.98
	$\Delta\delta$	-	-0.14	<b>8.29</b>	2.05	3.17	0.69

<sup>a</sup> Signale zu schwach für eindeutige Zuordnung.

### 2.2.7 Umsetzungen von weiteren Zuckerphosphaten und $\beta$ -NAD mit Rhenium(V) und L-Histidin oder L-Carnosin

Zusätzlich zu den bereits vorgestellten Umsetzungen wurden auch mit anderen phosphatgruppenhaltigen Biomolekülen Versuche mit Rhenium(V) durchgeführt. Dazu zählen unter anderem D-Glucose-6-phosphat,  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat, D-Ribose-5-phosphat, D-Arabinose-5-phosphat, D-Erythrose-4-phosphat und  $\beta$ -Nicotinamidadeninucleotid. Alle Umsetzungen wurden nach bewährten Vorschriften mit *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V), Triethylamin und L-Histidin bzw. L-Carnosin durchgeführt.

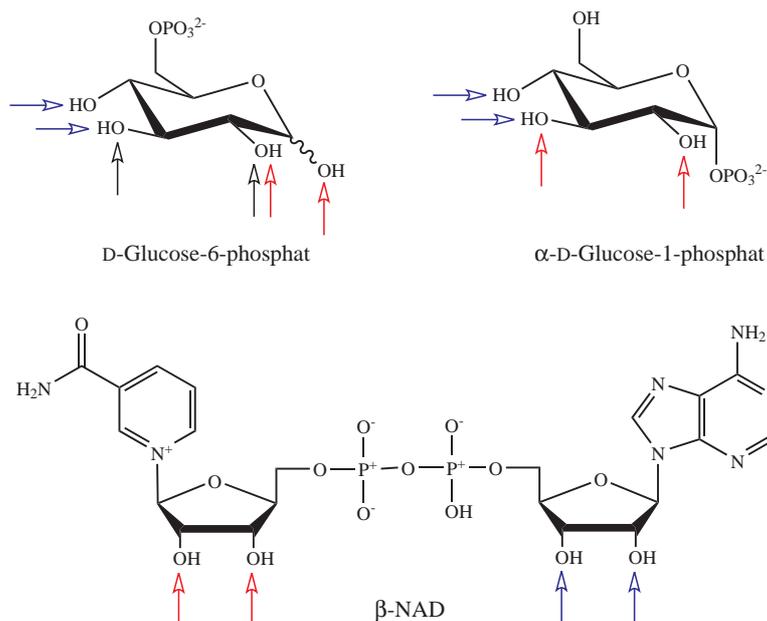
Trotz mehrerer Versuche gelang es im Falle von D-Ribose-5-phosphat, D-Arabinose-5-phosphat und D-Erythrose-4-phosphat nicht, Koordinationsprodukte zu synthetisieren. Alle Reaktionslösungen färbten sich nach mehr oder weniger kurzer Zeit – auch bei Reaktionsführung im Kühlschrank – braun und in  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren fanden sich keine Hinweise auf eine erfolgte Komplexierung. Auch in Massenspektren der gereinigten, braunen Pulver, die aus den Lösungen erhalten wurden, fanden sich keine Produktpeaks.

Anders sieht es bei D-Glucose-6-phosphat,  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat und  $\beta$ -Nicotinamidadeninucleotid aus. Alle drei Phosphate lassen sich sowohl mit L-Histidin als auch mit L-Carnosin zu blauen oder lilafarbenen Reaktionslösungen umsetzen. Die Farbänderung unter gleichzeitiger Auflösung des schwerlöslichen Edukts *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V) zeigt normalerweise zuverlässig eine erfolgreiche Komplexierung an. Jedoch sind die Produkte in Methanol eher schwer löslich, so dass beim Aufkonzentrieren am Rotationsverdampfer Produkte und Edukte als Pulver ausfallen, bevor eine ausreichende Konzentration für ein aussagekräftiges  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vorliegt. Nimmt man die gewaschenen blauen Pulver wieder in Wasser auf, tritt im Falle der beiden Glucose-Phosphate nach kurzer Zeit Zersetzung auf, was sich anhand eines Farbumschlags von blau nach braun bemerkbar macht. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen sich vor allem Edukt-Peaks neben Signalen geringer Intensität, welche von komplexierten Spezies stammen und die typischen CIS-Werte zwischen 20 und 26 ppm aufweisen. Die einzelnen Produkte sind im Falle des D-Glucose-6-phosphats aufgrund ihrer Quantität unmöglich zuzuordnen, im Falle des  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphats lässt sich zumindest sagen, dass drei Komplexe vorliegen. In Abbildung 2.31 sind die wahrscheinlich besetzten Koordinationsstellen markiert.

Zusätzlich lässt sich das Vorhandensein von Komplexspezies anhand von Massenspektren der blauen Pulver belegen. Somit ist es wohl einzig eine Frage der geringen Löslichkeit in vielen Mitteln oder der Instabilität in Wasser, dass die Koordinationsverbindungen nicht zufriedenstellend charakterisiert werden können. Auch eine Kristallisationsneigung ist nicht vorhanden.

Ein andere Problem ergibt sich, setzt man  $\beta$ -NAD ein. Aufgrund der zwei wahrscheinlichen

## 2 Ergebnisse

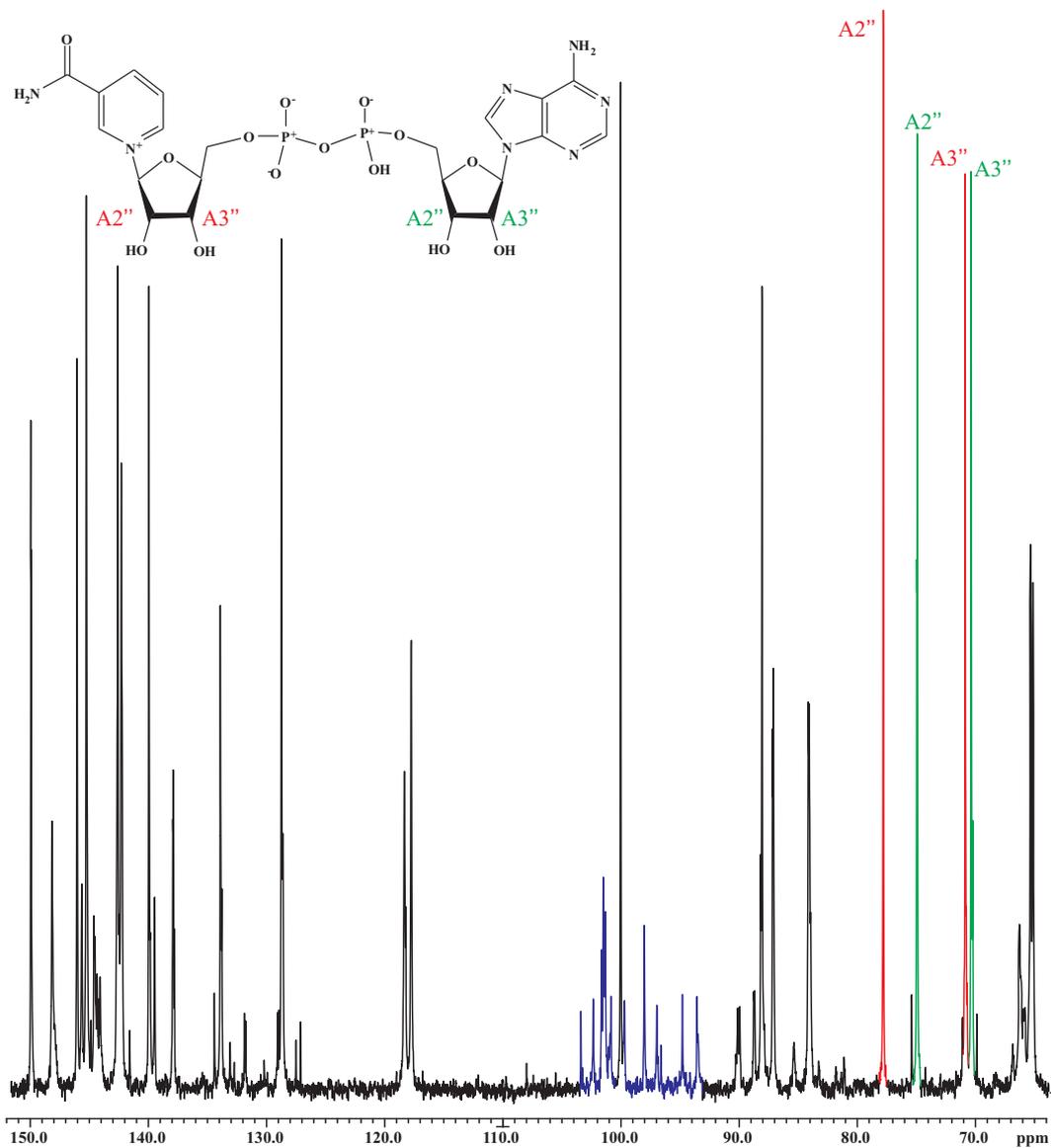


**Abbildung 2.31:** Wahrscheinliche Koordinationsstellen für das  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragment in D-Glucose-6-phosphat,  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat und  $\beta$ -Nicotinamadenindinukleotid unter Berücksichtigung vorheriger Ergebnisse.

Koordinationsstellen gibt es theoretisch drei Möglichkeiten von Komplexverbindungen. Es können entweder beide Hydroxygruppen der Ribose-Fragmente oder aber nur jeweils eine davon an Rhenium(V) gebunden vorliegen (Abbildung 2.31). Zwar lässt sich NAD mit L-Carnosin und – besser noch – mit L-Histidin umsetzen und es werden die typischen blauen Lösungen erhalten, jedoch sind die Reaktionsumsätze in allen Fällen sehr schlecht. Die Lösungen der Produkte sind zwar in Wasser stabil, allerdings zeigen die Spektren zum größten Teil Signale des Edukts (siehe Abbildung 2.32). Nur ganz klein sind Peaks einer komplexierten Spezies erkennbar. Die gefundenen Signale deuten jedoch auf eine einfache Metallierung hin, die CIS-Werte wären im erwarteten Bereich um die 20 ppm. Untermuert werden diese Befunde durch Massenspektren.

Kurz erwähnt sei an dieser Stelle noch, dass auch ein Versuch mit dem Nukleotid Uridin-5'-monophosphat erfolgreich verlief. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt sich, dass wie bei Adenosin-5'-monophosphat die Positionen C2' und C3' am Ribose-Teil komplexiert werden. Es wurde aber keine weitere Analytik durchgeführt, sondern die Umsetzung vielmehr als Vorversuch belassen. Nach dieser erfolgreichen Komplexierung lässt sich vermuten, dass sich auch die übrigen Nukleotide (Guanosin-5'-mono-, di- und tri-phosphat; Uridin-5'-di- und tri-phosphat; Cytidin-5'-mono-, di- und triphosphat) mit dem  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragment und L-Histidin oder L-Carnosin erfolgreich umsetzen lassen und analoge Koordinationsstellen besetzt werden.

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.32:** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Umsetzung von  $\beta$ -NAD mit L-Histidin und *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V). Blau markiert sind die Signale möglicher Komplexverbindungen. Grün und Rot markiert sind die zu erwartenden Koordinationsstellen im Edukt.

### 2.2.8 Einsatz verschiedener Hilfsliganden und Rhenium(V)-Edukte in Umsetzungen mit Zuckerphosphaten oder Nukleotiden

Nachdem das schon ausführlich besprochene Rhenium-Edukt *trans*-Oxido-trichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) zwar mit vielen Zuckerphosphaten und Nukleotiden reagiert, die Produkte aber keine Kristallisationsneigung zeigen, wurden noch andere Rhenium(V)-Quellen und Hilfsliganden neben L-Histidin und L-Carnosin eingesetzt. Nach Vorversuchen mit nahezu allen proteinogenen Aminosäuren stellten sich L-Arginin, L-Asparagin und L-Asparaginsäure als Favoriten dar. Diese drei Aminosäuren ließen sich mit  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat zu blauen Lösungen umsetzen. Allerdings waren die Produkte – wie schon die Produkte mit L-Carnosin und L-Histidin – in Wasser unbeständig und somit konnten keine auswertbaren NMR-Untersuchungen vorgenommen werden. Allerdings konnte das Vorhandensein einer Komplexspezies aus  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat und L-Asparaginsäure durch Massenspektren belegt werden. Auch Komplexe mit L-Arginin und  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat sind im FAB<sup>-</sup> nachweisbar. Darüber hinaus wurde Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V) verwendet und analog eines vorher beschriebenen Verfahrens eingesetzt.<sup>[13]</sup> Dabei konnte bei einem Ansatz mit Adenosin-5'-monophosphat im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nachgewiesen werden, dass eine Koordination an C2' und C3' stattfindet. Allerdings konnten auch hier keine Kristalle isoliert werden.

Für eine Variation des Rheniumzentrums wurde zusätzlich [ReO<sub>2</sub>I(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] nach Anregung von *Oßbergers* Arbeit verwendet.<sup>[25]</sup> Dieses reagiert auch bereitwillig mit Adenosin-5'-monophosphat und ergibt dasselbe C2', C3'-koordinierte Produkt, das man mit *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V) erhält. Die Koordinationsverbindung zeigt keine Kristallisationsneigung, weshalb auf weitere Versuche verzichtet wurde.

### 2.2.9 Kristallisationsversuche an Umsetzungen mit Rhenium(V)

Um die Reaktionsprodukte kristallin zu erhalten und eine Röntgenstrukturanalyse durchführen zu können, wurden verschiedene Methoden zur Kristallisation angewandt. Zunächst einmal wurden unterschiedliche Lösemittel (Aceton, Isopropanol, Hexan...) zur Eindiffusion in die Reaktionslösungen verwendet. Dabei bildeten sich oftmals farblose Kristalle von Nebenprodukten wie Triethylammoniumchlorid oder Triphenylphosphan. Die restliche Lösung blieb entweder stabil, färbte sich durch Zersetzung braun oder bildete nach einiger Zeit einen blauen oder braunen Sirup.

Eine andere Methode bestand in der Eindiffusion von diversen Kationen in wässriger oder methanolischer Lösung. Dazu wurde entweder die Reaktionslösung oder das gereinigte, in Wasser gelöste Produkt verwendet. Mit zwei- oder dreiwertigen Kationen wie Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>

## 2 Ergebnisse

oder  $\text{Ce}^{3+}$  entstand auf diese Weise oftmals sehr schnell ein blauer, aber unlöslicher Niederschlag, welcher nicht mehr umkristallisiert werden konnte und auch in Massenspektren nicht die gewünschten Signale erzeugte. Nach Zugaben einwertiger Kationen wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  oder  $\text{Cs}^+$  blieben die meisten Ansätze stabil, andere ergaben Sirupe. Ein langsames Abdampfen des Lösemittels resultierte meist in Sirupen und farblosen Kristallen oder in braunen Lösungen. Teilweise blieben auch harzige, blaue, nicht-kristalline Tropfen übrig. Nachdem Kristalle mit Kupfer(II) isoliert werden konnten (siehe nächstes Kapitel), bei denen die Phosphatgruppe an dieses Metall koordiniert, wurde es ebenfalls als hoffnungsvolles Fällungsmittel eingesetzt und teilweise noch Phenanthrolin zur besseren Kristallisation zugesetzt. Dabei bildeten sich mehrmals das literaturbekannte Nebenprodukt  $[(\text{PPh}_3)\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]^{[54]}$  oder grüne oder braune Pulver. Weitere Nebenprodukte, welche teilweise aus methanolischen Lösungen kristallisierten, sind  $[\text{OReCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)_2]$  und ein Polymer aus Kupfer- und Rhenium-Einheiten, welche über Oxalatbrücken verknüpft sind.<sup>[26]</sup>

## 2.3 Koordination deprotonierter Zuckerphosphate oder Nukleotide an Kupfer(II)

Um noch ein drittes Metall auf seine Komplexierungsfähigkeit gegenüber Zuckerphosphaten und Nukleotiden zu untersuchen, wurde Kupfer(II) ausgewählt. Dies ist eines der wenigen Metalle, mit denen in der Literatur kristalline Verbindungen bekannt sind.<sup>[36, 51]</sup> So existieren eine Reihe von Koordinationsverbindungen mit nichtreduzierenden Zuckerphosphaten oder Nukleotiden mit Kupfer(II) und zweizähligen Hilfsliganden. Alle verfügbaren Zuckerphosphate und Nukleotide wurden mit einer Reihe von Hilfsliganden (Phenanthrolin, Bipyridin, Bis-(2-pyridylethyl)amin, Terpyridyl) umgesetzt. Dabei muss beachtet werden, dass eine sinnvolle Analytik allein durch Röntgenstrukturanalyse und Massenspektrometrie, nicht aber durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie möglich ist. Da Kupfer(II) paramagnetisch ist, sind keine aussagekräftigen Spektren zu erwarten. Im Anschluss sind daher nur diejenigen Ansätze aufgeführt, welche zu Kristallen führten. Über die angegebenen Verbindungen hinaus entstanden auch noch literaturbekannte Koordinationsverbindungen, sowie ein Komplex aus Kupfer(II), Bipyridin und  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat analog zu **29**, bei dem die Messdaten keine vollständige Strukturlösung zuließen.

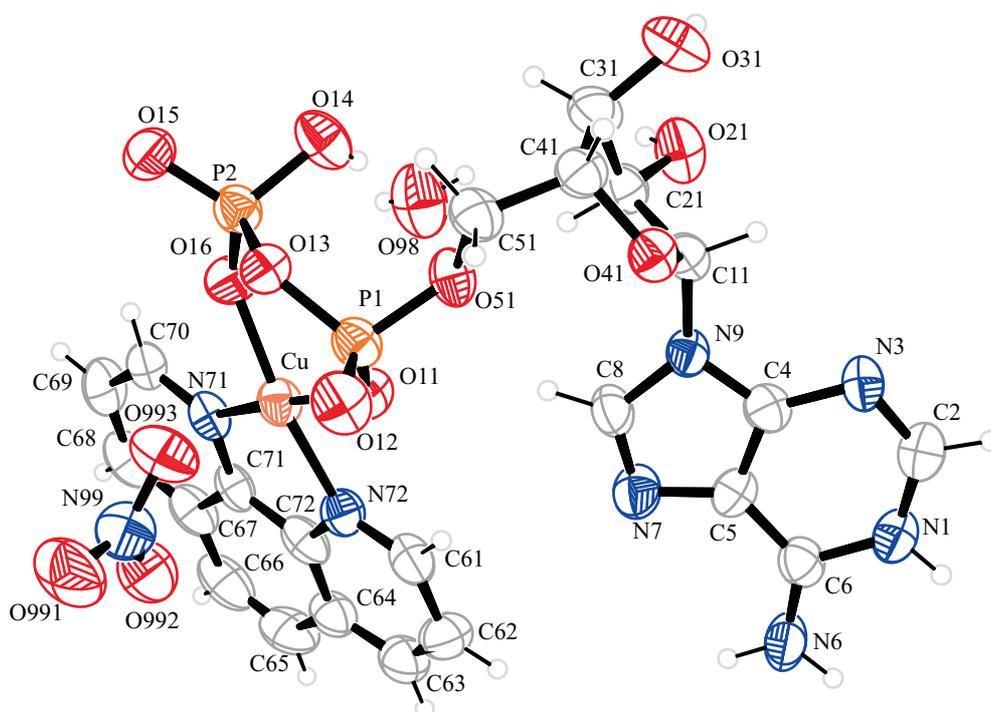
Bei den hier nicht angeführten Versuchen handelt es sich vor allem um Ansätze mit reduzierenden Zuckerphosphaten. Bei diesen waren oftmals Redoxreaktionen eingetreten anstelle einer Komplexierung (sichtbar durch rotes Kupfer(I)oxid) oder es bildeten sich unlösliche Feststoffe. Nachdem die ersten Kristalle mit an das Metall koordinierender Phosphatgruppe entstanden waren, wurde noch versucht, durch Erhöhung des pH-Werts die Hydroxygruppen am Kohlenhydrat zu deprotonieren, um möglicherweise dort ein zweites Metallkation zur Koordination zu bewegen. Dies gelang allerdings nicht. Bei zu hohem pH-Wert bildeten sich oftmals Kristalle aus Kupfer, Phenanthrolin oder Bipyridin und Oxalat, zu welchem sich die Zuckerphosphate zersetzt hatten.

### 2.3.1 Komplexe von Adenosin-5'-diphosphat mit Kupfer und Phenanthrolin

Eine der erfolgreichen Umsetzungen gelang mit Adenosin-5'-diphosphat. Aus einer sauren (pH 3) wässrigen Lösung mit Kupfer(II)-Nitrat, Adenosin-5'-diphosphat und dem zweizähligen Hilfsliganden Phenanthrolin kristallisiert nach einigen Wochen im Exsikkator über KOH-Plättchen die Verbindung  $[\text{Cu}(\text{ADP})(\text{phen})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**28**) (Abbildung 2.33) in Form blauer Plättchen.

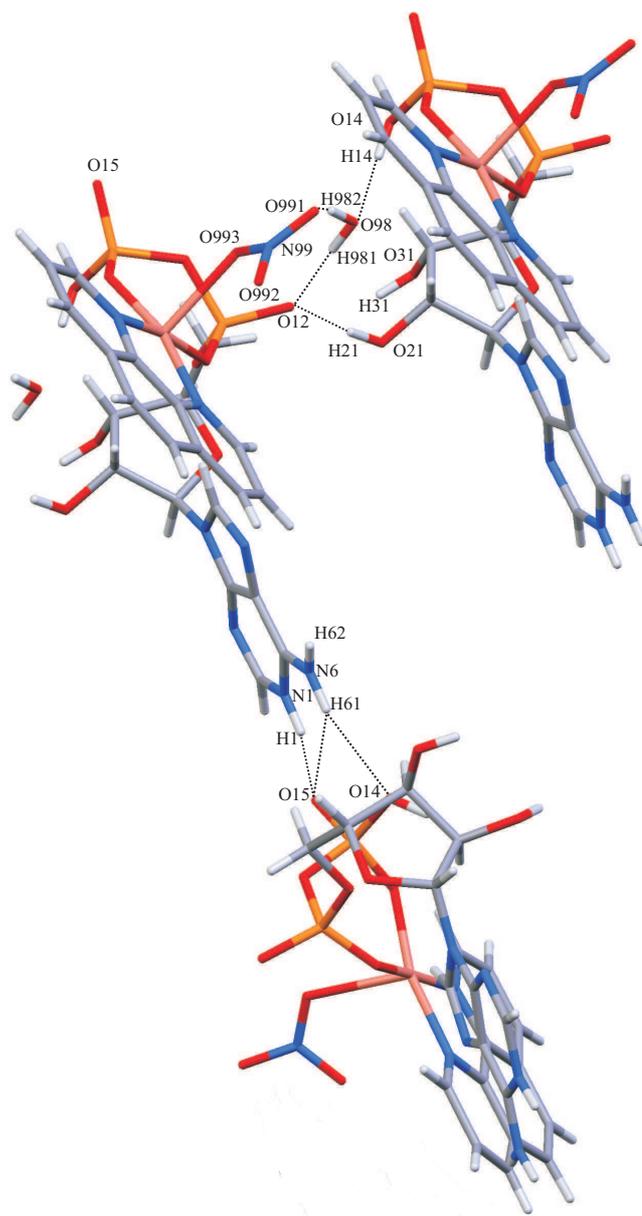
Im Molekül ist das Kupfer-Zentrum von einem Hilfsliganden, welcher über seine Stickstoffatome koordiniert, und einem ADP-Molekül umgeben. Dieses greift nicht über eine Diolfunk-

tion, sondern über zwei Phosphor-gebundene Sauerstoffatome am Zentralmetall an. Dadurch entstehen am Kupfer(II) ein Sechsring mit dem Nukleotid und ein Fünfring mit dem Hilfsliganden. Die koordinierenden Sauerstoffatome O11 und O16 liegen deprotoniert vor. Dafür ist bei dem niedrigen pH-Wert allerdings das Adenin-Stickstoffatom N1 protoniert, wobei für den Ladungsausgleich ein Nitrat-Anion sorgt. Dieses Molekül ergänzt zusätzlich die Koordinationssphäre am Kupfer(II). Ein Nitrat-Sauerstoffatom (O993) koordiniert in einem Abstand von etwa 2.35 Å an Kupfer und führt zu einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Koordination am Kupfer(II)-Zentrum. Darüber hinaus befindet sich auch noch ein Molekül Wasser in der asymmetrischen Einheit. **28** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Ribofuranose-Ring des Adenosin-5'-diphosphats (O41-C11-C21-C31-C41) liegt in der *Twist*-Konformation vor.



**Abbildung 2.33: ORTEP-Darstellung von  $[\text{Cu}(\text{ADP})(\text{phen})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**28**).** Die Ellipsoide entsprechen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände [Å] und Winkel [°]: Cu-O11 1.9509(5), Cu-O16 1.9192(5), Cu-N71 1.9952(7), Cu-N72 1.9978(7), P1-O12 1.486(6), P1-O11 1.495(5), P1-O51 1.573(5), P1-O13 1.596(5), P2-O15 1.467(6), P2-O16 1.510(5), P2-O14 1.565(5), P2-O13 1.617(5); O11-Cu-O16 94.03(21), O11-Cu-N71 172.12(27), O16-Cu-N71 91.14(28), O16-Cu-N72 165.53(26), N71-Cu-N72 82.80(30), N72-Cu-O11 90.79(25); Torsionswinkel [°]: O51-P1-O11-Cu  $-129.0(4)$ , O13-P2-O16-Cu  $-18.7(5)$ , N71-C71-C72-N72  $-1.1(10)$ ; Faltungswinkel des Chelatfünfringes<sup>[44]</sup> O41-C11-C21-C31-C41:  $Q_2 = 0.361(9)$  Å,  $\phi_2 = 92.8(12)^\circ$ .

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.34: MERCURY-Darstellung einiger Wasserstoffbrückenbindungen in 28.** Bindungslängen siehe Tabelle 2.34. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wurde lediglich ein Ausschnitt aus dem System (gestrichelt) dargestellt.

Zwischen dem Nitrat-Sauerstoffatom O991 und dem Wassermolekül mit O98 liegt ein Abstand von nur 2.92 Å (Abbildung 2.34). Das Lösemittel wiederum zeigt auf freie Phosphat-sauerstoffatome der benachbarten Komplexmoleküle von **28**. So ordnen sich diese in der Elementarzelle durch Wasserstoffbrückenbindungen unter Beteiligung von Wasser und Nitrat zu einem dreidimensionalen Netzwerk an. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrücken-

## 2 Ergebnisse

bindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 2.34 aufgeführt.

**Tabelle 2.34:** Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **28**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu den Abbildungen 2.33 und 2.34. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D···A	D-H	H···A	D-H···A
O14	H14	O98	2.540(10)	0.84	1.70	177.5
O21	H21	O12 <sup>i</sup>	2.639(7)	0.84	1.80	175.5
O31	H31	O15 <sup>ii</sup>	3.175(9)	0.84	2.46	142.9
O98	H981	O12 <sup>i</sup>	2.675(9)	0.821(11)	1.856(14)	175(12)
O98	H982	O991 <sup>i</sup>	2.924(12)	0.822(11)	2.19(7)	149(14)
O98	H982	O993 <sup>i</sup>	3.090(9)	0.822(11)	2.45(7)	135(9)
O98	H982	N99 <sup>i</sup>	3.330(11)	0.822(11)	2.62(7)	146(12)
N1	H1	O15 <sup>iii</sup>	2.612(8)	0.88	1.80	153.1
N6	H61	O15 <sup>iii</sup>	2.983(9)	0.88	2.30	134.9
N6	H61	O14 <sup>iii</sup>	3.307(10)	0.88	2.46	162.7
N6	H62	O992 <sup>iv</sup>	2.771(10)	0.88	2.10	131.9

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

### 2.3.2 Komplexe von $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat mit Kupfer und Phenanthrolin

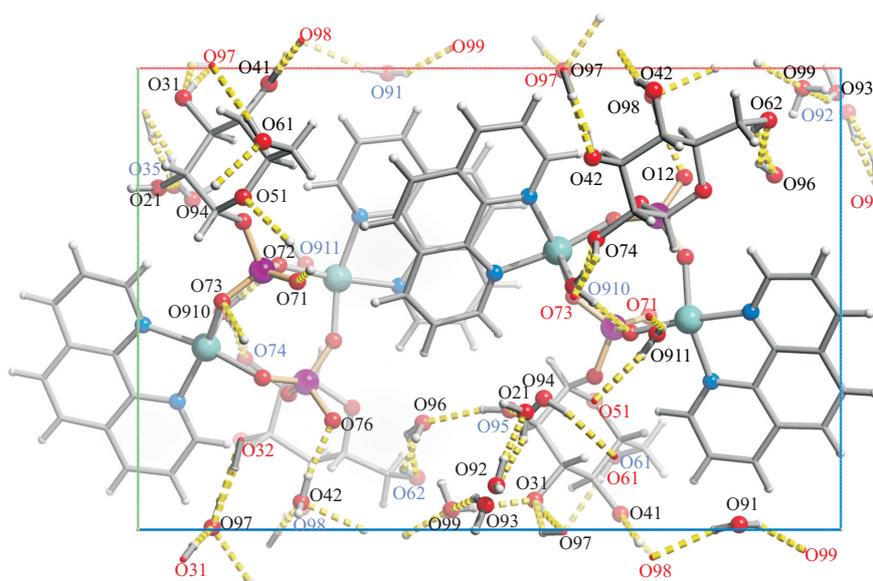
Zu Kristallen führende Umsetzungen gelingen nicht nur wie im vorherigen Kapitel beschrieben mit Nukleotiden, sondern auch mit nichtreduzierenden, konfigurationsstabilen Zuckerphosphaten. Aus einer Umsetzung von  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat mit Kupfer(II)-Nitrat und Phenanthrolin kristallisiert nach etwa einer Woche aus wässriger Lösung  $[\text{Cu}_2(\alpha\text{-D-Glcp1P})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (**29**, Abbildung 2.35) in Form blauer Stäbchen aus. In dem vorliegenden Komplexmolekül befinden sich zwei jeweils von Phenanthrolin koordinierte Kupferkationen, die über zwei Zuckerphosphatmoleküle miteinander verknüpft sind. Die Koordination findet dabei über die deprotonierten Phosphatgruppen statt, alle Kohlenhydrat-Hydroxygruppen bleiben protoniert und unbeteiligt. Zusätzlich zu dem Komplexmolekül befinden sich noch neun Wassermoleküle in der asymmetrischen Einheit, von denen zwei fehlgeordnet sind. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.



## 2 Ergebnisse

von 2.23 Å (Cu1-O910) und 2.31 Å (Cu2-O911) zu den Kupferzentren jeweils Wassermoleküle (Abbildung 2.36), die die Koordination zu einer quadratisch-pyramidalen Anordnung komplettieren. Insgesamt lässt sich für die beiden  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat-Einheiten eine *Sessel*-Konformation feststellen.

Die Verbindung verfügt mit seinen neun Wassermolekülen in der asymmetrischen Einheit über ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem, dessen Parameter in Tabelle 2.35 angegeben sind. Betrachtet man die Einheitszelle entlang [100], wie in Abbildung 2.36, erkennt man eine Stapelung der Komplexmoleküle übereinander. Die Phenanthrolin-Ringe kommen jeweils so übereinander zu liegen, dass jedes zweite Molekül in die entgegengesetzte Richtung zeigt. Darüber hinaus liegen immer zwei der aromatischen Ringe so übereinander, dass  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen (siehe Abbildung 2.36) auftreten. Der Abstand der Ringebenen beträgt dabei etwa 3.5 Å. Zwischen den Zuckerphosphat-Anteilen der Moleküle sorgen die Wassermoleküle für den Kontakt untereinander. Alle verfügbaren Sauerstoffatome, sowohl der Liganden, als auch des Kristallwassers, sind an dem dreidimensionalen Netzwerk beteiligt.



**Abbildung 2.36:** SCHAKAL-Darstellung eines Strukturausschnitts von **29** in Blickrichtung **a** unter Einbeziehung der Wasserstoffbrückenbindungen. Rot = Achse **b**, grün = Achse **c**. Rote Beschriftung markiert aus der Ebene zeigende, nur durch Punkte dargestellte Sauerstoffatome. Eine blaue Beschriftung nummeriert die weit im Hintergrund liegenden Sauerstoffatome.

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.35:** Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen in **29**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu den Abbildungen 2.35 und 2.36. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D-H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D-H $\cdots$ A
O61	H861	O97	0.84	2.16	2.873(4)	142.5
O62	H862	O96	0.84	2.15	2.769(5)	130.4
O94	H942	O21	0.829(10)	2.08(13)	2.738(11)	135(16)
O96	H962	O99	0.838(10)	2.57(6)	3.166(8)	129(7)
O98	H981	O76	0.821(10)	1.852(14)	2.659(4)	167(5)
O910	H903	O22	0.832(10)	1.990(13)	2.802(4)	165(4)
O910	H904	O72	0.820(10)	2.002(17)	2.781(4)	158(4)
O910	H904	O911	0.820(10)	2.54(3)	3.084(4)	125(3)
O21	H821	O96 <sup>i</sup>	0.84	1.92	2.744(4)	166.8
O93	H932	O99 <sup>i</sup>	0.833(10)	1.83(7)	2.605(16)	155(15)
O22	H822	O73 <sup>ii</sup>	0.84	2.09	2.905(4)	162.0
O22	H822	O71 <sup>ii</sup>	0.84	2.50	3.123(4)	132.0
O31	H831	O97 <sup>ii</sup>	0.84	2.00	2.818(5)	166.0
O94	H941	O61 <sup>ii</sup>	0.830(10)	1.98(3)	2.795(10)	168(14)
O911	H913	O51 <sup>ii</sup>	0.826(10)	2.21(2)	2.963(4)	153(4)
O911	H914	O71 <sup>ii</sup>	0.832(10)	1.84(2)	2.630(4)	158(4)
O32	H832	O97 <sup>iii</sup>	0.84	1.98	2.817(4)	170.8
O41	H841	O98 <sup>iv</sup>	0.84	1.95	2.794(4)	177.4
O42	H842	O41 <sup>v</sup>	0.84	2.03	2.843(4)	163.2
O97	H971	O31 <sup>vi</sup>	0.836(10)	2.18(4)	2.818(5)	133(5)
O98	H982	O42 <sup>vi</sup>	0.825(10)	2.30(2)	3.041(4)	149(4)
O97	H972	O32 <sup>vii</sup>	0.833(10)	2.004(18)	2.817(4)	165(5)
O99	H991	O31 <sup>viii</sup>	0.839(10)	1.96(3)	2.771(6)	162(10)
O91	H923	O98 <sup>ix</sup>	0.837(10)	2.07(4)	2.837(7)	153(9)
O91	H924	O99 <sup>ix</sup>	0.842(10)	1.90(5)	2.682(10)	155(12)

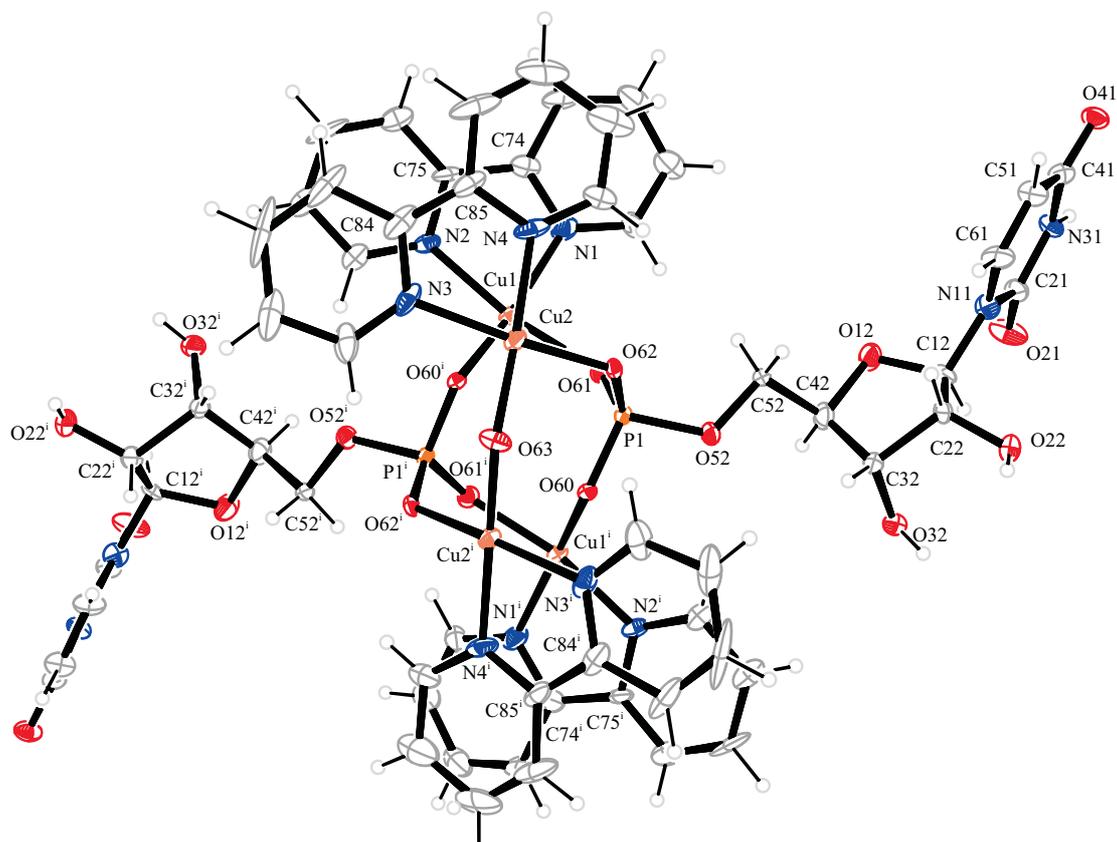
Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup> $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+1$ ; <sup>ii</sup> $x+1, y, z$ ; <sup>iii</sup> $x+2, y, z+1$ ; <sup>iv</sup> $x-1, y, z-1$ ; <sup>v</sup> $x+1, y, z+1$ ; <sup>vi</sup> $x-1, y, z$ ; <sup>vii</sup> $x-2, y, z-1$ ; <sup>viii</sup> $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z+1$ ; <sup>ix</sup> $x, y, z-1$ .

### 2.3.3 Komplexe von Uridin-5'-monophosphat mit Kupfer und Bipyridin

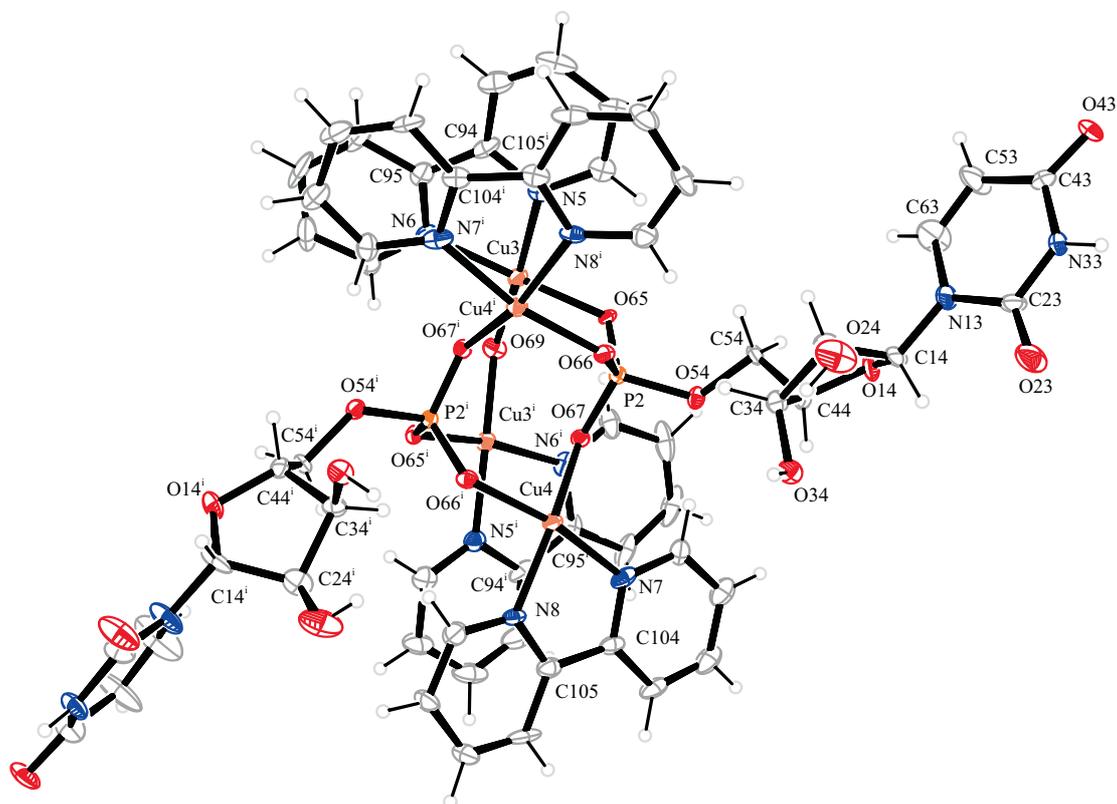
Bei den bisher vorgestellten Ansätzen mit Kupfer(II) war Phenanthrolin als Hilfsligand verwendet worden. Dieses Molekül ist aufgrund seiner drei aromatischen Ringe relativ starr. Im Gegensatz dazu weist Bipyridin eine höhere Flexibilität auf, die beiden aromatischen Ringe können sich gegeneinander verdrehen. Uridin-5'-monophosphat sollte, betrachtet man die beiden vorhergehenden Kristallstrukturen, jeweils an mehrere Kupferzentren binden. Dies tritt auch ein, nur in einer diesmal vierkernigen Anordnung. Aus einer Umsetzung mit Kupfer(II)nitrat und Uridin-5'-monophosphat in einem Wasser/Ethanol-Gemisch erhält man nach etwa zwei Wochen  $[\text{Cu}_4(\text{UMP})_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 23 \text{ H}_2\text{O}$  (**30**) in Form blauer Blöcke. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P_12_1$ , mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Komplexmolekülen zu je vier Kupferatomen, zwei Nitrat-Anionen und 23 Wassermolekülen. Jedes der Kupfer(II)-Atome ist von einem Bipyridin-Hilfsliganden koordiniert, außerdem von beiden Kohlenhydratliganden, bei denen jeweils die Phosphatgruppe die Verbrückung übernimmt. Die letzte Verknüpfung wird von einem Hydroxido-Ion (O63, O69) übernommen. Außerdem befinden sich noch zwei Wassermoleküle in nahem Abstand von etwa 2.25 Å (Cu1-O64) und 2.24 Å (Cu4-O68) zu den Kupferzentren. Die Kupfer(II)-Atome sind jeweils von Nukleotid, Hilfsligand und ein oder zwei weiteren Liganden koordiniert. Bei den zusätzlichen Liganden handelt es sich bei Cu1 um O64 (Wasser, Abstand etwa 2.25 Å), bei Cu4 um O68 (Wasser, Abstand etwa 2.24 Å). Cu2 wird zusätzlich von O43 (UMP, Abstand circa 2.52 Å) und O60<sup>i</sup> (UMP, Abstand etwa 2.63 Å) umgeben, Cu3 von O41 (Wasser, Abstand etwa 2.44 Å) und O67<sup>i</sup> (UMP, Abstand circa 2.66 Å). Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, wurde die Verbindung auf zwei Abbildungen aufgeteilt, in denen jeweils die vollständigen, symmetrieergänzten Komplexeinheiten einer Elementarzelle dargestellt sind (Abbildungen 2.37 und 2.38). Außerdem wurden die Wasser- und Nitrat-Moleküle weggelassen. Die gesamte Zelle kann in Abbildung 6.4 betrachtet werden. Die Wassermoleküle in der Zelle sind größtenteils fehlgeordnet, weshalb keine ihrer Wasserstofflagen bestimmt werden konnten.

Die Ribose-Einheiten weisen eine *Twist*-Konformation auf. Abbildung 2.39 zeigt einen Zellausschnitt mit Blickrichtung entlang der Achse b. Man erkennt die vielen Wassermoleküle, die teilweise sehr nahe beieinander liegen. Die aromatischen Ringe der Bipyridin-Hilfsliganden sind in etwa 3.3 Å Abstand annähernd deckungsgleich übereinander gestapelt. Dabei ist jedes zweite Molekül um etwa 180° gedreht. Auch die Uridin-5'-monophosphat-Liganden liegen übereinander und stehen über Wassermoleküle miteinander in Kontakt. Ohne Frage bilden die vielen Kristallwasser ein ausgedehntes Brückenbindungssystem aus, welches aufgrund



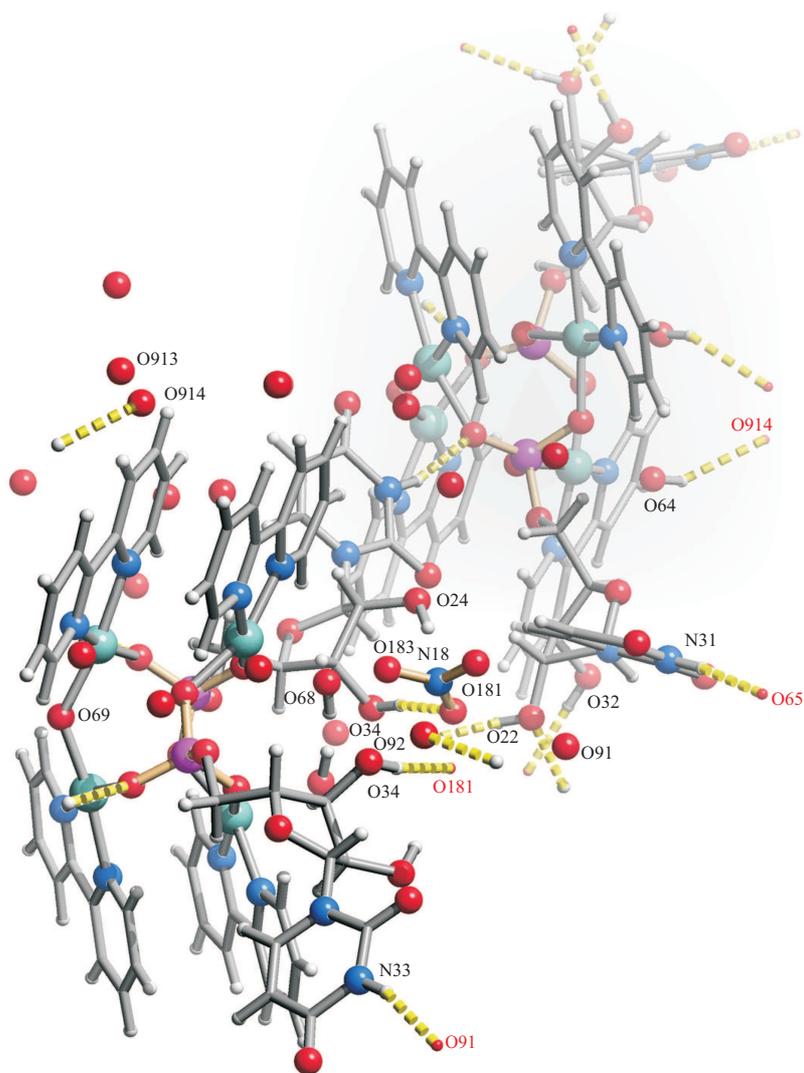
**Abbildung 2.37:** ORTEP-Darstellung von  $[\text{Cu}_4(\text{UMP})_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})]$  in **30** (Ausschnitt 1). Die Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Cu1-O60<sup>i</sup> 1.925(5), Cu1-O61 1.956(4), Cu1-N1 1.994(7), Cu1-N2 2.006(5), Cu2-O62 1.966(4), Cu2-N3 2.000(6), Cu2-N4 2.017(7), Cu2-O63 1.891(3), P1-O62 1.521(5), P1-O60 1.526(5), P1-O61 1.537(5), P1-O52 1.604(5); O60-Cu1<sup>i</sup>-O61<sup>i</sup> 92.32(18), O60<sup>i</sup>-Cu1-N1 157.8(2), O61-Cu1-N1 91.3(2), O60-Cu1<sup>i</sup>-N2<sup>i</sup> 91.1(2), O61-Cu1-N2 167.9(2), N1-Cu1-N2 81.3(2), O62-Cu2-N3 165.9(3), O62-Cu2-N4 92.0(3), N3-Cu2-N4 80.5(3), O63-Cu2-N4 171.1(3); Torsionswinkel [ $^\circ$ ]: O52-P1-O60-Cu1<sup>i</sup>  $-85.6(3)$ , O52-P1-O62-Cu2  $-171.5(3)$ , O52-P1-O61-Cu1  $-164.5(3)$ ; Faltungswinkel des Chelatfünfrings<sup>[44]</sup> O12-C12-C22-C32-C42:  $Q_2 = 0.428(8)$   $\text{\AA}$ ,  $\phi_2 = 63.0(10)^\circ$ . Schlüssel für symmetrieeerzeugte Atome:<sup>i</sup>  $-x, y, -z$ .



**Abbildung 2.38:** ORTEP-Darstellung von  $[\text{Cu}_4(\text{UMP})_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})]$  in **30** (Ausschnitt 2). Die Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Cu3-O65 1.969(4), Cu3-O69 1.903(3), Cu3-N6 1.985(6), Cu3-N5 2.021(6), Cu4-O67 1.941(4), Cu4-O66<sup>i</sup> 1.962(4), Cu4-N8 1.981(5), Cu4-N7 2.008(6), P2-O67 1.509(5), P2-O65 1.514(5), P2-O66 1.517(5), P2-O54 1.583(5); O65-Cu3-N6 166.5(2), O65-Cu3-N5 91.7(2), N6-Cu3-N5 80.2(3), O67-Cu4-O66<sup>i</sup> 92.37(18), O67-Cu4-N8 160.2(2), O66-Cu4<sup>i</sup>-N8<sup>i</sup> 91.7(2), O67-Cu4-N7 92.8(2), O66<sup>i</sup>-Cu4-N7 167.7(2), N8-Cu4-N7 79.8(3), O69-Cu3-N5 172.3(3); Torsionswinkel [ $^\circ$ ]: O54-P2-O65-Cu3 174.2(3), O54-P2-O66-Cu4<sup>i</sup> 170.4(3), O54-P2-O67-Cu4 83.8(4); Faltungswinkel des Chelatfünfrings<sup>[44]</sup> O14-C14-C24-C34-C44:  $Q_2 = 0.383(8) \text{ \AA}$ ,  $\phi_2 = 64.9(12)^\circ$ . Schlüssel für symmetrieezeugte Atome: <sup>i</sup> – x, y, – z.

## 2 Ergebnisse

der fehlenden Wasserstofflagen nicht vollständig mit Werten belegt werden kann. Die übrigen am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 2.36 angeführt. Dazu gehören die Ribose-Sauerstoffatome, das Uridin-Stickstoffatom an Position 3, einige Wassermoleküle sowie die Nitrat- und Hydroxido-Ionen.



**Abbildung 2.39:** Die Kristallstruktur von 30 mit Blickrichtung entlang  $[100]$ . Zuordnung der Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (türkis, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (violett, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

**Tabelle 2.36:** Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen in **30**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu den Abbildungen 2.37, 2.38 und 2.39. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O24	H824	O181	0.84	2.50	3.337(7)	176.5
O34	H834	O181	0.84	1.91	2.769(5)	165.9
O34	H834	N18	0.84	2.66	3.400(6)	148.1
N33	H733	O62	0.88	1.89	2.727(8)	158.0
O22	H822	O92 <sup>i</sup>	0.84	1.97	2.610(6)	132.8
O32	H832	O22 <sup>ii</sup>	0.84	1.89	2.724(7)	171.8
N31	H731	O65 <sup>iii</sup>	0.88	1.93	2.788(7)	163.4

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

### 2.3.4 Komplexe von Uridin-5'-monophosphat mit Kupfer und Phenanthrolin

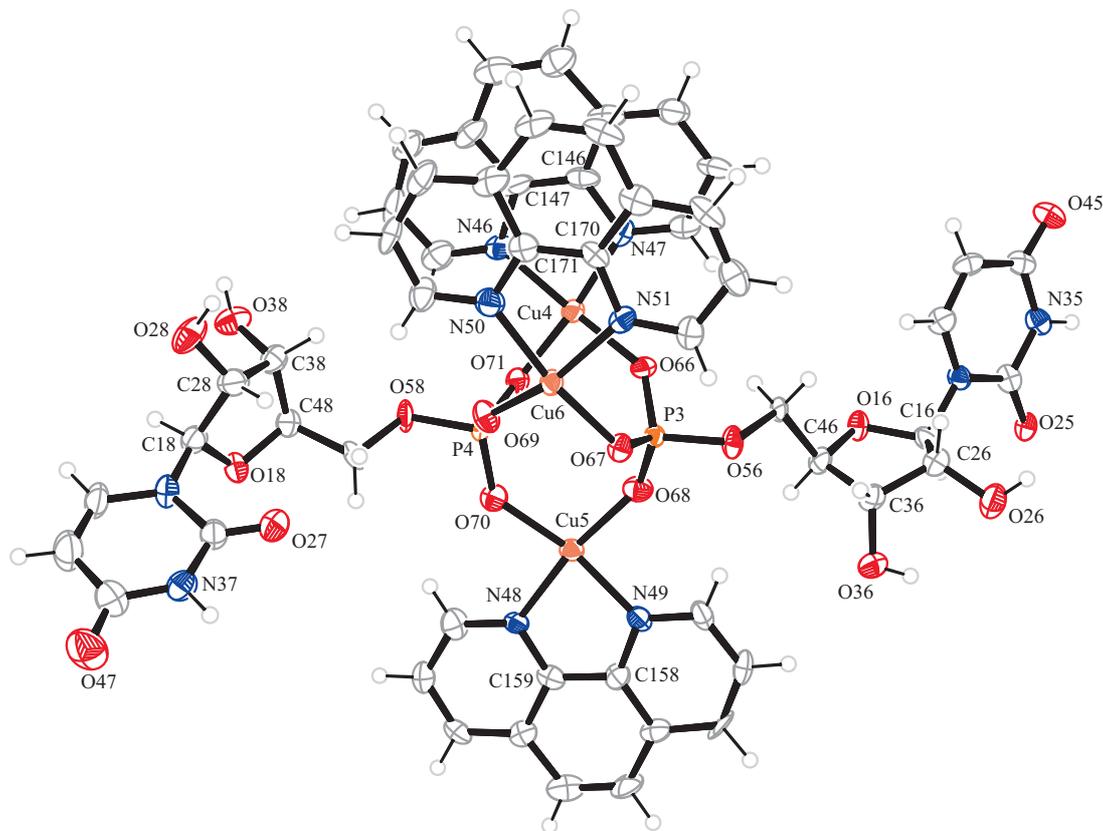
Im Gegensatz zu der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Uridin-5'-monophosphat-Verbindung mit Bipyridin erhält man aus einer analogen Umsetzung mit Phenanthrolin den Dreikernkomplex  $[\text{Cu}_3(\text{UMP})_2(\text{phen})_3]_2(\text{NO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  (**31**). Dieser entsteht aus der Reaktionslösung nach Einengen über Calciumchlorid bei einem pH-Wert von etwa 7. In dem dreikernigen Komplex trägt jedes Metallkation einen Hilfsliganden und ist außerdem durch ein Phosphat-Sauerstoffatom mit den anderen beiden Kupfer(II)-Zentren verbunden. Somit besteht eine Einheit aus drei Kupferkationen, drei Phenanthrolinmolekülen sowie zweimal Uridin-5'-monophosphat (Abbildungen 2.40 und 2.41). In der Elementarzelle befinden sich zwei Dreikernmoleküle, drei Nitratmoleküle und 16 Wassermoleküle sowie ein Hydroxidion. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P1$ .

Zu Verbesserung der Übersichtlichkeit wurde die Verbindung aufgeteilt in zwei Molekülteilen abgebildet. Es wurden jeweils die Lösemittel- und Nitratmoleküle weggelassen. Da die Wassermoleküle zum Teil fehlgeordnet sind, wurden keine ihrer Wasserstofflagen bestimmt. Alle anderen Wasserstoffatome sind berechnet. Die Koordination an die Kupfer(II)-Zentren wird durch Sauerstoffatome der Nachbar-Komplexmoleküle, welche sich in geeignetem Abstand befinden, zu einer quadratisch-pyramidalen Anordnung ergänzt. Dabei handelt es sich bei Cu1 um O67 (2.21  $\text{\AA}$  Abstand), bei Cu2 um O25 (2.29  $\text{\AA}$ ), bei Cu3 um O45 (2.37  $\text{\AA}$ ), bei Cu4 um O21 (2.35  $\text{\AA}$ ), bei Cu5 um O41 (2.38  $\text{\AA}$ ) und bei Cu6 um O61 (2.18  $\text{\AA}$ ).

Die Winkel, die Kupfer mit den Sauerstoff- oder Stickstoffliganden einschließen, weichen in



## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.41:** ORTEP-Darstellung von  $[\text{Cu}_3(\text{UMP})_2(\text{phen})_3]$  in **31** (Ausschnitt 2). Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Cu4-O71<sup>i</sup> 1.938(6), Cu4-O66 1.935(6), Cu4-N46 1.990(8), Cu4-N47 2.001(8), Cu5-O68 1.927(7), Cu5-O70<sup>i</sup> 1.940(7), Cu5-N49 1.977(8), Cu5-N48 2.009(7), Cu6-O69 1.938(6), Cu6-O67<sup>ii</sup> 1.943(6), Cu6-N50 2.014(9), Cu6-N51 2.023(8), Cu6-O61 2.192(6), P3-O68 1.509(7), P3-O66 1.513(6), P3-O67 1.538(6), P3-O56 1.582(7), P4-O70 1.485(7), P4-O69 1.510(7), P4-O71 1.522(6), P4-O58 1.623(6); O71<sup>i</sup>-Cu4-O66 95.1(3), O71<sup>i</sup>-Cu4-N46 92.4(3), O66-Cu4-N46 162.3(3), O71<sup>i</sup>-Cu4-N47 172.8(3), O66-Cu4-N47 89.5(3), N46-Cu4-N47 81.7(3), O68-Cu5-O70<sup>i</sup> 100.2(3), O68-Cu5-N49 88.3(3), O70<sup>i</sup>-Cu5-N49 166.4(3), O68-Cu5-N48 170.0(3), O70<sup>i</sup>-Cu5-N48 89.7(3), N49-Cu5-N48 82.0(3), O69-Cu6-O67<sup>ii</sup> 92.4(3), O69-Cu6-N50 90.2(3), O67<sup>ii</sup>-Cu6-N50 169.3(3), O69-Cu6-N51 160.8(3), O67<sup>ii</sup>-Cu6-N51 92.8(3); Torsionswinkel [ $^\circ$ ]: O56-P3-O66-Cu4  $-177.3(6)$ , O56-P3-O67-Cu6  $129.2(4)$ , O56-P3-O68-Cu5  $143.1(7)$ , O58-P4-O69-Cu6  $-147.0(7)$ , O58-P4-O70-Cu5  $171.0(5)$ , O58-P4-O71-Cu4  $118.8(5)$ ; Faltungsparameter der Chelatfünfringe<sup>[44]</sup>: O16-C16-C26-C36-C46:  $Q_2 = 0.319(11)$   $\text{\AA}$ ,  $\phi_2 = 70.1(18)^\circ$  (*Envelope*), O18-C18-C28-C38-C48:  $Q_2 = 0.387(12)$   $\text{\AA}$ ,  $\phi_2 = 83.9(15)^\circ$  (*Twist*). Schlüssel für symmetrierzeugte Atome: <sup>i</sup> $x-1, y, z$ ; <sup>ii</sup> $x, y, z-1$ .

## 2 Ergebnisse

allen Fällen von den idealen Werten von  $90^\circ$  oder  $180^\circ$  ab, wobei sie zwischen  $81.5$  und  $100.2^\circ$  sowie zwischen  $159.8$  und  $173.4^\circ$  schwanken. Von den vier Uridin-5'-monophosphat-Molekülen pro asymmetrischer Einheit liegen drei in einer *Envelope*, eines in einer *Twist*-Konformation vor.

Nachdem keine Lagen der Wasser-Wasserstoffatome bestimmt wurden, können nur die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den übrigen Molekülen angegeben werden. Diese sind in Tabelle 2.37 aufgeführt. Daran sind alle freien OH-Gruppen der Ribose-Anteile in den Uridin-5'-monophosphat-Molekülen beteiligt (entspricht jeweils den Positionen C2' und C3'), sie bilden Brücken zu Wassermolekülen oder Nitrat-Sauerstoff- oder Nitrat-Stickstoffatomen benachbarter Cluster aus. Auch alle Uracil-Stickstoffatome in Position 3 (N31, N33, N35, N37) sind in das Wasserstoffbrückenbindungssystem integriert. Darüber hinaus sorgen die kurzen Abstände zwischen den Kupferzentren und den Uracil- oder Phosphat-Sauerstoffatomen benachbarter Cluster für eine Vernetzung der Struktur.

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.37:** Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen in **31**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu den Abbildungen 2.40, 2.41 und 2.42. D: Donor, A: Akzeptor.

<b>D</b>	<b>H</b>	<b>A</b>	<b>D-H</b>	<b>H...A</b>	<b>D...A</b>	<b>D-H...A</b>
O22	H822	O601	0.84	2.23	2.854(10)	131.6
O26	H826	O93	0.84	1.85	2.680(13)	169.5
O28	H828	O900	0.84	2.03	2.643(10)	128.8
O32	H832	O602	0.84	1.91	2.699(10)	156.5
O32	H832	N60	0.84	2.67	3.492(10)	166.2
O34	H834	O94	0.84	2.37	2.877(10)	119.5
O36	H836	O26	0.84	2.27	2.737(9)	115.3
N35	H735	O64	0.88	1.94	2.760(11)	154.7
N37	H737	O901	0.88	2.01	2.871(10)	166.9
O24	H824	O992 <sup>i</sup>	0.84	2.10	2.758(16)	135.4
N33	H733	O98 <sup>i</sup>	0.88	1.91	2.791(11)	174.9
O38	H838	O802 <sup>ii</sup>	0.84	2.12	2.871(11)	149.5
O38	H838	O803 <sup>ii</sup>	0.84	2.44	2.986(11)	123.2
O38	H838	N80 <sup>ii</sup>	0.84	2.65	3.358(12)	143.4
N31	H731	O71 <sup>iii</sup>	0.88	2.06	2.811(10)	142.2

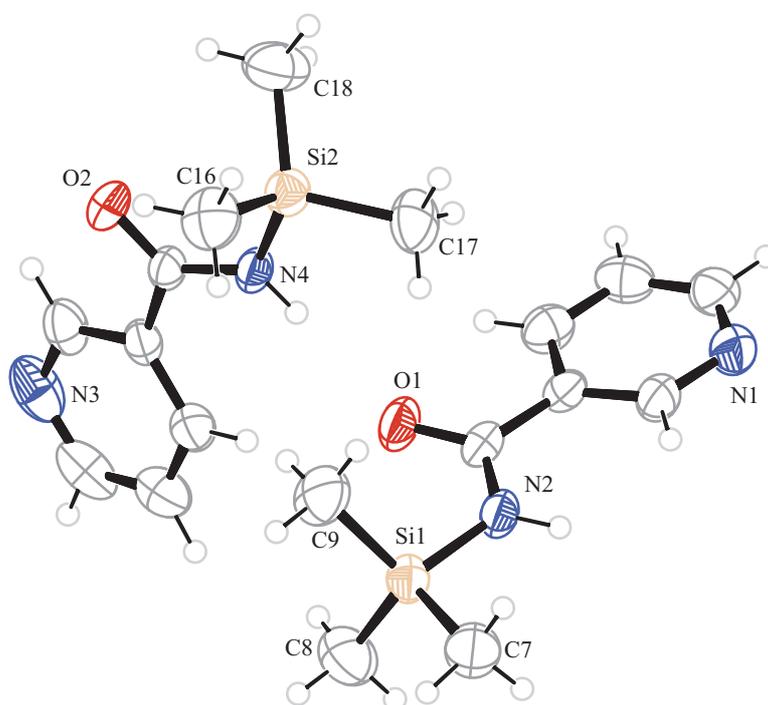
Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $x, y+1, z$ ; <sup>ii</sup>  $x, y-1, z$ ; <sup>iii</sup>  $x-1, y, z$ .



## 2.4 Ausgewählte Kristallstrukturen

### 2.4.1 Die Kristallstruktur von $[\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OSi}]$ (32)

Beim Versuch, einen Ausschnitt aus  $\beta$ -NAD herzustellen ( $\beta$ -NMN,  $\beta$ -Nicotinamidmononukleotid), kristallisierte ein Nicotinamid-Derivat in Form farbloser Nadeln aus (siehe Abbildung 2.43). Bei der Reaktion von Nicotinamid mit Chlortrimethylsilan in Hexamethyldisilazan als Lösemittel sollte gemäß Literaturvorschrift eigentlich ein am nicht-aromatischen Stickstoffatom zweifach silyliertes Produkt entstehen.<sup>[55]</sup> Jedoch zeigt sich bei der Strukturlösung in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , dass nur eine Trimethylsilylgruppe pro Molekül vorhanden ist.



**Abbildung 2.43: ORTEP-Darstellung von  $[\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OSi}]$  (32).** Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände [Å] und Winkel [°]: Si1-N2 1.7603(18), Si1-C7 1.851(2), Si1-C8 1.838(3), Si1-C9 1.849(3), Si2-N4 1.7621(18), Si2-C16 1.853(3), Si2-C17 1.849(2), Si2-C18 1.847(3); N2-Si1-C7 103.84(10), N2-Si1-C8 109.60(12), N2-Si1-C9 109.64(11), C9-Si1-C8 111.18(15), C8-Si1-C7 110.85(13), C7-Si1-C9 111.47(14), N4-Si2-C16 108.10(11), C16-Si2-C17 110.85(13), C17-Si2-C18 110.32(14), C18-Si2-C16 111.28(15), N4-Si2-C17 104.76(10), N4-Si2-C18 111.32(11); Wasserstoffbrückenbindungen: N4-H741 $\cdots$ O1: N4-H741 0.88 Å, H741-O1 2.13 Å, N4-O1 2.981(2) Å, N4-H741-O1 163.8°; N2-H721 $\cdots$ O2<sup>i</sup>: N2-H721 0.88 Å, H721-O2 2.10 Å, N2-O2 2.946(2) Å, N2-H721-O2 160.6°; Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $x + 1, y, z$ .

## 2 Ergebnisse

Die asymmetrische Einheit von  $[\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OSi}]$  (**32**) besteht aus zwei Molekülen unterschiedlicher Konfiguration, in der Elementarzelle werden die einzelnen Komponenten durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  und  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  zusammengehalten. Darüber hinaus treten noch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen auf, welche in einem Abstand von etwa  $3.6 \text{ \AA}$  jeweils um  $180^\circ$  gedreht übereinander liegen.

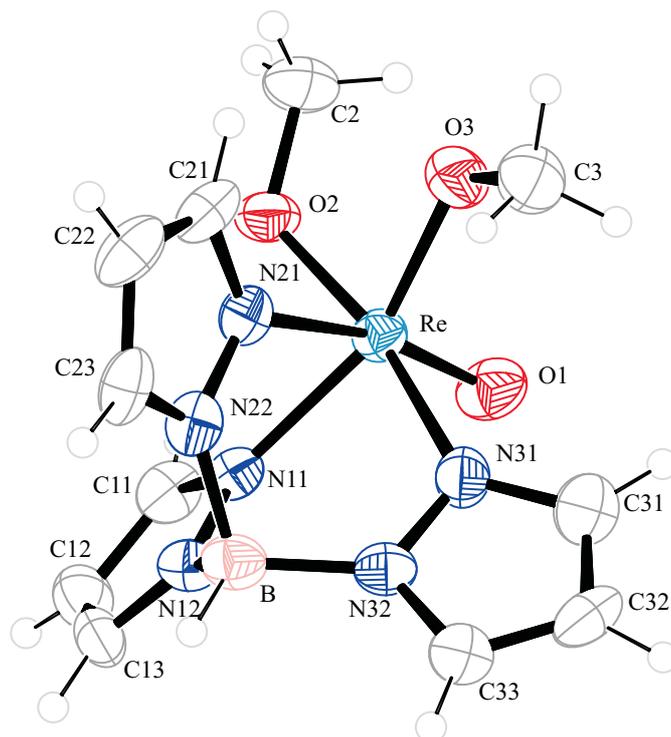
Jede Elementarzelle besteht aus vier Formeleinheiten, wobei entlang der [100]-Achse durch die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen unendliche Ketten ausgebildet werden (Abbildung 6.6). Die Silicium-Kohlenstoff und Silicium-Stickstoff und auch alle weiteren Abstände liegen in beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit sehr nahe beieinander, so dass der einzige Unterschied in der Position der Carbonylgruppe besteht. Diese zeigt im einen Molekül auf die Seite des Ring-Stickstoffatoms, im Anderen von diesem weg.

### 2.4.2 Die Kristallstruktur von $[\text{ReO}(\text{OMe})_2(\text{tpb})] \cdot \text{MeOH}$ (**33**)

Einer der Rhenium-Ansätze, in denen Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V) ( $\text{Re-tpb}$ ) verwendet wurde, ergab  $[\text{ReO}(\text{OMe})_2(\text{tpb})] \cdot \text{MeOH}$  (**33**) in Form blauer Kristalle. Eigentlich sollte  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat zusammen mit tpb als dreizähnigem Hilfsligand an Rhenium koordinieren. Stattdessen werden aber lediglich zwei Chloridoliganden des Edukts durch Methanolatanionen verdrängt, wodurch dieses in Methanol lösliche, farbige Produkt entsteht.

Die Komplexverbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12$  mit einem zusätzlichen, fehlgeordneten Methanolmolekül pro asymmetrischer Einheit. In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten.

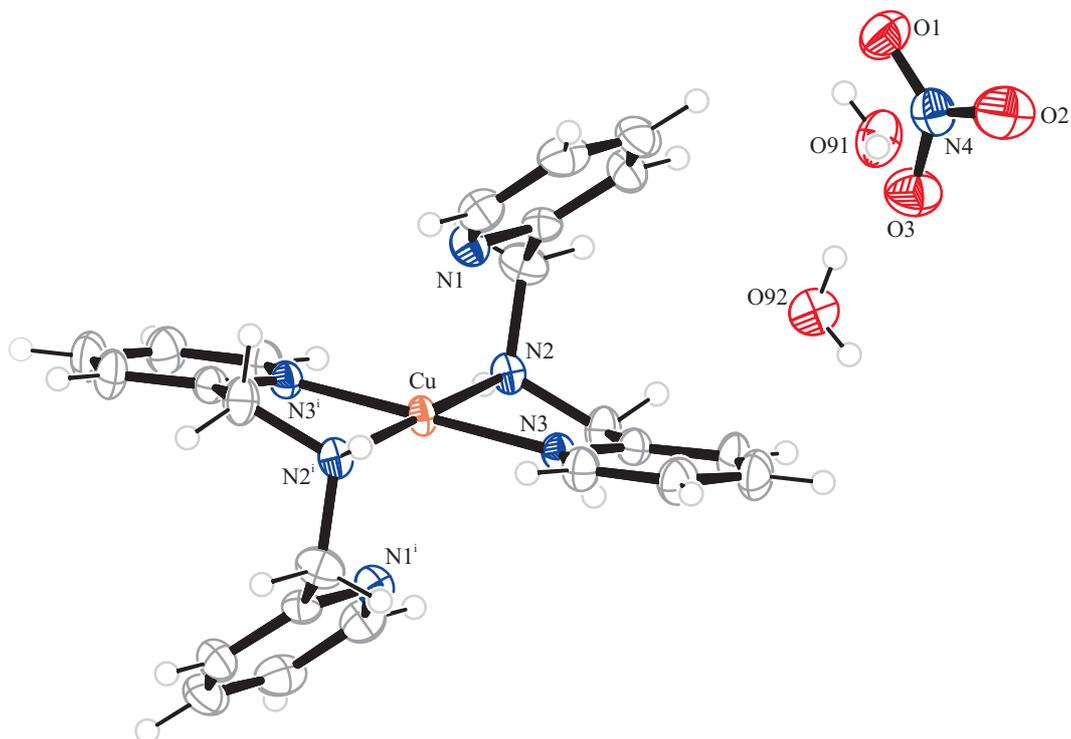
Betrachtet man die Struktur entlang [001], erkennt man Ketten von übereinander liegenden Molekülen, wobei die Rheniumzentren innerhalb einer Kette immer in eine Richtung zeigen. Die benachbarte Kette zeigt dann genau in die andere Richtung. Zwischen den Molekülsträngen befinden sich die fehlgeordneten Methanolmoleküle (siehe Zellplot Abbildung 6.7).



**Abbildung 2.44: ORTEP-Darstellung von  $[\text{ReO}(\text{OMe})_2(\text{tpb})]$  in **33**.** Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Re-O1 1.684(5), Re-O2 1.937(4), Re-O3 1.956(6), Re-N11 2.090(6), Re-N21 2.231(7), Re-N31 2.173(7); N31-Re-N21 78.1(3), N21-Re-N11 79.3(2), N21-Re-O3 81.7(3), N21-Re-O2 89.7(3), N21-Re-O1 164.2(3), N31-Re-N11 87.9(2), N31-Re-O3 98.3(2), N31-Re-O2 166.5(3), N31-Re-O1 86.7(3), N11-Re-O3 158.4(3), N11-Re-O2 84.1(3), N11-Re-O1 95.9(3), O3-Re-O2 85.5(3), O3-Re-O1 105.1(3), O2-Re-O1 104.9(3).

### 2.4.3 Die Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{bpma})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**34**)

Bei dem Versuch, Kristalle mit Kupfer(II), Bis-(2-pyridylethyl)amin (bpma) und Adenosin-5'-monophosphat zu erhalten, entstanden nach einigen Wochen über KOH blaue Kristalle von  $[\text{Cu}(\text{bpma})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (**34**). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Für den Ladungsausgleich der zweiwertigen Kupfer-Zentralteilchen sorgen zwei Nitrationen pro asymmetrischer Einheit. Zusätzlich sind noch vier Wassermoleküle vorhanden. Die Liganden bilden eine Art „Schaufelrad“-Muster um das Komplexzentrum herum. Das Kupfer(II)-Kation wird jeweils unter Bildung eines Fünfringes koordiniert.



**Abbildung 2.45: ORTEP-Darstellung von  $[\text{Cu}(\text{bpma})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (34).** Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Cu-N1 2.4725(15), Cu-N2 2.0381(15), Cu-N3 2.0304(14); N2-Cu-N3 82.26(6), N1-Cu-N3 83.17(5), N1-Cu-N2 79.67(6).

Wasserstoffbrückenbindungen existieren nur zwischen den Wasser- und Nitrat-Molekülen (Tabelle 2.38), das eigentliche Produkt ist nicht eingebunden. In der Elementarzelle liegen die aromatischen bpma-Liganden parallel zueinander. Blickt man entlang  $[100]$ , sieht man in der Aufsicht auf die Hilfsliganden. Die Kupfer-Atome bilden unendliche Ketten, sie liegen jeweils auf den Ecken sowie in der Mitte der Zelle. Die Wasser- und Nitratmoleküle fungieren als Abstandhalter zwischen den einzelnen Molekülen in der Kette, das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist vom übrigen Zellinhalt isoliert. Das Molekül weist keine Fehlorderungen auf. Der Zellinhalt mitsamt der Wasserstoffbrückenbindungen ist in Abbildung 6.8 dargestellt.

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.38:** Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen in **34**. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.45. D: Donor, A: Akzeptor.

<b>D</b>	<b>H</b>	<b>A</b>	<b>D-H</b>	<b>H...A</b>	<b>D...A</b>	<b>D-H...A</b>
O91	H912	O3	0.77(3)	2.12(4)	2.856(3)	159(3)
O91	H912	N4	0.77(3)	2.68(4)	3.422(3)	162(3)
O92	H922	O91	0.83(3)	1.91(3)	2.738(3)	176(3)
O91	H911	O2 <sup>i</sup>	0.79(3)	1.99(3)	2.775(3)	170(3)
O92	H921	O3 <sup>ii</sup>	0.78(3)	2.25(3)	3.016(3)	167(3)
O92	H921	O2 <sup>ii</sup>	0.78(3)	2.43(3)	3.062(3)	139(3)

Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $-x - 1, y + \frac{1}{2}, -z - \frac{1}{2}$ ; <sup>ii</sup>  $-x - 1, -y - 1, -z$ .

## 3 Diskussion

### 3.1 Zuckerphosphat-Koordination an Palladium(II)

In den folgenden zwei Unterpunkten werden zunächst die Ergebnisse der Umsetzungen mit 1, 2 und 3 Äquivalenten Pd-en beschrieben. Im letzten Teil werden die Gegebenheiten bei Einbeziehung der Phosphatgruppe in die Koordination diskutiert.

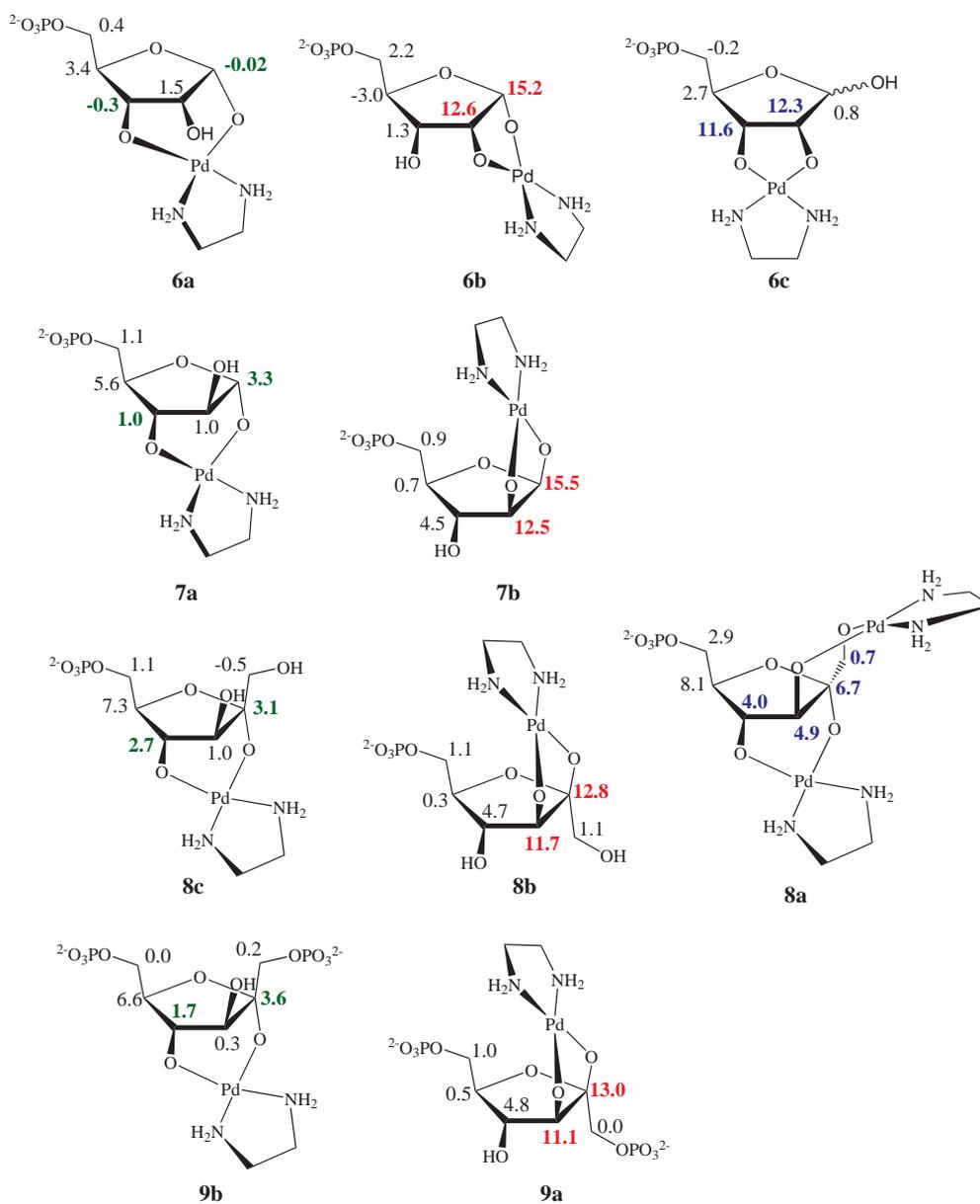
#### *Furanosen*

Vergleicht man die CIS-Werte der Produkte, die aus Pd-en mit Furanose-fixierten Zuckerphosphaten entstanden sind, lassen sich einige Regelmäßigkeiten herausarbeiten. In Abbildung 3.1 sind die in dieser Arbeit charakterisierten derartigen Produkte im Überblick aufgezeichnet. Zur besseren Vergleichbarkeit sind dabei zusammengehörige Koordinationsmuster untereinander platziert. So lassen sich Zusammenhänge zwischen Bindungsmuster (1,2- oder 1,3-Koordination; Ein- oder Zweifachmetallierung; *cis/trans*-Ständigkeit der Hydroxygruppen) und CIS-Werten ablesen.

In der linken Spalte sind die 1,3-koordinierten Produkte  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Ribf5P1,3H}_{-2})]^{2-}$  (**6a**),  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Araf5P1,3H}_{-2})]^{2-}$  (**7a**),  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Fruf6P2,4H}_{-2})]^{2-}$  (**8c**) und  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Fruf}(1,6)P_22,4H_{-2})]^{4-}$  (**9b**) gruppiert. Zunächst fällt auf, dass die CIS-Werte der erstgenannten Verbindung **6a** meist niedriger als die der darauf folgenden Verbindungen sind. Bei diesem Molekül stehen C1, C2 und C3 *cis* zueinander, bei allen anderen befindet sich C2 *trans* zu C1 und C3. Anscheinend bewirkt dieser Umstand die abweichenden CIS-Werte. Bei den übrigen Produkten sind die Verschiebungen der Kohlenstoffatome konsistent. Sie liegen für C1 (C2 bei den Fructosen) zwischen 3.1 und 3.6 ppm, für C2 (C3) zwischen 0.3 und 1.0 ppm, für C3 (C4) zwischen 1.0 und 2.7 ppm und für C4 (C5) zwischen 5.6 und 7.3 ppm.

Bei allen vier Produkten ist auffällig, dass die CIS-Werte der direkt an koordinierende Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome mit nur  $-0.3$  bis  $3.6$  ppm sehr klein ausfallen. In jedem Fall erfährt das nicht an der Komplexierung beteiligte Atom C4 (C5 bei den Fructosen) die größte Tieffeldverschiebung von  $3.4$  bis  $7.3$  ppm. Dies sind sehr hohe Werte, wie sie auch schon von *Arendt* und *Labisch* beobachtet werden konnten.<sup>[14, 13]</sup> Das Kohlenstoffatom C1 der

### 3 Diskussion



**Abbildung 3.1:** Vergleich der in der Furanoseform vorliegenden Produkte aus Umsetzungen von Pd-en mit Zuckerphosphaten. Die Zahlenwerte stellen die CIS-Werte der jeweiligen Kohlenstoffatome dar. Farblich markiert sind die Verschiebungen der Koordinationsstellen. Ganz rechts befinden sich die beiden mit keinen anderen Verbindungen vergleichbaren Produkte **6c** und **8a**.

### 3 Diskussion

Fructosen wird durch die Koordination kaum beeinflusst und erfährt lediglich marginale Verschiebungen. Alle vier Produkte scheinen in einer *Envelope*-Konformation vorzuliegen, welche aufgrund der relativ starren Anordnung durch das Metall-Zentralteilchen vorgegeben wird.

Bei den Aldofuranose-Phosphaten stellt die 1,3-Koordination sogar das Hauptisomer dar, obwohl auch andere Produkte unter Ausbildung von Fünfringen möglich sind. Selbiges hatte auch *Arendt* für Aldofuranosen herausgefunden.<sup>[14]</sup> Ursache für die bevorzugte Bildung des Komplexes **7a** könnte sein, dass im Nebenprodukt **7b** Pd-en und die voluminöse Phosphatgruppe auf derselben Ringseite stehen und sich gegenseitig behindern. Beim Ribose-Produkt **6a** kann dieses Argument nicht genannt werden. Warum dieses Produkt zusammen mit **6c** bevorzugt auftritt, kann allein durch Molekülmodelle nicht erklärt werden.

Für eine 1,3-Koordination an Furanose-Zuckerphosphate lassen sich bisher folgende Regeln ableiten:

- Die koordinierenden Kohlenstoffatome erfahren einen CIS von etwa  $-0.3$  bis etwa  $3.6$  ppm.
- Das der Koordinationsstelle folgende Kohlenstoffatom erfährt den größten CIS im jeweiligen Molekül (etwa  $3.4$ – $7.4$  ppm).
- Die 1,3-Koordination ist bei den Aldofuranosen die bevorzugte Variante und tritt bei einem molaren Verhältnis Pd-en:Zuckerphosphat von mindestens 3:1 als Hauptbestandteil auf.

In der mittleren Spalte von Abbildung 3.1 können die 1,2-koordinierten Produkte  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Ribf}5\text{P}1,2\text{H}_{-2})]^{2-}$  (**6b**),  $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Araf}5\text{P}1,2\text{H}_{-2})]^{2-}$  (**7b**),  $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Fruf}6\text{P}2,3\text{H}_{-2})]^{2-}$  (**8b**) und  $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Fruf}(1,6)\text{P}2,3\text{H}_{-2})]^{4-}$  (**9a**) direkt miteinander verglichen werden. Immer schließen Metallzentrum und Zuckerphosphat sich jeweils zu einem Fünfring zusammen. Allen Verbindungen ist außerdem gemeinsam, dass die den koordinierenden Sauerstoffatomen benachbarten Kohlenstoffatome Verschiebungen von über  $10$  ppm aufweisen. Dabei fällt der CIS-Wert von C1 (C2 bei den Fructosen) stets größer aus als der von C2 (C3). Vergleichbare Werte für den *coordination induced shift* weisen die beiden Fructosephosphate **8b** und **9a** mit  $12.8$  und  $13.0$  ppm (C2) sowie  $11.7$  und  $11.1$  ppm (C3) und die beiden Aldosephosphate **6b** und **7b** mit  $15.2$  und  $15.5$  ppm (C1) sowie  $12.6$  und  $12.5$  ppm (C2) auf. Folglich hängen die CIS-Werte nicht davon ab, ob sich die beiden koordinierenden *cis*-ständigen Hydroxygruppen in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Position befinden, sondern davon, ob es sich um eine Aldose oder eine Ketose handelt. Sogar die CIS-Werte für die weiter von der Koordinationsstelle entfernt liegenden Kohlenstoffatome C5 und C6 der Fructosephosphate haben sehr ähnliche Werte von

### 3 Diskussion

0.3 und 0.5 ppm für C5 sowie 1.1 ppm und 1.0 ppm für C6. Vergleicht man allerdings die der Koordinationsstelle benachbarten C3 oder C4 (bei Fructosephosphaten) aller vier Verbindungen, muss nun eine Gruppierung nach  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anordnung erfolgen. Die drei Verbindungen **7b**, **8b** und **9a** weisen einen CIS von 4.5–4.8 ppm auf. Allen Komplexen ist gemeinsam, dass sie in der  $\beta$ -Konfiguration vorliegen, bei der die komplexierenden Hydroxygruppen *trans* zur benachbarten freien Hydroxygruppe C3 (C4) stehen. Dagegen liegt der *coordination induced shift* von C3 der  $\alpha$ -Verbindung **6b** nur bei 1.3 ppm – hier steht die Hydroxygruppe *cis* zu den koordinierenden Nachbarn.

Zu erwähnen bleiben noch die beiden zu keinen anderen in dieser Arbeit erhaltenen analogen Produkte in der rechten Spalte von Abbildung 3.1. Dabei weisen die chemischen Verschiebungen von Verbindung  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha/\beta\text{-D-Ribf}5\text{P}2,3\text{H}_{-2})]^{2-}$  (**6c**) keine ungewöhnlichen Merkmale auf. Die an Koordinationsstellen gebundenen Kohlenstoffatome C2 und C3 weisen den größten CIS auf. Vergleichen lässt sich das Molekül mit dem von *Arendt* in kristalliner Form synthetisiertes Produkt  $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})]^{2-}$ . Alle chemischen Verschiebungen sind ähnlich.<sup>[14]</sup> Auch *Labisch* konnte mit D-Erythrose ein analoges Produkt synthetisieren, ebenfalls mit vergleichbaren CIS-Werten.<sup>[13]</sup>

Das einzige dimetallierte in der Furanoseform vorliegende Produkt  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\alpha\text{-D-Fruf}6\text{P}1,3;2,4\text{H}_{-4})]^{2-}$  **8a** findet sein Analogon in der von *Arendt* beschriebenen Verbindung  $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})_2(\alpha\text{-D-Fruf}1,3;2,4\text{H}_{-4})]$ .<sup>[14]</sup> Allerdings treten dort für die Tief- beziehungsweise Hochfeldverschiebungen ganz andere Größen auf. Während bei *Arendt* Zahlenwerte zwischen –0.2 und 11.9 ppm erreicht werden, liegen die Verschiebungen der Koordinationsstellen von **8a** zwischen 0.7 und 6.7 ppm. Überraschenderweise betragen die CIS-Werte im über C1 und C3 aufgespannten Sechsring nur 0.7 und 4.9 ppm, im zweiten Ring mit C2 und C4 aber schon 6.7 und 4.0 ppm. Womöglich trägt hier die Tatsache, dass alle vier Kohlenstoffe sowohl Beteiligte eines Chelatsechsrings sind – und somit einen nur kleinen CIS erfahren sollten – als auch Nachbarn eines solchen – und somit typischerweise einen größeren CIS als die Beteiligten aufweisen – Rechnung, indem C2, C3 und C4 mäßig verschoben sind – mehr als üblich, aber weniger als in Chelatfünfringen. Den größten CIS erfährt das der Koordination benachbarte C5 mit 8.1 ppm. Dieses Verhalten entspricht den bei einfach metallierten Sechsring-Koordinaten beobachteten Gegebenheiten. Stellt man sich jedoch **8a** zusammengesetzt aus **8b** und **8c** vor, sind die Werte des *coordination induced shift* mehr als ungewöhnlich. Man könnte sie eventuell annäherungsweise als Mittelwert aus den beiden genannten Verbindungen **8b** und **8c** begreifen. Im Moment fehlen aber die Vergleichsmöglichkeiten, da nur diese beiden beschriebenen Komplexe bekannt sind.

### 3 Diskussion

Folgende Regeln lassen sich für eine 1,2-Koordination an Furanose-Zuckerphosphate ableiten:

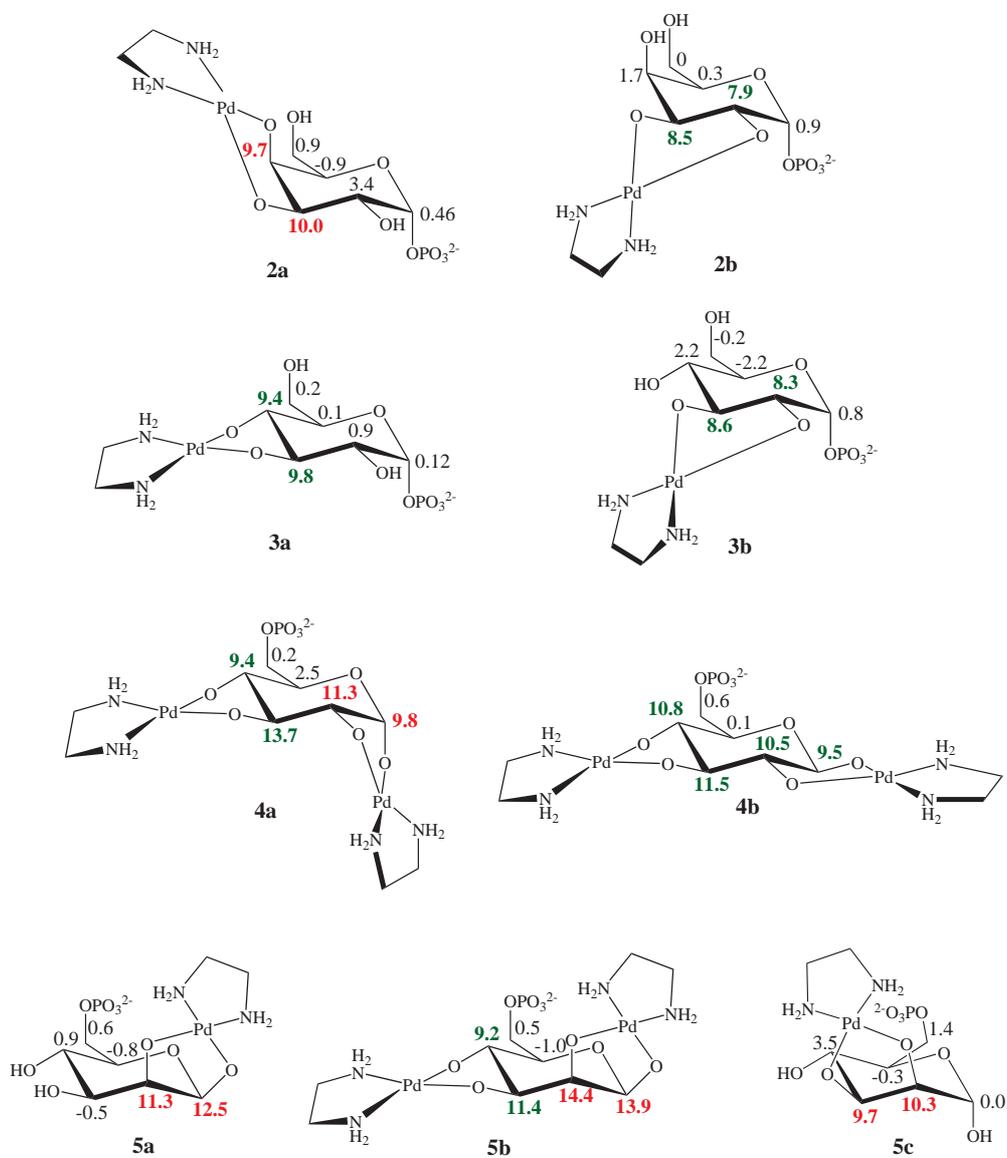
- Die den Koordinationsstellen angebotenen Kohlenstoffatome erfahren einen CIS von etwa 11 bis 16 ppm; dabei liegen die Werte bei Aldosen niedriger als bei Ketosen.
- Das den Koordinationsstellen folgende Kohlenstoffatom (bei Koordination unter Beteiligung des anomeren Kohlenstoffatoms C1 oder C2) erfährt bei *trans*-Ständigkeit einen CIS von etwa 4–5 ppm, bei *cis*-Ständigkeit von etwa 1.3 ppm.
- Die 1,2-Koordination tritt bei den Fructosen als Hauptprodukt auf, wenn der Pd-en-Gehalt weniger als den dreifachen Überschuss beträgt oder eine Dimetallierung durch die Struktur des Zuckerphosphats nicht möglich ist.

#### Pyranosen

Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Pyranose-Zuckerphosphaten wurde ausschließlich die 1,2-Koordination beobachtet, niemals aber eine 1,3-Koordination. Dabei erfolgt die Komplexierung stets über *cis*-ständige (äquatorial/axial) oder äquatorial/äquatorial *trans*-ständige benachbarte OH-Gruppen. Alle Produkte sind in Abbildung 3.2 mit ihren CIS-Werten zusammengestellt. Bei denjenigen Zuckerphosphaten, bei denen eine Dimetallierung ausschließlich unter Beteiligung von Ring-Hydroxygruppen möglich ist – hier also D-Glucose-6-phosphat und D-Mannose-6-phosphat –, wird diese bei einem molaren Palladium/Zuckerphosphat-Verhältnis von mindestens 3:1 auch realisiert, und zwar als Hauptprodukt. Obwohl bei  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat und  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat eine zweifache Koordination unter Einbeziehung von C2, C3, C4 und C6 denkbar wäre, konnte diese nicht beobachtet werden. Womöglich liegt dies daran, dass sich ein Fünf- und ein Sechsring ausbilden müssten, von denen letzterer in Pyranose-Kohlenhydraten ungünstig zu sein scheint: bisher konnte bei Verwendung von Pyranosen nur ein einziges Mal solch eine 1,3-Koordination beobachtet werden.<sup>[14]</sup>

Vergleichen lassen sich die mit  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat und  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat charakterisierten Verbindungen. Stets stellt dabei das über C3 und C4 gebundene Produkt die Hauptspezies dar.  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Galp1P3,4H}_{-2})]^{2-}$  (**2a**) ist mit einem Anteil von etwa 90 % am Produktgemisch noch häufiger als  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Glcp1P3,4H}_{-2})]^{2-}$  (**3a**) mit etwa 70 %. Dies liegt wohl daran, dass bei erstgenannter Verbindung die koordinierenden Hydroxygruppen *cis*-ständig sind und somit eine größere räumliche Nähe aufweisen als die *trans*-ständigen C3 und C4 in **3a**. Warum aber sind beide Produkte im Vergleich zu den C2, C3-koordinierten Verbindungen  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Galp1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**2b**) und  $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Glcp1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**3b**) zu einem größeren Prozentsatz vorhanden? Wahrscheinlich wird so sichergestellt, dass sich im Molekül die

### 3 Diskussion



**Abbildung 3.2:** Vergleich der in der Pyranoseform vorliegenden Produkte aus Umsetzungen von Pd-en mit Zuckerphosphaten. Die Zahlenwerte stellen die CIS-Werte der jeweiligen Kohlenstoffatome dar. Rot markiert sind die über *cis*-ständige Hydroxygruppen koordinierten Produkte, grün diejenigen mit *trans*-ständigen OHs.

### 3 Diskussion

voluminöse Phosphatgruppe und das Palladium-Ethylendiamin-Fragment nicht zu nahe kommen, indem eine weiter entfernte Koordinationsstelle bevorzugt wird. Die CIS-Werte der an der Koordination beteiligten Kohlenstoffatome der vier Produkte liegen im Bereich zwischen 7.9 und 10.0 ppm, so dass hier kein Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-Bindung beobachtet wird.

Auch bei den beiden dimetallierten Komplexen mit D-Glucose-6-phosphat ist derjenige mit einer *cis*-Koordination bevorzugt und liegt zu etwa 3/4 vor. Die CIS-Werte aller drei doppelt metallierter Komplexe  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\alpha\text{-D-Glcp6P1,2;3,4H}_{-4})]^{2-}$  (**4a**),  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\beta\text{-D-Glcp6P1,2;3,4H}_{-4})]^{2-}$  (**4b**) und  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\beta\text{-D-Manp6P1,2;3,4H}_{-4})]^{2-}$  (**5b**) scheinen genauso willkürlich zu sein wie die der einfachmetallierten Produkte. Sie liegen für die Koordinationsstellen im Bereich von 9.2–14.4 ppm.

Generell lassen sich folgende Regeln für eine 1,2-Koordination an Pyranose-Zuckerphosphate ableiten:

- Die CIS-Werte der Koordinationsstellen liegen zwischen etwa 8 und 14.5 ppm.
- Verbindungen, die über *cis*-ständige Hydroxygruppen koordinieren, stellen bei Produktgemischen stets das Hauptisomer dar.
- Die den Koordinationsstellen benachbart liegenden Kohlenstoffatome erfahren nur einen kleinen CIS mit Werten zwischen –1 und 4.5 ppm, wobei sich keine Vorhersagen über die Höhe machen lassen.
- Wenn möglich, werden Dimetallierungen über Ring-Hydroxygruppen realisiert.

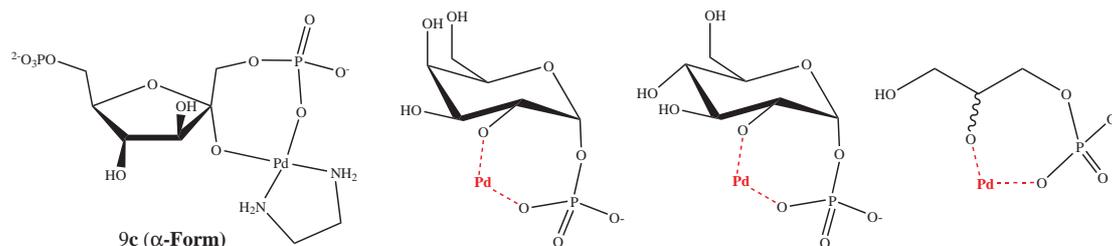
Aufgrund der hier charakterisierten Verbindungen lassen sich keine CIS-Werte vorhersagen. Es fällt lediglich auf, dass sie vergleichbar sind mit den bei Fünfring-Furanose-Komplexen gemessenen Werten. Womöglich könnten nach Untersuchung weiterer Zuckerphosphate auch noch mehr systematische Vorhersagen getroffen werden. Diese Möglichkeit wird allerdings limitiert durch den hohen Preis einiger hier nicht angeführter, kommerziell erhältlicher Edukte. Es ist aber erkennbar, dass die Zuckerphosphate bei ausreichender Deprotonierung der Hydroxygruppen – und somit ausreichend hohem pH-Wert – analog den methylierten und unfunktionalisierten Glycosen reagieren.

#### *Koordination unter Einbeziehung der Phosphatgruppe*

Ein neues, bisher nicht beschriebenes Koordinationsmuster an Palladium(II) tritt in Verbindung  $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Fruf}(1,6)\text{P}_2\text{2,P}_1\text{H}_{-1})]^{3-}$  (**9c**) auf, in der die Metallbindung sowohl eine

### 3 Diskussion

Hydroxy- als auch eine Phosphatgruppe mit einschließt. Die nur bei niedrigeren, fast neutralen pH-Werten beobachtbare Verbindung entsteht, wenn Palladium(II) keine deprotonierten Hydroxygruppen als Reaktionspartner zur Verfügung stehen. Die Konformation von **9c** konnte nicht eindeutig geklärt werden, da eine Kristallzucht nicht gelang. Vermutlich handelt es sich aber um die  $\alpha$ -Form, da die CIS-Werte dort stimmiger erscheinen. Bisher liegen allerdings noch keine vergleichbaren Erkenntnisse über Siebenring-Palladium(II)-Komplexe vor, die zu Rate gezogen werden könnten.



**Abbildung 3.3:** Tatsächlich beobachtete und theoretisch mögliche Produkte mit Pd-en, welche eine Phosphatgruppe in die Koordination einschließen. Links zum Vergleich die  $\alpha$ -Form von **9c**, daneben die denkbaren Produkte mit  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat,  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat und *rac*-Glycerol-1-phosphat, für die aber keine Hinweise gefunden werden konnten.

Versuche, auch bei anderen Zuckerphosphaten eine Koordination über die Phosphatgruppe nachzuweisen, waren erfolglos. Als mögliche Kandidaten wurden *rac*-Glycerol-1-phosphat,  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat und  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat umgesetzt (Abbildung 3.3). Allerdings konnten statt der erwarteten neuen Produkte in den Versuchen meist nur verbreiterte, aufgespaltene Edukt-Signale in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gefunden werden, aber keine Hinweise auf eine Koordination analog Verbindung **9c**. Trotzdem treten in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zusätzliche Signale auf, welche um etwa 5–7 ppm tieffeldverschoben sind. Diese stammen vermutlich von Verbindungen analog **27**, welche aber nicht kristallin erhalten wurden. In keiner Reaktionslösung ließ sich ein zu **9c** analoger Komplex nachweisen. Dieser scheint einzigartig zu sein.

Somit lassen sich nun folgende zusätzliche Regeln zum Koordinationsverhalten von Zuckerphosphaten gegenüber Palladium(II) formulieren:

- Bei ausreichend hohem pH-Wert erfolgt die Koordination stets über ringgebundene OH-Gruppen.
- Liegt der pH-Wert niedriger, kann bei D-Fructose-1,6-bisphosphat eine Koordination an eine ringgebundene und eine phosphorgebundene OH-Gruppe erfolgen; dabei liegt der CIS im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei etwa 4 ppm.

### 3 Diskussion

- Sinkt der pH-Wert so stark, dass nur noch die Phosphatgruppe komplett deprotoniert ist, erfolgt die Koordination ausschließlich an Phosphatgruppen unter Ausbildung von Mehrkernkomplexen.
- Der CIS von an zwei Metallzentren koordinierenden Phosphoratomen in Phosphatgruppen liegt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei etwa 7 ppm.
- Eine Kristallisation von Zuckerphosphat-Palladium-Komplexen gelingt nur bei kompletter Koordination über die Phosphatgruppe(n).

## 3.2 Zuckerphosphat- und Nukleotid-Koordination an Rhenium(V) nach dem [3+2]-Prinzip

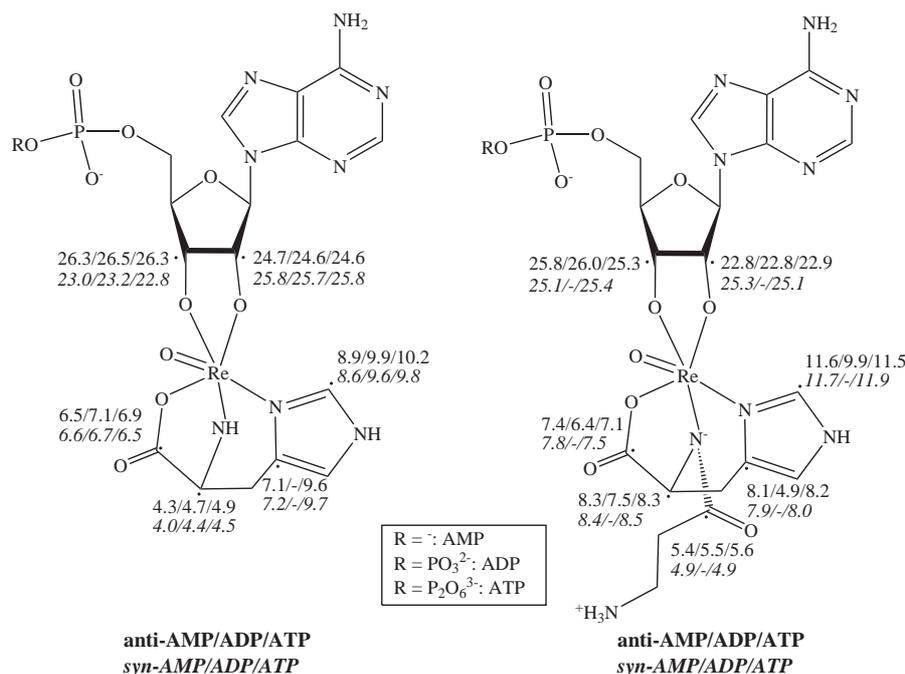
*AMP/ADP/ATP:*

Betrachtet man die Ergebnisse der Umsetzungen des  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragments mit Adenosin-5'-monophosphat, Adenosin-5'-diphosphat und Adenosin-5'-triphosphat und L-Carnosin oder L-Histidin, lassen sich einige Gemeinsamkeiten feststellen. Zunächst einmal werden alle drei Moleküle ausschließlich über die Kohlenstoffatome C2' und C3' des Ribose-Anteils koordiniert. Dabei erfahren diese Atome einen merklichen CIS, wie in Abbildung 3.4 veranschaulicht ist. Dort sind die Werte aller Komplexverbindungen zusammengefasst. Dabei fällt auf, dass – betrachtet man die Nukleotid-Anteile der Produkte getrennt nach L-Histidin und L-Carnosin-Ligand und nach *syn*- und *anti*-Isomer des Produkts – die CIS-Werte für jedes markierte Kohlenstoffatom kaum voneinander abweichen. So unterscheiden sich zum Beispiel die *coordination induced shifts* für die C2'-Atome an den Histidin-Komplexen untereinander um nur 0.1 ppm. Die größte Abweichung mit 0.4 ppm findet man bei C3' der *syn*-Histidin-Komplexe. Alle Werte bewegen sich insgesamt in einem Bereich zwischen 22.8 und 26.5 ppm.

Auch die chemischen Verschiebungen der Hilfsliganden liegen in sehr engen Bereichen, die für das jeweils betrachtete Atom kaum Abweichungen zeigen. Es fällt auf, dass auch nur geringe Unterschiede zwischen *syn*- und *anti*-Formen auftreten. L-Histidin- und L-Carnosin-Verschiebungen lassen sich jedoch nur bedingt miteinander vergleichen. In den L-Histidin-Komplexen weisen die CIS-Werte an  $\text{C}\alpha_{\text{His}}$  mit etwa 4–4.5 ppm ein Minimum auf. Die größten Verschiebungen werden an  $\text{C}2_{\text{His}}$  mit etwa 8.6–10.2 ppm gemessen. Beim L-Carnosin erfährt  $\text{CO}_{\text{Ala}}$  den kleinsten CIS mit etwa 4.9–5.6 ppm, und  $\text{C}2_{\text{His}}$  den größten CIS mit circa 9.9–11.9 ppm.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Adenosin-5'-monophosphat, Adenosin-5'-diphosphat und Adenosin-5'-triphosphat weitgehend analog zueinander und zu Adenosin reagieren und auch die CIS-Werte nahe beieinander liegen. Alle Umsetzungen gelingen in methanolischer Lösung mit Nukleotid-Überschuss und dreifacher Basenmenge (bezogen auf *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V)), bis auf die Reaktion von ADP mit L-Carnosin, bei der die Produktausbeute stets sehr schlecht ist. Eventuell entstehen dort als Konkurrenz Reaktionsprodukte mit Methanol anstelle von Adenosin-5'-diphosphat als Ligand. Außerdem fällt auf, dass beim L-Carnosin stets zwei Produkte zu unterschiedlichen Anteilen, beim L-Histidin jedoch beide in ungefähr gleicher Menge entstehen. Dies kann mit der Sterik begründet werden, denn L-Carnosin beansprucht mehr Raum als L-Histidin.

### 3 Diskussion



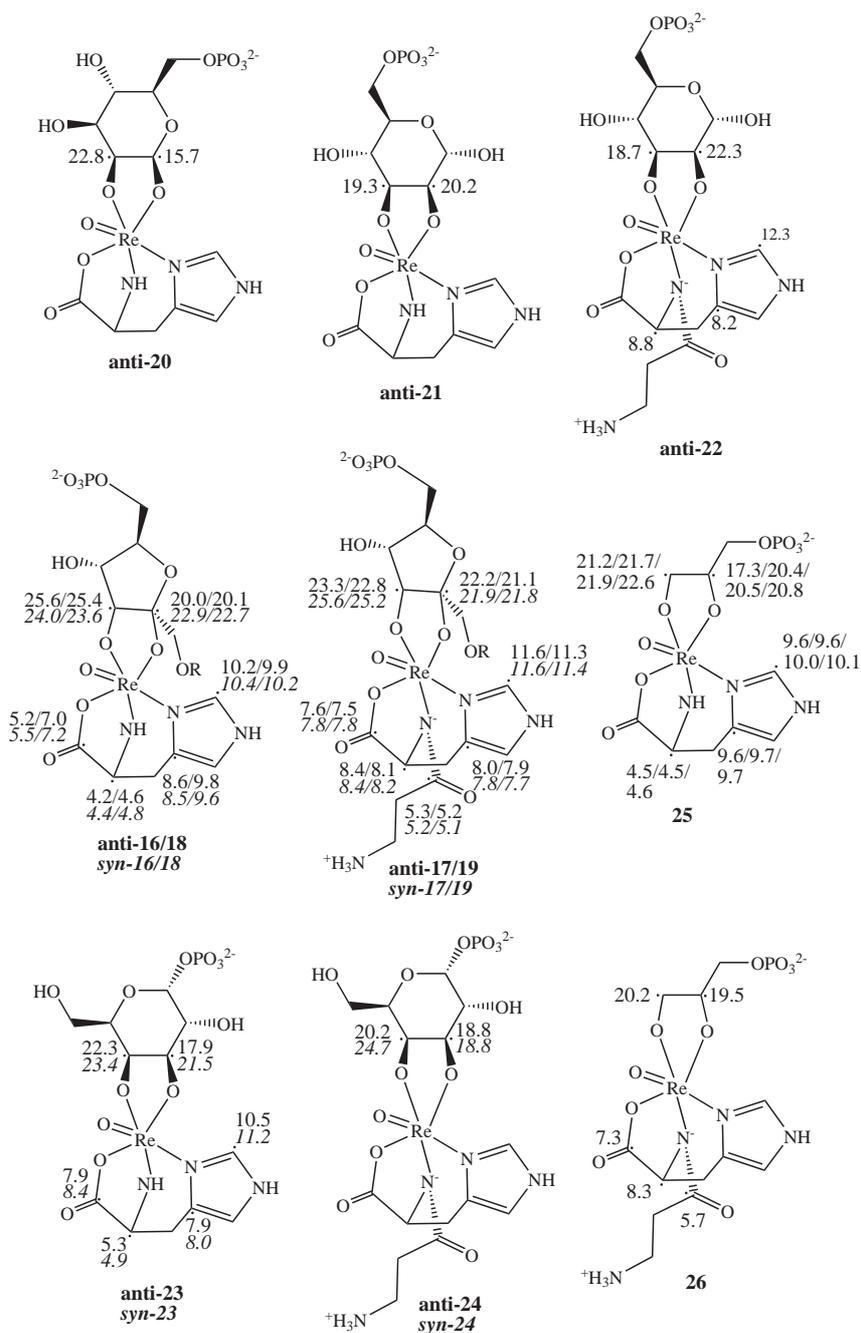
**Abbildung 3.4:** Vergleich der CIS-Werte der Produkte des  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragments mit den Nucleotiden. Die Zahlenwerte stellen die CIS-Werte der mit Punkt markierten Kohlenstoffatome dar. Schematische, nicht-räumliche Zeichnung.

#### Zuckerphosphate

Betrachtet man die Umsetzungen mit den beiden Zuckerphosphaten D-Fructose-6-phosphat und D-Fructose-1,6-bisphosphat, erkennt man jeweils ähnliche Produkte mit demselben Koordinationsmuster. Stets erfolgt die Rhenium-Koordination über die *cis*-ständigen Hydroxygruppen an C2 und C3. Somit werden andere Muster (zum Beispiel 1,3-Koordination über C2 und C4), welche bei Palladium(II) auftreten, mit dem  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragment nicht realisiert. Auch die Phosphatgruppen zeigen keinerlei Bindung zum Zentralmetall.

Die CIS-Werte der an koordinierende Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome sind für jede Position im Vergleich zwischen D-Fructose-6-phosphat und D-Fructose-1,6-bisphosphat sehr einheitlich. Die Werte an C2 und C3 – in Abbildung 3.5 jeweils nebeneinander angeführt – weichen maximal 0.5 ppm voneinander ab. Insgesamt liegen die Werte der beiden Koordinationsstellen zwischen 20.0 und 25.6 ppm. Bei den Hilfsliganden ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Werte für die jeweiligen Koordinationsstellen unterscheiden sich untereinander um maximal 0.3 ppm, abgesehen von zwei Abweichungen bei den L-Histidin-Komplexen an  $\text{CO}_{\text{His}}$  ( $\pm 1.8$

### 3 Diskussion



**Abbildung 3.5:** Vergleich der CIS-Werte der Produkte des Re<sup>V</sup>O<sup>3+</sup>-Fragments mit den Liganden D-Fructose-6-phosphat (**16**, **17**, R = H), D-Fructose-1,6-bisphosphat (**18**, **19**, R = PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), D-Mannose-6-phosphat (**20**, **21**, **22**), α-D-Galactose-1-phosphat (**23**, **24**) und *rac*-Glycerol-1-phosphat (**25**, **26**). Die Zahlenwerte stellen die CIS-Werte der mit Punkt markierten Kohlenstoffatome dar. Schematische, nicht-räumliche Zeichnung.

### 3 Diskussion

ppm) und  $C4_{His}$  ( $+/-1.2$  ppm). Insgesamt betrachtet, liegen die CIS-Werte in ähnlichen Bereichen wie bei den Nukleotid-Komplexen.

Umsetzungen mit D-Mannose-6-phosphat gelingen mit geringem Reaktionsumsatz. Außerdem zeichnet die Produkte eine geringe Stabilität aus. Aufgrund der geringen Signalintensität lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob das Produkt entsteht und beim Lösen in Wasser zersetzt wird. Alternativ könnte auch ein Teil des Rheniums von Methanol komplexiert werden und für eine D-Mannose-6-phosphat-Koordination nicht mehr zur Verfügung stehen. Aufgrund der geringen Produktkonzentration in den Spektren ist es weiterhin denkbar, dass manche Produkte gar nicht entdeckt werden. So lässt sich bei L-Carnosin-Ansätzen zwar nur ein Produkt mit C2, C3-Koordination finden (**22**), theoretisch wären aber ebenso noch Furanose-Produkte oder ein  $\beta$ -C1,C2-Produkt möglich, wie es beim L-Histidin auftritt.

Darüber hinaus finden sich für die über C2 und C3 komplexierten Produkten **21** und **22** CIS-Werte der an Koordinationsstellen gebundenen Kohlenstoffatome zwischen etwa 18.7 und 22.3 ppm. Bei dem über C1 und C2-kooordinierten Produkt **20** werden am anomeren Kohlenstoffatom C1 lediglich 15.7 ppm für den *chemical induced shift* gemessen. Bisher wurde keine vergleichbare Verbindung synthetisiert, um die Werte vergleichen zu können. Mit D-Mannose als Ligand waren nur an C2 und C3 gebundene Pyranose-Produkte isoliert worden.<sup>[26]</sup>

Warum die Produkte mit D-Mannose-6-phosphat und L-Carnosin so labil sind, darüber kann nur spekuliert werden. Die Voraussetzung für stabile Komplexe ist durch die *cis*-ständigen Hydroxygruppen an  $\beta$ -C1, C2 und C3 gegeben. Dass auch mit Pyranose-Glycosen stabile Rhenium-Komplexe möglich sind, wurde durch *Grimminger* belegt, der sogar Kristalle isolieren konnte. Eventuell ist das Zuckerphosphat im Vergleich zur Glycose zu reaktiv und reduziert eher das Rhenium(V), als zu reagieren.

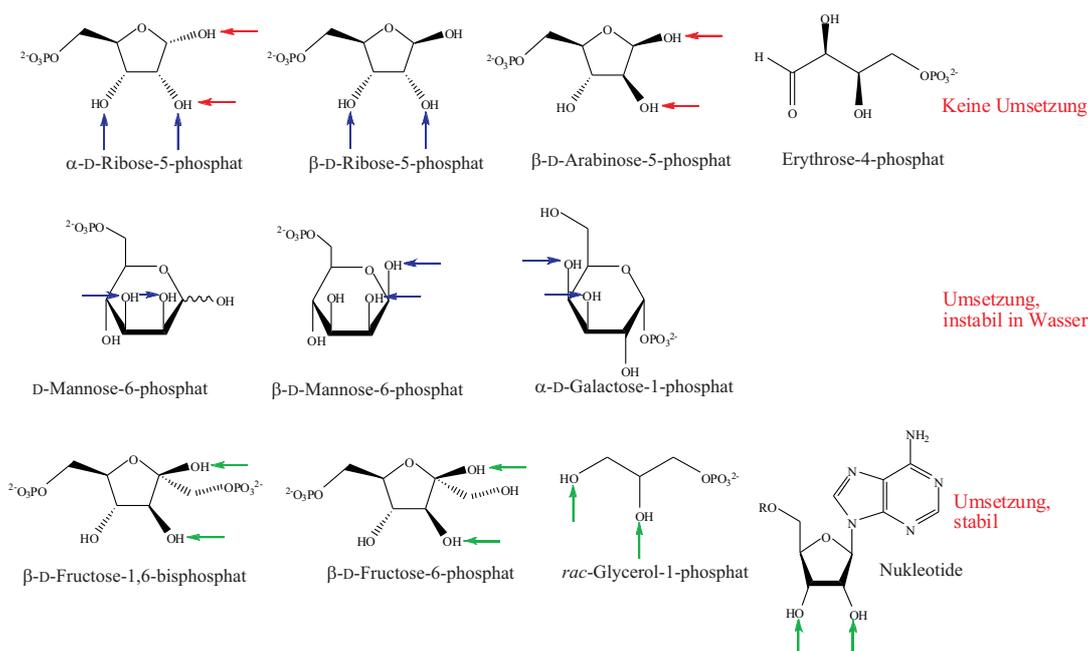
Auch  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat bildet mit Rhenium(V) in Wasser instabile Produkte. Trotzdem gelang es schließlich, sowohl mit L-Carnosin als auch mit L-Histidin aussagekräftige Spektren aufzunehmen, bei denen die Produktkonzentration aber stets gering war. So wurden jeweils Produkte mit Verknüpfung über die *cis*-ständigen Hydroxygruppen an C3 und C4 identifiziert, wobei immer *syn*- und *anti*-Isomere entstehen. Die CIS-Werte der an Koordinationsstellen gebundenen Kohlenstoffatome liegen in einem Bereich zwischen etwa 17.9 und 24.7 ppm. Dabei liegt an den Kohlenstoffatomen C3 von **23** und **24** der Wert mit 17.9 bis 21.5 ppm jeweils zwischen 1.4 und 5.9 ppm niedriger als der zugehörige Wert an C4 (Bereich 20.2 bis 24.7 ppm). Keine Überraschung ist die Tatsache dass mit L-Histidin das ungünstigere *syn*-Produkt zu einem etwas größeren Anteil entsteht als mit L-Carnosin, da die sperrige Alanin-Gruppe wegfällt. Gründe für die geringe Stabilität der Produkte sind nicht ersichtlich. Das Molekül verfügt über *cis*-ständige, benachbarte Hydroxidogruppen und somit optimale Voraussetzungen. *Grimmin-*

### 3 Diskussion

ger war es gelungen, mit dem ähnlich aufgebauten Methyl- $\alpha$ -D-Galactopyranosid Kristalle eines C3, C4-gebundenen Komplexes mit dem Hilfsliganden dien zu isolieren.<sup>[26]</sup>

*rac*-Glycerol-1-phosphat zeigt eine Koordination nur an C2 und C3. So kann ausgeschlossen werden, dass Rhenium(V) eine Affinität zum Phosphat zeigt. Alle CIS-Werte liegen im erwarteten Bereich zwischen etwa 17.3 und 22.6 ppm. Ungewöhnlich ist allerdings die Tatsache, dass mit L-Carnosin hauptsächlich nur ein Produkt nachweisbar ist. Gerade aufgrund der Flexibilität von *rac*-Glycerol-1-phosphat hätte man alle vier Produkte zu zumindest geringen Anteilen erwartet.

Zuckerphosphate, die zwar reagiert hatten, deren Produkte sich beim Lösen aber zersetzt haben, sind D-Glucose-6-phosphat und  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat. Bei letztgenanntem Molekül kommen für eine Koordination an Rhenium(V) nur *trans*-äquatorial-ständige Hydroxygruppen in Frage. Sowohl über C2 und C3 als auch über C3 und C4 würde eine solche, im Vergleich zur *cis*-Koordination leicht gespannte, Konstellation auftreten. Bei D-Glucose-6-phosphat gäbe es die oben genannten Koordinationsmöglichkeiten für Rhenium(V) und zusätzlich die Möglichkeit einer Koordination an die *cis*-ständigen Hydroxygruppen an C1 und C2 der  $\alpha$ -Form. Auch diese Komplexe scheinen aber entweder nicht zu entstehen oder nicht stabil zu sein.



**Abbildung 3.6:** Denkbare Koordinationsstellen für das  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_3^+$ -Fragment an Zuckerphosphaten und Nucleotiden, die keine Umsetzung zeigten (obere Reihe), instabile Produkte bildeten (mittlere Reihe) oder erfolgreich Produkte hervorbrachte (untere Reihe). Die beiden Glucosephosphate, welche nur *trans*-äquatoriale Hydroxygruppen besitzen, sind nicht aufgeführt.

### 3 Diskussion

Warum Umsetzungen mit D-Ribose-5-phosphat, D-Arabinose-5-phosphat und D-Erythrose-4-phosphat nicht erfolgreich verliefen, ist zumindest bei den beiden erstgenannten Zuckerphosphaten nicht einsichtig. Funktioniert die Umsetzung bei den Fructosephosphat-Furanosen, entstehen bei den beiden genannten Zuckerphosphaten zumeist braune Lösungen. Auch dies deutet auf eine Reduktion des Rhenium(V) hin. D-Erythrose-4-phosphat als offenkettiges Zuckerphosphat ist hochreaktiv und wird wohl anstelle einer Koordination ebenfalls Rhenium(V) reduzieren.

#### *Gesamtbild*

Betrachtet man alle erfolgreichen (Nukleotide, Fructosephosphate, *rac*-Glycerol-1-phosphat), teilweise erfolgreichen ( $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat, D-Mannose-6-phosphat) und nicht-erfolgreichen (Glucosephosphate, D-Ribose-5-phosphat, D-Arabinose-5-phosphat) Komplexierungsversuche an Furanose- oder Pyranose-Zuckerphosphaten und Nukleotiden, fällt zunächst auf dass die in der Pyranoseform vorliegenden Moleküle eher zu instabilen Produkten führen (Abbildung 3.6). Zuckerphosphate ohne *cis*-ständige Hydroxygruppen abseits des anomeren Kohlenstoffatoms reagieren nicht zu stabilen Produkten. Pyranosen mit *cis*-ständigen Hydroxygruppen reagieren zwar, die Produkte sind allerdings schwer nachzuweisen da sie in Wasser instabil sind oder mit einem sehr kleinen Umsatz gebildet werden. Es scheint bei Zuckerphosphaten und Nukleotiden ideal für eine Koordination an das  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragment zu sein, wenn eine Furanose vorliegt, die nur über eine Angriffsmöglichkeit über benachbarte, *cis*-ständige Hydroxygruppen ohne Beteiligung eines anomeren Kohlenstoff-Atoms (Aldosen) verfügt.

Im Gegensatz zu den mit Palladium(II) gemachten Beobachtungen, lassen sich die Zuckerphosphate in ihrem Koordinationsverhalten gegenüber Rhenium(V) nur bedingt mit (methylierten) Glycosen vergleichen. Gerade bei solchen Edukten, die nicht reagierten, ließen sich von *Grimminger* die entsprechenden analogen Koordinationsverbindungen mit Glycosen teilweise als Kristalle isolieren. Womöglich sind die genannten Zuckerphosphate einfach zu reaktiv für eine Koordination an Rhenium(V). Denn während sich bei Reaktionen mit Pd-en sehr schnell aus homogener Lösung die Produkte bilden können, brauchen die Rhenium-Ansätze eine längere Zeit zur vollständigen Reaktion. Da *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V) selbst nicht gut in Methanol löslich ist, erfolgt die Umsetzung nur langsam. Da aber erwiesenermaßen die  $\alpha/\beta$ -Anomerisierung der Zuckerphosphate über die offenkettige Form um ein vielfaches schneller abläuft als bei den Stamm-Glycosen,<sup>[11]</sup> ist die reduzierende Eigenschaft kinetisch im Vorteil. Somit ist dann keine Komplexierung des  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragments mehr möglich,

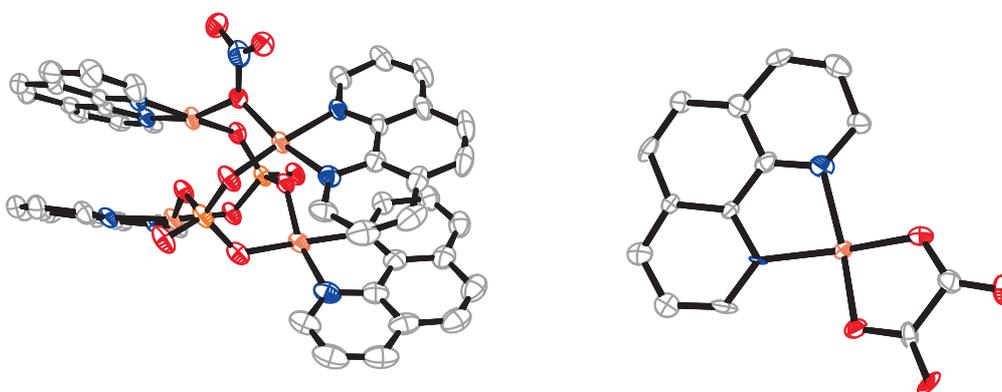
### 3 Diskussion

es entstehen wahrscheinlich Rhenium-Salze niederer Oxidationsstufen und oxidierte Zuckerphosphate.

Die Kristallisation der Zuckerphosphat/Nukleotid-Rhenium-Hilfsligand-Komplexe gestaltete sich schwierig. Anstelle von Produkten konnten nur Nebenprodukte (zum Beispiel Verbindung **33**) oder Edukte kristallin erhalten werden. Ein mehrfach kristallin erhaltenes Produkt ist  $[\text{OReCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)_2]$ , welches sich aus methanolischer Lösung bildet.

### 3.3 Zuckerphosphat- und Nukleotid-Koordination an Kupfer(II)

Wie schon erwähnt, gibt es in der Literatur hauptsächlich Zuckerphosphat- oder Nukleotid-Komplexe mit Kupfer(II) als Zentralmetall. Auch in der vorliegenden Arbeit sind die meisten Verbindungen, die kristallin erhalten wurden, Kupfer(II)-Komplexe. Dabei konnten allerdings nur nicht-reduzierende Zuckerphosphate und Nukleotide zur Kristallisation gebracht werden. Versuche mit anderen Kohlenhydratliganden scheiterten; die Reduktionskraft der Zuckerphosphate ist zu groß, um stabile Komplexe zu bilden. Deutlich wird dies unter anderem an einer (literaturbekannten) Verbindung, bei der zwar D-Fructose-1,6-bisphosphat eingesetzt wurde, welches sich aber zu einer Phosphatgruppe zersetzte (Abbildung 3.7).<sup>[33]</sup> Auch Mayer hatte ein ähnliches Phänomen unter anderem mit Gallium und D-Ribose-5-phosphat beobachtet.<sup>[56]</sup>



**Abbildung 3.7:** Beispiele für kristalline Nebenprodukte aus Umsetzungen mit Kupfer(II). Links: Produkt aus einem Ansatz mit D-Fructose-1,6-bisphosphat; rechts: aus Ansätzen mit reduzierenden Zuckerphosphaten häufig isolierter Oxalat-Kristall.

Bei den kristallinen Verbindungen  $[\text{Cu}(\text{ADP})(\text{phen})](\text{NO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**28**),  $[\text{Cu}_2(\alpha\text{-D-Glcp1P})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (**29**),  $[\text{Cu}_4(\text{UMP})_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$  (**30**) und  $[\text{Cu}_3(\text{UMP})_2(\text{phen})_3]_2(\text{NO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  (**31**) fällt auf, dass in jedem Fall die Phosphatgruppe (Diphosphatgruppe bei **28**) mindestens zwei Bindungen zu den Kupfer(II)-Zentralteilchen ausbildet. Dabei bleiben jeweils die anderen möglichen Komplexierungsstellen frei: die Hydroxygruppen am Zuckerphosphat und am Ribofuranose-Anteil der Nukleotide, sowie die Aminogruppen bei Uridin-5'-monophosphat und Adenosin-5'-diphosphat. Auch nachträglich können diese nicht mehr für eine weitere Koordination genutzt werden. Eine zusätzliche Erhöhung des pH-Werts in den stark basischen Bereich hinein führt lediglich zu Zersetzungsprodukten in Form von Oxalaten (siehe Abbildung 3.7). Erniedrigt man andererseits den pH-Wert mit Salzsäure, erhält man meist Kristalle aus Kupfer, Phenanthrolin oder Bipyridin und zwei Chloridionen.

### 3 Diskussion

Durch die bei den Verbindungen **29**, **30** und **31** vorliegende verbrückende Koordination von zwei Zuckerphosphat-Molekülen scheint das Kupfer(II) seine bevorzugte Geometrie einnehmen zu können. Generell würde die Komplexierung einer einzelnen Phosphatgruppe das Metallzentrum vor sterische Herausforderungen stellen. Somit scheint die Bildung eines Zwei-, Drei- oder Vierkernkomplexes ideal zu sein. Interessant ist noch die Tatsache, dass Uridin-5'-monophosphat mit Bipyridin Komplexeinheiten aus vier Kupfer(II)-Kationen mit je einem Hilfsligand und insgesamt zwei Nukleotiden ausbildet, mit Phenanthrolin jedoch einen Komplex mit drei Kupfer-Hilfsligand-Einheiten und zwei Nukleotiden. Was dort fehlt, ist die Verbrückung durch zusätzliche Hydroxidoionen. Das ähnlich aufgebaute Nukleotid Adenosin-5'-monophosphat, mit dem ebenfalls Kristalle erhalten wurden (die allerdings schon literaturbekannt sind <sup>[57]</sup>), weist ein anderes Verhalten auf. In diesem Falle bilden sich Zweikernkomplexe analog zu **29**. Ein ebenfalls literaturbekannter, hier noch einmal isolierter Komplex aus  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat, Kupfer(II) und Bipyridin allerdings bildet statt eines zu **29** analogen Komplexes eine Vierkernverbindung aus.<sup>[37]</sup> Ebenfalls in der Literatur veröffentlicht wurde ein Komplex aus denselben Edukten wie sie bei **29** eingesetzt wurden, bei dem es sich jedoch um einen Vierkernkomplex handelt.<sup>[58]</sup> Bei den in der Literatur beschriebenen Komplexen mit Adenosin-5'-triphosphat treten sowohl zwei- als auch vierkernige Koordinationsverbindungen auf. Es lässt sich also nicht vorhersagen, wann welcher Fall eintritt. Man kann lediglich feststellen, dass bei Monophosphaten mindestens zwei Kupferzentren beteiligt sind, bei Diphosphaten reicht ein Kupfer(II)-Molekül aus.

In Tabelle 3.1 sind die Bindungslängen von Kupfer zu den Stickstoffatomen der Hilfsliganden, zu den Sauerstoffatomen der Kohlenhydrate und die Winkel an den Komplexzentren aller kristallinen Produkte zusammengestellt. Dabei kann abgelesen werden, wie homogen die Werte ausfallen. Alle Cu-O-Abstände liegen zwischen 1.89 und 1.99 Å, alle Cu-N-Abstände zwischen 1.99 und 2.04 Å, und zwar unabhängig davon, ob Bipyridin oder Phenanthrolin und Zuckerphosphat oder Nukleotid eingesetzt wurden. Auch die Diphosphat-Verbindung **28** fügt sich perfekt in die Werte ein.

Auch bei den Phosphor-Sauerstoff-Abständen der einzelnen Verbindungen erkennt man eine große Ähnlichkeit, sieht man von Verbindung **28** ab. So liegen die P-O-Abstände der zu den Furanose- oder Pyranoseringen gerichteten Sauerstoffatome zwischen 1.58 und 1.63 Å. Die zum Kupfer koordinierenden Sauerstoffatome weisen einen kürzeren P-O-Abstand von um 1.52 Å auf. Und die nicht koordinierenden, theoretisch doppelt gebundenen Sauerstoffatome sind ebenfalls etwa 1.50 Å von den Phosphoratomen entfernt. Eine kleine Abweichung stellt jedoch Verbindung **31** dar, in der alle Sauerstoffatome in die Koordination eingebunden sind. Dort sind die Abstände zu den zu Furanose-Ringen gerichteten Sauerstoffatomen zwar auch

### 3 Diskussion

**Tabelle 3.1:** Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von Ligand zu Kupfer(II) in **28**, **29**, **30** und **31**. Alle Werte gerundet. Nummerierung der Atome analog zu den Abbildungen in den jeweiligen Kapiteln im Ergebnisteil.

Verbindung	Atome	Abstand [ $\text{\AA}$ ]	Atome	Abstand [ $\text{\AA}$ ]	Atome	Winkel [ $^\circ$ ]
<b>28</b>	Cu-O11	1.95	Cu-N71	2.00	O11-Cu-N71	172.1
	Cu-O16	1.92	Cu-N72	2.00	O16-Cu-N72	165.5
<b>29</b>	Cu1-O74	1.95	Cu1-N1	2.03	O74-Cu1-N2	170.4
	Cu1-O73	1.96	Cu1-N2	2.02	O73-Cu1-N1	160.9
	Cu2-O72	1.93	Cu2-N3	2.02	O72-Cu2-N4	174.4
<b>30</b>	Cu2-O75	1.91	Cu2-N4	2.02	O75-Cu2-N3	156.7
	Cu1-O60 <sup>i</sup>	1.93	Cu1-N1	1.99	O60 <sup>i</sup> -Cu1-N1	157.8
	Cu1-O61	1.96	Cu1-N2	2.01	O61-Cu1-N2	167.9
	Cu2-O62	1.97	Cu2-N3	2.00	O62-Cu2-N3	165.9
	Cu2-O63	1.89	Cu2-N4	2.02	O63-Cu2-N4	171.1
	Cu3-O65	1.97	Cu3-N5	2.02	O65-Cu3-N6	166.5
	Cu3-O69	1.90	Cu3-N6	1.99	O69-Cu3-N5	172.3
	Cu4-O67	1.94	Cu4-N7	2.01	O67-Cu4-N8	160.2
	Cu4-O66 <sup>i</sup>	1.96	Cu4-N8	1.98	O66 <sup>i</sup> -Cu4-N7	167.7
	<b>31</b>	Cu1-O65	1.94	Cu1-N41	2.01	O65-Cu1-N41
Cu1-O61		1.99	Cu1-N40	2.02	O61-Cu1-N40	168.1
Cu2-O64		1.94	Cu2-N43	1.99	O64-Cu2-N43	171.0
Cu2-O62		1.95	Cu2-N42	2.02	O62-Cu2-N42	165.5
Cu3-O60		1.92	Cu3-N44	2.01	O60-Cu3-N44	173.4
Cu3-O63		1.93	Cu3-N45	2.04	O63-Cu3-N45	159.8
Cu4-O71 <sup>ii</sup>		1.94	Cu4-N46	1.99	O66-Cu4-N46	162.3
Cu4-O66		1.94	Cu4-N47	2.00	O71 <sup>ii</sup> -Cu4-N47	172.8
Cu5-O68		1.93	Cu5-N49	1.98	O70 <sup>ii</sup> -Cu5-N49	166.4
Cu5-O70 <sup>ii</sup>		1.94	Cu5-N48	2.01	O68-Cu5-N48	170.0
Cu6-O69	1.94	Cu6-N50	2.01	O67 <sup>iii</sup> -Cu6-N50	169.3	
Cu6-O67 <sup>iii</sup>	1.94	Cu6-N51	2.02	O69-Cu6-N51	160.8	

Schlüssel für symmetrieerzeugte Atome: <sup>i</sup> $x, y, z$ , <sup>ii</sup> $x-1, y, z$ , <sup>iii</sup> $x, y, z-1$ .

### 3 Diskussion

länger, jedoch variieren alle anderen Phosphor-Sauerstoff-Abstände etwas stärker zwischen 1.49 und 1.54 Å.

Zusammenfassend können folgende Regeln für eine Koordination von Zuckerphosphaten und Nukleotiden an Kupfer(II) mit Hilfsliganden aufgestellt werden:

- Die Koordination erfolgt stets über Sauerstoffatome der Phosphatgruppe(n).
- Immer wird die quadratisch-planare Anordnung der Liganden durch Lösemittel, Gegenionen oder benachbarte Komplexmoleküle zu einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Fünffachkoordination oder zum Oktaeder ergänzt.
- Meist werden Mehrkernkomplexe gebildet.
- Reduzierende Zuckerphosphate reagieren mit Sauerstoff oder Kupfer bevorzugt in Redoxreaktionen anstatt mit letzterem stabile Verbindungen zu bilden.

Auch *Kramer*<sup>[15]</sup> konnte ähnliche Koordinationsmuster finden, zum Beispiel mit Tartronsäure. Dort wird von einer quadratischen Pyramide berichtet, bei der das Kupferzentrum leicht in Richtung eines koordinierenden Wassermoleküls ausgelenkt ist. Ansonsten scheint Kupfer, trifft es auf entsprechend vielseitige Liganden, eine Tendenz zur Bildung höherkerniger Komplexe aufzuweisen. *Kunte*<sup>[12]</sup> konnte sogar Kristalle aus reduzierenden Glycosen und Kupfer erhalten, trotz hohen pH-Werts. Dort werden die Hydroxygruppen zum Beispiel von D-Mannose komplexiert. Analoge Umsetzungen mit D-Mannose-6-phosphat und anderen reduzierenden Zuckerphosphaten haben keine Kristalle hervorgebracht. Nach den bisherigen Erfahrungen mit Zuckerphosphaten lässt sich aber vermuten, dass bei diesen Molekülen ebenfalls die Phosphatgruppe die Koordination übernommen und man somit ein anderes Muster als *Kunte* erhalten hätte.

Das Phänomen der Koordinationsvervollständigung durch zusätzliche Moleküle tritt bei allen isolierten Kristallen auf. Bei **28** nimmt ein Nitrat-Sauerstoffatom im Abstand von etwa 2.35 Å die fünfte Position ein. Bei Verbindung **29** sind dies jeweils Wassermoleküle mit Abständen zum Kupfer von etwa 2.23 und 2.31 Å. In **30** treten ebenfalls zwei Wassermoleküle auf, welche je etwa 2.25 Å vom Komplexzentrum entfernt sind. Verbindung **31** weist nahe bei Cu1 ein Phosphatgruppen-Sauerstoffatom des Nachbarmoleküls (2.21 Å Abstand) auf, nahe Cu2, Cu3, Cu4 und Cu5 Sauerstoffatome der Uracil-Anteile von Nachbarmolekülen (2.29 Å, 2.37 Å, 2.35 Å und 2.38 Å). Bei Cu6 handelt es sich bei der fünften koordinierenden Spezies schließlich um ein ebenfalls an eine Phosphatgruppe gebundenes Sauerstoffatom in etwa 2.18 Å Abstand.

### 3.4 Kristallisationsverhalten von Zuckerphosphaten und Nukleotiden

In der Cambridge-Strukturdatenbank finden sich die Daten der Edukte nahezu aller hier verwendeter Zuckerphosphate und Nukleotide.<sup>[59]</sup> Lediglich D-Arabinose-5-phosphat, D-Mannose-6-phosphat und D-Erythrose-4-phosphat sind noch nicht kristallin erfasst worden. Meistens handelt es sich bei den Verbindungen um Natrium- oder Kaliumsalze der Phosphate, analog zu den kommerziell erhältlichen Formen. Unter den Metallkomplexen gibt es kaum Einträge. Lediglich einige wenige Metalle wie Kupfer, Zink oder Molybdän sind mit Zuckerphosphat- oder Nukleotid-Komplexen aufgeführt.

In dieser Dissertation konnte trotz vieler neuer, mittels NMR aufklärbarer Strukturen nur ein kristallines Produkt mit Rhenium und Palladium erhalten werden. Erst Kupfer(II) als Zentralmetall brachte weitere Kristalle hervor. Alle mit diesem Metall isolierten Komplexen haben die Gemeinsamkeit, dass die Phosphatgruppe die koordinierende Einheit am Kohlenhydrat ist. Nachdem Palladium und Rhenium in den meisten Fällen aber die Phosphatgruppe unberührt lassen und an die Ring-Hydroxygruppen binden, muss dies der Grund für die dort nicht erhaltenen Kristalle sein. Insbesondere die Struktur  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\text{Glc}1P)_2] \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$  (**27**), bei der die Phosphatgruppe die Koordination übernimmt, untermauert diese These.

Der aromatische, organische Hilfsligand in den Kupferkomplexen verbessert die Kristallisationseigenschaften der Verbindungen. Lässt man diesen weg oder ersetzt ihn durch Ethylendiamin und ähnliche Liganden, können lediglich Sirupe erhalten werden. Reduzierende Zuckerphosphate sind jedoch so reaktiv, dass selbst bei Reaktionsführung im Eisbad unter Schutzgas keine Bildung von Kristallen erreicht werden kann.

In fast allen Komplexen mit Palladium oder Rhenium bleibt die Phosphatgruppe unkoordiniert, und die Verbindungen liegen in Lösung als (mehrwertige) Anionen vor. Trotz vorhandener oder extra angebotener Gegenionen wurden keine Produktkristalle isoliert. Ein ähnliches Phänomen wurde von *Hinrichs* für dreikernige Rhenium(I)-Carbonyl-Komplexe beschrieben. Waren in diesen Molekülen freie Hydroxygruppen zugegen, trat trotz im NMR-Spektrum nachgewiesener Umsetzung keine Kristallisation ein. Erst bei Koordination aller freien Hydroxygruppen konnten kristalline Produkte erhalten werden.<sup>[60]</sup>

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neue Metall-Zuckerphosphat- und Metall-Nukleotid-Komplexe dargestellt und charakterisiert werden. Dazu wurden erfolgreich erprobte Ansätze adaptiert und die Ergebnisse mittels 1D- und 2D-NMR,  $^{31}\text{P}$ -NMR, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse identifiziert und ausgewertet.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden *rac*-Glycerol-1-phosphat und die Zuckerphosphate  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat,  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat, D-Glucose-6-phosphat, D-Mannose-6-phosphat, D-Ribose-5-phosphat, D-Arabinose-5-phosphat, D-Fructose-6-phosphat und D-Fructose-1,6-bisphosphat mit Pd-en in verschiedenen Stöchiometrien umgesetzt. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Phosphatgruppe bei hohem pH-Wert die Koordination nicht beeinflusst, sondern nur Ring-Hydroxygruppen komplexiert werden. Erfolgt eine 1,3-Koordination unter Ausbildung eines Chelatrings, können an den den Koordinationsstellen benachbarten Kohlenstoffatomen nur kleine CIS-Werte beobachtet werden.

Erst nach Erniedrigung des pH-Werts beteiligt sich die Phosphatgruppe an der Koordination. Teilweise geschieht dies über ein Sauerstoffatom der Phosphatgruppe wie in  $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Fruf}(1,6)\text{P}_2\text{2,P}_1\text{H}_{-1})]^{3-}$  (**9c**), bei entsprechend niedrigem pH-Wert kann aber ebenso die gesamte Phosphatgruppe beteiligt werden und Zweikernkomplexe ausbilden, wie dies in  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\text{Glc}p1\text{P})_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$  (**27**) der Fall ist. Dieser Komplex stellt die erste überhaupt röntgenographisch charakterisierte Zuckerphosphat-Palladium-Verbindung dar.

Im zweiten Teil der vorliegenden Dissertation wurde Rhenium(V) als Zentralmetall mit Zuckerphosphaten oder Nukleotiden und den dreizähligen Hilfsliganden L-Carnosin und L-Histidin umgesetzt. Die Reaktionsprodukte wurden mittels 1D- und 2D-NMR-Techniken sowie Massenspektrometrie aufgeklärt. So wurde nachgewiesen, dass Adenosin-5'-monophosphat, Adenosin-5'-diphosphat und Adenosin-5'-triphosphat analog zu Adenosin reagieren und sich sowohl mit L-Carnosin als auch mit L-Histidin zu Koordinationsverbindungen umsetzen lassen. Dabei geschieht die Komplexbildung jeweils über die *cis*-ständigen Hydroxygruppen an C2' und C3' und es tritt in allen Fällen *syn/anti*-Isomerie auf. Die an der Koordination beteiligten Stellen in den Molekülen können aufgrund ihres typischen CIS-Musters identifiziert werden.

Darüber hinaus konnten Komplexe von Zuckerphosphaten oder *rac*-Glycerol-1-phosphat, Rhenium und L-Carnosin oder L-Histidin dargestellt und charakterisiert werden. Aufgrund der

#### 4 Zusammenfassung

einzelnen Ansätze ist es nun möglich, Regeln für eine derartige Koordination aufzustellen. So bilden vor allem die Fructosephosphate und *rac*-Glycerol-1-phosphat stabile Produkte mit Rhenium(V). Diese Moleküle haben gemeinsam, dass sie nur über eine Koordinationsmöglichkeit für das  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}^{3+}$ -Fragment verfügen. Weiterhin konnten diejenigen Pyranose-Zuckerphosphate umgesetzt werden, welche über *cis*-vicinale Hydroxygruppen verfügen. Die beschriebenen Produkte wurden via NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie nachgewiesen. In allen Fällen konnte eine Beteiligung der Phosphatgruppe ausgeschlossen werden.

Im dritten und letzten Teil dieser Arbeit wurden vier neue, kristalline Kupfer-Komplexe mit Zuckerphosphat oder Nukleotid und Hilfsligand synthetisiert und röntgenographisch untersucht. Dabei konnten sowohl mit Bipyridin als auch mit Phenanthrolin verschiedene Verbindungen hergestellt werden. Es handelt sich um Kupfer Ein-, Zwei-, Drei- und Vierkernverbindungen mit  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat, Adenosin-5'-diphosphat und Uridin-5'-monophosphat. Alle Koordinationsverbindungen weisen eine quadratisch-pyramidale oder oktaedrische Koordination an Kupfer(II) auf.

Abschließend lässt sich die Schlußfolgerung ziehen, dass die Funktionalisierung von Glycosen oder Nukleosiden durch die Phosphatgruppe die Isolierung stabiler Produkte erschwert. Darüberhinaus verhindert die freie, anionische Phosphatgruppe eine Kristallisation, auch wenn sich stabile Komplexverbindungen bilden. Durch die höhere Reaktivität der Zuckerphosphate im Vergleich zu den entsprechenden Glycosen ist es oftmals schwierig, entsprechende Komplexe zu stabilisieren. Gelingt dies aber, lassen sich viele Parallelen zu Glycosen, methylierten Glycosen und Nukleosiden feststellen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Anmerkungen

Alle Reaktionen mit Palladium(II) wurden (teilweise unter Schutzgasatmosphäre) in Schlenkrohren oder Reagenzgläsern bei 0 °C durchgeführt. Als Kristallisationsgefäße dienten Reagenzgläser unterschiedlicher Größen, die ineinander gestellt wurden. Dabei enthielt ein Reagenzglas das Reaktionsgemisch, das Andere das Fällungs- oder Trockenmittel. Die Ansätze wurden im Kühlschrank aufbewahrt.

Die Rhenium(V)-Umsetzungen wurden unter Luftatmosphäre in Rundkolben ausgeführt. Die Reaktionsgemische wurden bei Raumtemperatur oder unter Rückfluss gerührt (siehe jeweilige Vorschrift). Zur Kristallisation diente die oben beschriebene Methode.

Ansätze mit Kupfer wurden ebenfalls unter Luftatmosphäre und Eiskühlung durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten Reagenzgläser. Zur Kristallisation wurden die wässrigen Reaktionslösungen im Exsikkator oder im Reagenzglas über KOH oder CaCO<sub>3</sub> eingengt.

### 5.2 Analytische Methoden

- Kristallauswahl: *Leica* MZ6 mit Polarisationsseinheit
- Röntgenbeugungsexperimente: *Oxford* Diffraction XCalibur Kappa CCD mit *Oxford* Diffraction Kühlanlage, *Nonius* Kappa CCD mit FR591 Drehanode und *Oxford* Cryostream Kühlanlage
- NMR-Spektroskopie: *Jeol* ECX 400, *Jeol* ECP 270, *Jeol* ECP 400, *Jeol* ECP 500
- Massenspektrometrie: FAB: *Jeol* JMS-700; ESI: *Thermo Finnigan* LTQ FT; *Thermo Finnigan* IonMax Ionenquelle mit ESI-Kopf
- ICP-AAS: *Perkin-Elmer* 1100B mit Graphitrohrenreinheit HGA 700 und Autosampler; *Varian-Vista* Simultan-Spektrometer mit Autosampler
- Elementaranalyse: *Elementar* vario EL (C,H,N); *Metrohm* Titroprocessor 686 (Cl)

### 5.2.1 Massenspektrometrie

Es wurden je nach Produkt ESI- oder FAB-Messungen durchgeführt. Dabei wurden Letztere mit Glycerin als Matrix aufgenommen. Die Werte für  $m/z$  beziehen sich jeweils auf das komplette Produktmolekül, wobei die in Klammern angegebenen Ionen die an den Phosphatgruppen vorhandenen Kationen darstellen.

### 5.2.2 NMR-Untersuchungen

Alle NMR-Messungen wurden in 5 mm Röhren durchgeführt. Gemessen wurde bei Resonanzfrequenzen von 270 MHz (*Jeol* ECP 270), 400 MHz (*Jeol* ECX400/ ECP 400) und 500 MHz (*Jeol* ECP 500) für  $^1\text{H}$ , 109 MHz (*Jeol* ECP 270) oder 162 MHz (*Jeol* ECX400/ ECP 400) für  $^{31}\text{P}$ , sowie 68 MHz (*Jeol* ECP 270), 100 MHz (*Jeol* ECX400/ ECP 400) und 125 MHz (*Jeol* ECP 500) für  $^{13}\text{C}$ . Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden allesamt protonen-breitband-entkoppelt ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment) gemessen. Zur Referenzierung wurde den Palladiumansätzen eine Kapillare mit  $\text{C}_6\text{D}_6$  zugesetzt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm DELTA.

### 5.2.3 Kristallstrukturbestimmungen

Die polarisationsoptisch geprüften Kristalle wurden an einem Einkristalldiffraktometer mit Flächendetektion (MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator oder Multilayer Röntgenoptik) röntgenographisch vermessen. Die Temperaturregelung auf 200 K erfolgte mit gekühltem Stickstoff.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97, SIR97).<sup>[61, 62]</sup> Die Strukturen wurden mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97) mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_o^2 - F_c^2$  verfeinert.<sup>[63]</sup> Die Berechnung der Abstände und Winkel erfolgte mit dem Programm PLATON, für die Abbildungen wurden die Programme SCHAKAL-99, ORTEP und MERCURY verwendet.<sup>[64, 65, 43, 66]</sup> Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind den entsprechenden Tabellen im Anhang zu entnehmen.

Die dort angegebenen Güterwerte sind wie folgt definiert:

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

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

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

## 5 Experimenteller Teil

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

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  $y$  wurden gemäß SHELXL-97 so gewählt, daß die Varianz von  $w(F_c^2/F_o^2)$  über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete Reflexgruppen möglichst gering ist.

Der Koeffizient  $U_{\text{eq}}$  ist definiert durch:

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

## 5.3 Reagenzien

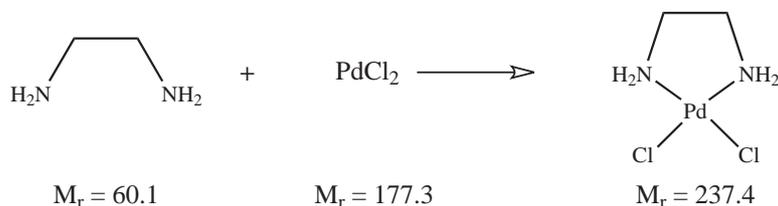
Aceton	≥ 99.8 %	Acros
Adenosin-5'-diphosphat	≥95 %	Fluka
Adenosin-5'-diphosphorsäure-Dinatriumsalz-Dihydrat	min. 95 %	Applichem
Adenosin-5'-monophosphat-Monohydrat	≥97 %	Sigma
Adenosin-5'-triphosphat-Dinatriumsalz-Hydrat	99 %	Aldrich
Ammoniumperrenat	99%	ABCR
D-Arabinose-5-phosphat-Dinatriumsalz	~98 %	Sigma
2,2'-Bipyridin	≥ 99 %	Aldrich
Bis-(2-pyridylethyl)amin	97%	Aldrich
Calciumchlorid	wasserfrei	Grüssing
L-Carnosin	~98 %	Fluka
Chlortrimethylsilan	98 %	ABCR
Deuteriumoxid	99.90 %	Eurisotop
Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxorhenium(V)	[13]	
Dichlormethan	absolut, ≥99.5%	Fluka
Dowex®50WX8, H <sup>+</sup> -Form, stark sauer	50–100 mesh, p.a.	Fluka
Ethanol	≥ 99.8 % puriss	Fluka
Ethylendiamin	≥ 99 %	Grüssing
D-Fructose-1,6-bisphosphat-Trinatriumsalz-Octahydrat	min. 98 %	Applichem
D-Fructose-6-phosphat-Dikaliumsalz	~98 %	Sigma
D-Fructose-6-phosphat-Dinatriumsalz-Dihydrat	~98 %	Fluka
α-D-Galactose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Dihydrat	>99 %	Glycon
α-D-Glucose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Hydrat	~98 %	Sigma
α-D-Glucose-1-phosphat-Dinatriumsalz-Hydrat	98 %	Aldrich
D-Glucose-6-phosphat-Dikaliumsalz-Hydrat	98-100 %	Sigma
rac-Glycerol-1-phosphat-Dinatriumsalz-Hexahydrat	90 %	Fluka
1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan	≥ 98 %	Fluka
L-Histidin	98 %	Merck
Kaliumhydroxid-Plätzchen	technisch	Biesterfeld-Graën

## 5 Experimenteller Teil

Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat	≥ 99.8 %	Fluka
D-Mannose-6-phosphat-Mononatriumsalz	≥95 %	Sigma
Methanol	99.8 %	Fluka
1 M Natronlauge	Maßlösung	VWR
Nicotinamid	purum, ≥ 98.5%	Fluka
β-Nicotinamidadeninmononukleotid-Hydrat	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Palladium(II)chlorid	60 %, wasserfrei	Fluka
1,10-Phenanthrolin	Wasserfrei	Merck
Salpetersäure	65 %	Biesterfeld-Graën
Salzsäure konz.	37 % rauchend	Biesterfeld-Graën
Silber(I)oxid	99+	VWR
Triethylamin	purum, ≥ 99 %	Riedel-de Haën
Triphenylphosphan	purum, ≥95.0 %	Fluka
Uridin-5'-monophosphat-Dinatriumsalz	≥ 99.0 %	Fluka

## 5.4 Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen

### 5.4.1 Dichlorido-ethylen-diamin-palladium(II)



**Literatur:** A. Gutbier, M. Woernle, *Chem. Ber.* **1906**, 39, 2716–2717.<sup>[67]</sup>

**Reagenzien:** Palladium(II)chlorid, Salzsäure konz., Ethylen-diamin, Wasser.

**Durchführung:** 10.16 g (57.4 mmol) PdCl<sub>2</sub> werden in 50 ml Wasser vorgelegt und die braune Suspension mit 10 mL Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend werden unter Rühren 2/3 einer Lösung von 13.5 mL (202 mmol) Ethylen-diamin in 30 mL Wasser zugetropft, wobei ein rosafarbener Niederschlag entsteht. Durch Erwärmen auf 60 °C und Zugabe der restlichen Ethylen-diamin-Lösung löst dieser sich wieder auf. Nun wird das Reaktionsgemisch filtriert und mit halbkonzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von etwa 2 eingestellt. Anschließend wird das Reaktionsgefäß für 2 Stunden im Kühlschrank gelagert, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und getrocknet. Das Filtrat wird eingengt und erneut auf pH 2 eingestellt, wobei man noch weiteres, reines Produkt erhält. Dieses wird erneut abfiltriert und die vereinigten Feststoffe im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 9.95 g (73 %) gelber Feststoff

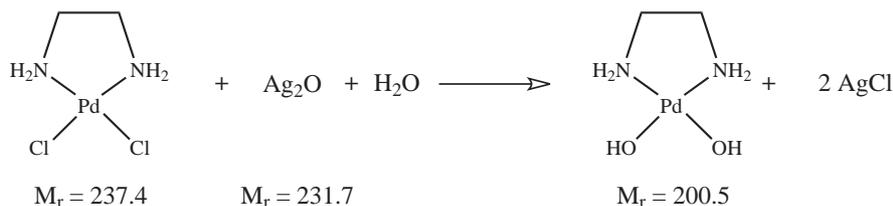
**Summenformel:** C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pd

**Elementaranalyse:**

Ber.: C 10.12 %, H 3.40 %, N 11.80 %, Cl 29.86 %

Gef.: C 10.15 %, H 3.41 %, N 11.67 %, Cl 29.87 %

## 5.4.2 Dihydroxido-ethylendiamin-palladium(II) (Pd-en) als 0.5 M Lösung



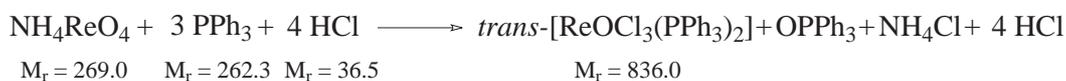
**Reagenzien:** Dichlorido-ethylendiamin-palladium(II), Silber(I)-oxid, Wasser oder D<sub>2</sub>O.

**Durchführung:** 2.00 g (8.42 mmol) Dichlorido-ethylendiamin-palladium(II) sowie 2.40 g (10.41 mmol) Silber(I)-oxid werden unter Schutzgas und Lichtausschluss in 16.8 mL Wasser oder D<sub>2</sub>O suspendiert. Anschließend wird unter Rühren für 15 Minuten auf 40 °C erwärmt und unter Schutzgas abfiltriert. Dabei erhält man eine gelbe, klare Lösung mit einem Palladiumgehalt (ICP-AAS) von circa 0.5 mol/L. Diese wird im Tiefkühlschrank bei –60 °C aufbewahrt.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 45.38.

5.4.3 Darstellung von *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V)

**Reaktionsgleichung:**



**Literatur:** J. Chatt, G.A. Rowe, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4019 – 4033.<sup>[68]</sup>

**Reagenzien:** Ammoniumperhenat, Salzsäure konz., Ethanol, Triphenylphosphan.

**Durchführung:** 4.56 g (16.98 mmol) Ammoniumperhenat werden unter Rückfluss in 30 mL konz. Salzsäure und 150 mL Ethanol gelöst. Im Anschluss werden 27 g (102.93 mmol) Triphenylphosphan – gelöst in 150 mL heißem Ethanol – langsam zugegeben, wobei sich ein gelbgrüner Niederschlag bildet. Das Reaktionsgemisch wird noch eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Danach wird der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Ethanol und Aceton gewaschen und an der Luft zum Trocknen belassen. Man erhält *trans*-Trichlorido-oxido-bistriphenylphosphan-rhenium(V) als gelbgrünen, pulverigen Feststoff.

## 5 Experimenteller Teil

**Ausbeute:** 13.4 g (94.8 %) gelbgrüner Feststoff

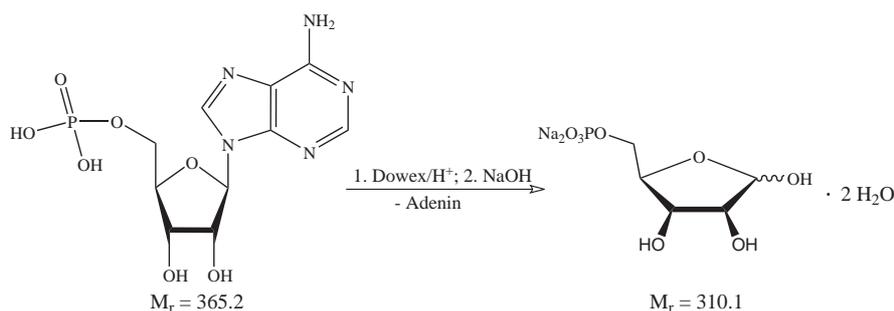
**Summenformel:**  $C_{36}H_{31}Cl_3OP_2Re$

**Elementaranalyse:**

Ber.: C 51.90 %, H 3.63 %

Gef.: C 52.80 %, H 3.66 %

### 5.4.4 Darstellung von D-Ribose-5-phosphat-Dinatriumsalz-Hydrat



**Literatur:** Walt et al., *J. Am. Chem.Soc.*, **1984**, *106*, 234 – 239.<sup>[69]</sup>

**Reagenzien:** Adenosin-5'-monophosphat-Monohydrat, Wasser, Dowex®50WX8 (H<sup>+</sup>-Form, stark sauer), 1 M Natronlauge.

**Durchführung:** 2.00 g (5.5 mmol) Adenosin-5'-monophosphat-Monohydrat, 38.2 mL Wasser und 19.6 g Dowex (H<sup>+</sup>, 50W-X8) werden unter Rückfluss auf 100 °C erhitzt wobei sich das AMP auflöst. Der Ansatz wird nach etwa 10 min. auf Raumtemperatur abgekühlt und der Ionenaustauscher abfiltriert. Das Filtrat wird auf 0 °C gekühlt und mit 1 M NaOH auf pH 7.5 eingestellt. Nun wird das Lösemittel bis auf etwa 10 mL im Vakuum entfernt und anschließend gefriergetrocknet. Man erhält ein oranges Pulver, welches einen pH-Wert von etwa 7 aufweist.

**Ausbeute:** 1.28 g (85.0 % bezogen auf das Dihydrat) oranger Feststoff

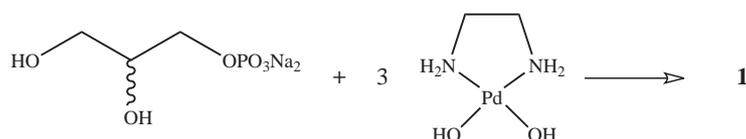
**Summenformel:**  $C_5H_{13}Na_2O_{10}P$

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 63.14 ( $\alpha$ -C5), 63.97 ( $\beta$ -C5), 69.37 ( $\alpha$ -C3), 69.85 ( $\alpha$ -C2 und  $\beta$ -C3), 74.44 ( $\beta$ -C2), 80.98 ( $\beta$ -C4), 81.78 ( $\alpha$ -C4), 95.35 ( $\alpha$ -C1), 100.30 ( $\beta$ -C1).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 4.48.

## 5.5 Darstellung und Charakterisierung der Komplexverbindungen in Lösung

### 5.5.1 Komplexe von Pd-en mit *rac*-Glycerol-1-phosphat



**Reagenzien:** *rac*-Glycerol-1-phosphat-Dinatriumsalz-Hexahydrat, Pd-en.

**Durchführung:** 105 mg (0.322 mmol) *rac*-Glycerol-1-phosphat-Dinatriumsalz-Hexahydrat werden in 2 mL Pd-en (0.482 M) gelöst und 2.5 Stunden im Eisbad gerührt. Die gelbe Lösung ist längere Zeit im Kühlschrank haltbar.

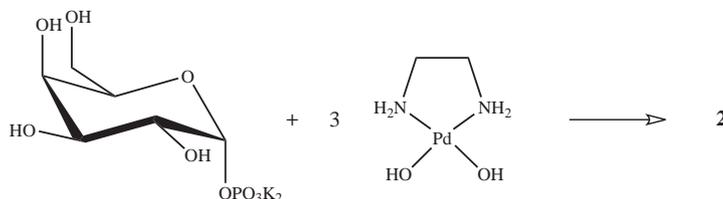
$[\text{Pd}(\text{en})(\text{rac-Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**1**)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.02 (dd, 1H,  $H_{3a}$ ,  $^2J_{3a,3b} = 10.2$  Hz;  $^3J_{2,3a} = 6.3$  Hz), 3.14 (dd, 1H,  $H_{3b}$ ,  $^3J_{2,3} = 3.6$  Hz), 3.34–3.40 (m, 1H,  $H_2$ ), 3.52–3.64 (m, 2H,  $H_{1a}$ ,  $H_{1b}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 65.69 (C1), 72.90 (C3), 80.52 (C2).

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.73.

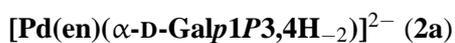
### 5.5.2 Komplexe von Pd-en mit $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat



**Reagenzien:**  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Dihydrat, Pd-en.

## 5 Experimenteller Teil

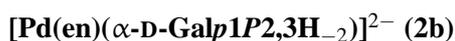
**Durchführung:** In 2 mL einer 0.536 M Lösung von Pd-en in D<sub>2</sub>O werden unter Eiskühlung 133 mg (0.357 mmol)  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Dihydrat gelöst und noch etwa 2 Stunden gerührt. Die resultierende gelbe Lösung ist im Kühlschrank längere Zeit haltbar, an Luft bilden sich leicht Kristalle einer Palladium-Carbonat-Verbindung.



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 3.04 (dd, 1H, H3, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 3.9 Hz), 3.47–3.55 (m, 2H, H6), 3.69 (d, 1H, H4, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 3.8 Hz), 3.96 (m, 1H, H5), 4.22 (ddd, 1H, H2, <sup>4</sup>J<sub>2,P</sub> = 1.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 9.5 Hz), 5.41 (dd, 1H, H1, <sup>3</sup>J<sub>1,P</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 3.5 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 62.72 (C6), 70.77 (C5), 72.93 (C2), 79.71 (C3), 80.17 (C4), 94.72 (C1).

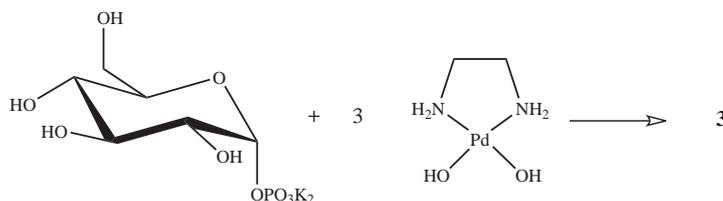
<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 3.39.



<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 61.82 (C6), 71.65 (C4), 71.96 (C5), 77.37 (C2), 78.64 (C3), 95.11 (C1).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 2.87.

### 5.5.3 Komplexe von Pd-en mit $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat



**Reagenzien:**  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Hydrat, Pd-en.

**Durchführung:** In 2 mL einer 0.536 M Lösung von Pd-en in D<sub>2</sub>O löst man unter Eiskühlung 120 mg (0.357 mmol)  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Hydrat und rührt noch

## 5 Experimenteller Teil

für etwa 2 Stunden im Eisbad. Die resultierende gelbe Lösung ist im Kühlschrank längere Zeit haltbar.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 2.93 (t, 1H,  $H_4$ ,  $^3J_{4,5} = 9.3$  Hz), 3.31 (ddd, 1H,  $H_2$ ,  $^4J_{2,P} = 1.5$  Hz,  $^3J_{2,3} = 9.8$  Hz), 3.47 (t, 1H,  $H_3$ ,  $^3J_{3,4} = 9.6$  Hz), 3.52 (m, 1H,  $H_{6b}$ ), 3.75–3.85 (m, 2H,  $H_5$ ,  $H_{6a}$ ,  $^3J_{5,6b} = 7.5$  Hz,  $^2J_{6a,6b} = 12.6$  Hz), 5.24 (dd, 1H,  $H_1$ ,  $^3J_{1,P} = 7.7$  Hz,  $^3J_{1,2} = 3.6$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 61.52 (C6), 74.77 (C2), 74.84 (C5), 79.89 (C4), 82.52 (C3), 94.15 (C1).

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 2.28.

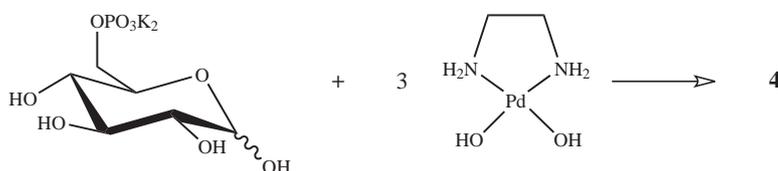


$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.18–3.23 (m, 2H,  $H_2$ ,  $H_5$ ), 3.58 (m, 3H,  $H_3$ ,  $H_4$ ,  $H_{6a}$  oder  $H_{6b}$ ), 5.28 (dd, 1H,  $H_1$ ,  $^3J_{1,P} = 7.4$  Hz,  $^3J_{1,2} = 3.3$  Hz), 3.81–3.85 (m, 1H,  $H_{6b}$  oder  $H_{6a}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 61.15 (C6), 72.48 (C5), 72.66 (C4), 82.21 (C2), 81.38 (C3), 94.80 (C1).

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.86.

### 5.5.4 Komplexe von Pd-en mit D-Glucose-6-phosphat



**Reagenzien:** D-Glucose-6-phosphat-Dikaliumsalz-Hydrat, Pd-en.

## 5 Experimenteller Teil

**Durchführung:** 4 mL (2.1 mmol) einer 0.525 M Lösung von Pd-en in D<sub>2</sub>O und 0.283 g (0.7 mmol) D-Glucose-6-phosphat-Dikaliumsalz-Hydrat werden unter Schutzgas und Lichtabschluss vorgelegt. Anschließend wird der Ansatz für etwa 4 Stunden im Eisbad gerührt. Die gelbe, klare Lösung ist im Kühlschrank nur wenige Tage stabil.



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 2.66 (dd, 1H, *H*<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>2,3</sub> = 9.0 Hz), 2.89–2.93 (m, 1H, *H*<sub>4</sub>), 3.60–3.64 (m, 1H, *H*<sub>6a</sub>), 3.72–3.76 (m, 1H, *H*<sub>5</sub>), 3.83–3.87 (m, 1H, *H*<sub>6b</sub>), 4.23–4.27 (m, 1H, *H*<sub>3</sub>), 4.90 (d, 1H, *H*<sub>1</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>1,2</sub> = 3.9 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 63.28 (C<sub>6</sub>), 74.04 (C<sub>5</sub>), 78.88 (C<sub>4</sub>), 83.30 (C<sub>2</sub>), 86.43 (C<sub>3</sub>), 102.44 (C<sub>1</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 5.39.

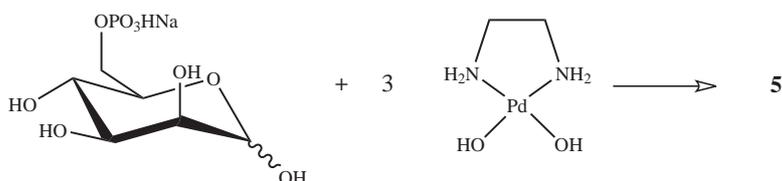


<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 2.90–2.95 (m, 1H, *H*<sub>4</sub>), 2.94–2.99 (m, 1H, *H*<sub>2</sub>), 3.20 (t, 1H, *H*<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>*J*<sub>3,4</sub> = 9.1 Hz), 3.32–3.36 (m, 1H, *H*<sub>5</sub>), 3.54–3.58 (m, 1H, *H*<sub>6a</sub>), 3.83–3.87 (m, 1H, *H*<sub>6b</sub>), 4.25 (s, 1H, *H*<sub>1</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 63.80 (C<sub>6</sub>), 75.93 (C<sub>5</sub>), 80.30 (C<sub>4</sub>), 85.15 (C<sub>2</sub>), 87.06 (C<sub>3</sub>), 105.96 (C<sub>1</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 5.24.

### 5.5.5 Komplexe von Pd-en mit D-Mannose-6-phosphat



## 5 Experimenteller Teil

**Reagenzien:** D-Mannose-6-phosphat-Mononatriumsalz, Pd-en.

**Durchführung:** 4 mL (0.668 mmol) einer 0.142 M Lösung von Pd-en in D<sub>2</sub>O werden unter Schutzgas in einem Schlenkrohr vorgelegt. Darin werden unter Eiskühlung 0.188 g (0.222 mmol) D-Mannose-6-phosphat-Mononatriumsalz gelöst und noch etwa 4 Stunden gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die im Kühlschrank nur wenige Tage stabil ist.

**[Pd(en)(β-D-Manp6P1,2H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup> (5a)**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 3.08–3.12 (m, 1H, H5), 3.45 (dd, 1H, H3, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 3.6 Hz), 3.65–3.66 (m, 1H, H4), 3.66–3.72 (m, 1H, H6a/b), 3.72 (d, 1H, H2, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 9.9 Hz), 3.82–3.93 (m, 1H, H6a/b), 4.19 (s, 1H, HI).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 63.67 (C6), 67.15 (C4), 72.27 (C3), 74.88 (C5), 82.66 (C2), 106.46 (C1).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 5.31.

**[Pd<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>(β-D-Manp6P1,2;3,4H<sub>-4</sub>)]<sup>2-</sup> (5b)**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 3.08–3.12 (m, 1H, H5), 3.19–3.23 (m, 1H, H2), 3.37 (t, 1H, H4, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 9.6 Hz), 3.62–3.66 (m, 1H, H3, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 9.6 Hz), 3.82–3.93 (m, 2H, H6a, H6b), 4.09 (s, 1H, HI).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 63.56 (C6), 74.72 (C5), 75.42 (C4), 84.09 (C3), 85.78 (C2), 107.90 (C1).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 5.34.

**[Pd(en)(α-D-Manp6P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup> (5c)**

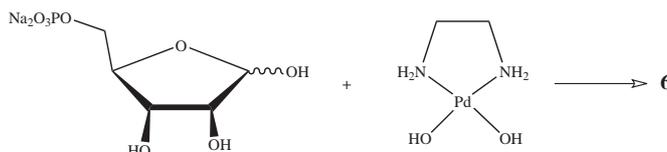
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 2.90 (dd, 1H, H3, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.8 Hz), 3.56 (d, 1H, H2, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 3.9 Hz), 3.61–3.64 (m, 1H, H5), 3.86–3.92 (m, 2H, H6), 4.13 (t, 1H, H4, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 9.6 Hz), 4.75 (s, 1H, HI).

## 5 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 64.40 (C6), 70.00 (C4), 71.78 (C5), 79.65 (C3), 81.15 (C2), 94.40 (C1).

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.24.

### 5.5.6 Komplexe von Pd-en mit D-Ribose-5-phosphat



**Reagenzien:** D-Ribose-5-phosphat-Dinatriumsalz-Dihydrat, Pd-en.

**Durchführung:** 155 mg (0.5 mmol) D-Ribose-5-phosphat-Dinatriumsalz-Dihydrat werden unter Eiskühlung und Schutzgas in 1.64 mL (0.5 mmol) einer 0.305 M Lösung von Pd-en in  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst. Es wird noch etwa 4 Stunden im Eisbad gerührt. Die klare gelbe Lösung ist nur wenige Tage im Kühlschrank stabil.

$[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Ribf}5\text{P}1,3\text{H}_{-2})]^{2-}$  (**6a**)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.05 (d, 1H,  $H_3$ ,  $^3J_{3,4} = 5.2$  Hz), 3.49–3.54 (m, 2H,  $H_5$ ), 3.86 (t, 1H,  $H_2$ ,  $^3J_{2,3} = 5.2$  Hz), 4.19 (t, 1H,  $H_4$ ,  $^3J_{4,5a} = 5.0$  Hz), 4.32 (d, 1H,  $H_1$ ,  $^3J_{1,2} = 4.4$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 64.43 (C5), 70.11 (C3), 72.37 (C2), 86.05 (C4), 96.35 (C1).

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.67.

$[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Ribf}5\text{P}1,2\text{H}_{-2})]^{2-}$  (**6b**)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.49–3.54 (m, 2H,  $H_5$ ), 3.56–3.57 (m, 1H,  $H_3$ ), 3.57 (d, 1H,  $H_2$ ), 4.17 (t, 1H,  $H_4$ ,  $^3J_{4,5a} = 5.2$  Hz,  $^3J_{4,5b} = 5.0$  Hz), 4.92 (d, 1H,  $H_1$ ,  $^3J_{1,2} = 3.3$  Hz).

## 5 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 66.15 (C5), 71.65 (C3), 79.72 (C4), 83.43 (C2), 111.60 (C1).

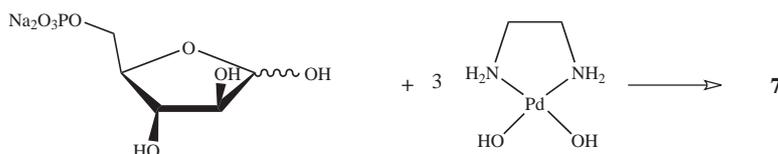
$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.67.

$[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Ribf5P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**6c**)

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 64.64 (C5), 82.48 (C3), 84.74 (C4), 87.76 (C2), 102.05 (C1).

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.78.

### 5.5.7 Komplexe von Pd-en mit D-Arabinose-5-phosphat



**Reagenzien:** D-Arabinose-5-phosphat-Dinatriumsalz, Pd-en.

**Durchführung:** In 2 mL einer 0.525 M Lösung von Pd-en in  $\text{D}_2\text{O}$  löst man unter Eiskühlung 96 mg (0.35 mmol) D-Arabinose-5-phosphat-Dinatriumsalz und rührt noch etwa 4 Stunden unter Schutzgas bei 0 °C. Man erhält eine gelbe, klare Lösung die im Kühlschrank einige Tage stabil ist.

$[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Araf5P1,3H}_{-2})]^{2-}$  (**7a**)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.09 (s, 1H,  $H_3$ ), 3.40 (s, 1H,  $H_2$ ), 3.57–3.66 (m, 2H,  $H_{5a}$ ,  $H_{5b}$ ), 4.23 (t, 1H,  $H_4$ ,  $^3J_{4,5} = 5.2$  Hz), 4.43 (s, 1H,  $H_1$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 64.62 (C5), 76.75 (C3), 82.39 (C2), 88.11 (C4), 104.38 (C1).

## 5 Experimenteller Teil

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.39.

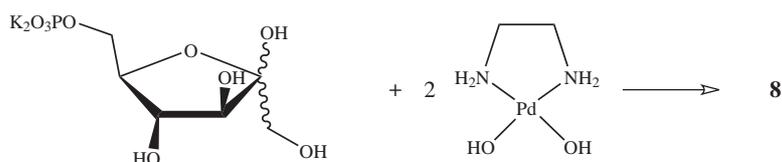
$[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Araf5P1,2H}_{-2})]^{2-}$  (**7b**)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.47 (t, 1H,  $H_2$ ,  $^3J_{2,3} = 3.6$  Hz), 3.57–3.66 (m, 1H,  $H_4$ ), 4.02 (m, 2H,  $H_{5a}$ ,  $H_{5b}$ ), 4.12 (t, 1H,  $H_3$ ,  $^3J_{3,4} = 4.1$  Hz), 4.91 (d, 1H,  $H_1$ ,  $^3J_{1,2} = 3.3$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 65.51 (C5), 78.89 (C3), 81.33 (C4), 88.68 (C2), 110.76 (C1).

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.75.

### 5.5.8 Komplexe von Pd-en mit D-Fructose-6-phosphat



**Reagenzien:** D-Fructose-6-phosphat-Dikaliumsalz, Pd-en.

**Durchführung:** 82 mg (0.241 mmol) D-Fructose-6-phosphat-Dikaliumsalz werden unter Eiskühlung in 1 mL (0.482 mmol) Pd-en gelöst und weitere 2 Stunden unter Schutzgas gerührt. Die gelbe, klare Lösung ist im Kühlschrank wenige Tage stabil.

$[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\alpha\text{-D-Fruf6P1,3;2,4H}_{-4})]^{2-}$  (**8a**)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 2.66 (d, 1H,  $H_{1a}$ ,  $^2J_{1a,1b} = 11.6$  Hz), 2.85 (s, 1H,  $H_3$ ), 2.88 (d, 1H,  $H_{1b}$ ), 2.90 (s, 1H,  $H_4$ ), 4.35 (t, 1H,  $H_5$ ,  $^3J_{5,6a} = 6.0$  Hz,  $^3J_{5,6b} = 7.7$  Hz), 4.55–4.60 (m, 2H,  $H_{6a}$ ,  $H_{6b}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 64.02 (C1), 66.77 (C6), 80.32 (C4), 87.09 (C3), 88.99 (C5), 111.54 (C2).

## 5 Experimenteller Teil

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.03.

$[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Fruf6P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (**8b**)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.30 (d, 1H,  $H1a$ ,  $^2J_{1a,1b}$  = 12.1 Hz), 3.49 (d, 1H,  $H3$ ,  $^3J_{3,4}$  = 6.9 Hz), 3.61 (d, 1H,  $H1b$ ), 3.58–3.62 (m, 1H,  $H5$ ), 3.87–3.93 (m, 1H,  $H6a$ ), 3.96–4.01 (m, 1H,  $H6b$ ), 4.51 (t, 1H,  $H4$ ,  $^3J_{4,5}$  = 7.7 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 64.24 (C1), 65.95 (C6), 79.59 (C4), 80.62 (C5), 87.36 (C3), 114.70 (C2).

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.75.

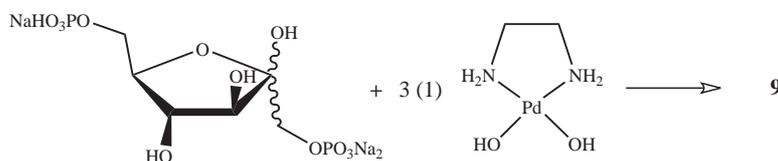
$[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Fruf6P2,4H}_{-2})]^{2-}$  (**8c**)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.17 (s, 1H,  $H4$ ), 3.52 (s, 1H,  $H3$ ), 3.46–3.56 (m, 1H,  $H1a$ ), 3.64–3.66 (m, 1H,  $H1b$ ), 3.66–3.72 (m, 1H,  $H6a$ ), 3.97–4.01 (m, 1H,  $H6b$ ), 4.23 (t, 1H,  $H5$ ,  $^3J_{5,6a}$  = 4.6 Hz,  $^3J_{5,6b}$  = 5.0 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 62.79 (C1), 65.03 (C6), 79.02 (C4), 83.13 (C3), 88.19 (C5), 107.94 (C2).

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.34.

### 5.5.9 Komplexe von Pd-en mit D-Fructose-1,6-bisphosphat



**Reagenzien:** D-Fructose-1,6-bisphosphat-Trinatriumsalz-Octahydrat, Pd-en.

**Durchführung:** In 2 mL einer 0.536 M Lösung von Pd-en in  $\text{D}_2\text{O}$  löst man unter Eiskühlung 196 mg (0.357 mmol) D-Fructose-1,6-bisphosphat-Trinatriumsalz-Octahydrat und

## 5 Experimenteller Teil

rührt noch etwa 2.5 Stunden unter Schutzgas. Man erhält eine gelbe, klare Lösung, deren pH-Wert bei etwa 14 liegt.

### **[Pd(en)( $\beta$ -D-Fruf(1,6) $P_2$ 2,3H $_2$ )]<sup>4-</sup> (9a)**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 3.44 (dd, 1H, *H1a*, <sup>2</sup> $J_{1a,1b}$  = 10.7 Hz, <sup>3</sup> $J_{1a,P}$  = 5.0 Hz), 3.59 (d, 1H, *H3*, <sup>3</sup> $J_{3,4}$  = 7.7 Hz), 3.67–3.73 (m, 1H, *H5*), 3.84 (dd, 1H, *H1b*, <sup>3</sup> $J_{1b,P}$  = 2.7 Hz), 3.88–4.04 (m, 2H, *H6a*, *H6b*), 4.42 (t, 1H, *H4*, <sup>3</sup> $J_{4,5}$  = 7.2 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 65.49 (C6), 65.91 (C1), 79.08 (C4), 80.23 (C5), 87.04 (C3), 114.15 (C2).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 4.43, 4.79.

### **[Pd(en)( $\alpha$ -D-Fruf(1,6) $P_2$ 2,4H $_2$ )]<sup>4-</sup> (9b)**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 3.11 (s, 1H, *H4*), 3.60 (s, 1H, *H3*), 3.66–3.71 (m, 2H, *H1* oder *H6*), 3.88–3.94 (m, 2H, *H6* oder *H1*), 4.26 (m, 1H, *H5*).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 64.19 (C6), 65.00 (C1), 78.31 (C4), 82.20 (C3), 88.14 (C5), 108.53 (C2).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 4.64, 5.58.

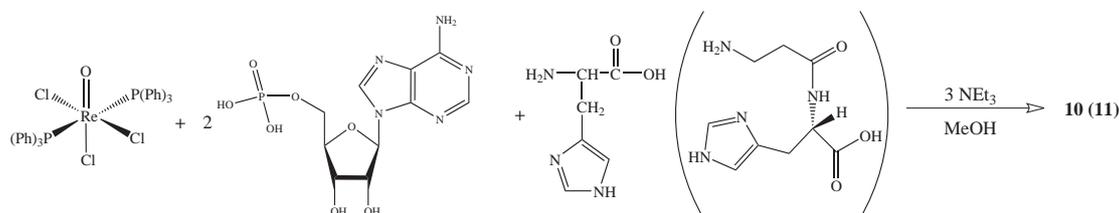
### **Pd(en)(D-Fruf(1,6) $P_2$ 2, $P_1$ H $_1$ )]<sup>3-</sup> (9c)**

**Durchführung:** In 1.5 mL (0.855 mmol) einer 0.570 M Lösung von Pd-en in D<sub>2</sub>O löst man unter Eiskühlung 470 mg (0.855 mmol) D-Fructose-1,6-bisphosphat-Trinatriumsalz-Octahydrat und rührt noch etwa 2 Stunden unter Schutzgas. Man erhält eine gelbe, klare Lösung, deren pH-Wert bei etwa 8 liegt.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 62.49 (C6), 70.20 (C1), 75.36 (C4), 80.54 (C5), 86.98 (C3), 112.66 (C2).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 9.84.

### 5.5.10 Umsetzung von Rhenium(V) mit Adenosin-5'-monophosphat und L-Histidin oder L-Carnosin



**Reagenzien:** Adenosin-5'-monophosphat-Monohydrat, L-Histidin oder L-Carnosin, Methanol, Triethylamin, *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V).



**Durchführung:** 366 mg (1 mmol) Adenosin-5'-monophosphat-Monohydrat, 418 mg (0.5 mmol) *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 78 mg (0.5 mmol) L-Histidin werden in 200 mL Methanol vorgelegt. Anschließend werden 210  $\mu\text{L}$  (1.5 mmol) Triethylamin zugegeben und für 24 Stunden bei RT gerührt. Dabei entsteht eine lilafarbene Lösung, welche filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt wird. Der erhaltene Feststoff wird in Wasser aufgenommen (pH 5–6), filtriert und anschließend gefriergetrocknet. Dabei erhält man einen lilafarbenen Feststoff.

Hauptprodukt:

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 26.47 ( $\text{C}\beta_{\text{His}}$ ), 58.10 ( $\text{C}\alpha_{\text{His}}$ ), 63.66 ( $\text{C}5'$ ), 82.98 ( $\text{C}4'$ ), 88.07 ( $\text{C}1'$ ), 96.15 ( $\text{C}3'$ ), 98.36 ( $\text{C}2'$ ), 116.77 ( $\text{C}5_{\text{His}}$ ), 117.46 ( $\text{C}5$ ), 136.89 ( $\text{C}4_{\text{His}}$ ), 139.47 ( $\text{C}8$ ), 143.71 ( $\text{C}2_{\text{His}}$ ), 147.71 ( $\text{C}4$ ), 151.84 ( $\text{C}2$ ), 154.55 ( $\text{C}6$ ), 179.25 ( $\text{C}O_{\text{His}}$ ).

Nebenprodukt:

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 26.40 ( $\text{C}\beta_{\text{His}}$ ), 57.78 ( $\text{C}\alpha_{\text{His}}$ ), 63.91 ( $\text{C}5'$ ), 84.56 ( $\text{C}4'$ ), 88.22 ( $\text{C}1'$ ), 92.85 ( $\text{C}3'$ ), 99.46 ( $\text{C}2'$ ), 116.85 ( $\text{C}5_{\text{His}}$ ), 117.46 ( $\text{C}5$ ), 137.00 ( $\text{C}4_{\text{His}}$ ), 139.55 ( $\text{C}8$ ), 143.36 ( $\text{C}2_{\text{His}}$ ), 147.59 ( $\text{C}4$ ), 151.84 ( $\text{C}2$ ), 154.68 ( $\text{C}6$ ), 178.80 ( $\text{C}O_{\text{His}}$ ).

**MS:**

FAB<sup>+</sup> (*m/z*): 703 (2 H<sup>+</sup>)

FAB<sup>-</sup> (*m/z*): 701 (2 H<sup>+</sup>)

**[ReO(L-car)(AMP2',3'H<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> (11)**

**Durchführung:** 366 mg (1 mmol) Adenosin-5'-monophosphat-Monohydrat, 418 mg (0.5 mmol) *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 113 mg (0.5 mmol) L-Carnosin werden in 200 mL Methanol vorgelegt. Anschließend werden 210  $\mu$ L (1.5 mmol) Triethylamin zugegeben und für 24 Stunden bei RT gerührt, wobei sich eine blaue Lösung bildet. Diese wird filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Der erhaltene Feststoff wird in Wasser aufgenommen (pH 5–6), filtriert und anschließend gefriergetrocknet. Dabei erhält man einen blauen Feststoff.

**Hauptprodukt:**

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 28.05 (C $\beta_{His}$ ), 34.66 (C $\alpha_{Ala}$ ), 38.07 (C $\beta_{Ala}$ ), 62.66 (C $\alpha_{His}$ ), 65.55 (C5'), 84.30 (C4'), 88.67 (C1'), 96.45 (C3'), 97.41 (C2'), 116.9 (C5<sub>His</sub>), 118.35 (C5), 138.02 (C4<sub>His</sub>), 140.54 (C8), 145.12 (C2<sub>His</sub>), 148.7 (C4), 152.4 (C2), 155.1 (C6), 177.27 (CO<sub>Ala</sub>), 183.89 (CO<sub>His</sub>).

**Nebenprodukt:**

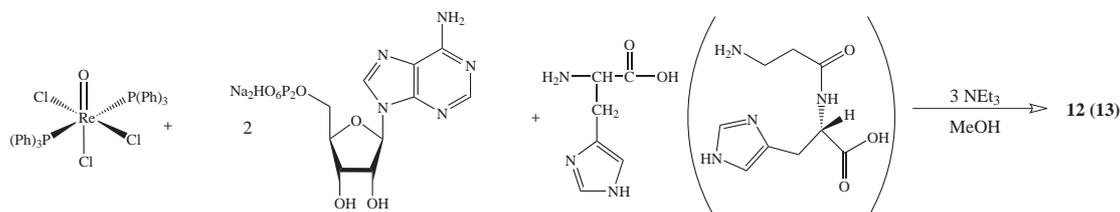
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 27.87 (C $\beta_{His}$ ), 34.40 (C $\alpha_{Ala}$ ), 38.14 (C $\beta_{Ala}$ ), 62.83 (C $\alpha_{His}$ ), 65.55 (C5'), 85.00 (C4'), 88.02 (C1'), 95.80 (C3'), 99.99 (C2'), 116.9 (C5<sub>His</sub>), 118.48 (C5), 137.88 (C4<sub>His</sub>), 140.64 (C8), 145.30 (C2<sub>His</sub>), 148.94 (C4), 152.4 (C2), 155.1 (C6), 176.75 (CO<sub>Ala</sub>), 184.32 (CO<sub>His</sub>).

**MS:**

FAB<sup>+</sup> (*m/z*): 774 (2 H<sup>+</sup>)

FAB<sup>-</sup> (*m/z*): 772 (2 H<sup>+</sup>)

### 5.5.11 Umsetzung von Rhenium(V) mit Adenosin-5'-diphosphat und L-Histidin oder L-Carnosin



**Reagenzien:** Adenosin-5'-diphosphorsäure-Dinatriumsalz-Dihydrat, L-Histidin oder L-Carnosin, Methanol, Triethylamin, *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V).



**Durchführung:** 507 mg (1 mmol) Adenosin-5'-diphosphorsäure-Dinatriumsalz-Dihydrat, 418 mg (0.5 mmol) *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 78 mg (0.5 mmol) L-Histidin werden in 150 mL Methanol vorgelegt. Anschließend werden 210  $\mu\text{L}$  (1.5 mmol) Triethylamin zugegeben und etwa 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht eine lilafarbene Lösung mit Niederschlag, welche filtriert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt wird. Der Rückstand wird mit Aceton gewaschen, filtriert und getrocknet. Dabei erhält man einen lilafarbenen, wasserlöslichen (pH 7) Feststoff.

Hauptprodukt:

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 27.26 ( $\text{C}\beta_{\text{His}}$ ), 58.79 ( $\text{C}\alpha_{\text{His}}$ ), 65.94 ( $\text{C}5'$ ), 84.98 ( $\text{C}4'$ ), 88.82 ( $\text{C}1'$ ), 96.85 ( $\text{C}3'$ ), 98.99 ( $\text{C}2'$ ), 117.50 ( $\text{C}5_{\text{His}}$ ), 118.62 ( $\text{C}5$ ), 137.86 ( $\text{C}4_{\text{His}}$ ), 140.44 ( $\text{C}8$ ), 144.57 ( $\text{C}2_{\text{His}}$ ), 149.04 ( $\text{C}4$ ), 152.71 ( $\text{C}2$ ), 155.42 ( $\text{C}6$ ), 180.19 ( $\text{CO}_{\text{His}}$ ).

Nebenprodukt:

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 27.20 ( $\text{C}\beta_{\text{His}}$ ), 58.46 ( $\text{C}\alpha_{\text{His}}$ ), 65.66 ( $\text{C}5'$ ), 83.38 ( $\text{C}4'$ ), 89.04 ( $\text{C}1'$ ), 93.54 ( $\text{C}3'$ ), 100.12 ( $\text{C}2'$ ), 117.54 ( $\text{C}5_{\text{His}}$ ), 118.62 ( $\text{C}5$ ), 137.74 ( $\text{C}4_{\text{His}}$ ), 140.41 ( $\text{C}8$ ), 144.19 ( $\text{C}2_{\text{His}}$ ), 148.76 ( $\text{C}4$ ), 152.71 ( $\text{C}2$ ), 155.42 ( $\text{C}6$ ), 179.77 ( $\text{CO}_{\text{His}}$ ).

**MS:**

$\text{FAB}^+$  ( $m/z$ ): 783 (2  $\text{H}^+$ ), 805 (1  $\text{H}^+$ , 1  $\text{Na}^+$ ), 827 (2  $\text{Na}^+$ )

$\text{FAB}^-$  ( $m/z$ ): 781 (2  $\text{H}^+$ ), 803 (1  $\text{H}^+$ , 1  $\text{Na}^+$ ), 825 (2  $\text{Na}^+$ )

## 5 Experimenteller Teil

### [ReO(L-car)(ADP2',3'H<sub>2</sub>)]<sup>3-</sup> (13)

**Durchführung:** 507 mg (1 mmol) Adenosin-5'-diphosphorsäure-Dinatriumsalz-Dihydrat, 418 mg (0.5 mmol) *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 113 mg (0.5 mmol) L-Carnosin werden in 150 mL Methanol vorgelegt. Anschließend werden 210  $\mu$ L (1.5 mmol) Triethylamin zugegeben und etwa 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht eine blaue Lösung mit Niederschlag, welche filtriert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt wird. Der Rückstand wird mit Aceton gewaschen, filtriert und getrocknet. Dabei erhält man einen blauen, wasserlöslichen (pH 7) Feststoff.

Hauptprodukt:

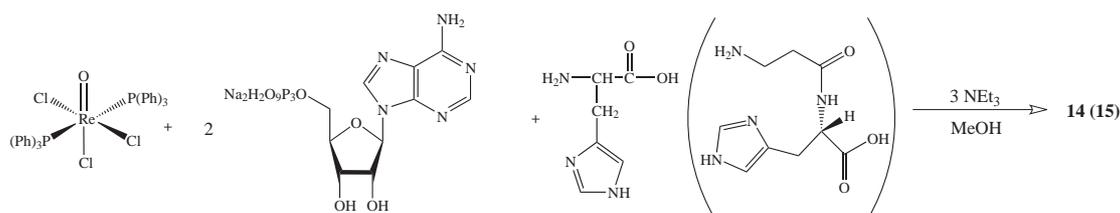
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 27.22 (C $\beta_{His}$ ), 34.79 (C $\alpha_{Ala}$ ), 37.43 (C $\beta_{Ala}$ ), 62.50 (C $\alpha_{His}$ ), 65.75 (C5'), 83.72 (C4'), 88.46 (C1'), 95.94 (C3'), 97.12 (C2'), 116.73 (C5<sub>His</sub>), 118.49 (C5), 137.15 (C4<sub>His</sub>), 140.33 (C8), 144.82 (C2<sub>His</sub>), 148.73 (C4), 152.83 (C2), 155.35 (C6), 177.05 (CO<sub>Ala</sub>), 183.93 (CO<sub>His</sub>).

**MS:**

FAB<sup>+</sup> (*m/z*): 854 (2 H<sup>+</sup>), 876 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>), 898 (2 Na<sup>+</sup>)

FAB<sup>-</sup> (*m/z*): 852 (2 H<sup>+</sup>), 874 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>), 897 (2 Na<sup>+</sup>)

### 5.5.12 Umsetzung von Rhenium(V) mit Adenosin-5'-triphosphat und L-Histidin oder L-Carnosin



**Reagenzien:** Adenosin-5'-triphosphat-Dinatriumsalz-Hydrat, L-Histidin oder L-Carnosin, Methanol, Triethylamin, *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V).

**[ReO(L-his)(ATP2',3'H<sub>2</sub>)]<sup>4-</sup> (14)**

**Durchführung:** 551 mg (1 mmol) Adenosin-5'-triphosphat-Dinatriumsalz-Hydrat, 418 mg (0.5 mmol) *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 78 mg (0.5 mmol) L-Histidin werden in 200 mL Methanol suspendiert und noch 210  $\mu$ L (1.5 mmol) Triethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei RT gerührt, wobei eine klare, blasslila Lösung entsteht. Diese wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und anschließend in Wasser aufgenommen, die farblosen Rückstände abfiltriert. Die übrige Lösung (pH 5–6), welche die Produkte enthält, wird wieder zur Trockene eingengt.

Hauptprodukt:

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 26.50 (C $\beta_{His}$ ), 58.12 (C $\alpha_{His}$ ), 65.01 (C5'), 84.08 (C4'), 88.01 (C1'), 96.01 (C3'), 98.16 (C2'), 116.84 (C5<sub>His</sub>), 117.70 (C5), 136.94 (C4<sub>His</sub>), 139.58 (C4), 143.83 (C2<sub>His</sub>), 148.03 (C8), 151.72 (C2), 154.55 (C6), 179.26 (CO<sub>His</sub>).

Nebenprodukt:

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 26.43 (C $\beta_{His}$ ), 57.76 (C $\alpha_{His}$ ), 65.34 (C5'), 83.23 (C4'), 88.24 (C1'), 92.52 (C3'), 99.43 (C2'), 116.76 (C5<sub>His</sub>), 117.70 (C5), 137.04 (C4<sub>His</sub>), 139.60 (C4), 143.39 (C2<sub>His</sub>), 147.85 (C8), 151.72 (C2), 154.55 (C6), 178.82 (CO<sub>His</sub>).

**MS:**

FAB<sup>+</sup> (*m/z*): 863 (2 H<sup>+</sup>), 885 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>), 907 (2 Na<sup>+</sup>)

FAB<sup>-</sup> (*m/z*): 861 (2 H<sup>+</sup>), 883 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>), 905 (2 Na<sup>+</sup>)

**[ReO(L-car)(ATP2',3'H<sub>2</sub>)]<sup>4-</sup> (15)**

**Durchführung:** 551 mg (1 mmol) Adenosin-5'-triphosphat-Dinatriumsalz-Hydrat, 418 mg (0,5 mmol) *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 113 mg (0.5 mmol) L-Carnosin werden in 200 mL Methanol suspendiert und noch 210  $\mu$ L (1.5 mmol) Triethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 17 Stunden bei RT gerührt, wobei eine blaue Lösung mit blauem Feststoff entsteht. Dieser wird abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und anschließend wieder in Wasser aufgenommen. Die farblosen Rückstände werden abfiltriert und die übrige Lösung (pH 7) wieder zur Trockene eingengt, wobei man einen blauen Feststoff erhält. Auch der aus der Reaktionslösung ausgefallene Feststoff wird in Wasser gelöst, abfiltriert und getrocknet. Beide Pulver weisen dieselbe Zusammensetzung auf

## 5 Experimenteller Teil

und werden vereinigt.

Hauptprodukt:

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 27.48 ( $\text{C}\beta_{\text{His}}$ ), 34.32 ( $\text{C}\alpha_{\text{Ala}}$ ), 37.38 ( $\text{C}\beta_{\text{Ala}}$ ), 62.09 ( $\text{C}\alpha_{\text{His}}$ ), 65.89 ( $\text{C}5'$ ), 83.03 ( $\text{C}4'$ ), 88.26 ( $\text{C}1'$ ), 95.36 ( $\text{C}3'$ ), 96.93 ( $\text{C}2'$ ), 116.46 ( $\text{C}5_{\text{His}}$ ), 118.17 ( $\text{C}5$ ), 137.50 ( $\text{C}4_{\text{His}}$ ), 140.13 ( $\text{C}4$ ), 144.49 ( $\text{C}2_{\text{His}}$ ), 148.35 ( $\text{C}6$ ), 151.89 ( $\text{C}8$ ), 154.71 ( $\text{C}2$ ), 176.85 ( $\text{CO}_{\text{Ala}}$ ), 183.44 ( $\text{CO}_{\text{His}}$ ).

Nebenprodukt:

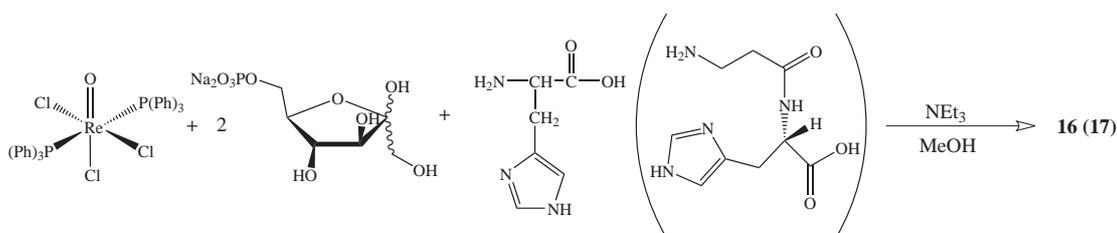
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 27.29 ( $\text{C}\beta_{\text{His}}$ ), 33.99 ( $\text{C}\alpha_{\text{Ala}}$ ), 37.53 ( $\text{C}\beta_{\text{Ala}}$ ), 62.32 ( $\text{C}\alpha_{\text{His}}$ ), 64.85 ( $\text{C}5'$ ), 84.38 ( $\text{C}4'$ ), 87.27 ( $\text{C}1'$ ), 95.45 ( $\text{C}3'$ ), 99.07 ( $\text{C}2'$ ), 116.46 ( $\text{C}5_{\text{His}}$ ), 118.08 ( $\text{C}5$ ), 137.27 ( $\text{C}4_{\text{His}}$ ), 139.58 ( $\text{C}4$ ), 144.91 ( $\text{C}2_{\text{His}}$ ), 148.73 ( $\text{C}6$ ), 151.89 ( $\text{C}8$ ), 154.71 ( $\text{C}2$ ), 176.24 ( $\text{CO}_{\text{Ala}}$ ), 183.84 ( $\text{CO}_{\text{His}}$ ).

**MS:**

$\text{FAB}^+$  ( $m/z$ ): 934 (2  $\text{H}^+$ ), 956 (1  $\text{H}^+$ , 1  $\text{Na}^+$ ), 978 (2  $\text{Na}^+$ )

$\text{FAB}^-$  ( $m/z$ ): 932 (2  $\text{H}^+$ ), 954 (1  $\text{H}^+$ , 1  $\text{Na}^+$ ), 976 (2  $\text{Na}^+$ )

### 5.5.13 Umsetzung von Rhenium(V) mit D-Fructose-6-phosphat und L-Histidin oder L-Carnosin



**Reagenzien:** D-Fructose-6-phosphat-Dinatriumsalz-Dihydrat, L-Histidin oder L-Carnosin, Methanol, Triethylamin, *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V).

$[\text{ReO}(\text{L-his})(\beta\text{-D-Fruf6P2,3H}_2)]^{2-}$  (16)

**Durchführung:** 340 mg (1 mmol) D-Fructose-6-phosphat-Dinatriumsalz-Dihydrat, 418 mg *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 78 mg (0.5 mmol) L-Histidin

## 5 Experimenteller Teil

werden in 200 mL Methanol vorgelegt. Anschließend werden 70  $\mu\text{L}$  (0.5 mmol) Triethylamin zugegeben und etwa 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht eine lilafarbene Lösung, welche abfiltriert und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt wird. Der Rückstand wird mit Aceton gewaschen, filtriert und getrocknet. Dabei erhält man einen lilafarbenen, wasserlöslichen (pH 6–7) Feststoff.

Hauptprodukt:

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 27.26 ( $\text{C}\beta_{\text{His}}$ ), 58.47 ( $\text{C}\alpha_{\text{His}}$ ), 63.03–65.65 (C1), 64.31 (C6), 77.23 (C4), 82.93 (C5), 100.96 (C3), 117.44 ( $\text{C}5_{\text{His}}$ ), 121.63 (C2), 138.10 ( $\text{C}4_{\text{His}}$ ), 144.18 ( $\text{C}2_{\text{His}}$ ), 179.47 ( $\text{CO}_{\text{His}}$ ).

Nebenprodukt:

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 27.26 ( $\text{C}\beta_{\text{His}}$ ), 58.65 ( $\text{C}\alpha_{\text{His}}$ ), 63.03–65.65 (C1), 65.66 (C6), 77.38 (C4), 83.78 (C5), 99.38 (C3), 117.35 ( $\text{C}5_{\text{His}}$ ), 124.53 (C2), 137.97 ( $\text{C}4_{\text{His}}$ ), 144.42 ( $\text{C}2_{\text{His}}$ ), 179.77 ( $\text{CO}_{\text{His}}$ ).

**MS:**

$\text{FAB}^+$  ( $m/z$ ): 638 (1  $\text{H}^+$ , 1  $\text{Na}^+$ ), 660 (2  $\text{Na}^+$ ), 682 (3  $\text{Na}^+$ )

$\text{FAB}^-$  ( $m/z$ ): 614 (2  $\text{H}^+$ ), 636 (1  $\text{H}^+$ , 1  $\text{Na}^+$ ), 658 (2  $\text{Na}^+$ )

**[ReO(L-car)( $\beta$ -D-Fruf6P2,3H<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> (17)**

**Durchführung:** 340 mg (1 mmol) D-Fructose-6-phosphat-Dinatriumsalz-Dihydrat, 418 mg *trans*-Oxidotrchlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 113 mg (0.5 mmol) L-Carnosin werden in 200 mL Methanol vorgelegt. Anschließend werden 70  $\mu\text{L}$  (0.5 mmol) Triethylamin zugegeben und etwa 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht eine blaue Lösung, welche abfiltriert und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt wird. Der Rückstand wird mit Aceton gewaschen, filtriert und getrocknet. Dabei erhält man einen blauen, wasserlöslichen (pH 7) Feststoff.

Hauptprodukt:

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 27.84 ( $\text{C}\beta_{\text{His}}$ ), 35.01 ( $\text{C}\alpha_{\text{Ala}}$ ), 37.67 ( $\text{C}\beta_{\text{Ala}}$ ), 62.76 ( $\text{C}\alpha_{\text{His}}$ ), 62.76–66.01 (C1, C6), 75.84 (C4), 82.35 (C5), 98.63 (C3), 116.76 ( $\text{C}5_{\text{His}}$ ), 122.80 (C2), 137.96 ( $\text{C}4_{\text{His}}$ ), 145.11 ( $\text{C}2_{\text{His}}$ ), 177.05 ( $\text{CO}_{\text{Ala}}$ ), 184.25 ( $\text{CO}_{\text{His}}$ ).

## 5 Experimenteller Teil

Nebenprodukt:

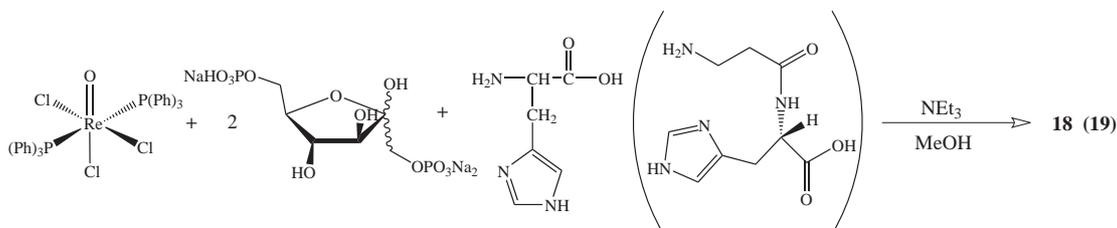
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 27.84 ( $\text{C}\beta_{\text{His}}$ ), 34.29 ( $\text{C}\alpha_{\text{Ala}}$ ), 37.76 ( $\text{C}\beta_{\text{Ala}}$ ), 62.76 ( $\text{C}\alpha_{\text{His}}$ ), 62.76–66.01 (C1, C6), 77.19 (C4), 83.48 (C5), 100.91 (C3), 116.67 ( $\text{C5}_{\text{His}}$ ), 123.55 (C2), 137.74 ( $\text{C4}_{\text{His}}$ ), 145.11 ( $\text{C2}_{\text{His}}$ ), 176.93 ( $\text{CO}_{\text{Ala}}$ ), 184.45 ( $\text{CO}_{\text{His}}$ ).

MS:

$\text{FAB}^+$  ( $m/z$ ): 687 (2  $\text{H}^+$ ), 709 (1  $\text{H}^+$ , 1  $\text{Na}^+$ ), 731 (2  $\text{Na}^+$ ), 753 (3  $\text{Na}^+$ )

$\text{FAB}^-$  ( $m/z$ ): 685 (2  $\text{H}^+$ ), 706 (1  $\text{H}^+$ , 1  $\text{Na}^+$ ), 729 (2  $\text{Na}^+$ )

### 5.5.14 Umsetzung von Rhenium(V) mit D-Fructose-1,6-bisphosphat und L-Histidin oder L-Carnosin



**Reagenzien:** D-Fructose-1,6-bisphosphat-Trinatriumsalz-Octahydrat, L-Histidin oder L-Carnosin, Methanol, Triethylamin, *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V).

$[\text{ReO}(\text{L-his})(\beta\text{-D-Fruf}(1,6)\text{P}_2\text{2,3H}_2)]^{4-}$  (18)

**Durchführung:** 550 mg (1 mmol) D-Fructose-1,6-bisphosphat-Trinatriumsalz-Octahydrat, 418 mg *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 78 mg (0.5 mmol) L-Histidin werden in 200 mL Methanol vorgelegt. Anschließend werden 70  $\mu\text{L}$  (0.5 mmol) Triethylamin zugegeben und etwa 1.5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht eine lilafarbene Lösung mit Niederschlag, welche filtriert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt wird. Der Rückstand wird mit Aceton gewaschen, filtriert und getrocknet. Dabei erhält man einen lilafarbenen, wasserlöslichen (pH 7) Feststoff.

Hauptprodukt:

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 27.28 ( $\text{C}\beta_{\text{His}}$ ), 58.48 ( $\text{C}\alpha_{\text{His}}$ ), 64.85–67.49 (C1, C6), 77.35 (C4), 83.00 (C5), 101.19 (C3), 117.68 ( $\text{C5}_{\text{His}}$ ), 121.03 (C2), 137.95 ( $\text{C4}_{\text{His}}$ ), 144.32

## 5 Experimenteller Teil

(C<sub>2His</sub>), 179.94 (CO<sub>His</sub>).

Nebenprodukt:

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 27.28 (C $\beta$ <sub>His</sub>), 58.73 (C $\alpha$ <sub>His</sub>), 64.85–67.49 (C1, C6), 77.25 (C4), 83.57 (C5), 99.41 (C3), 117.47 (C5<sub>His</sub>), 123.61 (C2), 137.73 (C4<sub>His</sub>), 144.67 (C2<sub>His</sub>), 180.20 (CO<sub>His</sub>).

**MS:**

FAB<sup>+</sup> (*m/z*): 718 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>), 740 (2 Na<sup>+</sup>), 762 (3 Na<sup>+</sup>)

FAB<sup>-</sup> (*m/z*): 716 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>), 738 (2 Na<sup>+</sup>)

**[ReO(L-car)( $\beta$ -D-Fruf(1,6)P<sub>2</sub>2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>4-</sup> (19)**

**Durchführung:** 550 mg (1 mmol) D-Fructose-1,6-bisphosphat-Trinatriumsalz-Octahydrat, 418 mg *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 113 mg (0.5 mmol) L-Carnosin werden in 200 mL Methanol vorgelegt. Anschließend werden 70  $\mu$ L (0.5 mmol) Triethylamin zugegeben und etwa 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht eine blaue Lösung, welche abfiltriert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt wird. Der Rückstand wird mit Aceton gewaschen, filtriert und getrocknet. Dabei erhält man einen blauen, wasserlöslichen (pH 6–7) Feststoff.

Hauptprodukt:

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 27.83 (C $\beta$ <sub>His</sub>), 35.00 (C $\alpha$ <sub>Ala</sub>), 37.75 (C $\beta$ <sub>Ala</sub>), 62.69 (C $\alpha$ <sub>His</sub>), 64.92–66.00 (C1, C6), 76.08 (C4), 82.30 (C5), 99.02 (C3), 116.82 (C5<sub>His</sub>), 122.05 (C2), 137.96 (C4<sub>His</sub>), 145.03 (C2<sub>His</sub>), 177.13 (CO<sub>Ala</sub>), 184.26 (CO<sub>His</sub>).

Nebenprodukt:

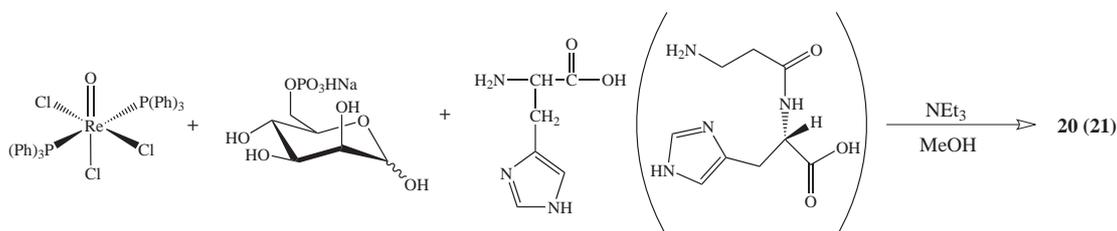
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 27.83 (C $\beta$ <sub>His</sub>), 34.44 (C $\alpha$ <sub>Ala</sub>), 37.75 (C $\beta$ <sub>Ala</sub>), 62.93 (C $\alpha$ <sub>His</sub>), 64.92–66.00 (C1, C6), 77.02 (C4), 83.50 (C5), 100.78 (C3), 116.82 (C5<sub>His</sub>), 122.75 (C2), 137.69 (C4<sub>His</sub>), 145.22 (C2<sub>His</sub>), 177.06 (CO<sub>Ala</sub>), 184.50 (CO<sub>His</sub>).

**MS:**

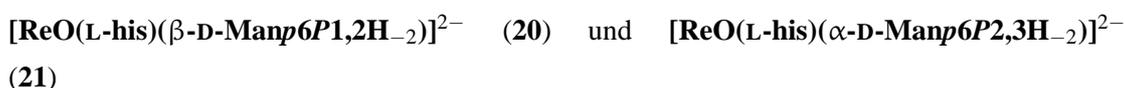
FAB<sup>+</sup> (*m/z*): 789 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>), 811 (2 Na<sup>+</sup>), 833 (3 Na<sup>+</sup>), 855 (4 Na<sup>+</sup>)

FAB<sup>-</sup> (*m/z*): 765 (2 H<sup>+</sup>), 787 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>), 809 (2 Na<sup>+</sup>), 831 (3 Na<sup>+</sup>)

### 5.5.15 Umsetzung von Rhenium(V) mit D-Mannose-6-phosphat und L-Histidin oder L-Carnosin



**Reagenzien:** D-Mannose-6-phosphat-Mononatriumsalz, L-Histidin oder L-Carnosin, Methanol, Triethylamin, *trans*-Oxidotrchlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V).



**Durchführung:** 282.2 mg (0.1 mmol) D-Mannose-6-phosphat-Mononatriumsalz, 418 mg (0.5 mmol) *trans*-Oxidotrchlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 78 mg (0.5 mmol) L-Histidin werden in 300 mL Methanol vorgelegt und 70  $\mu\text{L}$  (0.5 mmol) Triethylamin zugegeben. Nach etwa 2 Tagen unter Rühren im Kühlschrank ist eine lilafarbene Lösung entstanden, die abfiltriert und zur Trockene einrotiert wird. Das dabei erhaltene lila Pulver wird anschließend mit Aceton gewaschen und getrocknet. Der pH-Wert in Wasser beträgt etwa 2. Aufgrund zu geringer Intensität nicht eindeutig zuordenbare Signale sind mit einem - markiert.



$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 27.53 ( $\text{C}_{\beta\text{His}}$ ), 59.22 ( $\text{C}_{\alpha\text{His}}$ ), 64.91 (C6), 67.51 (C4), 73.50 (C3), 74.21 (C5), 81.91/94.30 (C2), 109.69 (C1), 117.86 ( $\text{C}_{5\text{His}}$ ), 144.75 ( $\text{C}_{2\text{His}}$ ), 180.06 ( $\text{CO}_{\text{His}}$ ), - ( $\text{C}_{4\text{His}}$ ).



$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 67.51 (C6), 67.06 (C4), 89.66 (C3), 91.13 (C2), 94.14 (C1), 117.62 ( $\text{C}_{5\text{His}}$ ), 145.39 ( $\text{C}_{2\text{His}}$ ), 179.93 ( $\text{CO}_{\text{His}}$ ), - ( $\text{C}_{\beta\text{His}}$ ,  $\text{C}_{\alpha\text{His}}$ , C5,  $\text{C}_{4\text{His}}$ ).

## 5 Experimenteller Teil

### MS:

FAB<sup>+</sup> (*m/z*): 638 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>)

FAB<sup>-</sup> (*m/z*): 614 (2 H<sup>+</sup>), 636 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>)

### [ReO(L-car)( $\alpha$ -D-Manp6P2,3H<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> (22)

**Durchführung:** 30 mg (0.1 mmol) D-Mannose-6-phosphat-Mononatriumsalz, 42 mg (0.05 mmol) *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 11 mg (0.05 mmol) L-Carnosin werden in 150 mL Methanol vorgelegt und 7  $\mu$ L (0.05 mmol) Triethylamin zugegeben. Nach etwa 1.5 Stunden bei 50 °C ist eine lilafarbene Lösung entstanden, welche einrotiert wird. Das resultierende lila Pulver wird mit Aceton gewaschen und getrocknet. Der pH-Wert liegt bei etwa 6–7. Trotzdem verfärbt sich die Lösung nach einiger Zeit und es tritt Zersetzung ein. Aufgrund zu geringer Intensität nicht eindeutig zuordenbare Signale sind mit einem - markiert.

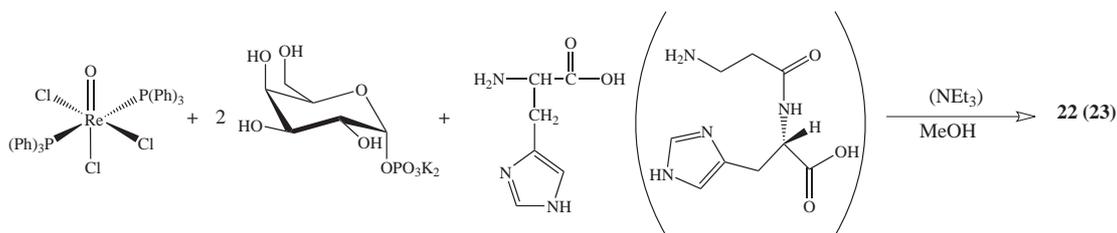
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 27.84 (C $\beta_{His}$ ), 34.71 (C $\alpha_{Ala}$ ), 37.79 (C $\beta_{Ala}$ ), 63.09 (C $\alpha_{His}$ ), 63.62 (C6), 66.73 (C4), 70.22 (C5), 88.82 (C3), 93.02 (C2), 95.03 (C1), 116.84 (C5<sub>His</sub>), 137.88 (C4<sub>His</sub>), 145.86 (C2<sub>His</sub>), - (CO<sub>Ala</sub>, CO<sub>His</sub>).

### MS:

FAB<sup>+</sup> (*m/z*): 687 (2 H<sup>+</sup>), 709 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>)

FAB<sup>-</sup> (*m/z*): 685 (2 H<sup>+</sup>), 707 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>)

### 5.5.16 Umsetzung von Rhenium(V) mit $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat und L-Histidin oder L-Carnosin



## 5 Experimenteller Teil

**Reagenzien:**  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Dihydrat, L-Histidin oder L-Carnosin, Methanol, Triethylamin, *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V).

### **[ReO(L-his)( $\alpha$ -D-Galp1P3,4H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup> (23)**

**Durchführung:** 180 mg (0.5 mmol)  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Dihydrat, 209 mg (0.25 mmol) *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 39 mg (0.25 mmol) L-Histidin werden in 200 mL Methanol suspendiert und etwa 22 Stunden bei RT gerührt. Die Hälfte der blauen Lösung wird einrotiert, das resultierende Pulver mit Aceton gewaschen und getrocknet. Der pH-Wert des stabilsten Ansatzes lag bei etwa 3.

Der Rest wird noch mit zusätzlichem *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) (105 mg, 0.125 mmol) 5 Tage gerührt. Das überschüssige Rhenium-Edukt wird abfiltriert, die blaue Lösung einrotiert, der Rückstand gewaschen und getrocknet. Übrig bleibt erneut ein blaues Pulver welches im NMR-Spektrum eine Zersetzung zum (komplexierten) Methylderivat zeigt (NMR 940, Spektrum 2.29 in Kapitel 2.2.5).

Hauptprodukt:

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 27.29 (C $\beta_{His}$ ), 58.58 (C $\alpha_{His}$ ), 62.31 (C6), 68.97 (C2), 71.23 (C5), 87.36 (C3), 91.70 (C4), 95.62 (C1), 117.89 (C5<sub>His</sub>), 138.10 (C4<sub>His</sub>), 143.93 (C2<sub>His</sub>), 179.83 (CO<sub>His</sub>).

Nebenprodukt:

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 27.36 (C $\beta_{His}$ ), 58.19 (C $\alpha_{His}$ ), 62.31 (C6), 67.95 (C2), 70.16 (C5), 90.91 (C3), 92.81 (C4), 96.16 (C1), 118.24 (C5<sub>His</sub>), 138.19 (C4<sub>His</sub>), 144.55 (C2<sub>His</sub>), 180.31 (CO<sub>His</sub>).

**MS:**

FAB<sup>+</sup> (*m/z*): 654 (1 H<sup>+</sup>, 1 K<sup>+</sup>), 692 (2 K<sup>+</sup>)

FAB<sup>-</sup> (*m/z*): 614 (2 H<sup>+</sup>), 652 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>), 690 (2 K<sup>+</sup>), Methylderivat bei 548

### **[ReO(L-car)( $\alpha$ -D-Galp1P3,4H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup> (24)**

**Durchführung:** 93 mg (0.25 mmol)  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Dihydrat, 209 mg (0.25 mmol) *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 57 mg (0.25 mmol) L-Carnosin werden in 35 mL eisgekühltem Methanol suspendiert und eine

## 5 Experimenteller Teil

Mischung aus 68.9  $\mu\text{L}$  (0.5 mmol) Triethylamin und weiteren 35 mL gekühltem Methanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird etwa 24 Stunden im Kühlschrank gerührt. Man erhält eine blaue Lösung, welche einrotiert wird. Der pH-Wert des resultierenden blauen Pulvers liegt bei etwa 5–6.

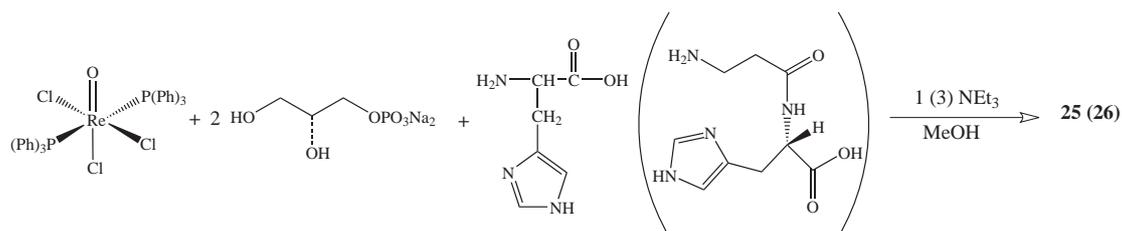
Hauptprodukt:

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 27.85 ( $\text{C}\beta_{\text{His}}$ ), 34.53 ( $\text{C}\alpha_{\text{Ala}}$ ), 37.98 ( $\text{C}\beta_{\text{Ala}}$ ), 61.24 ( $\text{C}\alpha_{\text{His}}$ ), 62.41 (C6), 68.49 (C2), 70.77 (C5), 88.12 (C3), 89.53 (C4), 95.35 (C1), 116.98 ( $\text{C5}_{\text{His}}$ ), 138.58 ( $\text{C4}_{\text{His}}$ ), 144.53 ( $\text{C2}_{\text{His}}$ ), 177.61 ( $\text{CO}_{\text{Ala}}$ ), 183.72 ( $\text{CO}_{\text{His}}$ ).

MS:

ESI<sup>-</sup> *p* (*m/z*): 685 (2 H<sup>+</sup>)

### 5.5.17 Umsetzung von Rhenium(V) mit *rac*-Glycerol-1-phosphat und L-Histidin oder L-Carnosin



**Reagenzien:** *rac*-Glycerol-1-phosphat-Dinatriumsalz-Hexahydrat, L-Histidin oder L-Carnosin, Methanol, Triethylamin, *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V).

$[\text{ReO}(\text{L-his})(\text{Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$  (25)

**Durchführung:** 324 mg (1 mmol) *rac*-Glycerol-1-phosphat-Dinatriumsalz-Hexahydrat, 418 mg (0.5 mmol) *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 78 mg (0.5 mmol) L-Histidin werden in 500 mL Methanol suspendiert und noch 70  $\mu\text{L}$  (0.5 mmol) Triethylamin zugegeben. Das Gemisch wird etwa 24 Stunden bei RT gerührt und anschließend am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Das entstehende blaue Pulver wird mit Aceton gewaschen, filtriert und getrocknet. Es ist in Wasser stabil und weist einen pH-Wert von etwa 5–6 auf. Die Signale der vier Produkte (*anti*- $[\text{ReO}(\text{L-his})(\text{L-Gro1P2,3H}_{-2})]^{2-}$ ,

## 5 Experimenteller Teil

*syn*-[ReO(L-his)(L-Gro1P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup>, *anti*-[ReO(L-his)(D-Gro1P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup> und *syn*-[ReO(L-his)(D-Gro1P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup> fallen teilweise ineinander. Daher stimmt die Anzahl der Verschiebungswerte pro Atom nicht überein, es werden hier alle entsprechenden Signale angegeben. Eine Aufschlüsselung der einzelnen Spezies ist nicht möglich.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 26.37/ 26.43/ 26.50 (Cβ<sub>His</sub>), 57.68/ 57.70/ 57.82 (Cα<sub>His</sub>), 63.97/ 64.36/ 65.31 (C1), 82.69/ 83.20/ 83.44/ 84.12 (C3), 87.53/ 90.59/ 90.74/ 91.04 (C2), 116.74/ 116.82 (C5<sub>His</sub>), 137.11/ 137.17/ 137.20 (C4<sub>His</sub>), 143.28/ 143.34/ 143.73/ 143.86 (C2<sub>His</sub>), 179.06/ 179.15 (CO<sub>His</sub>).

### MS:

ESI<sup>+</sup><sub>p</sub> (m/z.): 548 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>), 572 (2 Na<sup>+</sup>)

ESI<sup>-</sup><sub>p</sub> (m/z.): 526 (2 H<sup>+</sup>)

FAB<sup>-</sup> (m/z.): 526 (2 H<sup>+</sup>), 548 (1 H<sup>+</sup>, 1 Na<sup>+</sup>)

### [ReO(L-car)(Gro1P2,3H<sub>-2</sub>)]<sup>2-</sup> (26)

**Durchführung:** 215 mg (1 mmol) *rac*-Glycerol-1-phosphat-Dinatriumsalz-Hexahydrat, 416 mg (0.5 mmol) *trans*-Oxidotrichlorido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und 113 mg (0.5 mmol) L-Carnosin werden in etwa 150 mL Methanol suspendiert und noch 208 μL (1.5 mmol) Triethylamin zugegeben. Das Gemisch wird bei 60 °C etwa 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, bis eine blaue Lösung entsteht. Anschließend wird diese einrotiert und der Rückstand mit Aceton gewaschen und filtriert. Nach dem Trocknen erhält man ein lilafarbenes Pulver (pH 7).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 27.98 (Cβ<sub>His</sub>), 35.20 (Cα<sub>Ala</sub>), 37.78 (Cβ<sub>Ala</sub>), 62.74 (Cα<sub>His</sub>), 66.47 (C1), 82.56 (C3), 90.64 (C2), 116.76 (C5<sub>His</sub>), 138.33 (C4<sub>His</sub>), 144.80 (C2<sub>His</sub>), 177.49 (CO<sub>Ala</sub>), 184.28 (CO<sub>His</sub>).

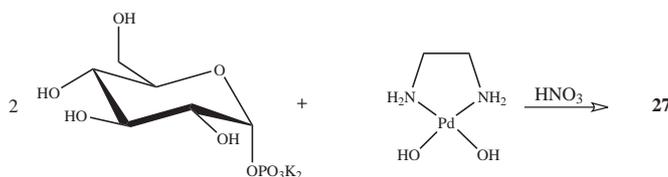
### MS:

ESI<sup>+</sup><sub>p</sub> (m/z.): 597 (2 H<sup>+</sup>)

ESI<sup>-</sup><sub>p</sub> (m/z.): 597 (2 H<sup>+</sup>)

## 5.6 Darstellung und Charakterisierung der kristallinen Verbindungen

### 5.6.1 Darstellung von $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\text{Glc}1\text{P})_2] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ (**27**)



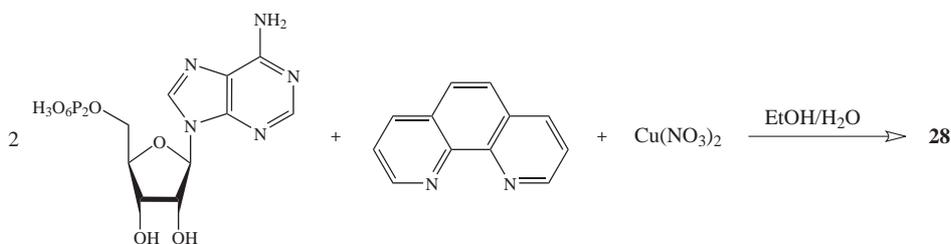
**Reagenzien:**  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Hydrat, Pd-en, 1 M Salpetersäure.

**Durchführung:** In 2 mL einer 0.484 M Lösung von Pd-en in  $\text{D}_2\text{O}$  werden unter Eiskühlung 651.1 mg (1.936 mmol)  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Hydrat gelöst und noch etwa 2 Stunden gerührt. Die resultierende gelbe Lösung (pH 12) wird mit Hilfe von 1 M  $\text{HNO}_3$  auf einen neutralen pH-Wert von etwa 7 gebracht. Nach circa 2 Wochen im Kühlschrank unter Eindiffusion von Aceton bilden sich gelbe Nadeln von **27**. Aufgrund der nahe beieinander liegenden Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR können nicht alle Peaks eindeutig angegeben werden; die Zuordnung erfolgte unter der Annahme, dass das kristallisierte Produkt die Hauptspezies in Lösung darstellt.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 60.88 (C6), 69.85 (C4), 71.74–73.22 (C3, C2, C5), 94.39 (C1).

$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.55, 8.56.

### 5.6.2 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{ADP})(\text{phen})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**28**)

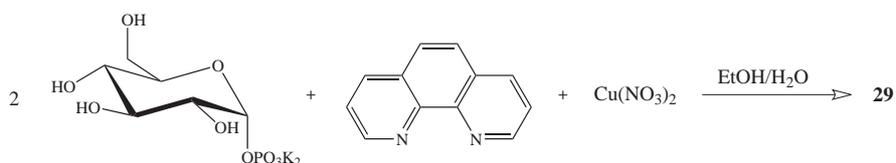


## 5 Experimenteller Teil

**Reagenzien:** Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat, Wasser, 1,10-Phenanthrolin, Ethanol, Adenosin-5'-diphosphat, Kaliumhydroxid-Plätzchen.

**Durchführung:** Zu einer Lösung von 241 mg (1 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 1 mL Wasser wird eine Lösung von 180 mg (1 mmol) 1,10-Phenanthrolin in 0,4 mL Ethanol gegeben. Die resultierende blaue Lösung wird tropfenweise zu einer eisgekühlten Lösung aus 854 mg (2 mmol) Adenosin-5'-diphosphat in 1 mL Wasser gegeben. Sofort bildet sich ein blauer Niederschlag, der zentrifugiert und in circa 10 mL Wasser wieder aufgelöst wird. Dabei erhält man eine blaue Lösung (pH 3), aus der sich im Exsikkator über KOH nach etwa 4 Wochen blaue Kristalle bilden.

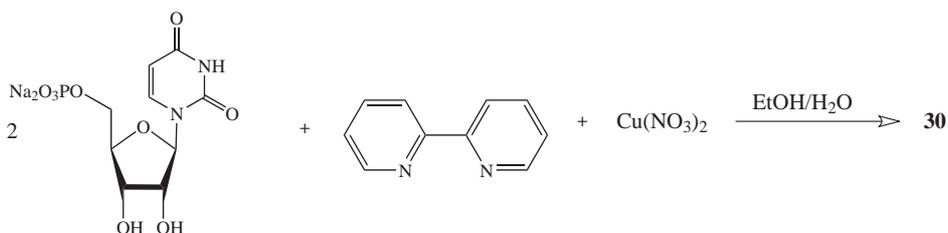
### 5.6.3 Darstellung von $[\text{Cu}_2(\alpha\text{-D-Glcp1P})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (29)



**Reagenzien:** Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat, Wasser, 1,10-Phenanthrolin, Ethanol,  $\alpha\text{-D-Glucose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Hydrat}$ , Calciumchlorid.

**Durchführung:** 180.2 mg (1 mmol) 1,10-Phenanthrolin werden in 0.4 mL Ethanol gelöst und zu einer Lösung von 241 mg (1 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 1 mL Wasser gegeben. Die resultierende dunkelblaue Lösung wird unter Rühren bei 0 °C in eine Lösung von 608 mg (2 mmol)  $\alpha\text{-D-Glucose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Hydrat}$  in 1 mL Wasser getropft. Die entstehende hellblaue Suspension wird zentrifugiert und der Rückstand in Wasser gelöst. Im Exsikkator über  $\text{CaCl}_2$  bilden sich nach einer Woche blaue Kristalle von 29.

### 5.6.4 Darstellung von $[\text{Cu}_4(\text{UMP})_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ (30)

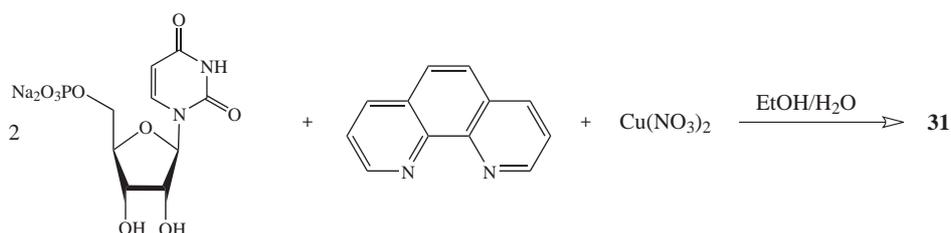


## 5 Experimenteller Teil

**Reagenzien:** Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat, Wasser, 2,2'-Bipyridin, Ethanol, Uridin-5'-monophosphat-Dinatriumsalz, Calciumchlorid.

**Durchführung:** 78 mg (0.5 mmol) 2,2'-Bipyridin werden in 0.6 mL Ethanol gelöst und zu 121 mg (0.5 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 1 mL Wasser, gegeben. Diese Lösung wird zu 368.1 mg (1 mmol) Uridin-5'-monophosphat-Dinatriumsalz in 1 mL Wasser gegeben. Die resultierende blaue Lösung mit einem pH-Wert von etwa 6–7 wird im Exsikkator über  $\text{CaCl}_2$  eingengt, wobei sich nach etwa 2 Wochen blaue Kristalle der Verbindung **30** bilden.

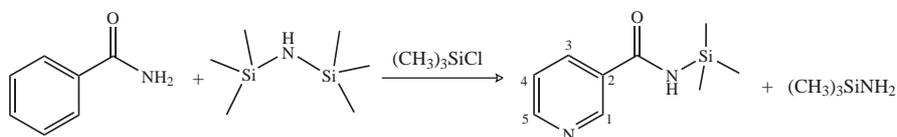
### 5.6.5 Darstellung von $[\text{Cu}_3(\text{UMP})_2(\text{phen})_3]_2(\text{NO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (**31**)



**Reagenzien:** Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat, Wasser, 1,10-Phenanthrolin, Ethanol, Uridin-5'-monophosphat-Dinatriumsalz, Calciumchlorid.

**Durchführung:** 90 mg (0.5 mmol) 1,10-Phenanthrolin werden in 0.6 mL Ethanol gelöst und zu 121 mg (0.5 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 1 mL Wasser, gegeben. Diese Lösung wird zu 368.1 mg (1 mmol) Uridin-5'-monophosphat-Dinatriumsalz in 1 mL Wasser gegeben. Dabei bildet sich ein blauer Niederschlag, der abzentrifugiert und getrennt behandelt wird. Die blaue Lösung des Überstandes hat einem pH-Wert von etwa 7 und wird über  $\text{CaCl}_2$  eingengt, wobei sich nach etwa 4 Wochen blaue Kristalle der Verbindung **31** bilden.

### 5.6.6 Darstellung von $[\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OSi}]$ (**32**)



**Reagenzien:** Nicotinamid, 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan, Chlortrimethylsilan.

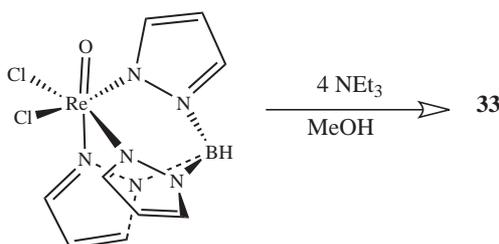
**Durchführung:** 1.22 g (10 mmol) Nicotinamid werden in 30 mL 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan gelöst. Zu dieser Suspension werden 2.56 mL (20 mmol) Chlortrimethylsilan gegeben und

## 5 Experimenteller Teil

5 Stunden unter Rückflusskühlung (130 °C) gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur bilden sich innerhalb eines Tages farblose Kristalle von **32**.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-1.91$  ( $\text{CH}_3$ ),  $122.45$  (C4),  $129.89$  (C2),  $134.07$  (C3),  $147.60$  (C5),  $151.39$  (C1),  $169.32$  (CO).

### 5.6.7 Darstellung von $[\text{ReO}(\text{OMe})_2(\text{tpb})] \cdot \text{MeOH}$ (**33**)

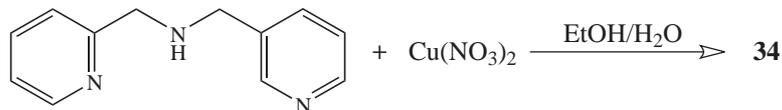


**Reagenzien:** Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V)<sup>[13]</sup>,  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Dihydrat, Methanol, Triethylamin.

**Durchführung:** 50 mg (0.1 mmol) Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V) (Darstellung siehe Referenz <sup>[13]</sup>) und 150 mg (0.4 mmol)  $\alpha$ -D-Galactose-1-phosphat-Dikaliumsalz-Dihydrat werden in 50 ml Methanol suspendiert. Anschließend werden 0.028 ml (0.4 mmol) Triethylamin zugegeben und die Mischung 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das dabei anfallende farblose Pulver wird abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und im Kühlschrank gelagert. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich blaue Kristalle von **33**.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, MeOH):  $\delta$  [ppm] =  $71.95$  (OMe),  $106.76$  (C32),  $108.33$  (C12, C22),  $135.67$  (C33),  $139.08$  (C13, C23),  $143.94$  (C31),  $148.44$  (C11, C21).

Zur Nummerierung siehe Struktur in Abbildung 2.44, Kapitel 2.4.2

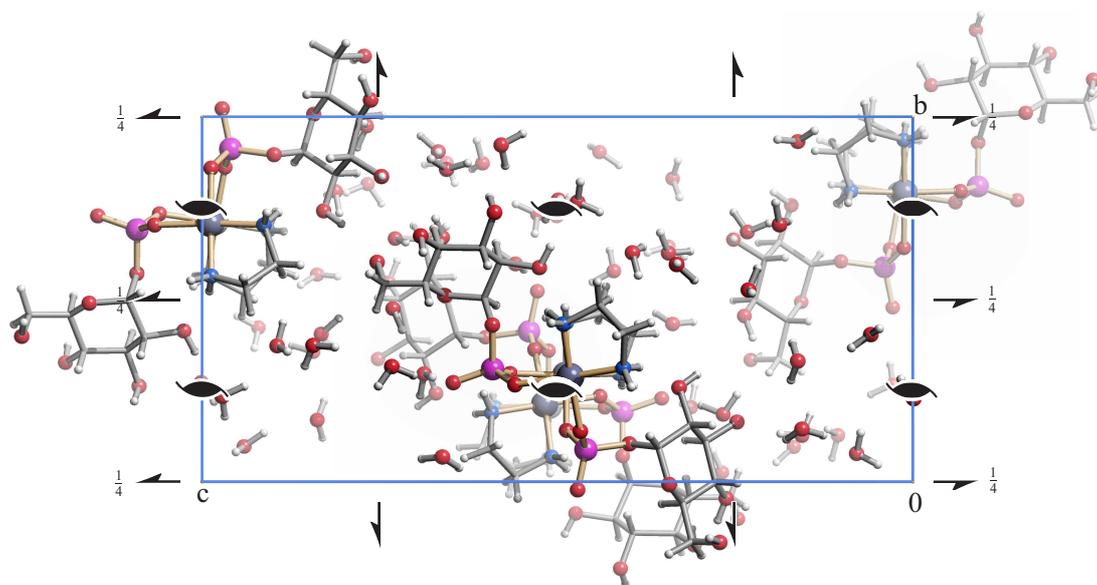
5.6.8 Darstellung von  $[\text{Cu}(\text{bpma})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (**34**)

**Reagenzien:** Bis-(2-pyridylethyl)amin, Ethanol, Triethylamin, Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat, Wasser, Adenosin-5'-monophosphat-Monohydrat.

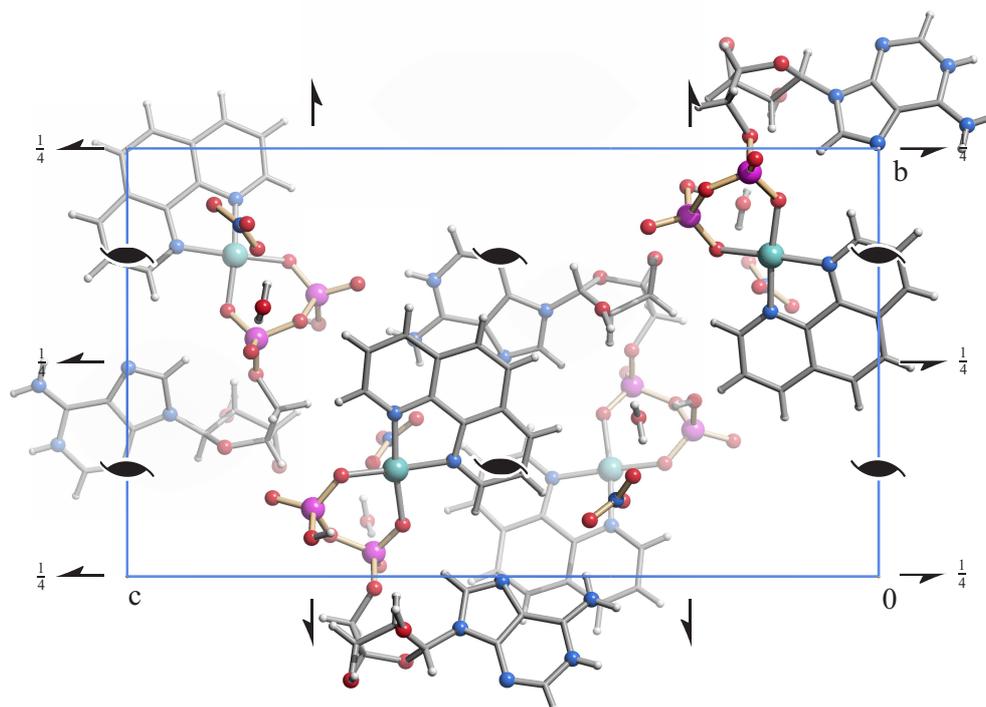
**Durchführung:** 100 mg (0.5 mmol) Bis-(2-pyridylethyl)amin werden in 0.4 mL EtOH gelöst und zu 121 mg (0.5 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$  getropft. Diese Lösung wird langsam unter Rühren bei 0 °C zu 391 mg (1 mmol) Adenosin-5'-monophosphat-Monohydrat in 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Es entsteht eine klare dunkelblaue Lösung (pH 3), von der 2 mL im Reagenzglas bei 4 °C über KOH eingeeengt werden. Nach zwei Wochen bilden sich blaue Kristalle von **34**.

## 6 Anhang

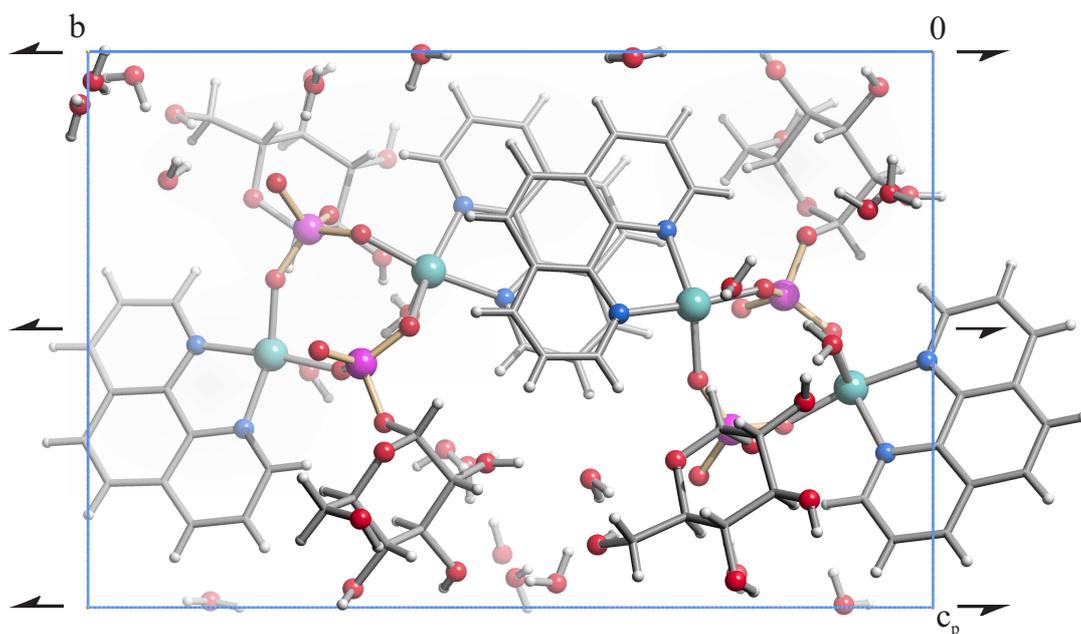
### 6.1 Zellplots



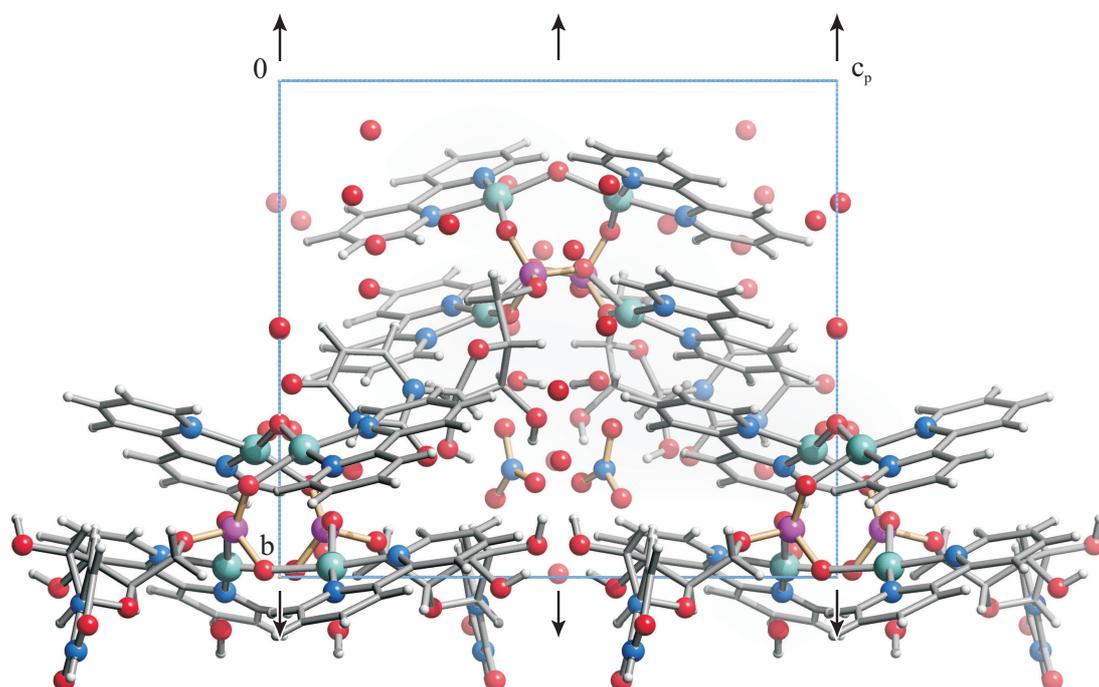
**Abbildung 6.1:** Die Kristallstruktur von **27** mit Blickrichtung entlang  $[100]$ . Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (dunkelblau, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (violett, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).



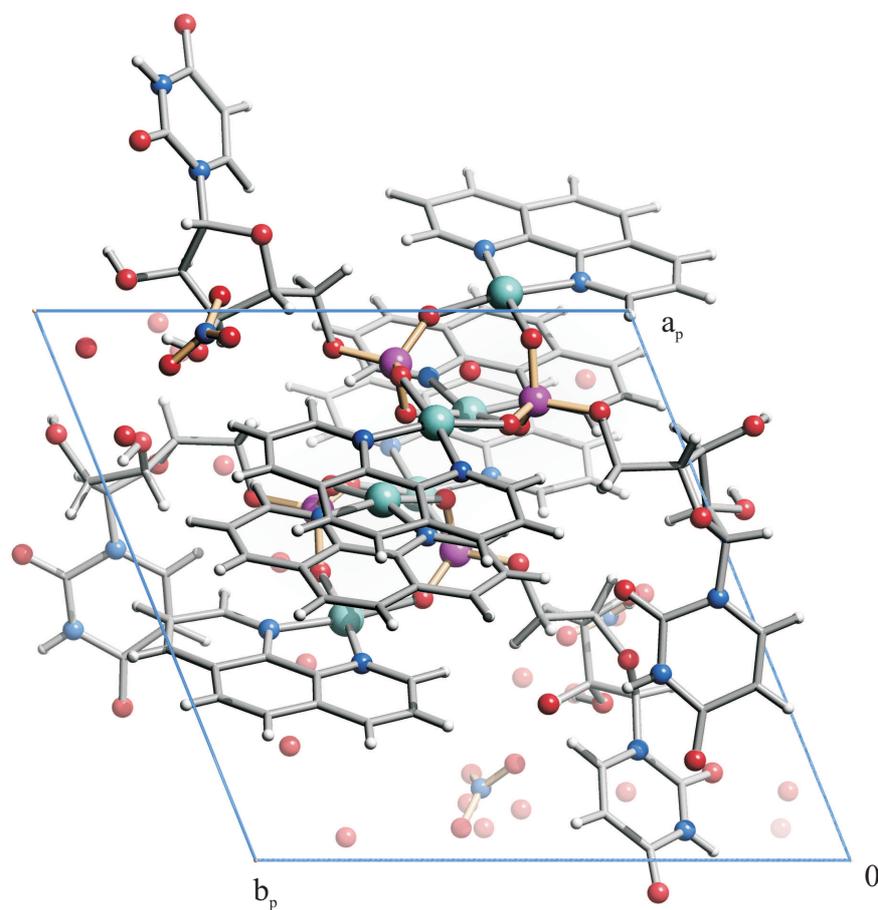
**Abbildung 6.2:** Die Kristallstruktur von **28** mit Blickrichtung entlang  $[\bar{1}00]$ . Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (türkis, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (violett, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).



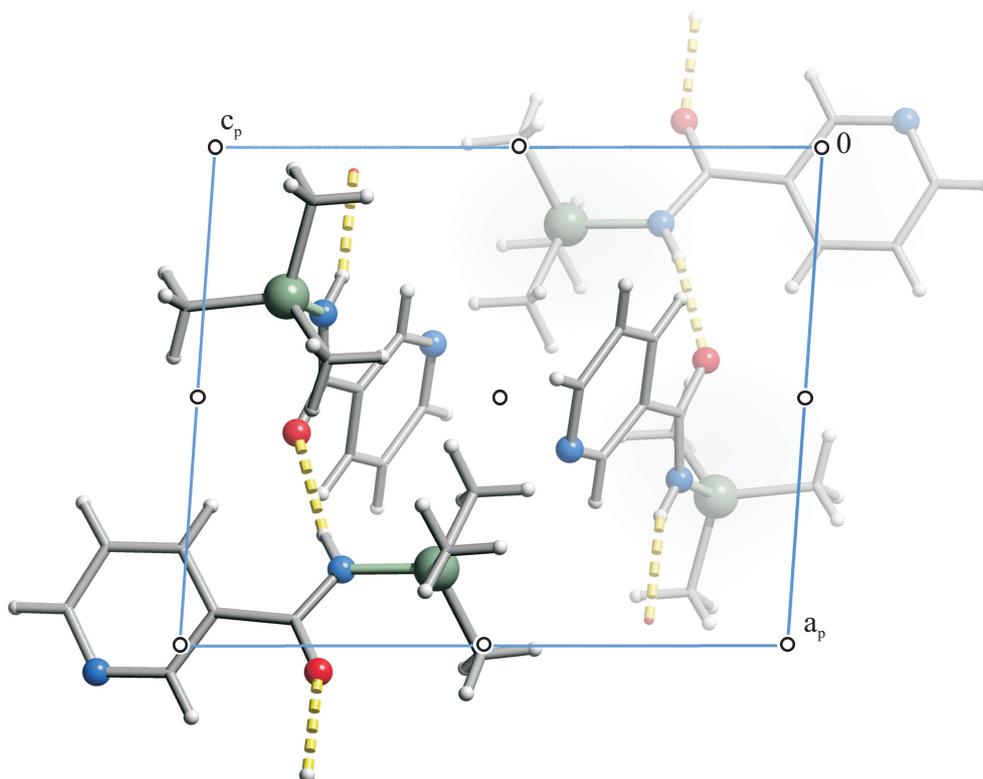
**Abbildung 6.3:** Die Kristallstruktur von **29** mit Blickrichtung entlang  $[\bar{1}00]$ . Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P2_1$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (türkis, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (violett, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).



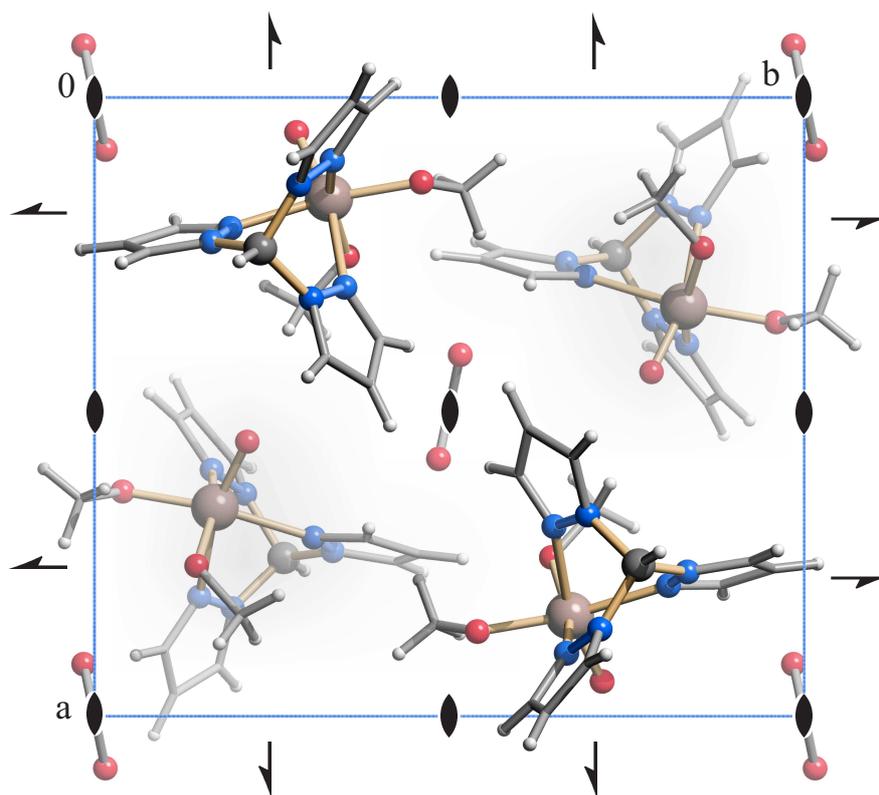
**Abbildung 6.4:** Die Kristallstruktur von **30** mit Blickrichtung entlang  $[\bar{1}00]$ . Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P_12_1$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (türkis, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (violett, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).



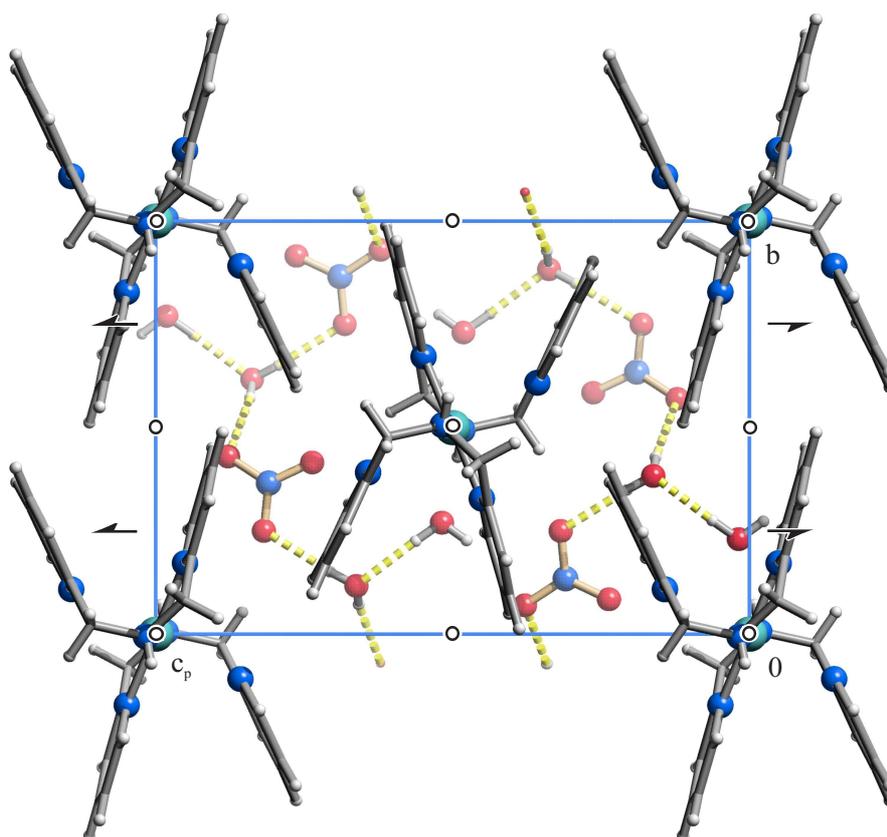
**Abbildung 6.5:** Die Kristallstruktur von **31** mit Blickrichtung entlang  $[00\bar{1}]$ . Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P1$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (türkis, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (violett, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).



**Abbildung 6.6:** Die Kristallstruktur von **32** mit Blickrichtung entlang  $[0\bar{1}0]$ . Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P\bar{1}$  eingezeichnet. Gelb gestrichelte Linien stellen die Wasserstoffbrückenbindungen dar, zugehörige Bindungslängen und -winkel können aus Abbildung 2.43 entnommen werden. Atome (in Kugeldarstellung): Silicium (grün, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).



**Abbildung 6.7:** Die Kristallstruktur von **33** mit Blickrichtung entlang  $[00\bar{1}]$ . Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P2_12_12$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (braun, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Bor (grau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).



**Abbildung 6.8:** Die Kristallstruktur von **34** mit Blickrichtung entlang  $[\bar{1}00]$ . Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P2_1/c$  eingezeichnet. Gelb gestrichelte Linien stellen die Wasserstoffbrückenbindungen dar, zugehörige Bindungslängen und -winkel können aus Abbildung 2.45 entnommen werden. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (türkis, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

## 6.2 Angaben zu den Strukturbestimmungen

**Tabelle 6.1:** Angaben zu den Strukturbestimmungen von  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\text{Glc}p1P)_2] \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$  (**27**) und  $[\text{Cu}(\text{ADP})(\text{phen})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**28**).

	<b>27</b>	<b>28</b>
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_{31}\text{P}_2\text{Pd}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{CuN}_8\text{O}_{14}\text{P}_2$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1083.45	749.97
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1 2_1 2_1$	$P2_1 2_1 2_1$
$a/\text{\AA}$	12.18760(29)	7.6431(4)
$b/\text{\AA}$	13.21680(29)	14.6362(8)
$c/\text{\AA}$	25.55060(50)	25.5079(15)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	4115.72(16)	2853.5(3)
$Z$	4	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.749	1.746
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.054	0.964
Kristallgröße/mm	$0.17 \times 0.02 \times 0.02$	$0.09 \times 0.07 \times 0.06$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.18–27.45	3.19–22.47
Reflexe für Metrik	16022	288973
Absorptionskorrektur	keine	keine
Transmissionsfaktoren	-	-
Reflexe gemessen	33277	13664
unabh. Reflexe	9394	3708
$R_{\text{int}}$	0.1081	0.0858
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1141	0.0764
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	6782	2604
$x, y$ (Wichtung)	0.0341, 0	0.0630, 0
Verfeinerung	a	b
Flack-Parameter	0.00(3)	0.00(3)
Parameter	583	433
<i>restraints</i>	39	3
$R(F_{\text{obs}})$	0.0534	0.0565
$R_w(F^2)$	0.1016	0.1303
$S$	1.077	1.099
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.004	0.001
max. Restdichte/e $\text{\AA}^{-3}$	0.924	0.632
min. Restdichte/e $\text{\AA}^{-3}$	-0.973	-0.385

<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasser-H's wurden frei verfeinert, der H··H Abstand auf das 1.57fache des O-H-Abstands fixiert.

<sup>b</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasser: O-H fixiert auf 0.82  $\text{\AA}$ , H··H fixiert auf 1.31  $\text{\AA}$ .

## 6 Anhang

**Tabelle 6.2:** Angaben zu den Strukturbestimmungen von  $[\text{Cu}_2(\alpha\text{-D-Glcp1P})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (**29**) und  $[\text{Cu}_4(\text{UMP})_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$  (**30**).

	<b>29</b>	<b>30</b>
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{27}\text{P}_2$	$\text{C}_{116}\text{H}_{158}\text{Cu}_8\text{N}_{26}\text{O}_{71}\text{P}_4$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1165.87	3687.90
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P12_1$
$a/\text{Å}$	7.70820(20)	17.0232(6)
$b/\text{Å}$	21.17080(50)	14.5186(4)
$c/\text{Å}$	14.25570(29)	17.0975(5)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	100.5022(13)	109.027(3)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	2287.40(9)	3994.8(2)
$Z$	2	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.693	1.526
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.100	1.180
Kristallgröße/mm	$0.13 \times 0.03 \times 0.03$	$0.30 \times 0.29 \times 0.26$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	3.025	2.48
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.23–27.49	3.77–26.29
Reflexe für Metrik	40968	12239
Absorptionskorrektur	keine	numerisch
Transmissionsfaktoren	-	0.7237–0.7932
Reflexe gemessen	19125	32234
unabh. Reflexe	10375	15180
$R_{\text{int}}$	0.0403	0.0375
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0763	0.1060
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	8524	9805
$x, y$ (Wichtung)	0.0412, 0	0.0915, 0
Verfeinerung	a	b
Flack-Parameter	0.009(8)	-0.033(13)
Parameter	713	962
<i>restraints</i>	34	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0448	0.0558
$R_w(F^2)$	0.0967	0.1611
$S$	1.049	1.023
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/e $\text{Å}^{-3}$	0.411	1.508
min. Restdichte/e $\text{Å}^{-3}$	-0.474	-0.637

<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasser: O-H fixiert auf 0.83 Å, H...H fixiert auf 1.31 Å.

<sup>b</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasser-H's wurden nicht berücksichtigt.

## 6 Anhang

**Tabelle 6.3:** Angaben zu den Strukturbestimmungen von  $[\text{Cu}_3(\text{UMP})_2(\text{phen})_3]_2(\text{NO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  (**31**) und  $[\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OSi}]$  (**32**).

	<b>31</b>	<b>32</b>
Summenformel	$\text{C}_{108}\text{H}_{125}\text{Cu}_6\text{N}_{23}\text{O}_{62}\text{P}_4$	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OSi}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	3242.43	194.31
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P1$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	15.7135(3)	9.9550(3)
$b/\text{Å}$	16.3584(3)	11.0928(4)
$c/\text{Å}$	16.8603(3)	11.2096(4)
$\alpha/^\circ$	62.8306(12)	80.5113(14)
$\beta/^\circ$	68.3192(12)	82.6627(13)
$\gamma/^\circ$	61.6213(12)	67.2202(19)
$V/\text{Å}^3$	3327.42(10)	1122.91(7)
$Z$	1	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.618	1.149
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.097	0.176
Kristallgröße/mm	$0.210 \times 0.205 \times 0.137$	$0.18 \times 0.06 \times 0.03$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.18–25.00	3.25–27.47
Reflexe für Metrik	14859	3640
Absorptionskorrektur	multi-scan (sadabs) <sup>[70]</sup>	keine
Transmissionsfaktoren	0.794–0.860	-
Reflexe gemessen	63306	7682
unabh. Reflexe	22382	5070
$R_{\text{int}}$	0.0498	0.0297
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0608	0.0696
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	18761	3244
$x, y$ (Wichtung)	0.0970, 13.1592	0.0381, 0.3673
Verfeinerung	a	b
Flack-Parameter	0.067(14)	-
Parameter	1825	242
restraints	3	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0643	0.0517
$R_w(F^2)$	0.1864	0.1262
$S$	1.041	1.011
shift/error <sub>max</sub>	0.003	0.001
max. Restdichte/ $\text{e Å}^{-3}$	1.359	0.201
min. Restdichte/ $\text{e Å}^{-3}$	-0.756	-0.234

<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasser-H's wurden nicht berücksichtigt.

<sup>b</sup> Die Lagen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

## 6 Anhang

**Tabelle 6.4:** Angaben zu den Strukturbestimmungen von  $[\text{ReO}(\text{OMe})_2(\text{tpb})] \cdot \text{MeOH}$  (**33**) und  $[\text{Cu}(\text{bpma})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (**34**).

	<b>33</b>	<b>34</b>
Summenformel	$\text{C}_{11.5}\text{H}_{18}\text{BN}_6\text{O}_{3.5}\text{Re}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{CuN}_8\text{O}_{10}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	493.33	658.13
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	12.9019(9)	9.0398(4)
$b/\text{\AA}$	14.6684(10)	10.6893(3)
$c/\text{\AA}$	8.4515(5)	15.2672(6)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	93.117(4)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1599.45(18)	1473.07(10)
$Z$	4	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	2.049	1.484
$\mu/\text{mm}^{-1}$	7.623	0.809
Kristallgröße/mm	$0.10 \times 0.08 \times 0.01$	$0.34 \times 0.26 \times 0.24$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	3.025	2.00
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.16–27.48	3.90–26.33
Reflexe für Metrik	30360	6770
Absorptionskorrektur	multi-scan (sadabs)	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.446–0.927	0.7476–0.8569
Reflexe gemessen	16093	11847
unabh. Reflexe	3562	2988
$R_{\text{int}}$	0.0749	0.0294
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0610	0.0299
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2681	2261
$x, y$ (Wichtung)	0.0285, 0	0.0495, 0.1507
Verfeinerung	a	b
Flack-Parameter	–0.016(16)	–
Parameter	215	216
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0347	0.0291
$R_w(F^2)$	0.0745	0.0831
$S$	1.046	1.058
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	1.025	0.253
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.707	–0.388

<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome des fehlgeordneten freien Methanol wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

<sup>b</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasser-H's wurden frei verfeinert.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, *Prinzipien der Biochemie*, 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, **1994**.
- [2] J. Lehmann, *Kohlenhydrate*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1996**.
- [3] E. Valoti, M. Berna, D. Bianchi, A. Latanza, Patent WO 2006/097122 A1, **2006**.
- [4] A. Hesbain-Frisque, E. van Schaftingen, H. Hers, *Eur. J. Biochem.* **1981**, *117*, 325–327.
- [5] H. Linjalahti, G. Feng, J. C. Mareque-Rivas, S. Mikkola, N. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4232–4233.
- [6] P. Orioli, R. Cini, D. Donati, S. Mangani, *Nature* **1980**, *283*, 691–693.
- [7] H. Masuda, O. Yamauchi, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *136*, L29–L31.
- [8] D. Champmartin, P. Rubini, A. Lakatos, T. Kiss, *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *84*(1-2), 13–21.
- [9] R. Cini, M. C. Burla, A. Nunzi, G. P. Polidori, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2467–2476.
- [10] J. M. Bailey, P. H. Fishman, P. G. Pentchev, *Biochemistry* **1970**, *9*, 1189–1194.
- [11] J. Pierce, A. S. Serianni, R. Barker, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2448–2456.
- [12] T. Kunte, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2002**.
- [13] O. Labisch, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- [14] Y. Arendt, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- [15] G. Kramer, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [16] M. Freytag, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2004**.
- [17] A. Abu-Surrah, M. Kettunen, *Curr. Med. Chem.* **2006**, *13*, 1337–1357.

- [18] B. T. Khan, K. Najmuddin, S. Shamsuddin, S. M. Zakeeruddin, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *170*, 129–131.
- [19] B. T. Khan, J. Bhatt, K. Najmuddin, S. Shamsuddin, K. Annapoorna, *J. Inorg. Biochem.* **1991**, *44*, 55–63.
- [20] R. van Eldik, T. Rau, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1551–1555.
- [21] K. J. Barnham, C. J. Bauer, M. I. Djuran, M. A. Mazid, T. Rau, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2826–2832.
- [22] P. J. Blower, S. Prakash, *Perspectives on Bioinorganic Chemistry* **1999**, *4*, 91–143.
- [23] M. Gottschaldt, D. Koth, D. Müller, I. Klette, S. Rau, H. Görls, B. Schäfer, R. P. Baum, S. Yano, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10273–10280.
- [24] S. R. Bayly, C. L. Fisher, T. Storr, M. J. Adam, C. Orvig, *Bioconjugate Chem.* **2004**, *15*, 923–926.
- [25] M. Oßberger, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [26] P. Grimminger, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **unveröffentlicht**.
- [27] T. I. A. Gerber, D. Luzipo, P. Mayer, *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 1521–1526.
- [28] M. Porchia, G. Papini, C. Santini, G. G. Lobbia, M. Pellei, F. Tisato, G. Bandoli, A. Dolmella, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4045–4054.
- [29] R. Chiozzzone, R. Gonzalez, C. Kremer, G. D. Munno, D. Armentano, J. Cano, F. Lloret, J. Faus, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4242–4249.
- [30] H. Fehling, *Liebigs Ann.* **1858**, *106*, 75–79.
- [31] D. J. Szalda, L. G. Marzilli, T. J. Kistenmacher, *Biochem. Biophys. Res. Com.* **1975**, *63*, 601–605.
- [32] J. Galy, A. Mosset, I. Grenthe, I. Puigdomenech, B. Sjöberg, F. Hulten, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 380–386.
- [33] R. P. Doyle, P. E. Kruger, B. Moubaraki, K. S. Murray, M. Nieuwenhuyzen, *Dalton Trans.* **2003**, 4230–4237.
- [34] R. Cini, C. Pifferi, *Dalton Trans.* **1999**, 699–710.

- [35] J. Barker, Y. Liu, G. T. Yee, W. Chen, G. Wang, V. M. Rivera, T. Ren, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7973–7980.
- [36] K. Aoki, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*:22, 7106–7108.
- [37] M. Kato, A. K. Sah, T. Tanase, M. Mikuriya, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6646–6660.
- [38] W. S. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 460–461.
- [39] R. A. Alberty, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 5012–5016.
- [40] Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 Aufl., Walter de Gruyter, **2007**.
- [41] K. Brunt, H. Hokse, *Journal of Chromatography A* **1983**, *268*, 131–137.
- [42] L. D. Field, B. A. Messerle, *J. Magn. Reson.* **1985**, *62*, 453–460.
- [43] L. J. Farrugia, 'ORTEP-3 for Windows', *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [44] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*(6), 1354–1358.
- [45] E. K. B. Künnecke, J. Seelig, *Magnet. Reson. Med.* **2000**, *44*, 556–562.
- [46] P. L. Robitaille, P. A. Robitaille, G. G. Brown Jr., G. G. Brown, *J. Magn. Reson.* **1991**, *92*, 73–84.
- [47] C. W. D. J. Wilbur, A. Allerhand, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5450–5452.
- [48] A. Serianni, J. Pierce, R. Barker, *Biochemistry* **1979**, *18*, 1192–1199.
- [49] S. Korn, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2191–2199.
- [50] D. M. G. A. D. Collins, P. De Meester, A. C. Skapski, *Biochim. Biophys. Acta* **1975**, *402*, 1–6.
- [51] M. Kato, A. K. Sah, T. Tanase, M. Mikuriya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2504–2513.
- [52] A. Filser, Zulassungsarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- [53] B. Tremaggi, Zulassungsarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- [54] T. Kräuter, B. Neumüller, *Polyhedron* **1996**, *107*, 2851–2857.
- [55] P. Franchetti, M. Pasqualini, R. Petrelli, M. Ricciutelli, P. Vita, L. Cappellacci, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 4655–4658.

- [56] T. Mayer, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- [57] K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 611.
- [58] M. Kato, T. T. Tanase, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8–10.
- [59] F. H. Allen, 'The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising', *Acta Cryst.* **2002**, B58, 380–388.
- [60] M. Hinrichs, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- [61] G. M. Sheldrick, 'SHELXS-97: A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data', Universität Göttingen, **1997**.
- [62] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, 'SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement', *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115–119.
- [63] G. M. Sheldrick, 'SHELXL-97: A Program for Crystal Structure Determination', Universität Göttingen, **1997**.
- [64] A. L. Spek, 'PLATON: A multipurpose crystallographic tool', Laboratorium voor Kristallen Structuurchemie, Vakgroep Algemene Chemie, University of Utrecht, **1999**.
- [65] E. Keller, 'SCHAKAL: A Fortran Model for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models', Universität Freiburg, **1999**.
- [66] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, 'MERCURY: Visualization and analysis of crystal structures', *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453–457.
- [67] M. W. A. Gutbier, *Chem. Ber.* **1906**, 39, 2716–2717.
- [68] J. Chatt, G. Rowe, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4019–4033.
- [69] D. R. Walt, M. A. Findeis, V. M. Rios-Mercadillo, J. Auge, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 234–239.
- [70] G. Sheldrick, 'SADABS Version 2, Multi-Scan Absorption Correction Program', Universität Göttingen, Germany, **2001**.

## Danksagung

---

Danken möchte ich allen, die zu dieser Arbeit beigetragen haben:

Zunächst einmal Herrn Prof. Dr. Klüfers für den großen wissenschaftlichen Freiraum, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und wertvollen Anregungen.

Herrn Prof. Dr. Karaghiosoff für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Lida Holowatyj-den Toom für das Erledigen all der organisatorischen Dinge, die so anfielen, für das Korrekturlesen von Artikeln und Abstracts und die Hilfe bei allen möglichen Fragen und Wünschen.

Christine Neumann für die stets bereitgestellten Laborgeräte, viele Tipps für die Laborarbeit und auch sonst für das Organisieren vieler verschiedener Dinge.

Meinen Laborkollegen Sandra Albrecht, Xaver Kästele und seit kurzem Sarah Illi für die nette Atmosphäre und die Hilfe bei allem Möglichen. Sandra auch noch speziell für das Aufsetzen meiner Kristalle! Dafür danke ich auch allen anderen „Aufsetzern“: Helene Giglmeier, Dr. Matthias Hinrichs, Tobias Kerscher, Phillip Lorenz, Dr. Peter Mayer, Moritz Reichvilser und Anna Zangl.

Für die zahlreichen Tipps für die Strukturlösung vor allem Richard Betz, Philipp Griminger, Dr. Peter Mayer und Anna Zangl.

Den Mitarbeitern der Analytik, besonders Armin Andres, Peter Mayer und Christine Neumann für das zuverlässige und engagierte Vermessen meiner Proben.

Den Ehemaligen unseres AK's für die gemeinsame Zeit: Dr. Yvonne Arendt, Dr. Michael

Barth, Daniel Benker, Anna Filser, Dr. Matthias Hinrichs, Dr. Thomas Hoffmann, Dr. Johannes Ihringer, Dr. Eike Kaps, Dr. Florian Kopp, Maximiliane Korth, Dr. Oliver Labisch, Mihael Suhanji, Beatrice Tremaggi und Dr. Constance Vogler.

Allen aktuellen Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit und für lustige, gemeine und unterhaltsame Mittagspausen. Besonders danken möchte ich noch Thorsten Allscher für die Hilfe bei Computer- und NMR-Problemen, Richard Betz als Ansprechpartner für Fragen zu allen Bereichen der Chemie, Helene Giglmeier unter anderem für die Korrektur von Teilen meiner Arbeit, Philipp Grimminger für fortwährende Hilfe bei Fragen zum Rhenium, zur Kristallisation oder zum Strukturlösen und Anna Zangl für viele Strukturlösungstipps und für die häufig notwendige Aufmunterung.

Meinen Praktikanten Martin Rieger, Mark Dethlefsen, Johann Feckl, Markus Wolf und Stefanie Kloppe für die vielen Arbeitsstunden, Kuchen und Kristalle, ohne die meine Arbeit nie etwas geworden wäre.

Meinen Ulmer Mitstudenten, mit denen ich eine geniale Studienzeit hatte, ob im PC-Praktikum, bei privaten Weinproben in Lehr, der Diplomlerngruppe, diversen Chemikerfaschings, beim wöchentlichen Lehrlauf, Kaffeeklatsch oder in diversen WGs!

Meinen Freunden abseits der Chemie für ihre Ablenkung und Treue und dafür, dass sie meinen Blick immer wieder auf das Wesentliche im Leben lenken.

Der allergrößte Dank gehört meiner Familie. Ohne die moralische und finanzielle Unterstützung wäre ich nie bis zum Ende der Doktorarbeit gekommen. Meinen Eltern danke ich darüberhinaus dafür dass sie immer für mich da sind. Michi und Ellen danke ich für ihre große Unterstützung. Achim - Danke für Alles!

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Kathrin Gilg
Geburtsdatum	10. Dezember 1979
Geburtsort	Berlin-Neukölln
Staatsangehörigkeit	Deutsch

## Schulbildung

1986 – 1990	Grundschule Lauterbach
1990 – 2000	Gymnasium Wertingen, LKs Chemie und Englisch Abschluss: Abitur im Frühjahr 2000
1997 - 1998	12. Klasse an der Burnsville Senior High School, Burnsville, Minnesota, USA

## Hochschulausbildung

10.2000 – 9.2002	Grundstudium Wirtschaftschemie, Universität Ulm
9.2002 – 8.2005	Hauptstudium Chemie, Universität Ulm; Viertfach Energie- technik; Vertiefungsfach Organische Chemie
3.2005 – 8.2005	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. B. Rieger, Univer- sität Ulm, Abteilung Anorganische Chemie II; Thema: „ <i>Chi- ral Pool Bausteine zur Synthese selbstorganisierender Metal Organic Framework-Strukturen</i> “
12.2005 – 3.2009	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers, Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Koordinationschemie, Ludwig-Maximilians- Universität München

## Berufliche Erfahrung

- 4.2003 – 9.2004                      Studentische Hilfskraft an der Universität Ulm, Betreuung der Praktika „Chemie für Biologen“, „Chemie für Mediziner“ und „Grundpraktikum Physikalische Chemie für Diplom-Chemiker“ sowie des Tutoriums „Organisches Grundpraktikum für Diplom-Chemiker“
- 12.2005 – 6.2009                      Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Department Chemie und Biochemie der LMU München

## Veröffentlichungen und Posterbeiträge

- GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Ulm 2007, Posterbeitrag: „Zuckerphosphat-Metall-Komplexe- Synthese und Charakterisierung neuer chiraler Verbindungen“.
- 14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie, Garching 2008, Posterbeitrag: „Metall-Komplexe mit Zuckerphosphaten und Nukleotiden - Neue chirale Verbindungen mit Palladium, Kupfer und Rhenium“.
- K. Gilg, P. Klüfers, *N-(Trimethylsilyl)pyridine-3-carboxamide*, Acta Cryst. **2007**, E63, o4764.