

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

Deprotonierte Zuckersäuren als Liganden in Kohlenhydrat-Metall-Komplexen

Gernot Kramer
aus
München

2003

Erklärung:

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

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 11.06.2003

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Gernot Krumm", followed by a horizontal line.

Dissertation eingereicht am 11.06.2003

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Klüfers

2. Gutachter: Prof. Dr. M. Westerhausen

Mündliche Prüfung am 03.07.2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2000 bis Mai 2003 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

Meinem Vater

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines über Zuckersäuren	1
1.2	Koordinationschemie mit Zuckersäuren	2
1.3	Koordinationschemie von Kupfer(II) und Palladium(II)	3
1.4	Koordinationschemie von Aluminium(III), Gallium(III) und Indium(III)	4
1.5	Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit	4
2	Ergebnisse	6
2.1	Untersuchung der Koordination von Kupfer(II) an deprotonierte Aldar-	
	säuren	7
2.1.1	Koordination von Kupfer(II) an Tartronat	7
2.1.2	Koordination von Kupfer(II) an deprotonierte Xylarsäure	27
2.1.3	Koordination von Kupfer(II) an deprotonierte Galactarsäure	34
2.2	Untersuchung der Koordination von Pd(en) ²⁺ an deprotonierte Aldarsäur-	
	en	41
2.2.1	Koordination von Pd(en) ²⁺ an Tartronat	41
2.2.2	Koordination von Pd(en) ²⁺ an Tartrate	45
2.2.3	Koordination von Pd(en) ²⁺ an Xylarat	56
2.2.4	Koordination von Pd(en) ²⁺ an Galactarat	60
2.3	Untersuchung der Koordination von Metallen der dritten Hauptgruppe	
	an deprotonierte Aldarsäuren	61
2.3.1	Koordination von Aluminium(III) und Gallium(III) an Tartronat	61
2.3.2	Koordination von Indium(III) an Tartronat	71
2.3.3	Koordination von Aluminium(III) und Gallium(III) an L-Tartrat	74
2.3.4	Koordination von Aluminium(III) und Gallium(III) an Xylarat	76
2.3.5	Koordination von Aluminium(III) an Galactarat	86
2.4	Untersuchungen zur Einsetzbarkeit von D-Mannarsäure als Ligand	93
3	Diskussion	97
3.1	Pd(en) ²⁺ -Koordination an deprotonierte Aldarsäuren	97
3.2	Kupfer(II)-Koordination durch deprotonierte Aldarsäuren	99
3.3	Koordination von Metallen der dritten Hauptgruppe durch deprotonier-	
	te Aldarsäuren	106
3.3.1	Strukturelle Aspekte der Komplexe	106
3.3.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen von Aldarato-aluminat-	
	Komplexen in Lösung und im Kristall	112
3.4	Torsionswinkel in Chelatfünfringen bei Aldarato- und Polyolato-Kom-	
	plexen	114
3.5	Wasserstoffbrückenbindungssysteme in Kristallstrukturen von Aldarato-	
	Metall-Komplexen	117
3.6	Aldarate als Liganden	118
3.7	Überlegungen zur Fortführung der Arbeiten mit Uronsäuren als Liganden	119
4	Zusammenfassung	121

5	Experimenteller Teil	124
5.1	Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechniken	124
5.2	Eingesetzte Geräte	126
5.3	Ausgangssubstanzen, Lösemittel und Reagenzien	126
5.4	Darstellung der Reagenzien	128
5.4.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kupfer(II)-hydroxid	128
5.4.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(en)PdCl ₂]	128
5.4.3	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 0,3 M [(en)Pd(OH) ₂]-Lösung	128
5.4.4	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Zinkxylylarat-Trihydrat . . .	129
5.4.5	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Xylarsäure Xyl1,5A ₂ . . .	130
5.4.6	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Mannarsäure-1,4-3,6-dilacton	130
5.4.7	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Mannarsäurediamid . . .	131
5.5	Darstellung der kristallinen Verbindungen	132
5.5.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Cu(phen)(C ₃ H ₂ O ₅)(H ₂ O)] · H ₂ O (1)	132
5.5.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Li ₂ [Cu(C ₃ H ₂ O ₅) ₂ (H ₂ O) ₂] · 2 H ₂ O (2)	132
5.5.3	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Na ₂ [Cu(C ₃ H ₂ O ₅) ₂ (H ₂ O) ₂] · 6 H ₂ O (3)	133
5.5.4	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (NH ₄) ₂ [Cu(C ₃ H ₂ O ₅) ₂ (H ₂ O) ₂] (4)	133
5.5.5	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (NH ₄) ₄ [Cu ₃ (C ₃ HO ₅) ₃ Cl] · 3 H ₂ O (5)	133
5.5.6	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von K ₃ [Cu ₃ (C ₃ HO ₅) ₃ (H ₂ O)] · 3,785 H ₂ O (6)	134
5.5.7	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Rb ₃ [Cu ₃ (C ₃ HO ₅) ₃ (H ₂ O)] · 4 H ₂ O (7)	134
5.5.8	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Cs ₃ [Cu ₃ (C ₃ HO ₅) ₃ (H ₂ O) ₃] · H ₂ O (8)	134
5.5.9	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von K ₉ [Cu ₁₃ (Xyl1,5A ₂ 1,2,4,5H ₋₄) ₅ (Xyl1,5A ₂ H ₋₅) ₃] · 90 H ₂ O (9) . . .	135
5.5.10	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Na ₄ [Cu(Gal1,6A ₂ H ₋₆)] · 12 H ₂ O (10)	135
5.5.11	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂](Gal1,6A ₂ 1,6H ₋₂) (11)	135
5.5.12	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Pd(C ₃ H ₂ O ₅)(en)] · H ₂ O (12)	136
5.5.13	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(Pd(en)) ₂ (L-Thr1,4A ₂ H ₋₄)] · 5,42(3) H ₂ O (13)	136
5.5.14	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Pd(en) ₂][(en)Pd(Ery1,4A ₂ 1,2,4H ₋₃)] ₂ · 10 H ₂ O (14)	136
5.5.15	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Li ₂ [(en)Pd(Xyl1,5A ₂ 1,2,3,5H ₋₄)] · 6,5 H ₂ O (15)	137
5.5.16	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(Pd(en)) ₂ (Gal1,6A ₂ 1,2,5,6H ₋₄)] · 5 H ₂ O (16)	137
5.5.17	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Na ₆ [Al ₃ (C ₃ H ₂ O ₅) ₃ (C ₃ HO ₅) ₃] · 15,6 H ₂ O (17)	137

5.5.18	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $K_6[Al_3(C_3H_2O_5)_3(C_3HO_5)_3] \cdot 8 H_2O$ (18)	138
5.5.19	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $Na_6[Ga_3(C_3H_2O_5)_3(C_3HO_5)_3] \cdot 15,6 H_2O$ (19)	138
5.5.20	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $K_6[Ga_3(C_3H_2O_5)_3(C_3HO_5)_3] \cdot 8 H_2O$ (20)	139
5.5.21	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $Na_6[In_4(C_3HO_5)_6(H_2O)_2] \cdot 8 H_2O$ (21)	139
5.5.22	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $Cs_2[Al_6(H_2O)_6((L-Thr1,4A_2)_7H_{-20})] \cdot 19 H_2O$ (22)	140
5.5.23	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $Cs[Al_2(Xyl1,5A_21,2,5H_{-3})(Xyl1,5A_21,2,4,5H_{-4})(H_2O)_4]$ $\cdot 3 H_2O$ (23)	140
5.5.24	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $Cs[Al_2(Xyl1,5A_21,2,5H_{-3})(Xyl1,5A_21,2,4,5H_{-4})(H_2O)_4]$ $\cdot 6 H_2O$ (24)	140
5.5.25	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $Cs[Ga_2(Xyl1,5A_21,2,5H_{-3})(Xyl1,5A_21,2,4,5H_{-4})(H_2O)_4]$ $\cdot 3 H_2O$ (25)	141
5.5.26	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $Na_6[Al_6(Gal1,6A_21,2,5,6H_{-4})_4(OH)_8] \cdot 21 H_2O$ (26)	141
5.5.27	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $K_6[Al_6(Gal1,6A_21,2,5,6H_{-4})_4(OH)_8] \cdot 23 H_2O$ (27)	141
5.6	HPLC-Untersuchungen	142
5.7	NMR-Untersuchungen	142
5.7.1	NMR-Untersuchungen in Lösung	142
5.7.2	Festkörper-NMR-Untersuchungen	142
5.8	Kristallstrukturbestimmungen	143
6	Anhang	144
6.1	Angaben zu den Strukturbestimmungen	144
6.2	Abbildungen zu den Kristallstrukturen	159

Abbildungsverzeichnis

1.1	Einteilung der Zuckersäuren	1
2.1	Als Liganden eingesetzte Aldarsäuren	6
2.2	Koordinationsmöglichkeiten an deprotonierte Tartronsäure	7
2.3	ORTEP-Darstellung von $[Cu(phen)(C_3H_2O_5)(H_2O)]$ in 1	8
2.4	Wasserstoffbrückenbindungssystem in 1	8
2.5	ORTEP-Darstellung von $Li_2[Cu(C_3H_2O_5)_2(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O$ (2)	10
2.6	ORTEP-Darstellung von $Na_2[Cu(C_3H_2O_5)_2(H_2O)_2] \cdot 6 H_2O$ (3)	12
2.7	Wasserstoffbrückenbindungssystem in 2	14
2.8	Wasserstoffbrückenbindungssystem in 3	14
2.9	Packung der Komplex-Anionen in 4	15
2.10	Wasserstoffbrückenbindungssystem in 4	15
2.11	Komplex-Anion in Tritartron-1,2,3-ato-tricupraten(II)	18

2.12	SCHAKAL-Darstellung von $[(\text{NH}_4)_4[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3\text{Cl}]$ in 5	19
2.13	Wasserstoffbrückenbindungssystem in 5 (Teil 1)	21
2.14	Wasserstoffbrückenbindungssystem in 5 (Teil 2)	22
2.15	SCHAKAL-Darstellung von $\text{Rb}[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ in 7	24
2.16	SCHAKAL-Darstellung von $\text{Cs}[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ in 8	26
2.17	ORTEP-Darstellung von $\text{Zn}(\text{Xyl}1,5\text{A}_2,1,5\text{H}_{-2}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	27
2.18	SCHAKAL-Darstellung von $[\text{Cu}_{13}(\text{Xyl}1,5\text{A}_2,1,2,4,5\text{H}_{-4})_5(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-5})_3]^{9-}$ in 9	29
2.19	Schematische Darstellung der unterschiedlich koordinierenden Xylarato- Liganden in 9	30
2.20	Kupfer-Sauerstoff-Cluster in 9	33
2.21	Schematische Darstellung der Kupfer-Verknüpfung in 9	33
2.22	Polymere Galactarato-cuprat-Stränge in 10	35
2.23	Dinukleare Dekaaqua-dinatrium-Ionen in 10	35
2.24	Wasserstoffbrückenbindungssystem in 10	37
2.25	ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Gal}1,6\text{A}_2,1,6\text{H}_{-2})$ (11)	39
2.26	Wasserstoffbrückenbindungssystem um das Komplex-Kation in 11	40
2.27	Reaktionsschema zur Darstellung von Pd-en	41
2.28	ORTEP-Darstellung von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)(\text{en})]$ in 12	42
2.29	^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von Pd-en, Tartronsäure und NaOH.	43
2.30	Korrelationsgraph zur Signalzuordnung im ^{13}C -NMR-Spektrum	44
2.31	Koordination von $\text{Pd}(\text{en})^{2+}$ an Tartronat in Lösung	44
2.32	ORTEP-Darstellung von 13	46
2.33	Schema des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 13	47
2.34	Komplex-Kation und -Anion in 14	49
2.35	Schema des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 14	51
2.36	Lösungsspezies in Pd-en/Tartrat-Lösungen	53
2.37	^{13}C -NMR-Spektren von Pd-en/Tartrat-Lösungen	54
2.38	ORTEP-Darstellung von $\text{Li}_2[(\text{en})\text{Pd}(\text{Xyl}1,5\text{A}_2,1,2,3,5\text{H}_{-4})] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ (15)	57
2.39	^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von Xylarsäure in Pd-en	59
2.40	ORTEP-Darstellung von $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\text{Gal}1,6\text{A}_2,1,2,5,6\text{H}_{-4})]$ in 16	60
2.41	Abbildung des Komplex-Anions in 17	62
2.42	Darstellung der Verbrückung im Komplex-Anion von 17	63
2.43	Schema der kationischen Umgebung der Komplex-Anionen in 17 und 19	64
2.44	Schema der kationischen Umgebung der Komplex-Anionen in 18 und 20	65
2.45	^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von 17 mit Signalanpassung	69
2.46	^{27}Al -NMR-Spektrum aufgelöster Kristalle von 18 und einer Reaktions- lösung	70
2.47	Komplex-Anion $[\text{In}_4(\text{C}_3\text{HO}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ in 21	72
2.48	Sauerstoff-koordinierte Natrium-Schichten in 21	73
2.49	Komplex-Anion $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_6((\text{L-Thr}1,4\text{A}_2)_7\text{H}_{-20})]^{2-}$ in 22	75
2.50	Komplex-Anion 1 $[\text{Al}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_2,1,2,5\text{H}_{-3})(\text{Xyl}1,5\text{A}_2,1,2,4,5\text{H}_{-4})(\text{H}_2\text{O})_4]^{-}$ in 23	77
2.51	Wasserstoffbrückenbindungssystem in 23	79
2.52	Wasserstoffbrückenbindungssystem in 24	82
2.53	^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von 23 mit Signalanpassung	84
2.54	^{27}Al -NMR-Spektrum von Xylarato-aluminat in Lösung	84

2.55	Komplex-Anion $[\text{Al}_6(\text{Ga}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})_4(\text{OH})_8]^{6-}$ in 26	87
2.56	Packung der Komplex-Anionen in 26 und 27	88
2.57	Ring aus AlO_6 -Oktaedern mit Kalium-Umgebung in 27	89
2.58	^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum der Kristalle von 27	90
2.59	^{27}Al -NMR-Spektren aufgelöster Kristalle von 27 und einer Reaktionslösung zur Darstellung von 26	92
2.60	Darstellung von D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton	93
2.61	Struktur von D-Mannarsäurediamid	95
2.62	Chromatogramme alkalischer Mannarat-Lösungen	96
3.1	Spezies in Lösung und Festkörper von $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})$ mit Tartronato- bzw. Glycerolato-Ligand	97
3.2	Newman-Projektionen 13 , $[\text{((en)Pd)}_2\text{ThreH}_{-4}]$ und $[\text{((en)Pd)}_2\text{ErytH}_{-4}]$	98
3.3	Sämtliche $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})$ -Aldarato- und $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})$ -Polyolato-Komplexe	100
3.4	Tricuprat-Ionen in 5 , 6 , 7 und 8	101
3.5	Verknüpfungsmuster von Cu_nO_n -Fragmenten	104
3.6	Polymere Cuprate dreier Liganden mit Erythrit-Teilstruktur	105
3.7	Kupfer(II)-Chelate mit Aldarato-Liganden	105
3.8	Al-O-Cluster in Tartronato-aluminaten	106
3.9	In-O-Cluster in 21	107
3.10	Zweikernkomplexe mit Al, Ga, Cr und Co	110
3.11	Brucit-Ausschnitt im Vergleich zu den Al-O-Clustern in 26 und 27	111
3.12	Histogramm der O-C-C-O-Torsionswinkel in 1-27	115
3.13	Histogramm der Beträge der O-C-C-O-Torsionswinkel von α -Alkoxo-Carboxylat-Chelaten in 1-27	116
3.14	Histogramm der Beträge der O-C-C-O-Torsionswinkel von 1,2-Diolato-Komplexen	117
3.15	Antikooperative Wasserstoffbrückenbindungen	118
3.16	Homodrome und Antidrome Anordnung von Wasserstoffbrücken	118
5.1	Adaption kombinatorischer Methoden	125
6.1	Kristallstruktur von Zinkxylyarat-Trihydrat	159
6.2	Kristallstruktur von D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton	160
6.3	Kristallstruktur von D-Mannarsäurediamid	161
6.4	Kristallstruktur von 1	161
6.5	Kristallstruktur von 2	162
6.6	Kristallstruktur von 3	163
6.7	Kristallstruktur von 4	164
6.8	Kristallstruktur von 5	165
6.9	Kristallstruktur von 6	166
6.10	Kristallstruktur von 7	167
6.11	Kristallstruktur von 8	168
6.12	Kristallstruktur von 9	169
6.13	Kristallstruktur von 10	169
6.14	Kristallstruktur von 11	170
6.15	Kristallstruktur von 12	171
6.16	Kristallstruktur von 13	172
6.17	Kristallstruktur von 14	172
6.18	Kristallstruktur von 15	173

6.19	Kristallstruktur von 16	173
6.20	Kristallstruktur von 17 und 19	174
6.21	Kristallstruktur von 20 und 18	174
6.22	Kristallstruktur von 21	175
6.23	Kristallstruktur von 22	176
6.24	Kristallstruktur von 23 und 25	177
6.25	Kristallstruktur von 24	177
6.26	Kristallstruktur von 26	178
6.27	Kristallstruktur von 27	178

Tabellenverzeichnis

2.1	Wasserstoffbrückenbindungen in 1	9
2.2	Wasserstoffbrückenbindungen in 2	13
2.3	Wasserstoffbrückenbindungen in 3	13
2.4	Wasserstoffbrückenbindungen in 4	15
2.5	Wasserstoffbrückenbindungen in 5	20
2.6	Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Zn}(\text{Xyl}_{1,5}\text{A}_21,5\text{H}_{-2}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	28
2.7	Analyse der Fünffachkoordination in 9	32
2.8	Wasserstoffbrückenbindungen in 10	36
2.9	Wasserstoffbrückenbindungen in 11	38
2.10	Wasserstoffbrückenbindungen in 13	48
2.11	Wasserstoffbrückenbindungen in 14	52
2.12	^{13}C -NMR-Verschiebungen in Pd-en/ <i>meso</i> -Tartrat-Lösungen	55
2.13	^{13}C -NMR-Verschiebungen in Pd-en/L-Tartrat-Lösungen	55
2.14	Faltungparameter der zentralen M_3O_3 -Ringe in 17 , 18 , 19 und 20	61
2.15	Abstände und Winkel in 17 und 18	66
2.16	Abstände und Winkel in 19 und 20	67
2.17	Wasserstoffbrückenbindungen in 23	80
2.18	Wasserstoffbrückenbindungen in 24	81
2.19	Wasserstoffbrückenbindungen in 25	85
2.20	Wasserstoffbrückenbindungen der Kristallstruktur von D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton	94
2.21	Wasserstoffbrückenbindungen der Kristallstruktur von D-Mannarsäurediamid	95
6.1	Angaben zu den Strukturbestimmungen von Zinkxylarat-Trihydrat und D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton	144
6.2	Angaben zu den Strukturbestimmungen von D-Mannarsäurediamid und 1	145
6.3	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 2 und 3	146
6.4	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 4 und 5	147
6.5	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 6 und 7	148
6.6	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 8 und 9	149
6.7	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 10 und 11	150
6.8	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 12 und 13	151
6.9	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 14 und 15	152
6.10	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 16 und 17	153
6.11	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 18 und 19	154

6.12	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 20 und 21	155
6.13	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 22 und 23	156
6.14	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 24 und 25	157
6.15	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 26 und 27	158

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 2 $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- 3 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 4 $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
- 5 $(\text{NH}_4)_4[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3\text{Cl}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- 6 $\text{K}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3,785 \text{H}_2\text{O}$
- 7 $\text{Rb}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- 8 $\text{Cs}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 9 $\text{K}_9[\text{Cu}_{13}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,4,5\text{H}_{-4})_5(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-5})_3] \cdot 90 \text{H}_2\text{O}$
- 10 $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{Gal}1,6\text{A}_2\text{H}_{-6})] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
- 11 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Gal}1,6\text{A}_21,6\text{H}_{-2})$
- 12 $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)(\text{en})] \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 13 $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\text{L-Thr}1,4\text{A}_2\text{H}_{-4})] \cdot 5,42(3) \text{H}_2\text{O}$
- 14 $[\text{Pd}(\text{en})_2][(\text{en})\text{Pd}(\text{Ery}1,4\text{A}_21,2,4\text{H}_{-3})_2] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
- 15 $\text{Li}_2[(\text{en})\text{Pd}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,5\text{H}_{-4})] \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$
- 16 $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
- 17 $\text{Na}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6 \text{H}_2\text{O}$
- 18 $\text{K}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
- 19 $\text{Na}_6[\text{Ga}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6 \text{H}_2\text{O}$
- 20 $\text{K}_6[\text{Ga}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
- 21 $\text{Na}_6[\text{In}_4(\text{C}_3\text{HO}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
- 22 $\text{Cs}_2[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_6((\text{L-Thr}1,4\text{A}_2)_7\text{H}_{-20})] \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$
- 23 $\text{Cs}[\text{Al}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,5\text{H}_{-3})(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,4,5\text{H}_{-4})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- 24 $\text{Cs}[\text{Al}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,5\text{H}_{-3})(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,4,5\text{H}_{-4})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 25 $\text{Cs}[\text{Ga}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,5\text{H}_{-3})(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,4,5\text{H}_{-4})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- 26 $\text{Na}_6[\text{Al}_6(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})_4(\text{OH})_8] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$
- 27 $\text{K}_6[\text{Al}_6(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})_4(\text{OH})_8] \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$

Abkürzungen und Vereinbarungen

ber.	berechnet
bpy	2,2'-Bipyridin
CD	Circular Dichroism (Zirkulardichroismus)
CIS	Coordination Induced Shift (durch Koordination verursachte Chemische Verschiebung)
COSY	Correlated Spectroscopy (Korrelations-Spektroskopie)
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Dulc	Dulcit (= Galactit)
Ery1,4A ₂	<i>meso</i> -Weinsäure, Erytharsäure, C ₄ H ₆ O ₆ (Ery1,4A ₂ 1,4H ₋₂ = <i>meso</i> -tart)
Eryt	Erythrit
ESR	Electron Spin Resonance (Elektronenspin-Resonanz)
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure (Röntgenabsorptions-Feinstrukturanalyse)
Gal1,6A ₂	Galactarsäure, Schleimsäure, C ₆ H ₁₀ O ₈
Glc1A	Gluconsäure
HETCOR	Heteronuclear Correlation Spectroscopy (Heterokern-Korrelations-Spektroskopie)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie)
IR	Infrarot
Ligator-Atom	Atom des Liganden, das an das Zentralatom koordiniert
MAS	Magic Angle Spinning (Rotation um den Magischen Winkel)
Man	Mannose
Manf	Mannofuranose
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Magnetische Kernresonanz)
ORD	Optical Rotation Dispersion (Optische Rotationsdispersion)
Pd-en	wässrige Lösung von Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II)
phen	<i>o</i> -Phenantrolin
QP	Quadratische Pyramide
s	Singulett
t	Triplet
TBP	Trigonale Bipyramide
L-Thr1,4A ₂	L-Weinsäure, L-Threarsäure, C ₄ H ₆ O ₆ (L-Thr1,4A ₂ 1,4H ₋₂ = L-tart)
Thre	Threit
UV/Vis	Ultraviolett/Visible
Xyl1,5A ₂	Xylarsäure, C ₅ H ₈ O ₇
Xylt	Xylit
85,0 ± 1,2	Es wurde der Mittelwert gebildet ohne die Fehler der einzelnen Werte zu berücksichtigen. Es ist die Standardabweichung des Mittelwerts angegeben (±).

1 Einleitung

Unter den nachwachsenden Rohstoffen besitzen die Kohlenhydrate den größten Gewichtsanteil aller Substanzklassen in der Biosphäre [1]. Cellulose findet in Industrie und Handwerk vielfältige Nutzung, während die meisten Mono-, Oligo- und Polysaccharide fast ausschließlich in der Lebensmittelindustrie verarbeitet und von Menschen und Tieren verspeist werden. Kohlenhydrate als Rohstoffe in der chemischen Industrie findet man dagegen eher selten, obwohl sich diese „grüne“ Rohstoffquelle im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung anbieten würde. Die Chemie der Kohlenhydratderivatisierung wird bereits seit langem intensiv untersucht, die Koordinationschemie von Metallen an Kohlenhydrate hingegen hat sich – obwohl erste Kohlenhydrat-Metall-Verbindungen bereits zu Beginn des vergangenen Jahrhunderts beschrieben wurden [2] – erst in den letzten zwanzig Jahren stärker entwickelt [3]. Ein eingehendes Verständnis der Strukturchemie von Kohlenhydrat-Metall-Komplexen ist unumgänglich, um zum Beispiel gezielt metallkatalysierte Kohlenhydratreaktionen entwickeln zu können oder mit Hilfe von Kohlenhydraten definierte Metall-Sauerstoff-Strukturmuster im Hinblick auf neue Materialien aufbauen zu können.

1.1 Allgemeines über Zuckersäuren

Zuckersäuren, die als Derivate von Monosacchariden zur Klasse der Kohlenhydrate gezählt werden, lassen sich von Aldosen ableiten und in drei Gruppen einteilen (Abb. 1.1). Durch schwache Oxidationsmittel (z.B. Br_2 , I_2 , verd. HNO_3 , H_2O_2) las-

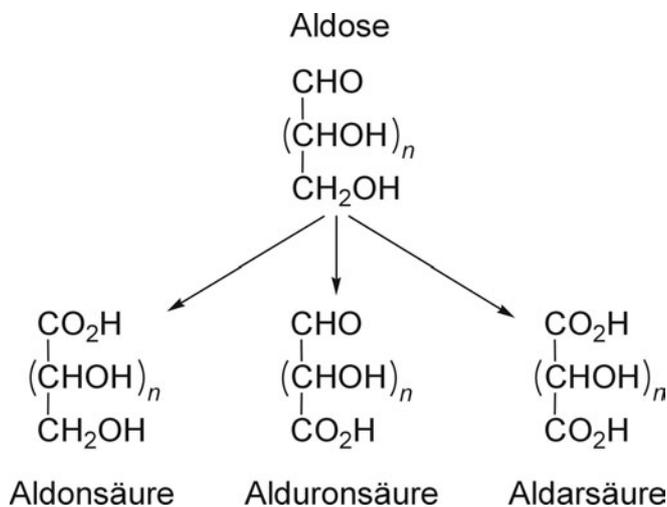


Abbildung 1.1: Einteilung der Zuckersäuren

sen sich Aldosen in einer Zweielektronenübertragung zu Aldonsäuren (Polyhydroxymonocarbonsäuren, Glyconsäuren, Onsäuren) oxidieren. Stärkere Oxidationsmittel (z.B. konz. HNO_3 , O_2/Pt) oxidieren Aldosen bis zur Stufe der Aldarsäuren (Polyhydroxydicarbonsäuren, Zuckersäuren, Glycarsäuren). Um Uronsäuren (Alduronsäuren, Glycuronsäuren) zu erhalten, muss entweder vor der Oxidation der Aldose das anomere Kohlenstoff-Atom C1 geschützt werden oder mit geeigneten selektiven Oxidationsmitteln das primäre Kohlenstoff-Atom einer Aldonsäure zum Aldehyd oxidiert werden. Eine weitere Darstellungsmethode ist die Reduktion von Aldarsäuremonolactonen

mit Natriumamalgam. Zuckersäuren liegen häufig als Lactone vor, wobei γ -Lactone (Fünfringe) gegenüber δ -Lactonen (Sechsringe) energetisch bevorzugt sind [5].

In der Natur spielen vor allem die Uronsäuren als Bestandteile von Polysacchariden, wie z.B. Pektin und Alginsäure, eine Rolle [1, 6]. Eine natürlich vorkommende Aldarsäure ist Weinsäure (D-, L-Threarsäure und Erythrarsäure = *meso*-Weinsäure). Auch die Ascorbinsäure und deren Analoga werden zu den Zuckersäuren gezählt, lassen sich aber nicht einer der drei Klassen zuordnen. Andere Säuren entstehen durch Einwirkung von Mikroorganismen auf Kohlenhydrate und können in Naturprodukten nachgewiesen werden.

1.2 Koordinationschemie mit Zuckersäuren

Zur Koordinationschemie der Kohlenhydrate existieren einige Übersichtsartikel [7–10], die teilweise auch genauer auf die Koordinationschemie von Zuckersäuren eingehen [11]. Einigkeit besteht darin, dass aufgrund der hohen Anzahl der ähnlichen funktionellen Gruppen bei Kohlenhydraten eine Vorhersage über deren Reaktionen mit Metallen und vor allem über die zu erwartenden Strukturen von Kohlenhydrat-Metall-Komplexen schwer ist. Viele der angewandten Untersuchungsmethoden wie Spektralphotometrie, Polarometrie, Potentiometrie, Konduktometrie und Elementanalytik von Präzipitaten lassen nur Aussagen zur Stöchiometrie, Anzahl der Spezies in Lösung und deren Stabilitätskonstanten zu. Genauere strukturelle Aussagen wurden erst mit der Verwendung moderner Kernresonanzmethoden möglich. Das koordinierende Metall nimmt dabei entweder durch elektronische Effekte direkten Einfluss oder durch konformative Veränderungen am Liganden indirekten Einfluss auf die NMR-Spektren, so dass die Koordinationspositionen am Liganden bestimmt werden können. Die Koordinationsumgebung der Metalle konnte mit Hilfe von UV/Vis-, ORD-, CD-Spektroskopie und EXAFS [12] genauer bestimmt werden. Obwohl mit diesen neuen Methoden ein genauerer Einblick in die Strukturen der Komplexverbindungen möglich war, blieben die Strukturvorhersagen für Kohlenhydrat-Metallkomplexe teilweise spekulativ, nicht zuletzt deswegen, weil höherkernige Komplexspezies selten in Betracht gezogen wurden. Die Anwendung der Röntgenbeugung zur Strukturbestimmung von einkristallinen Verbindungen ermöglichte ein besseres Verständnis des Koordinationsverhaltens der Kohlenhydrate an Metalle und deren Eigenschaften als Liganden.

Zuckersäuren sollten aufgrund ihrer Carboxyl-Funktionen, deren pK_s -Werte im Bereich von 2–4 liegen und deshalb bereits bei geringeren pH-Werten deprotoniert vorliegen, bessere Liganden als reine Polyole (Zuckeralkohole) darstellen [13, 14]. Die Carboxyl-Funktion kann somit als Ankergruppe eingesetzt werden. Ebenfalls begünstigend kommt hinzu, dass die α -Hydroxygruppe aufgrund der benachbarten Carboxyl-Funktion acider, d.h. leichter zu deprotonieren ist. Dies legt die Vermutung nahe, dass Komplexe mit deprotonierten Zuckersäuren bei weitaus mildereren Bedingungen als vergleichbare Komplexe mit Polyolen oder Zuckern isolierbar sein sollten.

Nimmt man Alkali- und Erdalkalisalze aus, wurden mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse bisher erst wenige Strukturen von Zuckersäure-Metall-Komplexen aufgeklärt. Die Strukturen der Mangan(II)- [18] und Blei(II)-Verbindungen [19] mit der Aldonsäure Gluconsäure wurden bereits 1979 und 1984 publiziert. In beiden Fällen liegt die Gluconsäure nur einfach an der Carboxylgruppe deprotoniert vor und wirkt als zweizähniger Chelatligand über die Carboxylat- und die α -ständige Hydroxygrup-

pe. Durch *in-situ*-Oxidation von Galactose bei Anwesenheit von Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) entstand ein heteroleptischer, vierkerniger Palladiumkomplex mit einer sechsfach deprotonierten Galactonsäure, dessen Kristallstruktur gelöst werden konnte [20]. Die einzige Kristallstruktur eines Übergangsmetall-Uronat-Komplexes ist ein bislang unpublizierter zweikerniger Chromkomplex mit zwei fünffach deprotonierten D-Mannofuranuronato-Liganden [21]. Nur von Metallkomplexen der Arsäure Weinsäure existieren zahlreiche Strukturanalysen [15–17]. Ansonsten findet man von Aldarsäuren nur noch die Kristallstrukturen eines homoleptischen Kupfer(II)-tartronato-Komplexes [23], eines heteroleptischen einkernigen Platin(II)-tartronats [25] und eines heteroleptischen, Kupfer(II)-bipyridin-galactarats [22], bei dem nur die Carboxylgruppen deprotoniert vorliegen.

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

Von allen Metallen ist die Koordinationschemie von Kupfer(II) an Kohlenhydrate am intensivsten untersucht worden. *Pecsok et al.* [24] untersuchten 1955 erstmals das System Kupfer(II)/Gluconsäure im Alkalischen und stellten dimere Spezies mit den Cu:Glc1A-Verhältnissen 2:4, 2:2 und 2:1 fest. Das System wurde weiterhin mit einer Reihe von potentiometrischen und spektroskopischen Untersuchungen studiert [26], und weitere, auch mononukleare Spezies, beschrieben. Die Chemie von Kupfer(II) mit Uronsäuren, wie Glucuron- und Galacturonsäure, wurde durch Potentiometrie [27], CD-Spektroskopie [28], Spektrophotometrie [29], Calorimetrie [30], Polarographie [31], NMR-Spektroskopie [32], ESR-Spektroskopie [33] und EXAFS [34] untersucht, und unterschiedliche Bindungsmuster von Kupfer(II) an die Liganden diskutiert. Die einzigen Einkristallstrukturen von Kupfer(II) mit deprotonierten Zuckersäureliganden sind von Weinsäure bekannt [16, 17, 35].

Zahlreiche Einkristallstrukturanalysen an Kupfer(II)-Kohlenhydrat-Komplexen mit Cyclodextrinen, Zuckeralkoholen, Pyranosiden und Aldosen als Liganden wurden von *Klüfers et al.* durchgeführt [20, 36–48]. Kupfer(II) besitzt Koordinationszahlen von vier bis sechs und wird bei einkernigen Komplexen von 1,2-Diolato-Einheiten, bei mehrkernigen Komplexen häufig an 1,2,3-Triolato-Einheiten koordiniert, wobei die mittlere Alkoxid-Funktion zwei Kupfer(II)-Atome verbrückt.

Pd-en, eine wässrige Lösung von Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II), ist, ähnlich wie Schweizers Reagenz (Cu-NH₃, Cuoxam)[49], ein koordinierendes Cellulose-Lösemittel [50], dessen Cellulose-lösende Eigenschaft auf der Koordination an O2/O3 der Glucose-Einheiten in der Cellulose unter Spaltung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen linearen Cellulose-Molekülen beruht. Aufgrund des Diamagnetismus des quadratisch-planar koordinierten d⁸-Übergangsmetalls Palladium(II) ist es im Gegensatz zum paramagnetischen Kupfer(II) möglich, NMR-Spektren aufzunehmen. Aufgrund einer charakteristischen Tieffeldverschiebung von ca. 10 ppm der Kohlenstoff-Atome in ¹³C-NMR-Spektren, die an durch Palladium(II) koordinierte Sauerstoff-Atome gebunden sind – dem sog. “*Coordination Induced Shift*” (CIS) – ist es möglich, verschiedene in Lösung vorliegende koordinierte Kohlenhydrat-Spezies nachzuweisen. Zahlreiche Palladium(II)-Kohlenhydrat-Komplexe wurden so in Lösung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, im Kristall durch Einkristallstrukturanalysen charakterisiert [20, 51–55].

1.4 Koordinationschemie von Aluminium(III), Gallium(III) und Indium(III)

Kohlenhydratkomplexe von Aluminium(III), Gallium(III) und Indium(III) sind möglicherweise von Interesse für medizinische Anwendungen, wie z.B. zur Behandlung von Aluminium(III)-Intoxikationen [56] oder der Verwendung von Gallium(III) und Indium(III) als Radiopharmazeutika [57] in der Krebsdiagnostik und -therapie.

Zur Koordinationschemie von Kohlenhydraten mit den Elementen der dritten Hauptgruppe (ausgenommen Bor) gibt es nur sehr wenige Beiträge [10]. Bereits 1922 gewann *Goldman* [58] die ersten Aluminium(III)-haltigen Galactarate und Tartrate als Feststoff, die er elementanalytisch charakterisierte und erste Strukturvorschläge machte. Trotz zahlreicher Versuche gelang es mehreren Arbeitsgruppen nicht, reine kristalline Feststoffe von Aluminium-Weinsäure-Verbindungen zu isolieren [59], so dass meist Gemische untersucht wurden, und sich viele weitere Untersuchungen hauptsächlich auf Lösungen beschränkten.

Aluminium(III) hat aufgrund seiner starken Lewis-Acidität eine hohe Tendenz, Protonen an Hydroxygruppen von Hydroxycarbonsäuren zu ersetzen [7, 60]. *Martell et al.* wiesen bei Reaktionen von Aluminium(III) mit verschiedenen Hydroxycarbonsäuren (darunter Wein-, Glucon- und Glucarsäure) potentiometrisch unter anderem 1:1-Spezies mit verschiedenen Protonierungsgraden nach [60]. *Escandar et al.* zeigten 1995 [61], dass bereits in saurer Lösung bei Anwesenheit von Aluminium(III) die Hydroxygruppen teilweise deprotoniert vorliegen, und im Alkalischen die Hydrolyse der Verbindungen verhindert wird, wohingegen Gallium(III) und Indium(III) im Alkalischen größere Tendenz zur Ausbildung von Hydroxospezies zeigen. *Van Bekkum et al.* führten einige multinucleare NMR-Untersuchungen an kombinierten Calcium-Aluminium(III)-Aldarato-Komplexen durch, wobei sie vor allem die Calcium-Koordination aufzuklären versuchten [62]. *Velasco et al.* kommen in einer Studie über die Koordination von Aluminium(III) und Gallium(III) durch Glucarat mit Hilfe der Elektrophorese zur Interpretation, dass jeweils ein ein- und ein zweikerniger Komplex vorliegt, wobei nur die Carboxylgruppen der Säure an der Koordination beteiligt sein sollen [63]. Von *Csikkelné* [64] wurden 1991 einige Gallium(III)-Verbindungen mit Glucar-, Gulon- und Galakturonsäure dargestellt und elementanalytisch sowie spektrophotometrisch untersucht. Von Indium(III) wurden je ein einkerniger kationischer, neutraler und anionischer Komplex mit Glucarsäure dedektiert [65].

Die einzigen Kristallstrukturen von Aluminium(III) und Gallium(III) mit einem Kohlenhydratliganden existieren von zweikernigen Komplexen mit zwei fünffach deprotonierten Mannose-Liganden in der Furanoseform [48]. Trotz zahlreicher Versuche gelang es bislang keiner der Arbeitsgruppen, ein Aluminium-tartrat oder ein Tartratoaluminat einkristallin zu isolieren.

1.5 Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit

Aufgrund von Erfahrungen mit D-Mannuronsäure [21] als äußerst oxidationsempfindlichen Liganden, der in alkalischen Lösungen relativ schnell zersetzt wird, und einigen Umsetzungen von anderen Uronsäuren mit diversen Metallen, bei denen nur Oxalate isoliert werden konnten, stellte sich heraus, dass der Zugang zur interessanten Naturstoffgruppe der Uronsäuren noch nicht vollständig verstanden ist. Um ein besseres Verständnis der Chemie von Zuckersäuren mit Metallen zu entwickeln, wird in dieser

Arbeit die Substanzklasse der Aldarsäuren untersucht. Die gesammelten Erfahrungen und gefundenen Regeln sollen eine Wiederaufnahme der Untersuchungen an Uronsäuren ermöglichen.

Hierzu sollen Komplexe von Kupfer(II), Palladium(II), Aluminium(III), Gallium(III) und Indium(III) mit Aldarsäuren (bzw. Aldaraten) dargestellt und Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden, um die Strukturchemie von Aldarato-Metall-Komplexen zu verstehen.

Weiterhin sollen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie Lösungsspezies von Palladium-aldarato-Komplexen untersucht werden, um auch das Komplexierungsverhalten der (deprotonierten) Aldarsäuren in Lösungsgleichgewichten besser verstehen zu können.

Mit Hilfe von ^{27}Al -NMR-Spektroskopie am Festkörper und in Lösung soll geklärt werden, inwiefern die kristallisierten Verbindungen auch in Lösung eine Rolle spielen.

Als Liganden werden ausgewählte Aldarsäuren mit Kohlenstoffkettenlängen von drei bis sechs verwendet: Tartronsäure ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$, C_3), L- und *meso*-Weinsäure (L-Thr1,4A₂ und Ery1,4A₂, C_4), Xylarsäure (Xyl1,5A₂, C_5) und Galactarsäure (Gal1,6A₂, C_6).

Es sollen im weiteren Bedingungen gefunden werden, bei denen das (erstaunlicherweise) redoxinstabile Mannarsäuredilacton ohne Zersetzungsprodukte in seine stabileren Alkalisalze überführt werden kann, um dann Komplexverbindungen herstellen zu können.

2 Ergebnisse

In dieser Arbeit werden Aldarsäuren mit Kohlenstoffkettenlängen von drei bis sechs als Liganden eingesetzt. In Abbildung 2.1 sind die verwendeten Liganden Tartronsäure ($C_3H_4O_5$, C3), L- und *meso*-Weinsäure (L-Thr1,4A₂ und Ery1,4A₂, C4), Xylarsäure (Xyl1,5A₂, C5) und Galactarsäure (Gal1,6A₂, C6) dargestellt.

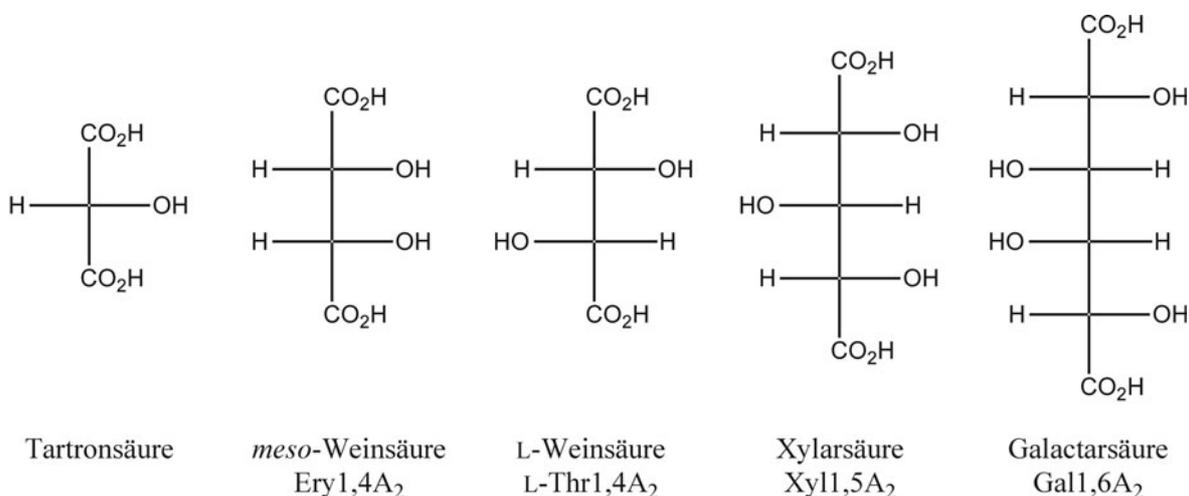


Abbildung 2.1: In dieser Arbeit als Liganden eingesetzte Aldarsäuren in der Fischer-Projektion.

Die Vorstellung der Ergebnisse erfolgt in vier Kapiteln. Im Ersten werden ein heteroleptischer und einige homoleptische Kupfer(II)-aldarato-Komplexe vorgestellt. NMR-Untersuchungen sind aufgrund des Paramagnetismus von Kupfer(II) wenig aussagekräftig.

Im zweiten Kapitel werden neue Verbindungen mit quadratisch-planar koordiniertem Palladium(II) vorgestellt, bei denen zwei Koordinationsstellen durch den zweizähligen Chelatliganden Ethylendiamin (en) blockiert werden, und zwei Koordinationsstellen zur Komplexierung der Aldarsäure-Liganden zur Verfügung stehen. Aufgrund des Diamagnetismus der Palladium(II)-Komplexe ist es möglich, die Lösungen NMR-spektroskopisch zu untersuchen.

Die Koordination von Metallen der dritten Hauptgruppe an deprotonierte Aldarsäuren wird im dritten Kapitel untersucht.

Die außergewöhnliche Oxidationsempfindlichkeit von D-Mannarsäuredilacton ermöglicht es nicht einfach, deprotonierte D-Mannarsäure im Alkalischen als Liganden einzusetzen. Untersuchungen hierzu werden im vierten Kapitel vorgestellt.

2.1 Untersuchung der Koordination von Kupfer(II) an deprotonierte Aldarsäuren

2.1.1 Koordination von Kupfer(II) an Tartronat

Tartronsäure ist die kleinste Aldarsäure (Abb. 2.1) und lässt sich vom Glycerinaldehyd ableiten, in dem die Kohlenstoff-Atome C1 und C3 zur Carbonsäure oxidiert werden. Metalle können auf drei verschiedene Arten an Tartronsäure koordinieren (Abb. 2.2). Es ist davon auszugehen, dass die Carboxyl-Funktionen deprotoniert als Carboxylatgruppen vorliegen. Die Hydroxygruppe könnte von Fall zu Fall deprotoniert oder nicht-deprotoniert sein.

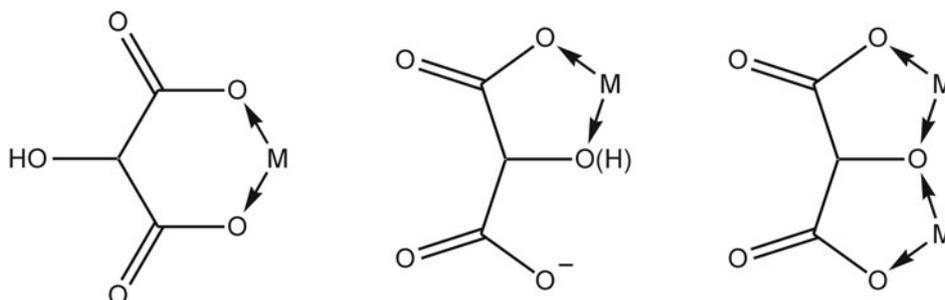


Abbildung 2.2: Metalle haben drei Möglichkeiten an teilweise bis vollständig deprotonierte Tartronsäure (Tartronat) zu koordinieren.

2.1.1.1 Die Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Gibt man Tartronsäure zu einer wässrigen Lösung von Kupfer(II)-nitrat und *o*-Phenantrolin in äquimolaren Mengen, so kristallisieren innerhalb weniger Augenblicke blaue Nadeln von Aqua(*o*-phenantrolin)(tartron-1,3-ato)-kupfer(II)-Monohydrat (**1**) (Abb. 2.3).

Der neutrale heteroleptische Komplex **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Kupfer-Atom ist annähernd quadratisch-pyramidal koordiniert. Die Tartronsäure ist an beiden Carboxylgruppen deprotoniert und koordiniert als zweizähniger Ligand unter Ausbildung eines Chelatsechsrings in Wannenkongformation mit Sauerstoff-Kupfer-Abständen von 193,8(2) und 192,8(2) pm an das Kupfer-Atom. Das *o*-Phenantrolin wirkt mit seinen beiden Stickstoff-Atomen als zweizähniger Ligand und vervollständigt die Koordinationssphäre von Kupfer in der Ebene. Die beiden Stickstoff-Kupfer-Abstände betragen 201,3(3) und 202,4(3) pm. Die apikale Position der quadratischen Pyramide wird vom Sauerstoff-Atom O91 eines Aqua-Liganden in etwas größerem Abstand (220,3(2) pm) als die axialen Positionen besetzt. Das Kupfer-Atom liegt nicht in der Ebene, die durch die beiden Carboxylat-Sauerstoff-Atome und die beiden Stickstoff-Atome aufgespannt wird, sondern ist leicht in Richtung des apikalen Wasser-Moleküls ausgelenkt.

Über Wasserstoffbrückenbindungen (Abb. 2.4) ist das Komplex-Molekül mit fünf weiteren vernetzt. Außer dem an Kupfer koordinierenden Carboxylat-Sauerstoff-Atom O11 sind alle Sauerstoff-Atome Akzeptoren mindestens einer Wasserstoffbrückenbindung. In Tabelle 2.1 sind alle Wasserstoffbrückenbindungen in **1** aufgelistet.

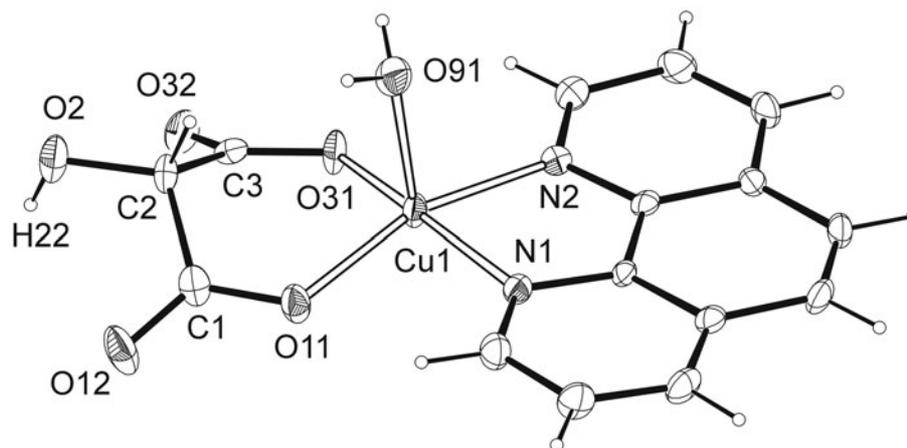


Abbildung 2.3: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]$ **1** (50%-Ellipsoide). Das Kristallwasser-Molekül von **1** wird nicht dargestellt. Abstände in pm und Winkel in $^\circ$: Cu1–O11 193,8(2); Cu1–O31 192,8(2); Cu1–N1 201,3(3); Cu1–N2 202,4(3); Cu1–O91 220,3(2); O31–Cu1–O11 93,16(9); N1–Cu1–N2 81,66(11); O11–Cu1–O91 100,30(10); O31–Cu1–O91 98,92(9); N1–Cu1–O91 92,61(10); N2–Cu1–O91 97,65(10). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–O2 $-176,5(3)$; O12–C1–C2–O2 $2,5(5)$; O2–C2–C3–O31 $173,2(3)$; O2–C2–C3–O32 $-5,6(4)$. Faltungsparameter des Chelatsechsrings [66]: $Q = 0,660(3)$ Å; $\theta = 96,5(3)^\circ$; $\phi = 2,2(3)^\circ$.

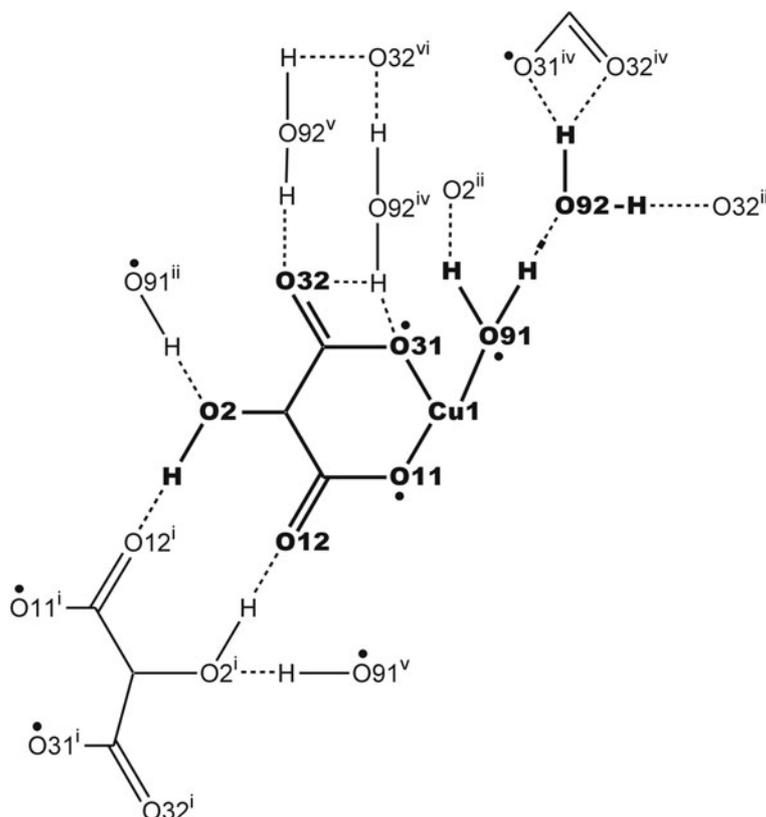


Abbildung 2.4: Schema des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **1**. Die Atome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Punkte (●) zeigen einen Kontakt zu Kupfer an. Symmetrieschlüssel: $i -x - 1, -y, 1 - z$; $ii -x, -y, 1 - z$; $iii 1 + x, y, z$; $iv -x, 1 - y, 1 - z$; $v x - 1, y, z$; $vi -x - 1, 1 - y, 1 - z$.

Tabelle 2.1: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in **1**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. Bei der Strukturlösung wurden die Abstände für an Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome zum Träger-Atom auf 83(2) pm und zwischen zwei Wasserstoff-Atomen am selben Sauerstoff-Atom auf 131(2) pm fixiert.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O2	H22	O12 ⁱ	276,3(4)	81(2)	195(2)	176(4)
O91	H911	O2 ⁱⁱ	279,5(4)	81(2)	199(2)	172(3)
O91	H912	O92	269,8(4)	82(3)	187(3)	177(3)
O92	H921	O32 ⁱⁱⁱ	280,1(4)	83(3)	197(3)	177(4)
O92	H922	O31 ^{iv}	307,5(4)	81(2)	245(4)	135(5)
O92	H922	O32 ^{iv}	303,5(4)	81(2)	224(3)	169(5)

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

2.1.1.2 Die Kristallstrukturen von Ditartronato-cupraten(II)

Stellt man Tartronsäure-Lösungen mit Alkalilaugen (Lithium- und Natriumhydroxid) oder Ammoniak auf einen pH-Wert von etwa 7 ein und gibt ein Kupfer(II)-Salz im Unterschuss zu (Tartronsäure : Kupfer > 2), so können durch Zugabe oder Eindiffusion von Ethanol in die schwach sauren Lösungen die Ditartronato-cuprate(II) **2**, **3** und **4** erhalten werden.

Kupfer(II) liegt in den zweifach negativ geladenen Komplex-Anionen sechsfach, in Form eines Jahn-Teller-verzerrten Oktaeders, koordiniert vor. In Abbildung 2.5 wird das Ditartronato-cuprat $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) gezeigt. Die Komplex-Anionen in den drei Verbindungen **2**, **3** und **4** ähneln sich. Die äquatorialen Koordinationsstellen werden durch die Carboxylatgruppen zweier doppelt deprotonierter Tartronato-Liganden besetzt, die als zweizählige Liganden fungieren und zwei Chelatsechsringe in Wannenkongformation ausbilden. Der mittlere Kupfer(II)-Carboxylat-Sauerstoff-Abstand der drei Verbindungen beträgt 193,7(10) pm. Die Koordinations-sphäre komplettieren jeweils zwei Aqua-Liganden. Beide Alkalisalze **2** und **3** kristallisieren in zentrosymmetrischen Raumgruppen ($P\bar{1}$ bzw. $P2_1/c$), wobei jeweils das Kupfer-Atom auf dem Inversionszentrum zu liegen kommt. Das Ammoniumsalz **4** hingegen kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $P1$ als racemischer Zwilling. Die Unterschiede zeigen sich unter anderem in der Koordination der beiden Aqua-Liganden an das zentrale Kupfer(II)-Atom. In der Lithiumverbindung **2** ist der Abstand von Kupfer zu den Sauerstoff-Atomen der Aqua-Liganden mit 290,7(2) pm extrem lang, so dass man hier von einer 4+2-Koordination sprechen muss. Die analogen Abstände in $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**) sind mit 265,8 pm deutlich kürzer. In $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**4**) findet man für jedes der vier kristallographisch unterschiedlichen Kupfer-Atome je einen kurzen (235,9(4)–244,2(4) pm) und einen langen (255,7(4)–287,4(5) pm) Kontakt zum Sauerstoff-Atom des Wasser-Liganden. Weitere Unterschiede der drei Strukturen liegen in der Kationen-Koordination, der Anordnung im Kristall und den Wasserstoffbrückenbindungssystemen.

Im Lithium-ditartronato-cuprat(II) **2** sind die Lithium-Kationen fünffach durch Sauerstoff-Atome koordiniert. Das Koordinationspolyeder liegt zwischen einer quadra-

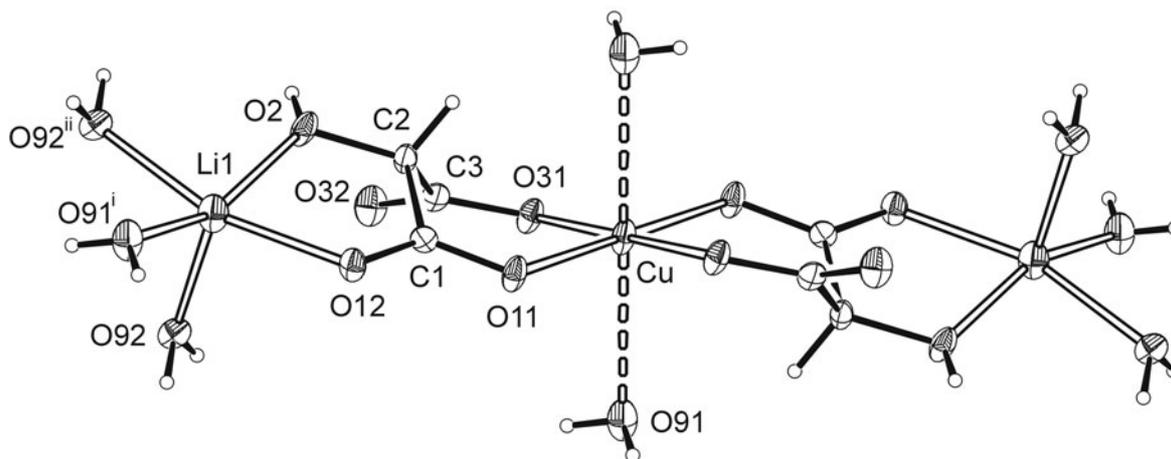


Abbildung 2.5: ORTEP-Darstellung von $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) mit vollständiger Koordinationsumgebung des Lithium-Kations (50%-Ellipsoide). Über die Kristallwasser O92 und O92ⁱⁱ sind die Moleküle zu Ketten entlang von $[11\bar{1}]$ verknüpft. Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in °: Cu–O11 195,7(2); Cu–O31 194,4(2); Cu–O91 290,7(2); C1–O12 123,1(3); C1–O11 128,5(3); C1–C2 153,3(3); C2–O2 139,8(3); C2–C3 152,4(3); C3–O32 123,0(3); C3–O31 129,1(3); Li1–O12 204,7(4); Li1–O2 199,8(4); Li1–O91ⁱ 203,9(4); Li1–O92 201,4(5); Li1–O92ⁱⁱ 206,0(4); Li1–Li1ⁱⁱ 274,8(8); O11–Cu–O31 92,52(6); O11–Cu–O31ⁱⁱⁱ 87,48(6); O11–Cu–O91 97,04(6); O11ⁱⁱⁱ–Cu–O91 82,96(6); O31–Cu–O91 72,92(6); O31ⁱⁱⁱ–Cu–O91 107,08(6); O2–Li1–O92 106,8(2); O2–Li1–O91ⁱ 153,4(3); O92–Li1–O91ⁱ 99,55(19); O2–Li1–O12 79,05(15); O92–Li1–O12 96,4(2); O91–Li1–O12ⁱⁱⁱ 102,30(19); O2–Li1–O92ⁱⁱ 86,96(17); O92–Li1–O92ⁱⁱ 95,17(18); O91ⁱ–Li1–O92ⁱⁱ 86,68(18); O12–Li1–O92ⁱⁱ 163,9(2). Torsionswinkel (°): O11–C1–C2–O2 $-178,71(19)$; O12–C1–C2–O2 $0,3(3)$; O2–C2–C3–O31 $173,01(18)$; O2–C2–C3–O32 $-4,6(3)$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y, 1 + z$; ⁱⁱ $-1 - x, -1 - y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $-x, -y, -z$; ^{iv} $x, y, z - 1$.

tischen Pyramide und einer trigonalen Bipyramide. Das Hydroxygruppen-Sauerstoff-Atom O2 und das Carboxylat-Sauerstoff-Atom O12 stellen die Verbindung des Lithium-Kations zum Komplex-Anion her. Die Sauerstoff-Atome O92 und O92ⁱⁱ von Wassermolekülen verbrücken zwei Lithium-Sauerstoff-Koordinationspolyeder über deren Kanten und das Wasser-Molekül O91 komplettiert die Koordination am Lithium. Die dadurch aufgebauten Ketten ziehen sich entlang $[11\bar{1}]$ durch den Kristall. Sämtliche Lagen der Wasserstoff-Atome konnten zugeordnet werden. Die mit O91 in den axialen Positionen an das Kupfer koordinierenden Wasser-Moleküle bilden mit beiden Wasserstoff-Atomen Wasserstoffbrückenbindungs-Donoren für je ein nicht an Kupfer koordinierendes Sauerstoff-Atom O32 einer Carboxylatgruppe zweier Komplex-Anionen in zwei Komplex-Lithium-Strängen. Der Strang des Kupfer-Atoms, dessen Aqua-Liganden als Donoren wirken, liegt in der Mitte eines Quadrats, das aus den vier Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptor-Strängen gebildet wird. Es bilden sich somit kleine Ringe, an denen vier Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind. Die restlichen Wasserstoffbrücken-enthaltenden Ringe beinhalten auch Kupfer- oder Lithium-Atome. Beide Sauerstoff-Atome der Carboxylatgruppen (O11, O31), die an Kupfer koordinieren, sind Akzeptoren einer Wasserstoffbrückenbindung. O11 ist Akzeptor des Protons einer Hydroxygruppe des benachbarten Komplex-Anions. Das Kristallwassermolekül mit dem Sauerstoff-Atom O92 ist Donor zum einen für O31 und zum anderen für das nicht an Kupfer koordinierende Carboxylat-Sauerstoff-Atom einer benachbarten Komplexeinheit. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem wird schematisch in Abbildung 2.7 wiedergegeben. Eine Liste sämtlicher Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.2 zu finden.

Die Natrium-Kationen im Natrium-ditartronato-cuprat(II) **3** sind oktaedrisch von fünf Wasser-Sauerstoff-Atomen (O91, O91ⁱ, O92, O92ⁱⁱ und O93)¹ und einem Carboxylat-Sauerstoff-Atom O32 des Komplex-Anions koordiniert. Die Natrium-Sauerstoff-Oktaeder sind jeweils über O91 und O92 kantenverknüpft und bilden eine unendliche Kette entlang $[010]$ aus, wobei die Natrium-Atome auf der 2_1 -Achse zu liegen kommen. Die an das Natrium koordinierenden Carboxylat-Sauerstoff-Atome O32, und somit die Komplex-Anionen in **3** sind bezüglich der Kette abwechselnd *trans*-ständig (Abbildung 2.6). Die Qualität der gemessenen Daten reicht aus, um sämtliche Wasserstoff-Atomlagen zuzuordnen. Die Natrium-Ketten werden zusätzlich durch eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem Proton des Wasser-Moleküls O93 als Donor und dem an Natrium koordinierenden Carboxylat-Sauerstoff-Atom O32 als Akzeptor stabilisiert. Die an Kupfer koordinierenden Carboxylat-Sauerstoff-Atome sind Akzeptoren in jeweils einer Wasserstoffbrückenbindung von an Natrium koordinierenden Wasser-Molekülen und verknüpfen somit zusätzlich die Komplex-Anionen mit den Kationen-Strängen. Die nicht an Kupfer-Atome koordinierenden Carboxylat-Sauerstoff-Atome akzeptieren je zwei Wasserstoffbrückenbindungen, wobei O32 zusätzlich den bereits beschriebenen Natrium-Kontakt aufweist. Mehrere Ketten aus Wasserstoffbrückenbindungen vernetzen zusätzlich die Natrium-Sauerstoff-Oktaederketten mit den Komplex-Anionen. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt. Die Abstände und Winkel sind in Tabelle 2.3 aufgelistet.

Da das entsprechende Ammonium-Salz **4** in der Raumgruppe $P1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert, wäre eine Darstellung des vollständigen Wasserstoffbrückenbindungsschemas unübersichtlich. Es lassen sich jedoch einige Re-

¹Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$; ⁱⁱ $1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$.

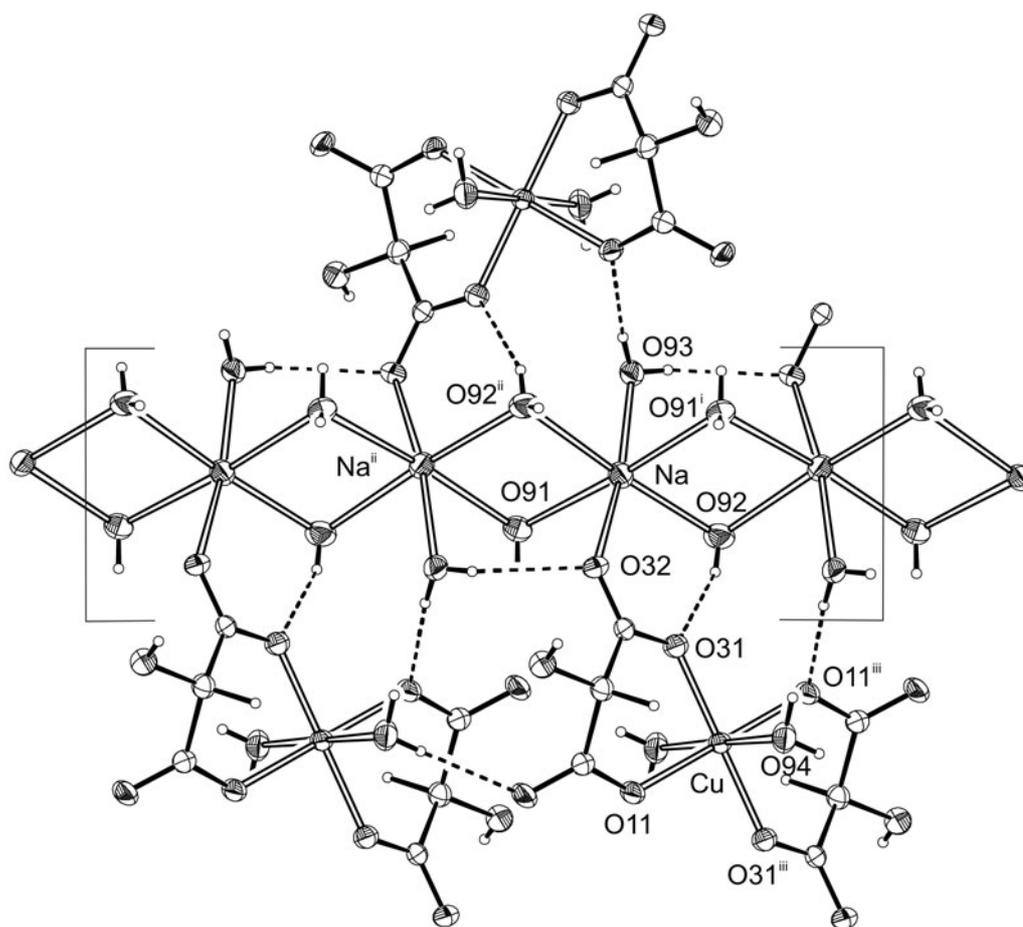


Abbildung 2.6: ORTEP-Darstellung einer Kette aus kantenverknüpften Natrium-Sauerstoff-Oktaedern entlang $[010]$ in $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**) (50%-Ellipsoide). Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in $^\circ$: Cu–O11 193,5(1); Cu–O31 192,9(1); Cu–O94 265,8(2); Na–O32 237,9(2); Na–O91 240,4(2); Na–O91ⁱ 242,3(2); Na–O92 240,2(2); Na–O92ⁱⁱ 245,5(2); Na–O93 238,2(2); Na–Naⁱⁱ 357,21; O11–Cu–O31 92,73(6); O11–Cu–O31ⁱⁱⁱ 87,27(6); O11–Cu–O94 92,17(5); O11ⁱⁱⁱ–Cu–O94 87,83(5); O31–Cu–O94 92,68(6); O31ⁱⁱⁱ–Cu–O94 87,32(6); O32–Na–O92 99,19(7); O93–Na–O92 89,02(8); O32–Na–O91 84,80(6); O93–Na–O91 94,11(7); O92–Na–O91 97,68(6); O32–Na–O91ⁱ 97,32(6); O93–Na–O91ⁱ 83,32(7); O92–Na–O91ⁱ 85,22(6); O32–Na–O92ⁱⁱ 83,59(7); O93–Na–O92ⁱⁱ 88,20(8); O91–Na–O92ⁱⁱ 84,46(6); O91ⁱ–Na–O92ⁱⁱ 92,53(6). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–O2 $-179,55(17)$; O12–C1–C2–O2 $-3,2(3)$; O2–C2–C3–O31 $-176,95(17)$; O2–C2–C3–O32 $6,9(3)$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$; ⁱⁱ $1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$; ⁱⁱⁱ $-x, -y, -z$.

gelmäßigkeiten feststellen: Die Komplex-Anionen liegen so in der Elementarzelle, dass sämtliche Kupfer-Atome abwechselnd leicht ober- bzw. unterhalb der Ebene (100) zu liegen kommen (siehe Abbildung 2.9). Verfeinert man die Struktur in $P\bar{1}$, so werden die Schwingungsellipsoide entweder in einer Dimension stark gestreckt (um das vermeintli-

Tabelle 2.2: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in **2**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden frei verfeinert.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O2	H22	O11 ⁱ	288,6(3)	76(4)	213(4)	175(3)
O91	H911	O32 ⁱⁱ	301,9(3)	75(4)	229(4)	164(4)
O91	H912	O32 ⁱⁱⁱ	271,3(3)	88(4)	187(4)	161(3)
O92	H921	O31 ⁱⁱ	280,6(3)	71(4)	210(4)	169(4)
O92	H922	O12 ^{iv}	277,1(3)	88(4)	190(4)	171(4)

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

Tabelle 2.3: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in **3**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden frei verfeinert.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O2	H22	O93 ⁱ	270,1(2)	67(3)	208(2)	154(3)
O91	H911	O2 ⁱⁱ	288,8(3)	75(3)	225(3)	144(3)
O91	H912	O12 ⁱⁱⁱ	286,4(3)	76(3)	211(3)	172(3)
O92	H921	O31	288,3(3)	68(3)	230(3)	144(3)
O92	H922	O94 ⁱⁱ	290,0(3)	71(3)	221(3)	165(3)
O93	H931	O32 ^{iv}	287,0(2)	68(3)	222(3)	160(3)
O93	H932	O11 ^v	275,0(2)	77(3)	199(3)	171(3)
O94	H941	O32 ^{vi}	306,4(2)	80(3)	233(3)	153(3)
O94	H942	O12 ^{vii}	283,0(2)	73(3)	210(3)	177(3)

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

che Inversionszentrum) oder gestaucht, und der Wert $wR(F^2)$ steigt um mehrere Prozentpunkte an. Jedes Komplex-Anion ist über mehrere Wasserstoffbrückenbindungen mit seinen nächsten vier Nachbarn innerhalb der Ebene vernetzt. Ein Aqua-Ligand ist Donor, der andere Akzeptor einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem Aqua-Liganden des gleichen Komplex-Anions in der nächsten Ebene, so dass die Komplex-Anionen entlang [100] zu Ketten aufgereiht werden. Zwischen zwei Lagen aus Komplex-Anionen liegen die Ammonium-Ionen, und fungieren als Wasserstoffbrückenbindungs-Donoren zu beiden Lagen. Die Umgebung des Komplex-Anions 1 (mit dem Zentralatom Cu1) ist schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt. Eine Aufstellung sämtlicher Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.4 zu finden.

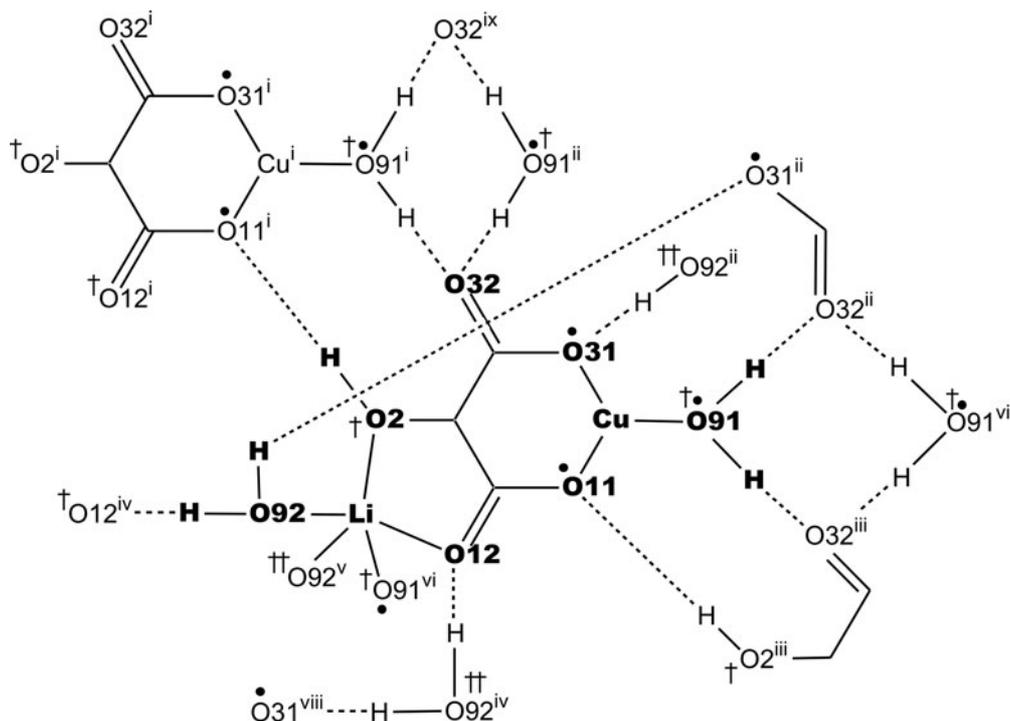


Abbildung 2.7: Schema des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **2**. Die Atome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Punkte (•) zeigen einen Kontakt zu Kupfer, Kreuze (†) zu Lithium an. Symmetrieschlüssel: $i -1 + x, y, z$; $ii -1 - y, -1 - y, -z$; $iii 1 + x, y, z$; $iv -x, -1 - y, 1 - z$; $v -1 - x, -1 - y, 1 - z$; $vi x, y, 1 + z$; $vii -x, -1 - y, -z$; $viii 1 + x, y, 1 + z$; $ix -2 - x, -1 - y, -z$.

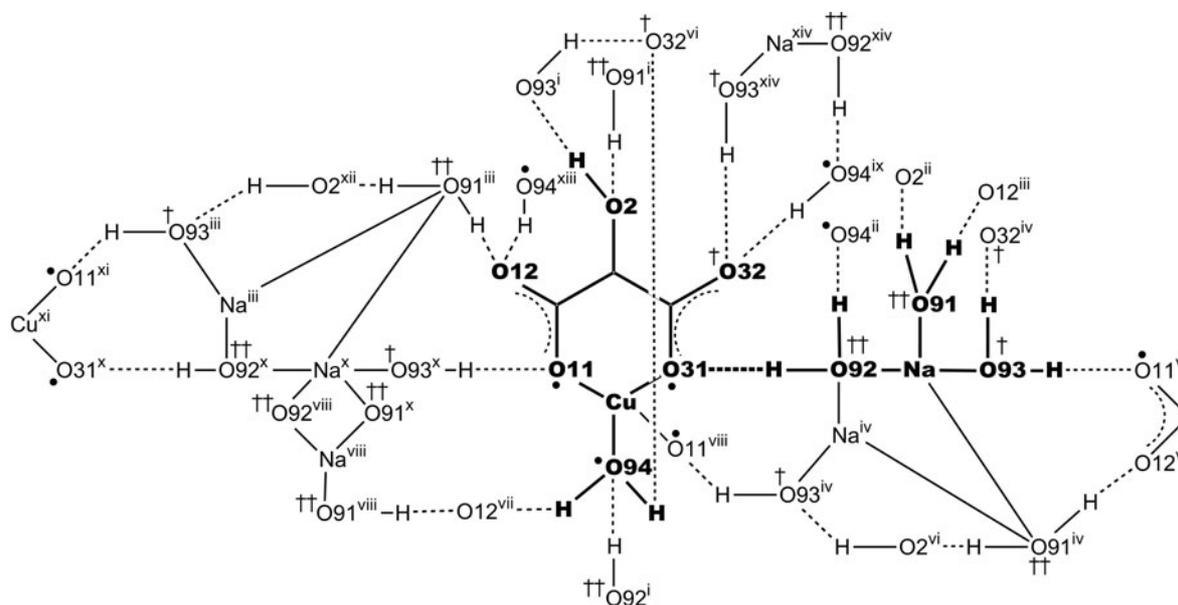


Abbildung 2.8: Schema des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **3**. Die Atome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Punkte (•) zeigen einen Kontakt zu Kupfer, Kreuze (†) zu Natrium an. Symmetrieschlüssel: $i -1 + x, y, z$; $ii 1 + x, y, z$; $iii -x, 1 - y, -z$; $iv 1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$; $v 1 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$; $vi -x, -1/2 + y, 1/2 - z$; $vii x, -1 + y, z$; $viii -x, -y, -z$; $ix -x, 1/2 + y, 1/2 - z$; $x -1 + x, 1/2 - y, -1/2 + z$; $xi -1 - x, 1/2 + y, -1/2 - z$; $xii -1 - x, 1 - y, -z$; $xiii x, 1 + y, z$; $xiv 1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$.

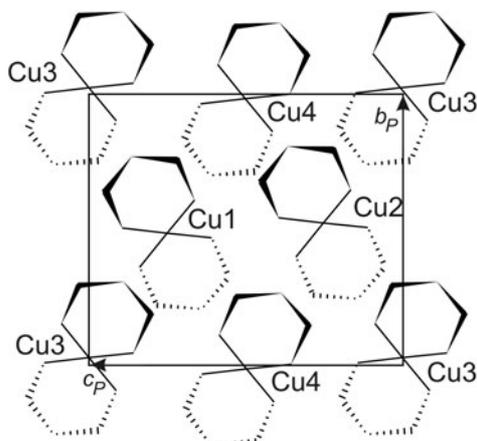


Abbildung 2.9: Schema der Packung der Komplex-Anionen in 4 senkrecht zu $[\bar{1}00]$. Die spiroverknüpften Sechsringe symbolisieren die Chelatsechsringe in 4.

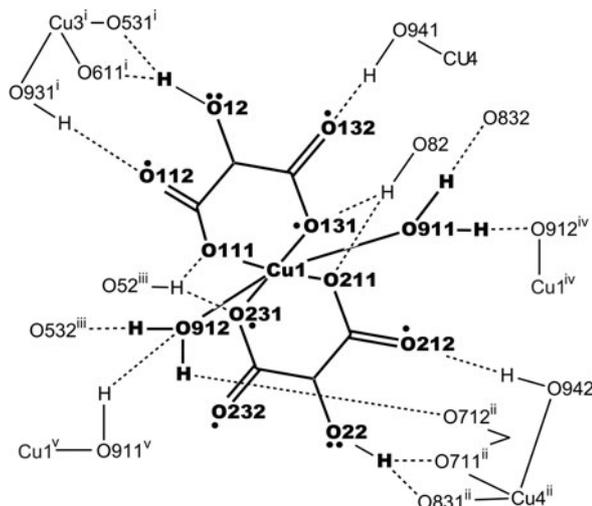


Abbildung 2.10: Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem von 4. Es wird die vollständige Umgebung des Komplex-Anions 1 (fett gedruckt) gezeigt, die Umgebungen der Komplex-Anionen 2-4 sind analog. Punkte (•) zeigen einen Akzeptor einer Wasserstoffbrückenbindung von einem Ammonium-Proton an. Symmetrieschlüssel: i $1 + x, 1 + y, 1 + z$; ii $x, -1 + y, z$; iii $1 + x, y, 1 + z$; iv $-1 + x, y, z$; v $1 + x, y, z$.

Tabelle 2.4: Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) der Wasserstoffbrückenbindungen in 4. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. Bei der Strukturverfeinerung wurden die Abstände für an Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome zum Träger-Atom auf 83(1) pm und zwischen zwei Wasserstoff-Atomen am selben Sauerstoff-Atom auf 131(2) pm fixiert. Die Abstände für an Stickstoff gebundene Wasserstoff-Atome zum Träger-Atom wurden auf 88(1) pm und die Abstände zwischen je zwei Wasserstoff-Atomen am selben Stickstoff-Atom auf den selben Abstand (perfekter Tetraeder) fixiert.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A	A...H...A'
O12	H122	O531 ⁱ	292,1(5)	83(5)	231(6)	131(5)	
O12	H122	O611 ⁱ	304,5(5)	83(5)	226(5)	157(5)'	71,2(15)
O22	H222	O711 ⁱⁱ	310,2(5)	83(5)	245(5)	136(5)	
O22	H222	O831 ⁱⁱ	285,5(5)	83(5)	214(6)	145(5)'	71,5(16)
O911	H91A	O912 ^{iv}	281,6(6)	83(4)	204(4)	155(5)	
O911	H91B	O832	277,9(5)	82(5)	199(5)	160(5)	
O912	H91C	O532 ⁱⁱⁱ	270,4(5)	83(3)	188(3)	169(5)	
O912	H91D	O712 ⁱⁱ	280,1(6)	83(3)	200(3)	161(6)	
O32	H322	O731 ^{iv}	267,9(5)	83(6)	186(6)	170(4)	
O42	H422	O631	271,9(5)	83(5)	190(5)	170(7)	
O921	H92A	O922 ^v	281,4(6)	83(4)	200(4)	171(4)	

Tabelle 2.4: Fortsetzung.

D	H	A	D· · · A	D-H	H· · · A	D-H· · · A	A· · · H· · · A'
O921	H92B	O512	284,6(6)	82(5)	217(5)	140(5)	
O922	H92C	O632 ^{vi}	282,3(6)	83(4)	231(4)	121(5)	
O922	H92D	O62 ^{vi}	317,7(6)	82(3)	259(3)	129(4)	
O52	H522	O111 ^{vii}	268,4(5)	82(5)	193(6)	152(5)	
O62	H622	O311 ⁱⁱ	306,5(5)	83(5)	232(5)	149(5)	
O62	H622	O431 ⁱⁱ	283,5(5)	83(5)	221(5)	132(5)'	71,0(15)
O931	H93A	O112 ^{viii}	295,1(6)	84(3)	220(4)	149(6)	
O931	H93B	O932 ^v	283,6(6)	83(4)	201(4)	176(1)	
O932	H93C	O931 ^{iv}	283,6(6)	83(3)	239(6)	114(6)	
O932	H93D	O42	317,6(7)	83(3)	260(3)	128(3)	
O932	H93D	O432	275,7(5)	83(3)	197(3)	159(3)	70,0(10)
O72	H722	O331 ^{ix}	294,5(5)	83(4)	244(5)	120(4)	
O72	H722	O411 ^{ix}	285,2(5)	83(4)	206(5)	161(6)'	71,4(15)
O82	H822	O211	277,9(5)	83(5)	197(5)	165(5)	
O941	H94A	O332 ^v	264,8(5)	83(4)	185(4)	160(4)	
O941	H94B	O132	282,7(6)	83(4)	203(3)	160(6)	
O942	H94C	O941 ^{iv}	286,1(6)	83(4)	203(4)	176(3)	
O942	H94D	O212 ^{vi}	280,3(5)	83(4)	198(4)	170(4)	
N1	H11	O22 ^{vi}	310,6(6)	88(2)	242(4)	134(4)	
N1	H11	O232 ^{vi}	288,6(6)	88(2)	206(2)	156(5)'	69,3(8)
N1	H12	O12 ^{iv}	296,1(6)	88(2)	210(2)	165(4)	
N1	H13	O832	288,1(6)	88(3)	200(3)	174(3)	
N1	H14	O611 ⁱ	287,1(6)	88(3)	200(3)	175(3)	
N2	H21	O52	312,6(6)	88(1)	252(4)	127(4)	
N2	H21	O512	286,0(6)	88(1)	201(1)	164(5)	68,7(9)
N2	H22	O112 ^{vii}	282,0(6)	88(3)	194(3)	175(3)	
N2	H23	O62 ^{ix}	288,3(6)	88(2)	203(2)	162(4)	
N2	H24	O311	285,3(6)	88(3)	197(3)	178(4)	
N3	H31	O432 ⁱⁱⁱ	285,4(6)	88(3)	201(3)	161(3)	
N3	H32	O52 ^x	282,8(6)	88(2)	196(2)	168(4)	
N3	H33	O612 ⁱ	283,3(6)	87(1)	197(1)	169(5)	
N3	H34	O231	289,8(6)	88(4)	202(4)	174(4)	
N4	H41	O312 ⁱⁱ	284,2(6)	88(1)	199(2)	161(4)	
N4	H42	O42 ^v	287,9(6)	88(2)	201(2)	173(5)	
N4	H43	O511	286,7(6)	88(4)	199(3)	176(4)	
N4	H44	O732 ^{xi}	285,6(7)	88(3)	198(3)	176(5)	
N5	H51	O22	288,5(5)	89(2)	200(2)	173(4)	
N5	H52	O12 ^{xi}	301,4(5)	88(2)	234(4)	134(4)	
N5	H52	O132 ^{xi}	291,8(5)	88(2)	211(2)	154(4)'	70,0(7)
N5	H53	O711 ^{xi}	283,0(6)	88(3)	195(3)	177(5)	
N5	H54	O532 ^x	281,0(6)	88(3)	194(3)	168(3)	
N6	H61	O32	280,7(6)	89(2)	192(2)	175(3)	
N6	H62	O632 ^{ix}	287,3(6)	88(3)	202(4)	161(4)	

Tabelle 2.4: Fortsetzung.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A	A···H···A'
N6	H63	O412 ^{ix}	287,2(6)	88(1)	201(1)	170(4)	
N6	H64	O731	310,8(6)	88(4)	256(4)	121(3)	
N6	H64	O811	291,8(6)	88(4)	205(3)	169(4)	69,9(11)
N7	H71	O82	284,9(6)	88(2)	198(2)	166(4)	
N7	H72	O72 ^{xi}	296,6(6)	88(2)	228(4)	134(4)	
N7	H72	O712 ^{xi}	293,4(6)	88(2)	216(2)	147(4)'	70,4(7)
N7	H73	O332	277,7(6)	88(3)	192(3)	164(3)	
N7	H74	O131 ^{iv}	288,6(6)	88(4)	202(4)	166(4)	
N8	H81	O82	318,2(6)	88(2)	257(4)	128(4)	
N8	H81	O812	291,4(6)	88(2)	207(2)	157(4)	66,6(9)
N8	H82	O212	291,9(6)	88(3)	205(3)	172(4)	
N8	H83	O411 ^v	307,3(6)	88(4)	232(4)	144(4)	
N8	H83	O412 ^v	311,6(6)	88(4)	230(4)	156(4)'	56,8(9)
N8	H84	O72 ^{xi}	292,3(6)	88(2)	209(2)	158(5)	

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1+x, 1+y, 1+z$; ⁱⁱ $x, -1+y, z$; ⁱⁱⁱ $1+x, y, 1+z$; ^{iv} $-1+x, y, z$; ^v $1+x, y, z$; ^{vi} $x, 1+y, z$; ^{vii} $-1+x, y, -1+z$; ^{viii} $-1+x, -1+y, -1+z$; ^{ix} $1+x, 1+y, z$; ^x $x, y, 1+z$; ^{xi} $-1+x, -1+x, z$.

2.1.1.3 Die Kristallstrukturen von Tritartron-1,2,3-ato-tricupraten(II)

Stellt man Lösungen von Kupfer(II)-chlorid und Tartronsäure (Stöchiometrien von 1:1 bis 1:4) mit Ammoniak oder den Alkalilaugen KOH, RbOH bzw. CsOH auf einen pH-Wert von 7 ein, so lassen sich aus den blauen Lösungen die Salze **5–8** des Tritartron-1,2,3-ato-tricuprats(II) kristallisieren. Den Verbindungen ist gemeinsam, dass die Tartronsäure vollständig deprotoniert vorliegt und als verbrückender Ligand fungiert. Die Kupfer(II)-Atome werden quadratisch-planar von Sauerstoff-Atomen des Tartronato-Liganden koordiniert, wobei zwei fast planare Chelatfünfringe durch jeweils ein Carboxylat-Sauerstoff-Atom und das Alkoholat-Sauerstoff-Atom ausgebildet werden. Die deprotonierte Hydroxy-Funktion koordiniert somit verbrückend zwischen zwei Kupfer-Atomen. Die Torsionswinkel O–C–C–O in den Chelatfünfringen liegen meist nahe bei 0°. Die Kupfer-Sauerstoff-Quadrate sind zu einem Ring über ihre Ecken verknüpft. Der abwechselnd aus Kupfer(II)-Atomen und μ -Alkoholat-Sauerstoff-Atomen gebildete Sechsring liegt in einer verzerrten Sesselkonformation vor. Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome der Tartronato-Liganden zeigen alle auf die Seite des dreifach negativ geladenen Komplex-Anions, die durch die μ -Sauerstoff-Atome abgeschlossen wird. Aufgrund der drei freien Elektronenpaare der Sauerstoff-Atome, die ebenfalls in diese Richtung zeigen, ist diese Seite des Rings Lewis-basisch und eignet sich zur Koordination an Kationen (Lewis-Säuren). Die andere Seite des Komplex-Anions ist geprägt durch die Kupfer-Atome. Hier besteht die Möglichkeit durch Koordination von Lewis-Basen (Anionen oder Wasser) die Koordinationszahl am Kupfer zu erhöhen. Das allen Tritartronato-tricupraten zugrundeliegende C_{3v} -symmetrische Komplex-Anion ist in Abbildung 2.11 gezeigt.

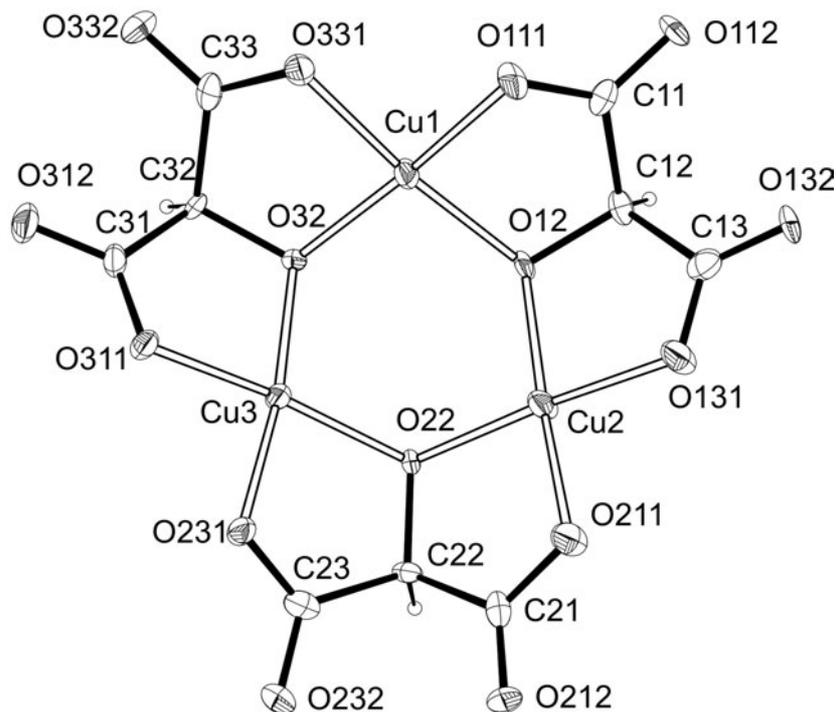


Abbildung 2.11: ORTEP-Darstellung des Komplex-Anions in Tritartron-1,2,3-ato-tricupraten(II) ohne weitere Koordination von Kationen, Anionen oder Wasser an den zentralen Cu-O-Sechsring.

Die Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_4[\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5)

Ammonium-chloro(tritartron-1,2,3-ato)-tricuprat(II)-Trihydrat kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Koordinationszahl der drei symmetrieäquivalenten Kupfer-Atome des zentralen Sechsrings wird durch einen Chloro-Liganden in einem Abstand von 278,6(2) pm zu einer leicht verzerrten quadratischen Pyramide erhöht, wodurch die Gesamtladung des Komplex-Anions auf vier ansteigt, und vier Ammonium-Ionen für die Elektroneutralität benötigt werden. Alle vier Kationen sind als Donoren in Wasserstoffbrückenbindungen direkt an das Komplex-Anion $[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3\text{Cl}]^{4-}$ gebunden. Das Ammonium-Ion mit dem zentralen Stickstoff-Atom N1 bildet dreimal je eine Wasserstoffbrückenbindung zum Chloro-Liganden aus und vervollständigt dessen Koordinationsumgebung zur Koordinationszahl sechs. Das auf der dreizähligen Achse liegende Ammonium-Ion mit dem Stickstoff-Atom N2 bildet mit seinem auf der C_3 -Achse liegenden Wasserstoff-Atom eine doppelt gegabelte Wasserstoffbrückenbindung zu den, im identischen Abstand liegenden Sauerstoff-Atomen O2 im Cu-O-Sechsring aus (Abb. 2.12). Die Chelatringe am Kupfer sind nahezu planar und die Torsionswinkel an den C-C-Bindungen somit sehr klein (O11-C1-C2-O2 $-1,0(6)^\circ$; O2-C2-C3-O31 $-13,2(6)^\circ$).

Werden als Edukt statt Kupfer(II)-chlorid andere Kupfer(II)-salze eingesetzt (Kupfer(II)-nitrat, Kupfer(II)-sulfat, Kupfer(II)-acetat), gelingt die Kristallisation eines Tritartronato-tricuprats nicht.

Die Qualität des Datensatzes reicht aus, um sämtliche Wasserstoff-Atomlagen frei zu verfeinern, und das Wasserstoffbrückenbindungssystem zu bestimmen. Am Wasserstoff-

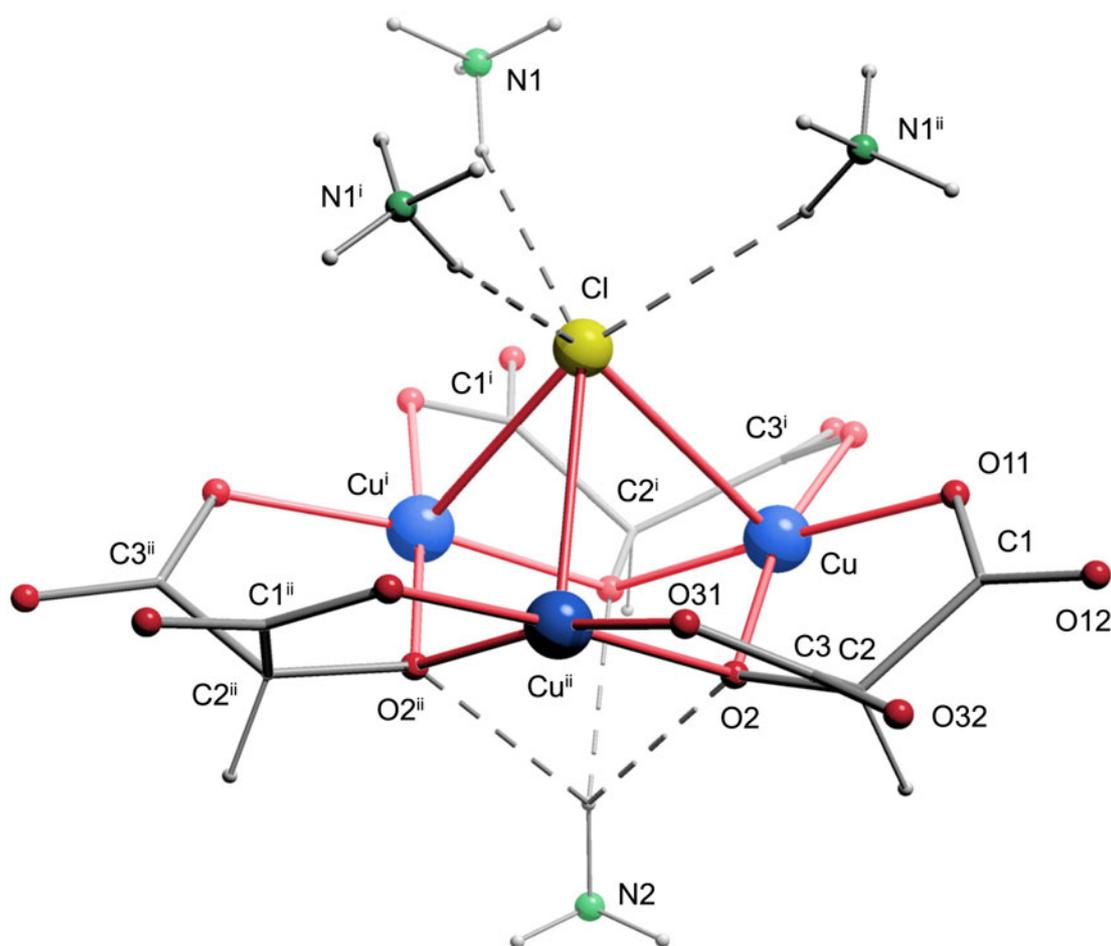


Abbildung 2.12: SCHAKAL-Darstellung von $(\text{NH}_4)_4[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3\text{Cl}]$ in **5**. Die dreizählige Achse verläuft durch die Atome Cl und N2. Kupfer: blau, Sauerstoff: rot, Stickstoff: grün (klein), Chlor: grün (groß), Wasserstoff: weiß, Kohlenstoff als Kreuzungspunkte der grauen Bindungsstäbe. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Cu–O31ⁱ 191,1(4); Cu–O11 193,2(4); Cu–O2 193,9(3); Cu–O2ⁱ 194,6(3); O2–Cuⁱⁱ 194,6(3); O31–Cuⁱⁱ 191,1(4); Cu–Cl 278,6(2); O2–H722 228(8); C1–O12 122,9(6); C1–O11 127,8(6); C1–C2 153,6(8); C2–O2 143,1(6); C2–C3 152,6(8); C3–O32 122,5(6); C3–O31 128,0(7); O31ⁱ–Cu–O11 90,46(16); O31ⁱ–Cu–O2 167,29(16); O11–Cu–O2 85,10(15); O31ⁱ–Cu–O2ⁱ 86,23(15); O11–Cu–O2ⁱ 174,95(15); O2–Cu–O2ⁱ 97,34(19); O31ⁱ–Cu–Cl 106,68(12); O11–Cu–Cl 98,94(12); O2–Cu–Cl 85,80(11); O2ⁱ–Cu–Cl 85,68(11). Torsionswinkel: O11–C1–C2–O2 $-1,0(6)$; O2–C2–C3–O31 $-13,2(6)$. Faltungsparameter [66] des Cu–O2–Sechsrings: $Q = 0,923(3)$ Å, $\theta = 0^\circ$, $\phi = 0^\circ$. Faltungsparameter der Chelatfünfringe: $-\text{Cu}–\text{O}2–\text{C}2–\text{C}1–\text{O}11$ - $Q_2 = 0,123(4)$ Å, $\phi_2 = 5(3)^\circ$; $\text{O}2–\text{C}2–\text{C}3–\text{O}31–\text{Cu}^{\text{ii}}$ $Q_2 = 0,125(5)$ Å, $\phi_2 = 272(2)^\circ$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - y, -1 + x - y, z$; ⁱⁱ $2 - x + y, 1 - y, z$.

Tabelle 2.5: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in **5**. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden frei verfeinert.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
N1	H711	Cl	325,8(6)	88(7)	243(7)	157(6)
N1	H712	O12 ⁱⁱⁱ	298,0(8)	96(8)	237(7)	121(5)
N1	H712	O32 ⁱⁱⁱ	283,0(10)	96(8)	197(8)	148(5)
N1	H713	O32 ^{iv}	291,1(9)	84(7)	209(7)	165(8)
N1	H714	O91	298,8(8)	90(7)	209(7)	175(7)
N2	H721	O91 ^{xv}	294,9(6)	79(6)	217(6)	175(6)
N2	H722	O2	302,3(10)	98(13)	227(9)	132(3)
N2	H722	O2 ⁱⁱ	302,3(10)	98(13)	227(9)	132(3)
N2	H722	O2 ⁱ	302,3(10)	98(13)	227(9)	132(3)
O91	H911	O12 ⁱⁱ	285,5(6)	99(7)	189(7)	162(5)
O91	H912	O11 ^v	279,4(7)	64(9)	216(10)	169(8)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $2 - x + y, 1 - x, z$; ⁱⁱ $1 - y, -1 + x - y, z$; ⁱⁱⁱ $1/3 + x - y, -4/3 + x, 2/3 - z$; ^{iv} $1/3 + y, 2/3 - x + y, 2/3 - z$; ^v $4/3 + x, -1/3 - y, 2/3 - z$; ^{xv} $1/3 + x, 2/3 + y, -1/3 + z$.

brückenbindungssystem sind alle zehn Donoren und bis auf das an Kupfer gebundene Sauerstoff-Atom einer Carboxylatgruppe O31 sämtliche Akzeptorstellen beteiligt. Das Chlor-Atom bildet eine gemeinsame Ecke dreier kleiner Ringe, an denen außerdem ein nicht an Kupfer koordinierendes Carboxylat-Sauerstoff-Atom O32 als doppelter Akzeptor und zwei Ammonium-Ionen mit jeweils zwei Protonen als Donoren beteiligt sind ($\cdots\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{N1}-\text{H}\cdots\text{O32}\cdots\text{H}-\text{N1}'-\text{H}\cdots$). Die drei Ringe sind jeweils über die gemeinsamen Kanten $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{N1}$ und $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{N1}'$ verbunden und genügen somit der dreizähligen Symmetrie. Die beiden dem Kupfer-Atom abgewandten Sauerstoff-Atome der Carboxylatgruppen eines Tartronato-Liganden dienen als Akzeptoren von Wasserstoffbrückenbindungen zweier Protonen eines Ammonium-Ions. Da die Komplex-Anionen über keine Donoren verfügen, beginnen und enden die kurzen Ketten aus Wasserstoffbrückenbindungen, die die Tritartronato-tricuprate vernetzen, immer an Akzeptorstellen der Anionen. Der Übersichtlichkeit halber wurde das Schema des Wasserstoffbrückenbindungssystems in zwei Schemata unterteilt, die in Abbildung 2.13 und 2.14 dargestellt werden. Eine Aufstellung der Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.5 zu finden.

Die Kristallstruktur von $\text{K}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3,785 \text{H}_2\text{O}$ (**6**)

Kalium-aqua(tritartron-1,2,3-ato)-tricuprat(II)-3,785-Hydrat (**6**) kristallisiert im Gegensatz zu den drei Tritartronato-tricupraten **5**, **7** und **8** in einer azentrischen Raumgruppe ($Pna2_1$) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Unterschied beruht auf der Stapelung der Komplexeinheiten im Kristall. Im Cuprat **6** zeigen die kationisch koordinierten Seiten der Komplex-Anionen alle in dieselbe Richtung [001], während sie in den übrigen Kristallstrukturen abwechselnd ausgerichtet sind.

In beiden Komplex-Molekülen der asymmetrischen Einheit koordinieren die verbrückenden Sauerstoff-Atome im Komplex-Anion mit je drei unterschiedlichen Abständen an das Kalium-Atom K2 (O12 328,1(8); O22 282,9(9); O32 297,8(8) pm) bzw.

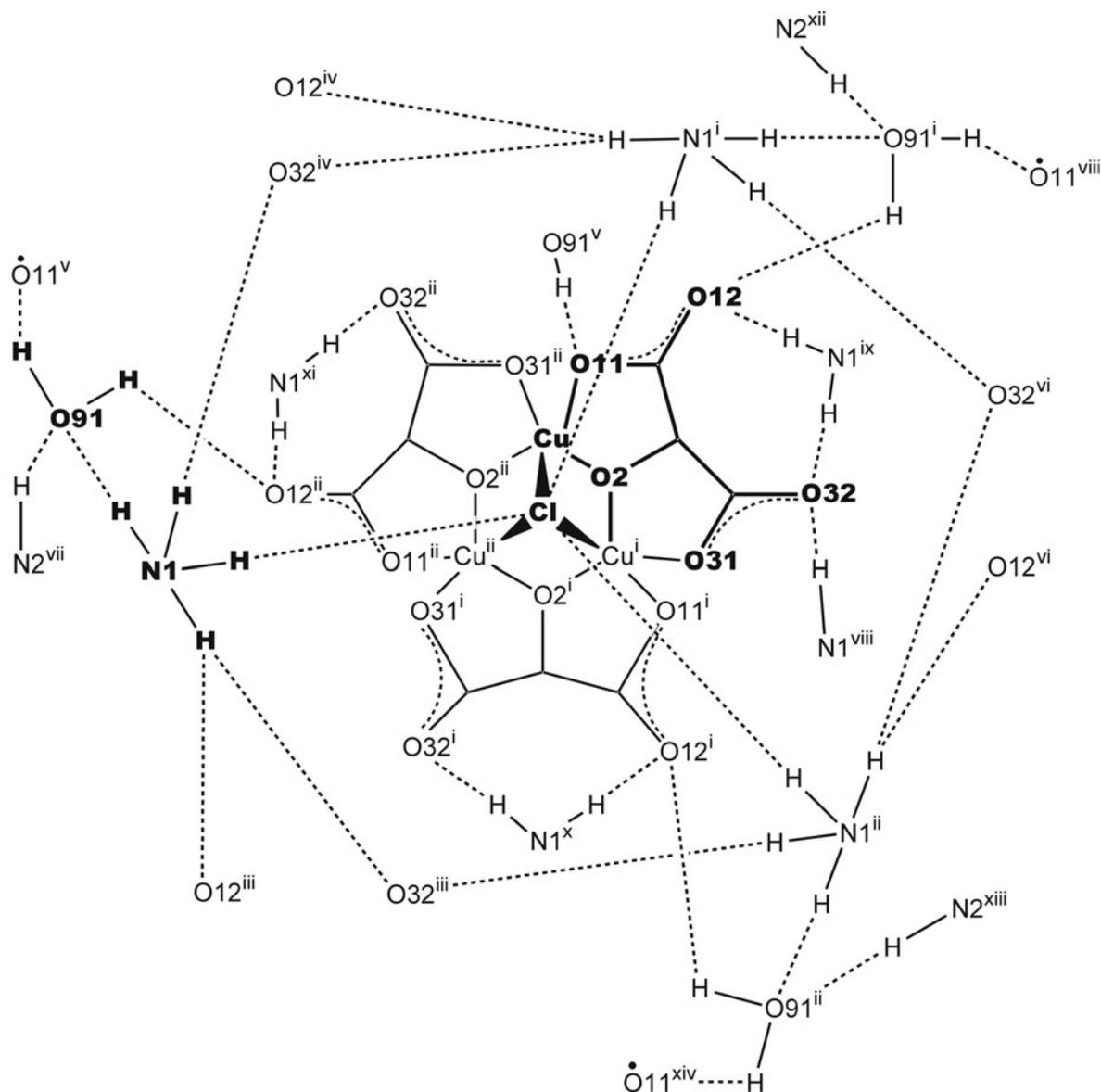


Abbildung 2.13: Teil 1 des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **5**. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend vom Akzeptor-Atom Cl oberhalb der Ebene des Tritartrato-tricuprats gezeigt. Atome der asymmetrischen Einheit in Fettdruck mit vollständiger Umgebung (außer O2). Kontakte zu Kupfer-Atomen sind durch einen Punkt (•) gekennzeichnet. Symmetrieschlüssel: ⁱ $2 - x + y, 1 - x, z$; ⁱⁱ $1 - y, -1 + x - y, z$; ⁱⁱⁱ $1/3 + x - y, -4/3 + x, 2/3 - z$; ^{iv} $1/3 + y, 2/3 - x + y, 2/3 - z$; ^v $4/3 + x, -1/3 - y, 2/3 - z$; ^{vi} $7/3 - x, 2/3 - y, 2/3 - z$; ^{vii} $-1/3 + x, -2/3 + y, 1/3 + z$; ^{viii} $1/3 + x - y, -1/3 + x, 2/3 - z$; ^{ix} $4/3 + y, 5/3 - x + y, 2/3 - z$; ^x $7/3 - x, -1/3 - y, 2/3 - z$; ^{xi} $-2/3 + x - y, -4/3 + x, 2/3 - z$; ^{xii} $-1/3 + x, 1/3 + y, 1/3 + z$; ^{xiii} $2/3 + x, 1/3 + y, 1/3 + z$; ^{xiv} $4/3 + y, 2/3 - x + y, 2/3 - z$.

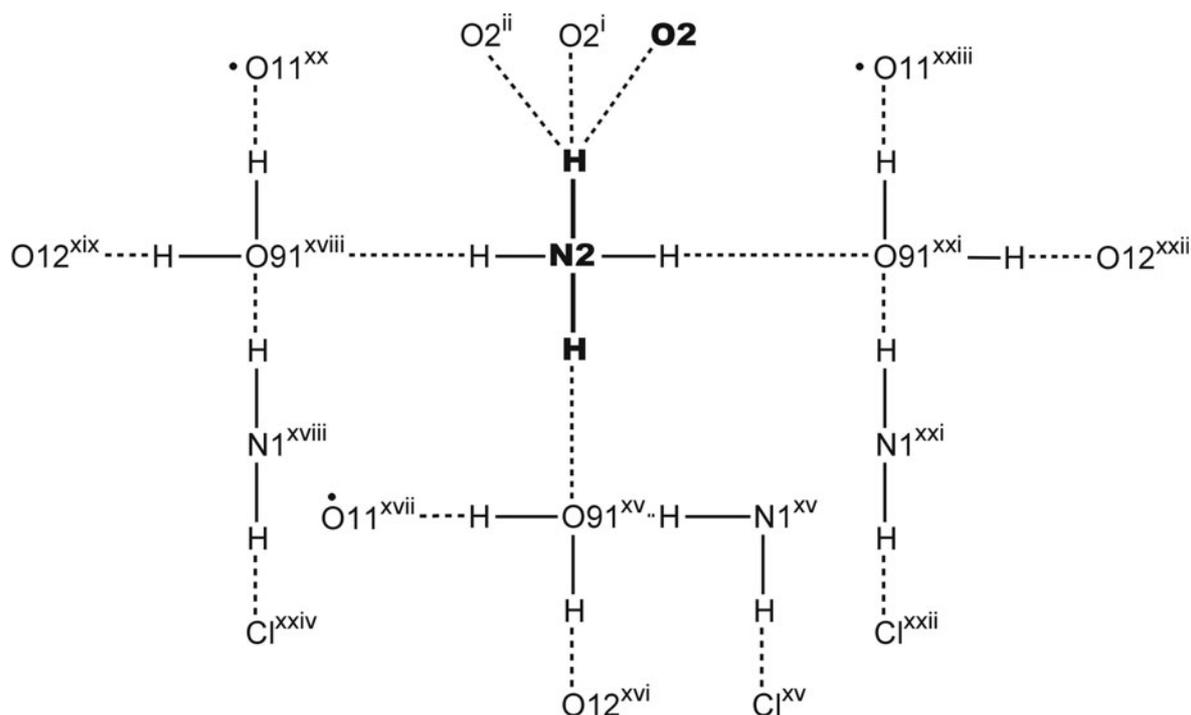


Abbildung 2.14: Teil 2 des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **5**. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend vom Stickstoff-Atom N2 unterhalb der Ebene des Tritartrato-tricuprats gezeigt. Atome der asymmetrischen Einheit in Fettdruck mit vollständiger Umgebung. Kontakte zu Kupfer-Atomen sind durch einen Punkt (●) gekennzeichnet. Symmetrieschlüssel: ^{xv} $1/3 + x, 2/3 + y, -1/3 + z$; ^{xvi} $4/3 - y, -1/3 + x - y, -1/3 + z$; ^{xvii} $5/3 - x, 1/3 - y, 1/3 - z$; ^{xviii} $1/3 - y, -4/3 + x - y, -1/3 + z$; ^{xix} $4/3 - x + y, 2/3 - x, -1/3 + z$; ^{xx} $2/3 + y, 1/3 - x + y, 1/3 - z$; ^{xxi} $7/3 - x + y, 2/3 - x, -1/3 + z$; ^{xxii} $1/3 + x, -1/3 + y, -1/3 + z$; ^{xxiii} $2/3 + x - y, -2/3 + x, 1/3 - z$; ^{xxiv} $-2/3 + x, -1/3 + y, -1/3 + z$.

K5 (O42 287,1(8); O52 319,6(8); O62 288,7(9) pm). Die Koordination um die Kupfer-Atome unterscheidet sich ebenfalls: Ein Aqua-Ligand mit dem Sauerstoff-Atom O92 koordiniert im Komplex-Molekül 1 an Cu13 (245,1(9) pm) und Cu12 (277,2(9) pm), so dass die beiden verzerrt quadratisch-pyramidal koordinierten Kupfer-Atome kantenverknüpft vorliegen. Der Abstand dieses Aqua-Liganden zum Kupfer-Atom Cu11 ist mit 351,2(9) pm zu groß, so dass das Kupfer-Atom quadratisch-planar koordiniert bleibt. Ähnlich liegen die Verhältnisse im Komplex-Molekül 2 mit den Abständen vom Sauerstoff-Atom O95 des Aqua-Liganden zu den Kupfer-Atomen von 252,5(9) pm (Cu21), 291,4(10) pm (Cu23) und 360,6(9) pm (Cu22). Der Abstand Cu23–O95 ist mit 291,4(10) pm relativ groß, so dass die Koordinationszahlen der Kupfer-Atome 5 (Cu21), 4+1 (Cu23) und 4 (Cu22) die Struktur am besten beschreiben. Sowohl das an das Komplex-Anion koordinierende Kalium als auch der Aqua-Ligand brechen die Symmetrie. Die Punktgruppe der beiden Komplex-Moleküle in der asymmetrischen Einheit ist nur noch C_1 . Durch die kristallographischen Spiegelebenen werden die Enantiomere der beiden Moleküle erzeugt, so dass die Verbindung als Racemat kristallisiert.

Die Koordinationszahlen der Kalium-Ionen bewegen sich zwischen 7+1 und 8+1 mit K–O-Abständen zwischen 263,5(9) und 323,6(13) pm.

Die Faltungparameter [66] der zentralen Cu-O-Sechsringe in den beiden Komplex-Anionen in **6** betragen $Q = 0,817(6) \text{ \AA}$, $\theta = 21,8(4)^\circ$, $\phi = 169,6(11)^\circ$ (-Cu11–O12–Cu12–O22–Cu13–O32-) und $Q = 0,762(6) \text{ \AA}$, $\theta = 160,0(5)^\circ$, $\phi = 123,9(13)^\circ$ (-Cu21–O42–Cu22–O52–Cu23–O62-). Ein ungewöhnlich großer Torsionswinkel von $-23,7(14)^\circ$ tritt an der C–C-Bindung in einem Chelatfünfring auf. Die restlichen elf analogen Torsionswinkel bewegen sich zwischen $-12,6(15)$ und $10,0(14)^\circ$.

Die Kristallstruktur von $\text{Rb}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**7**)

Rubidium-aqua(tritartron-1,2,3-ato)-trocuprat(II)-Tetrahydrat kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Koordination des Rubidium-Ions und des Aqua-Liganden an das Komplex-Anion in **7** gleicht der zuvor beschriebenen Struktur von **6** (Abbildung 2.15). Die Unterschiede zwischen den Abständen des Rubidium-Atoms Rb3 zu den μ -Alkoxo-Liganden im Komplex-Anion (O12 295,4(4); O22 310,6(4) und O32 333,7(4) pm) und den Abständen des Aqua-Sauerstoff-Atoms O91 zu den Kupfer-Atomen (Cu1 282,8(5); Cu2 294,4(6) und Cu3 251,0(5) pm) sind geringer als die vergleichbaren Abstände im Kalium-tritartronato-tricuprat **6**. Die Güte des Datensatzes reicht nicht aus, um die Wasserstofflagen zu bestimmen.

Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**)

Cäsium-triaqua(tritartron-1,2,3-ato)-trocuprat(II)-Monohydrat (**8**) kristallisiert wie die Rubidiumverbindung **7** in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Koordination des Tritartronato-tricuprat-Ions unterscheidet sich jedoch von den zuvor vorgestellten Strukturen (Abbildung 2.16). Im Gegensatz zu **6** und **7**, bei denen ein Aqua-Ligand an die apikale Position von ein bis zwei Kupfer-Atomen koordiniert, liegen in **8** drei Aqua-Liganden vor. Der Aqua-Ligand mit dem Sauerstoff-Atom O92 koordiniert an das Kupfer-Atom Cu3 von der den an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atomen abgewandten Seite zu einer leicht verzerrten quadratischen Pyramide analog den Strukturen von **6** und **7**. Die beiden anderen

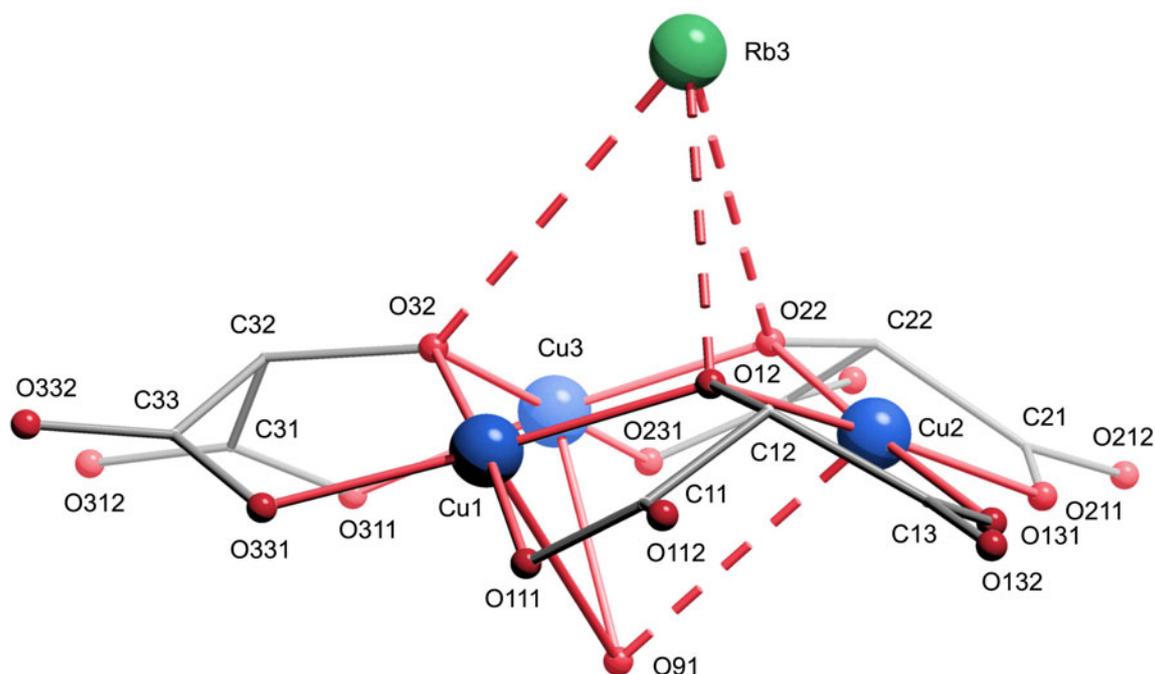


Abbildung 2.15: SCHAKAL-Darstellung von $\text{Rb}[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ in **7**. Kupfer: blau, Sauerstoff: rot, Rubidium: gelb, Kohlenstoff als Kreuzungspunkte der grauen Bindungsstäbe, Wasserstoff-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Cu1–O32 191,2(4); Cu1–O331 192,4(5); Cu1–O111 192,7(4); Cu1–O12 194,3(4); Cu2–O211 190,8(5); Cu2–O131 191,1(5); Cu2–O22 191,5(4); Cu2–O12 192,5(4); Cu3–O231 191,3(4); Cu3–O32 193,1(4); Cu3–O311 193,2(5); Cu3–O22 194,7(4); Cu1–O91 282,8(5); Cu2–O91 294,4(6); Cu3–O91 251,0(5); Rb3–O12 295,4(4); Rb3–O22 310,6(4); Rb3–O32 333,7(4); O32–Cu1–O331 86,1(2); O331–Cu1–O111 90,1(2); O32–Cu1–O12 98,37(18); O111–Cu1–O12 85,5(2); O32–Cu1–O91 77,28(16); O331–Cu1–O91 104,66(18); O111–Cu1–O91 102,25(18); O12–Cu1–O91 81,55(17); O211–Cu2–O131 90,1(2); O211–Cu2–O22 86,5(2); O131–Cu2–O12 85,67(19); O22–Cu2–O12 97,81(18); O211–Cu2–O91 101,01(19); O131–Cu2–O91 108,2(2); O22–Cu2–O91 74,40(17); O12–Cu2–O91 78,74(17); O231–Cu3–O311 88,2(2); O32–Cu3–O311 85,89(19); O231–Cu3–O22 85,50(19); O32–Cu3–O22 100,65(18); O231–Cu3–O91 100,73(19); O32–Cu3–O91 85,53(18); O311–Cu3–O91 93,41(19); O22–Cu3–O91 85,38(18). Torsionswinkel ($^\circ$): O111–C11–C12–O12 10,7(8); O12–C12–C13–O131 6,5(9); O211–C21–C22–O22 –8,4(8); O22–C22–C23–O231 –11,4(8); O311–C31–C32–O32 –1,8(8); O32–C32–C33–O331 –14,5(8). Faltungsparameter [66] des zentralen Cu-O-Sechsrings -Cu1–O12–Cu2–O22–Cu3–O32-: $Q = 0,762(3) \text{ \AA}$, $\theta = 5,6(2)^\circ$, $\phi = 275(3)^\circ$. Faltungsparameter der Chelatfünfringe: -Cu1–O12–C12–C11–O111- $Q_2 = 0,2586(48) \text{ \AA}$; $\phi_2 = 343,7(15)^\circ$; -Cu1–O32–C32–C33–O331- $Q_2 = 0,1382(63) \text{ \AA}$; $\phi_2 = 128(2)^\circ$; -Cu2–O12–C12–C13–O131- $Q_2 = 0,1133(54) \text{ \AA}$; $\phi_2 = 208(3)^\circ$; -Cu2–O22–C22–C21–O211- $Q_2 = 0,1099(57) \text{ \AA}$; $\phi_2 = 38(3)^\circ$; -Cu3–O22–C22–C23–O231- $Q_2 = 0,1602(54) \text{ \AA}$; $\phi_2 = 149(2)^\circ$; -Cu3–O32–C32–C31–O311- $Q_2 = 0,1783(45) \text{ \AA}$; $\phi_2 = 6(2)^\circ$.

Aqua-Liganden koordinieren von der anderen Seite an die beiden anderen Kupfer-Atome Cu1 (O94) und Cu2 (O93). Von derselben Seite wird durch die Sauerstoff-Atome im Cu-O-Sechsring des Komplex-Anions mit den Abständen von 352,8(3) (O12), 318,7(3) (O22) und 307,2(3) pm (O32), sowie durch die beiden an die Kupfer-Atome gebundenen Aqua-Liganden mit den Abständen von 311,9(4) (O93) und 366,7(4) pm (O94) das Cäsium-Atom Cs3 koordiniert. Die Koordinationszahl des Cäsium-Atoms Cs3 wird durch die weiteren Sauerstoff-Atome O231ⁱ, O232ⁱ, O311ⁱ von Carboxylatgruppen eines zweiten Komplex-Moleküls, einem Carboxylat-Sauerstoff-Atom O231ⁱⁱ und einem Sauerstoff-Atom O92ⁱ eines Aqua-Liganden eines dritten Komplex-Moleküls auf 10 vervollständigt.² Die Abstände betragen zwischen 314,7(4) und 376,5(4) pm. Das Cäsium-Atom Cs1 wird zehnfach von Sauerstoff-Atomen im Abstand von 306,0(3) bis 342,8(4) pm, das Cäsium-Atom Cs2 achtfach im Abstand von 304,6(3) bis 336,2(4) pm koordiniert. Die Qualität der Messdaten reicht nicht aus, um die Lage der Wasserstoff-Atome an Wasser zuzuordnen.

²Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, 1/2 - y, 1/2 + z$; ⁱⁱ $x, y, 1 + z$.

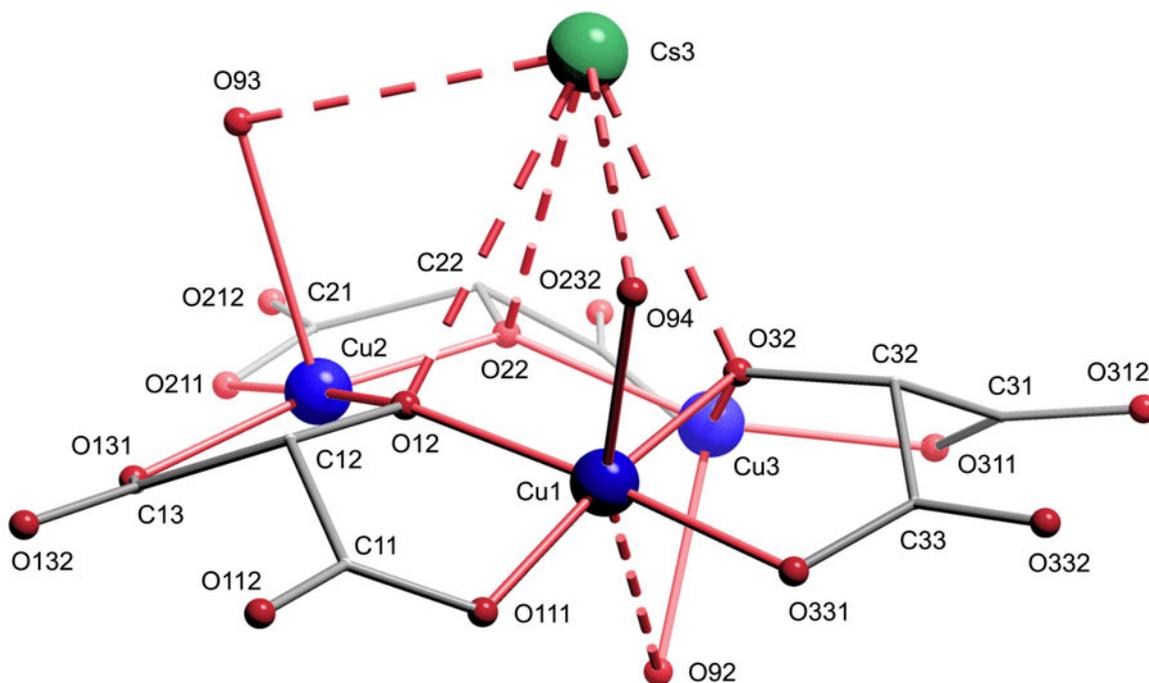


Abbildung 2.16: SCHAKAL-Darstellung von $\text{Cs}[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ in **8**. Kupfer: blau, Sauerstoff: rot, Cäsium: gelb, Kohlenstoff als Kreuzungspunkte der grauen Bindungsstäbe, Wasserstoff-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Cu1–O32 192,4(3); Cu1–O111 192,7(3); Cu1–O331 193,7(3); Cu1–O12 193,9(3); Cu2–O22 191,7(3); Cu2–O12 191,9(3); Cu2–O211 192,1(3); Cu2–O131 193,1(3); Cu2–O92 381,6(4); Cu3–O231 192,8(3); Cu3–O22 193,5(3); Cu3–O32 193,7(3); Cu3–O311 194,0(3); Cu1–O94 236,2(4); Cu1–O92 301,9(4); Cu2–O93 249,1(4); Cu3–O92 228,1(4); Cs3–O12 352,8(3); Cs3–O22 318,7(3); Cs3–O32 307,2(3); Cs3–O93 311,9(4); Cs3–O94 366,7(4); O32–Cu1–O331 85,61(13); O111–Cu1–O331 90,49(14); O32–Cu1–O12 99,55(13); O111–Cu1–O12 84,34(13); O32–Cu1–O94 91,77(14); O111–Cu1–O94 92,44(15); O331–Cu1–O94 86,60(14); O12–Cu1–O94 93,43(14); O22–Cu2–O12 96,39(13); O22–Cu2–O211 85,35(14); O12–Cu2–O131 85,84(14); O211–Cu2–O131 92,20(14); O22–Cu2–O93 94,38(14); O12–Cu2–O93 89,67(14); O211–Cu2–O93 91,80(15); O131–Cu2–O93 94,07(16); O231–Cu3–O22 84,77(13); O22–Cu3–O32 95,57(13); O231–Cu3–O311 91,35(14); O32–Cu3–O311 84,96(13); O231–Cu3–O92 100,63(15); O22–Cu3–O92 102,81(14); O32–Cu3–O92 89,74(14); O311–Cu3–O92 95,64(15). Torsionswinkel ($^\circ$): O111–C11–C12–O12 2,8(6); O12–C12–C13–O131 $-3,5(6)$; O211–C21–C22–O22 5,4(6); O22–C22–C23–O231 2,5(6); O311–C31–C32–O32 $-7,6(6)$; O32–C32–C33–O331 $-0,5(6)$. Faltungswinkel [66] des zentralen Cu–O–Sechsrings $-\text{Cu1}-\text{O12}-\text{Cu2}-\text{O22}-\text{Cu3}-\text{O32}-$: $Q = 0,739(2) \text{ \AA}$, $\theta = 157,5(2)^\circ$, $\phi = 100,2(5)^\circ$. Faltungswinkel der Chelatfünfringe: $-\text{Cu1}-\text{O12}-\text{C12}-\text{C11}-\text{O111}-$ $Q_2 = 0,2423(30) \text{ \AA}$; $\phi_2 = 187,1(10)^\circ$; $-\text{Cu1}-\text{O32}-\text{C32}-\text{C33}-\text{O331}-$ $Q_2 = 0,1676(30) \text{ \AA}$; $\phi_2 = 3,4(15)^\circ$; $-\text{Cu2}-\text{O12}-\text{C12}-\text{C13}-\text{O131}-$ $Q_2 = 0,1401(32) \text{ \AA}$; $\phi_2 = 12,5(18)^\circ$; $-\text{Cu2}-\text{O22}-\text{C22}-\text{C21}-\text{O211}-$ $Q_2 = 0,1477(33) \text{ \AA}$; $\phi_2 = 198,0(17)^\circ$; $-\text{Cu3}-\text{O22}-\text{C22}-\text{C23}-\text{O231}-$ $Q_2 = 0,2272(30) \text{ \AA}$; $\phi_2 = 357,3(11)^\circ$.

2.1.2 Koordination von Kupfer(II) an deprotonierte Xylarsäure

Die Xylarsäure (Abb. 2.1) leitet sich von der Pentose Xylose ab, indem die Aldehydfunktion und die primäre Hydroxygruppe zur Säure oxidiert sind. Die Xylarsäure ist wie der verwandte Zuckeralkohol Xylit eine *meso*-Verbindung.

Darstellung des Liganden

Zur Darstellung von Xylarsäure wird Xylose mit halbkonzentrierter Salpetersäure bei 60–80 °C oxidiert. Bei diesen drastischen Bedingungen entsteht neben der Xylarsäure eine Reihe anderer Abbauprodukte von Xylose. Aus dem sirupartigen Produktgemisch lässt sich Xylarsäure nicht durch Kristallisation abtrennen. Das Zink(II)-salz der Xylarsäure kristallisiert als Trihydrat nach Zugabe von Zink(II)-acetat jedoch sehr gut aus dem Oxidationsrückstand aus. Die Xylarsäure ist zweifach an den Carboxylgruppen

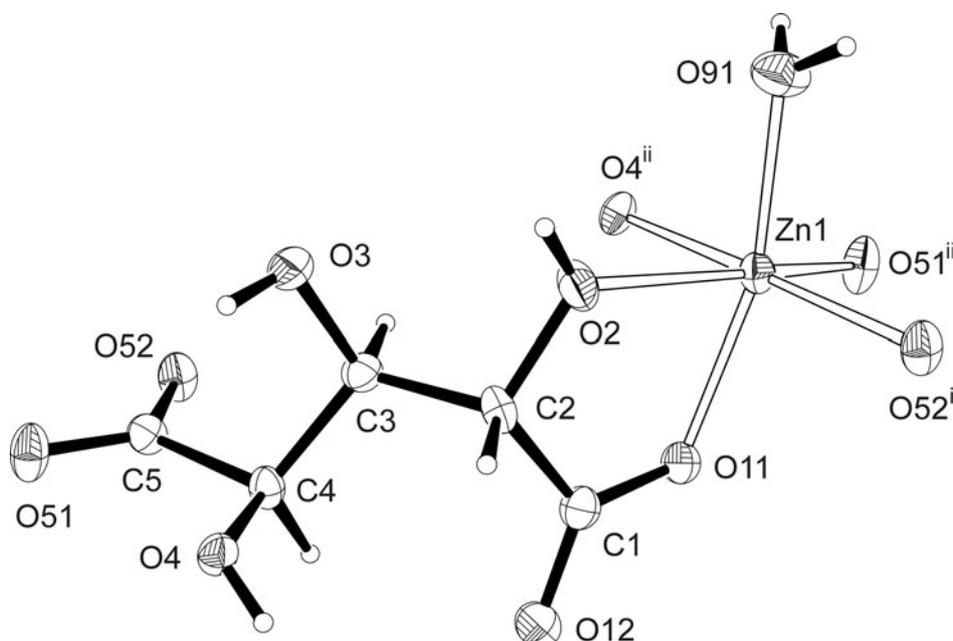


Abbildung 2.17: ORTEP-Darstellung von $\text{Zn}(\text{Xyl}_{1,5}\text{A}_{2,5}\text{H}_{-2}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Von Zn1 zu O52ⁱ 201,97(15), O91 203,89(16), O51ⁱⁱ 205,85(15), O11 210,43(15), O2 211,29(16), O4ⁱⁱ 218,29(15), C1–O12 125,2(3), C1–O11 126,2(3), C1–C2 153,8(3), C2–O2 141,9(3), C2–C3 154,0(3), C3–O3 143,5(2), C3–C4 151,8(3), C4–O4 143,2(2), C4–C5 152,8(3), C5–O51 124,6(3), C5–O52 126,1(3), O91–Zn1–O11 163,91(7), O52ⁱ–Zn1–O51ⁱⁱ 93,23(6), O52ⁱ–Zn1–O2 107,05(6), O11–Zn1–O2 75,86(6), O2–Zn1–O4ⁱⁱ 83,13(6). Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 + x, y, z$; ⁱⁱ $1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$.

deprotoniert. Zink ist verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff-Atomen koordiniert, wobei je zwei Xylarate mit einer α -Hydroxy-Carboxylat-Einheit chelatisierend koordinieren. Ein Sauerstoff-Atom einer Carboxylatgruppe eines dritten Xylarats und ein Sauerstoff-Atom eines Wasser-Moleküls vervollständigen die Koordinationssphäre am Zink (Abb. 2.17). Ein System aus Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft die Moleküle im Kristall untereinander weiter. Eine Liste der Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.6 zu finden.

Tabelle 2.6: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Zn}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,5\text{H}_{-2}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Bei der Strukturverfeinerung wurden die Abstände für an Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome zum Träger-Atom auf 83(2) pm und zwischen zwei Wasserstoff-Atomen am selben Sauerstoff-Atom auf 131(2) pm fixiert.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O2	H22	O3	274,9(2)	81(3)	249(3)	100(2)
O2	H22	O9 ⁱ	270,7(2)	81(3)	192(3)	165(3)
O3	H32	O4	282,5(2)	84(2)	240(4)	113(3)
O3	H32	O11 ⁱⁱ	296,1(2)	84(2)	214(2)	166(4)
O4	H42	O9 ⁱⁱⁱ	265,9(2)	79(3)	187(3)	173(3)
O91	H911	O12 ^{iv}	279,6(2)	81(2)	199(2)	175(3)
O91	H912	O93	275,9(2)	84(3)	192(3)	176(3)
O92	H921	O11	276,1(2)	81(3)	195(3)	171(3)
O92	H922	O12 ^v	271,9(2)	82(3)	195(3)	155(4)
O93	H931	O3 ^{vi}	279,4(2)	84(3)	198(3)	164(3)
O93	H932	O92 ^{vii}	274,2(2)	85(3)	191(3)	167(3)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-1/2+x, 1/2-y, -z$; ⁱⁱ $1-x, 1/2+y, 1/2-z$; ⁱⁱⁱ $-1/2+x, 1/2-y, 1-z$; ^{iv} $3/2-x, -y, -1/2+z$; ^v $1/2+x, 1/2-y, 1-z$; ^{vi} $1+x, y, z$; ^{vii} $5/2-x, -y, -1/2+z$.

Um freie Xylarsäure zu erhalten, wird Zinkxylarat mit einem Überschuss stark saurem Kationenaustauscher behandelt. Das Austauscherharz wird abgesaugt, und nach dem Abdampfen wird reine Xylarsäure als farbloses Pulver gewonnen, die zur Reinigung aus wenig Wasser bei etwa 4 °C umkristallisiert werden kann.

Koordination von Kupfer an deprotonierte Xylarsäure

Das Xylarato-cuprat $\text{K}_9[\text{Cu}_{13}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,4,5\text{H}_{-4})_5(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-5})_3] \cdot 90\text{H}_2\text{O}$ (**9**) lässt sich aus wässrigen Lösungen von Kupfer(II)-nitrat, Xylarsäure und Kaliumhydroxid mit einem pH-Wert von etwa 6 isolieren. **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur des Komplex-Anions in **9** ist in Abbildung 2.18 dargestellt.

Acht Xylarato-Liganden koordinieren 13 Kupfer-Atome zu einem Kupfer-Oxo-Cluster. Die Xylarsäure liegt trotz des niedrigen pH-Werts bereits vier- bis fünffach deprotoniert vor. Die Liganden lassen sich nach Deprotonierungsgrad und Art der Koordination an die Kupfer-Atome unterscheiden (Abbildung 2.19). Fünf Xylarsäure-Moleküle (Xylarate $n = 1, 2, 4, 5$ und 8) liegen vierfach deprotoniert vor und bilden mit je einer Carboxylat- und der α -ständigen Alkoholatgruppe ($\text{On}2, \text{On}4$) zwei Chelatfünfringe zu Kupfer-Atomen aus, die beiden α -Alkoxygruppen ($\text{On}2, \text{On}4$) koordinieren noch ein weiteres Kupfer-Atom unter Ausbildung eines Chelatsechsrings. Die mittlere Hydroxygruppe ($\text{On}3$) ist nicht deprotoniert und koordiniert nicht an Kupfer-Atome. In den Xylaraten 4 und 5 sind die zweiten Sauerstoff-Atome ($\text{On}12$) der Carboxylat-Funktionen 1 Ligand-Atome für die apikalen Positionen der Kupfer-Atome Cu5 und Cu1 zweier benachbarter Trisdekacuprat(II)-Einheiten. Die Carboxylatgruppen koordinieren somit endständig, die beiden Alkoxy-Funktionen μ_2 -verbrückend an Kupfer-

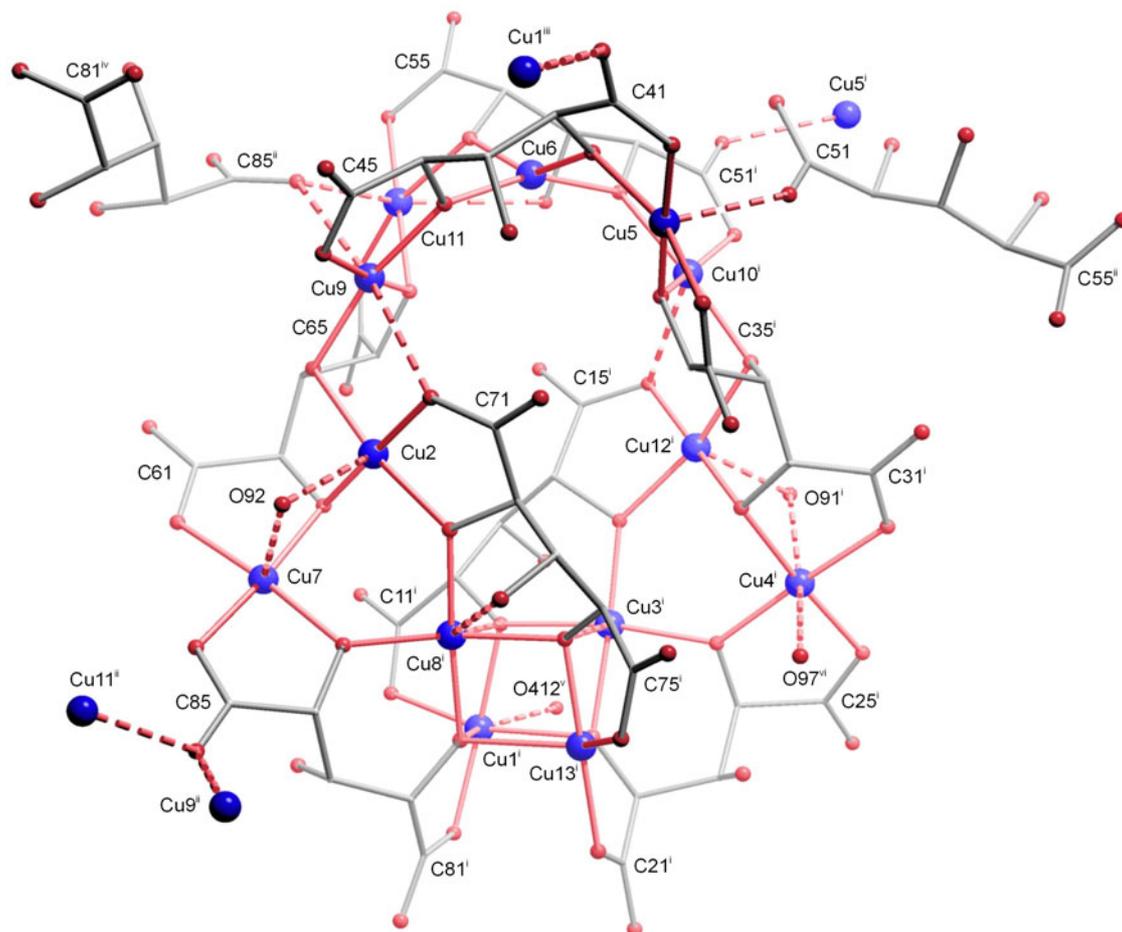


Abbildung 2.18: SCHAKAL-Darstellung von $[\text{Cu}_{13}(\text{Xyl}_{11,5\text{A}_21,2,4,5\text{H}-4})_5(\text{Xyl}_{11,5\text{A}_2\text{H}-5})_3]^{9-}$ in **9**. Kupfer: blau, Sauerstoff: rot, Kohlenstoff als Kreuzungspunkte der grauen Bindungsstäbe, Wasserstoff-Atome sind nicht abgebildet. Kupfer-Sauerstoff-Abstände größer 230 pm sind durch gestrichelte Bindungsstäbe gekennzeichnet. Die Kontakte zu den nächsten Komplexeinheiten sollen durch die Darstellung eines Kupfer-Atoms (Cu^{i} , Cu^{v} , Cu^{ii} und Cu^{iii}) oder des Xylarato-Liganden der nächsten Formeleinheit (C^{v} – C^{ii} und C^{iv} – C^{ii}) ohne weitere Umgebung verdeutlicht werden. Die Bezeichnung der Atome in den Liganden ergibt sich wie folgt: Die erste Ziffer nach dem Elementsymbol bezeichnet die Nummer des Xylarat-Moleküls, die zweite Ziffer die Position im Liganden. Sauerstoff-Atome tragen die gleiche Bezeichnung wie die angebotenen Kohlenstoff-Atome. Dem Sauerstoff-Atom der Carboxylatgruppe mit einem kurzen Kontakt zu Kupfer wird eine 1 nachgestellt; dem anderen Sauerstoff-Atom eine 2. Symmetrieschlüssel: i $2 - x, 1 - y, 1 - z$; ii $5/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$; iii $1 - x, 1 - y, 1 - z$; iv $1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$; v $1 + x, y, z$; vi $1/2 + x, 3/2, 1/2 + z$.

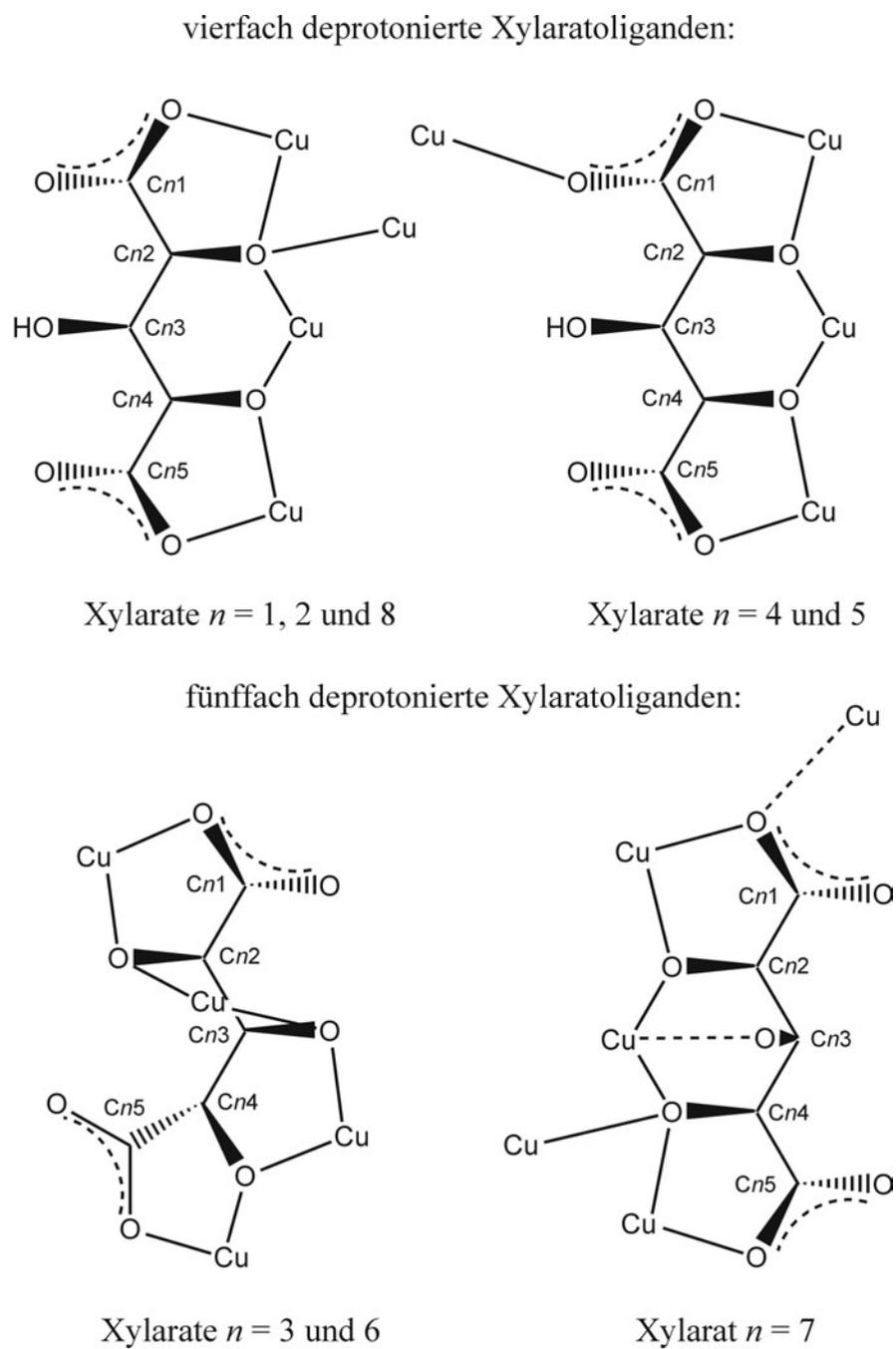


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der unterschiedlich koordinierenden Xylarato-Liganden in 9.

Atome. In den Xylaraten 1, 2 und 8 koordiniert die Alkoxo-Funktion O_{n2} neben den beiden Kupfer-Atomen im Chelatfünf- und Chelatsechring noch ein weiteres Kupfer-Atom und wirkt somit als dreifach verbrückender Ligand. Das zweite Carboxylatsauerstoff-Atom O_{852} des Xylarato-Liganden 8 koordiniert in apikaler Position an zwei Kupfer-Atome (Cu_9 , Cu_{11}) eines benachbarten Komplex-Anions. Drei Xylarsäure-Moleküle liegen vollständig deprotoniert vor. Die Xylarate 3 und 6 bilden unter Beteiligung aller deprotonierter Funktionen vier über die Alkoxo-Funktionen der Liganden verbrückte Chelatfünfringe mit Kupfer-Atomen aus. Der Xylarato-Ligand 7 ähnelt in seiner Koordination sehr den vierfach deprotonierten Xylaraten 1, 2 und 8, wobei hier die α -Alkoxogruppe O_{74} μ_3 -verbrückend fungiert. Das Sauerstoff-Atom der Carboxylatgruppe O_{711} , das am Chelating mit dem Kupfer-Atom Cu_2 beteiligt ist, weist einen Kontakt zu einem weiteren Kupfer-Atom Cu_9 mit einem Abstand von 281,8(9) pm auf. Im Gegensatz zu den Xylaraten 1, 2 und 8 ist im Xylarat 7 die Hydroxygruppe O_{73} deprotoniert und zeigt einen Kontakt im Abstand von 282,5(10) pm zum von beiden α -Alkoxogruppen koordinierten Kupfer-Atom. Die analogen Abstände in den Xylaraten 1, 2 und 8 betragen 325,3(9), 382,6(11) und 392,9(9) pm.

Die Koordination der Kupfer-Atome bewegt sich zwischen Vierfach- und stark Jahn-Teller-verzerrter Sechsfachkoordination. Die Koordinationspolyeder um die Kupfer-Atome sind teilweise stark verzerrt, um die einzelnen Polyeder über μ_2 - und μ_3 -Alkoxobrücken zu einem Cu-O-Cluster zu verknüpfen. Der Mittelwert der kurzen Kupfer-Sauerstoff-Abstände (< 200 pm) beträgt 193,6(17) pm, wobei diese Sauerstoff-Atome meist die Basisfläche einer mehr oder weniger verzerrten quadratischen Pyramide ausbilden. Die Abstände von Kupfer zu den apikal-koordinierenden Sauerstoff-Atomen in den quadratischen Pyramiden variieren zwischen 217,6(8) und 264,3(8) pm. Die Abweichungen der Koordinationsgeometrien um fünffach-koordinierte Kupfer-Atome von der idealen quadratischen Pyramide sind in Tabelle 2.7 aufgeführt. Das einzige rein vierfach koordinierte Kupfer-Atom ist Cu_6 , das allerdings nicht quadratisch-planar koordiniert vorliegt, sondern ähnlich dem SF_4 eine wippenartige CuO_4 -Form mit *trans*-Winkeln von 148,2(4) und 154,1(4)° annimmt. Eine ungewöhnliche 4+2-Koordination tritt am Kupfer-Atom Cu_{10} auf. Annähernd quadratisch-planar, leicht zur Wippe verzerrt (*trans*-Winkel: 172,7(4) und 164,8(4)°) wird das Zentralatom durch vier Sauerstoff-Atome in Abständen um 193 pm koordiniert. Auf einer Seite der CuO_4 -Ebene bestehen zwei weitere Kontakte von Cu_{10} zu Sauerstoff-Atomen in Abständen von 291,2(12) und 295,7(16) pm, die zueinander einen Winkel von 64,1(3)° aufweisen. Eine ebenfalls stark verzerrte Koordinationsgeometrie weist Cu_8 auf. Es wird annähernd quadratisch-planar von drei Sauerstoff-Atomen mit kurzem (um 193 pm) und einem Sauerstoff-Atom mit etwas größerem Abstand von 201,5(8) pm koordiniert. Das μ_3 -Alkoxo-Sauerstoff-Atom O_{12} koordiniert im Abstand von 264,3(8) pm und ist aus der idealen Lage (90° zu den vier basalen Sauerstoff-Atomen) um etwa 18° in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen den Sauerstoff-Atomen O_{72} und O_{74} ausgelenkt. Auf der anderen Seite der CuO_4 -Ebene besteht ein Kontakt zum Sauerstoff-Atom O_{73} im Abstand von 282,5(10) pm. Das Kupfer-Atom wird hier facial von den Alkoxo-Funktionen O_{72} , O_{73} und O_{74} des fünffach deprotonierten Xylarato-Liganden 7 koordiniert.

Der Kupfer-Sauerstoff-Cluster ist in Abbildung 2.20 dargestellt. Betrachtet man den Cu-O-Cluster, so herrschen zwei Strukturmerkmale vor: Vier- und Sechsringe aus abwechselnd Kupfer- und Sauerstoff-Atomen. Sind an den Cu-O-Vierringen statt

Tabelle 2.7: Analyse der Fünffachkoordination der Kupfer-Atome in **9**. Die Beschreibung durch den τ -Deskriptor¹ [67] eignet sich für die hier beschriebenen stark verzerrten Fünffachkoordinationen besser als die prozentuale Angabe des Verlaufs auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate (TBP \rightarrow QP), da die Abweichungen von der C_{2v} -Symmetrie unterschiedlich und teilweise erheblich sind, so dass die Werte eine rein qualitative Aussagekraft besitzen.

Zentral-atom	basale Sauerstoff-Atome ($\bar{d}_{\text{Cu-O}} = 193,6(17)$ pm)	apikales O ($d_{\text{Cu-O}}$ /pm)	τ	TBP \rightarrow QP /%
Cu1	O12, O811, O111, O22 ^a	O82 (212,2(9))	0,23	60,3
Cu2	O711, O72 ⁱ , O62, O63	O92 (239,3(8))	0,10	91,5
Cu3	O14, O12, O24, O22 ^b	O74 (250,3(9))	0,07	90,9
Cu4 ^c	O24, O311, O32, O251	O91 (252,4(12))	0,02	90,9
Cu5	O34 ⁱ , O351, O411, O42	O512 (234,9(8))	0,31	64,8
Cu7	O84, O851, O62, O611	O92 (254,5(9))	0,04	87,6
Cu9	O44, O451, O63, O64	O852 ⁱⁱ (247,8(9))	0,12	73,4
Cu11 ^d	O551, O64, O651, O54	O852 ⁱⁱ (248,0(8))	0,30	70,6
Cu12	O151, O32, O14, O33	O91 (237,8(12))	0,18	83,6
Cu13 ^e	O751, O74, O211, O22	O82 (217,6(8))	0,38	55,8

¹ Grenzwerte: 0,00 für eine quadratische (oder rechtwinklige) Pyramide, 1,00 für eine trigonale Bipyramide.

^a $d_{\text{Cu1-O22}} = 208,7(8)$ pm; ^b $d_{\text{Cu3-O22}} = 203,6(9)$ pm; ^c Cu4 ist eigentlich oktaedrisch, Jahn-Teller-verzerrt koordiniert, der sechste Ligand ist O97ⁱⁱⁱ im Abstand von 263,9(12) pm; ^d Cu11 besitzt im Abstand von 294,7(8) pm noch einen Kontakt zum Sauerstoff-Atom O53 (O852ⁱⁱ-Cu11-O53 = 161,4(3)^o); ^e Cu11 besitzt im Abstand von 306,1(12) pm noch einen Kontakt zum Sauerstoff-Atom O23 (O82-Cu13-O23 = 151,8^o).

Symmetrieschlüssel: ⁱ $2-x, 1-y, 1-z$; ⁱⁱ $5/2-x, -1/2+y, 3/2-z$; ⁱⁱⁱ $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$.

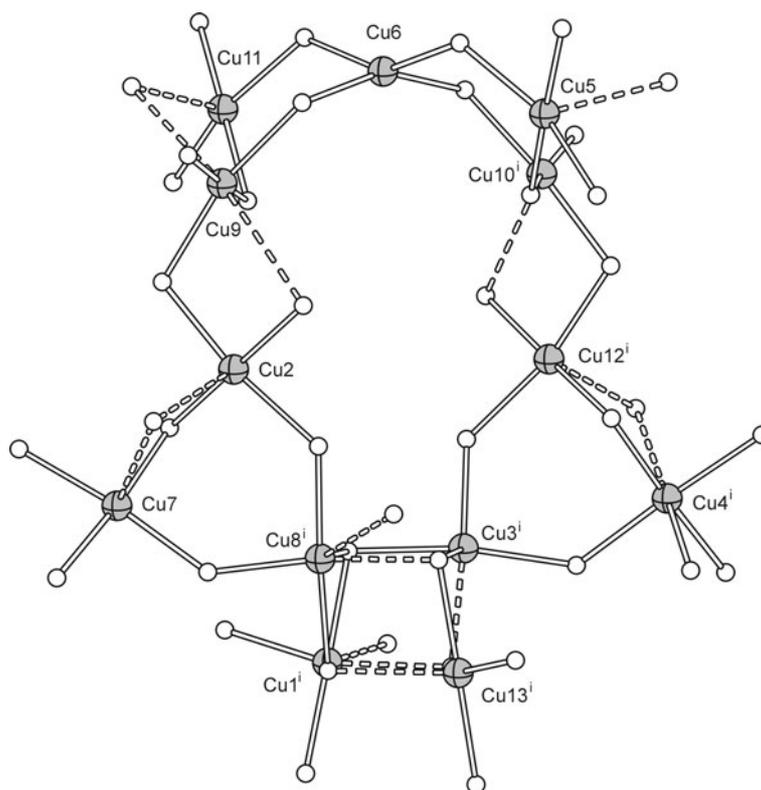


Abbildung 2.20: Darstellung des 13-kernigen Kupfer-Sauerstoff-Clusters in **9**. Die gebrochenen Bindungsstäbe zeigen Cu–O-Abstände von mehr als 200 pm an. Symmetrieschlüssel: $^i 2 - x, 1 - y, 1 - z$.

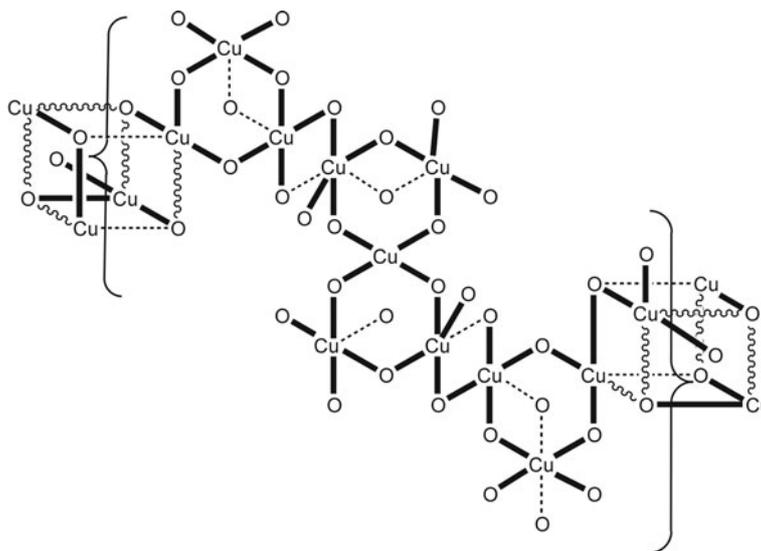


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung der Kupfer-Verknüpfung im Cu-O-Cluster in **9** als Abwicklung. Abstände < 200 pm sind fett gedruckt und liegen annähernd in einer Ebene, Abstände zwischen 200 und 220 pm sind gewellt, Abstände > 230 pm gestrichelt dargestellt.

μ_2 -Sauerstoff-Atomen μ_3 -verbrückende Ligand-Atome beteiligt, lässt sich ein Cu-O-Würfel aufbauen (Cu1, 3, 8 und 13). In Abbildung 2.21 ist der Cu-O-Cluster schematisch als Abwicklung dargestellt, um die einzelnen Strukturmuster leichter zu erkennen. Zwei Cu-O-Sechsringe können entweder direkt (spirocyclisch) über ein Kupfer-Atom (Cu6) verknüpft oder durch einen Cu-O-Vierring voneinander getrennt werden. Es ist möglich, dass innerhalb eines Sechsrings durch einen zusätzlichen Sauerstoffliganden Cu-O-Vierringe gebildet werden.

Die Qualität der Daten reicht nicht aus, um sämtliche Wasserstoff-Atomlagen zuzuordnen.

2.1.3 Koordination von Kupfer(II) an deprotonierte Galactarsäure

Die Galactarsäure (Schleimsäure, Gal1,6A₂, Abb. 2.1) leitet sich von der Aldohehexose Galactose ab, indem die Aldehyd-Funktion und die primäre Alkohol-Funktion zur Säure oxidiert sind. Die Galactarsäure ist wie die reduzierte Form der Galactose, der Zuckeralkohol Galactit („Dulcit“), eine *meso*-Verbindung. Wie Dulcit besitzt Galactarsäure eine Erythrit-Teilstruktur von C2 bis C5.

Die Kristallstruktur von Na₄[Cu(Gal1,6A₂H₋₆)] · 12 H₂O (**10**)

Aus einer stark alkalischen Lösung von Kupfer(II)-nitrat und Galactarsäure in Natronlauge lässt sich durch Zugabe von Ethanol das Koordinationspolymer Natrium-*catenagalactar*-1,2,3,4,5,6-ato-*O*^{2,3},*O*^{4,5}-cuprat(II)-Dodekahydrat (**10**) kristallisieren.

Der Komplex kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*1̄ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Der Galactarato-Ligand liegt vollständig deprotoniert vor und koordiniert durch seine Alkoholat-Funktionen als Bis-diolat unter Ausbildung von Chelatfünfringen an zwei Kupfer(II)-Atome. Die quadratisch-planare Koordinationsumgebung der Kupfer-Atome wird jeweils durch eine Diolat-Funktion eines benachbarten Liganden vervollständigt, so dass sich Cupratstränge entlang [100] ausbilden (Abbildung 2.22). Die Carboxylat-Funktionen sind nicht an der Koordination des Kupfers beteiligt, sondern binden an Natrium-Ionen. Abbildung 2.22 zeigt, dass die Hälfte der Natrium-Ionen (Na1) hauptsächlich an Galactarat gebunden vorliegt. Drei Carboxylat-Sauerstoff-Atome (O11, O12ⁱⁱ, O12ⁱⁱⁱ), zwei Alkoholat-Sauerstoff-Atome (O2 und O3^{iv}) und lediglich ein Wasser-Molekül, das zu Na2 verbrückt, ergeben für die Natrium-Atome Na1 eine unregelmäßige 5 + 1-Koordination³. Die zweite Hälfte der Natrium-Ionen (Na2) bindet ausschließlich an Wasser. Abbildung 2.23 zeigt zweikernige Dekaaqua-dinatrium-Ionen, die zusammen mit dem nicht koordinierenden Wasser-Molekül O93 eine zweite Schicht in der blockartigen Struktur von **10** bilden. Na2 ist oktaedrisch von den Wasser-Sauerstoff-Atomen O91, O92, O94, O95, O96 und O96^v koordiniert und ist über O96 und O96^v kantenverknüpft zum nächsten Natrium-Atom Na2^v.⁴

Die an Kupfer koordinierenden Alkoxo-Sauerstoff-Atome sind Akzeptoren einer (O3) bzw. zweier (O2) Wasserstoffbrückenbindungen, wobei O2 noch einen kurzen (242,0(2) pm) und O3 einen langen (323,6(2) pm) Kontakt zu einem Natrium-Ion aufweisen. Trotz des sehr großen Abstands Na1-O3^{iv} ist der Einfluss von O3^{iv} auf das Koordinationspolyeder um Na1 signifikant. Für zwölf Wasserstoffbrückenbindungs-Donoren

³Symmetrieschlüssel: ⁱⁱ 1 + *x*, *y*, *z*; ⁱⁱⁱ -*x*, 1 - *y*, 1 - *z*; ^{iv} -*x*, -*y*, 1 - *z*.

⁴Symmetrieschlüssel: ^v -*x*, 1 - *y*, -*z*.

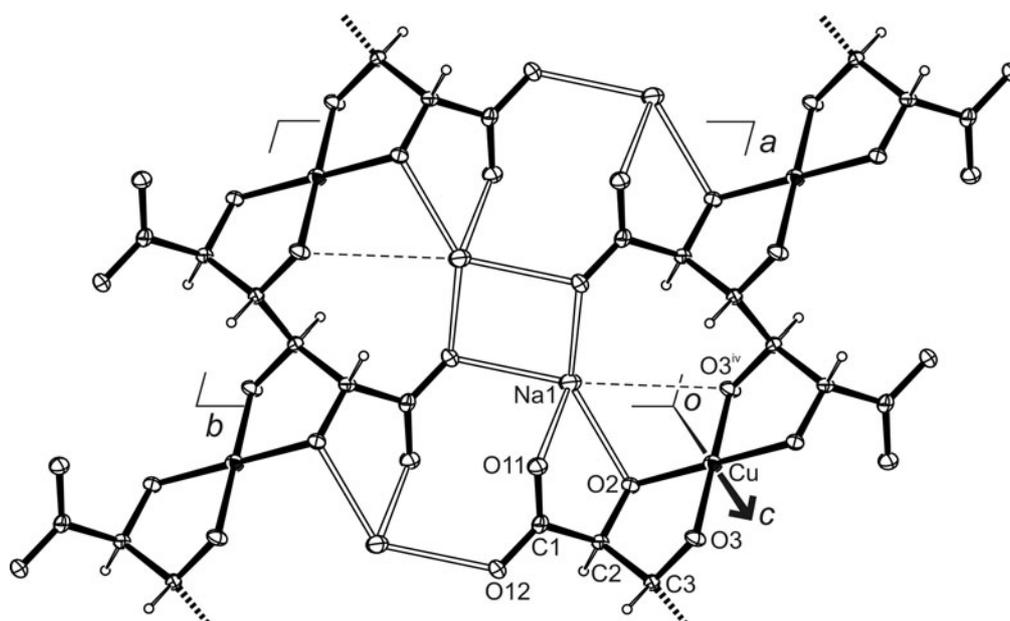


Abbildung 2.22: Polymere Galactarato-cuprat-Stränge in der Kristallstruktur von **10** (50%-Ellipsoide). Projektion des Baublocks mit $\frac{1}{4} < z < \frac{3}{4}$ auf die (001)-Ebene. Die Cuprat-Stränge verlaufen entlang [100]. Atom-Abstände in pm und Winkel in $^{\circ}$: Cu–O2 194,1(2); Cu–O3 189,9(2); C1–O11 126,2(3); C1–O12 126,6(3); C1–C2 152,6(4); C2–O2 141,1(3); C2–C3 155,5(4); C3–O3 140,6(3), C3–C3ⁱ 154,0(5); Na1–O12ⁱⁱ 238,3(2); Na1–O11 241,6(2); Na1–O2 242,0(2); Na1–O12ⁱⁱⁱ 244,9(2); Na1–O91 246,1(2); Na1–O3^{iv} 323,6(2); O3–Cu–O2 87,27(8); O3–Cu–O2^{iv} 92,73(8); Torsionswinkel ($^{\circ}$): O11–C1–C2–O2 $-23,7(3)$; O2–C2–C3–O3 $37,1(3)$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-1 - x, -y, 1 - z$; ⁱⁱ $1 + x, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x, 1 - y, 1 - z$; ^{iv} $-x, -y, 1 - z$.

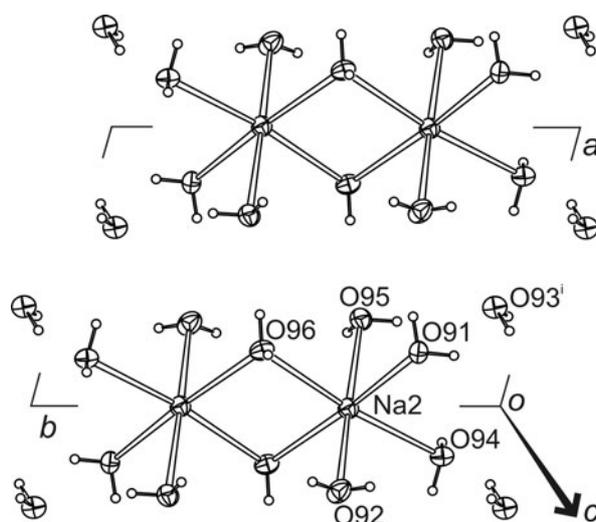


Abbildung 2.23: Dinukleare Dekaaqua-dinatrium-Ionen in der Kristallstruktur von **10** (50%-Ellipsoide). Projektion des Baublocks mit $-\frac{1}{4} < z < \frac{1}{4}$ auf die (100)-Ebene. Abstände in pm von Na2 zu: O96 235,8(2); O95 237,2(3); O96ⁱ 237,7(2); O94 242,0(2); O92 242,7(3); O91 244,7(2). Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, 1 - y, -z$.

Tabelle 2.8: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in **10**. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Wegen der Verfeinerung mit *restraints* ist bei D–H, H \cdots A und D–H \cdots A keine Standardabweichung angegeben.

D	H	A	D \cdots A	D–H	H \cdots A	D–H \cdots A
O91	H911	O94 ⁱ	290,7(3)	74	217	176
O91	H912	O92 ⁱⁱ	289,2(4)	74	217	166
O92	H921	O11 ⁱⁱⁱ	273,5(3)	74	200	175
O92	H922	O2	309,3(3)	73	237	169
O93	H931	O94 ^{iv}	288,1(3)	74	220	154
O93	H932	O2 ^{iv}	259,3(3)	74	186	172
O94	H941	O93	276,4(4)	74	203	175
O94	H942	O3 ^v	262,1(3)	74	189	170
O95	H951	O11 ^v	282,9(3)	73	212	163
O95	H952	O93 ⁱⁱ	272,2(3)	73	201	165
O96	H961	O95 ^{vi}	278,5(4)	74	206	166
O96	H962	O12 ⁱⁱⁱ	284,0(3)	74	210	176

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

der sechs Wasser-Moleküle stehen unter Berücksichtigung der Kontakte zu Kupfer- oder Natrium-Atomen zehn Akzeptorstellen an Sauerstoff-Atomen zur Verfügung. Daher ist das Sauerstoff-Atom O94 eines Wasser-Moleküls Akzeptor zweier Wasserstoffbrückenbindungen, obwohl es einen Kontakt zu Natrium aufweist. Ebenso verhält es sich bei dem Alkoxo-Sauerstoff-Atom O2, das neben der Bindung zu einem Kohlenstoff-Atom je einen Kontakt zu Na1 und Cu hat. An die vier Kanten des homodromen Rings \cdots O94–H \cdots O93–H \cdots O94^{iv}–H \cdots O93^{iv}–H \cdots , in dessen Mitte ein Inversionszentrum liegt, sind je zwei gleichartige Ringe mit Wasserstoffbrückenbindungen angeknüpft. Zum einen findet sich ein antidromer Ring unter Beteiligung des Doppel-Akzeptor-Atoms O2, zum anderen ein Ring, bei dem der Ringschluss unter Beteiligung der Kohlenstoff-Kette C1–C3 zustande kommt. Eine schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems von **10** ist in Abbildung 2.24 dargestellt. Eine Liste sämtlicher Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.8 zu finden.

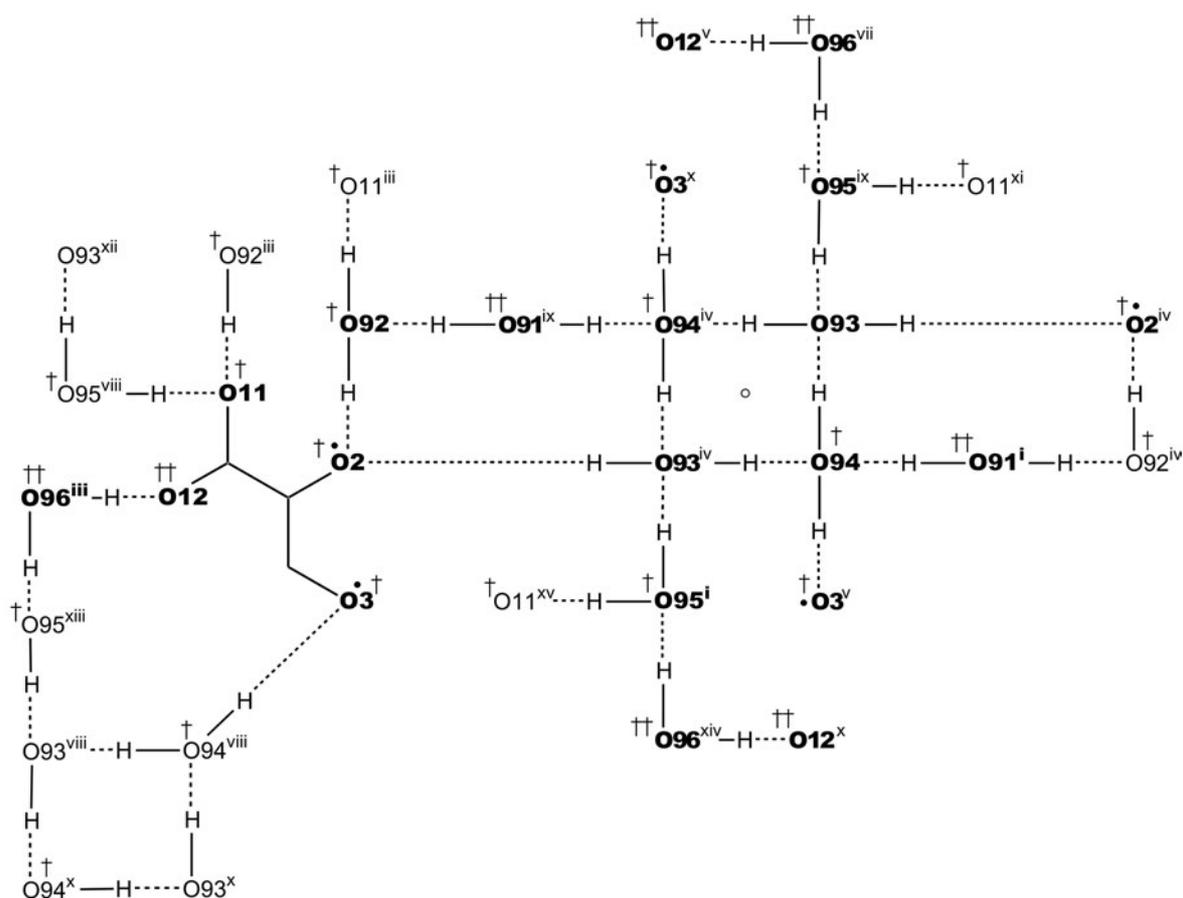


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungs-Umgebung der asymmetrischen Einheit in **10**. Alle fettgedruckten Atomsymbole sind mit vollständiger Umgebung dargestellt. Punkte (●) symbolisieren einen Kontakt zu Kupfer, Kreuze (†) zu Natrium. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, -z$; ⁱⁱ $1+x, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x, 1-y, 1-z$; ^{iv} $-1-x, -y, -z$; ^v $x, y, -1+z$; ^{vi} $1-x, 1-y, -z$; ^{vii} $-x, 1-y, -z$; ^{viii} $x, y, 1+z$; ^{ix} $-1+x, y, z$; ^x $-1-x, -y, 1-z$; ^{xi} $-1+x, y, -1+z$; ^{xii} $1+x, y, 1+z$; ^{xiii} $-1+x, y, 1+z$; ^{xiv} $-1+x, -1+y, z$; ^{xv} $-x, -y, 1-z$.

Die Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Gal}1,6\text{A}_21,6\text{H}_{-2})$ (**11**)

Wird anstelle von Natriumhydroxid Ammoniak verwendet, kristallisiert aus der stark alkalischen Lösung von Schleimsäure, Kupfer(II)-hydroxid und konzentriertem Ammoniak kein zu **10** analoges Galactarato-cuprat(II) sondern der Tetrammin-diaqua-kupfer(II)-Komplex **11** als Galactarat-Salz. Erstaunlicherweise existiert bislang keine Kristallstrukturbestimmung eines Tetrammin-diaqua-kupfer(II)-salzes. **11** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Kupfer wird in Form eines Jahn-Teller-verzerrten Oktaeders koordiniert, wobei die vier Ammin-Liganden in der Ebene kurze Cu–N-Abstände besitzen (202,9(2) pm) und die beiden Aqua-Liganden die axialen Positionen mit langen Cu–O-Abständen von 251,0(2) pm besetzen (Abb. 2.25).

Jedes Komplex-Kation ist über Wasserstoffbrückenbindungen an acht benachbarte Galactarat-Ionen gebunden (Abb. 2.26). Die Aqua-Liganden sind Akzeptoren einer Wasserstoffbrückenbindung vom Hydroxygruppen-Wasserstoff-Atom an O3 des Galactarats. Ansonsten fungieren die Ammin- und Aqua-Liganden ausschließlich als Wasserstoffbrückenbindungs-Donoren. Eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung wird zwischen dem Wasserstoff-Atom an O2 und dem Hydroxygruppen-Sauerstoff-Atom O3 ausgebildet. Eine Liste der Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.9 zu finden.

Tabelle 2.9: Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) der Wasserstoffbrückenbindungen in **11**. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden frei verfeinert.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
N1	H1A	O2 ^{iv}	303,7(2)	91(3)	215(3)	165(3)
N1	H1B					
N1	H1C	O11 ^{viii}	301,6(2)	87(3)	217(3)	164(3)
N2	H2A	O3 ⁱⁱ	317,8(2)	79(3)	254(3)	138(3)
N2	H2B	O11 ⁱ	312,9(2)	82(3)	235(3)	157(3)
N2	H2C	O12 ^v	313,2(2)	85(3)	230(3)	168(3)
O2	H22	O3	281,3(2)	70(3)	253(3)	107(3)
O2	H22	O11 ^x	274,0(2)	70(3)	209(3)	153(3)
O3	H32	O91 ^{xi}	269,3(2)	75(3)	196(3)	162(3)
O91	H911	O12 ^{viii}	274,8(2)	72(3)	203(3)	176(3)
O91	H912	O12 ^v	273,8(2)	76(4)	200(4)	163(4)

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

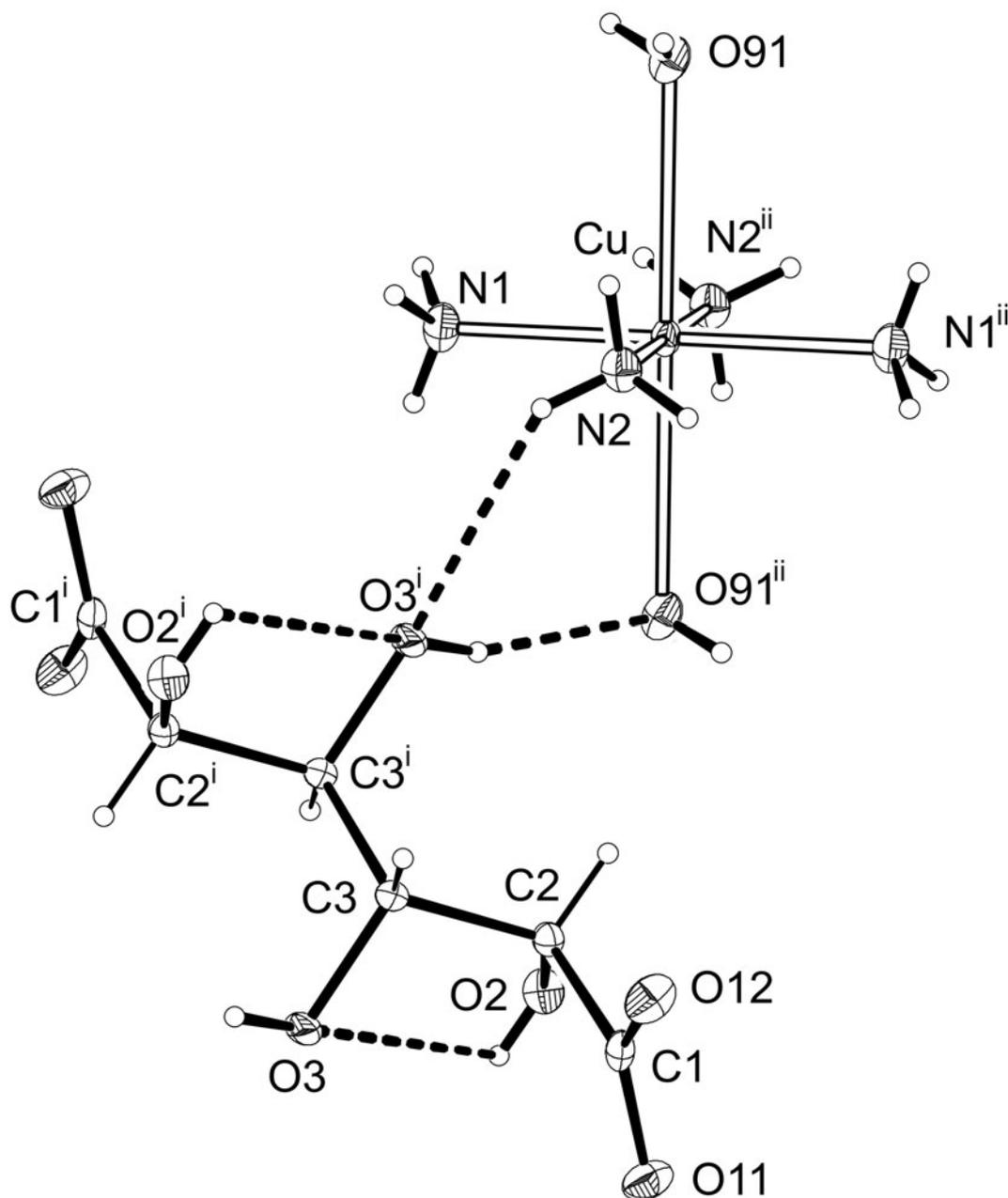


Abbildung 2.25: ORTEP-Darstellung des Tetrammin-diaqua-kupfer(II)-Kations und des Galactarat-Ions in **11** (50%-Ellipsoide). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Cu1–N1 202,84(15); Cu1–N2 202,94(16); Cu1–O91 251,04(16); C1–O11 124,8(2); C1–O12 126,8(2); C1–C2 153,3(2); C2–O2 141,3(2); C2–C3 153,2(2); C3–O3 142,74(18); C3–C3ⁱ 153,0(3); N1–Cu1–N2 89,24(7); N1–Cu1–N2ⁱⁱ 90,76(7). Torsionswinkel ($^{\circ}$): O11–C1–C2–O2 –10,2(2); O2–C2–C3–O3 61,73(17); O3–C3–C3–O3 180. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, -1 - y, 1 - z$; ⁱⁱ $2 - x, -y, -z$.

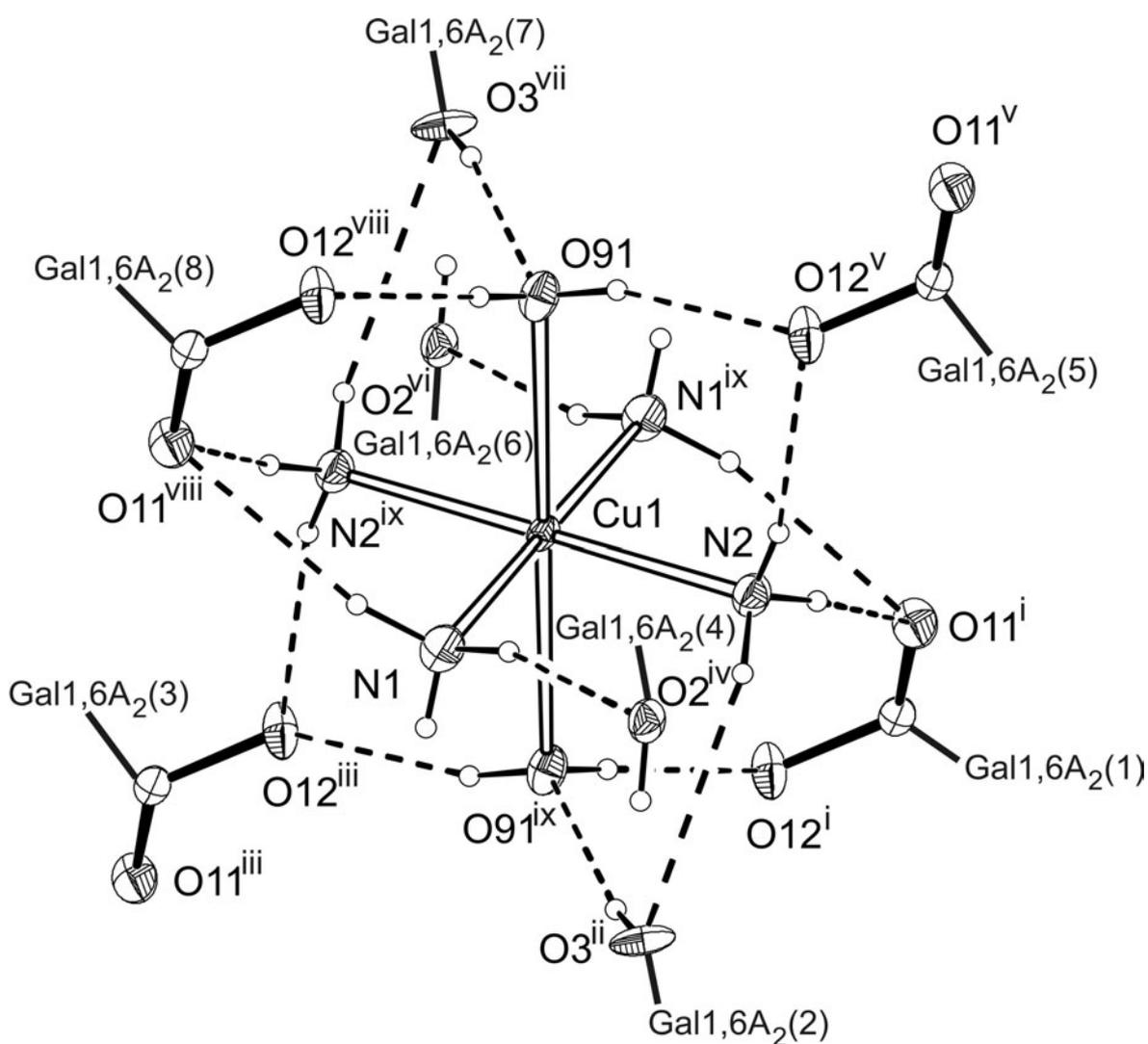


Abbildung 2.26: Das Tetrammin-diaqua-kupfer(II)-Kation ist eingebunden in ein System von Wasserstoffbrückenbindungen, an dem acht benachbarte Galactarat-Ionen beteiligt sind. Dargestellt sind 50%-Ellipsoide. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1-x, -1-y, -z$; ⁱⁱ $1-x, -1-y, 1-z$; ⁱⁱⁱ $x, 1+y, z$; ^{iv} $1+x, y, z$; ^v $2-x, -1-y, -z$; ^{vi} $1-x, -y, -z$; ^{vii} $1+x, 1+y, -1+z$; ^{viii} $1+x, 1+y, z$; ^{ix} $2-x, -y, -z$.

2.2 Untersuchung der Koordination von $\text{Pd}(\text{en})^{2+}$ an deprotonierte Aldarsäuren

Zwei Koordinationsstellen des quadratisch-planar koordinierten Palladiums werden in $\text{Pd}(\text{en})^{2+}$ durch den zweizähligen Chelatliganden Ethylendiamin blockiert, so dass zwei Koordinationsstellen zur Koordination an Diolato- oder Alkoxo-Carboxylat-Einheiten der Zuckersäuren zur Verfügung stehen. Neben der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen lassen sich mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie Aussagen zur Koordination in Lösung machen, da die an koordinierte Sauerstoff-Atome gebundenen Kohlenstoff-Atome einen CIS (‘‘Coordination Induced Shift’’) von 7–17 ppm (bei 1,2-Diolato-Koordination) erfahren. Weniger aussagekräftig sind die CIS-Werte von kleiner als 4 ppm bei 1,3-Diolato-Koordination.

Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II) lässt sich durch eine zweistufige Reaktion aus Palladium(II)-chlorid herstellen (Abb. 2.27) [20]. Lösungen verschiedener Konzen-

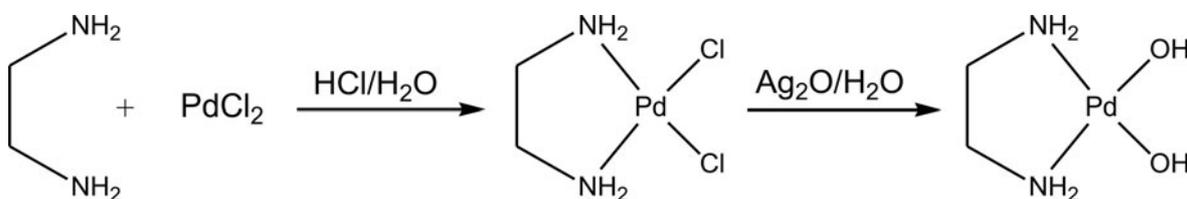


Abbildung 2.27: Reaktionsschema für die Darstellung von Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II) ($\text{Pd}(\text{en})$) aus Palladium(II)-chlorid. Man erhält eine wässrige alkalische Lösung von $\text{Pd}(\text{en})$.

trationen lassen sich unbegrenzt bei 4°C aufbewahren. Bei höherer Temperatur werden die Lösungen dunkel, und es fällt nach einiger Zeit elementares Palladium aus. Aus der Luft absorbieren $\text{Pd}(\text{en})$ -Lösungen Kohlendioxid, und es fällt der schwerlösliche Komplex $[(\text{en})\text{PdCO}_3]$ aus [20]. $\text{Pd}(\text{en})$ -Lösungen werden daher im Kühlschrank unter 4°C und unter Stickstoff-Atmosphäre aufbewahrt. Die Lösungen reagieren basisch und zeigen je nach Konzentration pH-Werte zwischen 11 und 13.

2.2.1 Koordination von $\text{Pd}(\text{en})^{2+}$ an Tartronat

Wird Tartronsäure mit doppeltem Überschuss an Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II) umgesetzt, lassen sich gelbe Kristalle von Ethylendiamin-tartron-1,3-ato-palladium(II)-Monohydrat (**12**) isolieren.

12 kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die übliche Faltung des Chelatfünfrings im $\text{Pd}(\text{en})$ -Fragment (vgl. folgende Unterkapitel) lässt sich nicht mit der Symmetrie der Raumgruppe vereinbaren. Erkennbar wird dies an den parallel zur kristallographischen Spiegelebene stark gedehnten Schwingungsellipsoiden der Kohlenstoff-Atome des Ethylendiamin-Liganden, die bei der ursprünglichen Strukturverfeinerung in einem planaren Chelatfünfring zu liegen scheinen. Ursache ist die Existenz zweier zueinander spiegel-symmetrischen $\text{Pd}(\text{en})$ -Chelatfünfringe in Briefumschlag-Konformation im Kristall, wobei jeweils eines der Methylen-Kohlenstoff-Atome aus der Ebene ausgelenkt ist. Beide Konformationen haben die gleiche Wahrscheinlichkeit im Kristall aufzutreten, so dass in $P2_1/m$ das zuvor beschriebene Bild erscheint. Um ein realistisches Bild zu erhalten,

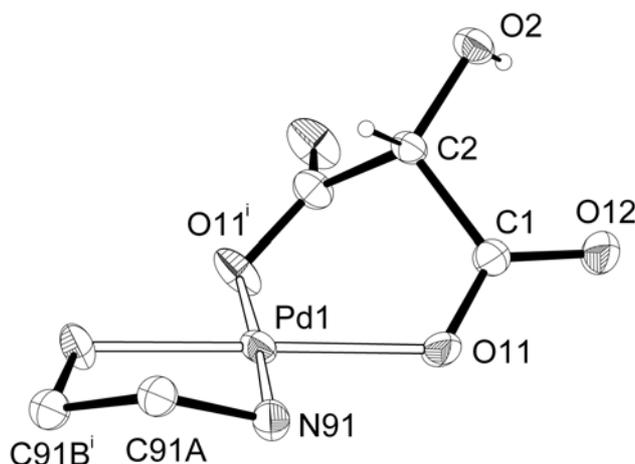


Abbildung 2.28: ORTEP-Darstellung von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)(\text{en})]$ in **12** (50%-Ellipsoide). Es ist einer der beiden fehlgeordneten Ethylendiamin-Liganden mit C91A und C91Bⁱ dargestellt. Die Wasserstoff-Atome am Ethylendiamin-Liganden wurden nicht berücksichtigt. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°): Pd1–N91 201,8(3); Pd1–N91ⁱ 201,8(3); Pd1–O11 203,0(2); Pd1–O11ⁱ 203,0(2); C1–O12 122,9(4); C1–O11 128,4(4); C1–C2 154,8(4); C2–O2 139,0(5); C2–C1ⁱ 154,8(4); C91A–N91 147,2(7); C91A–C91Bⁱ 150,8(8); C91B–N91 148,6(7); C91B–C91Aⁱ 150,8(8); N91–Pd1–N91ⁱ 84,26(15); N91ⁱ–Pd1–O11 93,19(11); N91–Pd1–O11ⁱ 93,19(11); O11–Pd1–O11ⁱ 89,36(14); O12–C1–O11 123,9(3); O12–C1–C2 118,9(3); O11–C1–C2 117,3(3); O2–C2–C1 113,3(2); O2–C2–C1ⁱ 113,3(2); C1–C2–C1ⁱ 107,7(3). Torsionswinkel (°): O12–C1–C2–O2 –10,4(5); O11–C1–C2–O2 170,0(3). Faltungsparameter des Chelatsechsrings [66]: –Pd1–O11–C1–C2–C1ⁱ–O11ⁱ– $Q = 0,8980(27)$ Å; $\theta = 92,34(19)^\circ$; $\phi = 180,00(19)^\circ$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, -y + 1/2, z$.

werden die Kohlenstoff-Atome auf zwei Lagen fehlgeordnet verfeinert. Es werden somit die beiden Briefumschlag-Chelatfünfringe –Pd1–N91–C91A–C91Bⁱ–N91ⁱ– bzw. –Pd1–N91–C91B–C91Aⁱ–N91ⁱ– sichtbar, von denen der Übersichtlichkeit halber nur der erste in Abbildung 2.28 gezeigt wird.

Das an den Carboxylgruppen zweifach deprotonierte Tartronat-Molekül koordiniert über diese an Palladium(II) unter Ausbildung eines Chelatsechsrings in Wannenkonformation. Das Wasserstoff-Atom der Hydroxygruppe ist Donor in einer Wasserstoffbrückenbindung zum Kristallwasser-Sauerstoff-Atom O91. Die beiden Protonen des Kristallwassers wiederum bilden eine Wasserstoffbrückenbindung an die nicht-koordinierenden Carboxylat-Sauerstoff-Atome O12 und O32 zweier benachbarter Komplex-Moleküle aus.

¹³C-NMR-Untersuchungen an Pd-en/Tartronat-Lösungen

Die ¹³C-NMR-Spektren verschiedener Lösungen von Pd-en, Tartronsäure und teilweise Alkalihydroxiden zeigen neben den Signalen der Ethylendiamin-Kohlenstoff-Atome weitere 5 Signale (Abb. 2.29). Die Signale lassen sich wie folgt zuordnen: freie Tartronsäure: (pH = 2) $\delta = 172,4$ (C1,C3); 71,8 (C2); (pH > 12) $\delta = 176,0$ (C1,C3); 74,5 (C2). Die Signale bei $\delta = 76$ und 83 gehören zu den mittleren Kohlenstoff-Atomen in

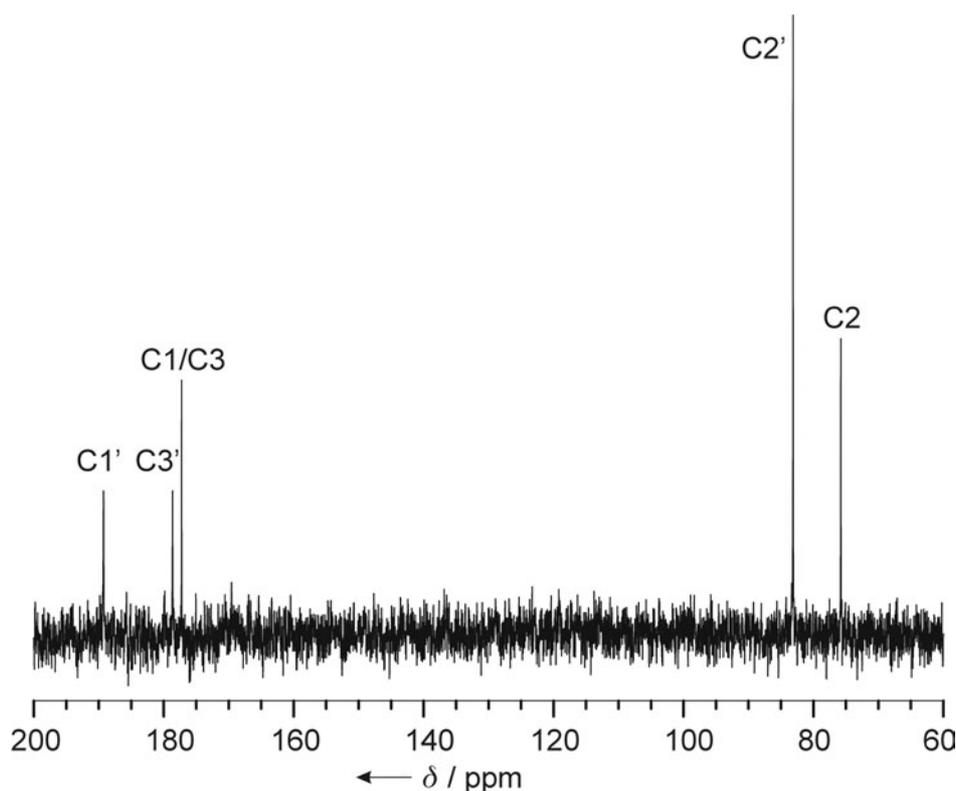


Abbildung 2.29: ^{13}C -NMR-Spektrum einer wässrig-alkalischen Lösung von Pd-en, Tartronsäure und NaOH ($\text{pH} \approx 11\text{--}12$). Das Verhältnis Pd-en zu Tartronsäure beträgt 1:1. Die Lösung ist etwa 0,3 M bzgl. Palladium. Die Signale bei $\delta = 189,5$ ($\text{C1}'$); $179,0$ ($\text{C3}'$) und $83,6$ ($\text{C2}'$) stammen von Ethylendiamin(tartron-1,2,3-ato- O^1, O^2)-palladat(II) (vgl. Abb. 2.31).

zwei unterschiedlich koordinierten Tartronaten. Das Signal bei $\delta = 83$ gehört aufgrund der charakteristischen Verschiebung ins Hochfeld (CIS) von rund 9 ppm zu einem an ein von Palladium koordiniertes Sauerstoff-Atom gebundenes Kohlenstoff-Atom ($\text{C2}'$). Die Hydroxygruppe, die an das Kohlenstoff-Atom C2 mit dem Signal bei 76 ppm gebunden ist, wird nicht von Palladium koordiniert. Um die drei Signale im Carboxylat-Bereich des Spektrums zuzuordnen, kann man die Intensitäten der Signale aus sechs Spektren mit unterschiedlichen Stöchiometrien der gemessenen Lösungen korrelieren. Trägt man die Intensitäten der Signale im Carboxylatbereich gegen die Intensitäten der Signale für die mittleren Kohlenstoff-Atome des Tartronats auf, so ergeben diese nur für die Kombinationen C1/C3 gegen C2 und C1' bzw. C3' gegen C2' Geraden, so dass man davon ausgehen kann, dass diese Signale jeweils von einem Molekül stammen (Abb. 2.30). Die Steigung der Gerade für die Auftragung der Intensitäten $I(\text{C1/C3})$ gegen $I(\text{C2})$ ist aufgrund des Verhältnisses von 2:1-Kohlenstoff-Atomen signifikant größer als die annähernd gleichen Steigungen für die Auftragungen $I(\text{C1}')$ gegen $I(\text{C2}')$ bzw. $I(\text{C3}')$ gegen $I(\text{C2}')$ mit einem Kohlenstoff-Atom-Verhältnis von 1:1. Das Signal bei 189 ppm gehört aufgrund des CIS von etwa 13 ppm zu einer an ein Palladium-Atom koordinierenden Carboxylatgruppe ($\text{C1}'$). In Lösung liegt folglich zu einem großen Teil ein Komplex vor bei dem die Ethylendiamin-palladium(II)-Einheit an eine Carboxylatgruppe und die α -ständige Alkoholatgruppe koordiniert (Abb. 2.31). Die Verschiebung des nicht koordinierenden Carboxylat-Kohlenstoff-Atoms liegt folglich bei 178 ppm. Kei-

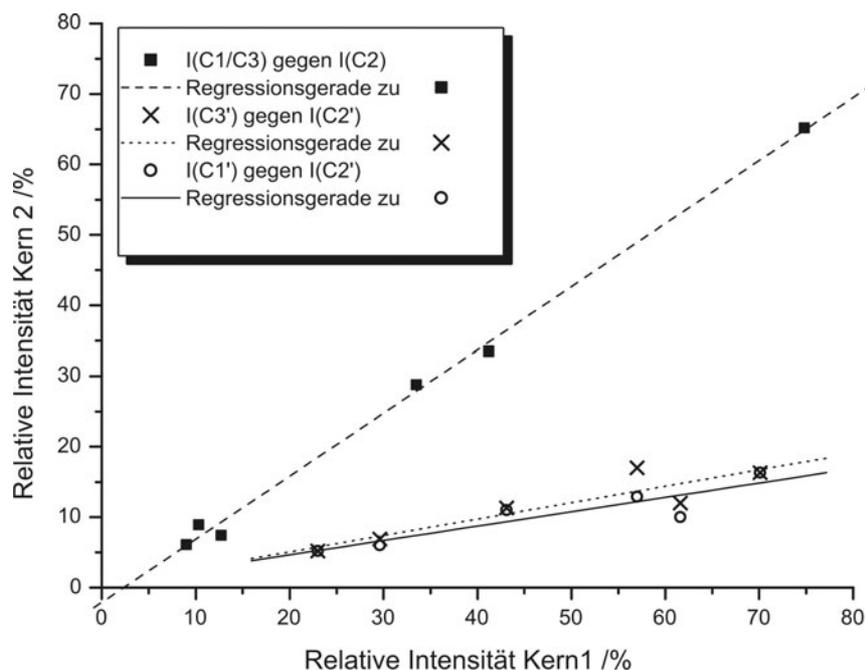


Abbildung 2.30: Korrelationsgraph von ^{13}C -NMR-Intensitäten aus sechs verschiedenen zusammengesetzten Pd-en/Tartronat-Lösungen. Dargestellt sind die Kombinationen, bei denen alle sechs Punkte auf einer Geraden zu liegen kommen, und daher Kern 1 und Kern 2 zu einem Molekül gehören.

ne klare Aussage lässt sich zur Lösungsspezies mit den Signalen bei 76 und 176 ppm machen. Es scheint sich jedoch aufgrund der geringeren Verschiebung des Carboxylat-Signals im Vergleich zu dem Signal der nicht koordinierenden Carboxylatgruppe des 1,2-koodinierten Komplexes (d.h. kein CIS) um nicht koordiniertes Tartronat zu handeln. Der ausschließlich über die Carboxylatgruppen koordinierte Komplex **12** würde dann nur in sehr geringen, mit Hilfe von ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht nachweisbaren, Mengen in Lösung vorliegen.

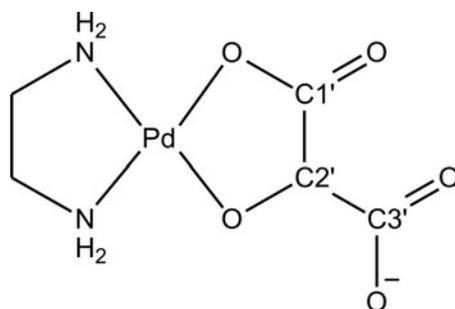


Abbildung 2.31: Koordination von $\text{Pd}(\text{en})^{2+}$ an Tartronat in Lösung. Die zweite Spezies in Lösung kann sowohl unkoordiniertes Tartronat als auch **12** darstellen.

2.2.2 Koordination von Pd(en)²⁺ an Tartrate

Es existieren drei isomere Weinsäuren. Das Enantiomerenpaar D- und L-Weinsäure (D- und L-Thr1,4A₂) leitet sich von der D- bzw. L-Threose ab.

Von der Erythrose leitet sich die *meso*-Weinsäure (Ery1,4A₂) ab. Jeweils sind die Aldehyd- und die primäre Alkohol-Funktion zur Carbonsäure oxidiert. Sie ist wie die reduzierte Form der Erythrose, der Zuckeralkohol Erythrit, eine *meso*-Verbindung.

Die Kristallstruktur von [(Pd(en))₂(L-Thr1,4A₂H₋₄)] · 5,42(3) H₂O (**13**)

Aus wässrig-alkalischen Lösungen von Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II), L-Weinsäure und Natrium- bzw. Kaliumhydroxid lässt sich der zweikernige Komplex Bis(ethylendiamin)(L-tartr-1,2,3,4-ato)-palladium(II)-5,42(3)-Hydrat (**13**) kristallisieren (Abb. 2.32). **13** kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe *P*2₁ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der vollständig deprotonierte Tartrato-Ligand koordiniert zwei Pd^{II}(en)-Einheiten jeweils über ein Carboxylat- und ein α -Alkoxo-Sauerstoff-Atom. Es werden ausschließlich Chelatfünfringe ausgebildet. Beide Palladium-Atome sind quadratisch-planar koordiniert. Die Palladium(II)-Sauerstoff- und Palladium(II)-Stickstoff-Abstände sind mit 199,2(4) bis 203,5(5) pm annähernd gleich groß.

Beide Chelatfünfringe, die durch den Tartrato-Liganden mit den beiden Palladium-Kernen gebildet werden, liegen in Briefumschlag-Konformation mit den Alkoxo-Sauerstoff-Atomen O2 und O3 als aus der Ebene hervortretenden Ecken vor (^{O2}*E* und ^{O3}*E* leicht verzerrt in Richtung ^{O3}*T*_{Pd2}). Die Torsionswinkel an den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen liegen damit bei 20,3(8)°(C1–C2) und 9,1(8)°(C3–C4). Die beiden Alkoxo-Funktionen liegen zueinander in annähernd *gauche*-Konformation (68,2(6)°).

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist geprägt durch homodrome Ketten, die von den Ethylendiamin-Liganden als Donoren ausgehen, über Kristallwasser-Moleküle vermittelt werden und an den Sauerstoff-Atomen des Tartrato-Liganden enden. Teilweise bilden die Stickstoff-gebundenen Protonen auch direkt Wasserstoffbrückenbindungen zu den Akzeptor-Atomen in den Tartrato-Liganden aus. Die an Palladium koordinierten Carboxylat-Sauerstoff-Atome O11 und O41 sind Akzeptoren je einer Wasserstoffbrückenbindung von zwei Protonen zweier Kristallwasser-Moleküle. Jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von je einem Kristallwasser-Proton und einem an Stickstoff gebundenen Proton eines Ethylendiamin-Liganden bestehen zu den an Palladium koordinierten Alkoxogruppen. Das Schema des Wasserstoffbrückenbindungssystems ist in Abbildung 2.33 dargestellt. Eine Aufstellung sämtlicher Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.10 zu finden.

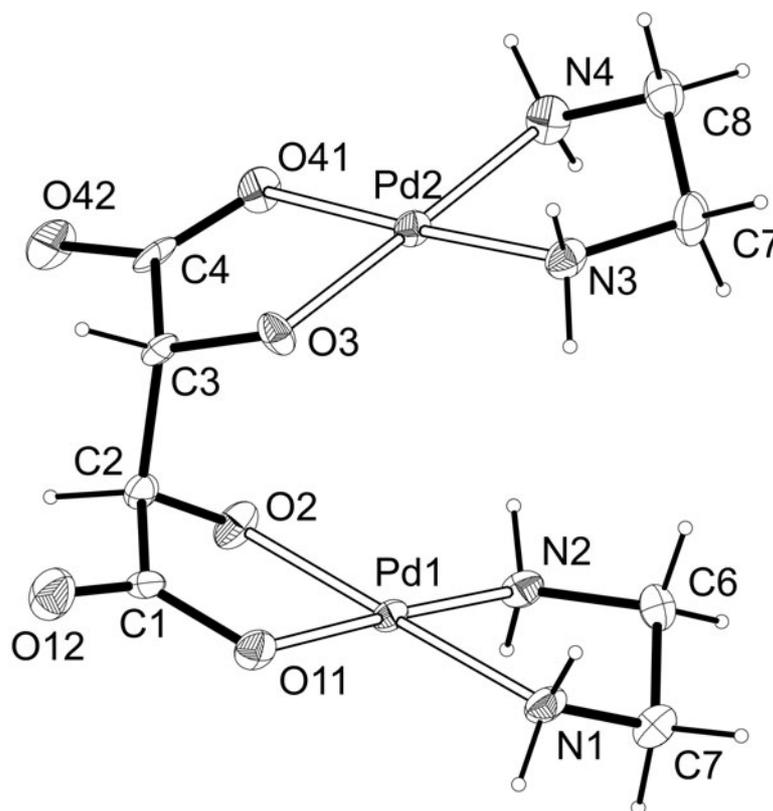


Abbildung 2.32: ORTEP-Darstellung von $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\text{L-Thr1,4A}_2\text{H}_{-4})]$ in **13** (50%-Ellipsoide). Kristallwasser-Moleküle sind nicht abgebildet. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Pd1–O2 199,9(4); Pd1–O11 201,2(5); Pd1–N2 202,2(6); Pd1–N1 203,1(5); N1–C5 148,2(9); N2–C6 147,3(8); C5–C6 151,0(9); Pd2–O3 199,2(4); Pd2–O41 201,4(4); Pd2–N4 202,5(5); Pd2–N3 203,5(5); N3–C7 147,1(9); N4–C8 146,6(9); C7–C8 151,8(10); C1–O12 121,6(8); C1–O11 129,2(8); C1–C2 153,2(9); C2–O2 140,7(8); C2–C3 155,5(8); C3–O3 140,8(7); C3–C4 154,2(8); C4–O42 124,1(8); C4–O41 126,7(9); O2–Pd1–O11 82,78(17); O2–Pd1–N2 97,11(19); O11–Pd1–N1 96,54(19); N2–Pd1–N1 83,6(2); O3–Pd2–O41 83,52(18); O41–Pd2–N4 95,9(2); O3–Pd2–N3 97,2(2); N4–Pd2–N3 83,3(2). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–O2 20,3(8); O2–C2–C3–O3 $-68,2(6)$; O3–C3–C4–O41 9,1(8). Faltungswinkel der Chelatfünfringe [66]: -Pd1–O2–C2–C1–O11- $Q_2 = 0,272(6)\text{\AA}$; $\phi_2 = 216,0(13)^\circ$; -Pd2–O3–C3–C4–O41- $Q_2 = 0,148(5)\text{\AA}$; $\phi_2 = 209(2)^\circ$; -Pd1–N1–C5–C6–N2- $Q_2 = 0,446(7)\text{\AA}$; $\phi_2 = 95,3(7)^\circ$; -Pd2–N3–C7–C8–N4- $Q_2 = 0,435(8)\text{\AA}$; $\phi_2 = 89,6(8)^\circ$.

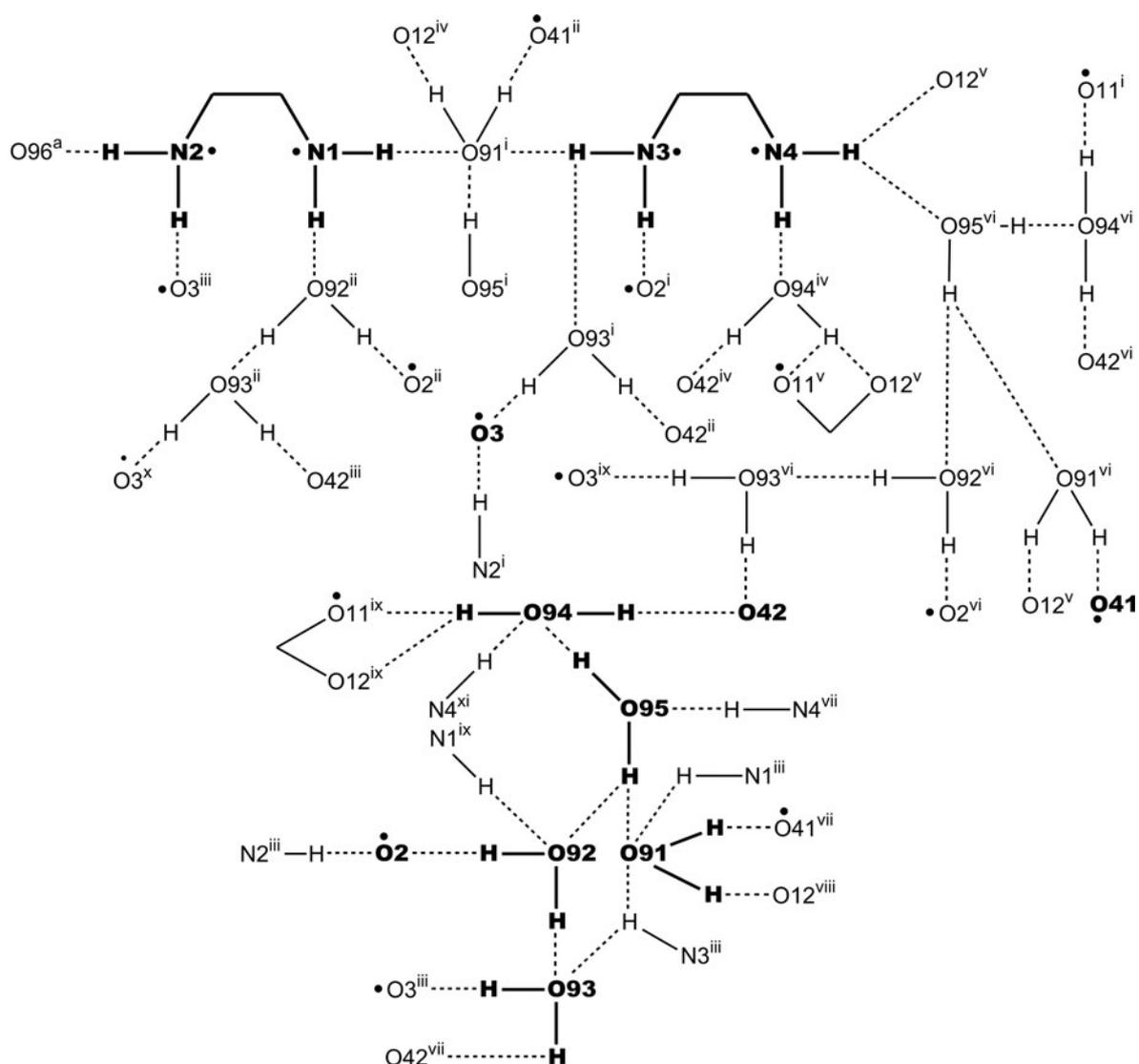


Abbildung 2.33: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **13**. Atome der asymmetrischen Einheit sind fettgedruckt und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Punkte (•) zeigen einen Kontakt zu Palladium(II) an. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, 1/2 + y, 1 - z$; ⁱⁱ $1 + x, y, z$; ⁱⁱⁱ $1 - x, -1/2 + y, 1 - z$; ^{iv} $1 + x, y, -1 + z$; ^v $-1 + x, y, -1 + z$; ^{vi} $-x, 1/2 + y, 1 - z$; ^{vii} $-x, -1/2 + y, 1 - z$; ^{viii} $1 - x, -1/2 + y, 2 - z$; ^{ix} $-1 + x, y, z$; ^x $2 - x, -1/2 + y, 1 - z$; ^{xi} $x, y, 1 + z$.

^a Das Kristallwasser-Molekül mit O96 wurde unterbesetzt verfeinert, die an O96 gebundenen Wasserstoff-Atome wurden nicht berücksichtigt. Es liegen Kontakte von O96 zu O12^v mit 291(3) pm, zu O94^{iv} mit 278(3) pm und zu O92 mit 306(2) pm vor.

Tabelle 2.10: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in **13**. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Bei der Strukturverfeinerung wurden die Abstände für an Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome zum Träger-Atom zu einem gemeinsamen Wert verfeinert und zwischen zwei Wasserstoff-Atomen am selben Sauerstoff-Atom auf den 1,58-fachen Wert der O–H-Bindung fixiert. Die Lagen der an Stickstoff gebundenen Wasserstoff-Atome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. Die Lagen der an das unterbesetzte Sauerstoff-Atom O96 gebundenen Wasserstoff-Atome wurden nicht verfeinert.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
N1	H711	O91 ⁱ	287,4(8)	92	202	153
N1	H712	O92 ⁱⁱ	287,7(8)	92	208	144
N2	H721	O3 ⁱⁱⁱ	300,2(7)	92	212	160
N2	H722	O96	283,5(8)	92	195	160
N3	H731	O2 ⁱ	308,4(8)	91	217	172
N3	H732	O91 ⁱ	297,6(9)	92	216	146
N3	H732	O93 ⁱ	321,9(9)	92	263	123
N4	H741	O94 ^{iv}	313,4(9)	92	232	148
N4	H741	O12 ^v	322,2(9)	92	257	128
N4	H742	O95 ^{vi}	288,8(10)	92	197	174
O91	H911	O41 ^{vii}	280,8(8)	81(5)	202(4)	163(8)
O91	H912	O12 ^{viii}	278,1(7)	82(4)	200(6)	160(8)
O92	H921	O2	267,6(8)	81(7)	189(7)	164(5)
O92	H922	O93	278,3(8)	81(7)	197(7)	179(9)
O93	H931	O3 ⁱⁱⁱ	275,8(8)	81(6)	198(6)	160(5)
O93	H932	O42 ^{vii}	288,9(9)	81(6)	216(8)	150(7)
O94	H941	O42	274,0(8)	81(6)	195(5)	164(6)
O94	H942	O11 ^{ix}	277,7(8)	81(4)	200(5)	161(5)
O94	H942	O12 ^{ix}	323,2(9)	81(6)	260(7)	135(6)
O95	H951	O94	282,8(9)	81(4)	206(4)	158(6)
O95	H952	O92	283,0(9)	81(6)	208(5)	152(7)
O95	H952	O91	302,1(9)	81(6)	258(7)	115(5)

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

Die Kristallstruktur von $[\text{Pd}(\text{en})_2][(\text{en})\text{Pd}(\text{Ery}1,4\text{A}_21,2,4\text{H}_{-3})]_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (**14**)

Aus wässrig-alkalischen Lösungen von *meso*-Weinsäure, Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II) und Kaliumhydroxid lässt sich Bis(ethylendiamin)-palladium(II)-bis{(ethylendiamin)-(*meso*-tartr-1,2,4-ato)-palladat(II)}-Dekahydrat **14** kristallisieren. **14** kristallisiert in der zentralen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Komplex-Anion koordiniert eine $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})$ -Einheit an die Carboxylat- und die α -ständige Alkoxo-Gruppe des dreifach deprotonierten *meso*-Tartrato-Liganden (Abb. 2.34). Die Hydroxygruppe am Kohlenstoff-Atom C3 liegt nicht deprotoniert vor. Das Palladium-Atom Pd1 ist quadratisch-planar von zwei Sauerstoff-Atomen und zwei Stickstoff-Atomen mit ähnlichen Abständen zwischen 199,7(1) und 203,3(2) pm koordiniert. Als Gegenion für jeweils zwei einfach negativ geladenen Komplex-Anionen fungiert ein zweifach positiv geladenes Bis(ethylendiamin)-palladium(II)-Kation. Das Palladium-Atom Pd2 im Komplex-Kation wird quadratisch-planar von den Stickstoff-Atomen zweier Ethylendiamin-Liganden mit Palladium-Stickstoff-Abständen von rund 205 pm koordiniert.

Der Chelatfünfring zwischen dem *meso*-Tartrato-Liganden und Pd1 liegt in der

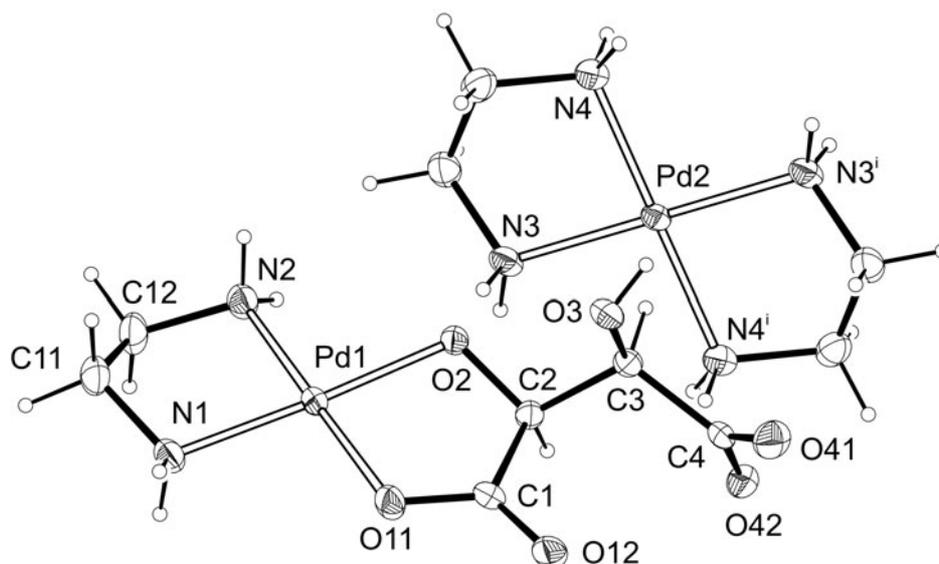


Abbildung 2.34: ORTEP-Darstellung des Komplex-Kations $[\text{Pd}(\text{en})_2]^{2+}$ und des Komplex-Anions $[(\text{en})\text{Pd}(\text{Ery}1,4\text{A}_21,2,4\text{H}_{-3})]^-$ in **14** (50%-Ellipsoide). Kristallwasser-Moleküle sind nicht abgebildet. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Pd1–O2 199,68(13); Pd1–N2 202,30(16); Pd1–O11 202,89(14); Pd1–N1 203,28(16); Pd2–N3 203,94(16); Pd2–N4 206,00(16); Pd2–N3ⁱ 203,94(16); Pd2–N4ⁱ 206,00(16); C1–O12 123,4(2); C1–O11 129,5(2); C1–C2 153,5(3); C2–O2 141,5(2); C2–C3 153,4(3); C3–O3 141,5(2); C3–C4 154,5(3); C4–O41 124,2(2); C4–O42 126,5(2); O3–H32 82,1(10); O2–Pd1–N2 95,57(6); O2–Pd1–O11 83,29(5); N2–Pd1–N1 83,51(7); O11–Pd1–N1 97,74(6); N3–Pd2–N4ⁱ 96,68(7); N3ⁱ–Pd2–N4ⁱ 83,32(7); N3–Pd2–N4 83,32(7); N3ⁱ–Pd2–N4 96,68(7). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–O2 18,7(2); O2–C2–C3–O3 65,67(18); O3–C3–C4–O41 $-4,3(2)$. Faltungsparemetere der Chelatfünfringe [66]: $-\text{Pd1}-\text{O2}-\text{C2}-\text{C1}-\text{O11}$ - $Q_2 = 0,272(1)\text{\AA}$; $\phi_2 = 212,8(4)^\circ$; $-\text{Pd1}-\text{N1}-\text{C11}-\text{C12}-\text{N2}$ - $Q_2 = 0,458(2)\text{\AA}$; $\phi_2 = 82,3(2)^\circ$; $-\text{Pd2}-\text{N3}-\text{C21}-\text{C22}-\text{N4}$ - $Q_2 = 0,466(2)\text{\AA}$; $\phi_2 = 261,25(19)^\circ$; $-\text{Pd2}-\text{N3}^i-\text{C21}^i-\text{C22}^i-\text{N4}^i$ - $Q_2 = 0,466(2)\text{\AA}$; $\phi_2 = 81,25(19)^\circ$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $2 - x, 1 - y, 1 - z$.

Briefumschlag-Konformation ${}^{\text{O}2}E$ mit dem Alkoxo-Sauerstoff-Atom als hochgeklappte Ecke vor. Der Torsionswinkel an der C–C-Bindung im Ring liegt bei $18,7(2)^\circ$. Die freie Hydroxygruppe steht ekliptisch zum benachbarten Carboxylat-Sauerstoff-Atom O41 ($-4,3(2)^\circ$) und zum Alkoxo-Sauerstoff-Atom in *gauche*-Konformation ($65,67(18)^\circ$).

Sämtliche Stickstoff-gebundenen Wasserstoff-Atome der Ethylendiamin-Liganden sowohl im Bis(ethylendiamin)-palladium(II)-Kation als auch im Komplex-Anion sind Donoren in Wasserstoffbrückenbindungen. Alle Sauerstoff-Atome des Tartrato-Liganden sind Akzeptoren wenigstens einer Wasserstoffbrückenbindung. Das Proton der Hydroxygruppe (O3–H) bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zum an Palladium koordinierten Carboxylat-Sauerstoff-Atom O11 eines benachbarten Komplex-Anions aus. Weitere Wasserstoffbrückenbindungen zu O11 existieren nicht. Das zweite nicht an Palladium koordinierte Sauerstoff-Atom O12 der Carboxylat-Funktion ist Akzeptor von zwei Wasserstoffbrückenbindungen ebenso wie das Sauerstoff-Atom der Palladium-koordinierenden Alkoxogruppe O2 und das Sauerstoff-Atom der Hydroxygruppe O3. Beide Sauerstoff-Atome der deprotonierten aber nicht koordinierenden Carboxylatgruppe (O41 und O42) sind Akzeptoren von je drei Wasserstoffbrückenbindungen. Im Zentrum des Wasserstoffbrückenbindungssystems steht ein homodromer Ring, an dem sechs Kristallwasser-Moleküle beteiligt sind. Von ihm aus sind – teilweise über Kristallwasser-Moleküle, teilweise direkt über Wasserstoffbrückenbindungen – die Ethylendiamin-Liganden und die Tartronato-Liganden angebunden und werden innerhalb des Kristalls vernetzt. Eine schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **14** wird in Abbildung 2.35 gezeigt. Eine Liste sämtlicher Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.11 zu finden.

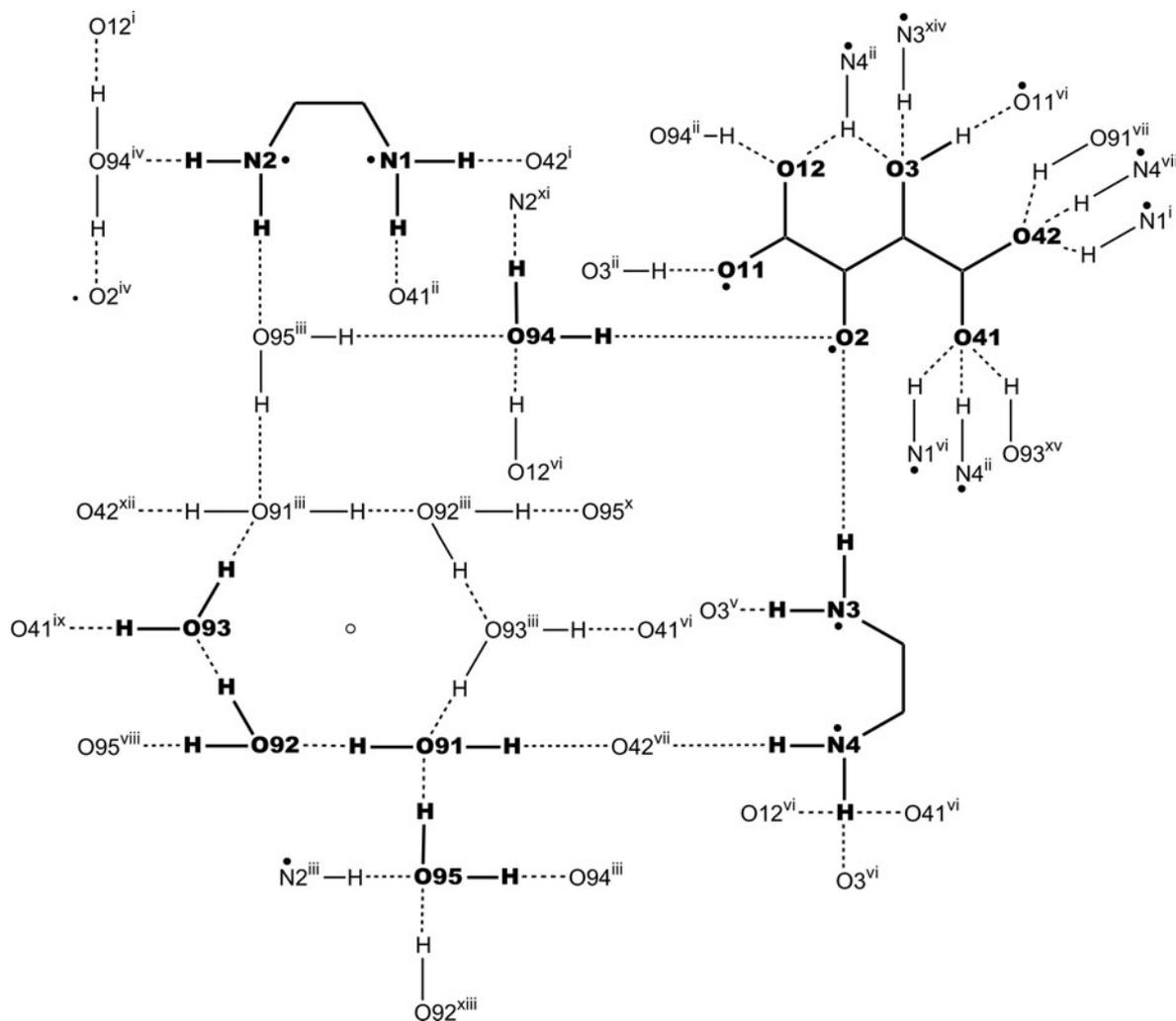


Abbildung 2.35: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **14**. Atome der asymmetrischen Einheit sind fettgedruckt und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Punkte (•) zeigen einen Kontakt zu Palladium(II) an. Symmetrieschlüssel: i $2 - x, -y, 1 - z$; ii $2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$; iii $1 - x, 1 - y, 1 - z$; iv $1 - x, 1 - y, 1 - z$; v $x, -1/2 - y, -3/2 + z$; vi $2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z$; vii $2 - x, 1 - y, 1 - z$; $viii$ $1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$; ix $-1 + x, 1/2 - y, -1/2 + z$; x $x, 3/2 - y, 1/2 + z$; xi $x, 1/2 - y, 1/2 + z$; xii $-1 + x, y, z$; $xiii$ $1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$; xiv $x, -1/2 - y, 3/2 + z$; xv $1 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$.

Tabelle 2.11: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in **14**. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Bei der Strukturlösung wurden die Abstände für an Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome zum Träger-Atom auf 83(1) pm und zwischen zwei Wasserstoff-Atomen am selben Sauerstoff-Atom auf 131(1) pm fixiert. Die Lagen der an Stickstoff gebundenen Wasserstoff-Atome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N1	H1A	O42 ⁱ	285,8(2)	92	203	152
N1	H1B	O41 ⁱⁱ	287,1(2)	92	208	166
N2	H2A	O95 ⁱⁱⁱ	289,1(2)	92	212	156
N2	H2B	O94 ^{iv}	304,3(2)	92	195	145
N3	H3A	O3 ^v	289,6(2)	92	217	141
N3	H3B	O2	286,6(2)	92	216	171
N4	H4A	O3 ^{vi}	307,2(2)	92	263	127
N4	H4A	O12 ^{vi}	309,9(2)	92	232	143
N4	H4A	O41 ^{vi}	317,0(2)	92	257	123
N4	H4B	O42 ^{vii}	293,0(2)	92	197	154
O3	H32	O11 ^{vi}	279,2(2)	82(2)	202(4)	165(2)
O91	H911	O92	272,5(3)	82(2)	200(6)	172(2)
O91	H912	O42 ^{vii}	275,9(2)	82(2)	189(7)	166(2)
O92	H921	O93	273,9(3)	83(2)	197(7)	174(2)
O92	H922	O95 ^{viii}	284,4(3)	83(2)	198(6)	169(2)
O93	H931	O41 ^{ix}	279,5(2)	83(2)	216(8)	174(2)
O93	H932	O91 ⁱⁱⁱ	287,0(3)	83(2)	195(5)	163(3)
O94	H941	O2	282,5(2)	82(2)	200(5)	170(2)
O94	H942	O12 ^{vi}	277,8(2)	82(2)	260(7)	171(2)
O95	H951	O94 ⁱⁱⁱ	274,5(2)	82(3)	206(4)	163(2)
O95	H952	O91	273,4(2)	82(2)	208(5)	172(3)

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

¹³C-NMR-Spektroskopie an Pd-en/Weinsäure-Lösungen

Es existieren drei Möglichkeiten, unter Bildung von Chelatfünfringen Pd^{II}(en)-Einheiten an deprotonierte Weinsäure zu koordinieren (Abb. 2.36). Alle vier Spezies lassen sich

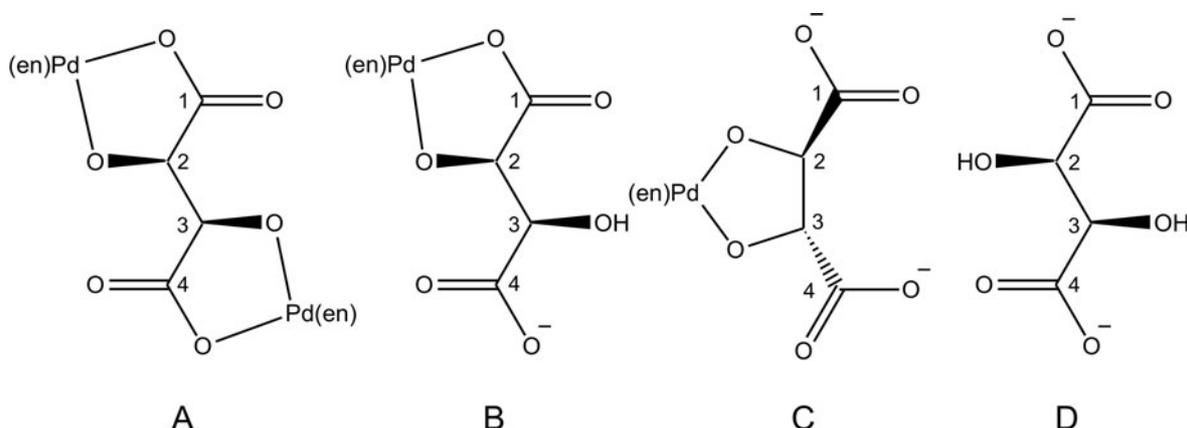


Abbildung 2.36: In wässrig-alkalischen Lösungen von Pd-en und L-Weinsäure sind vier Spezies A, B, C und D möglich, da Pd^{II}(en)-Fragmente ausschließlich unter Bildung von Chelatfünfringen koordiniert werden [20]. Desgleichen gilt für *meso*-Weinsäure, wenn man in den Formeln das Stereozentrum an C2 oder C3 invertiert. A: zweifach von Pd(en)²⁺ koordiniertes Tartrat, B: einfach von Pd(en)²⁺ über ein Carboxylat- (O11) und das α -ständige Alkoholat-Sauerstoff-Atom (O2) koordiniertes Tartrat, C: einfach von Pd(en)²⁺ über zwei Alkoholat-Sauerstoff-Atome koordiniertes Tartrat, D: unkoordiniertes Tartrat.

in Lösungen mit verschiedenen molaren Verhältnissen von L- bzw. *meso*-Weinsäure und Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II), denen teilweise Alkalihydroxide zugegeben wurden, nachweisen. Zwei ¹³C-NMR-Spektren, die sämtliche Signale der vier Lösungsspezies zeigen, sind in Abbildung 2.37 dargestellt. Die relativen Signallagen der Koordinationsverbindungen von L- und *meso*-Tartrat sind gleich, auch in den chemischen Verschiebungen zeigen sich nur geringe Unterschiede (Tab. 2.12 (*meso*-Tartrat) und 2.13 (L-Tartrat)). Vergleiche mit ¹H-NMR-Spektren zeigen, dass die Signalintensitäten in ¹³C-NMR-Spektren von Pd^{II}(en)-Polyolato-Komplexen mit den Mengen der in Lösung vorliegenden Spezies korrelieren [20]. L- und *meso*-Weinsäure verhalten sich bei der Koordination von Pd(en)²⁺ bis auf geringe Unterschiede in den Mengenverhältnissen der Lösungsspezies gleich, so dass im Folgenden nur noch von Weinsäure bzw. Tartrat gesprochen wird, wenn Besagtes auf beide Säuren zutrifft. Weinsäure löst sich nicht vollständig, wenn man sie im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 in einer wässrigen Lösung von Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II) aufzulösen versucht. Bei der Zugabe verschiedener Alkalihydroxide löst sich die Weinsäure allmählich auf. Wird Lithiumhydroxid zugegeben, findet man in Lösung neben unkoordiniertem Tartrat D ausschließlich die über beide Alkoholatgruppen koordinierte Verbindung C in Anteilen von 40–45 %. Verwendet man zum Lösen der Weinsäure Natrium- oder Kaliumhydroxid, so ist neben dem unkoordinierten Tartrat der einkernige über die Carboxylat- und die dazu α -ständige Alkoholatgruppe koordinierte Komplex B die Hauptspezies. In kleineren, variierenden Mengenverhältnissen liegen noch der einkernige, über die 2,3-Diolat-Funktion koordinierte Komplex C und der zweikernige Komplex A vor. Im Fall von *meso*-Weinsäure und Kaliumhydroxid ist der Zweikernkomplex A nicht nachweisbar.

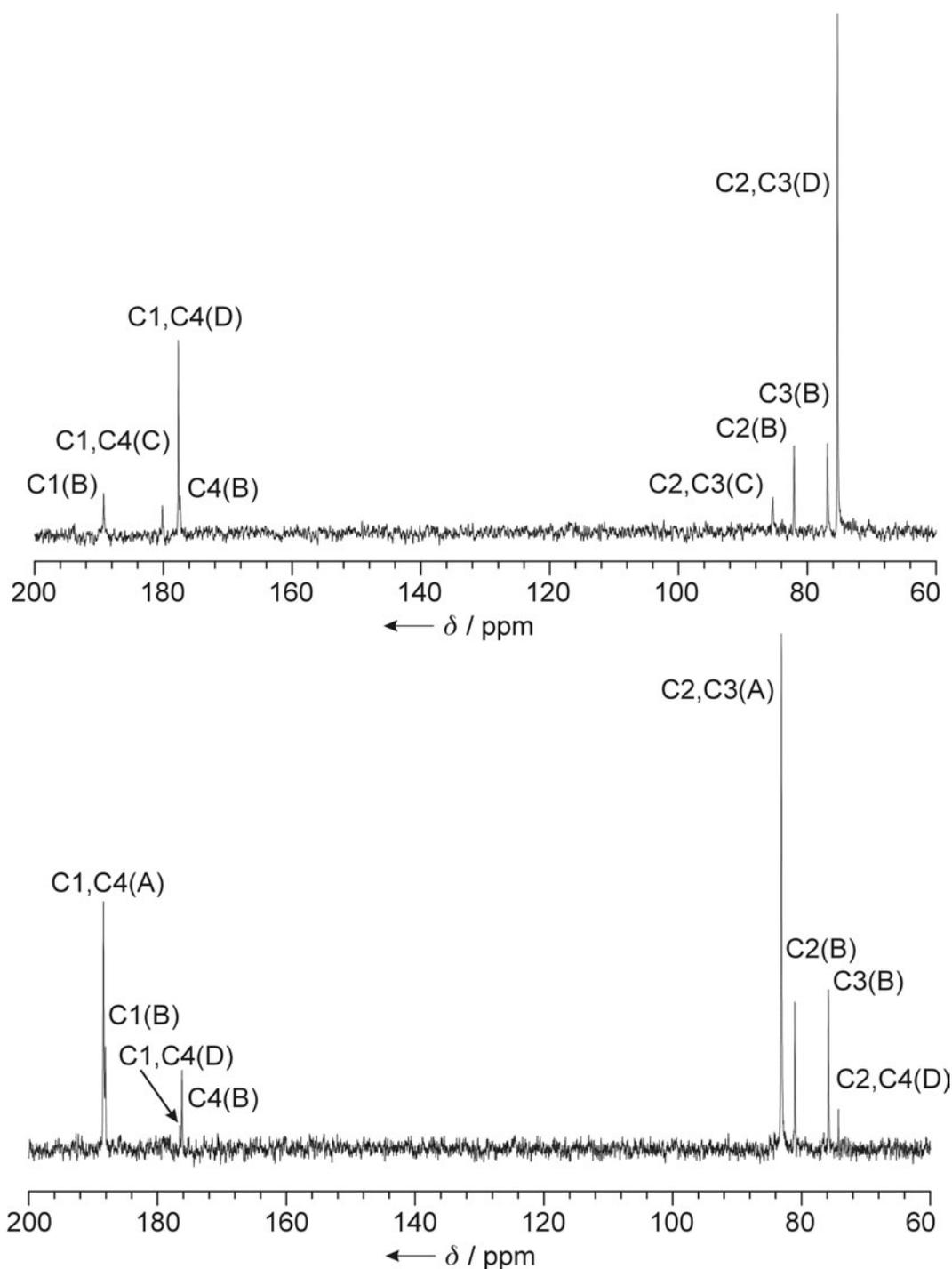


Abbildung 2.37: ^{13}C -NMR-Spektren zweier Lösungen von *meso*-Weinsäure in Pd-en. Oben: Molverhältnis *meso*-Weinsäure zu Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II) 1:1, mit KOH auf einen pH-Wert von 12 eingestellt. Unten: Molverhältnis *meso*-Weinsäure zu Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II) 1:3. A, B, C und D bezeichnen die Lösungsspezies $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\text{Ery}1,4\text{A}_2\text{H}_{-4})]$ (A), $[(\text{en})\text{Pd}(\text{Ery}1,4\text{A}_21,2,4\text{H}_{-3})]^-$ (B), $[(\text{en})\text{Pd}(\text{Ery}1,4\text{A}_2\text{H}_{-4})]^{2-}$ (C) und unkoordiniertes *meso*-Tartrat (D). Die Zuordnung erfolgt durch Intensitäts-Korrelation (vgl. Kapitel 2.2.1, Seite 43) von fünf Spektren unterschiedlich zusammengesetzter Pd-en/*meso*-Tartrat-Lösungen, die teilweise Alkalihydroxide enthielten. Die Signale des Ethylendiamins liegen außerhalb des dargestellten Bereichs.

Tabelle 2.12: Verschiebungen der Signale in ^{13}C -NMR-Spektren (δ/ppm) von *meso*-Tartrat (Ery1,4A₂1,4H₋₂) in Pd-en. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem *meso*-Tartrat sind als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte, die einen CIS aufzeigen und somit von Kohlenstoff-Atomen stammen, die an Palladium koordinierende Sauerstoff-Atome gebundenen sind, sind fett gedruckt. Die Zuordnung erfolgt durch Intensitäts-Korrelation (vgl. Kapitel 2.2.1, Seite 43) von fünf Spektren unterschiedlich zusammengesetzter Pd-en/*meso*-Tartrat-Lösungen, die teilweise Alkalihydroxide enthielten.

		C1	C2	C3	C4
A: [(en) ₂ Pd ₂ (Ery1,4A ₂ H ₋₄)]	δ	188,4	83,0	83,0	188,4
	$\Delta\delta$	11,9	8,9	8,9	11,9
B: [(en)Pd(Ery1,4A ₂ 1,2,4H ₋₃)] ⁻	δ	188,2	80,9	75,7	176,3
	$\Delta\delta$	11,7	6,8	1,6	-0,2
C: [(en)Pd(Ery1,4A ₂ H ₋₄)] ²⁻	δ	180,6	85,2	85,2	180,6
	$\Delta\delta$	4,1	11,1	11,1	4,1
D: Ery1,4A ₂ 1,4H ₋₂	δ	176,5	74,1	74,1	176,5

Tabelle 2.13: Verschiebungen der Signale in ^{13}C -NMR-Spektren (δ/ppm) von L-Tartrat (L-Thr1,4A₂H₋₂) in Pd-en. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem L-Tartrat sind als $\Delta\delta$ in ppm angegeben. $\Delta\delta$ -Werte, die einen CIS aufzeigen und somit von Kohlenstoff-Atomen stammen, die an Palladium koordinierende Sauerstoff-Atome gebundenen sind, sind fett gedruckt. Die Zuordnung erfolgt durch Intensitäts-Korrelation (vgl. Kapitel 2.2.1, Seite 43) von sechs Spektren unterschiedlich zusammengesetzter Pd-en/L-Tartrat-Lösungen, die teilweise Alkalihydroxide enthalten.

		C1	C2	C3	C4
A: [(en) ₂ Pd ₂ (L-Thr1,4A ₂ H ₋₄)]	δ	192,6	82,2	82,2	192,6
	$\Delta\delta$	15,0	9,1	9,1	15,0
B: [(en)Pd(L-Thr1,4A ₂ 1,2,4H ₋₃)] ⁻	δ	189,7	80,1	74,7	177,2
	$\Delta\delta$	12,1	7,0	1,6	-0,4
C: [(en)Pd(L-Thr1,4A ₂ H ₋₄)] ²⁻	δ	182,3	84,5	84,5	182,3
	$\Delta\delta$	4,7	11,4	11,4	4,7
D: L-Thr1,4A ₂ 1,4H ₋₂	δ	177,6	73,1	73,1	177,6

Wird Weinsäure im dreifachen Überschuss von Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II) gelöst, so ist der Zweikernkomplex A die Hauptverbindung in Lösung. Neben geringen Mengen an unkoordiniertem Tartrat befindet sich noch der Carboxylato-Alkoholato-Komplex B in Lösung. Das Verhältnis von Zweikern-Komplex A zu Einkern-Komplex B beträgt etwa 2:1. Wird Natriumhydroxid zugegeben, so verschwinden die Signale für A und B. Die Signale des unkoordinierten Tartrats nehmen zu und der einkernige über beide Alkoxogruppen koordinierte Komplex C wird zur Hauptspezies. Die Zugabe von Ammoniak zu jeder Pd-en/Tartrat-Lösung führt zur Zerstörung sämtlicher Komplexspezies in Lösung, und in den Spektren sind nur noch die Signale des unkoordinierten Tartrats D zu erkennen.

2.2.3 Koordination von Pd(en)²⁺ an Xylarat

Die Kristallstruktur von Li₂[(en)Pd(Xyl1,5A₂1,2,3,5H₋₄)] · 6,5 H₂O (**15**)

Aus wässrig-alkalischen Lösungen von Xylarsäure, Ethylendiamin(dihydroxo)-palladium(II) und Lithiumhydroxid lässt sich der einkernige Palladium-Komplex Lithium-{(ethylendiamin)(xylar-1,2,3,5-ato)-palladat(II)}-6,5-Hydrat (**15**) kristallisieren. **15** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die vierfach deprotonierte Xylarsäure koordiniert das Palladium-Atom über die Diolat-Funktion an $On2$ und $On3$ unter Ausbildung eines Chelatfünfrings in Briefumschlag-Konformation ${}^{C22}E$ im Molekül $n = 2$ und zwischen einer Briefumschlag ${}^{C12}E$ und *twist*-Konformation ${}^{C12}T_{C13}$ im Molekül $n = 1$ der asymmetrischen Einheit. Die beiden weiteren negativen Ladungen werden durch zwei Lithium-Kationen ausgeglichen. Das Carboxylat-Sauerstoff-Atom $On51$ steht zur α -ständigen Hydroxygruppe annähernd ekliptisch ($n = 1$: 9,7(6) und $n = 2$: 3,6(6)°). Das Sauerstoff-Atom der anderen Carboxylat-Funktion $On11$ zur an Pd koordinierten Alkoxogruppe ist deutlich von der ekliptischen in Richtung einer *gauche*-Konformation verdreht ($n = 1$: -18,9(5) und $n = 2$: -28,0(5)°). Die Torsionswinkel an der C-C-Bindung im Chelatfünfring betragen -48,8° für Molekül 1 und -40,2(4)° für Molekül 2. In annähernd *gauche*-Stellung steht die freie Hydroxygruppe zu der benachbarten Pd-koordinierten Alkoxogruppe ($n = 1$: -63,2(4) und $n = 2$: -49,3(5)°). Die freie Xylarsäure ist eine *meso*-Form. Durch die Koordination über O2 und O3 wird die Symmetrie des Moleküls gebrochen. Das Ethylendiamin-xylarato-palladat(II) ist chiral und kristallisiert als Racemat. Beide Enantiomere in der asymmetrischen Einheit unterscheiden sich außerdem durch ihre Koordination an die Lithium-Kationen (Abb. 2.38).

Das Lithium-Atom Li4 koordiniert jeweils über eine Carboxylat-Gruppe und die α -ständige an Palladium koordinierte Alkoxogruppe an beide Xylarato-palladat-Ionen. Durch das Sauerstoff-Atom O99 eines Wasser-Moleküls wird die Koordinationszahl um Li4 auf fünf erhöht. Das Koordinationpolyeder um Li4 liegt zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide (τ -Deskriptor nach Addison und Reedijk [67]: 0,75⁵). Über O99 und das Sauerstoff-Atom O111 der Carboxylat-Gruppe von Molekül 1 wird das Lithium-Atom Li4 zum tetraedrisch von Sauerstoff-Atomen koordinierten Lithium-Atom Li3 verbrückt. Das Sauerstoff-Atom O912 eines Wasser-Moleküls und das Sauerstoff-Atom O151ⁱ der Carboxylatgruppe des benachbarten Xylarato-palladat-Moleküls 1 vervollständigen die Koordinationssphäre von Li3. Das Carboxylat-Sauerstoff-Atom O151 ist zusätzlich Akzeptor einer intramolekularen

⁵Grenzwerte: $\tau = 0,00$ für eine quadratische Pyramide, $\tau = 1,00$ für eine trigonale Bipyramide.

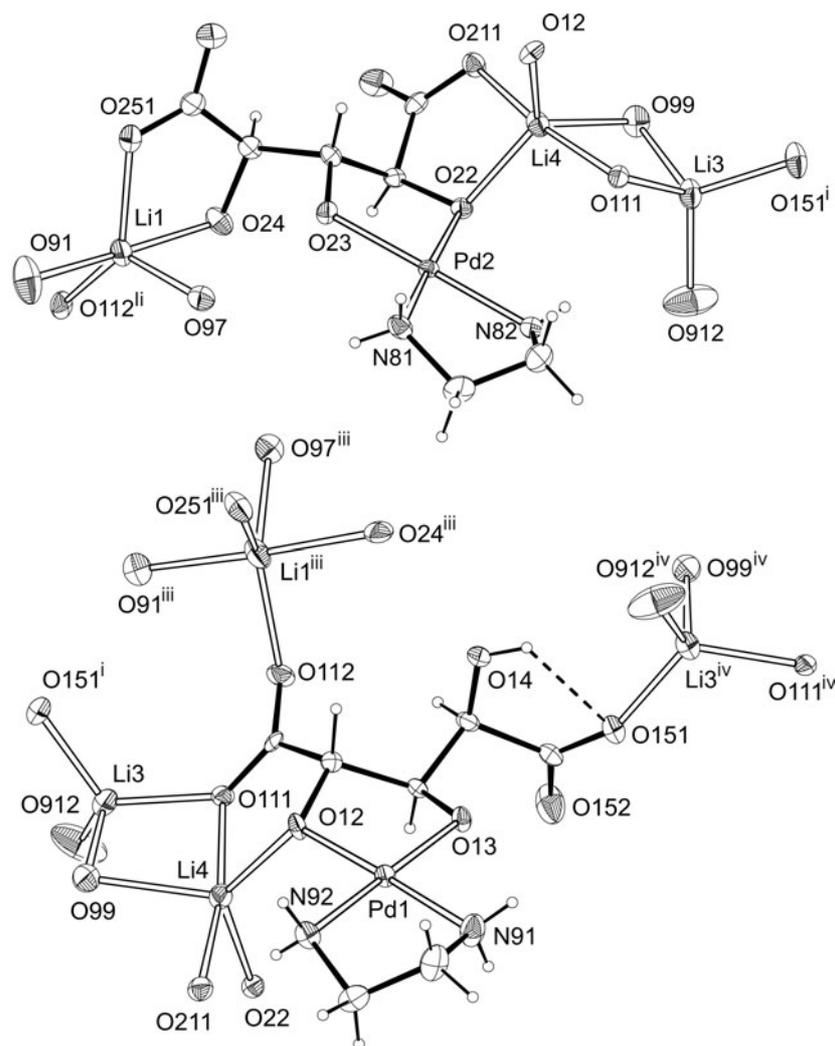


Abbildung 2.38: ORTEP-Darstellung der beiden enantiomeren Xylarato-palladate(II) in **15** (50%-Ellipsoide). Beide Komplex-Anionen werden in ihrer kationischen Umgebung gezeigt (oben: Molekül 2, unten: Molekül 1). Die Lagen der Wasserstoff-Atome an den Wasser-Molekülen können nicht zugeordnet werden. Die an Lithium koordinierten Sauerstoff-Atome werden ohne weitere Umgebung abgebildet. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel($^{\circ}$): Von Li1 zu: O251 201,3(8), O97 205,6(9), O91 206,4(8), O112ⁱⁱ 210,6(9), O24 210,7(8); von Li2 zu: O92 193,7(11), O94 194,0(12), O93 194,3(12), O95 196,2(10); von Li3 zu: O151ⁱⁱ 189,0(8), O912 191,5(9), O111 194,7(8), O99 196,6(10), Li4 286,6(11); Von Li4 zu: O22 198,8(8), O12 199,9(8), O211 202,9(9), O111 205,8(9), O99 221,6(8); von Pd1 zu: N91 202,9(4), N92 202,8(4), O12 199,6(3), O13 199,9(3); von Pd2 zu: O22 199,6(3), O23 199,7(3), N82 202,8(4), N81 203,0(4); O12–Pd1–O13 84,69(12); O12–Pd1–N92 95,47(14); O13–Pd1–N91 96,43(15); N92–Pd1–N91 83,39(17); O22–Pd2–O23 84,97(12); O22–Pd2–N82 95,05(15); O23–Pd2–N81 96,54(15); N82–Pd2–N81 83,49(17). Torsionswinkel ($^{\circ}$): O111–C11–C12–O12 $-18,9(5)$; O12–C12–C13–O13 $-48,8(4)$; O13–C13–C14–O14 $-63,2(4)$; O14–C14–C15–O151 $9,7(6)$; O211–C21–C22–O22 $-28,0(5)$; O22–C22–C23–O23 $-40,2(4)$; O23–C23–C24–O24 $-49,3(5)$; O24–C24–C25–O251 $3,6(6)$. Faltungsparameter der Chelatfünfringe [66]: -Pd1–O12–C12–C13–O13- $Q_2 = 0,4036(38)$; $\phi_2 = 83,1(4)$; -Pd2–O22–C22–C23–O23- $Q_2 = 0,3349(38)$; $\phi_2 = 76,2(5)$; -Pd1–N91–C91–C92–N92- $Q_2 = 0,4532(58)$; $\phi_2 = 91,1(5)$; -Pd2–N81–C81–C82–N82- $Q_2 = 0,4520(55)$; $\phi_2 = 94,6(5)$; Symmetrieschlüssel: ⁱ $1/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$; ⁱⁱ $1/2 + x, 3/2 - y, -1/2 + z$; ⁱⁱⁱ $-1/2 + x, 3/2 - y, 1/2 + z$; ^{iv} $1/2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z$.

Wasserstoffbrückenbindung der benachbarten nicht deprotonierten Hydroxy-Gruppe O14-H. Das fünffach-koordinierte Lithium-Atom Li1 ($\tau = 0,78$) koordiniert an die Carboxylatgruppe (O251) und die α -ständige nicht deprotonierte Hydroxygruppe (O24) von Molekül 2 an das Sauerstoff-Atom O112ⁱⁱ einer Carboxylgruppe des benachbarten Moleküls 1 und zwei Sauerstoff-Atomen von Wasser-Molekülen (O91, O97). Ein weiteres Lithium-Ion Li2 wird tetraedrisch von den Sauerstoff-Atomen von vier Wasser-Molekülen (O92, O93, O94 und O95) koordiniert und besitzt als einziges keine direkte Anbindung an einen der Xylarato-Liganden. Die Qualität der Daten reicht nicht aus, um die Wasserstoff-Atom-Lagen an den Kristallwasser-Molekülen zuzuordnen.

¹³C-NMR-Spektroskopie an Pd-en/Xylarsäure-Lösungen

In ¹³C-NMR-Spektren von Lösungen der Zusammensetzung Pd-en:Xylarsäure 1:1, denen Lithium- bzw. Kaliumhydroxid zugesetzt wird, sind im Bereich der Carboxylat-Kohlenstoff-Atome drei Signale (179,8; 180,7 und 182,4 ppm) zu finden, von denen keines einen deutlichen CIS von mindestens 6 ppm aufweist. Bei diesen Bedingungen sind folglich die Carboxylat-Funktionen des Xylarato-Liganden nicht an einer Koordination des Palladiums beteiligt. Aufgrund der Intensitätsverhältnisse gehören die Signale bei 179,8, 74,6 und 74,5 ppm zu freiem Xylarat. Die restlichen Signale (sieht man von den Signalen der Ethylendiamin-Liganden ab) bei 85,7, 84,7 und 74,4 ppm stehen im Intensitätsverhältnis von etwa 1:1:1. Die beiden deutlich gegenüber dem freien Xylarat ins Tieffeld verschobenen Signale (CIS = 11,1 bzw. 10,2 ppm) stammen von einer von Palladium koordinierten 1,2-Diolat-Funktion (koordinierte 1,3-Diolat-Funktionen zeigen einen CIS von kleiner als 4 ppm). Folglich ist der einzige Pd^{II}(en)-xylarato-Komplex in Lösung das über die deprotonierten Hydroxygruppen an C2 und C3 an Palladium koordinierte Ethylendiamin-xylarato-palladat(II)-Anion in **15**. Das Verhältnis von Komplex zu freiem Liganden liegt bei den gemessenen Lösungen über 84:16. Ein Spektrum mit einem Xylarsäure/Pd-en-Verhältnis von 1:1 mit Lithiumhydroxid als Base ist in Abbildung 2.39 dargestellt. Spektren von in Deuteriumoxid aufgelösten Kristallen von **15** zeigen die gleichen Signale, sind allerdings aufgrund geringer Substanzmengen stark verrauscht.

Bei Lösungen mit Pd-en-Überschuss von 2:1 zeichnet sich ausschließlich Koordination unter Beteiligung mindestens einer Carboxylat-Funktion ab (intensive Signale bei 191,8 (CIS = 12,0) und 190,8 (CIS = 11,0)). Das Xylarato-palladat-Ion aus **15** ist nicht mehr nachweisbar. Eine genaue Zuordnung der Signale zu Lösungsspezies war nicht möglich.

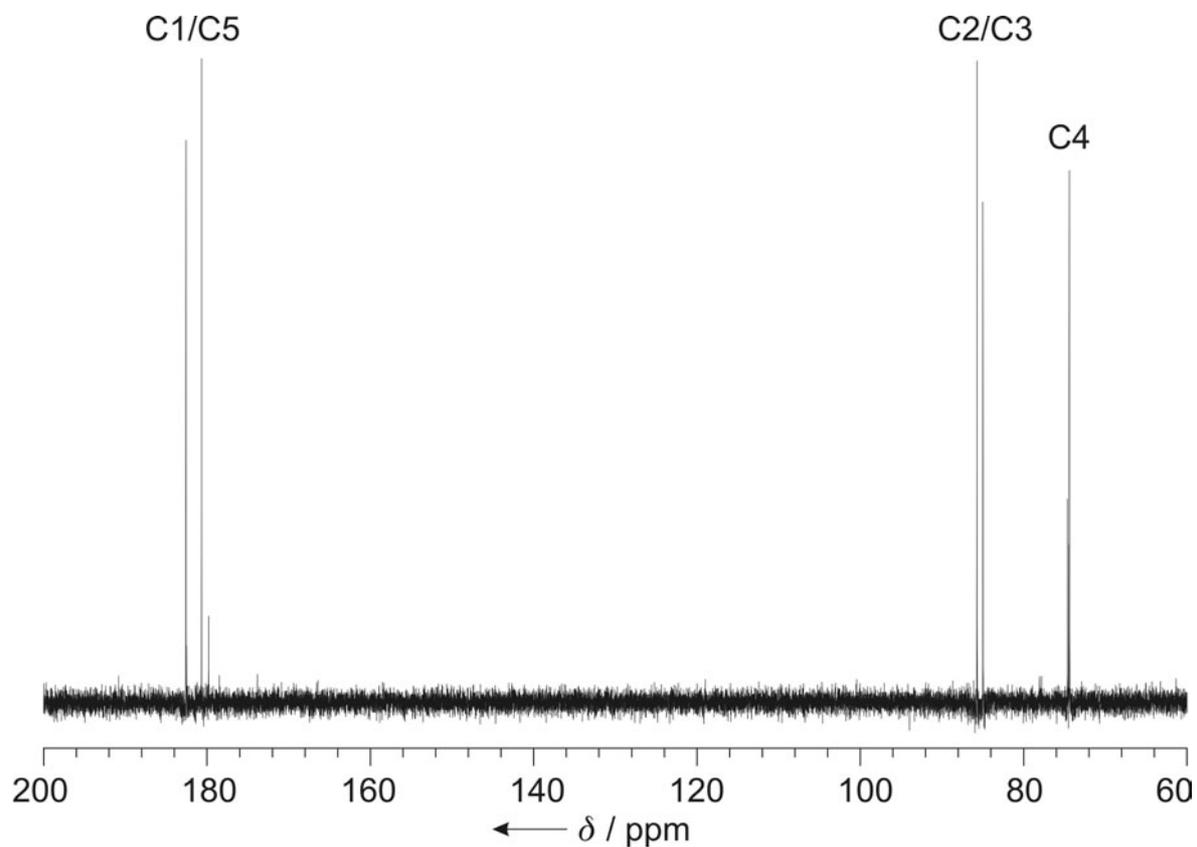


Abbildung 2.39: ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von Xylarsäure in Pd-en im Verhältnis 1:1. Der Lösung wurde Lithiumhydroxid zugesetzt. Die Signale geringerer Intensität bei 179,8, 74,6 und das nur bei starker Dehnung sichtbare Signal bei 74,5 ppm stammen von freiem Xylarat. Die Signale ähnlicher Intensitäten bei 182,4, 180,7, 85,7, 84,7 und 74,4 ppm stammen von dem durch Palladium an den deprotonierten Hydroxo-Gruppen O2 und O3 koordinierten Xylarato-Liganden im Xylarato-palladat(II)-Anion in **15**, wobei die Signale bei 85,7 und 84,7 ppm von den Kohlenstoff-Atomen C2 und C3 der koordinierten Diolat-Funktion herrühren. Das Signal bei 74,4 ppm gehört zum Kohlenstoff-Atom C4 der unkoordinierten Hydroxygruppe.

2.2.4 Koordination von $\text{Pd}(\text{en})^{2+}$ an Galactarat

Die Kristallstruktur von $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_{-4})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**16**)

Aus einer wässrigen alkalischen Lösung von Galactarsäure (Schleimsäure), Pd-en und Lithiumhydroxid lässt sich der zweikernige, neutrale Komplex Galactar-1,2,5,6-ato- $O^{1,2}, O^{5,6}$ -bis(ethyldiamin-palladium(II))-Pentahydrat (**16**) kristallisieren. **16** kristallisiert in der Raumgruppe $C2$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zwei $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})$ -Einheiten koordinieren jeweils an eine Carboxylat-Gruppe und die α -ständige Alkoholat-Gruppe (Abb. 2.40). Die beiden Chelatfünfringe liegen in einer *twist*-Konformation vor – an Pd1 in ${}^{\text{Pd1}}T_{\text{O11}}$ mit einem Torsionswinkel an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung von $4,7(14)^\circ$ und an Pd2 in ${}^{\text{C5}}T_{\text{O5}}$ mit $-13,9^\circ$ Torsion an der C–C-Bindung. Die Hydroxygruppen an den Kohlenstoff-Atomen C3 und C4 liegen protoniert vor und stehen annähernd antiperiplanar zueinander ($-169,9(9)^\circ$), während sie zu ihren benachbarten an Palladium koordinierten Alkoxogruppen *gauche*-ständig sind (O2-C2-C3-O3 $69,6(11)^\circ$ und O4-C4-C5-O5 $-60,7(11)^\circ$). Sämtliche Lagen der Wasserstoff-Atome mit Ausnahme der an Sauerstoff-Atome von Kristallwasser-Molekülen gebundenen wurden berechnet. ^{13}C -NMR-Spektren von Lösungen von Galactarsäure in Pd-en zeigen im Bereich des Liganden zahlreiche Signale verschiedener Koordinationsspezies, die sich nicht eindeutig zuordnen lassen.

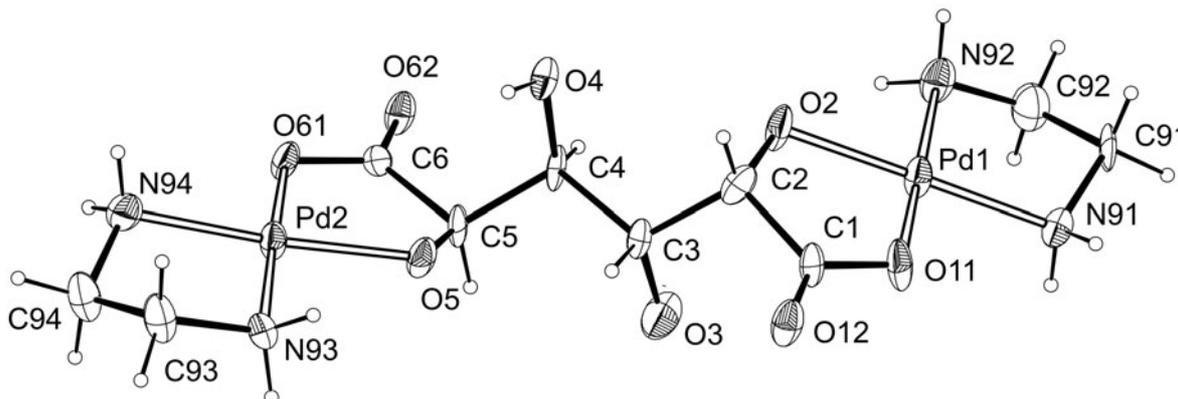


Abbildung 2.40: ORTEP-Darstellung von $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_{-4})]$ in **16** (40%-Ellipsoide). Abstände (pm) und Winkel($^\circ$): Pd1–O11 200,9(7); Pd1–O2 201,6(7); Pd1–N91 203,3(9); Pd1–N92 203,8(9); N91–C91 148,0(13); N92–C92 149,3(15); C91–C92 152,0(16); Pd2–O5 197,7(8); Pd2–O61 201,6(7); Pd2–N94 203,2(10); Pd2–N93 204,2(10); N93–C93 151,4(14); N94–C94 149,3(13); C93–C94 150,2(16); C1–O12 121,2(13); C1–O11 126,9(13); C1–C2 153,4(15); C2–O2 142,5(11); C2–C3 153,9(16); C3–O3 140,2(14); C3–C4 155,1(12); C4–O4 144,3(13); C4–C5 151,5(14); C5–O5 141,9(11); C5–C6 153,2(14); C6–O62 125,5(13); C6–O61 130,6(12); O11–Pd1–O2 82,7(3); O11–Pd1–N91 98,1(3); O2–Pd1–N92 96,1(3); N91–Pd1–N92 83,2(3); O5–Pd2–O61 83,6(3); O61–Pd2–N94 97,9(3); O5–Pd2–N93 95,1(3); N94–Pd2–N93 83,8(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–O2 4,7(14); O2–C2–C3–O3 69,6(11); O3–C3–C4–O4 $-169,9(9)$; O4–C4–C5–O5 $-60,7(11)$; O5–C5–C6–O61 $-13,9(13)$. Faltungsparameter der Chelatfünfringe [66]: -Pd1–O2–C2–C1–O11- $Q_2 = 0,1048(78)$ Å; $\phi_2 = 342(6)$; -Pd1–N91–C91–C92–N92- $Q_2 = 0,4521(118)$ Å; $\phi_2 = 257,5(11)$; -Pd2–O5–C5–C6–O61- $Q_2 = 0,1469(90)$ Å; $\phi_2 = 48(3)$; -Pd2–N93–C93–C94–N94- $Q_2 = 0,4475(122)$ Å; $\phi_2 = 103,6(12)$.

2.3 Untersuchung der Koordination von Metallen der dritten Hauptgruppe an deprotonierte Aldarsäuren

2.3.1 Koordination von Aluminium(III) und Gallium(III) an Tartronat

2.3.1.1 Kristallstrukturen von Tartronato-aluminaten(III) und -gallaten(III)

Aus schwach sauren wässrigen Lösungen (pH-Wert 4,2) von Aluminium(III)-chlorid-Hexahydrat, Tartronsäure und Natrium- bzw. Kaliumhydroxid (Stöchiometrie 1:3:6) lassen sich die dreikernigen Tartronato-aluminate(III) **17** und **18** kristallisieren. Analog kristallisieren aus schwach sauren Lösungen von Gallium(III)-nitrat, Tartronsäure und Natrium- bzw. Kaliumhydroxid mit den zuvor genannten Mengenverhältnissen die dreikernigen Tartronato-gallate(III) **19** und **20**. Der pH-Wert der Lösungen beträgt hierbei 3,8. Alle Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Gemeinsam sind den vier Verbindungen das sechsfach negativ geladene Komplex-Anion mit drei vollständig und drei an den Carboxylgruppen deprotonierten Tartronsäuren, die drei Aluminium(III)- bzw. Gallium(III)-Atome koordinieren. Das Natriumsalz des Aluminats $\text{Na}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6 \text{ H}_2\text{O}$ (**17**) ist isotyp zum Natriumsalz des Gallats $\text{Na}_6[\text{Ga}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6 \text{ H}_2\text{O}$ (**19**). Eine Darstellung des Komplex-Anions von **17** wird in Abbildung 2.41 gezeigt. Ebenfalls zueinander isotyp sind die beiden Kaliumverbindungen $\text{K}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (**18**) und $\text{K}_6[\text{Ga}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (**20**).

Die Aluminium- bzw. Gallium-Atome sind oktaedrisch von Sauerstoff-Atomen koordiniert. Die mittleren Metall-Sauerstoff-Abstände betragen 189,1(16) pm für Aluminium und 196,2(18) pm für Gallium. Die drei Oktaeder werden über Ecken zu einem Ring verknüpft. Die μ_2 -verbrückenden Sauerstoff-Atome sind hierbei die deprotonierten Hydroxygruppen der drei vollständig deprotonierten Tartronato-Liganden 1, 3 und 5. Der durch die Verknüpfung der Metall-Sauerstoff-Oktaeder gebildete zentrale Al_3O_3 -Sechsring liegt in Wannenkongformation vor. Die Faltungparameter aller M_3O_3 -Sechsringe sind in Tabelle 2.14 zusammengestellt. Die Verknüpfung der drei Metallzentren am Beispiel des Tartronato-aluminats **17** über die vollständig deprotonierten Tartronato-Liganden wird in Abbildung 2.42 gezeigt. Bezüglich der Ebene, in der der Al_3O_3 -Sechsring liegt, steht das Tartronat 5 in einem annähernd rechten Winkel nach oben. Dreht man den Ring um 120° nach links, liegt das Tartronat 3 etwa in der Ebene des zentralen Rings. Um weitere 120° gedreht steht das Tartronat 1 annähernd rechtwinklig nach unten, so dass insgesamt eine Linksschraube entsteht. Diese Anordnung

Tabelle 2.14: Faltungparameter nach Cremer und Pople [66] für die zentralen M_3O_3 -Ringe in den Tartronato-aluminaten(III) bzw. -gallaten(III) **17**, **18**, **19** und **20**.

Verbindung	Ring	$Q/\text{Å}$	$\theta/^\circ$	$\phi/^\circ$
17	-Al1-O12-Al2-O32-Al3-O52-	0,7418(19)	79,12(15)	113,70(15)
18	-Al1-O12-Al2-O32-Al3-O52-	0,7424(32)	80,34(25)	111,8(2)
19	-Ga1-O12-Ga2-O32-Ga3-O52-	0,8091(30)	78,23(21)	114,9(2)
20	-Ga1-O12-Ga2-O32-Ga3-O52-	0,805(2)	79,6(1)	115,19(12)

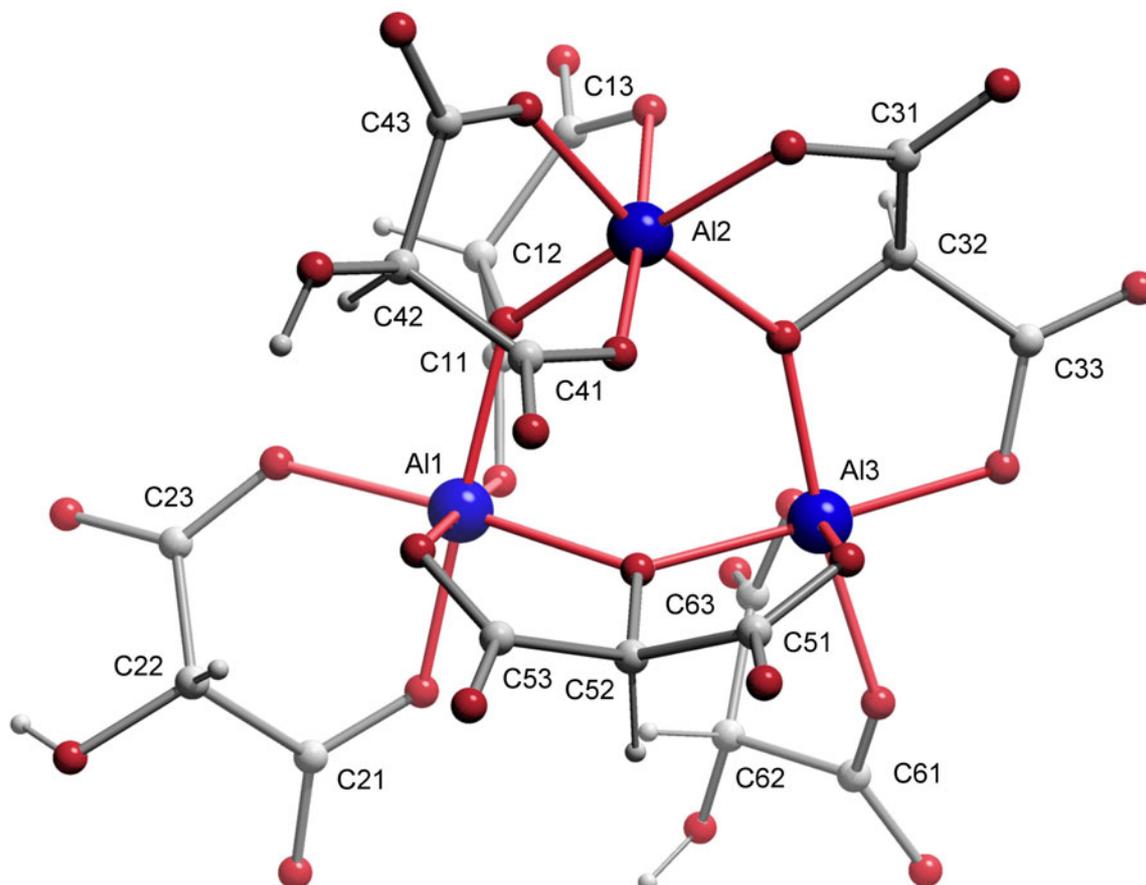


Abbildung 2.41: Abbildung des Komplex-Anions in $\text{Na}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6 \text{H}_2\text{O}$ (**17**). Die Struktur des Komplex-Anions in $\text{Na}_6[\text{Ga}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6 \text{H}_2\text{O}$ (**19**) ist analog. Aluminium: blau, Sauerstoff: rot, Kohlenstoff: grau, Wasserstoff: grau (klein). Die Nummerierung der Atome im Liganden ergibt sich wie folgt: Die erste Ziffer nach dem Elementsymbol (1–6) zeigt die Nummer des Liganden, die zweite Ziffer (1–3) die Position im Tartronat an. Sauerstoff-Atome tragen die gleiche Nummerierung wie die angebotenen Kohlenstoff-Atome. Den Sauerstoff-Atomen der Carboxylatgruppen wird eine 1 angehängt, wenn sie an Aluminium koordinieren, den nicht an Aluminium koordinierten wird eine 2 angehängt. Abstände und Winkel sind in Tabelle 2.15 aufgelistet. Torsionswinkel ($^\circ$): O131–C13–C12–O12 $-0,6(4)$; O12–C12–C11–O111 $16,0(3)$; O411–C41–C42–O42 $-173,2(3)$; O42–C42–C43–O431 $178,9(3)$; O531–C53–C52–O52 $0,5(4)$; O52–C52–C51–O511 $-12,0(4)$; O211–C21–C22–O22 $176,7(3)$; O22–C22–C23–O231 $174,0(3)$; O311–C31–C32–O32 $-16,0(4)$; O32–C32–C33–O331 $5,7(4)$; O631–C63–C62–O62 $-173,6(3)$; O62–C62–C61–O611 $-173,9(2)$.

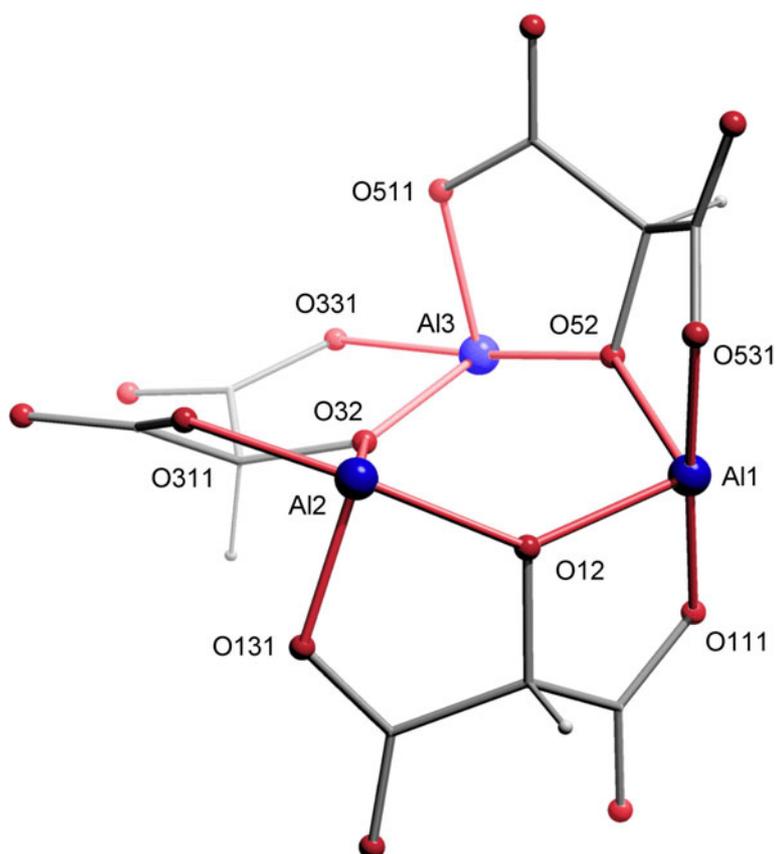


Abbildung 2.42: Ausschnitt aus dem Komplex-Anion von **17**. Die drei vollständig deprotonierten Tartronato-Liganden (1, 3 und 5) verbrücken die drei Aluminium-Atome über die Alkoxo-Funktionen in Position 2. Die Liganden sind so angeordnet, dass eine Linksschraube entsteht. Im entsprechenden Enantiomer liegt eine Rechtsschraube vor. Die drei an den Carboxylgruppen deprotonierten zweizähligen Tartronato-Liganden sind nicht abgebildet. Die gezeigte Teilstruktur ist den vier Tartronato-metallaten **17**, **18**, **19** und **20** gemeinsam. Blau: Aluminium-Atome, rot: Sauerstoff-Atome, Verbindungsstellen der grauen Bindungsstäbe: Kohlenstoff-Atome, grau (klein): Wasserstoff-Atome.

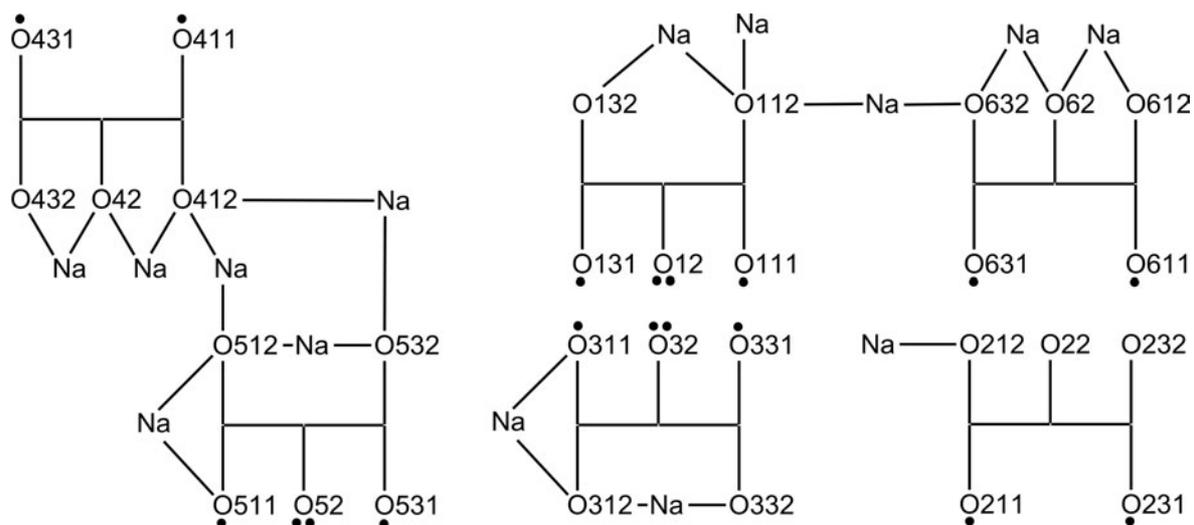


Abbildung 2.43: Schematische Darstellung der Koordination von 14 Natrium-Kationen an ein Komplex-Anion in den isotypen Verbindungen Tartronato-aluminat **17** und Tartronato-gallat **19**. Die Liganden eines Komplex-Anions sind mit vollständiger kationischer Umgebung dargestellt. Kontakt zu Aluminium- bzw. Gallium-Atomen sind durch einen Punkt (•) gekennzeichnet.

ist allen vier Tartronato-metallaten **17**, **18**, **19** und **20** gemeinsam. Zusammen mit dem Enantiomeren, das eine Rechtsschraube enthält, kristallisieren die vier Verbindungen als Racemate.

Die drei restlichen Tartronato-Liganden sind doppelt an den beiden Carboxylgruppen deprotoniert. Sie fungieren als zweizählige Liganden und koordinieren die verbliebenen zwei Koordinationsstellen am Aluminium bzw. Gallium unter Ausbildung von Chelatsechsringen. Alle Chelatsechsringe befinden sich in Wannenkongformation, wobei das Aluminium- bzw. Gallium-Atom und das mittlere die Hydroxygruppe tragende Kohlenstoff-Atom C2 die beiden Spitzen der Wanne bilden. Betrachtet man nur die Komplex-Anionen der vier Verbindungen, so unterscheiden sich diese in ihrer Geometrie alleine durch die Anordnung des zweizähligen Tartronato-Liganden 2. Betrachtet man das Komplex-Anion der isotypen Natriumsalze **17** und **19** in Abbildung 2.41, so sieht man von oben auf die Wanne des vom Tartronat 2 mit dem Metall-Atom 1 gebildeten Chelatsechsrings. In den isotypen Kaliumsalzen **18** und **20** würde man aus demselben Betrachtungswinkel von unten auf den Chelatsechsring schauen. Der Rest des Komplex-Anions stimmt in allen vier Verbindungen überein. Dieser Unterschied liegt in der kationischen Umgebung der Komplex-Anionen begründet. Die Abbildungen 2.43 (**17**, **19**) und 2.44 (**18**, **20**) zeigen schematisch die erste kationische Koordinationssphäre um die Komplex-Anionen. Um ein Tartronato-metallat-Ion in **17** und **19** koordinieren 14 Natrium-Ionen an Sauerstoff-Atome des Komplex-Anions. Sechs der Natrium-Atome sind von sechs Sauerstoff-Atomen verzerrt oktaedrisch koordiniert, die restlichen acht Natrium-Ionen besitzen eine Koordinationszahl von sieben. Die Sauerstoff-Ligand-Atome zur Vervollständigung der Koordinationssphären um die Natrium-Atome stammen teilweise von benachbarten Komplex-Anionen, teilweise von Kristallwasser. Die Sauerstoff-Natrium-Abstände bewegen sich zwischen 229,0(6) und 285,2(18) pm. Um die Komplex-Anionen der isotypen Kaliumsalze **18** und **20** coordi-

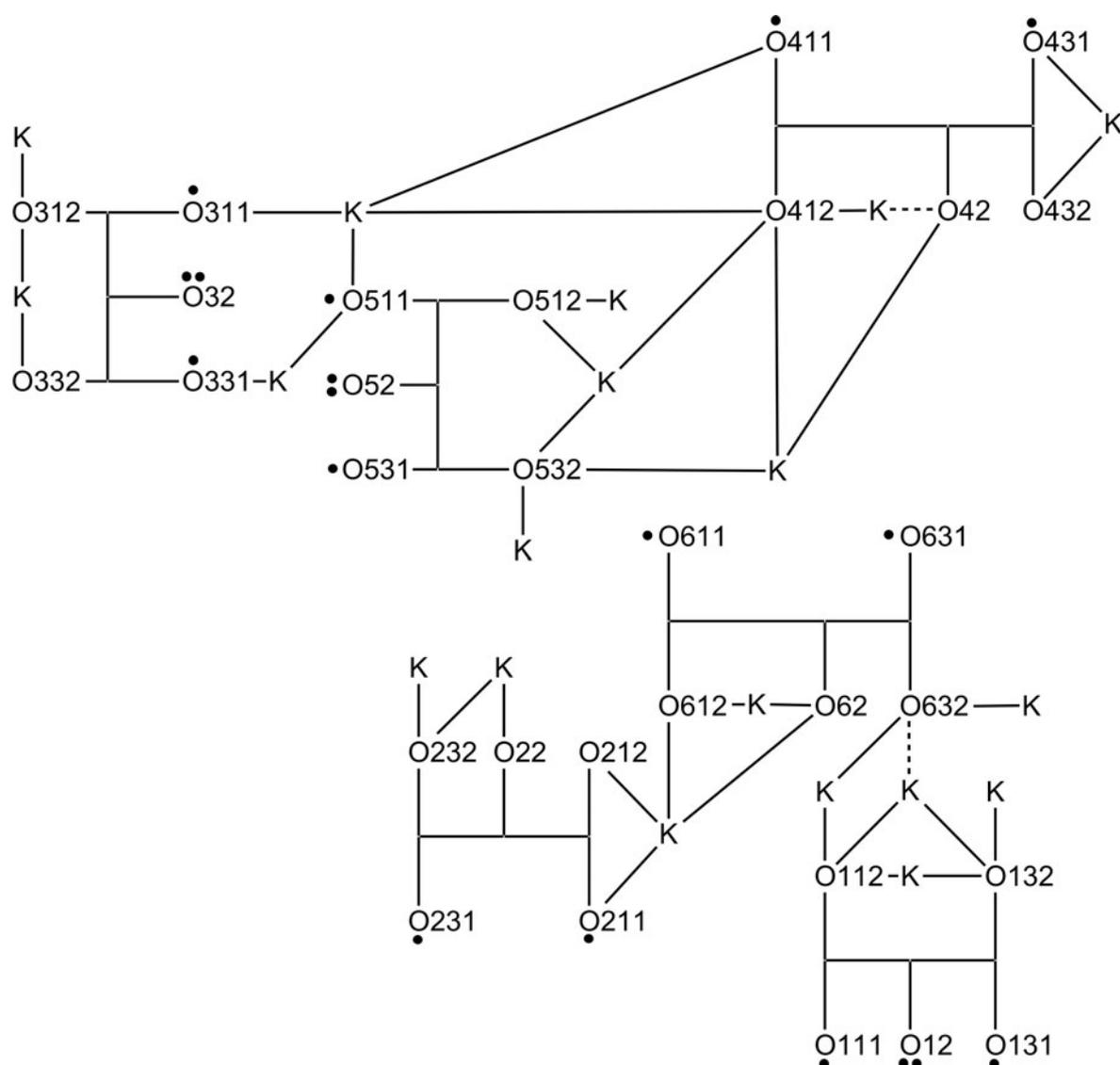


Abbildung 2.44: Schematische Darstellung der Koordination von 19 Kalium-Kationen an ein Komplex-Anion im Tartronato-aluminat **18** und Tartronato-gallat **20**. Die Liganden eines Komplex-Anions sind mit vollständiger kationischer Umgebung dargestellt. Kontakt zu Aluminium- bzw. Gallium-Atomen sind durch einen Punkt (•) gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien zeigen einen Kontakt an, der nur in **18** und nicht in **20** vorhanden ist.

nieren 19 Kalium-Ionen. Die Koordinationszahlen an den Kalium-Ionen bewegen sich zwischen sieben und zehn, die Kalium-Sauerstoff-Abstände variieren zwischen 264,5(3) und 357,1(2) pm. Die Abstände und Winkel in den Tartronato-aluminat(III)-Anionen in **17** und **18** sind in Tabelle 2.15, die Abstände und Winkel in den Tartronato-gallat(III)-Anionen in **19** und **20** in Tabelle 2.16 aufgelistet.

Tabelle 2.15: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) in den Komplex-Anionen von **17** und **18**.

	17	18		17	18
Al1–O111	187,1(2)	186,6(4)	C52–O52	141,7(3)	142,0(6)
Al1–O12	190,7(2)	192,4(4)	C53–O531	128,5(4)	128,2(7)
Al1–O211	190,7(2)	191,0(4)	C53–O532	123,3(4)	122,6(7)
Al1–O231	189,3(2)	188,3(4)	C61–C62	153,4(4)	152,1(7)
Al1–O52	189,7(2)	191,0(4)	C61–O611	128,5(4)	128,5(6)
Al1–O531	187,8(2)	187,8(4)	C61–O612	122,8(4)	123,0(7)
Al2–O12	190,3(2)	191,5(4)	C62–C63	152,2(4)	153,1(7)
Al2–O131	188,9(2)	189,1(4)	C62–O62	140,8(4)	140,6(6)
Al2–O311	189,0(2)	190,3(4)	C63–O631	129,8(4)	127,5(6)
Al2–O32	192,9(2)	190,7(4)	C63–O632	122,6(4)	124,3(6)
Al2–O411	186,5(2)	184,4(4)	O22–H222	83,4(10)	84,0(10)
Al2–O431	188,0(2)	188,7(4)	O42–H422	82,9(10)	84,0(10)
Al3–O32	187,9(2)	187,1(4)	O62–H622	82,9(10)	84,0(10)
Al3–O331	187,7(2)	187,3(4)	O111–Al1–O12	83,83(9)	83,93(17)
Al3–O511	189,9(2)	190,9(4)	O111–Al1–O211	85,58(10)	87,00(19)
Al3–O52	189,1(2)	189,3(4)	O111–Al1–O231	90,20(10)	93,7(2)
Al3–O611	191,3(2)	190,8(4)	O111–Al1–O52	95,76(10)	94,59(17)
Al3–O631	187,6(2)	188,2(4)	O231–Al1–O12	89,98(10)	89,25(19)
C11–O111	128,4(4)	127,4(7)	O231–Al1–O211	89,78(10)	90,4(2)
C11–O112	123,1(4)	122,7(7)	O52–Al1–O12	93,61(10)	93,12(16)
C11–C12	152,9(4)	153,9(7)	O52–Al1–O211	87,72(10)	88,55(18)
C12–O12	142,8(3)	141,9(6)	O531–Al1–O12	99,61(10)	99,30(16)
C13–C12	152,7(4)	150,9(8)	O531–Al1–O211	90,98(10)	89,80(19)
C13–O131	127,9(4)	129,1(6)	O531–Al1–O231	89,47(10)	88,3(2)
C13–O132	123,4(4)	122,6(7)	O531–Al1–O52	84,40(9)	83,37(17)
C21–C22	153,6(5)	152,8(14)	O12–Al2–O32	91,42(9)	91,54(16)
C21–O211	127,6(4)	133,5(11)	O131–Al2–O12	85,48(9)	85,20(16)
C21–O212	122,8(4)	124,5(11)	O131–Al2–O311	89,81(10)	88,25(17)
C22–C23	151,7(5)	152,3(14)	O131–Al2–O32	89,01(10)	89,59(17)
C22–O22	141,2(4)	135,9(11)	O311–Al2–O32	82,12(10)	82,15(15)
C23–O231	127,2(4)	127,7(10)	O411–Al2–O12	92,77(10)	94,41(16)
C23–O232	124,0(4)	124,6(11)	O411–Al2–O311	92,28(10)	92,41(17)
C31–C32	151,6(5)	153,0(7)	O411–Al2–O32	94,23(10)	92,97(17)

Tabelle 2.15: Fortsetzung.

	17	18		17	18
C31–O311	128,6(4)	129,6(6)	O411–Al2–O431	90,72(10)	91,15(17)
C31–O312	123,0(4)	122,1(6)	O431–Al2–O12	97,90(10)	96,03(16)
C32–C33	152,7(4)	152,8(7)	O431–Al2–O131	86,36(10)	86,36(17)
C32–O32	141,8(4)	141,7(6)	O431–Al2–O311	88,15(10)	89,79(16)
C33–O331	127,7(4)	128,7(6)	O32–Al3–O511	94,03(10)	94,63(16)
C33–O332	122,8(4)	122,0(6)	O32–Al3–O52	92,08(10)	94,06(16)
C41–C42	153,6(4)	152,6(9)	O331–Al3–O32	85,10(10)	85,21(16)
C41–O411	128,8(4)	128,0(7)	O331–Al3–O511	89,54(10)	86,84(17)
C41–O412	122,4(4)	123,3(7)	O331–Al3–O611	88,44(10)	90,71(16)
C42–C43	152,9(4)	152,7(8)	O511–Al3–O611	85,19(10)	87,09(16)
C42–O42	140,8(4)	139,8(7)	O52–Al3–O511	83,96(9)	83,82(16)
C43–O431	127,7(4)	128,5(7)	O52–Al3–O611	94,26(10)	90,28(16)
C43–O432	121,8(4)	122,0(7)	O631–Al3–O32	92,35(10)	90,30(16)
C51–C52	152,4(4)	152,5(7)	O631–Al3–O331	92,45(10)	91,82(17)
C51–O511	128,0(4)	127,4(7)	O631–Al3–O52	94,37(10)	97,62(16)
C51–O512	124,0(4)	124,0(6)	O631–Al3–O611	88,63(10)	87,87(16)
C52–C53	151,5(4)	153,6(7)			

Tabelle 2.16: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) in den Komplex-Anionen von **19** und **20**.

	19	20		19	20
Ga1–O111	193,2(4)	193,9(2)	C52–O52	142,0(6)	141,9(4)
Ga1–O12	197,7(3)	199,1(2)	C53–O531	128,2(7)	128,8(4)
Ga1–O211	199,7(4)	199,1(2)	C53–O532	122,6(7)	122,6(4)
Ga1–O231	196,3(4)	196,3(2)	C61–C62	152,1(7)	153,3(5)
Ga1–O52	196,0(4)	197,4(2)	C61–O611	128,5(6)	128,7(4)
Ga1–O531	194,3(4)	194,7(2)	C61–O612	123,0(7)	122,8(4)
Ga2–O12	197,1(4)	197,7(2)	C62–C63	153,1(7)	152,1(5)
Ga2–O131	195,6(3)	197,1(2)	C62–O62	140,6(6)	140,7(4)
Ga2–O311	195,5(4)	197,3(2)	C63–O631	127,5(6)	128,3(4)
Ga2–O32	199,0(3)	197,3(2)	C63–O632	124,3(6)	122,8(4)
Ga2–O411	193,9(3)	193,1(2)	O22–H22A	84,0(2)	84,0(20)
Ga2–O431	196,2(3)	196,8(2)	O42–H42A	84,0(2)	84,0(20)
Ga3–O32	195,7(3)	193,9(2)	O62–H62A	84,0(2)	84,0(20)
Ga3–O331	195,1(4)	193,8(2)	O52–Ga1–O12	95,84(15)	95,21(9)
Ga3–O511	197,1(4)	197,7(2)	O111–Ga1–O12	82,66(15)	82,88(9)
Ga3–O52	195,9(4)	196,1(2)	O231–Ga1–O12	89,17(15)	88,75(10)
Ga3–O611	198,9(3)	199,2(2)	O531–Ga1–O12	100,59(15)	99,57(10)
Ga3–O631	195,2(4)	195,8(2)	O52–Ga1–O211	87,09(16)	87,94(10)

Tabelle 2.16: Fortsetzung.

	19	20		19	20
C11–C12	153,9(7)	153,9(5)	O111–Ga1–O211	84,78(16)	88,01(10)
C11–O111	127,4(7)	127,8(4)	O231–Ga1–O211	89,37(16)	89,62(11)
C11–O112	122,7(7)	123,0(4)	O531–Ga1–O211	92,01(16)	89,70(10)
C12–C13	150,9(8)	152,1(5)	O531–Ga1–O231	90,42(16)	87,99(10)
C12–O12	141,9(6)	143,1(4)	O111–Ga1–O231	90,99(16)	96,14(10)
C13–O131	129,1(6)	128,3(4)	O531–Ga1–O52	82,53(15)	82,30(9)
C13–O132	122,6(7)	122,6(4)	O111–Ga1–O52	95,84(15)	93,48(9)
C21–C22	152,8(14)	153,2(6)	O131–Ga2–O12	83,63(16)	83,71(10)
C21–O211	133,5(11)	127,3(5)	O411–Ga2–O12	93,56(16)	95,16(10)
C21–O212	124,5(11)	123,5(5)	O431–Ga2–O12	98,49(16)	97,17(10)
C22–C23	152,3(14)	152,0(6)	O311–Ga2–O131	90,42(16)	88,99(10)
C22–O22	135,9(11)	141,7(4)	O411–Ga2–O311	92,74(16)	92,54(10)
C23–O231	127,7(10)	130,1(5)	O12–Ga2–O32	92,07(15)	91,65(10)
C23–O232	124,6(11)	121,7(5)	O311–Ga2–O32	80,52(16)	80,85(10)
C31–C32	153,0(7)	153,9(5)	O131–Ga2–O32	88,49(15)	88,66(10)
C31–O311	129,6(6)	129,5(4)	O411–Ga2–O32	94,59(15)	94,73(10)
C31–O312	122,1(6)	122,3(4)	O131–Ga2–O431	86,71(15)	86,20(10)
C32–C33	152,8(7)	153,3(5)	O311–Ga2–O431	88,34(16)	89,59(10)
C32–O32	141,7(6)	141,8(4)	O411–Ga2–O431	90,79(15)	90,62(10)
C33–O331	128,7(6)	129,5(4)	O331–Ga3–O32	83,64(15)	84,07(10)
C33–O332	122,0(6)	121,4(4)	O631–Ga3–O32	91,33(16)	90,11(10)
C41–C42	152,6(9)	152,7(6)	O52–Ga3–O511	82,23(16)	82,33(9)
C41–O411	128,0(7)	129,6(5)	O32–Ga3–O511	95,54(16)	95,85(10)
C41–O412	123,3(7)	122,0(5)	O331–Ga3–O511	90,21(17)	87,15(10)
C42–C43	152,7(8)	153,0(5)	O32–Ga3–O52	92,77(15)	94,28(10)
C42–O42	139,8(7)	140,5(5)	O631–Ga3–O52	95,01(16)	98,71(10)
C43–O431	128,5(7)	127,9(4)	O52–Ga3–O611	94,06(15)	89,75(10)
C43–O432	122,0(7)	122,9(4)	O511–Ga3–O611	84,76(15)	86,88(10)
C51–C52	152,5(7)	153,7(5)	O631–Ga3–O611	88,71(16)	87,09(10)
C51–O511	127,4(7)	127,7(4)	O331–Ga3–O611	89,51(16)	92,38(10)
C51–O512	124,0(6)	123,3(4)	O331–Ga3–O631	93,01(17)	92,04(10)
C52–C53	153,6(7)	154,1(5)			

2.3.1.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen von Tartronato-alumina-ten(III)

Von Kristallen von $\text{Na}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6 \text{H}_2\text{O}$ (**17**) wurden ^{27}Al -Festkörper-NMR-Spektren mit Hilfe der MAS-Technik aufgenommen. Das strukturierte, aber nicht in einzelne Peaks aufgespaltete Signal (Abb. 2.45) kann unter Einbeziehung der isotropen chemischen Verschiebung sowie einer anisotropen quadrupolaren Wechselwirkung zweiter Ordnung für jede berücksichtigte Aluminium-Position mit dem Programmpaket SIMPSON [68] simuliert werden. Die drei im Komplex-Anion vorhandenen Aluminium(III)-Kerne erfahren aufgrund ihrer leicht unterschiedlichen chemischen Umgebung (unterschiedliche Natriumkoordinationen der an Aluminium gebundenen Sauerstoff-Atome) unterschiedliche isotrope chemische Verschiebungen. Für die Anpassung des gemessenen ^{27}Al -Signals werden somit drei Funktionen verwendet. Die isotropen Verschiebungen und die quadrupolaren Kopplungskonstanten lassen sich aus den Parametern der Anpassungs-Funktionen gewinnen. Die isotropen chemischen Verschiebungen liegen im Bereich von 11,8 bis 16,6 ppm. Um die chemischen Verschiebungen mit denen in ^{27}Al -Lösungs-NMR-Spektren vergleichen zu können, müssen 2,66 ppm addiert werden, da die Resonanz des verwendeten Standards (Lösung von Aluminium(III)-

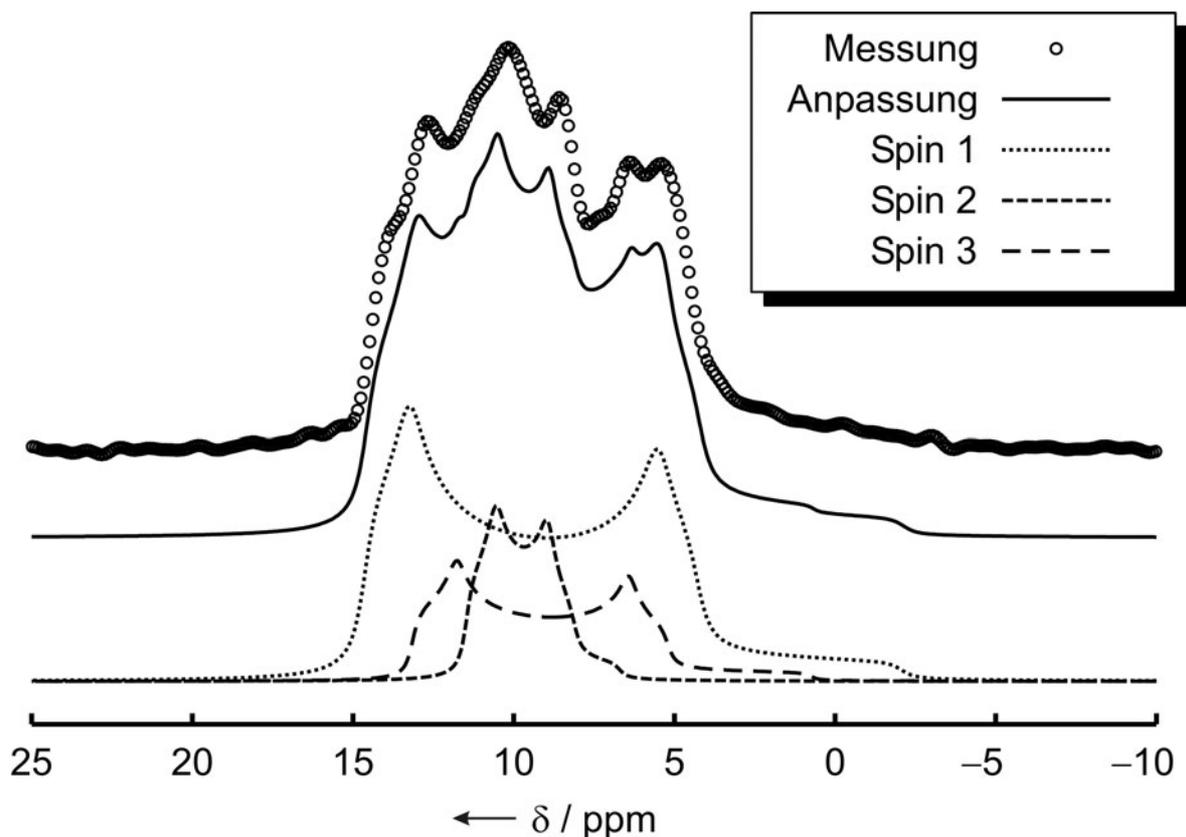


Abbildung 2.45: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von Kristallen von $\text{Na}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6 \text{H}_2\text{O}$ (**17**). Die gepunkteten Kreise (\odot) zeigen die Messwerte an, die durchgezogene Linie die Anpassung als Überlagerung der drei Einzelresonanzen. Spin1: $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 16,6 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{Q}} = 4,60 \text{ MHz}$, $\eta_{\text{Q}} = 0,1316$; Spin2: $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 11,8 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{Q}} = 2,38 \text{ MHz}$, $\eta_{\text{Q}} = 0,3217$; Spin3: $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 14,4 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{Q}} = 4,60 \text{ MHz}$, $\eta_{\text{Q}} = 0,1316$.

chlorid in 0,1 M Salzsäure) gegenüber dem internen Standard im Flüssigkeits-NMR-Spektrometer eine Verschiebung von 2,66 ppm aufweist. Die korrigierten isotropen Verschiebungen liegen somit im Bereich von 14,4 bis 19,3 ppm.

Löst man Kristalle von $\text{K}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**18**) auf, so dass eine gesättigte Lösung entsteht, erhält man ein ^{27}Al -NMR-Spektrum (Abb. 2.46 oben), das ein quadrupol-verbreitetes Hauptsignal bei 16,2 ppm mit einer Halbwertsbreite von etwa 750 Hz zeigt. Daneben existieren zwei kleinere Signale bei 1,0 und 29,5 ppm. Das annähernd identische Signal bei 16,8 ppm ($\Delta\nu_{1/2} \approx 700 \text{ Hz}$) erhält man, wenn man eine wässrige Lösung aus Aluminium(III)-chlorid, Tartronsäure und Natriumhydroxid im Mengenverhältnis 1:3:6 spektroskopiert (Abb. 2.46 unten). Das Spektrum dieser Lösung, aus der Kristalle von **17** gewonnen werden können, zeigt jedoch noch ein weiteres starkes Signal bei 1,3 ppm das im Bereich von hydratisierten Aluminium(III)-Ionen liegt [69].

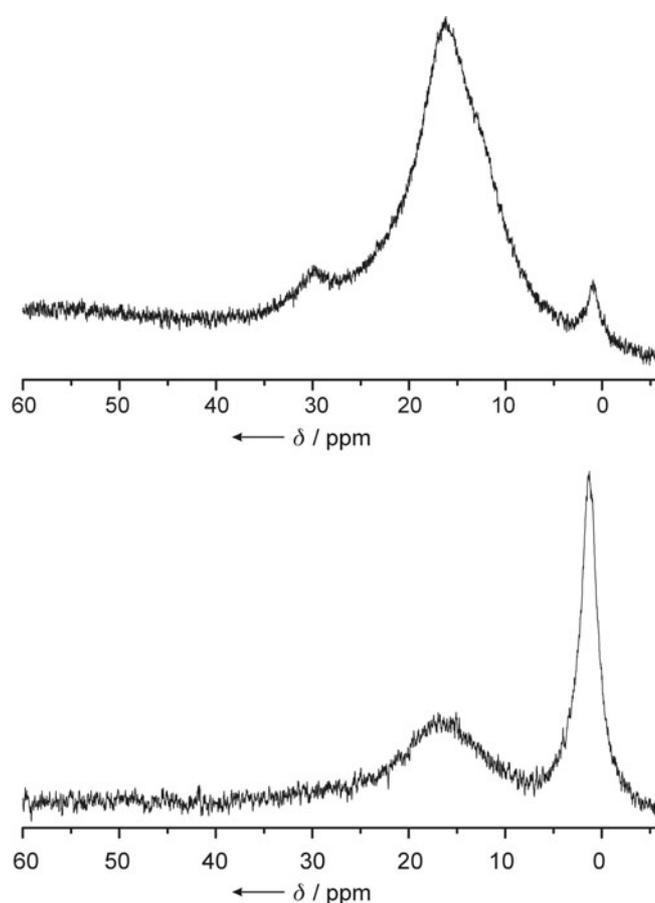


Abbildung 2.46: Oben: ^{27}Al -NMR-Spektrum einer gesättigten wässrigen Lösung der Kristalle von $\text{K}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6 \text{H}_2\text{O}$ (**18**). Signale (von links nach rechts): $\delta = 29,5, 16,2$ ($\Delta\nu_{1/2} \approx 750 \text{ Hz}$), 1,0.

Unten: ^{27}Al -NMR-Spektrum einer wässrigen Lösung von Aluminium(III)-chlorid, Tartronsäure und Natriumhydroxid im Mengenverhältnis 1:3:6. Aus gleichartigen Reaktionslösungen werden Kristalle von **17** und **18** (KOH statt NaOH) isoliert. Signale (von links nach rechts): $\delta = 16,8$ ($\Delta\nu_{1/2} \approx 700 \text{ Hz}$), 1,3.

2.3.2 Koordination von Indium(III) an Tartronat

Aus schwach sauren Lösungen (pH = 4,5) von Indium(III)-nitrat, Tartronsäure und Natriumhydroxid mit den Mengenverhältnissen 1:3:6 lässt sich der vierkernige Indiumkomplex $\text{Na}_6[\text{In}_4(\text{C}_3\text{HO}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**21**) kristallisieren. **21** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle.

Im inversionssymmetrischen sechsfach geladenen Komplex-Anion (Abb. 2.47) sind die vier Indium-Atome siebenfach von Sauerstoff-Atomen koordiniert, wobei die Koordinationspolyeder am besten als überkappede trigonale Prismen beschrieben werden können. Die beiden Koordinationspolyeder um die Indium-Atome In2 sind über je zwei Kanten mit den Koordinationspolyedern um die Atome In1 verknüpft, welche ihrerseits über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Koordiniert werden die Indium-Atome von zwei Aqua-Liganden und sechs vollständig deprotonierten Tartronsäure-Molekülen, die jeweils zwei Chelatfünfringe unter Beteiligung je einer Carboxylatgruppe und der Alkoxo-Funktion ausbilden. Die Aqua-Liganden koordinieren endständig mit den Sauerstoff-Atomen O91 an die Indium-Atome In2. Die Carboxylatgruppen der Tartronato-Liganden koordinieren alle endständig an Indium. Für die Verbrückungen sind ausschließlich die Alkoxo-Funktionen der Liganden zuständig, wobei die Alkoxo-Funktionen O12 beide In1 und jeweils ein In2 μ_3 -verbrücken. Die vier weiteren Alkoxo-Funktionen O22 und O32 verbrücken jeweils ein In1 und ein In2. Von den Indium-Atomen und den verbrückenden Alkoxo-Sauerstoff-Atomen im In-O-Cluster werden rautenförmige In_2O_2 -Ringe ausgebildet. Die Winkel in den Ringen betragen an den Sauerstoff-Atomen im Mittel $72,8(21)^\circ$, an den Indium-Atomen $106,6(77)^\circ$. Der aus den In_2O_2 -Rauten aufgebaute In-O-Cluster lässt sich am besten wie folgt beschreiben: zwei Rhomboeder, deren Ecken abwechselnd mit Indium(III)- und Sauerstoff-Atomen besetzt sind, sind über eine gemeinsame Fläche (In1–O12–In1–O12) zu einem Rhomboeder verknüpft, bei dem die Indium-Positionen an zwei Ecken, die bezüglich der Raumdiagonalen gegenüberliegen, nicht besetzt sind.

Die Komplex-Anionen in **21** liegen eingebettet zwischen Schichten von sechsfach Sauerstoff-koordinierten Natrium-Ionen, die sich entlang der (010)-Ebene ziehen (Abb. 2.48 links). Ein Drittel der Natrium-Atome ist oktaedrisch, zwei Drittel trigonal-prismatisch koordiniert. Die Schichten lassen sich aus zwei Baublöcken aufbauen. Zwei NaO_6 -Oktaeder (Na2) sind kantenverknüpft, wobei der Abstand zwischen den beiden Zentralatomen $340,9(7)$ pm beträgt. Je eine Fläche der beiden Oktaeder (bzgl. der Na2–Na2-Achse *trans*-ständig) ist verknüpft mit einer Dreiecksfläche des verzerrt trigonalen Prismas um Na1 (Abb. 2.48 rechts unten). Drei dieser vierkernigen Einheiten werden über ein Natrium-Atom Na3 verknüpft, so dass vier Koordinationsstellen an Na3 besetzt sind (zwei Ecken- und eine Kantenverknüpfung). Zwei weitere Sauerstoff-Atome vervollständigen die trigonal-prismatische Koordination um Na3 (Abb. 2.48 rechts oben).

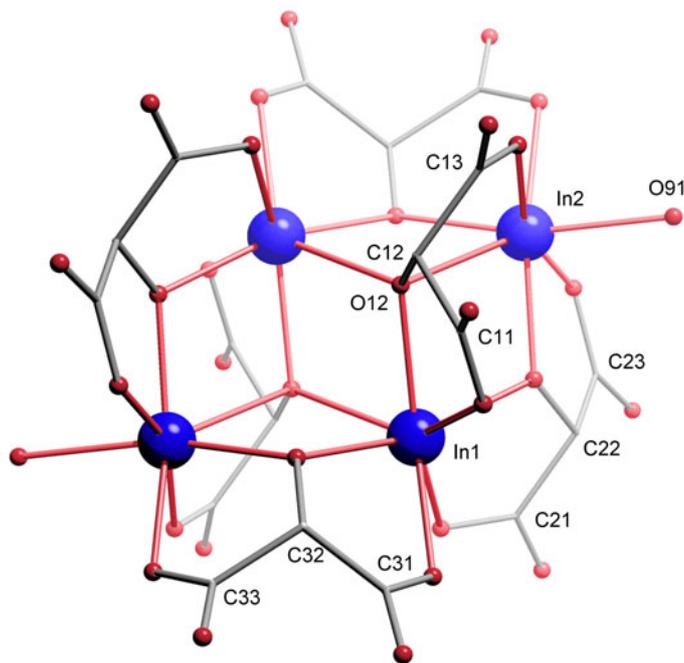


Abbildung 2.47: Komplex-Anion $[\text{In}_4(\text{C}_3\text{HO}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ im Natrium-diaqua(hexatartron-1,2,3-ato)-tetraindat-Octahydrat (**21**). Indium: blau, Sauerstoff: rot, Kohlenstoff als Kreuzungspunkte der grauen Bindungsstäbe, Wasserstoff-Atome sind nicht abgebildet. Für die Benennung der Liganden gilt: dem Elementsymbol wird als erste Ziffer die Nummer des Liganden nachgestellt (1–3), als zweites folgt die Position im Liganden (1–3). Die Sauerstoff-Atome tragen die gleiche Bezeichnung wie die angebotenen Kohlenstoff-Atome, Carboxylat-Sauerstoff-Atomen wird eine 1 nachgestellt, wenn sie an Indium koordinieren, eine 2, wenn sie keinen Indium-Kontakt aufweisen. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): von In1 zu: O22 213,8(5); O32 213,9(5); O211 219,6(5); O111 221,0(5); O311 222,0(5); O12 223,5(5); O12ⁱ 228,6(5); von In2 zu: O32ⁱ 211,8(5), O22 214,0(5); O131 215,0(5); O91 216,3(5); O331ⁱ 222,0(5); O231 225,0(5); O12 245,8(5); O12–In1ⁱ 228,6(5); O32–In2ⁱ 211,8(5); O331–In2ⁱ 222,0(5); C11–O112 123,7(9); C11–O111 126,0(9); C11–C12 154,8(10); C12–O12 140,4(8); C12–C13 155,6(10); C13–O132 123,2(9); C13–O131 128,0(9); C21–O212 123,6(9); C21–O211 127,4(9); C21–C22 153,5(10); C22–O22 140,9(9); C22–C23 153,9(11); C23–O232 123,7(10); C23–O231 128,7(10); C31–O311 125,6(9); C31–O312 127,2(9); C31–C32 153,1(10); C32–O32 140,0(8); C32–C33 154,5(10); C33–O332 124,0(10); C33–O331 127,4(10); O22–In1–O32 163,94(19); O22–In1–O211 74,94(19); O32–In1–O211 120,29(19); O22–In1–O111 88,60(19); O32–In1–O111 82,6(2); O211–In1–O111 137,97(19); O22–In1–O311 117,34(19); O32–In1–O311 74,04(18); O211–In1–O311 75,91(19); O111–In1–O311 78,18(19); O22–In1–O12 75,29(18); O32–In1–O12 89,32(18); O211–In1–O12 134,69(18); O111–In1–O12 73,83(18); O311–In1–O12 149,03(19); O22–In1–O12ⁱ 103,99(18); O32–In1–O12ⁱ 74,75(18); O211–In1–O12ⁱ 83,37(18); O111–In1–O12ⁱ 138,57(18); O311–In1–O12ⁱ 125,91(18); O12–In1–O12ⁱ 71,7(2); O32ⁱ–In2–O22 102,55(19); O32ⁱ–In2–O131 105,2(2); O22–In2–O131 119,9(2); O32ⁱ–In2–O91 157,1(2); O22–In2–O91 91,83(19); O131–In2–O91 82,1(2); O32ⁱ–In2–O331ⁱ 74,92(19); O22–In2–O331ⁱ 154,0(2); O131–In2–O331ⁱ 85,1(2); O91–In2–O331ⁱ 84,4(2); O32ⁱ–In2–O231 84,3(2); O22–In2–O231 74,19(18); O131–In2–O231 159,53(19); O91–In2–O231 82,7(2); O331ⁱ–In2–O231 79,85(19); O32ⁱ–In2–O12 71,52(17); O22–In2–O12 70,66(17); O131–In2–O12 69,47(18); O91–In2–O12 130,70(19); O331ⁱ–In2–O12 129,90(18); O231–In2–O12 130,99(18). Torsionswinkel ($^\circ$): O111–C11–C12–O12 5,3(9); O12–C12–C13–O131 –9,8(9); O211–C21–C22–O22 –1,8(9); O22–C22–C23–O231 0,7(11); O311–C31–C32–O32 –2,4(10); O32–C32–C33–O331 11,2(9). Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 – x, 1 – y, 1 – z.

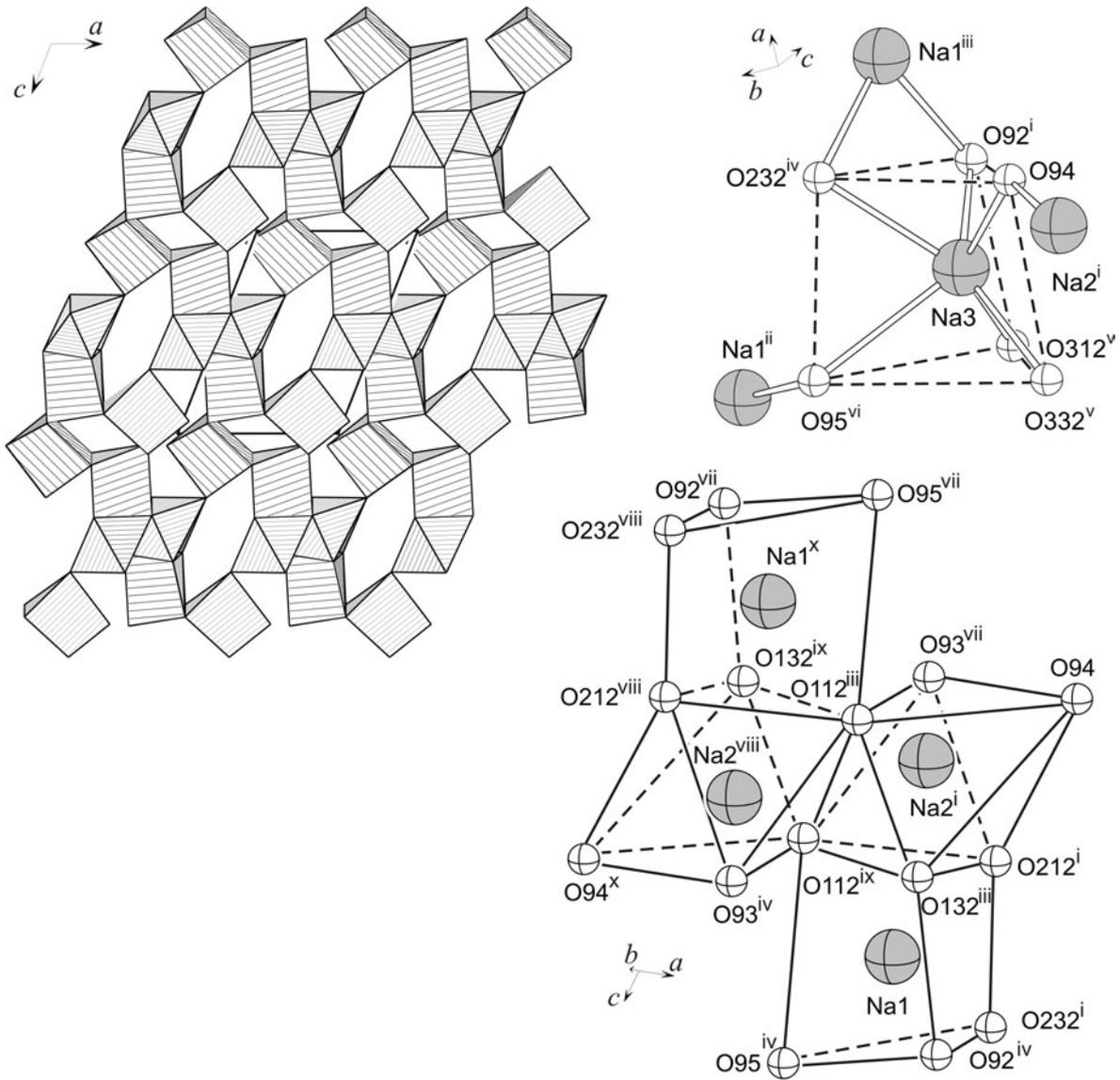


Abbildung 2.48: Links: Eine Schicht von Sauerstoff-koordinierten Natrium-Ionen in **21** als Projektion der Koordinationspolyeder mit $-1/3 < y < 1/3$ auf die (010)-Ebene. Rechts oben: verzerrt trigonal-prismatische Koordination von Na3 und die Verbrückung zu drei benachbarten Natrium-Ionen. Rechts unten: Baueinheit aus vier Natrium-Ionen. Zwei kantenverknüpfte (verzerrte) Oktaeder sind über je eine Fläche mit je einem verzerrten trigonalen Prisma verknüpft. Abstände (pm) von Na1 zu: O132ⁱⁱⁱ 235,4(6); O232ⁱ 238,7(8); O212ⁱ 241,4(6); O92^{iv} 241,5(7); O112^{ix} 248,7(6); O95^{iv} 254,8(12); Na2ⁱ 336,2(4); Na3ⁱⁱⁱ 370,4(5); Na2^{viii} 409,6(4); von Na2 zu: O93^{xi} 228,4(7); O132^{xii} 233,5(6); O212 239,6(6); O112^{xii} 246,5(6); O112^{xiii} 259,2(7); O94ⁱ 268,9(8); Na1ⁱ 336,2(4); Na2^{xiv} 340,9(7); Na1^{xv} 409,6(4); von Na3 zu: O92ⁱ 237,7(7); O312^v 239,1(7); O332^v 247,1(8); O94 247,8(9); O232^{iv} 271,7(11); O95^{vi} 300,9(15); Na1ⁱⁱⁱ 370,4(5). Symmetrieschlüssel: ⁱ $1-x, 1-y, 1-z$; ⁱⁱ $x, y, -1+z$; ⁱⁱⁱ $1-x, 2-y, 1-z$; ^{iv} $x, 1+y, z$; ^v $-1+x, y, -1+z$; ^{vi} $x, 1+y, -1+z$; ^{vii} $-x, 1-y, 1-z$; ^{viii} $-1+x, 1-y, -z$; ^{ix} $-1+x, y, z$; ^x $-x, 2-y, 1-z$; ^{xi} $1+x, y, z$; ^{xii} $x, -1+y, z$; ^{xiii} $2-x, 1-y, 1-z$; ^{xiv} $2-x, -y, 1-z$; ^{xv} $1+x, -1+y, z$.

2.3.3 Koordination von Aluminium(III) und Gallium(III) an L-Tartrat

Aus sauren wässrigen Lösungen ($\text{pH} \approx 2\text{--}3$) von Aluminium(III)-chlorid-Hexahydrat, L-Weinsäure und Cäsiumhydroxid im Mengenverhältnis 1:2:4 lässt sich der sechskernige Aluminium-tartrat-Komplex $\text{Cs}_2[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_6((\text{L-Thr}1,4\text{A}_2)_7\text{H}_{-20})] \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ (**22**) kristallisieren. **22** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P3_221$ mit drei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Alle sechs Aluminium-Kerne sind sechsfach oktaedrisch von Sauerstoff-Atomen koordiniert (Abb. 2.49). Die drei Oktaeder um die Aluminium-Atome Al3, Al3ⁱ und Al4 liegen isoliert im Komplex-Molekül vor⁶. Jeweils zwei Wasser-Moleküle und unter Ausbildung von zwei Chelatfünfringen je zweimal eine Carboxylatgruppe mit der α -ständigen Hydroxygruppe zweier Tartrate bilden die Liganden der Oktaeder um Al4. Der einzige Unterschied in der Koordination um Al3/Al3ⁱ liegt in der wahrscheinlichen Deprotonierung der Hydroxygruppe im Tartrato-Liganden 3 (eine genaue Diskussion der Deprotonierung im Komplex ist in Kapitel 3.3.1, Seite 108 zu finden). Die drei übrigen Oktaeder um die Aluminium-Atome Al1, Al2 und Al1ⁱ sind über die beiden Alkoxo-Funktionen O12 und O12ⁱ des einzigen vollständig deprotonierten Tartrato-Liganden 1 eckenverknüpft. Die Aluminium-Atome Al1 und Al1ⁱ werden unter Ausbildung von drei Chelatfünfringen von jeweils einem Carboxylat-Sauerstoff-Atom und dem an das α -Kohlenstoff-Atom gebundenen Sauerstoff-Atom von drei Tartrato-Liganden (1, 2 und 3) unterschiedlichen Protonierungsgrades koordiniert. Der Tartrato-Ligand 3 (3ⁱ) liegt, wie erwähnt, wahrscheinlich dreifach deprotoniert vor. Der Chelatring an Al1 (Al1ⁱ) wird hier von einem α -Hydroxy-Carboxylat-Fragment gebildet. Der Tartrato-Ligand 1 liegt vollständig deprotoniert vor, so dass hier der Chelatfünfring von dem doppelt negativ geladenen α -Alkoxo-Carboxylat-Fragment ausgebildet wird. Im Fall des Tartrato-Liganden 2 liegt der Protonierungsgrad der, an der Koordination von Al1 beteiligten, α -Hydroxygruppe O22 bei $1/2$. Die Begründung (vgl. Kapitel 2.3.4, Seite 76) liegt beim außergewöhnlich kurzen Abstand zwischen den Sauerstoff-Atomen O22 und O43 von 241,7(5) pm, der eine starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen einer protonierten und einer deprotonierten Hydroxy-Funktion anzeigt, wobei sich die Protonierung auf beide Hydroxygruppen aufteilt. Die teildeprotonierten Hydroxygruppen O43 und O43ⁱ mit ihren benachbarten Carboxylatgruppen stellen zwei Chelatliganden des Aluminium-Atoms Al2 dar. Der dritte Chelatfünfring an Al2 wird von den beiden μ_2 -verbrückenden Alkoxogruppen des Liganden 1 ausgebildet. Die sieben Weinsäure-Liganden lassen sich somit in drei Gruppen einteilen: ein vollständig deprotonierter Tartrato-Ligand, zwei an den Carbonsäuregruppen und einer Hydroxygruppe deprotonierte Liganden und vier formal zweieinhalbmal deprotonierte Liganden. Die Gesamtzahl der negativen Ladungen durch die Liganden beträgt 20, so dass ein zweifach geladenes Komplex-Anion vorliegt. Die Elektroneutralität wird durch zwei Cäsium-Ionen hergestellt.

Der mittlere Aluminium-Sauerstoff-Abstand beträgt 188,3(18) pm (berechnet ohne $d_{\text{Al1-O32}}$). Der Abstand von Al1 zu dem Hydroxygruppen-Sauerstoff-Atom O32, das *trans* zu μ_2 -O12 steht, ist mit 197,5(4) pm deutlich länger als die übrigen Al-O-Abstände.

Aus analogen Ansätzen mit Gallium(III)-nitrat anstatt Aluminium(III)-chlorid ge-

⁶Symmetrieschlüssel (gültig für das gesamte Unterkapitel ohne Abb. 2.49): ⁱ $y, x, 1/3 - z$; ⁱⁱ $1 - x, -x + y, -z$.

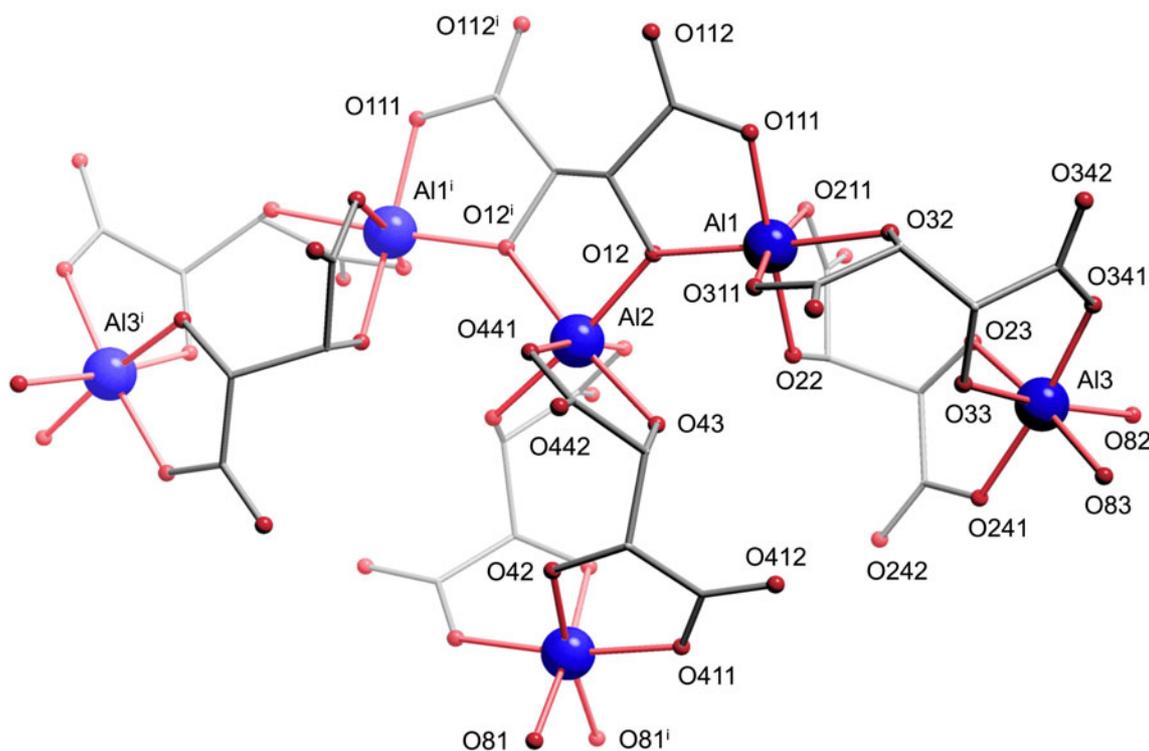


Abbildung 2.49: Das Komplex-Anion $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_6((\text{L-Thr1,4A}_2)_7\text{H}_{-20})]^{2-}$ in **22**. Die Benennung der Atome im Tartrato-Liganden: die erste Ziffer nach dem Atomsymbol bezeichnet die Nummer des Liganden (1–4), die zweite Ziffer ist die laufende Nummerierung in der Kohlenstoff-Kette (1–4). Sauerstoff-Atome tragen die gleiche Bezeichnung wie die angebotenen Kohlenstoff-Atome. Dem an Aluminium koordinierenden Sauerstoff-Atom einer Carboxylatgruppe ist eine 1, dem nicht an Al koordinierenden eine 2 nachgestellt. Aluminium: blau, Sauerstoff: rot, Kohlenstoff: Kreuzungspunkte der grauen Bindungsstäbe, Wasserstoff-Atome sind nicht abgebildet. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von Al1 zu: O111 185,7(5); O12 185,8(4); O311 186,9(4); O22 187,2(4); O211 188,4(5); O32 197,5(4); von Al2 zu: O43ⁱ 189,4(4); O43 189,4(4); O441ⁱ 189,7(4); O441 189,7(4); O12ⁱ 190,7(4); O12 190,7(4); von Al3 zu: O241 187,6(4); O341 188,0(5); O23 188,6(4); O83 189,2(5); O33 189,9(4); O82 190,8(5); von Al4 zu: O411ⁱ 185,2(4); O411 185,2(4); O81 188,1(5); O81ⁱ 188,1(5); O42ⁱ 192,0(4); O42 192,0(4); C11–O112 121,0(8); C11–O111 129,9(8); C11–C12 153,4(8); C12–O12 143,0(6); C12–C12ⁱ 152,0(10); C21–O212 122,2(7); C21–O211 129,7(8); C21–C22 153,7(8); C22–O22 140,0(6); C22–C23 154,7(7); C23–O23 141,6(6); C23–C24 151,6(8); C24–O242 123,6(7); C24–O241 129,4(7); C31–O312 122,3(7); C31–O311 129,0(7); C31–C32 154,1(7); C32–O32 144,0(6); C32–C33 151,5(8); C33–O33 142,3(7); C33–C34 154,4(8); C34–O342 122,4(8); C34–O341 127,4(8); C41–O412 121,5(7); C41–O411 128,8(6); C41–C42 153,1(7); C42–O42 143,3(6); C42–C43 151,8(7); C43–O43 142,1(6); C43–C44 152,3(7); C44–O442 124,5(7); C44–O441ⁱ 129,4(6); O22–O43 241,7(5). Torsionswinkel ($^\circ$): O111–C11–C12–O12 –6,1(8); O12–C12–C12ⁱ–O12ⁱ 57,8(5); O211–C21–C22–O22 8,1(6); O22–C22–C23–O23 –56,4(6); O23–C23–C24–O241 –7,3(6); O311–C31–C32–O32 –6,5(7); O32–C32–C33–O33 –54,8(6); O33–C33–C34–O341 4,9(6); O411–C41–C42–O42 –3,2(6); O42–C42–C43–O43 –59,7(5); O43–C43–C44–O441ⁱ 7,5(6). Symmetrieschlüssel: ⁱ $y, x, 1/3 - z$.

lingt die Kristallisation eines Gallium-tartronato-Komplexes, dessen Strukturlösungsversuch in $P3_121$ den analogen sechskernigen Gallium-Komplex mit sieben L-Weinsäure-Liganden zeigt. Aufgrund der langen c -Achse der indizierten Elementarzelle (Kristallsystem: trigonal, $a = 13,3950(1)$ Å, $c = 69,2799(5)$ Å, $V = 10765.150(137)$ Å³.) gestaltete sich die Datenintegration mangels genügender Auflösung der Reflexe bei MoK $_{\alpha}$ -Strahlung schwierig, und die Qualität des gewonnenen Datensatzes war mangelhaft. Auffallend ist, dass die c -Achse in etwa dem doppelten Wert der c -Achse von **22** entspricht. Probleme bereitete vor allem die Zuordnung der Cäsium-Lagen. Es konnten mit Sicherheit nur 1,5 Cäsium-Lagen je Komplexeinheit zugeordnet werden.

2.3.4 Koordination von Aluminium(III) und Gallium(III) an Xylarat

Der Komplex $\text{Cs}[\text{Al}_2(\text{Xyl1,5A}_2\text{1,2,5H}_3)(\text{Xyl1,5A}_2\text{1,2,4,5H}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**23**) lässt sich aus sehr schwach sauren (pH = 6) wässrigen Lösungen von Aluminium(III)-chlorid, Xylarsäure und Cäsiumhydroxid isolieren. **23** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Im einfach negativ geladenen zweikernigen Komplex-Anion (Abb. 2.50) liegen die Aluminium-Atome unverknüpft oktaedrisch von zwei teildeprotonierten Xylarato-Liganden koordiniert vor. Beide Komplex-Anionen in der Elementarzelle sind zentrosymmetrisch aufgebaut, wobei das Symmetriezentrum in der Mitte zwischen den durch eine starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung verbundenen Sauerstoff-Atomen O_{n2} liegt. Nur aufgrund der Verfeinerung in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kommt das Wasserstoff-Atom H122 genau in der Mitte zwischen den Sauerstoff-Atomen, d.h. im Symmetriezentrum, zu liegen. Die Strukturrechnung des gleichen Komplex-Anions in **24** zeigt jedoch, dass die Wasserstoffbrückenbindung nicht symmetrisch ist (siehe dort), was höchstwahrscheinlich auch für die in **23** gefundene gilt. Die verfeinerte Position könnte aufgrund eines möglichen Protonenaustauschs zwischen den beiden Sauerstoff-Atomen als gemittelte Position betrachtet werden [70]. Die Ausordnung der Wasserstoff-Lagen in **24** würde jedoch für eine statische Fehlordnung sprechen.

Im Folgenden wird das Komplex-Anion 1 (Al1, Xylarato-Ligand 1, Abb. 2.50) beschrieben. Unterschiede zwischen den beiden Komplex-Anionen werden explizit erwähnt.

Die beiden Xylarato-Liganden liegen formal dreieinhalbmal deprotoniert vor. Das „halbe“ Proton H122 stammt von der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen O12 und O12ⁱ, das im Mittel, wie in der Abbildung gezeigt, zwischen den beiden in sehr kurzem Abstand von 241,9(2) pm (Molekül 2: 244,1(2) pm) zueinander stehenden Sauerstoff-Atomen zu liegen kommt, und somit beiden Liganden je zur Hälfte zuzurechnen ist⁷. Die Xylarato-Liganden wirken mit beiden Carboxylatgruppen und den jeweils α -ständigen deprotonierten (O14) bzw. halb-deprotonierten (O12) Hydroxygruppen als Chelatliganden für zwei Aluminium-Atome. Die Koordinationssphären um die Aluminium-Atome werden durch je zwei *cis*-ständige Aqua-Liganden vervollständigt. Die kürzeste Aluminium-Sauerstoff-Bindung ist die zum deprotonierten Hydroxygruppen-Sauerstoff-Atom O14 mit 183,82(17) pm (Al2–O24: 182,07(15) pm). Der mittlere Aluminium-Sauerstoff-Abstand in beiden Komplex-Anionen ohne Berücksichtigung der erwähnten kurzen Abstände beträgt 190(2) pm.

Neben der starken intramolekularen ($\text{O}_{n2} \cdots \text{H}_{n22} \cdots \text{O}_{n2}$) Wasserstoffbrückenbindung existiert eine weitere intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung vom Wasserstoff-

⁷Symmetrieschlüssel: ⁱⁱ $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

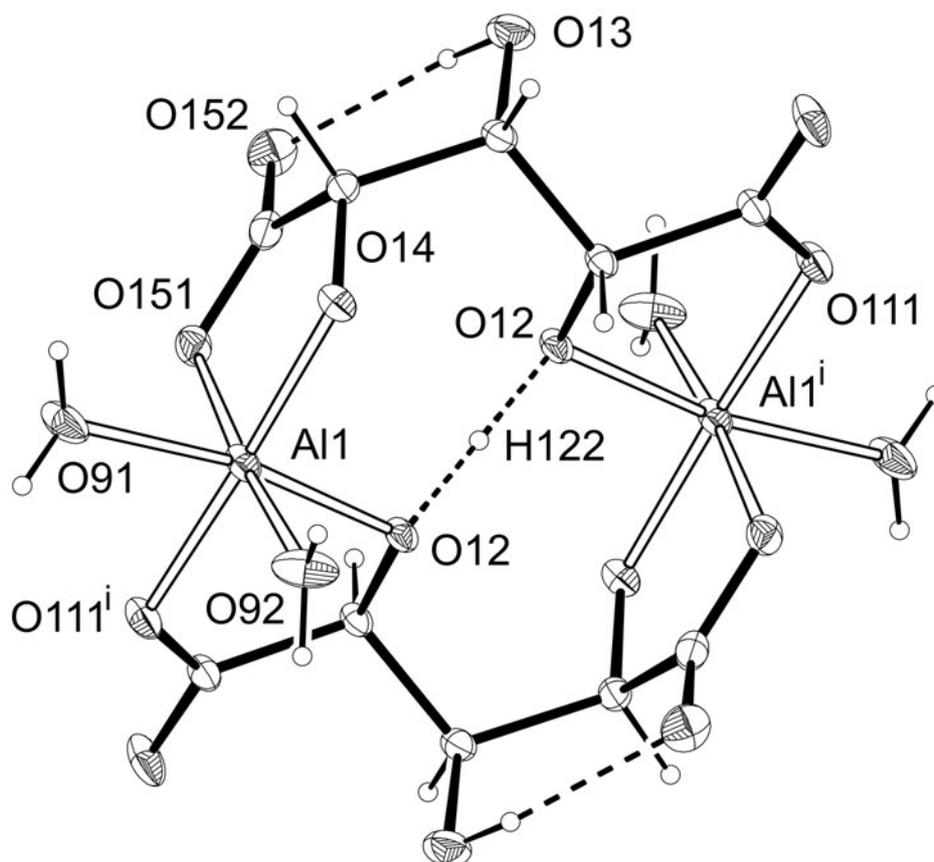


Abbildung 2.50: Darstellung eines der beiden Komplex-Anionen (Anion 1) $[\text{Al}_2(\text{Xyl1,5A}_2\text{1,2,5H}_{-3})(\text{Xyl1,5A}_2\text{1,2,4,5H}_{-4})(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ in **23** (50%-Ellipsoide). Das Komplex-Anion ist zentrosymmetrisch aufgebaut, das Symmetriezentrum liegt im Wasserstoff-Atom H122. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von Al1 zu: O14 183,82(17); O92 186,33(18); O111ⁱ 189,67(17); O91 190,00(17); O12ⁱ 190,66(15); O151 192,56(16); C15–O152 124,3(3); C15–O151 127,5(3); C15–C14 152,5(3); C14–O14 140,8(2); C14–C13 154,0(3); C13–O13 142,5(2); C13–C12 152,3(3); C12–O12 141,7(2); C12–C11 152,3(2); C11–O112 123,1(3); C11–O111 127,8(3); O13–H132 83,2(10); O12–H122 120,94(14); O12–O12ⁱ 241,9(2); O14–Al1–O92 91,53(8); O14–Al1–O111ⁱ 173,70(7); O92–Al1–O111ⁱ 94,66(8); O14–Al1–O91 95,53(8); O92–Al1–O91 91,02(9); O111ⁱ–Al1–O91 85,59(7); O14–Al1–O12ⁱ 95,75(7); O92–Al1–O12ⁱ 90,00(8); O111ⁱ–Al1–O12ⁱ 83,06(7); O91–Al1–O12ⁱ 168,65(8); O14–Al1–O151 84,48(7); O92–Al1–O151 175,33(8); O111ⁱ–Al1–O151 89,28(7); O91–Al1–O151 91,78(8); O12ⁱ–Al1–O151 87,98(7). Torsionswinkel ($^\circ$): O151–C15–C14–O14 11,2(2); O14–C14–C13–O13 171,76(16); O13–C13–C12–O12 $-70,0(2)$; O12–C12–C11–O111 $-8,5(2)$. Werte des zweiten nicht dargestellten Komplex-Anions: Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von Al2 zu: O24 182,07(15); O93 187,88(15); O211ⁱⁱ 188,97(15); O22ⁱⁱ 192,11(14); O94 192,86(15); O251 193,77(15); C25–O252 123,2(3); C25–O251 128,4(3); C25–C24 153,5(3); C24–O24 140,5(2); C24–C23 154,4(3); C23–O23 141,7(2); C23–C22 152,6(2); C22–O22 142,3(2); C22–C21 152,5(3); C21–O212 123,5(2); C21–O211 128,7(2); O22–H222 122,06(14); O23–H232 82,6(10); O22–O22ⁱⁱ 244,1(2); O24–Al2–O93 90,98(7); O24–Al2–O211ⁱⁱ 174,80(7); O93–Al2–O211ⁱⁱ 94,03(7); O24–Al2–O22ⁱⁱ 95,63(7); O93–Al2–O22ⁱⁱ 92,79(6); O211ⁱⁱ–Al2–O22ⁱⁱ 82,77(6); O24–Al2–O94 95,07(7); O93–Al2–O94 89,03(7); O211ⁱⁱ–Al2–O94 86,40(7); O22ⁱⁱ–Al2–O94 169,12(7); O24–Al2–O251 85,13(6); O93–Al2–O251 176,07(7); O211ⁱⁱ–Al2–O251 89,87(7); O22ⁱⁱ–Al2–O251 88,17(6); O94–Al2–O251 90,74(7). Torsionswinkel ($^\circ$): O251–C25–C24–O24 $-7,1(2)$; O24–C24–C23–O23 $-176,76(14)$; O23–C23–C22–O22 73,9(2); O22–C22–C21–O211 8,4(2). Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, 1 - y, 1 - z$; ⁱⁱ $-x, 1 - y, -z$.

Atom der nicht an Aluminium koordinierenden Hydroxygruppe O13 (bzw. O23) zum ebenfalls nicht an Al koordinierenden Sauerstoff-Atom O152 (bzw. O252) einer Carboxylatgruppe. Die beiden intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen halten den Liganden in einer Konformation, so dass die beiden Sauerstoff-Atome der protonierten Hydroxygruppe an Position 3 und der vollständig deprotonierten Aluminium-koordinierenden Alkoxo-Funktion in Position 4 bezüglich der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung antiperiplanar stehen. Zur anderen an Aluminium koordinierenden, teildeprotonierten Hydroxy-Funktion steht die freie Hydroxygruppe annähernd in *gauche*-Konformation ($-70,0(2)$ bzw. $73,9(2)^\circ$). Die Beträge der Torsionswinkel an der C-C-Bindung in den vier Chelatfünfringen bewegen sich zwischen $7,1(2)$ und $11,2(2)^\circ$.

Bis auf die Wasserstoff-Atome eines fehlgeordneten Kristallwasser-Moleküls konnten sämtliche Wasserstoff-Lagen zugeordnet werden. Das Komplex-Anion bildet mit seinen vier Aqua-Liganden als Donoren und den Alkoxo- und Carboxylat-Funktionen als Akzeptoren zusammen mit den drei Kristallwasser-Molekülen ein ausgedehntes Wasserstoffbrückenbindungssystem aus, das schematisch in Abbildung 2.51 dargestellt ist. Ein achtgliedriger, zentrosymmetrischer Ring mit nur zwei Wasserstoffbrückenbindungen, an dem ein Aqua-Ligand am Aluminium als Donor und der vollständig deprotonierte Alkoxo-Ligand als Akzeptor der Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, verbindet die beiden Aluminium-Kerne zweier benachbarter Komplex-Anionen (Al1-O92-H \cdots O14 sowie analog im zweiten Komplex-Anion der Elementarzelle Al2-O93-H \cdots O24). Das einzige an Aluminium koordinierende Sauerstoff-Atom einer Carboxylatgruppe, das als Akzeptor einer Wasserstoffbrückenbindung dient, ist O251 (koordiniert an Al2). Dieser Akzeptor ist beteiligt an einem zentrosymmetrischen achtgliedrigen Ring mit zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O251 und dem Aqua-Liganden O94 von Al2 als Donor. Ausgehend von den Aqua-Liganden als Donoren existieren weitere kooperative Ringe mit mehreren Wasserstoffbrückenbindungen. An jedem dieser Ringe ist mindestens ein Aluminium-Kern beteiligt. Die Sauerstoff-Atome des fehlgeordneten Kristallwasser-Moleküls sind als Akzeptoren in diese Ringe eingebaut. Da die Lagen der zugehörigen Wasserstoff-Atome nicht zugeordnet werden können, kann eine weitere mögliche Vernetzung nicht diskutiert werden. Eine Liste sämtlicher Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.17 zu finden.

Ebenfalls beteiligt an der Vernetzung der einzelnen Komplex-Anionen innerhalb des Kristalls ist das Cäsium-Kation. Es liegt in einer 10+2-Koordination vor. Als Liganden fungieren vier Sauerstoff-Atome von Wasser-Molekülen (O91, O93, O94 und O96), drei an Aluminium koordinierende Sauerstoff-Atome von Carboxylat-Gruppen (O111, O151 und O211), zwei nicht an Aluminium koordinierende Sauerstoff-Atome von Carboxylat-Gruppen (O212 und O252) und das Sauerstoff-Atom O13 der nicht an Al koordinierenden protonierten Hydroxygruppe. Die Cäsium-Sauerstoff-Abstände variieren zwischen $299,6(2)$ und $364,2(2)$ pm. Das Sauerstoff-Atom eines weiteren Wasser-Moleküls (O95) im Abstand von $386,3(3)$ pm und das nicht an Aluminium koordinierende Sauerstoff-Atom O112 einer Carboxylatgruppe im Abstand von $380,2(2)$ pm beeinflussen die Koordinationsgeometrie um das Cäsium mit, so dass in Summe die 10+2-Koordination zustande kommt.

Senkt man den pH-Wert des Ansatzes aus Aluminium(III)-chlorid, Xylarsäure und Cäsiumhydroxid durch das Einsetzen des Mengenverhältnisses 1:1:2 auf 2,1, so kristallisiert aus der Lösung das Hexahydrat des Dixylarato-aluminats(III) der Summenformel $\text{Cs}[\text{Al}_2(\text{Xyl}_{1,5}\text{A}_{2,1,2,5}\text{H}_{-3})(\text{Xyl}_{1,5}\text{A}_{2,1,2,4,5}\text{H}_{-4})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**24**). **24** kristalli-

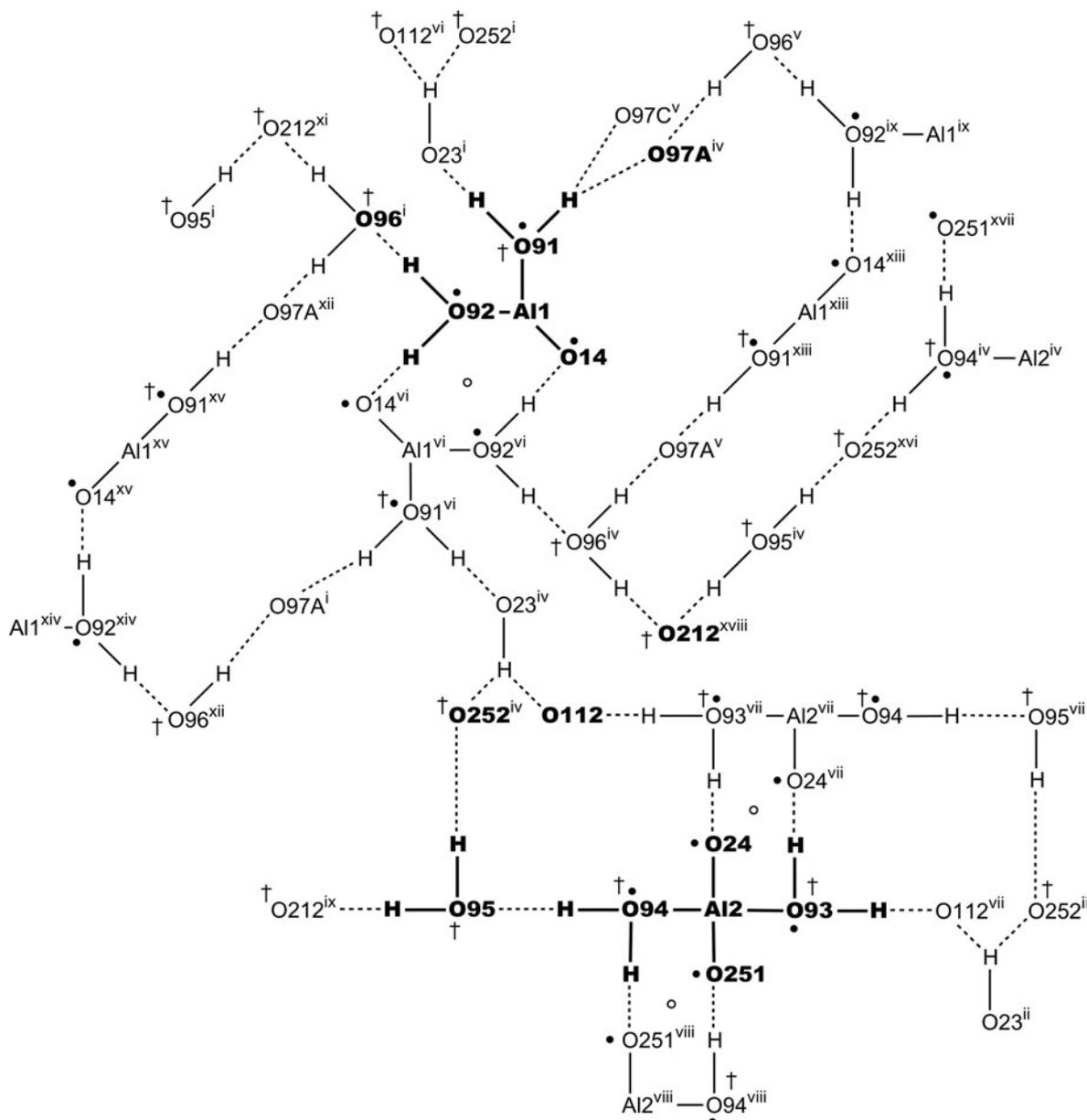


Abbildung 2.51: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **23**. Atome der asymmetrischen Einheit sind fett gedruckt und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Da im gezeigten Ausschnitt die Atome O212, O252, O96 und O97A der asymmetrischen Einheit nicht abgebildet sind, wird jeweils mindestens ein Atom derselben Bezeichnung mit vollständiger Umgebung dargestellt. Diese Atome sind ebenfalls fett gedruckt. Kreise (•) zeigen einen Kontakt zu Aluminium, Kreuze (†) zu Cäsium an. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem der isotypen Gallium(III)-Verbindung **25** ist identisch. Um die Lagen der Atome in **25** zu erzeugen, müssen die folgenden Operationen auf die Lagen der aufgelisteten Atome in **23** angewendet werden: Al1 (zu Ga1) $1-x, 1/2-y, 3/2-z$; Al2 (zu Ga2) $1-x, 3/2-y, 1/2-z$; Cs1 $x, 1/2+y, 1/2+z$; C11, C12, C13, C14, C15, O111, O112, O12, O13, O14, O151, O152, H12, H122, H13, H132, H14, O95, H951, H952 $x, -1/2+y, 1/2+z$; C21, C22, C23, C24, C25, O211, O212, O22, O23, O24, O251, O252, H22, H222, H23, H232, H24 $1+x, 1/2+y, 1/2+z$; O91, H911, H912, O92, H921, H922 $1-x, 1/2-y, 3/2-z$; O93, H931, H932, O94, H941, H942 $1-x, 3/2-y, 1/2-z$; O96, H961, H962 $1+x, -1/2+y, 1/2+z$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1-x, 1-y, 1-z$; ⁱⁱ $-x, 1-y, -z$; ⁱⁱⁱ $-1+x, y, z$; ^{iv} $1+x, y, z$; ^v $1-x, 2-y, 1-z$; ^{vi} $2-x, 1-y, 1-z$; ^{vii} $1-x, 1-y, -z$; ^{viii} $-x, 2-y, -z$; ^{ix} $x, 1+y, z$; ^x $-x, 2-y, 1-z$; ^{xi} $1-x, -y, 1-z$; ^{xii} $1+x, -1+y, z$; ^{xiii} $2-x, 2-y, 1-z$; ^{xiv} $2-x, -y, 1-z$; ^{xv} $x, -1+y, z$; ^{xvi} $2+x, y, z$; ^{xvii} $1-x, 2-y, -z$; ^{xviii} $1-x, 1-y, -z$.

Tabelle 2.17: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in **23**. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Bei der Strukturlösung wurden die Abstände für an Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome zum Träger-Atom auf 83(1) pm und zwischen zwei Wasserstoff-Atomen am selben Sauerstoff-Atom auf 131(1) pm fixiert. Die Wasserstoff-Atome des fehlgeordneten Wasser-Moleküls (O97A, O97B, O97C) wurden nicht berücksichtigt.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O12	H122	O12 ⁱ	241,9(2)	120,95	120,95	180
O13	H132	O152	270,0(2)	83(3)	192(3)	156(3)
O22	H222	O22 ⁱⁱ	244,1(2)	122,06	122,06	180
O23	H232	O112 ⁱⁱⁱ	274,1(2)	82(2)	200(2)	150(3)
O23	H232	O252	283,6(2)	82(2)	237(3)	117(2)
O91	H911	O97A ^{vi}	266,4(4)	83(3)	186(3)	162(4)
O91	H911	O97C ^v	269,9(4)	83(3)	187(3)	178(4)
O91	H912	O23 ⁱ	260,9(2)	83(3)	179(3)	170(3)
O92	H921	O14 ^{vi}	249,7(2)	82(3)	168(3)	178(3)
O92	H922	O96 ⁱ	279,4(4)	82(3)	198(3)	171(3)
O93	H931	O112 ^{vii}	262,3(2)	83(3)	181(3)	167(3)
O93	H932	O24 ^{vii}	256,8(2)	82(3)	175(3)	175(4)
O94	H941	O95	265,9(3)	82(3)	185(3)	170(3)
O94	H942	O251 ^{viii}	276,1(2)	82(2)	194(2)	175(4)
O95	H951	O212 ^{ix}	287,0(3)	83(3)	210(3)	154(3)
O95	H952	O252 ^{iv}	293,9(3)	82(2)	213(2)	169(3)
O96	H961	O97A ^x	299,9(3)	82(3)	223(2)	155(4)
O96	H962	O212 ^{ix}	287,1(4)	83(3)	207(3)	162(3)

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

Tabelle 2.18: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in **24**. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden frei verfeinert. Das Wasserstoff-Atom H22 der sehr kurzen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen O2 und O2ⁱ wurde halb besetzt.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O2	H22	O2 ⁱ	244,1(2)	84(7)	160(7)	178(9)
O3	H32	O52	268,5(2)	71(4)	204(4)	151(4)
O91	H911	O94 ⁱⁱ	265,4(3)	79(4)	187(4)	172(4)
O91	H912	O95 ⁱⁱⁱ	264,2(3)	85(3)	180(3)	174(3)
O92	H921	O4 ^{vi}	254,5(2)	88(3)	168(3)	166(3)
O92	H922	O3 ^v	267,6(2)	83(3)	185(3)	175(3)
O93	H931	O52	272,0(2)	78(4)	198(4)	158(4)
O93	H932	O12 ^v	279,3(3)	84(4)	198(3)	163(4)
O94	H941	O12 ^{vi}	285,4(2)	79(4)	213(4)	154(4)
O94	H942	O93 ^{vii}	277,9(3)	85(4)	194(4)	171(3)
O95	H951	O51 ⁱ	281,7(2)	85(4)	197(4)	173(3)
O95	H952	O93 ^{viii}	271,1(2)	84(3)	189(3)	164(3)

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

siert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Der Aufbau des Komplex-Anions ist identisch mit dem in **23**. Bei der Strukturverfeinerung fällt das an O2 gebundene Proton der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung jedoch nicht mit dem Symmetriezentrum zusammen. Die Lage kann frei verfeinert werden und kommt im Abstand von 84(7) pm zu O2 und im Abstand von 160(7) pm zum durch das Inversionszentrum erzeugte O2 zu liegen. Aufgrund des Symmetriezentrums wird die Besetzung auf $1/2$ gesetzt.

Sämtliche Lagen der Wasserstoff-Atome konnten frei verfeinert werden. Die Komplex-Moleküle sind durch ein Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall verbunden. Die Aluminium-gebundenen Aqua-Liganden wirken hierbei ausschließlich als Donoren. Das vollständig deprotonierte Alkoxo-Sauerstoff-Atom O4, die nicht an Aluminium koordinierenden Sauerstoff-Atome der Carboxylatgruppen O12 und O52, sowie das an Aluminium koordinierende Sauerstoff-Atom O51 einer Carboxylatgruppe fungieren als Akzeptoren. Die Hydroxygruppe O3 wirkt sowohl als Donor als auch als Akzeptor jeweils einer Wasserstoffbrückenbindung. Insgesamt werden mehrere kooperative Ringe, wie in Abbildung 2.52 dargestellt, ausgebildet. Eine Liste der Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.18 zu finden.

Die Koordinationsumgebung aus 10+2 Sauerstoff-Atomen um das Cäsium-Atom Cs1 ist C_2 -symmetrisch, da das Cäsium-Ion im Kristall auf einer zweizähligen Achse liegt, die parallel zur kristallographischen b -Achse verläuft. Im Gegensatz zu **23** ist hier das Hydroxy-Sauerstoff-Atom nicht an der Cäsium-Koordination beteiligt. Vier Sauerstoff-Atome von Kristallwasser-Molekülen (O94 und O95), zwei an Aluminium koordinierende Sauerstoff-Atome von Carboxylatgruppen (O11) und vier Sauerstoff-

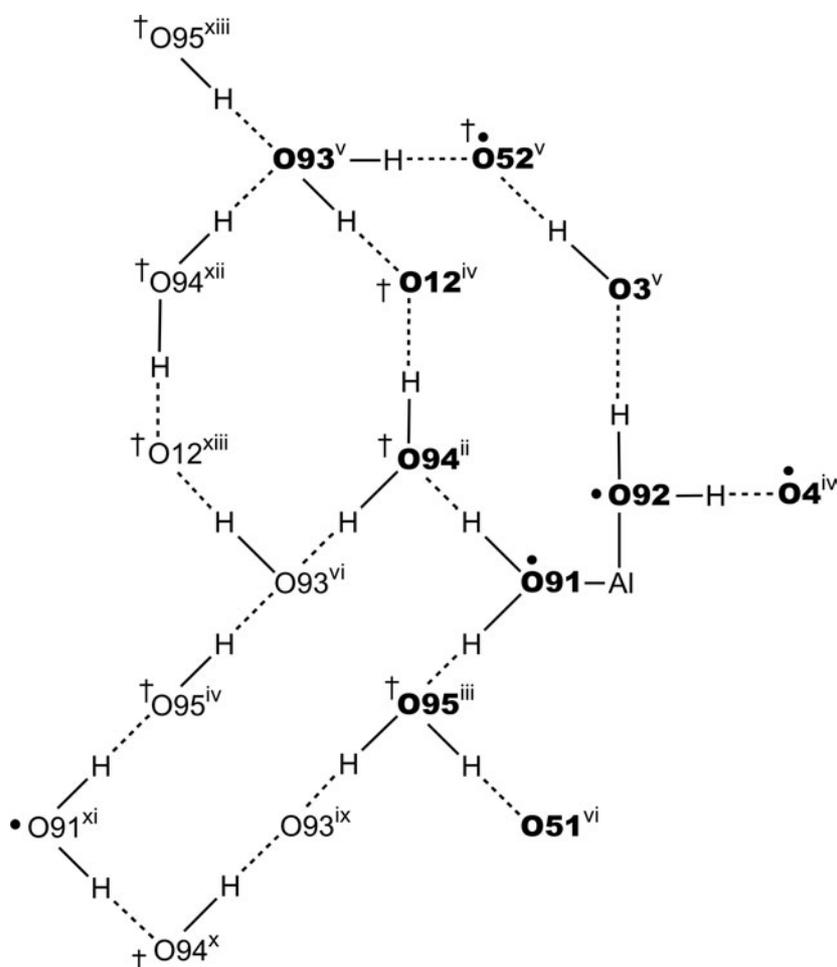


Abbildung 2.52: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **24**. Atome der asymmetrischen Einheit sind fett gedruckt und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Desweiteren wird jeweils ein Atom jeder Bezeichnung – sofern nicht bereits in der asymmetrischen Einheit dargestellt – fettgedruckt und mit vollständiger Umgebung gezeigt. Kreise (•) zeigen einen Kontakt zu Aluminium, Kreuze (†) zu Cäsium an. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z$; ⁱⁱ $-1/2 + x, 1/2 + y, z$; ⁱⁱⁱ $1 - x, 1 - y, 1 - z$; ^{iv} $x, 1 + y, z$; ^v $1/2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z$; ^{vi} $1/2 + x, 1/2 + y, z$; ^{vii} $1 + x, y, z$; ^{viii} $1/2 + x, -1/2 + y, z$; ^{ix} $1/2 - x, 3/2 - y, 1 - z$; ^x $3/2 - x, 3/2 - y, 1 - z$; ^{xi} $1 - x, 2 - y, 1 - z$; ^{xii} $3/2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z$; ^{xiii} $1 - x, 1 + y, 3/2 - z$.

Atome von nicht an Aluminium koordinierenden Carboxylaten (O12 und O52) bilden mit Abständen von 313,7(2) bis 352,8(2) pm die Zehnfachkoordination um Cs1. Zwei weitere Kristallwasser-Sauerstoff-Atome (O91) im Abstand von 391,6(2) pm beeinflussen die Koordinationsgeometrie um das Cäsium-Atom.

NMR-spektroskopische Untersuchungen an Xylarato-aluminaten

Ein ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum wurde von Kristallen des Cäsium-dixylarato-dialuminats **23** aufgenommen. Das Spektrum lässt sich mit Hilfe von zwei Spin-Funktionen durch das Programmpaket SIMPSON simulieren (Abb. 2.53), wobei sich beide Spin-Funktionen in ihrer quadrupolaren Kopplung deutlich unterscheiden. Die aus den Anpassungs-Funktionen gewonnenen isotropen chemischen Verschiebungen betragen 20,7 und 19,2 ppm (für den Vergleich mit Lösungsspektren korrigiert: 23,4 und 21,9 ppm). Stellt man eine gesättigte Lösung von Kristallen von **23** her und spektroskopiert diese, so erhält man aufgrund der geringen Konzentration in Lösung (**23** ist relativ schwerlöslich) ein schwaches Signal auf dem „Glasberg“ (Glas-NMR-Röhrchen und NMR-Sonde enthalten Aluminium). Führt man eine Basislinienkorrektur durch, lässt sich ein breites Signal mit einer Verschiebung bei etwa 23 ppm als einziges im Spektrum ausmachen. Spektroskopiert man Reaktionslösungen von Aluminium(III)-chlorid, Xylarsäure und Natriumhydroxid im Mengenverhältnis 1:1:3, so zeigt das Spektrum neben einem scharfen Signal bei 2,6 ppm ebenfalls ein breites Signal bei einer Verschiebung von 22,5 ppm mit einer Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2} \approx 2400$ Hz (Abb. 2.54).

Koordination von Gallium an deprotonierte Xylarsäure

Setzt man im Wässrigen Gallium(III)-nitrat mit Xylarsäure und Cäsiumhydroxid im Mengenverhältnis 1:2:4 um, kristallisiert aus der sauren Lösung (pH = 3,2) das zu **23** isotype Gallat $\text{Cs}[\text{Ga}_2(\text{Xyl}_{1,5}\text{A}_2_{1,2,5}\text{H}_{-3})(\text{Xyl}_{1,5}\text{A}_2_{1,2,4,5}\text{H}_{-4})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**25**).

Die Gallium-Sauerstoff-Abstände in **25** sind gegenüber den Aluminium-Sauerstoff-Abständen in **23** und **24** um rund 5–8 pm größer. Die kürzesten Gallium-Sauerstoff-Abstände sind ebenfalls jene zum Sauerstoff-Atom der vollständig deprotonierten Alkoxo-Funktion mit Ga1–O14 von 190,2(2) pm und Ga2–O24 von 188,7(2) pm. Der Bau des Komplex-Anions, die Koordination des Cäsium-Kations und das Wasserstoffbrückenbindungssystem sind im Bereich kleiner Abweichungen gleich. Das fehlgeordnete Kristallwasser-Molekül wurde nicht wie bei **23** auf drei, sondern auf zwei Lagen (O97A, O97B) verfeinert. Die angebundenen Wasserstoff-Atome wurden ebenfalls nicht berücksichtigt. Das Schema des Wasserstoffbrückenbindungssystems in Abbildung 2.51 gilt mit den in der Bildunterschrift angegebenen Translationen der Atompositionen auch für **25**. Der Abstand der beiden Sauerstoff-Atome O12–O12' bzw. O22–O22' der starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung betragen ähnlich wie bei den Aluminaten 242,6(3) bzw. 244,5(3) pm. Eine Liste der Wasserstoffbrückenbindungen in **25** ist in Tabelle 2.19 zu finden.

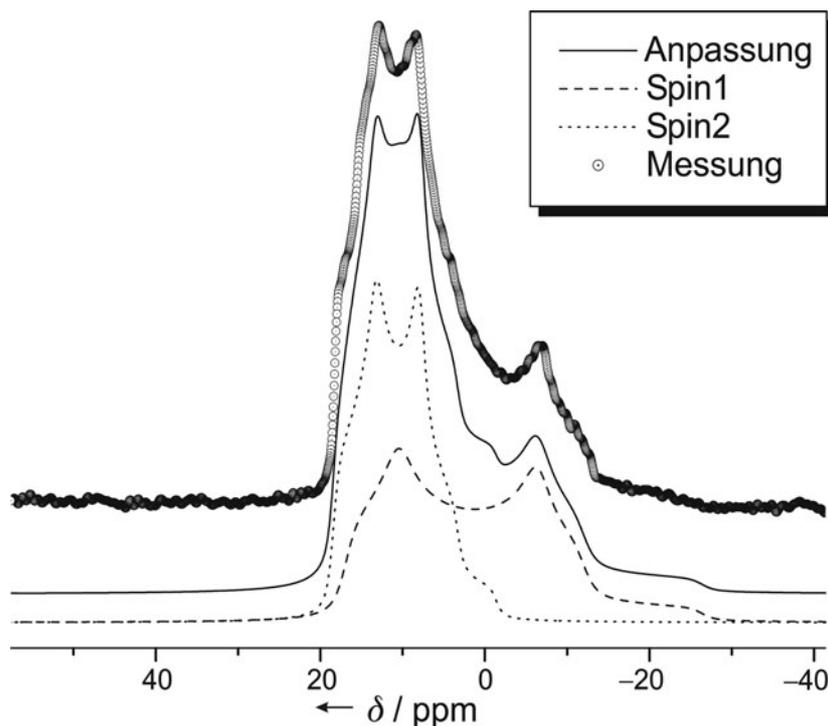


Abbildung 2.53: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von Kristallen von $\text{Cs}[\text{Al}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,5\text{H}_{-3})(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,4,5\text{H}_{-4})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**23**). Die gepunkteten Kreise (\odot) zeigen die Messwerte an, die durchgezogene Linie die Anpassung als Überlagerung der beiden Einzelresonanzen. Spin1: $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 20,7$ ppm, $\delta_{\text{Q}} = 7,27$ MHz, $\eta_{\text{Q}} = 0,2417$; Spin2: $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 19,2$ ppm, $\delta_{\text{Q}} = 4,75$ MHz, $\eta_{\text{Q}} = 0,4580$.

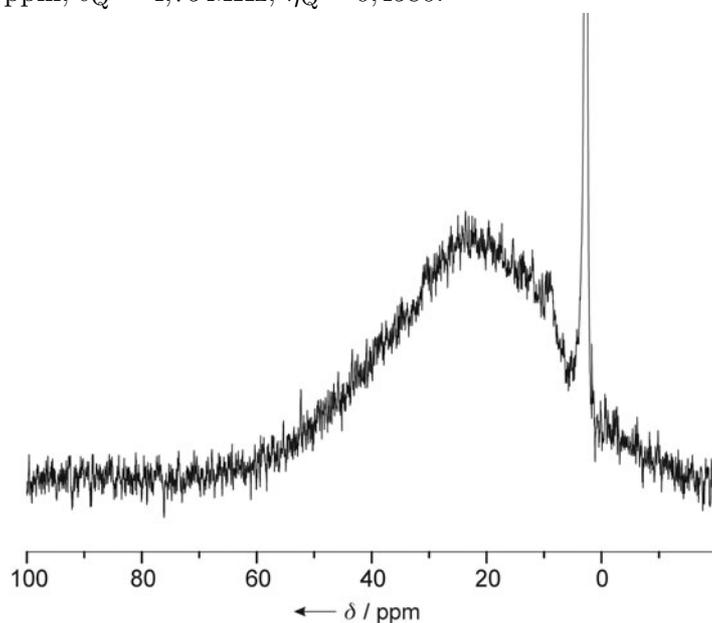


Abbildung 2.54: ^{27}Al -NMR-Spektrum einer wässrigen Lösung von Aluminium(III)-chlorid, Xylarsäure und Natriumhydroxid im Mengenverhältnis 1:1:3. Aus gleichartigen Reaktionslösungen, bei denen Cäsiumhydroxid als Base eingesetzt wurde, konnten Kristalle von **23** isoliert werden. Signale (von links nach rechts): $\delta = 22,5$ ($\Delta\nu_{1/2} \approx 2400$ Hz), 2,6.

Tabelle 2.19: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in **25**. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Bei der Strukturlösung wurden die Abstände für an Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome zum Träger-Atom auf 83(1) pm und zwischen zwei Wasserstoff-Atomen am selben Sauerstoff-Atom auf 131(1) pm fixiert. Die Wasserstoff-Atome des fehlgeordneten Wasser-Moleküls (O97A, O97B) wurden nicht berücksichtigt.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O12	H122	O12 ⁱ	242,6(3)	83(7)	160(7)	174(11)
O13	H132	O152	268,3(3)	83(3)	190(3)	157(4)
O22	H222	O22 ⁱⁱ	244,5(3)	83(8)	163(7)	165(8)
O23	H232	O112 ⁱⁱⁱ	275,7(4)	83(3)	200(2)	152(4)
O23	H232	O252	280,6(3)	83(3)	235(4)	115(3)
O91	H911	O97A ^{iv}	270,7(7)	83(4)	188(4)	176(4)
O91	H912	O23 ^{iv}	259,4(3)	83(4)	178(3)	170(4)
O92	H921	O14 ^{iv}	247,9(3)	82(3)	166(3)	169(4)
O92	H922	O96 ^{iv}	282,1(6)	82(3)	204(4)	158(4)
O93	H931	O112 ⁱⁱⁱ	261,2(3)	83(3)	182(3)	159(3)
O93	H932	O24 ^{iv}	254,5(3)	82(3)	173(3)	174(3)
O94	H941	O95 ^v	266,9(4)	83(4)	184(3)	175(4)
O94	H942	O251 ^{vi}	271,8(3)	82(2)	190(2)	172(4)
O95	H952	O252 ^{vi}	300,0(4)	83(3)	220(2)	162(4)
O95	H951	O212 ^{iv}	287,6(4)	83(3)	213(4)	151(3)
O96	H962	O212	288,1(5)	83(4)	210(4)	158(5)
O96	H961	O97B	270,4(7)	83(4)	208(4)	132(10)

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

2.3.5 Koordination von Aluminium(III) an Galactarat

Das Galactarato-aluminat $\text{Na}_6[\text{Al}_6(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})_4(\text{OH})_8] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ (**26**) lässt sich durch Eindunsten aus äquimolaren Lösungen von Aluminium(III)-nitrat und Schleimsäure, denen pro Aluminium fünf Baseäquivalente in Form von Natriumhydroxid zugegeben werden ($\text{pH} \approx 12$), in Form farbloser Prismen kristallisieren. Die Verbindung kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle.

Die Strukturanalyse zeigt ein Cyclohexaaluminat, in dem pro Al vier Baseäquivalente gebunden sind. Diese 24 Baseäquivalente liegen nicht ausschließlich in Form von deprotonierten Gruppen am Galactarat vor, sondern acht μ -Hydroxo-Liganden zusammen mit vier tetraanionischen Galactarato-Liganden stellen die Sauerstoff-Ligator-Atome für den Ring aus sechs kantenverknüpften AlO_6 -Oktaedern bereit (Abb. 2.55). Die Galactarato-Liganden sind Tetraanionen, es liegen damit je zwei Hydroxygruppen der Galactarsäure nicht deprotoniert vor. Es handelt sich hierbei um die beiden OH-Gruppen in der Mitte der C_6 -Kette (O3 und O4), die auch nicht an Aluminium gebunden sind. An dessen Koordination mit Galactarat beteiligen sich ausschließlich die beiden endständigen, jeweils doppelt deprotonierten α -Hydroxy-Carbonsäure-Fragmente der Galactarsäure. Da eine der beiden Oxycarboxylat-Gruppen Al1/3 und Al2 verbrückt, die andere jedoch an nur ein Al-Ion bindet, weist das Zuckersäure-Anion keine besondere Symmetrie auf. Am Aluminium-Atom Al2 treten somit zwei, an Al1 und Al3 nur ein Chelatfünfring auf. Während der Schwerpunkt der Galactarat-Koordination auf der Absättigung terminaler Positionen liegt, finden sich die Hydroxo-Liganden nur im verbrückenden Modus, wobei je ein Hydroxo-Ligand das zweite μ -Ligator-Atom neben der μ -Alkoxo-Funktion (O15 bzw. O22) in der jeweiligen Kantenverknüpfung des AlO_6 -Oktaeders um Al2 zu seinen Nachbarn Al1 und Al3 bildet. Die Verbrückung der einen Molekülhälfte mit der zweiten durch die Symmetrieoperation $^i 1-x, 1-y, 1-z$ erzeugte erfolgt über zwei Hydroxo-Liganden O1 und O2 zwischen Al1 und Al3ⁱ (bzw. durch O1ⁱ und O2ⁱ zwischen Al1ⁱ und Al3).

Die Aluminium-Sauerstoff-Abstände in jedem der sechs AlO_6 -Oktaeder variieren zwischen 185,4(3) und 194,5(12) pm (jeweils Mittelwerte aller kürzesten bzw. längsten Al-O-Abstände). Die Winkel an den Aluminium-Atomen zu den jeweils verbrückenden Sauerstoff-Ligator-Atomen sind gegenüber dem idealen Oktaederwinkel deutlich verkleinert (75,67(14)–78,82(15)°).

Die Bindungswinkel zu den benachbarten Kohlenstoff-Atomen an den Kohlenstoff-Atomen 3 und 4 sämtlicher Galactarato-Liganden sind gegenüber dem idealen Tetraederwinkel stark aufgeweitet (115,5(4) bis 119,3(4)°). Die freien Hydroxygruppen des Liganden stehen in gestaffelter Konformation zueinander (Torsionswinkel $\text{On}3\text{--Cn}3\text{--Cn}4\text{--On}4$ 53,5(5)–58,1(1)°). Ebenfalls in synclinaler Stellung mit Winkeln zwischen 53,8(5) und 55,2(5)° steht in allen Liganden die freie Hydroxygruppe zur benachbarten μ -Alkoxogruppe. Die Torsionswinkel dieses Alkoxo-Sauerstoff-Atoms zum Carboxylat-Sauerstoff-Atom im Chelating liegen in sämtlichen Liganden bei annähernd Null (0,0(6)–8,0(6)°). Die zweite freie Hydroxygruppe steht antiperiplanar zur endständigen Alkoxogruppe, die an die Aluminium-Kerne Al1, Al3, Al4 und Al6 koordiniert (Torsionswinkel 167,8(4)–170,1(4)°). Von diesem Alkoxo-Sauerstoff-Atom aus betragen die Torsionswinkel zum benachbarten Carboxylat-Sauerstoff-Atom im Chelating zwischen 15,3(5) und 19,8(5)°.

Von den sechs Natrium-Gegenionen des Komplex-Anions wurde eines fehlgeordnet

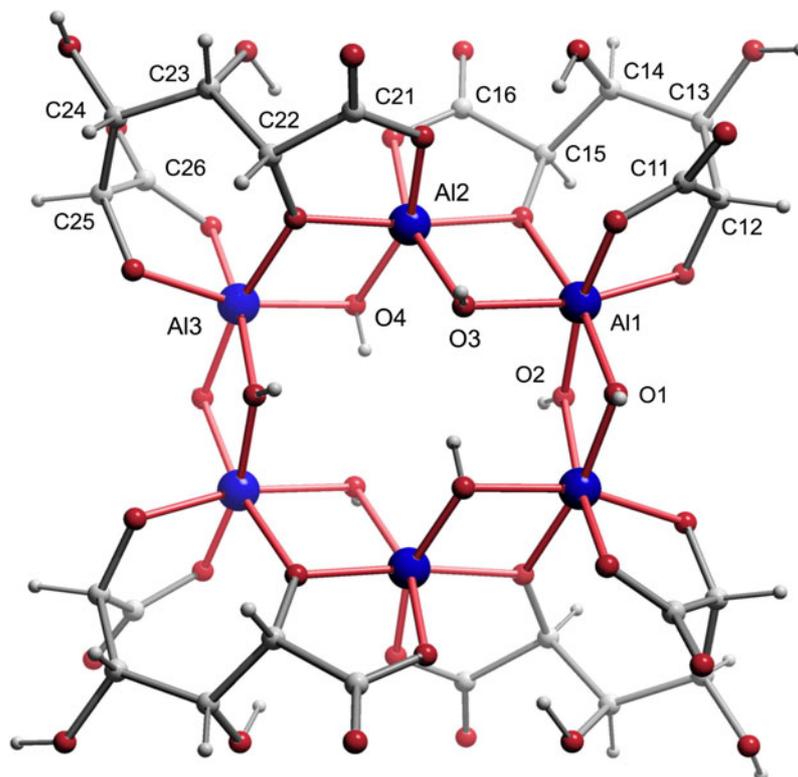


Abbildung 2.55: Struktur des hexanuklearen Aluminat-Ions $[Al_6(Gal1,6A_21,2,5,6H_{-4})(OH)_8]^{6-}$ in **26**. Aluminium: blau, Sauerstoff: rot, Kohlenstoff: grau, Wasserstoff: hellgrau (klein). Benennung der Atome im Galactarato-Liganden: die erste Ziffer nach dem Atomsymbol bezeichnet die Nummer des Liganden (1–4), die zweite Ziffer ist die laufende Nummerierung in der Kohlenstoff-Kette (1–6). Sauerstoff-Atome tragen die gleiche Bezeichnung wie die angebotenen Kohlenstoff-Atome. Dem an Aluminium koordinierenden Sauerstoff-Atom einer Carboxylatgruppe ist eine 1, dem nicht an Al koordinierenden eine 2 nachgestellt. Atom-Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Von Al1 zu: O12 185,1(3); O1 186,3(3); O2 187,8(4); O15 190,2(3); O3 192,1(4); O111 195,3(4); Al3ⁱ 290,71(18); Al2 293,94(19); Von Al2 zu: O15 185,4(3); O22 186,3(3); O3 186,9(3); O4 187,9(3); O161 194,4(3); O211 194,5(4); Al3 295,63(19); Von Al3 zu: O25 185,5(3); O2ⁱ 186,2(3); O1ⁱ 186,9(4); O22 190,0(3); O4 192,8(3); O261 192,9(3); Al1ⁱ 290,71(18); C11–O112 124,2(6); C11–O111 127,5(6); C11–C12 152,7(7); C12–O12 140,1(6); C12–C13 154,2(6); C13–O13 143,5(6); C13–C14 152,3(6); C14–O14 143,9(7); C14–C15 153,3(7); C15–O15 140,4(5); C15–C16 153,3(7); C16–O162 121,2(6); C16–O161 130,1(6); C21–O212 123,3(6); C21–O211 129,1(6); C21–C22 153,6(7); C22–O22 140,4(5); C22–C23 153,8(6); C23–O23 144,5(6); C23–C24 153,7(7); C24–O24 142,3(6); C24–C25 153,9(7); C25–O25 140,4(5); C25–C26 153,1(6); C26–O262 125,0(6); C26–O261 127,4(6); Abstände im zweiten nicht abgebildeten Hexaaluminat-Ring: von Al4 zu: O32 185,7(3); O8 187,2(4); O6 187,5(4); O35 191,2(3); O5 191,9(4); O311 195,6(4); Al6ⁱⁱ 290,94(19); Al5 294,93(19); Von Al5 zu: O35 185,0(3); O42 185,4(3); O5 186,9(4); O7 187,4(3); O411 194,6(4); O361 195,6(4); Al6 295,73(19); Von Al6 zu: O45 185,9(3); O6ⁱⁱ 186,6(4); O8ⁱⁱ 187,1(4); O42 190,7(3); O7 192,8(3); O461 193,2(4); Al4ⁱⁱ 290,94(19); C31–O312 125,7(6); C31–O311 127,1(6); C31–C32 152,9(6); C32–O32 140,9(5); C32–C33 154,3(6); C33–O33 142,9(5); C33–C34 151,3(6); C34–O34 144,2(6); C34–C35 152,4(7); C35–O35 139,9(5); C35–C36 154,1(7); C36–O362 123,4(6); C36–O361 128,8(6); C41–O412 122,7(7); C41–O411 128,8(7); C41–C42 154,9(7); C42–O42 140,6(6); C42–C43 153,3(7); C43–O43 144,0(6); C43–C44 153,6(8); C44–O44 143,1(6); C44–C45 153,3(8); C45–O45 141,1(6); C45–C46 153,3(7); C46–O462 124,2(6); C46–O461 128,4(6). Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, 1 - y, 1 - z$; ⁱⁱ $-x, 1 - y, 2 - z$.

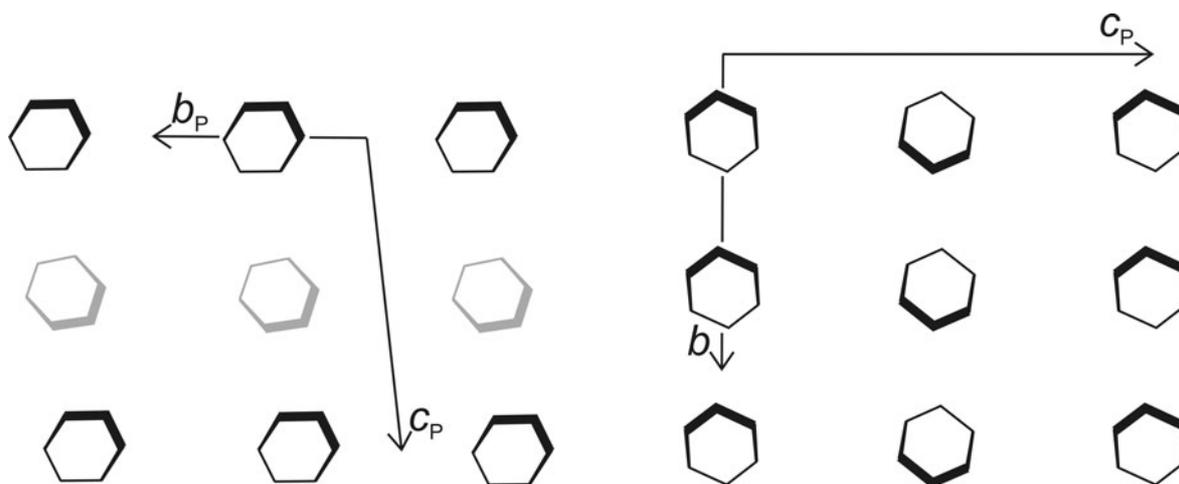


Abbildung 2.56: Die Packung der hexanuklearen Anionen im Kristall von **26** und **27**. Die Ecken der Sechsecke entsprechen den Aluminium-Lagen. Die Schräglage gegen die Projektionsrichtung ist durch stärkere Kanten symbolisiert. Links: **26**, Projektion entlang $[\bar{1}00]$; schwarz: Al_6 -Ringe mit $x \approx 0$, grau: $x \approx 1/2$. Rechts: **27**, Projektion entlang $[\bar{1}00]$; alle Ringe liegen bei $x \approx 0$.

auf drei Positionen verfeinert. Sämtliche Natrium-Atome – auch die fehlgeordneten – sind sechsfach von Sauerstoff-Atomen – teils von Kristallwasser-Molekülen, teils von Galactarato-Liganden verzerrt oktaedrisch koordiniert.

Die Qualität der Daten erlaubt es zwar, die Lagen der Wasserstoff-Atome der Hydroxygruppen und der Hydroxo-Liganden zuzuordnen (die Abstände zu den angebotenen Sauerstoff-Atomen sind zu einem gemeinsamen Wert verfeinert), genügt aber nicht, um sämtliche Wasserstoff-Lagen zuzuordnen, so dass ein Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht diskutiert werden kann.

Wird statt Natriumhydroxid als Base Kaliumhydroxid eingesetzt, die Baseäquivalente auf 5,7 erhöht und die Kristallisationsbedingungen verändert, bilden sich Kristalle, die das gleiche Komplex-Anion enthalten. Die Kristalle des erhaltenen Kaliumsalzes $\text{K}_6[\text{Al}_6(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})_4(\text{OH})_8] \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ (**27**) sind jedoch nicht isotyp mit Kristallen des Natriumsalzes **26**. **27** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Neben der unterschiedlichen Anbindung der Gegenionen an die hexaanionischen Komplexe in **26** und **27** unterscheiden sich die Kristallstrukturen in der Packung der hexanuklearen Komplex-Anionen im Kristall. Während in **27** die Cyclohexaaluminate in Schichten parallel zur (100)-Ebene liegen, zeigt die Kristallstruktur von **26** Stränge aus den Hexaaluminaten entlang der b -Achse. Die Stränge liegen bei einer Translation um jeweils eine halbe Elementarzelle in Richtung der c -Achse abwechselnd auf $x \approx 0$ und $x \approx 1/2$ (Abb. 2.56).

Die gemessenen Daten lassen es nicht zu, die Lage der Wasserstoff-Atome zuzuordnen.

Die Koordination der sechs Kalium-Ionen durch Sauerstoff-Atome unterscheidet sich leicht: Die Hälfte der Kalium-Atome (K1, K3 und K4) weisen eine achtfache Koordination durch Sauerstoff-Atome auf, K2 ist nur sechsfach koordiniert. Dazwischen liegen K6 mit einer 6+2- und K5 mit einer 7+2-Koordination.

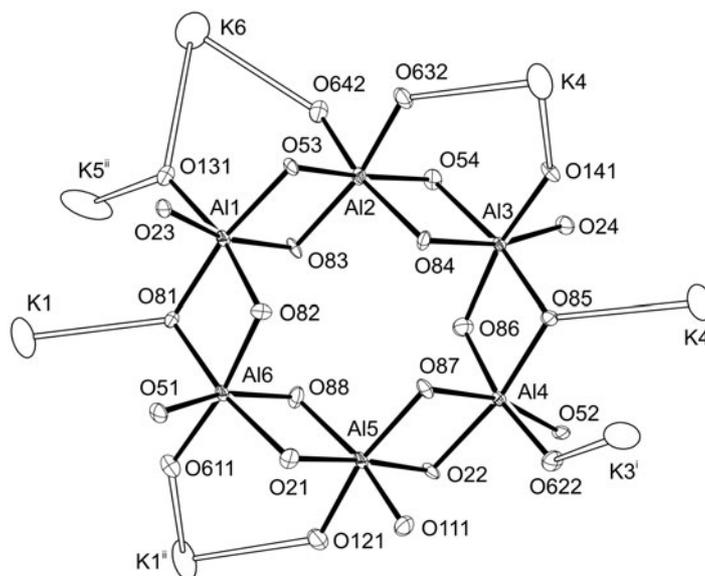


Abbildung 2.57: Der Ring kantenverknüpfter AlO_6 -Oktaeder in **27** mit Kalium-Atomen, die den Al-Atomen näher als 400 pm sind (70%-Ellipsoide). O81–O88 sind Sauerstoff-Atome von Hydroxo-Liganden. Den Kohlenstoff-Atomen wird nach dem Elementsymbol die Position in der Kette nachgestellt (1–6), die zweite Ziffer bezeichnet die Nummer des Liganden (1–4). Sauerstoff-Atome tragen die gleiche Bezeichnung wie die angebundenen Kohlenstoff-Atome. Carboxylat-Sauerstoff-Atomen wird eine 1 nachgestellt, wenn sie an Aluminium koordinieren, eine 2, wenn sie nicht an Aluminium koordinieren. Abstände (pm): von Al1 zu: O23 186,1(4); O81 188,7(4); O82 189,3(4); O53 190,7(4); O83 191,5(4); O131 192,9(4); von Al2 zu: O53 184,8(4); O54 186,7(4); O83 187,6(4); O84 189,3(4); O642 191,0(4); O632 193,8(5); von Al3 zu: O24 186,2(4); O86 188,5(4); O85 188,6(4); O54 190,8(4); O141 191,8(4); O84 191,8(4); von Al4 zu: O52 186,2(4); O85 188,0(4); O86 188,8(4); O87 191,6(4); O22 192,1(4); O622 192,3(4); von Al5 zu: O21 184,9(4); O22 185,0(4); O87 187,3(4); O88 187,8(4); O111 191,6(4); O121 194,9(5); von Al6 zu: O51 186,4(4); O81 188,0(4); O82 188,0(4); O21 190,4(4); O611 192,0(4); O88 192,6(4); K1–O81 279,0(4); K1–O611ⁱⁱ 281,9(5); K1–O121ⁱⁱ 298,5(5); K3–O622ⁱ 299,8(4); K4–O141 280,0(5); K4–O85ⁱ 282,2(4); K4–O632 309,1(4); K5–O131ⁱⁱ 314,3(4); K6–O642 283,2(5); K6–O131 314,3(4). Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, -z$; ⁱⁱ $-x, 1 - y, -z$.

NMR-Untersuchungen an Galactarato-aluminaten in Festkörper und Lösung

^{27}Al -MAS-Festkörper-NMR-Spektren der Kristalle von **27** wurden aufgenommen.

Die Abbildung 2.57 zeigt den Ring kantenverknüpfter AlO_6 -Oktaeder in **27** in derselben Projektion wie das Komplex-Anion von **26** in Abbildung 2.55. Die kristallographische Symmetrie ist hier C_1 . Die umgebenden Kalium-Atome sind ebenfalls eingezeichnet; sie zeigen die Abweichung von der nichtkristallographischen C_{2h} -Symmetrie des Al-O-Gerüsts unmittelbar an. An dem Signal im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum sind folglich sechs überlagerte Einzelsignale beteiligt. Die Profilanpassung an das Mess-Signal wird mit sechs Funktionen für die Einzelresonanzen erreicht (vgl. Kapitel 2.3.1.2, Seite 69 und Kapitel 5.7.2, Seite 142) und ist in Abbildung 2.58 dargestellt. Die sechs isotropen chemischen Verschiebungen liegen zwischen 16,1 und 22,6 ppm (bzgl. AlCl_3 -Standard; 18,3–25,3 ppm bzgl. dem internen Standard des Lösungs-NMR-Spektrometers).

Löst man Kristalle von **27** zu einer gesättigten wässrigen Lösung, und nimmt ein

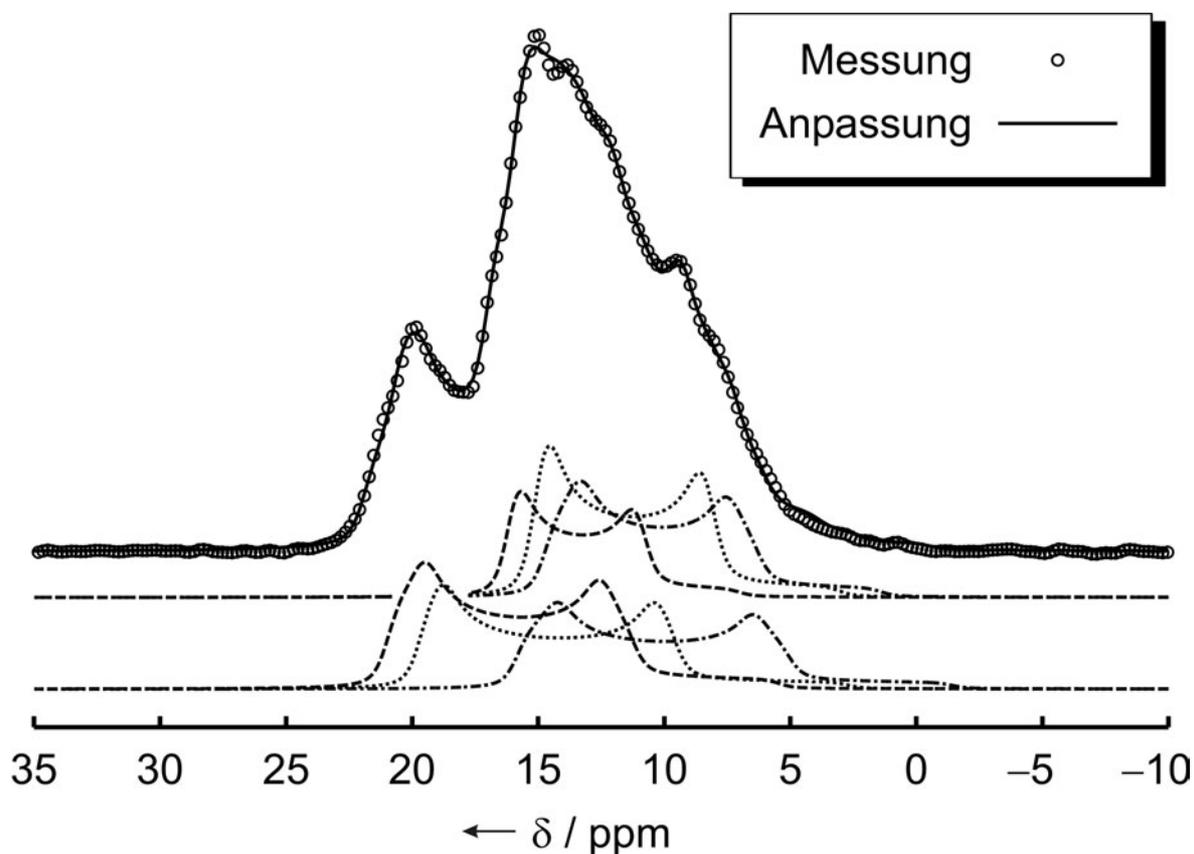


Abbildung 2.58: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von Kristallen von **27** (Rotationsfrequenz: 10 KHz); Kreise: Messwerte, durchgezogene Linie: Profilanpassung. Für die Anpassung wurden sechs kristallographisch nicht äquivalente Al-Atome in der asymmetrischen Einheit berücksichtigt. Die durchgezogene Linie stellt die Gesamtintensität dar, während die Einzelresonanzen mit gestrichelten Linien in zwei Gruppen aufgeteilt nach der Größe der quadrupolaren Kopplungskonstanten δ_Q der Al-Atome, abgebildet sind. Für die Resonanzen der oberen Gruppe (von links nach rechts) ergab die freie Verfeinerung: a) $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 17,4$, $\delta_Q = 3,45$ MHz, $\eta_Q = 0,030$, b) $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 16,8$, $\delta_Q = 3,96$ MHz, $\eta_Q = 0,060$, c) $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 16,1$, $\delta_Q = 4,09$ MHz, $\eta_Q = 0,167$. Die Parameter der unteren Signale betragen: a) $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 22,6$, $\delta_Q = 4,42$ MHz, $\eta_Q = 0,151$, b) $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 21,9$, $\delta_Q = 4,67$ MHz, $\eta_Q = 0,084$, c) $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 17,7$, $\delta_Q = 4,66$ MHz, $\eta_Q = 0,147$.

^{27}Al -NMR-Spektrum auf, so erhält man ein breites Signal bei $\delta \approx 20$ (Abb. 2.59 oben). Das breite Signal im Untergrund beginnend bei etwa 100 ppm bis etwa 10 ppm stammt von Al-Anteilen in Sonde und NMR-Röhrchen, da hier im Gegensatz zur Festkörper-NMR keine Pulsfolge zur Unterdrückung des Untergrunds verwendet wurde. Die Halbwertsbreite beträgt bei der Messfrequenz von 104,2 MHz etwa 1900 Hz. Das gleiche quadrupolverbreiterte Signal bei 20 ppm erhält man, wenn man die Reaktionslösungen, aus denen sowohl **26** als auch **27** kristallisiert wurden, spektroskopiert, wobei das Signal bei den Natriumhydroxid enthaltenden Lösungen (Abb. 2.59 unten) ausgeprägter ist als bei den Lösungen mit Kaliumhydroxid als Base. Beide Lösungen enthalten bei $\delta = 83$ noch ein sehr intensitätsstarkes scharfes Signal von Tetrahydroxoaluminat [69]. Die Halbwertsbreite beträgt hier ebenfalls etwa 1900 Hz bei einer Messfrequenz von 70,4 Mhz.

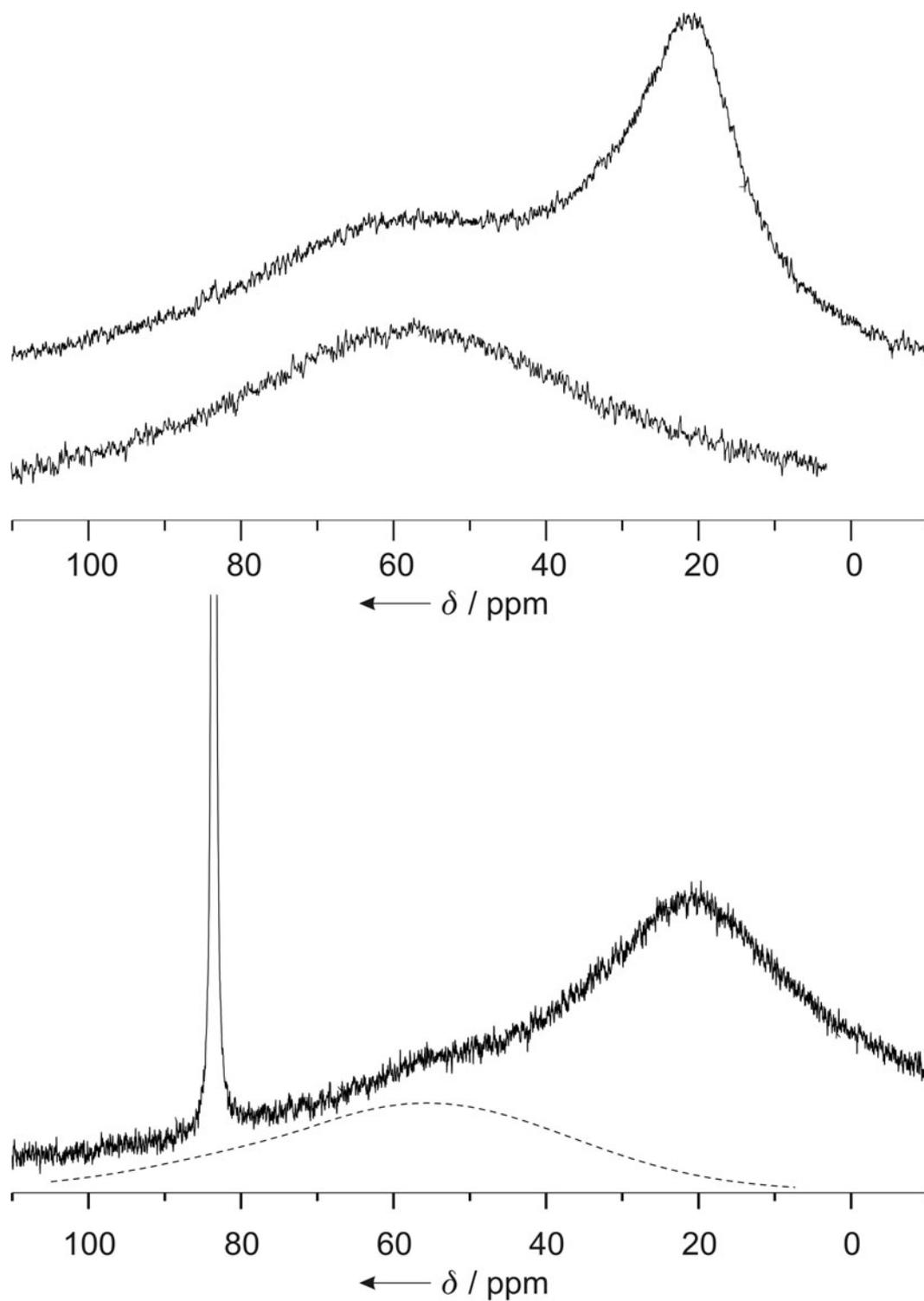


Abbildung 2.59: Oben: ^{27}Al -NMR-Spektrum von gelösten Kristallen von **27**. Signal des Galactarato-aluminats bei $\delta \approx 20$. Die untere Kurve im Spektrum zeigt den Untergrund aus Probenkopf und NMR-Röhrchen (aufgenommen an einer Probe, die ausschließlich D_2O enthält). Unten: ^{27}Al -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung zur Darstellung von **26** ($\text{Al}:\text{Gal}1,6\text{A}_2:\text{NaOH} = 1:1:5$). Signal bei $\delta = 83$ von Tetrahydroxoaluminat, Signal bei $\delta \approx 20$ von Galactarato-aluminat. Die unterlegte gestrichelte Linie zeigt den Untergrund aus Probenkopf und NMR-Röhrchen an.

2.4 Untersuchungen zur Einsetzbarkeit von D-Mannarsäure als Ligand

Freie Mannarsäure lässt sich nicht direkt darstellen. Durch Oxidation von D-Mannit mit halbkonzentrierter Salpetersäure bei 60–80 °C kann das D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton gewonnen werden. Die Isolierung des kristallinen Dilactons aus dem sirupartigen Oxidationsrückstand gelingt nur durch die Kristallisation aus gekühlten wässrigen Lösungen.

D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Struktur einer der beiden D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton-Moleküle im Kristall ist in Abb. 2.60 dargestellt. Die Moleküle werden im

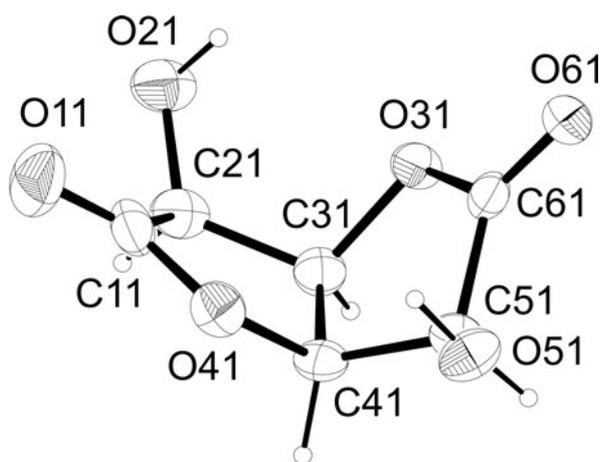


Abbildung 2.60: Molekül 1 in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton (50%-Ellipsoide). Die erste Ziffer nach dem Elementsymbol C bezeichnet die Position des Atoms in der C-Kette (1–6). Die zweite Ziffer bezeichnet die Nummer des Moleküls (1 oder 2). Die Sauerstoff-Atome tragen die Bezeichnung der im offenkettigen Zustand angebotenen C-Atome. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°): C11–O11 118,6(5); C11–O41 136,3(5); C11–C21 152,8(6); C21–O21 140,4(5); C21–C31 151,4(6); C31–O31 147,1(5); C31–C41 151,0(6); C41–O41 145,2(5); C41–C51 150,8(6); C51–O51 140,3(5); C51–C61 152,9(6); C61–O61 120,5(5); C61–O31 133,6(5); O11–C11–O41 121,7(4); O61–C61–O31 123,4(4). Torsionswinkel (°): C21–C31–C41–C51 –138,9(4); O31–C31–C41–O41 90,8(3). Faltungsparemeter der δ -Lactone: –O31–C31–C41–C51–C61- $Q_2 = 0,272(5)$ Å, $\phi_2 = 264,4(9)^\circ$; –O41–C11–C21–C31–C41- $Q_2 = 0,234(5)$ Å, $\phi_2 = 292,7(11)^\circ$. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) des nicht abgebildeten Moleküls 2: C12–O12 120,3(5); C12–O42 134,4(5); C12–C22 151,9(6); C22–O22 140,5(5); C22–C32 150,1(6); C32–O32 145,9(5); C32–C42 152,8(6); C42–O42 146,5(5); C42–C52 150,0(6); C52–O52 140,2(5); C52–C62 151,6(5); C62–O62 120,6(4); C62–O32 133,4(5); O12–C12–O42 122,0(4); O62–C62–O32 121,5(3). Torsionswinkel (°): C22–C32–C42–C52 –139,6(4); O32–C32–C42–O42 90,0(4). Faltungsparemeter der δ -Lactone: –O32–C32–C42–C52–C62- $Q_2 = 0,263(5)$ Å, $\phi_2 = 260,3(9)^\circ$; –O42–C12–C22–C32–C42- $Q_2 = 0,274(5)$ Å, $\phi_2 = 279,6(9)^\circ$.

Kristall durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Eine Liste der Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.20 zu finden.

Wird das Dilacton zur Umsetzung mit Metall-Salzen in wässrigen Alkalihydroxid-Lösungen aufgelöst, tritt über eine anfängliche Gelbfärbung bald eine intensive braune Farbe auf. ^{13}C -NMR-Spektren solcher Lösungen zeigen eine Vielzahl neuer Signale,

Tabelle 2.20: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen sämtlicher Wasserstoff-Atome sind frei verfeinert.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O21	H212	O12 ⁱ	321,0(5)	82(4)	258(4)	134(4)
O21	H212	O22 ⁱ	291,7(4)	82(4)	221(4)	144(4)
O21	H212	O31	278,3(5)	82(4)	241(5)	109(4)
O22	H222	O62 ⁱⁱ	271,0(5)	84(5)	189(5)	168(3)
O51	H512	O41	278,9(4)	88(5)	248(4)	101(3)
O51	H512	O52 ⁱⁱⁱ	277,3(5)	88(5)	197(4)	151(4)
O52	H522	O61	267,8(4)	75(5)	195(5)	164(6)

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

deren Zahl und Intensitäten mit der Zeit zunehmen. HPLC-Chromatogramme solcher Lösungen (Abb. 2.62 oben) zeigen eine größere Anzahl von Substanzen, wobei die Signale des Mannarodilactons ($t_R = 14,9$ min) und des Natriummannarats ($t_R = 13,7$ min) nicht mehr auszumachen sind. Wird versucht, die Zersetzung des Mannarodilactons bei der Lactonspaltung durch Kühlung im Eisbad zu unterbinden oder zu verzögern, ist in Chromatogrammen nach etwa fünf Minuten neben dem Signal des Natriummannarats bei einer Retentionszeit von 15,1 min ein weiteres Signal zu sehen (Abb. 2.62 Mitte). Nach längerer Zeit sind in der Lösung immer mehr Substanzen durch Chromatographie nachweisbar, und die Chromatogramme ähneln denen der nicht gekühlten Lösungen. Gegenüber Cu(II)-Salzen wirken diese Lösungen reduzierend, wie auch schon *Kiliani* [71] und *Fischer* [72] Ende des 19. Jahrhunderts berichteten. Die reduzierende Wirkung beruht auf der Bildung eines Enols bei der Verseifung [73, 74], wie *Smith* erst 1946 herausfand. *Kiliani* gelang der Nachweis des D-Mannarodilactons als dessen Kaliumsalz durch die Verseifung des D-Mannarsäurediamids, das kristallin aus Lösungen von D-Mannarodilacton in 25-%-igem Ammoniak gewonnen wird.

D-Mannarsäurediamid kristallisiert in Form von großen farblosen Rhomben in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Molekül der asymmetrischen Einheit ist in Abbildung 2.61 dargestellt. Die Moleküle werden im Kristall über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt – eine vollständige Liste ist in Tabelle 2.21 zu finden.

Wird das Mannarsäurediamid mit zwei bis drei Äquivalenten Base (NaOH, KOH) verseift, indem man die Lösungen auf dem siedenden Wasserbad vollständig eindampft, so zeigen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum des gelösten Rückstands ausschließlich dieselben Signale die, auch bei frisch bereiteten, gekühlten Lösungen aus D-Mannarodilacton und zwei Äquivalenten Natronlauge am intensivitätsstärksten zu beobachten sind ($\delta = 179,3, 74,2, 71,7$). Die Beobachtung wird bestätigt durch Chromatogramme, bei denen ausschließlich ein Peak bei einer Retentionszeit von 13,7 Minuten aufgezeichnet wird (Abbildung 2.62 unten). Das Signal von D-Mannarsäurediamid bei einer Retentionszeit von 15,7 Minuten ist vollständig verschwunden. Bei der Elementaranalyse des farblosen teilkristallinen Rückstands wird kein Stickstoff mehr gefunden. Lösungen des Rückstands sind über Tage stabil (NMR, HPLC) und zeigen keine reduzierenden Eigen-

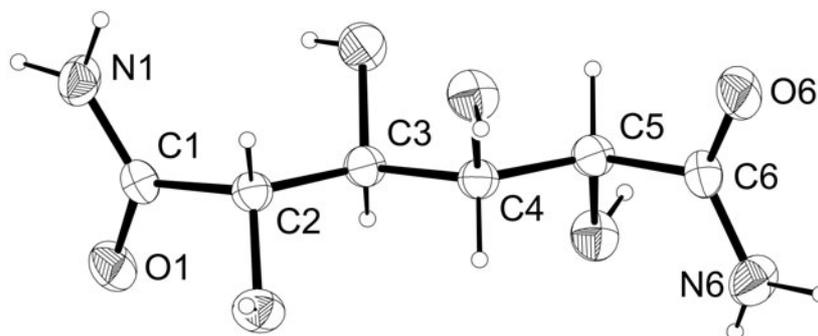


Abbildung 2.61: Die Struktur von D-Mannarsäurediamid (50%-Ellipsoide). Die Sauerstoff-Atome tragen die gleiche Nummerierung wie die angebenen C-Atome. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$): C1–O1 124,5(2); C1–N1 132,3(3); C1–C2 152,2(2); C2–O2 141,9(2); C2–C3 154,0(2); C3–O3 142,6(3); C3–C4 152,3(2); C4–O4 142,1(2); C4–C5 153,9(2); C5–O5 142,21(19); C5–C6 153,0(2); C6–O6 124,3(2); C6–N6 131,8(3); O1–C1–N1 123,87(16); O6–C6–N6 122,44(17). Torsionswinkel ($^{\circ}$): N1–C1–C2–O2 143,53(16); O2–C2–C3–O3 $-179,10(14)$; O3–C3–C4–O4 59,20(18); O4–C4–C5–O5 $-176,95(16)$; O5–C5–C6–O6 157,29(17); O5–C5–C6–N6 $-26,0(2)$.

Tabelle 2.21: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von D-Mannarsäurediamid. D: Donor-Atom, A: Akzeptor-Atom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen sämtlicher Wasserstoff-Atome sind frei verfeinert.

D	H	A	D...A	D–H	H...A	D–H...A	A...H...A'
N1	H11	O6 ⁱ	300,3(2)	92(2)	211(3)	163(3)	
N1	H12	O1 ⁱⁱ	288,3(2)	88(3)	201(3)	171(2)	
O2	H22	O4 ⁱⁱⁱ	305,3(2)	97(3)	251(3)	115(2)	
O2	H22	O6 ⁱⁱⁱ	278,9(2)	97(3)	186(3)	159(3)'	83,8(12)
O3	H32	O2 ^{iv}	286,7(2)	78(3)	245(3)	115(3)	
O3	H32	O5 ^v	299,3(2)	78(3)	223(3)	165(2)'	74,8(10)
O4	H42	O3 ⁱⁱⁱ	286,1(2)	81(3)	216(2)	146(3)	
O4	H42	O4 ⁱⁱⁱ	304,2(2)	81(3)	238(3)	140(2)'	74,0(9)
O5	H52	O1 ^v	310,0(2)	91(4)	224(4)	159(3)	
O5	H52	O2 ^v	284,9(2)	91(4)	230(3)	119(3)'	72,8(11)
N6	H61	O5	270,2(2)	85(2)	235(3)	105(2)	
N6	H61	O1 ^{vi}	294,2(2)	85(2)	214(3)	156(3)'	95,7(9)
N6	H62	O6 ^{vii}	299,2(2)	95(3)	205(3)	168(2)	

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

schaften. Ausgehend von diesen Lösungen sollten weitere Versuche zur Komplexbildung mit D-Mannarat als Ligand unternommen werden. Aus Zeitgründen war dies innerhalb der vorliegenden Arbeit nicht mehr möglich.

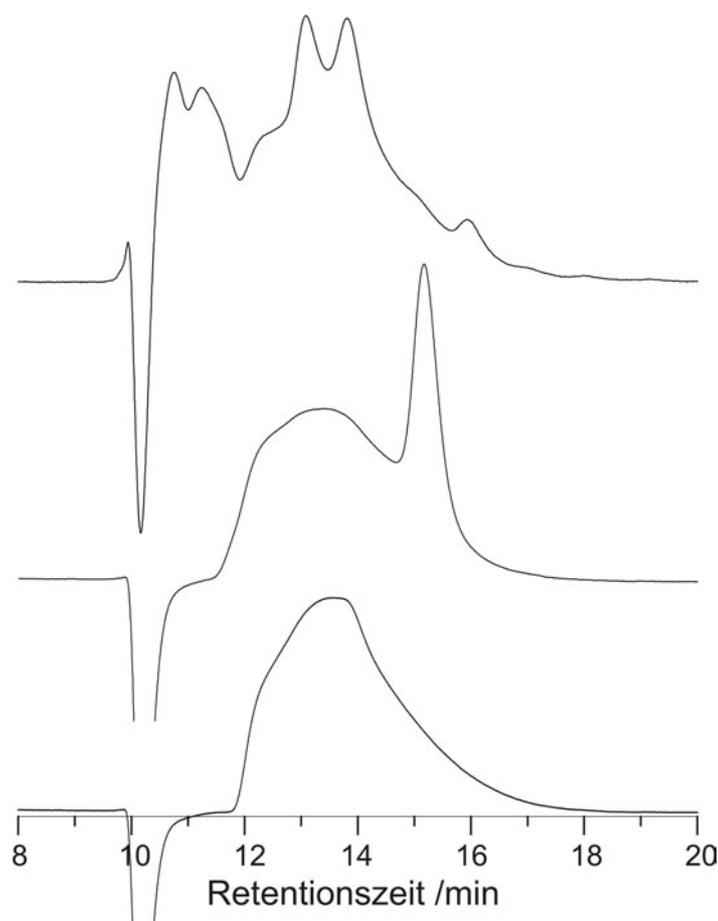


Abbildung 2.62: HPLC-Chromatogramme mit RI-Detektion: Oben: Werden wässrigen Lösungen von D-Mannaro-1,3-4,6-dilacton Alkalihydroxide zugesetzt, erfolgt Zersetzung in eine Reihe von Produkten. Das gezeigte Chromatogramm wurde einen Tag nach der Herstellung einer wässrigen Lösung von D-Mannaro-1,3-4,6-dilacton mit drei Äquivalenten Natriumhydroxid aufgenommen. Mitte: Chromatogramm einer unter Eisbadkühlung frisch bereiteten wässrigen Lösung von Mannarodilacton und zwei Äquivalenten Natriumhydroxid. Unten: Verseift man D-Mannarsäurediamid mit drei Äquivalenten Natriumhydroxid und chromatographiert den gelösten Rückstand, so erhält man ein einziges Signal bei einer Retentionszeit von 13,7 Minuten. Dasselbe Chromatogramm erhält man, wenn man dieselbe Lösung nach einigen Tagen chromatographiert oder zur Verseifung nur zwei Äquivalente Natriumhydroxid einsetzt.

3 Diskussion

3.1 Pd(en)²⁺-Koordination an deprotonierte Aldarsäuren

Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II) (Pd-en) hat sich als Reagenz zur 1,2-Diolato-Koordination an Polyole bewährt. Auch zur Koordination an Zuckersäuren eignet sich dieses Cellulose-Lösemittel. Der Diamagnetismus des d⁸-Systems lässt Untersuchungen an Pd-en/Aldarat-Lösungen zu. Informationen zu Strukturen lassen sich aus Einkristall-Strukturbestimmungen gewinnen. Durch bereits durchgeführte NMR-spektroskopische Untersuchungen an Pd-en/Polyol-Lösungen und Einkristall-Strukturbestimmungen [20, 52–54] ist ein Vergleich mit Pd^{II}(en)-Zuckeralkoholat-Komplexen möglich.

Lösungen von Tartronsäure in Pd-en zeigen, wie Lösungen des analogen Polyols Glycerin in Pd-en, ausschließlich eine 1,2-koordinierte Spezies (Abb. 3.1 links bzw. rechts) in ¹³C-NMR-Spektren. Kristallisieren lässt sich aus den Tartronat-haltigen Lösungen allerdings der in Lösung nicht beobachtete, über beide Carboxylatgruppen 1,3-koordinierte Tartronato-Komplex **12** (Abb. 3.1 Mitte). Im Gegensatz dazu lässt sich aus den Glycerin-haltigen Lösungen der 1,2-Diolato-koordinierte Glycerolato-Komplex (Abb. 3.1 rechts) kristallisieren, der auch in Lösung die dominierende Spezies darstellt. Es zeigt sich hier, dass die kristallisierten Verbindungen nicht unbedingt die Haupt-

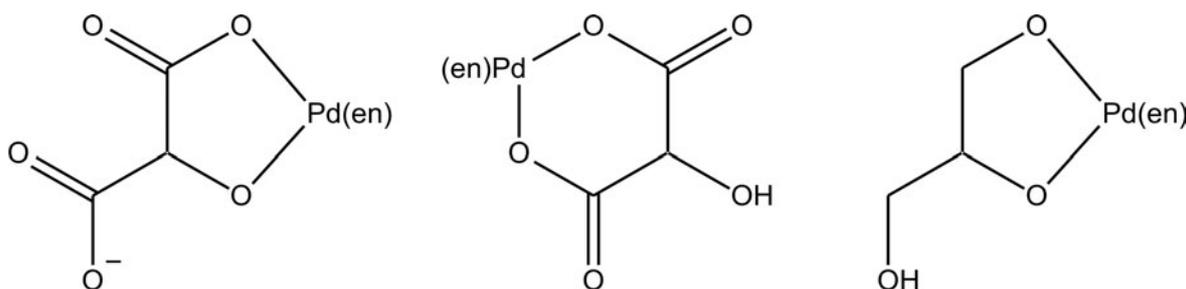


Abbildung 3.1: Links: Hauptspezies in Lösungen von Tartronsäure in Pd-en. Mitte: kristallin erhaltene Verbindung **12** aus Tartronat-haltigen Pd-en-Lösungen. Rechts: Hauptspezies in Glycerin-haltigen Pd-en-Lösungen und daraus kristallisierte Verbindung.

spezies in Lösung darstellen müssen. Variiert man die Kristallisationsbedingungen, so kann immer nur das Ethylendiamin-tartron-1,3-ato-palladium(II) **12** isoliert werden. Während eine 1,3-Koordination in Lösung bei offenkettigen Polyolen keine Rolle spielt, kann sie hier im Kristall realisiert werden, da hierdurch eine Neutralverbindung mit Tartronat entsteht, die im Wässrigen gegenüber geladenen Verbindungen eine geringere Löslichkeit aufweist. Zur Kristallisation des 1,2-koordinierten Tartron-1,2,3-ato-palladats müsste ein geeignetes Kation angeboten werden, welches die Löslichkeit der Verbindung leicht unter die von **12** absenkt.

Die deutlichen Unterschiede, die zwischen der Koordination von Pd(en)²⁺ an Erythrit und D-Threit in Lösung auftreten [20], sind zwischen *meso*- und L-Weinsäure nicht zu beobachten. In sämtlichen Lösungen vergleichbarer Zusammensetzungen, die zum einen *meso*- zum anderen L-Weinsäure enthalten, sind mit geringen Abweichungen die gleichen Komplex-Spezies zu beobachten (alle möglichen Komplexe sind in Abb. 2.36, Seite 53 gezeigt). Ähnlich den Beobachtungen an Pd-en/Threit-Lösungen lassen sich bei

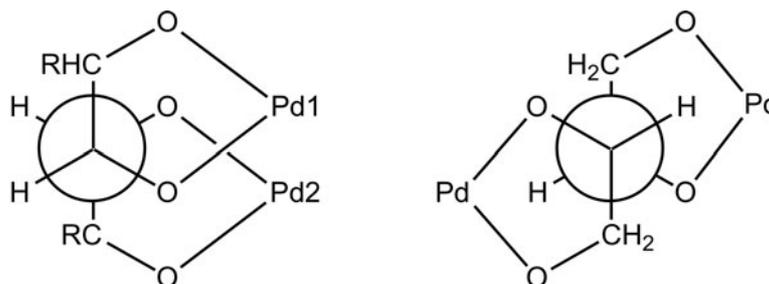


Abbildung 3.2: Links: Newman-Projektion entlang der Bindung C2–C3 im zwei-kernigen L-Tartrato-Palladium-Komplex **13** (R = =O). Analog wäre eine all-*gauche*-Konformation im dimetallierten D-Threitolato-Komplex (R = H₂, Spiegelbild) möglich. Rechts: Newman-Projektion entlang der zentralen C2–C2'-Bindung in Erythrit-1,2,3,4-olato-O^{1,2},O^{3,4}-bis(ethylendiamin-palladium(II)) [52].

Überschuss von Pd-en sowohl die dimetallierte Spezies des vollständig deprotonierten Liganden als auch die über die Positionen 1 und 2 monometallierte Spezies in ähnlichen Mengenverhältnissen nachweisen. Die bei Threit ebenfalls vorhandene 2,3-metallierte Spezies spielt allerdings bei Pd-en/Tartrat-Lösungen dieser Zusammensetzung keine Rolle.

Der zweikernige Ethylendiamin-palladium(II)-Komplex **13** der vollständig deprotonierten L-Weinsäure lässt sich im Gegensatz zu einem zweikernigen Threitolato-Komplex kristallisieren. Als einen der Gründe für die Eigenschaft von Pd-en/Threit-Lösungen, nicht wie Pd-en/Erythrit-Lösungen bei Überschuss von Pd-en den zweikernigen Komplex als beherrschende Spezies zu enthalten, wurde eine ungünstige ekliptische Wechselwirkung vermutet [20]. Eine solche ungünstige Konformation ist in der Struktur von **13** nicht zu finden. Bringt man ein Modell des möglichen analogen zweikernigen Threitolato-Komplexes in die gleiche Konformation, so können ebenfalls keine ekliptischen Stellungen gefunden werden (Abb. 3.2). Ein Unterschied kann jedoch bei der Betrachtung der einkernigen über die an die Diolat-Einheit an C2/C3 koordinierten Komplexspezies gefunden werden. Bei dieser Spezies liegt der Unterschied zwischen den Weinsäuren und Erythrit/Threit darin, dass bei gegebenen alkalischen Bedingungen im Gegensatz zu den nichtkoordinierten Hydroxy-Funktionen der Zuckeralkohole die nichtkoordinierte Carbonsäure-Funktion der Weinsäure deprotoniert vorliegt, so dass sie nicht wie die Hydroxygruppen als Wasserstoffbrückenbindungs-Donoren fungieren können. Somit ist die zweite Vermutung, dass die möglichen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxygruppen O1–H und O4–H als Donoren die Bildung des 1,2-Threitolato-Komplexes gegenüber der des zweikernigen Komplexes begünstigt, die Wahrscheinlichere. Dies würde auch erklären, dass kein bedeutender Unterschied bei der Koordination von Pd(en)²⁺ zwischen *meso*- und L-Weinsäure besteht.

Die Existenz von Carboxylgruppen in den Tartrato-Liganden bedingt den grundlegenden Unterschied im Verhalten bei der Zugabe verschiedener Basen. Die Zugabe von Lithiumhydroxid verschiebt das Gleichgewicht in Lösung zu einer über die 2,3-Diolat-Funktion einfach von Pd(en)²⁺ koordinierten Spezies. Eine Koordination von Palladium an die Carboxylat-Sauerstoff-Atome ist nicht mehr nachzuweisen. Bei der Zugabe gleicher Mengen von Natrium- bzw. Kaliumhydroxid ist dieser Effekt nicht zu beob-

achten. Das oxophile Lithium-Kation scheint eine so starke Affinität zur Carboxylatgruppe aufzuweisen, dass die Koordination durch Palladium zur 2,3-Diolat-Funktion verdrängt wird. Ein vergleichbarer Effekt für Natriumhydroxid ist erst bei Zugabe im großen Überschuss zu beobachten. Außer bei den gerade beschriebenen Bedingungen spielen immer über Carboxylatgruppen koordinierte Komplex-Spezies eine Rolle. Ein Unterschied wie der Vorteil des Erythrits gegenüber Threit zur Dimetallierung ist bei der *erythro*-konfigurierten *meso*-Weinsäure gegenüber der *threo*-konfigurierten L-Weinsäure nicht zu beobachten.

Die Zerstörung der Komplexe bei Zugabe von Ammoniak zu den Komplex-Lösungen beruht auf der höheren Stabilitätskonstante von Ammin-Palladium(II)-Komplexen, die offensichtlich sogar den Chelateffekt eines Diolat- und α -Alkoxo-Carboxylato-Liganden kompensiert.

Aus den Pd-en/Tartrat-Lösungen ließen sich bislang neben dem bereits erwähnten zweikernigen Komplex **13** der 1,2- über die α -Alkoxo-Carboxylat-Funktion mit Pd(en)²⁺ koordinierte monoanionische *meso*-Tartr-1,2,4-ato-Komplex **14** kristallin isolieren. Als Gegenionen kokristallisieren nicht die mit eingesetzten Kalium-Ionen, sondern zweifach positiv geladene Bis(ethyldiamin)-palladium(II)-Komplexe.

Die hohe Affinität der Lithium-Ionen zu Carboxylatgruppen ist auch im Pd-en/Xylarat-System zu beobachten. Während in Lösungen ohne Lithiumhydroxid verschiedene Spezies beobachtet werden können, ist nach erfolgter Zugabe der Base der über die 2,3-Diolat-Funktion koordinierte Komplex die einzige in Lösung vorhandene Spezies und kann aus den Lösungen durch Fällung mit Aceton kristallin isoliert und als Lithiumsalz **15** charakterisiert werden. Die Einkristall-Strukturanalyse zeigt, dass jede Carboxylatgruppe mindestens einen Lithium-Kontakt aufweist.

Zu Lösungsspezies in Pd-en/Galactarat-Lösungen lassen sich aufgrund der schlechten Löslichkeit von Schleimsäure – auch in Pd-en und bei Basenzugabe (Eiskühlung) – keine Aussagen machen, da die hochverdünnten Lösungen meist nur zu stark verrauschten NMR-Spektren führten. Dennoch ließ sich der über beide α -Alkoxo-Carboxylat-Funktionen koordinierte zweikernige Galactar-1,2,5,6-ato-Komplex **16** aus Lithiumhydroxid-haltigen und von überschüssigem Feststoff abfiltrierten Lösungen kristallisieren. Im Gegensatz zu dem zur Galactarsäure analogen Polyol Dulcit (= Galactit), bei dem der über die Diolat-Einheiten 2,3 und 4,5 koordinierte Komplex Dulcitol-2,3,4,5-ato-O^{2,3}-O^{4,5}-bis(ethyldiamin-palladium(II)) [52] isoliert werden konnte, koordiniert in **16** Pd(en)²⁺ nicht an die in derselben Konfiguration vorliegende Polyol-Einheit an C2–C5, sondern unter Carboxylat-Beteiligung.

Eine Übersicht über die in dieser Arbeit vorgestellten Pd^{II}(en)-Aldarato-Komplexe in Gegenüberstellung zu den bislang bekannten Pd^{II}(en)-Polyolato-Komplexen wird in Abbildung 3.3 gezeigt.

3.2 Kupfer(II)-Koordination durch deprotonierte Aldarsäuren

Im sauren Milieu bevorzugen Kupfer(II)-Ionen eine Koordination an die Carboxylgruppen von Aldarsäuren. Besteht die Möglichkeit zwischen einer Koordination an zwei Carboxylate unter Ausbildung eines Chelatsechsrings und einer Koordination an eine Carboxylgruppe mit dazu α -ständiger Hydroxygruppe unter Ausbildung eines Chelatfünfrings, lassen sich ausschließlich Verbindungen mit Carboxylat-Koordination kri-

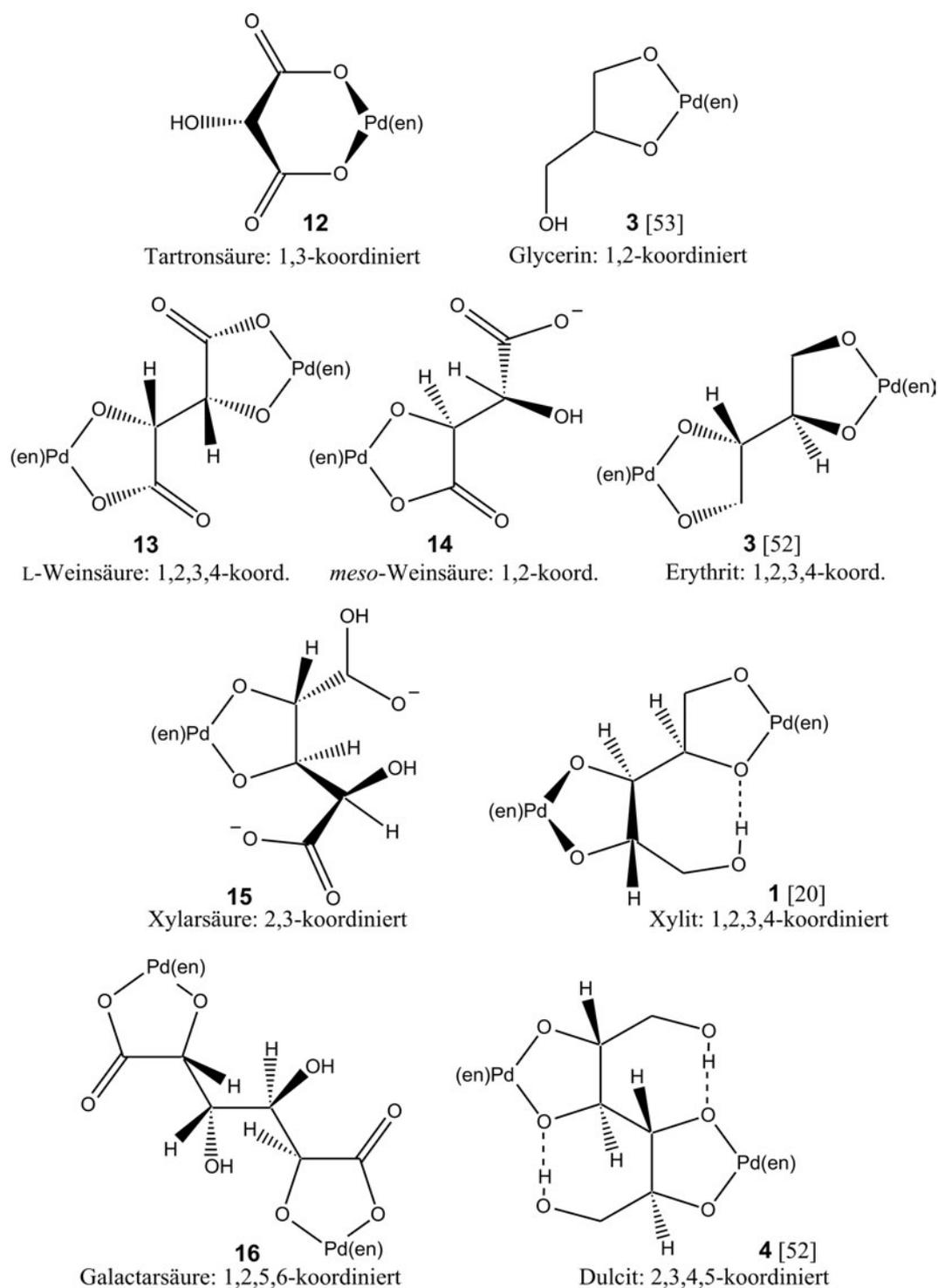


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit vorgestellten Pd^{II}(en)-Aldarato-Komplexe in Gegenüberstellung zu den homologen Pd^{II}(en)-Polyolato-Komplexen. **3** [53]: [(en)Pd(C₃H₆O₃)], **3** [52]: [(en)₂Pd₂(ErytH₋₄)] · 10 H₂O, **1** [20]: [(en)₂Pd₂(Xylt1,2,3,4H₋₄)] · 4 H₂O, **4** [52]: [(en)₂Pd₂(Dulc2,3,4,5H₋₄)] · 6 H₂O.

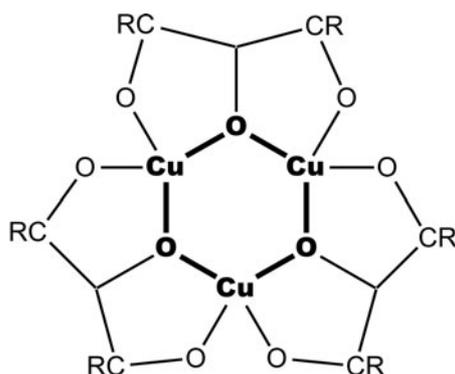


Abbildung 3.4: Schema des Tricuprat-Ions in den vorgestellten Tritartronato-cupraten(II) **5**, **6**, **7** und **8** ($R = =O$) sowie in bereits bekannten Triglycerol-1,2,3-ato-tricupraten ($R = H_2$) [40, 46]. Das häufig in Polyolato- und Aldarato-Kupfer(II)-Komplexen auftretende Verknüpfungsmuster, der Cu_3O_3 -Sechsring, ist fettgedruckt.

stallisieren. Der heteroleptische Phenantrolin-tartron-1,3-ato-Komplex **1** kann als Analogon zum $Pd^{II}(en)$ -Tartronato-Komplex **12** angesehen werden. In beiden Strukturen liegt der Chelatsechsring in Wannenkongformation mit annähernd gleichen Faltungsparemetern vor. Die Koordinationssphäre um das Kupfer-Atom wird durch einen zusätzlichen apikalen Aqua-Liganden auf fünf erhöht und aus der quadratischen Ebene der Liganden leicht herausgehoben.

Wird Tartronsäure-Kupfer(II)-salz-Lösungen kein Stickstoff-Chelat-Ligand sondern Base zugesetzt, wobei die Lösungen noch schwach sauer bleiben müssen, lassen sich Ditartron-1,3-ato-cuprate(II) in Form ihrer Salze kristallisieren (**2**: Lithiumsalz, **3**: Natriumsalz und **4**: Ammoniumsalz). Obwohl das Komplex-Anion bis auf das unterschiedliche Ausmaß der Jahn-Teller-Verzerrung der CuO_6 -Oktaeder in allen drei Verbindungen identisch ist, sind die drei Kristallstrukturen nicht isotyp. Für den Aufbau der Strukturen sind für die jeweiligen Kationen typische Bauelemente verantwortlich, so wird die Kristallstruktur von **2** durch unendliche Ketten aus kantenverknüpften NaO_6 -Oktaedern bestimmt. Die Komplex-Anionen sind durch Wasserstoffbrückenbindungen und die Koordination eines dem Komplex-Anion zugehörigen Sauerstoff-Atoms an Natrium zwischen diese Ketten eingebunden. In der Lithiumverbindung sind zwei kantenverknüpfte LiO_5 -Polyeder (zwischen quadratischer Pyramide und trigonaler Bipyramide), die wiederum über eine Kante an zwei Sauerstoff-Atome des Ditartronato-cuprats koordinieren, das strukturbestimmende Motiv. Die hohe Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungs-Donoren der Ammonium-Ionen führt neben den elektrostatischen Anziehungskräften zum Zusammenhalt zwischen den Schichten in Kristallen von **4**.

Steigert man den pH-Wert bis in den Bereich um $pH = 7$, so kristallisieren die Tritartron-1,2,3-ato-tricuprate **5**, **6**, **7** und **8**. Von einem Rubidium-tritartronato-tricuprat wurde auch 1976 von *Ablov et al.* [23] berichtet. Die Tritartronato-cuprate zeigen das gleiche Verknüpfungsmuster wie die ebenfalls dreifach negativ geladenen Triglycerol-1,2,3-ato-tricuprate(II) [40, 46] (Abb. 3.4). Die Bedingungen, um Glycerin als Liganden dreifach zu deprotonieren, und Triglycerolatocuprate zu kristallisieren, sind allerdings gegenüber den sehr milden Bedingungen bei der Bildung von Tritartronato-tricupraten äußerst drastisch (neunmolare Natronlauge). Die $O-C-C-O$ -Torsionswinkel in den Chelatfünfringen sind in den Glycerolato-Komplexen deutlich

größer (der Mittelwert über die Beträge von 18 Winkeln beträgt $44,5(\pm 39)^\circ$) als in den Liganden der Tartronato-Komplexe (Mittelwert über die Beträge von 26 Winkeln: $6,4(\pm 56)^\circ$). Während in allen Tritartronato-cupraten der zentrale Cu_3O_3 -Sechsring in einer Sesselkonformation vorliegt, gilt das bei den bekannten Triglycerolato-cupraten nur für die Lithiumverbindung $\text{Li}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3] \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ [40]. Sie ist die einzige Verbindung, bei der weder ein Kation noch ein Anion an die Sauerstoff- bzw. Kupfer-Atome des Sechsrings koordiniert. Allein ein Wasser-Ligand im Abstand von 325 pm zu allen drei Kupfer-Atomen erhöht die Koordinationszahl der Kupfer-Atome auf 4+1. In beiden Natrium-haltigen Triglycerolato-cupraten $\text{Na}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3] \cdot \frac{1}{3}\text{NaNO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ [46] liegt der zentrale Ring in einer Halbsesselkonformation vor, bei der ein Kupfer-Atom aus der Ebene der restlichen fünf Atome ausgelenkt ist. Die Natrium-Atome koordinieren jeweils an alle drei Ring-Sauerstoff-Atome. Aqua-Liganden und Nitrat-Ionen koordinieren in unterschiedlicher Weise über ihre Sauerstoff-Atome an die Ring-Kupfer-Atome. Gleiches ist bei den Tartronato-cupraten der schwereren Alkali-Kationen (K: **6**, Rb: **7** und Cs: **8**) zu beobachten. Mit steigender Ordnungszahl des Alkalimetalls werden die koordinierten zentralen Sessel flacher gedrückt. Während Kalium und Rubidium vom Komplex-Anion nur die μ -Alkoxo-Sauerstoff-Atome als Ligand-Atome nutzen, tragen in **8** zwei Aqua-Liganden von Kupfer-Atomen zusätzlich zur Absättigung der Koordinationssphäre um Cäsium bei. Aus neutralen Lösungen, die Kupfer(II)-chlorid, Tartronat und Natriumhydroxid enthalten, lassen sich Kristalle isolieren. Diffraktometermessungen ergeben eine trigonale Metrik mit $a = 23,8374(3)$ und $c = 12,9818(2)$ Å. Löst man die Struktur in $P31c$, so kann man zwei Tritartronato-tricuprat-Ionen erkennen, die sandwichartig über ihre Kupfer-Atome in Form eines leicht verdrehten trigonalen Prismas an ein Chlorid-Ion koordiniert sind. Eine vernünftige Verfeinerung gelang nicht. Das Lithiumsalz eines Tritartronato-cuprats konnte auch durch zahlreiche Variationen der Kristallisationsbedingungen nicht kristallin isoliert werden. Ähnlich dem zuvor erwähnten Natrium-tritartronato-tricuprat-chlorid ist in der Ammonium-haltigen Verbindung **5** ein Chlorid-Ion an die drei Kupfer-Atome im Cu_3O_3 -Ring koordiniert. Ein Ammonium-Ion ist von der entgegengesetzten Komplex-Anion-Seite mit einem Proton Donor einer doppelt gegabelten Wasserstoffbrückenbindung mit drei identischen Abständen zu den Cu_3O_3 -Sauerstoff-Atomen. Kristallisationsversuche an Chlorid-freien Lösungen scheiterten. Die schweren Alkalimetalle und Chlorid-Ionen begünstigen anscheinend die Bildung oder zumindest die Kristallisation von Tritartronato-tricupraten.

Die in äquimolaren Lösungen aus Kupfer(II) und Weinsäure gebildeten Komplexe werden bereits seit weit über 100 Jahren untersucht [75]. Die Kristallstrukturen von $[\text{Cu}_2(\text{D-Thr1,4A}_2\text{1,4H}_{-2})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}_2(\text{Ery1,4A}_2\text{1,4H}_{-2})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, die aus sauren Lösungen kristallisiert wurden, zeigen isolierte Jahn-Teller-verzerrte CuO_6 -Oktaeder. Jedes Kupfer-Atom wird von zwei an der Carboxylgruppe deprotonierten α -Hydroxy-Carbonsäure-Einheiten unter Ausbildung von Chelatfünfringen in den basalen Positionen koordiniert. Die nicht an der Chelatisierung beteiligten Carboxylat-Sauerstoff-Atome zweier benachbarter Tartrat-Moleküle koordinieren die axialen Positionen [16]. Aus neutralen Lösungen wurde von *Ablov et al.* eine feinkristalline Verbindung mit einem Kupfer zu Weinsäure-Verhältnis von 4:3 isoliert, über deren Struktur aber weiter nichts bekannt ist [76]. Versuche zur Gewinnung von röntgentauglichen Einkristallen dürften aussichtsreich sein, wurden in dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt. Die Bildung eines vielkernigen Komplex-Anions ähnlich wie beim Xylarato-

cuprat **9** scheint wahrscheinlich. Von speziellem Interesse sind auch Kupfer-tartrat-Komplexe, die in alkalischen Lösungen gebildet werden (z.B. in Fehlings Lösung). Zu diesem Thema wurde die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{rac-Thr1,4A}_2\text{H}_{-4})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ durch *Missavage et al.* publiziert [17]. Je ein vollständig deprotonierter D- bzw. L-Tartrato-Ligand koordinieren zwei Kupfer(II)-Atome, so dass ein vierfach anionisches Ditartrato-dicuprat vorliegt. Die weiter unten diskutierten Ergebnisse mit der Strukturanalogie zwischen dem koordinationspolymeren Galactarato-cuprat **10** und dem Cuprat des homologen Polyols Dulcitol lassen vermuten, dass mit der zum Erythrit homologen *meso*-Weinsäure ebenfalls ein Koordinationspolymer ausgebildet werden könnte (vgl. auch Abb. 3.6, Seite 105). Bei Versuchen zur Kristallisation dieser möglichen Verbindung sollte aber auch die Konkurrenz der Alkali-Kationen um die Koordination an der Carboxylat-Gruppe berücksichtigt werden.

Aus annähernd neutralen Lösungen ($\text{pH} \approx 6$) lässt sich das 13-kernige Xylarato-cuprat **9** kristallisieren. Bereits bei diesem pH-Wert liegen drei der acht Xylarato-Liganden vollständig, die restlichen fünf vierfach deprotoniert vor. Wie bereits bei den Tartronato-cupraten beobachtet, wirken sämtliche deprotonierte Hydroxygruppen als verbrückende Ligand-Atome. Neben dem für Kupferkomplexe typischen eckenverknüpften Cu_3O_3 -Sechseck-Muster [47, 77] zeigt der Cu-O-Cluster auch Cu_2O_2 -Vierecke, von denen in heteroleptischen Kupfer(II)-Alkoxid-Komplexen berichtet wurde [78]. Von diesen Vierringen existieren wiederum zwei Sorten. So kann ein Vierring über die Cu-Ecken zwei Cu_3O_3 -Sechsringe verknüpfen. An diesen Vierringen sind drei kurze, basale Cu-O-Bindungen in der Größenordnung von 194 pm und eine apikale Cu-O-Bindung ($d > 230$ pm) beteiligt. Von dieser Art der Verknüpfung zweier bekannter Cu-O-Fragmente wurde bislang erst bei je einem gemischten La- bzw. Nd-Cu-O-Cluster [79] sowie bei zwei Kupferkomplexen mit Methoxy- und 1,3-Dionato-Liganden [80] bzw. Dichloracetato- und Dimethylaminoethanolato-Liganden [81] berichtet. Die zweite Sorte von Cu_2O_2 -Vierecken sind solche, die über sämtliche Cu-O-Kanten mit weiteren analog gebauten Vierecken verknüpft sind, so dass aus sechs Vierecken ein Cu_4O_4 -Würfel aufgebaut wird. Solche Cu-O-Würfel sind aus Alkoxid-verbrückten Komplexen [82] und einem heteroleptischen μ -Hydroxo-Kupfer-Komplex bekannt [83]. Eine Fläche des Würfels entspricht der zuvor beschriebenen Viereck-Verknüpfung zwischen zwei Sechsringen, wobei jedoch zwei kurze und zwei auf 200–220 pm gedehnte Kupfer-Sauerstoff-Bindungen beteiligt sind. Die Würfelkanten in der vorgestellten Struktur bestehen aus fünf kurzen, fünf gedehnten und zwei langen, apikalen Cu-O-Bindungen. **9** stellt die erste Kupfer(II)-Verbindung dar, in der sämtliche beschriebene Struktur-Fragmente in einer Verbindung auftreten. Die schematischen Darstellungen zu den beschriebenen Baumustern sind in Abbildung 3.5 zu finden. Neben den bereits beschriebenen α -Alkoxo-Carboxylato-Chelatfünfringen werden Kupfer-Atome in **9** durch 1,3-Diolato-Einheiten unter Ausbildung von Chelatsechsringen und *threo*-1,2-Diolato-Einheiten unter Ausbildung von Chelatfünfringen koordiniert. Alle Alkoxo-Sauerstoff-Atome sind dabei verbrückende Ligand-Atome. Außerdem wird ein verzerrt quadratisch-pyramidales Kupfer-Atom facial von einer 2,3,4-Triolato-Einheit eines Xylarato-Liganden koordiniert – eine Koordination wie sie bislang noch nicht beobachtet werden konnte. In einem heteroleptischen 18-kernigen Kupfer-Komplex mit dem zur Xylarsäure homologen Zuckeralkohol Xylitol werden vom Liganden mit Kupfer ausschließlich Diolato-Chelatfünfringe ausgebildet. Als Strukturmotiv sind dort eckenverknüpfte Cu_3O_3 -Sechsecke zu finden.

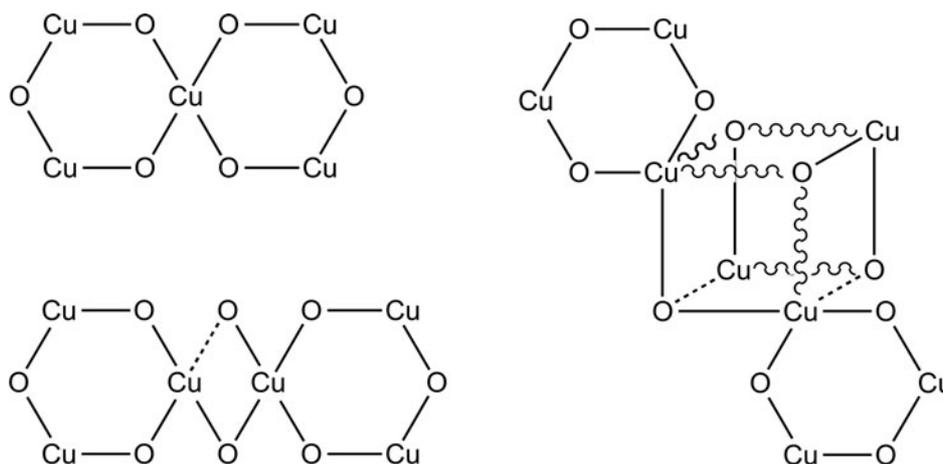


Abbildung 3.5: Verknüpfungsmuster von Cu_nO_n -Fragmenten. Neben dem typischen Verknüpfungsmuster zweier Cu_3O_3 -Fragmente werden in **9** weitere Verknüpfungen unter Beteiligung von Cu_2O_2 -Fragmenten gefunden. Cu–O-Abstände < 200 pm durchgezogen, > 200 und < 220 pm gewellt, > 230 pm gestrichelt.

Bei hohem Überschuss an Natriumhydroxid (hohe pH-Werte) verhält sich die Galactarsäure (Schleimsäure) gegenüber Kupfer(II) wie der homologe Zuckeralkohol Dulcitol. Wie Dulcitol besitzt der Galactarato-Ligand eine Erythrit-Teilstruktur an der C_4 -Kette mit den C-Atomen 2–5. Bei der hohen Konzentration an Natrium-Ionen und dem hohen pH-Wert treten die Carboxylatgruppen nicht in Konkurrenz zur Alkoxo-Koordination, so dass Kupfer mit dem Polyolat-Teil des Liganden ein Koordinationspolymer wie mit Erythrit und Dulcitol [38] aufbauen kann (Abb. 3.6). Während beim Dulcitol die endständigen Hydroxygruppen nicht deprotoniert vorliegen und zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken aufbauen, koordinieren an die Carboxylatgruppen des Galactarato-Liganden Natrium-Ionen, die die polymeren Komplexstränge im Kristall miteinander vernetzen. Untersuchungen am Kupfer(II)-Galactarsäure-System im Sauren und Neutralen wurden von *Saladini et al.* [22] durchgeführt. In sauren Lösungen, aus denen die koordinationspolymere Verbindung $[\text{CuGal}_{1,6}\text{A}_2_{1,6}\text{H}_{-2}(\text{bpy})]_n \cdot 2n \text{H}_2\text{O}$ bei Zugabe von 2,2'-Bipyridin (bpy) kristallisiert werden konnte, wird von Koordination über die ausschließlich an der Carboxylgruppe deprotonierte α -Hydroxy-Carbonsäure-Funktion berichtet. In neutralen Lösungen liegen die koordinierenden α -Hydroxy-Funktionen deprotoniert vor.

Eine Übersicht über alle beobachteten Kupfer(II)-Chelate mit deprotonierten Zuckersäuren als Liganden, die teilweise auch bei Polyolato-Kupfer-Komplexen zu beobachten sind, wird in Abbildung 3.7 gezeigt.

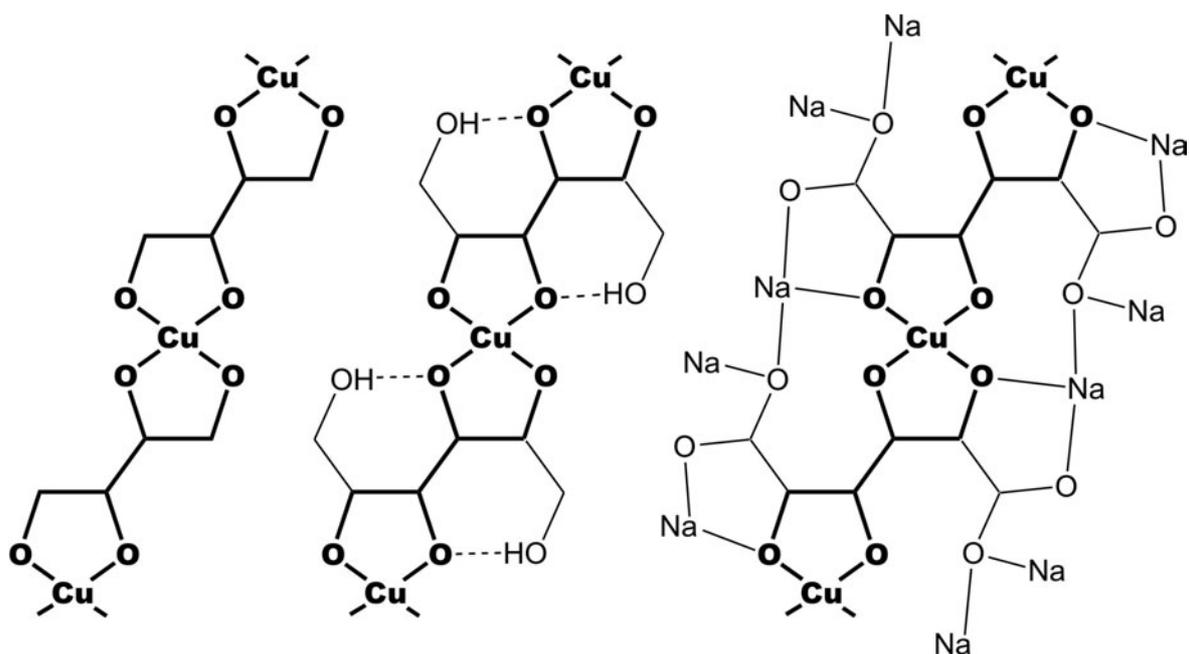


Abbildung 3.6: Die polymeren Cuprate (ohne Ladungen) in $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{ErytH}_{-4})] \cdot \text{Eryt} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ [38] (links), $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_{-4})] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ [38] (Mitte) und dem Galactarato-cuprat **10** (rechts).

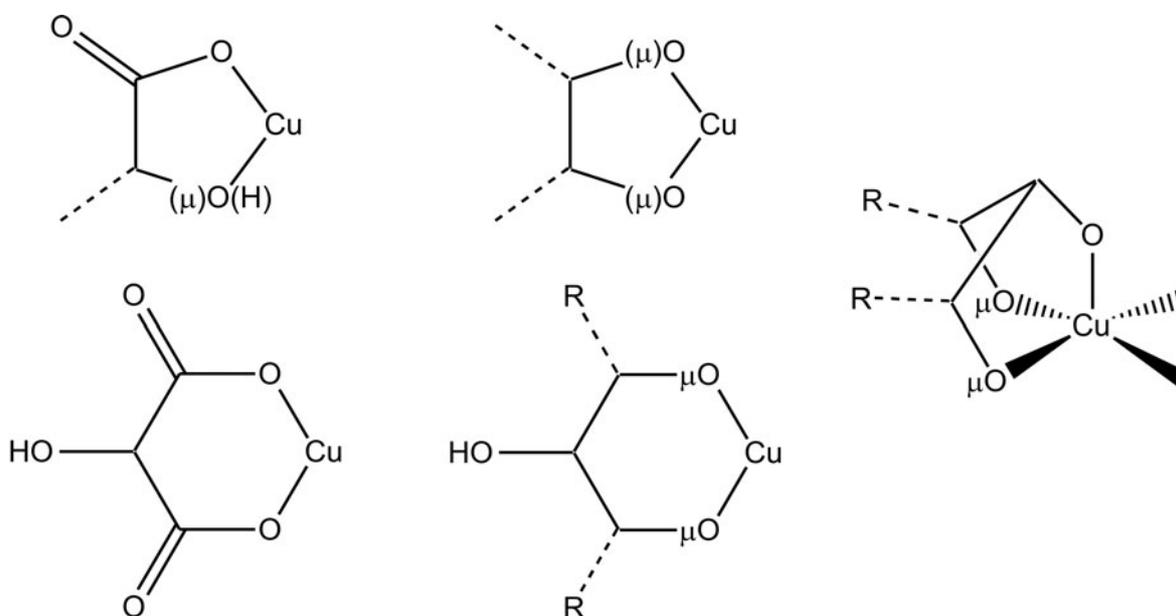


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der beobachteten Kupfer-Koordinierungen an Aldarato- und Polyolato-Liganden. μ : verbrückendes Ligand-Atom; (μ) : in einigen Fällen verbrückendes Ligand-Atom; (H): in einigen Fällen protoniertes Ligand-Atom; $\text{R} = \text{CO}_2^-$.

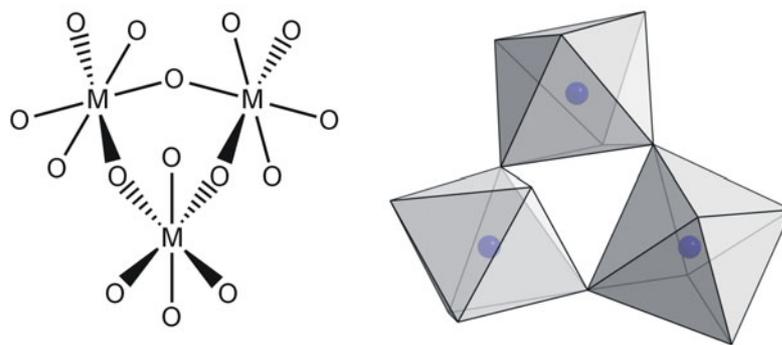


Abbildung 3.8: Dreikernige, eckenverknüpfte MO_6 -Oktaeder in Tartronato-aluminaten(III) **17/18** ($\text{M} = \text{Al}$) und Tartronato-gallaten(III) **19/20** ($\text{M} = \text{Ga}$) als neues Strukturmotiv.

3.3 Koordination von Metallen der dritten Hauptgruppe durch deprotonierte Aldarsäuren

3.3.1 Strukturelle Aspekte der Komplexe

Im Gegensatz zu Kupfer(II) gelingt es bereits im Säuren, aus Aluminium-, Gallium- und Indium-haltigen Tartronat-Lösungen Verbindungen zu kristallisieren, bei denen teilweise die Hydroxygruppe des Tartronato-Liganden deprotoniert vorliegt und als verbrückendes Ligand-Atom zwischen zwei Metall-Kernen wirkt. Aluminium und Gallium verhalten sich gleich, indem drei Metall-Kerne durch drei vollständig deprotonierte Tartronato-Liganden zu einem Dreieck verknüpft werden. Die jeweils zwei freien Koordinationstellen an den Metall-Atomen werden durch die Koordination zweier Carboxylatgruppen eines zweifach deprotonierten Tartronats zum Oktaeder vervollständigt. Die drei verbrückenden Liganden stehen benachbart zueinander in annähernd rechtem Winkel zwischen dem ersten und letzten dann in einem etwa 180° -Winkel, so dass chirale Schrauben aufgebaut werden (vgl. Abb. 2.42 Seite 63). Aufgrund des achiralen Liganden Tartronat ist die Wahrscheinlichkeit ebenso groß, dass Rechts- bzw. Links-Schrauben ausgebildet werden. Die Verbindungen **17**, **18**, **19** und **20** kristallisieren als Racemate. Trotz des Unterschieds der Ga-O- gegenüber der Al-O-Abstände von rund 7 pm im Mittel zeigen diese Tartronato-metallate keine nennenswerten Unterschiede im Aufbau der Komplex-Anionen. Die Verknüpfung dreier Aluminium- bzw. Gallium-Sauerstoff-Oktaeder über Ecken zu einem Dreieck wurde bislang in der Molekül- und Koordinations-Chemie nicht beobachtet und stellt somit ein neues Strukturmotiv dar (Abb. 3.8).

Wie schon bei den Ditartronato-cupraten beobachtet scheint der gleiche Aufbau des Komplex-Anions nicht zwingend den Aufbau isotypen Kristallstrukturen zur Folge zu haben, sondern vielmehr die Sorte der Alkalimetall-Gegenionen strukturbestimmend zu sein. So bilden die beiden Natrium-Salze $\text{Na}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6 \text{H}_2\text{O}$ (**17**) und $\text{Na}_6[\text{Ga}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6 \text{H}_2\text{O}$ (**19**) und die beiden Kalium-Salze $\text{K}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**18**) und $\text{K}_6[\text{Ga}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**20**) jeweils isotype Kristallstrukturen aus.

Geht man in der dritten Hauptgruppe eine Periode weiter zum Indium, so lassen

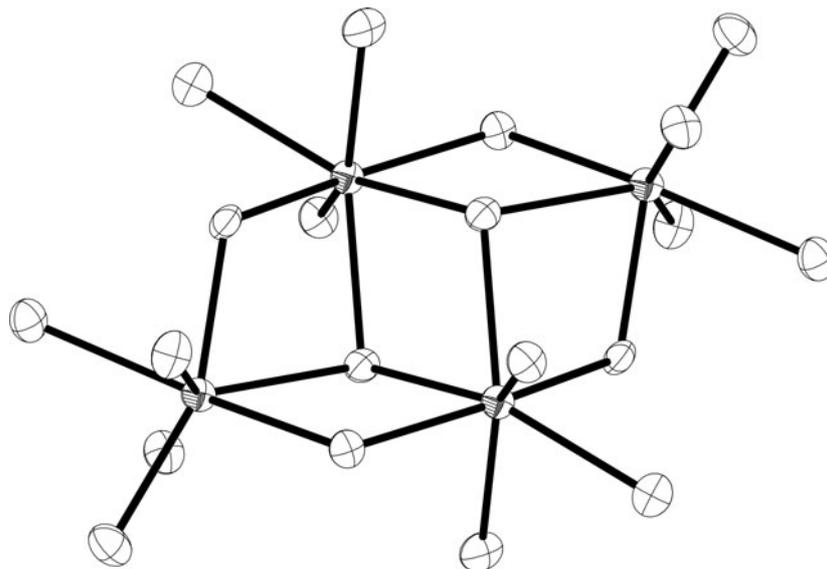


Abbildung 3.9: Der In-O-Cluster in **21** als neues Strukturmotiv.

sich aus sauren Lösungen, bei denen, wie in den Reaktionslösungen mit Aluminium und Gallium zuvor beschriebenen, Tartronat im dreifachen Überschuss angeboten wird, Kristalle eines vierkernigen Tartronato-Indats **21** gewinnen. Neben dem Befund, dass anstatt der entsprechenden dreikernigen Aluminium(III)- und Gallium(III)-Komplexe mit Indium ein vierkerniger gebildet wird, zeigt **21** weitere Besonderheiten. Nicht wie bei den leichteren Homologen ist nur die Hälfte der Tartronato-Liganden vollständig deprotoniert, sondern sämtliche Hydroxy-Funktionen der Liganden liegen deprotoniert vor und befinden sich in verbrückenden Positionen zwischen zwei Indium-Kernen. Neben zweifach verbrückenden Alkoxo-Funktionen treten auch zwei μ_3 -verbrückende Alkoxo-Sauerstoff-Atome, wie sie auch schon im Xylarato-cuprat **9** beobachtet werden konnten, auf. Die μ_3 -Verbrückung ist ähnlich wie beim Kupfer asymmetrisch, so zeigt die Kristallstruktur zwei kurze In-O-Abstände mit 223,5(5) und 228,6(5) pm und einen langen mit 245,8(5) pm. Die Anzahl der Tartronato-Liganden beträgt wie in den Aluminaten und Gallaten sechs, die formale Anzahl der Ligand-Atome erhöht sich jedoch unter Berücksichtigung der μ_2 - und μ_3 -verbrückenden Sauerstoff-Atome von 18 auf 26. In **21** liegen vier Indium-Atome siebenfach koordiniert vor ($\Sigma = 28$), so dass zur Vervollständigung der Koordinationssphäre noch zwei Aqua-Liganden herangezogen werden müssen. Eine Siebenfachkoordination von Indium(III) durch Sauerstoff-Atome wurde erst einmal bei einem Aqua-oxalato-indium(III)-Komplex beschrieben [84], wobei Indium von fünf Carboxylato- und zwei Aqua-Liganden koordiniert wird. Der In-O-Cluster (Abb. 3.9) ist somit ein neues Strukturmotiv.

Peters et al. untersuchten Aluminium-Weinsäure-Lösungen über den gesamten pH-Bereich mit Hilfe von ^{27}Al -, ^{17}O -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektroskopie [85]. Sie beschrieben aufgrund ihrer Beobachtungen die Existenz zweier zweikerniger Tartrato-Aluminium-Komplexe $[\text{Al}_2(\text{L-Thr1,4A}_2\text{H}_{-2})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ und den an je einer Hydroxygruppe der beiden Tartrato-Liganden deprotonierten Komplex $[\text{Al}_2(\text{L-Thr1,4A}_2\text{H}_{-3})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ im pH-Bereich von etwa 1–8 mit oktaedrisch koordiniertem Aluminium. Bei pH-Werten über 8 sollten diese in den zweikernigen dianionischen Komplex mit zwei vollständig de-

protonierten Tartrato-Liganden und tetraedrisch koordiniertem Aluminium übergehen. Im festen Zustand sind Verbindungen der Weinsäure mit Aluminium aufgrund ihrer hohen Löslichkeit schwer fassbar. Lösungen von Aluminium(III), Weinsäure und Alkali-Salzen oder -Hydroxiden neigen beim Einengen zur Bildung von glasartigen Feststoffen. Bei der Zugabe von Alkoholen erfolgt oft eine gemischte oder amorphe Fällung, was die Untersuchungen von Aluminium-tartrat-Verbindungen erschwerte und weshalb Aussagen meist nur aufgrund differentieller Beobachtungen gemacht werden konnten [59]. Es verwundert also nicht, dass bislang keine Einkristalle zur Strukturbestimmung gewonnen werden konnten. Aus sauren Lösungen, die Aluminium(III)-chlorid, Weinsäure und Cäsiumhydroxid enthalten, ließen sich nach Zugabe von Dimethylsulfoxid nach langer Kristallisationszeit Einkristalle von **22** züchten, an denen eine Einkristallstrukturbestimmung durchgeführt werden konnte. Anstelle der von *Peters* beschriebenen 2:2-Komplexe wurde eine 6:7-Verbindung aus Lösung mit einem pH-Wert von 2–3 kristallisiert. In dem sechskernigen Tartrato-Aluminium-Komplex finden sich zwei Sorten von oktaedrisch umgebenen Aluminium-Atomen, die von sieben Tartrato-Liganden unterschiedlichen Protonierungsgrads koordiniert werden. Drei AlO_6 -Oktaeder sind über Ecken zu einer kurzen Kette vernüpf, die drei übrigen Aluminium-Sauerstoff-Oktaeder finden sich isoliert im Molekül. Nur je vier ihrer Koordinationsstellen werden von Tartrato-Liganden besetzt, zwei Koordinationsstellen belegen Sauerstoff-Atome, die an kein Kohlenstoff-Atom gebunden sind.

Die Qualität des Datensatzes erlaubte bei der Strukturverfeinerung keine Zuordnung von Wasserstoff-Atomlagen, so dass die Protonierungsgrade der Liganden zu diskutieren ist. Den insgesamt 20 positiven Ladungen von zwei Cäsium-Ionen und sechs Aluminium(III)-Kernen müssen 20 negative Ladungen zur Erlangung der Elektroneutralität gegenüber stehen. Eine einfache Lösung wäre die Annahme einer doppelten Deprotonierung aller sieben Weinsäure-Moleküle ($\Sigma = 14-$) und einer einfachen Protonierung der endständigen Sauerstoff-Ligator-Atome zu Hydroxo-Liganden ($\Sigma = 6-$). Betrachtet man jedoch die Strukturen des Tartronato-indats **21** und der Xylaratoaluminat **23** und **24**, die bei ähnlich sauren Bedingungen teilweise sogar bei weniger sauren Bedingungen kristallisiert wurden, so werden dort eindeutig nur endständige Aqua-Liganden gefunden. Hydroxo-Liganden findet man erst bei den aus alkalischen Lösungen gewonnenen Hydroxo-tetragalactarato-hexaaluminaten **26** und **27** in verbrückender Position. Endständige Hydroxo-Liganden scheinen folglich in **22** unwahrscheinlicher als Aqua-Liganden. Die Tartrato-Liganden müssen somit teilweise auch an Hydroxygruppen deprotoniert vorliegen. Wie bereits gezeigt, liegen verbrückende Hydroxygruppen von Aldaraten deprotoniert vor, so dass anzunehmen ist, dass das Tartrato-Molekül **1** mit den beiden verbrückenden Funktionen vollständig deprotoniert vorliegt. Zwischen den Sauerstoff-Atomen von α -Hydroxy-Funktionen zweier Tartrate (2 und 4) im Komplex besteht ein ungewöhnlich kurzer Abstand von 241,7(5) pm, wie er auch bei den starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in **23**, **24** und **25** gefunden wird. Dabei ist immer eine der beiden Hydroxy-Funktionen deprotoniert, und zwischen den beiden Sauerstoff-Atomen kommt das verbleibende Proton zu liegen. Dieser Fall tritt zweimal im Tartrato-Aluminium-Komplex **22** auf, so dass sich die Zwischensumme auf 18 negative Ladungen beläuft, und die Ladungen der Aluminium-Atome ausgeglichen sind. Es verbleiben die zwei Ladungen der Cäsium-Ionen, die noch kompensiert werden müssen. In den Xylaratoaluminaten **23**, **24** und **25** sind die deprotonierten, an das Metall koordinierten Alkoxygruppen Akzeptoren

einer Wasserstoffbrückenbindung, die im Vergleich zu den übrigen Wasserstoffbrücken durch kürzere Donor-Akzeptor-Abstände auffallen (249–257 pm). Der kürzeste Abstand wäre in diesem Fall vom Hydroxygruppen-Sauerstoff-Atom O33 des Tartrat-Moleküls 3 zum Kristallwasser-Sauerstoff-Atom O94 mit 242,3(8) pm. (zweimal je Komplexeinheit; ähnlich kurzer Abstand wie für die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen gefunden s.o.). In diesem Fall würden ein Ligand vierfach, zwei Liganden dreifach und vier Liganden „zweieinhalbfach“ deprotoniert vorliegen. Es existieren jedoch zwei weitere Hydroxygruppen-Sauerstoff-Atome, die relativ kurze O–O-Abstände von 250,0(7) pm (O42–O95) und 251,9(6) pm (O23–O94) zu Sauerstoff-Atomen von Kristallwasser-Molekülen aufweisen und somit als Deprotonierungsstellen in Frage kommen würden. Eine weitere Möglichkeit zum Ausgleich der Ladungen wäre jene über zwei im Kristallwasser-Verbund über Wasserstoffbrückenbindungen eingebundene Hydroxid-Ionen. Solche Hydroxid-Ionen wurden durch *Herdin* bei der Röntgenstrukturanalyse von [Bis{tris(2-aminoethyl)amin}-di- μ -hydroxo-dinickel(II)]-hydroxid-Pentahydrat gefunden, wobei die Qualität der Daten die Zuordnung aller Wasserstoff-Atom-Lagen zuließ [86]. Die Hydroxid-Ionen zeichnen sich dadurch aus, dass sie verkürzte O–O-Abstände im Wasserstoffbrückenbindungssystem aufweisen, wenn man sie mit den O–O-Abständen der übrigen Kristallwasser-Moleküle vergleicht. Ein solches Sauerstoff-Atom (O94) findet man in **22** zweimal je Komplexeinheit mit jeweils O–O-Abständen von 242,3(9) und 251,9(6) pm zu zwei Sauerstoff-Atomen (O33 und O23) von Hydroxy-Funktionen zweier Tartrate. Alles in allem scheint eine insgesamt zwanzigfache Deprotonierung an Hydroxy- und Carboxylgruppen und damit ein zweifach geladenes Komplex-Anion am wahrscheinlichsten, was die Wahl der Summenformel $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_6((\text{L-Thr1,4A}_2)_7\text{H}_{-20})]^{2-}$ wiedergeben soll.

Sowohl aus Aluminium- als auch aus Gallium-haltigen äquimolaren Lösungen mit Cäsiumxylylarat lassen sich die Salze der zweikernigen Xylarato-metallate **24** und **25** kristallisieren. In diesen Fällen liegt zum ersten Mal eine α -Hydroxy-Funktion, die nicht verbrückend zwischen zwei Metallzentren koordiniert, bei pH-Werten zwischen 2 und 6 deprotoniert vor. Zwischen den beiden anderen α -Hydroxygruppen existiert eine starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung, bei der der Akzeptor-Donor-Abstand mit 241,9(2) bis 244,5(3) pm sehr kurz ausfällt. Obwohl genügend Hydroxygruppen von Xylarato-Liganden zur Komplexierung zur Verfügung stehen würden, werden in **24** und **25** nicht alle Funktionen genutzt, um einen reinen Aldarato-Komplex aufzubauen. Insgesamt vier Aqua-Liganden pro Komplex-Anion gelingt es, an das Aluminium zu koordinieren, so dass die negative Ladung niedrig gehalten und drei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können. Auch durch Erhöhen des pH-Werts gelang es bislang nicht, einen Xylarato-aluminat-Komplex nach Vorbild der Dixylitolato-dimetallate mit Chrom(III) [87] und Cobalt(III) [88] zu erhalten, bei dem beide Liganden fünffach deprotoniert und zwei MO_6 -Oktaeder kantenverknüpft vorliegen ($M = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}$, Abb. 3.10). Die Baueinheit zweier kantenverknüpfter AlO_6 -Oktaeder ist aus einem Dialuminat mit zwei fünfzähligen Mannofuranose-Liganden [48] bekannt und findet sich auch in den beiden Galactarato-aluminaten **26** und **27** wieder.

Kohlenhydrate und Kohlenhydratderivate bilden in wässrigen Lösungen bei geeignet hohen pH-Werten und genügender Menge als mehrfach – oft vollständig – deprotonierte Chelatliganden meist homoleptische Polyolato-metallate, ohne dass Hydroxo-Liganden in Konkurrenz zu ihnen treten. Die bereits besprochenen Aluminium-Komplexe zei-

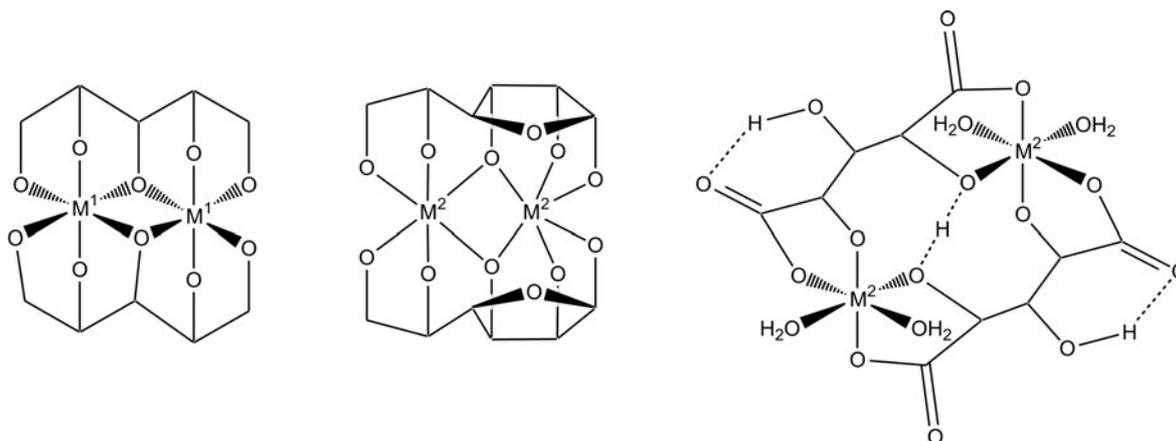


Abbildung 3.10: Links: Xylit als vollständig deprotonierter fünfzähliger Ligand koordiniert zwei Metallzentren ($M^1 = Cr^{III}, Co^{III}$). Die M^1O_6 -Oktaeder sind kantenverknüpft. Mitte: Vollständig deprotonierte Mannofuranose als fünfzähliger Ligand koordiniert zwei Metall-Kerne M^2 ($M^2 = Al^{III}, Ga^{III}$). Die M^2O_6 -Oktaeder sind kantenverknüpft. Rechts: Xylarat als Ligand koordiniert zwei Kerne M^2 ($M^2 = Al^{III}, Ga^{III}$). Beide M^2O_6 -Oktaeder liegen isoliert vor, und besitzen zwei Aqua-Liganden. Drei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren das einfach negativ geladene Komplex-Anion.

gen in sauren Lösungen bereits die Tendenz, trotz des ausreichenden Angebots von Aldarato-Liganden Koordinationsstellen mit Aqua-Liganden zu besetzen. Aus alkalischen, äquimolaren Lösungen von Aluminiumnitrat und Galactarsäure konnten Kristalle der Galactarato-aluminate **26** und **27** isoliert werden. Die Strukturanalyse zeigt ein Cyclohexaaluminat, in dem pro Aluminium-Atom vier Baseäquivalente gebunden sind. Diese insgesamt 24 Baseäquivalente liegen jedoch nicht ausschließlich in Form des deprotonierten Aldarats vor, sondern die Strukturbestimmung zeigt acht μ -Hydroxo-Liganden, die zusammen mit vier tetraanionischen Galactarato-Liganden, die Sauerstoff-Ligand-Atome für den Ring aus sechs kantenverknüpften AlO_6 -Oktaedern bereitstellen. Eine der beiden deprotonierten α -Hydroxy-Funktionen liegt nicht verbrückend an ein Aluminium-Atom koordiniert vor, während die andere, wie bereits häufiger beobachtet, zwischen zwei Metall-Kernen verbrückt. Die protoniert vorliegenden beiden mittleren (Position 3 und 4) Hydroxygruppen koordinieren kein Aluminium-Atom, weisen jedoch meistens Natrium- bzw. Kalium-Kontakte auf und besitzen die Möglichkeit, als Wasserstoffbrückenbindungs-Donoren und -Akzeptoren zu fungieren. Auch in diesem Fall zeigt sich, dass nicht unbedingt das Komplex-Anion, sondern die Alkali-Kationen für die Kristallstruktur bestimmend sein können. Das Natriumsalz des Tetragalactarato- μ -octahydroxo-hexaaluminats **26** ist nicht isotyp zum Kaliumsalz, wobei anzumerken ist, dass unterschiedliche Kristallisationsbedingungen herrschten. Das ausgeprägte Hydrolyseverhalten von Aluminium(III) in wässriger Lösung wurde bereits zur Herstellung zahlreicher mehrkerniger Oxyhydroxy-Spezies genutzt, die 13 bis 30 Aluminiumzentren enthalten [89–92]. Derartige Aggregate sind nach *Powell et al.* [94] von besonderem Interesse: „Sie tragen zum Verständnis von Aluminium(III)-Hydrolyseprozessen bei, die in biologischen Systemen von Bedeutung sind und außerdem zur Synthese kleiner, reaktiver sauerstoffreicher Aggregate verwendet werden können, die der Förderung oder gar Katalyse von hydrolytischen, chemischen

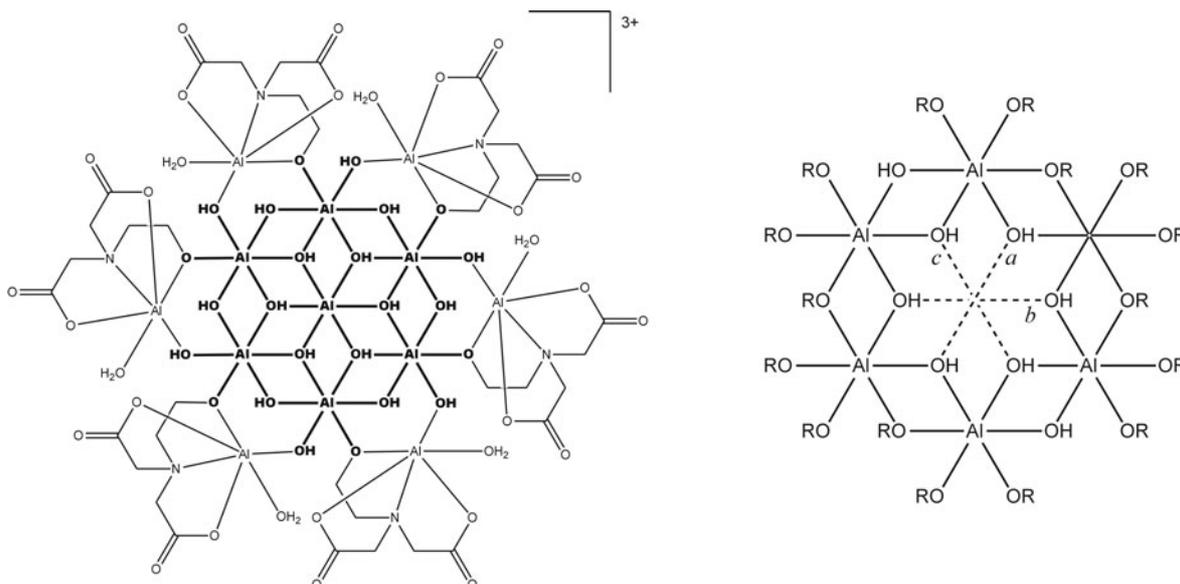


Abbildung 3.11: Vergleich des siebenkernigen Ausschnitts aus der Brucit-Struktur (fettgedruckt) am Beispiel von $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{18}(\text{heidi})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [92] ($\text{H}_3\text{heidi} = \text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$) links mit dem sechskernigen Al-O-Cluster in **26/27** rechts (Ausschnitt aus Bayerit). Die zentrale Oktaederlücke in den Galactarato-aluminaten hat die gemittelten Maße: $a = b = 395,7(48)$ pm und $c = 502,0(14)$ pm.

Abläufen dienen könnten“. Beispiele mit rein anorganischer Zusammensetzung sind ein Al_{13} -Cluster mit Keggin-Struktur [89] und das bisher größte kristallographisch untersuchte Aggregat $\{[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]_2[\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_6]\}^{18+}$ [90]. Einer weiteren rein anorganischen Al_{13} -Spezies, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$ [91], liegt ein Strukturmotiv zugrunde, das auch bei zwei mit Hilfe von organischen Liganden stabilisierten Al-O-Clustern $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{18}(\text{heidi})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [92] und $[\text{Al}_{15}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_6(\mu\text{-OH})_{14}(\text{hpdta})_4]^{3-}$ [94] gefunden wird^{8,9}. Dieses Strukturmotiv ist der zentrale siebenkernige Aluminium-oxyhydroxy-Cluster, ein Ausschnitt aus der Brucit-Struktur, der in Abbildung 3.11 (links) hervorgehoben wird. Der sechskernige in **26** und **27** gefundene Al-O-Cluster stimmt bis auf das zentrale siebte Aluminium-Atom mit diesem Strukturmotiv überein (Abb 3.11 rechts). Sechs verbrückende Hydroxo-Liganden bilden eine verzerrte Oktaederlücke. Der mittlere diagonale Abstand zwischen den in einer Ebene liegenden Hydroxo-Liganden der Hydroxo-Alkoxo-Kanten der AlO_6 -Oktaeder (vgl. Abb. 3.11 rechts: a und b) beträgt mit 395,7(48) pm in etwa dem doppelten üblichen Al-O-Abstand. Der kürzeste O-O-Abstand zwischen den beiden Doppel-Hydroxo-Verbrückungen beträgt im Mittel 502,0(14) pm. Der Winkel dieser Achse (c) zu der Ebene mit den kurzen O-O-Abständen beträgt etwa 80°. Diese Lücke ist für die Koordination eines weiteren Al^{III} -Ions offensichtlich nicht mehr geeignet. Das Galactarato-Gerüst ist anscheinend nicht so weit flexibel, dass durch eine Annäherung der beiden im Abstand von rund 500 pm stehenden Hydroxo-Liganden auf etwa 400 pm eine perfekte Lücke zur Aluminium-Koordination geschaffen werden könnte.

⁸ $\text{H}_3\text{heidi} = \text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$

⁹ $\text{H}_5\text{hpdta} = 2\text{-Hydroxypropan-1,3-diamin-}N,N,N',N'\text{-tetraessigsäure}$

3.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen von Aldarato-aluminat-Komplexen in Lösung und im Kristall

An diamagnetischem Aluminium(III) mit Kernspin $5/2$ lässt sich sowohl in Lösung als auch im Festkörper Kernspin-Resonanz-Spektroskopie (NMR) betreiben. Während für hochsymmetrische Aluminium-Verbindungen scharfe Signale beobachtet werden können, sind die Spektren von unsymmetrisch koordinierten Aluminium-Verbindungen durch Quadrupol-verbreiterte Signale geprägt, deren Halbwertsbreiten einen weiten Bereich ($\Delta\delta$) von einigen wenigen Hertz bis weit über einige tausend Hertz überstreichen. Während man durch die dynamischen Prozesse in Lösung und das relativ große Zeitfenster im Flüssigkeits-NMR für Aluminium-Spezies ein gemitteltes meist breites unstrukturiertes Signal erhält, ist es möglich von definierten (kristallinen) Festkörpern mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie deutlich strukturiertere Signale zu erhalten. Signale, die aufgrund geringer Unterschiede in der chemischen Verschiebung überlagert werden, lassen sich mit Hilfe des Programm-Pakets SIMPSON [95] (vgl. Kapitel 5.7.2, Seite 142) simulieren und somit differenzieren. Die für die Koordination von Aluminium durch Kohlenhydrate (d.h. ausschließlich durch Sauerstoff-Liganden) interessanten Bereiche der chemischen Verschiebungen sind in etwa: von 10 bis etwa 40 ppm für oktaedrisch koordinierte und beginnend ab etwa 60 ppm für tetraedrisch koordinierte Spezies [69]. Im Bereich um 0 ppm finden sich die scharfen Signale für Hexaaqua-aluminium(III) und Hexahydroxo-aluminat(III), sowie diverse hydrolysierte, mehrkernige Aqua-hydroxo-aluminium(III)-Spezies. Das scharfe Signal des Tetrahydroxo-aluminats liegt bei etwa 80 ppm. Probenröhrchen aus Glas und die NMR-Sonde enthalten Aluminium, so dass ein sehr breites Signal zwischen ca. 10 und 100 ppm in Flüssig-NMR-Spektren zu sehen ist (Glasberg), das bei geringen Konzentrationen der zu beobachtenden Aluminium-Komplexe sehr störend ist. Dieses Signal lässt sich teilweise durch eine Basislinienkorrektur verringern oder durch eine Pulsfolge bei der Spektrenaufzeichnung von vorneherein unterdrücken [96].

In dieser Arbeit wurden von kristallinen, strukturanalytisch charakterisierten Aluminium-Aldarato-Komplexen Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen, die Signalleisten durch Simulation des Spektrums bestimmt und mit den Verschiebungen in Reaktionslösungen verglichen, um die Existenz der kristallisierten Verbindungen in Lösung zu belegen und eventuelle Gleichgewichte zu erkennen.

Auf den ersten Blick unterscheiden sich die Koordinationsumgebungen der drei Aluminium-Kerne in den Kristallstrukturen der Hexatartronato-trialuminate nicht wesentlich, das ^{27}Al -MAS-Festkörper-NMR-Spektrum von **17** zeigt jedoch ein komplexes Signal, das nur unter der Berücksichtigung von drei unterschiedlichen Spinsystemen simuliert werden kann (Abb. 2.45, Seite 69). Die erhaltenen isotropen chemischen Verschiebungen unterscheiden sich deutlich, und die ebenfalls unterschiedlichen Quadrupolverbreiterungen sind relativ groß. Die Existenz der Quadrupolverbreiterung lässt sich durch die unterschiedlichen Carboxylato- und μ -Alkoxo-Liganden, durch die eine Oktaeder-Symmetrie am Aluminium-Kern aufgehoben wird, erklären, nicht aber deren deutliche Unterschiede für die drei Kerne. Erst wenn man die Koordination der Sauerstoff-Ligand-Atome für Aluminium durch die Natrium-Ionen betrachtet, lassen sich Unterschiede ausmachen (vgl. Abb. 2.43, Seite 64). Keines der an Al1 gebundenen Sauerstoff-Atome weist einen Natrium-Kontakt von weniger als 300 pm auf. Je ein an Al2 und Al3 koordinierendes Sauerstoff-Atom einer Carboxylatgruppe, die zu einem verbrückenden Tartronato-Liganden gehört, weist einen Natrium-Kontakt auf

(O311–Na6: 260,8(3) pm und O511–Na4: 240,0(2) pm). Dieser relativ geringe Unterschied in den Na–O-Abständen alleine dürfte jedoch noch nicht die deutlichen Effekte in den Festkörper-NMR-Spektren erklären. Da innerhalb einer deprotonierten Carboxylat-Funktion Mesomerie herrscht, sollte auch die Umgebung des nicht an Aluminium koordinierten Sauerstoff-Atoms Einfluss auf die Ligandeneigenschaft der Gruppe aufweisen. Betrachtet man also auch die Natrium-Kontakte dieser Sauerstoff-Atome, so zeigen sich für alle Carboxylato-Liganden unterschiedliche Einflüsse durch jeweils eine unterschiedliche Anzahl von wechselwirkenden, elektronenziehenden Natrium-Ionen. Aufgrund dieser Beobachtungen lassen sich alle drei Aluminium-Kerne in ihrer chemischen Umgebung klar unterscheiden, was zur Unterschiedlichkeit der drei Spinsysteme führt.

Sowohl in Wasser gelöste Kristalle von $K_6[Al_3(C_3H_2O_5)_3(C_3HO_5)_3] \cdot 8 H_2O$ (**18**), als auch Reaktionslösungen ($pH \approx 4$), aus denen die Hexatartrato-trialuminate **17** und **18** kristallisieren, zeigen ein breites Signal ($\Delta\nu_{1/2} \approx 700$ Hz, bei Messfrequenzen von 70,4 und 104,2 MHz) bei einer Verschiebung von etwa 16,8 ppm. Diese stimmt mit der über die drei Spinsysteme gemittelten, bezüglich des Lösungsstandards korrigierten Verschiebung aus den Festkörper-NMR-Spektren (16,9 ppm) überein, so dass anzunehmen ist, dass das Hexatartrato-trialuminat-Ion im Lösungsgleichgewicht eine deutliche Rolle spielt. Bei den Reaktionslösungen von **17** und **18** zeigt ein zweites, relativ scharfes Signal bei 1,3 ppm im Gleichgewicht vorhandene Aqua-aluminium(III)-Spezies an. In den Spektren der aufgelösten Kristalle sind zwei weitere kleine Signale, zum einen ein Signal bei $\delta = 1,0$ von Aqua-aluminium(III)-Spezies und ein Signal bei $\delta = 29,5$, zu sehen. Das Auflösen der Kristalle führt also zur teilweisen Hydrolyse des Hexatartrato-trialuminats. Das Signal bei $\delta = 29,5$ rührt von einem anderen Aluminium-haltigen Komplex her, an dem Tartrato-Liganden beteiligt sind. Vergleichbare unter anderem in Lösungen von Aluminium und Weinsäure beobachtete Signale um 30 ppm werden von *Peters et al.* als 1:3-Komplexe diskutiert [85, 93].

Sowohl Reaktionslösungen, aus denen Kristalle von Cäsium-dixylarato-dialuminat **23** und **24** ($pH = 2-6$) erhalten werden, als auch ähnlich zusammengesetzte Lösungen aus Aluminium(III)-chlorid, Xylarsäure und Natriumhydroxid zeigen im ^{27}Al -NMR-Spektrum ein breites Signal ($\Delta\nu_{1/2} = 2400$ Hz) bei einer Verschiebung von 22,5 ppm. Die chemische Verschiebung stimmt mit den aus der Simulation eines Festkörper-NMR-Spektrums von Kristallen von **23** gewonnenen Verschiebungen von 23,4 und 21,9 ppm gut überein. Die große Quadrupolverbreiterung im Lösungsspektrum und die großen anisotropen quadrupolaren Kopplungskonstanten aus der Simulation des Festkörper-Spektrums lassen ebenfalls auf eine Übereinstimmung der Aluminiumverbindungen in flüssiger und fester (kristalliner) Phase schließen. Die Natriumhydroxid-haltigen Lösungen weisen im Gegensatz zu den Cäsium-haltigen Lösungen ($pH \approx 5$) ein relativ scharfes Signal bei $\delta = 2,6$ auf, das von Aqua-aluminium(III)-Spezies stammen sollte. Das Gleichgewicht wird offensichtlich von Cäsiumhydroxid zum Dixylarato-dialuminat hin verschoben.

Die im Vergleich mit den Tartrato-aluminaten deutlich größere Quadrupolverbreiterung weist auf eine unsymmetrischere Umgebung am Aluminium-Kern hin. Die Kristallstrukturanalyse zeigt in den Xylarato-aluminat-Ionen in **23** und **24** neben den zwei Carboxylato-, dem Alkoxo- und dem teildeprotonierten Alkoxo-Liganden zwei weitere Aqua-Liganden, so dass die Koordinationsumgebung von vier unterschiedlichen Ligandentypen beherrscht wird. Im Gegensatz hierzu sind es in den Tartrato-

aluminaten nur zwei Typen von Liganden (vier Carboxylato- und zwei μ -Alkoxo-Liganden). Wie bereits bei den Festkörper-NMR-Spektren der Tartronate diskutiert, fällt auf den ersten Blick kein Unterschied in der Koordinationsumgebung der Aluminium-Kerne auf. Die Komplex-Anionen sind zentrosymmetrisch aufgebaut, die beiden Aluminium-Kerne in einem Komplex-Anion folglich identisch. In der asymmetrischen Einheit finden sich jedoch zwei halbe Komplex-Anionen, wobei sich das zweite in der Anbindung seiner Aluminium-koordinierenden Liganden an das Cäsium-Ion unterscheidet. An Al1 weisen beide Carboxylat-Sauerstoff-Atome und das zu beiden *cis*-ständige Sauerstoff-Atom eines Aqua-Liganden einen Kontakt zu Cäsium auf, an Al2 hingegen besteht ein Cäsium-Kontakt zu den Sauerstoff-Atomen beider Aqua-Liganden und dem zu beiden *cis*-ständigen Sauerstoff-Atom eines Carboxylato-Liganden, wodurch die beiden unterschiedlichen Signale im Festkörper-NMR-Spektrum erklärbar sind.

Auf analoge Weise lassen sich auch die ^{27}Al -MAS-Spektren des Hydroxo-tetragalactarato-hexaaluminats **27** interpretieren. Das Spektrum zeigt ein stark strukturiertes Signal, das durch die Überlagerung von sechs Spin-Funktionen angepasst werden kann. Die Abweichung von der nicht-kristallographischen C_{2h} -Symmetrie des sechskernigen Al-O-Gerüsts zur kristallographischen Symmetrie C_1 wird durch die Koordination von Kalium-Ionen an die Sauerstoff-Ligand-Atome verursacht (Abb. 2.57, Seite 89). Dadurch unterscheidet sich jeder der sechs Aluminium-Kerne in seiner chemischen Umgebung und verursacht eine eigene Resonanz. Die aus der Anpassung erhaltenen chemischen Verschiebungen von 18,3–25,3 ppm entsprechen den Signalen, die in Lösung beobachtet werden. Sowohl bei aufgelösten Kristallen von **27** als auch bei den Reaktionslösungen, die zur Darstellung des Natrium-Salzes **26** als auch des Kalium-Salzes **27** angesetzt wurden, sind breite Signale bei einer Verschiebung von 20 ppm zu erkennen. Die Halbhöhenbreiten der Signale betragen sowohl bei einer Messfrequenz von 70,4 als auch bei 104,2 MHz etwa 1900 Hz, was für dieselbe Lösungsspezies spricht. Bei den hohen pH-Werten der Reaktionslösungen ist neben dem Signal des Hexaaluminats auch ein scharfes Signal bei $\delta = 83$ zu sehen. Das Hexaaluminat liegt somit neben Tetrahydroxo-aluminat vor. Das Spektrum der aufgelösten Kristalle zeigt dieses Signal nicht. Auch weitere Signale, die auf eine Hydrolyse hinweisen würden, sind nicht zu erkennen. Das μ -Hydroxo-tetragalactarato-hexaaluminat scheint also gegen eine schnelle Hydrolyse im Gegensatz zu den Tartronato-aluminaten hinreichend beständig zu sein.

3.4 Torsionswinkel in Chelatfünfringen bei Aldarato- und Polyolato-Komplexen

Die Torsionswinkel an den Bindungen zwischen zwei Kohlenstoff-Atomen, die zwei an dasselbe Metall koordinierende Sauerstoff-Atome tragen, zeigen an, wie stark sich ein Ligand aus seiner energetisch günstigsten Konformation „verbiegen“ muss, um die Koordination eines Zentralatoms zu ermöglichen. Die bei der Koordination des Metalls verursachte Deformation des Liganden ist teilweise stark vom Zentralmetall abhängig. Kleine hochgeladene Atome wie z.B. Si^{4+} verursachen bei Koordination durch Kohlenhydrate und deren Derivate sehr kleine Torsionswinkel bis hin zu 0° [97], während größere Zentralatome größere Toleranzen aufweisen. In diesem Kapitel soll eine Gegenüberstellung der in Aldarato-Metall-Komplexen beobachteten Werte mit denen aus der Literatur bekannten Polyolato-Komplexen mit den gleichen Metallen und deprotonierten Zuckeralkoholen erfolgen. Dieser Vergleich ist interessant, da es sich bei beiden

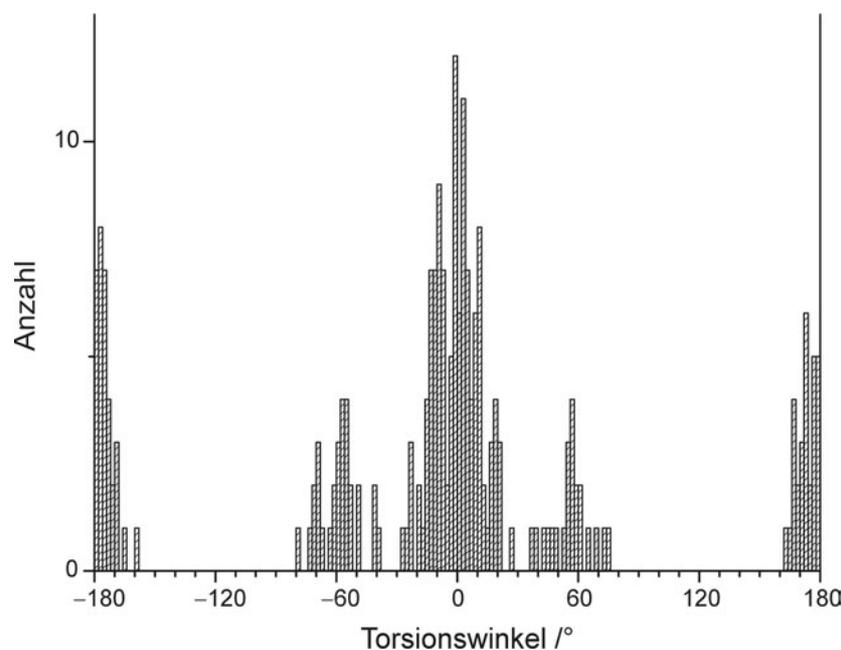


Abbildung 3.12: Histogramm der O–C–C–O-Torsionswinkel in den Aldarato-Metall-Komplexen **1–27** in Schritten von 2° . Bei Torsionswinkeln von α -Hydroxygruppen zur Carboxylgruppe wird immer nur jener zum koordinierten Sauerstoff-Atom, bei nicht koordinierenden Carboxylaten zum *anti*-ständigen Sauerstoff-Atom berücksichtigt. Mittelwerte der drei Anhäufungen (die Torsionswinkel um $\pm 60^\circ$ werden als eine Anhäufung betrachtet und die Beträge gemittelt, die Teilung erfolgt bei $-90, -30, 30$ und 90°): $0,14^\circ$ mit einer Standardabweichung von $10,86^\circ$, $\pm 57,3^\circ$ mit einer Standardabweichung von $10,4^\circ$ und $179,6^\circ$ mit einer Standardabweichung von $7,7^\circ$.

Ligandengruppen um offenkettige und daher mit vielen Freiheitsgraden ausgestattete Chelatliganden handelt.

Die Torsionswinkel an den C–C-Bindungen der α -Hydroxy-Carbonsäure-Funktion in freien Aldarsäuren hängen davon ab, ob zwischen dem Hydroxy-Proton und dem formal doppelt gebundenen Sauerstoff-Atom der Carbonsäure-Funktion eine Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet wird, bewegen sich aber sämtlich zwischen etwa 0 und 25° . Die Stellung der Sauerstoff-Atome zueinander zeigt somit eine annähernd ekliptische Konformation. Die Torsionswinkel der Diol-Abschnitte bewegen sich bevorzugt in einem Bereich von $\pm 10^\circ$ um die gestaffelte *gauche*-Konformation, teilweise auch um die gestaffelte *anti*-Konformation, wie es auch bei den ebenfalls offenkettigen Zuckerralkoholen zu beobachten ist.

Koordinieren nun diese Zuckersäuren an die Metalle Kupfer(II), Palladium(II) und die Metalle der dritten Hauptgruppe (Al^{III} , Ga^{III} und In^{III}), wie in den Strukturen **1** bis **27** beschrieben, so ergibt sich die in Abbildung 3.12 gezeigte Verteilung der Torsionswinkel an den C–C-Bindungen. Es zeigen sich drei Normalverteilungen um die Mittelwerte von $0,14^\circ$ mit einer Standardabweichung von $10,86^\circ$, $\pm 57,3^\circ$ mit einer Standardabweichung von $10,4^\circ$ und $179,6^\circ$ mit einer Standardabweichung von $7,7^\circ$. Bei dieser Betrachtungsweise ist kein Unterschied zu unkoordinierten Aldarsäuren zu erkennen. Um die dennoch vorhandenen Unterschiede herauszufiltern ist eine detailliertere Betrachtung der drei vermeintlichen Normalverteilungen notwendig.

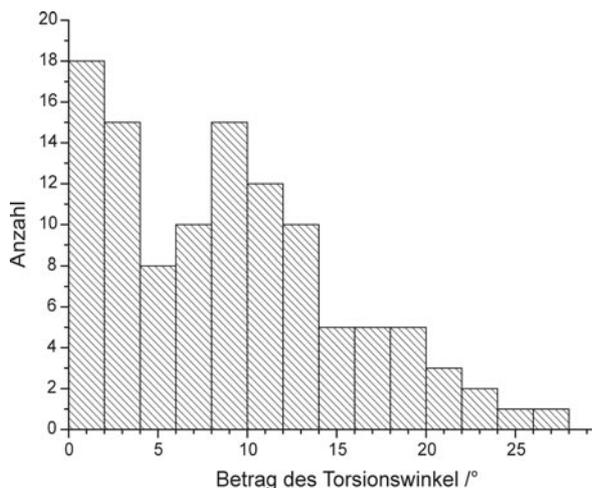


Abbildung 3.13: Trägt man die Häufigkeiten der *Beträge* von O–C–C–O-Torsionswinkeln der α -Alkoxo-Carboxylat-Chelate in den Aldarato-Metall-Komplexen **1–27** in Schritten von 2° auf, zeigen sich zwei Anhäufungen in den Bereichen von 0 bis 4° und 6 bis 14° . Diese Beobachtung lässt sich auch im Einzelnen für Kupfer(II) und Aluminium(III) machen.

Betrachtet man die Verteilung der Beträge der Torsionswinkel in 2° -Schritten, so sind zwei Häufungen zu erkennen (Abb. 3.13): zum einen eine hohe Anzahl im Bereich von 0 bis 4° , zum anderen im Bereich von 6 bis 14° . Diese Beobachtung lässt sich mit kleinen Unterschieden in der Verteilung zu größeren Winkeln (bis 25°) hin auch im einzelnen für Kupfer(II) und Aluminium(III) machen. Für die anderen Metalle ist die Anzahl der Daten zu gering, um eine statistische Aussage zu treffen.

Die bei Koordination der Diolat-Einheiten in den charakterisierten Aldarato-metallaten auftretenden Torsionswinkel unterscheiden sich kaum von denen in Polyolato-Metall-Komplexen. Abbildung 3.14 zeigt die Normalverteilung der bei zahlreichen Polyolato-cupraten [38, 40, 46, 98], Polyolato-palladium(II)-Komplexen [20, 52] und einem Xylitolato-chromat(III) [87] gefundenen Torsionswinkel an den C–C-Bindungen der Chelatfünfringe, die einen Mittelwert von $44,8^\circ$ mit einer Standardabweichung von $4,8^\circ$ aufweisen. Allein in Palladium(II)-Komplexen ist der Mittelwert etwas zu größeren Winkeln hin verschoben (Mittelwert $50,3 \pm 5,3^\circ$).

Es wäre möglich, dass die unterschiedlichen Torsionswinkel in den α -Alkoxo-Carboxylat-Chelatliganden und den 1,2-Diolaten einen gleich bleibenden O–M–O-Winkel erlauben. Der Zusammenhang zwischen O–C–C–O-Torsionswinkel und Winkel am Metall ist nicht zwingend, da der Winkel am Metall auch durch unterschiedliche Faltungen des Chelatfünfrings verändert werden könnte. Es gibt jedoch Anzeichen, dass Torsions- und O–M–O-Winkel korreliert sein könnten [99].

Am Beispiel von Kupfer(II) als Zentralmetall zeigt sich ein bevorzugter Winkel von etwas kleiner als 90° am Metall. Mittelt man über alle O–Cu–O-Winkel in Chelaten, die von α -Alkoxo-Carboxylat ausgebildet werden, so erhält man einen Wert von $85,0 \pm 1,2^\circ$. Zu den O–Cu–O-Winkeln in von Polyolato-Liganden Diolato-koordinierten Kupfer-Atomen mit einem Mittelwert von $87,1 \pm 1,9^\circ$ besteht also nur ein geringer Unterschied. Es scheint also, dass aufgrund der geringen Abweichung des Torsionswinkels zwischen der koordinierenden Carboxylat- und Alkoholat-Funktion vom Torsionswinkel in der freien α -Hydroxy-Carbonsäure-Einheit, die der Koordinationswinkel von etwas kleiner

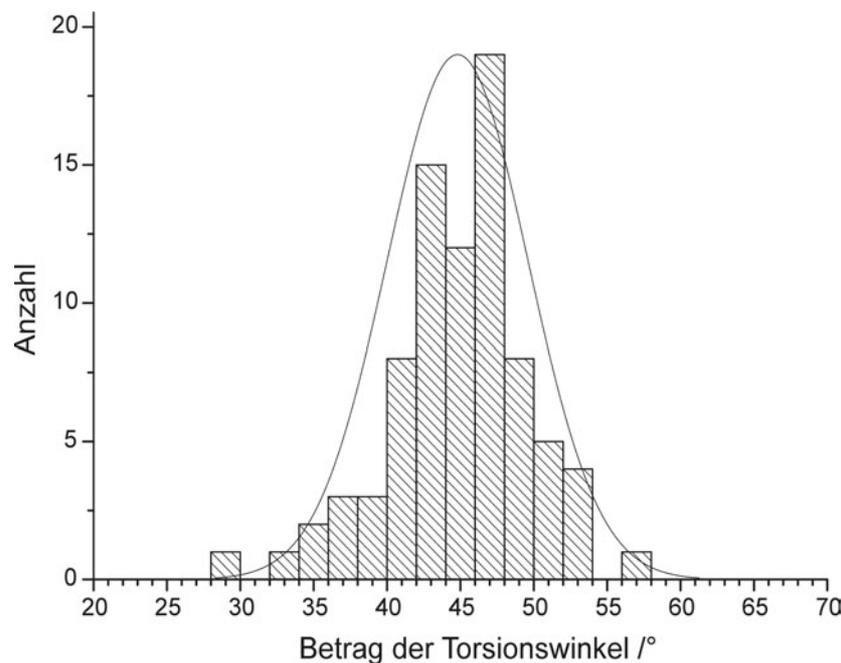


Abbildung 3.14: Zeichnet man ein Histogramm über die Verteilung der Beträge von O–C–C–O-Torsionswinkeln von 1,2-Diolato-kordinierenden Fragmenten in Polyolato-Komplexen mit Kupfer(II), Palladium(II) und Chrom(III) in 2°-Schritten, erhält man eine Normalverteilung mit dem Mittelwert 44,8° und einer Standardabweichung von 4,8°.

als 90° bei den verwendeten Metallen zulassen könnte, eine Komplexierung begünstigt wäre.

3.5 Wasserstoffbrückenbindungssysteme in Kristallstrukturen von Aldarato-Metall-Komplexen

Im Vergleich zu Wasserstoffbrückenbindungssystemen in Polyolato-Metall-Komplexen zeichnen sich die Kristallstrukturen von Aldarato-Metall-Komplexen aufgrund der vorhandenen Carboxylatgruppen durch eine erhöhte Anzahl an Akzeptor-Atomen aus. Auch die häufig größere Zahl an Kristallwasser-Molekülen bei Aldarato-metallaten, die durch die höhere Anzahl an ionischen Gruppen zu erklären ist, kann das Akzeptor-Überangebot nicht ausgleichen, weil die Wassermoleküle nur dann zur Erhöhung der Anzahl an H-Brückenbindungs-Donoren gegenüber Akzeptoren beitragen können, wenn ihre eigenen Akzeptor-Stellen durch Koordination an Kationen abgesättigt sind. Eine Folge der gegenüber den Donoren höheren Anzahl an Akzeptoren sind kürzere kooperative Sequenzen. Sequenzen aus Wasserstoffbrückenbindungen beginnen häufig bei einem Akzeptor und enden wiederum bei einem Akzeptor, so dass homodrome Ketten oder Ringe weniger häufig ausgebildet werden.

Die nicht an Metall-kordinierenden Carboxylat-Sauerstoff-Atome können als Doppelakzeptoren wirken. Dabei zeigt sich ein destabilisierender Effekt, der Antikoooperativität genannt wird [70, 100]. Die Destabilisierung beruht darauf, dass sich die annähernd parallelen (gleichnamigen) Donordipole abstoßen (Abb. 3.15). Es wird vermutet, dass dieser Effekt für die Bevorzugung von homodromen Ringen gegenüber

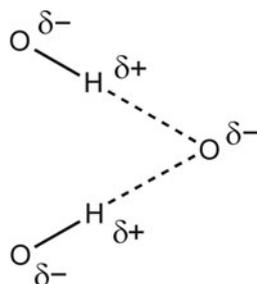


Abbildung 3.15: Antikooperative Wasserstoffbrückenbindungen. Die beiden Donoren stellen annähernd parallele Dipole dar, die sich abstoßen.

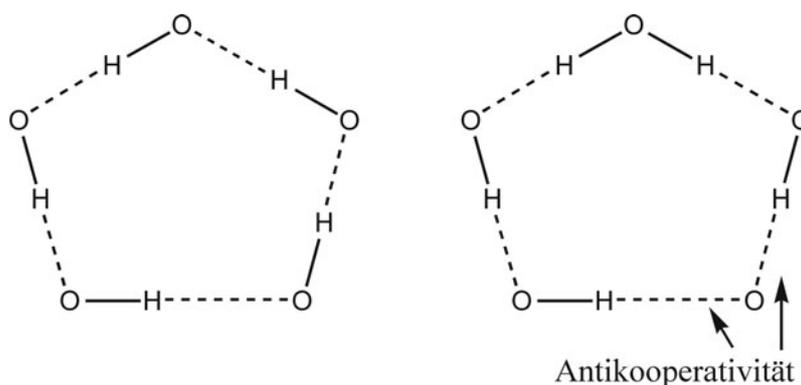


Abbildung 3.16: Links: Ring aus Wasserstoffbrückenbindungen in homodromer Anordnung. Alle Wasserstoffbrückenbindungen sind in derselben Weise orientiert. Rechts: Antidrome Anordnung von Wasserstoffbrückenbindungen. Der Wechsel der Orientierung führt zu lokaler Antikooperativität.

antidromen Ringen aus Wasserstoffbrückenbindungen (Abb. 3.16) verantwortlich ist [100], was in den hier untersuchten Verbindungen aufgrund der hohen Anzahl an Doppelakzeptoren jedoch nicht beobachtet werden konnte.

3.6 Aldarate als Liganden

Die deprotonierten Aldarsäuren erweisen sich als gute Liganden zur Komplexbildung der Übergangsmetalle Kupfer(II) und Palladium(II) sowie von Aluminium(III), Gallium(III) und Indium(III) als Metalle der dritten Hauptgruppe. Die Carbonsäure-Funktion ist bereits bei niedrigen pH-Werten deprotoniert, und auch die α -Hydroxygruppe lässt sich bei der Koordination von Metall-Kationen in wässrigen Lösungen im Sauren bis Neutralen deprotonieren, wie die Strukturen **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **17**, **18**, **19**, **20**, **21**, **22**, **23**, **24** und **25** belegen. Mit **9** lässt sich bei einem pH-Wert von 7 eine Verbindung isolieren, bei der sogar drei β -ständige Hydroxygruppen des Xylarato-Liganden deprotoniert vorliegen, was bislang im Neutralen beispiellos ist. Die Anwendung von Aldaraten als Liganden lässt häufig sehr milde Bedingungen zur Komplexbildung von Metall-Kationen zu, während bei den vergleichbaren, wie die Aldarsäuren offenkettigen, Zuckeralkoholen meist stark alkalische Bedingungen gewählt werden müssen, um Deprotonierung und Komplexbildung zu erreichen.

Die bevorzugte Gruppierung zur Koordination stellt das doppelt deprotonierte α -Hydroxy-Carbonsäure-Fragment dar, das mit dem Zentralmetall einen Chelatfünfring ausbildet. Nur im Fall vom L-Tartrato-aluminat **22** sind auch einfach an der Carboxylgruppe deprotonierte α -Hydroxy-Carboxylat-Einheiten an der Koordination von Aluminium zu beobachten. Im Sauren bzw. Neutralen sind bei dieser Verbindung bzw. beim Xylarato-cuprat **9** sogar die Koordination durch Diolate zu beobachten, wobei 1,2-Diolato-Koordination unter Ausbildung von Chelatfünfringen und allein bei **9** auch 1,3-Diolato-Koordination unter Ausbildung von Chelatsechsringen auftreten. Die Koordination durch Diolato-Einheiten tritt beim Galactarato-cuprat **10** und bei sämtlichen bekannten aus wässrigen Lösungen gewonnenen Polyolato-Komplexen erst im teilweise stark alkalischen Milieu auf.

Eine für einen offenkettigen Liganden besonders ungewöhnliche Koordinationsvariante ist die faciale Koordination eines Kupfer(II)-Atoms in **9** durch die 2,3,4-Triolat-Einheit eines vollständig deprotonierten Xylarato-Liganden. Diese Koordination ist nur dadurch ohne zu starke Deformation des Liganden geometrisch möglich, weil das Alkoxo-Sauerstoff-Atom in Position 3 an die vom zentralen Kupfer-Atom im deutlich größeren Abstand als die basalen befindliche apikale Position koordiniert.

Stehen die beiden Carboxylat-Gruppen wie beim Tartronat in 1,3-Position, treten sie, wie in den Lösungen bei der Koordination des Pd^{II}(en)-Fragments beobachtet, unter Ausbildung eines Chelatsechsrings nur geringfügig in Konkurrenz zur bevorzugten 1,2-Koordination durch die α -Alkoxo-Carboxylat-Einheit. Da jedoch bei der 1,3-Koordination mit dem zweifach-positiv geladenen Fragment (dies gilt auch für die Kupfer-Phenantrolin-Verbindung **1**) eine Neutralverbindung entsteht, die gegenüber geladenen Spezies im Wässrigen eine geringere Löslichkeit aufweist, kristallisiert der über einen Chelatsechsring durch beide Carboxylate koordinierte Komplex **12**. Mit Kupfer(II) lassen sich auch die geladenen Ditartronato-cuprate, bei denen ausschließlich die Carboxylate als Liganden fungieren, kristallisieren.

In allen beschriebenen Verbindungen treten die Carboxylatgruppen ausschließlich als endständige Liganden auf, während die deprotonierten Hydroxygruppen der Aldarate sowohl in endständigen als auch in μ_2 - und μ_3 -verbrückenden Positionen zu finden sind. Die wenigen protonierten Hydroxygruppen, die an die aufgezählten Zentralmetalle koordinieren, werden ausschließlich in endständigen Positionen gefunden.

3.7 Überlegungen zur Fortführung der Arbeiten mit Uronsäuren als Liganden

D-Mannurono-3,6-lacton besitzt denselben γ -Lactonring wie D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton. Im Alkalischen bildet sich bei der Ringöffnung ein Enol [74], das für die reduzierende Wirkung und die leichte Zersetzbarkeit beider Verbindungen verantwortlich sein sollte. Von der reduzierenden Wirkung des D-Glucaratolactons wurde ebenfalls berichtet [71, 72]. Beim D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton gelang es, nach der Umsetzung mit Ammoniak durch die Isolation des D-Mannarodiamids eine stabile Verbindung zu erhalten, die durch Verseifung in beständige, nicht reduzierende D-Mannarat-Lösungen überführt werden konnte. Ausgehend von diesen Lösungen können weitere Untersuchungen zur Koordination von Metallen unternommen werden. Um aus D-Mannurono-3,6-lacton beständige D-Mannuronat-Lösungen zu erhalten, wäre es notwendig einen ähnlichen Weg zur Öffnung des Lactons zu finden, bei dem eine stabile Verbindung

isoliert werden kann, welche wiederum zum Mannuronat hydrolysierbar sein muss. Die ersten Versuche sollten analog zum D-Mannarodilacton mit konzentriertem Ammoniak zur Gewinnung eines Amids erfolgen.

Die Arbeiten mit Aldarsäuren als Liganden für die Metalle Cu^{II} , Pd^{II} , Al^{III} , Ga^{III} und In^{III} haben gezeigt, dass bereits bei niedrigen pH-Werten die Hydroxy-Gruppen bei Koordination deprotoniert werden können. Uronsäuren besitzen ebenfalls α - und β -ständige Hydroxy-Gruppen, die bei Umsetzung mit Metallen bei pH-Werten unter acht zu deprotonieren sein sollten. Es ist bei den Versuchen darauf zu achten, dass zahlreiche Uronsäuren unterhalb eines bestimmten pH-Werts Lactone bilden. Beachtet man diese Rahmenbedingungen bleibt zu untersuchen, inwiefern das Halbacetal bzw. die Aldehyd-Funktion der Uronsäuren reduzierend wirken, und ob sich diese Eigenschaft bei der Koordination von Metallen als problematisch erweist.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden neue Koordinationsverbindungen von deprotonierten Zuckersäuren (Aldaraten) mit den Metallen Kupfer(II), Palladium(II), Aluminium(III), Gallium(III) und Indium(III) beschrieben.

Die Komplexe von Aldaraten mit dem Zentralmetall Kupfer(II) **1–10** wurden mit Hilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, und daraus Kenntnisse zur Strukturchemie von Aldarato-cupraten gewonnen. Bei diesen Versuchen kristallisierte mit $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Gal}1,6\text{A}_21,6\text{H}_{-2})$ (**11**) auch das Galactarat des erstaunlicherweise zum ersten Mal röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Tetrammin-diaqua-kupfer(II)-komplexes aus. Bei der Umsetzung von Tartronsäure mit Kupfer(II) und *o*-Phenantrolin (1:1) wurde der heteroleptische, über zwei Carboxylatgruppen des Tartronats koordinierte, Komplex $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) kristallisiert. Sämtliche weitere Umsetzungen von Kupfer(II)-Salzen mit Aldaraten erfolgten ohne Zugabe von Hilfsliganden. Es konnten Alkalimetall- und Ammonium-Salze von Aldarato-cupraten isoliert, und die Einkristallstrukturen bestimmt werden. Die über die Carboxylatgruppe koordinierten Ditartronato-cuprate $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**) und $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**4**) ließen sich aus schwach sauren Lösungen, die Tartronsäure, Kupfer(II) und Basen enthielten, kristallisieren. Es zeigte sich, dass sich die Kationen bestimmend auf die Kristallstruktur auswirken. Bei neutralen Bedingungen (pH = 7) wurden die Tritartronato-cuprate $(\text{NH}_4)_4[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**), $\text{K}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3,785\text{H}_2\text{O}$ (**6**), $\text{Rb}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**) und $\text{Cs}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) kristallisiert. Die Tartrato-Liganden liegen vollständig deprotoniert vor und koordinieren jeweils zwei Kupfer-Atome über zwei Chelatfünfringe, die von den α -Alkoxo-Carboxylat-Einheiten ausgebildet werden, so dass die deprotonierte Hydroxy-Funktion verbrückend wirkt. Interessante Unterschiede zeigen die Komplex-Anionen bei der weiteren Koordination der Kupfer-Atome im zentralen Cu_3O_3 -Sechsring an Aqua- oder Chloro-Liganden. Auch in der Kationenkoordination an die Sauerstoff-Atome im Cu_3O_3 -Ring zeigen sich Unterschiede. Mit Xylarat als Ligand gelang es, einen der bislang größten [47] homoleptischen Cupratkomplexe, $\text{K}_9[\text{Cu}_{13}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,4,5\text{H}_{-4})_5(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-5})_3] \cdot 90\text{H}_2\text{O}$ (**9**), aus einer schwach sauren Lösung zu kristallisieren. Bereits bei diesem niedrigen pH-Wert weist der Komplex drei vollständig und fünf vierfach deprotonierte Xylarato-Liganden auf. In der Struktur des Komplex-Anions vereinigen sich sämtliche bei Aldarato-Komplexen beobachtete Koordinationsmuster der Liganden, außer der nur bei Tartronat möglichen Koordination durch zwei Carboxylatgruppen zu einem Chelatsechsring. Auch alle bislang bei Oxo-cupraten beobachteten Kupfer-Sauerstoff-Baueinheiten (Cu_2O_2 -Vierringe, Cu_4O_4 -Würfel, Cu_3O_3 -Sechsringe) sind hier in einer Verbindung kombiniert. Das polymere Cuprat $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{Gal}1,6\text{A}_2\text{H}_{-6})] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**10**) lässt sich aus alkalischen Natriumhydroxid-haltigen Lösungen mit Galactarat als Ligand kristallisieren. Galactarsäure besitzt wie der homologe Zuckeralkohol Dulcitol eine Erythrit-Teilstruktur und bildet mit dieser das Cuprat aus, wie es auch bei polymeren Erythritolato- und Dulcitolato-cupraten beobachtet wurde [38].

Die in Aldarat/Pd-en-Lösung vorhandenen Komplexspezies bei unterschiedlichen Stöchiometrien und bei Zugabe verschiedener Basen wurden mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Von den nachgewiesenen Spezies konnten einige kristallisiert und ihre Struktur aufgeklärt werden (**12–16**). Tartronat-haltige Pd-en-Lösungen zeigen in

^{13}C -NMR-Spektren neben unkoordiniertem Tartronat nur das über das doppelt deprotonierte α -Hydroxy-Carbonsäure-Fragment koordinierte Ethylendiamin-tartron-1,2,3-ato- $O^{1,2}$ -palladat(II). Aus diesen Lösungen kristallisiert dennoch das neutrale über beide Carboxylatgruppen koordinierte $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)(\text{en})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**). Durch Variation der Mengen von L- und *meso*-Weinsäure in Pd-en-Lösungen und bei Zugabe verschiedener Alkalilauge lassen sich alle drei möglichen, über Chelatfünfringe koordinierte Komplexspezies in Lösung durch ^{13}C -NMR-Spektren nachweisen. Die Zugabe von Lithiumhydroxid zu den Lösungen bewirkt die Verdrängung des $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})$ -Fragments von der Koordination durch eine Carboxylatgruppe zur Diolat-Einheit. Mit dem zweikernigen Komplex $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\text{L-Thr}1,4\text{A}_2\text{H}_{-4})] \cdot 5,42(3) \text{H}_2\text{O}$ (**13**) und dem einkernigen Palladat $[\text{Pd}(\text{en})_2][(\text{en})\text{Pd}(\text{Ery}1,4\text{A}_2,1,2,4\text{H}_{-3})]_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (**14**) konnten zwei der in Lösung nachgewiesenen Spezies kristallisiert werden. Auch in NMR-Spektren von Xylarat-haltigen Pd-en-Lösungen lässt sich beobachten, dass nach Zugabe von Lithiumhydroxid keine Koordination mehr durch eine Carboxylatgruppe vorliegt. Diese anionische Komplexspezies ließ sich kristallisieren und als $\text{Li}_2[(\text{en})\text{Pd}(\text{Xyl}1,5\text{A}_2,1,2,3,5\text{H}_{-4})] \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$ (**15**) charakterisieren. Galactarat zeigt das Verhalten gegenüber Lithiumhydroxid nicht, so dass sich aus Lithiumhydroxid-haltigen Lösungen von Galactarsäure in Pd-en der zweikernige Neutralkomplex $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\text{Gal}1,6\text{A}_2,1,2,5,6\text{H}_{-4})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**16**) kristallisieren lässt, der über die beiden α -Alkoxo-Carboxylat-Einheiten des Liganden koordiniert wird.

Im dritten Teil der Arbeit wurden neue Aldarato-metallate mit den Metallen der dritten Hauptgruppe Aluminium, Gallium und Indium (**17–27**) synthetisiert und strukturell aufgeklärt. Desweiteren konnte durch ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie an Kristallen im Vergleich mit ^{27}Al -NMR-Spektren von Reaktionslösungen nachgewiesen werden, dass die kristallisierten Aldarato-aluminate auch in Lösung die Hauptspezies darstellen. Durch Umsetzung von Tartronsäure mit Aluminium(III)- bzw. Gallium(III)-Salzen und Alkalihydroxiden lassen sich aus den sauren Lösungen Kristalle der isotypen Natriumsalze $\text{Na}_6[\text{M}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6 \text{H}_2\text{O}$ (**17**: M = Al, **19**: M = Ga) bzw. isotypen Kaliumsalze $\text{K}_6[\text{M}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**18**: M = Al, **20**: M = Ga) isolieren, deren drei cyclisch über Ecken verknüpfte MO_6 -Oktaeder ein neues Baumotiv in der Al- bzw. Ga-Koordinations-Chemie außerhalb der Strukturchemie der Oxide und Hydroxide darstellen. Durch Simulation der ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren mit Hilfe der drei Spin-Funktionen der kristallographisch unabhängigen Aluminium-Kerne in **17** lassen sich die isotropen chemischen Verschiebungen berechnen ($\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 14,4; 17,0$ und $19,3$), deren Mittel sehr gut mit dem in Lösungen von Kristallen und Reaktionslösungen zu beobachtenden breiten Hauptsignal bei 16,8 ppm übereinstimmt. Aus vergleichbaren Reaktionslösungen mit Indium(III)-nitrat lässt sich das neuartige vierkernige Indat $\text{Na}_6[\text{In}_4(\text{C}_3\text{HO}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**21**) gewinnen, in dem jedes Indium-Atom siebenfach von Sauerstoff koordiniert wird. Viele Arbeitsgruppen versuchten bislang vergeblich die Kristallisation einer Aluminium-tartrat-Verbindung. In dieser Arbeit konnte erstmals die Kristallstruktur eines Tartarto-aluminats ($\text{Cs}_2[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_6((\text{L-Thr}1,4\text{A}_2)_7\text{H}_{-20})] \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ (**22**)) vorgestellt werden. Im sechskernigen Komplex liegen sieben L-Tartrato-Liganden unterschiedlichen Protonierungsgrads vor. Alle funktionellen Gruppen der Liganden sind an der oktaedrischen Koordination der Aluminium-Atome beteiligt, und die sechs offenen Koordinationstellen werden durch Aqua-Liganden abgesättigt. Aus sauren Lösungen lassen sich die zweikernigen, isotypen Cäsiumsalze der Xylarato-metallate $\text{Cs}[\text{M}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_2,1,2,5\text{H}_{-3})(\text{Xyl}1,5\text{A}_2,1,2,4,5\text{H}_{-4})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

(**23**: M = Al, **25**: M = Ga) kristallisieren. Diese zeichnen sich wie eine zweite Modifikation des Aluminats $\text{Cs}[\text{Al}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,5\text{H}_{-3})(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,4,5\text{H}_{-4})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**24**) durch eine starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Liganden aus, bei der sich die beiden Sauerstoff-Atome bis etwa 242 pm nahe kommen. Zur Koordination der beiden isolierten MO_6 -Oktaeder werden trotz vorhandener freier Hydroxygruppen der Liganden zusätzlich je zwei Aqua-Liganden herangezogen. Wiederum lässt sich zeigen, dass das kristallisierte Aluminat ($\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 21,9; 23,4$) auch die Hauptspezies ($\delta = 22,5$) in Lösung darstellt.

Seine Sonderstellung in der Kohlenhydrat-Polyolat-Chemie unterstreicht Aluminium bei den Galactarato-aluminaten $\text{Na}_6[\text{Al}_6(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})_4(\text{OH})_8] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ (**26**) und $\text{K}_6[\text{Al}_6(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})_4(\text{OH})_8] \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ (**27**), die aus alkalischen Lösungen kristallisiert werden konnten. Die Strukturanalyse zeigt ein Cyclohexaaluminat, in dem pro Al vier Baseäquivalente gebunden sind. Diese 24 Baseäquivalente liegen nicht ausschließlich in Form von deprotonierten Gruppen am Galactarat vor, sondern acht μ -Hydroxo-Liganden stellen zusammen mit vier tetraanionischen Galactarato-Liganden die Sauerstoff-Ligand-Atome für den Ring aus sechs kantenverknüpften AlO_6 -Oktaedern bereit. Die anhand der Simulation des ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrums ermittelten Verschiebungen ($\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 20,1$) stimmen mit dem sehr breiten Hauptsignal in den Lösungsspektren der Reaktionslösungen bei etwa 20 ppm überein. Daneben befindet sich ein nicht unbeträchtlicher Anteil von $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ in Lösung.

D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton wirkt in alkalischen Lösungen reduzierend und zersetzt sich leicht. Im letzten Teil der Arbeit gelang es in HPLC-unterstützten Untersuchungen einen Weg zu finden, ausgehend vom Dilacton über den Umweg der Umsetzung zum D-Mannarsäurediamid und der anschließenden Verseifung zu stabilen, reinen D-Mannarat-Lösungen zu gelangen, die sich zur weiteren Umsetzung mit Metallsalzen eignen.

Die bevorzugte Koordination von Metallen durch Aldarate erfolgt durch die Ausbildung von Chelatfünfringen mit der doppelt deprotonierten α -Hydroxy-Carbonsäure-Einheit. Desweiteren wurden die Koordinationen durch 1,2-ständige Diolate (Chelatfünfringe), 1,3-ständige Diolate (Chelatsechsringe, nur bei **9**), eine 1,2,3-Triolat-Einheit (facial durch einen Xylarato-Liganden in **9**) und durch 1,3-ständige Carboxylatgruppen bei Tartronaten (**1–4** mit Cu^{II} und **12** mit Pd^{II}) beobachtet. Während Carboxylatgruppen ausschließlich endständig an Metalle koordinieren, finden sich deprotonierte Hydroxygruppen sowohl in endständigen als auch in μ_2 - und μ_3 -verbrückenden Positionen.

Es ließ sich zeigen, dass sich aufgrund der leichten Deprotonierbarkeit der Carbonsäure-Funktion und der erhöhten Acidität der α -ständigen Hydroxygruppe die Darstellung von Aldarato-Komplexen bei sehr milden Bedingungen auch im Bereich des physiologischen pH-Werts bewerkstelligen lassen. Die Aldarsäuren eignen sich desweiteren hervorragend zum Aufbau neuartiger höherkerniger Metall-Sauerstoff-Cluster.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechniken

Die Versuche mit Palladium(II) wurden unter Schutzgas und Eisbadkühlung durchgeführt. Die Vakuumapparatur erreichte einen Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, als Schutzgas diente Stickstoff aus der Hausleitung (Reinheit 99,999). Das Arbeiten unter Schutzgas sollte die Absorption von Kohlendioxid aus der Luft vermeiden.

Die Versuche mit Kupfer(II), Aluminium(III), Gallium(III) und Indium(III) wurden an Luftatmosphäre und bei Raumtemperatur durchgeführt. Abweichungen hiervon werden in den einzelnen Vorschriften erwähnt. Es wurden keine Hinweise für Störungen durch Kohlendioxid bei diesen Metallen gefunden.

Die Kristallisation der Verbindungen erfolgte meist in Rollrandgläschen, wobei die Reaktionslösungen mit einer bestimmten Menge an Fällungsmittel versetzt wurden und zur Kristallisation stehen gelassen wurden. Teilweise wurde die Konzentration des Fällungsmittel in der Reaktionslösung durch Diffusion über die Gasphase erhöht. Hierzu wurde ein kleines Rollrandgläschen mit Reaktionslösung in ein größeres mit einer bestimmten Menge Fällungsmittel befülltes Rollrandglas gestellt, welches gasdicht verschlossen wurde. Sollte die Kristallisation durch Eindunsten erfolgen, wurde das Reaktionsgefäß in einen Exsikkator über Kaliumhydroxid gestellt oder offen bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Die Kristallisationsversuche der Palladium(II)-Verbindungen wurden bei etwa 4°C im Kühlschrank durchgeführt.

Zur Darstellung und Kristallisation der Aluminium(III)- und Gallium(III)-Verbindungen wurden Konzepte aus der Kombinatorischen Chemie adaptiert. Als Reaktionsgefäße wurden Reagenzgläser verwendet. Zur schnelleren Herstellung der unterschiedlich zusammengesetzten Reaktionslösungen wurden Grundlösungen geeigneter Konzentrationen der Edukte hergestellt (Metallsalz, Ligand, vier Basen), die mit Hilfe von Eppendorf-Pipetten dosiert wurden. Die einzelnen Reaktionsgefäße (Reagenzgläser) wurden in einen Reagenzglasständer gestellt und über ihre Stellung (Spalten A–F und Zeilen 1–12) identifiziert. Zwei typische Anordnungen werden in Abbildung 5.1 oben gezeigt. Zum einen (Abb. 5.1 oben links) wurden bei konstantem Liganden/Base-Verhältnis das Verhältnis zum Metallsalz innerhalb einer Zeile variiert, während in je einer der vier Zeilen eine der vier Basen Lithium-, Natrium-, Kalium- und Cäsiumhydroxid eingesetzt wurde. Eine zweite Herangehensweise war die Variation der zugegebenen Basenmenge bei konstantem Metallsalz:Ligand-Verhältnis, wie sie beispielhaft in Abbildung 5.1 oben rechts dargestellt wird. Zur Kristallisation wurde jeder Ansatz auf fünf Reagenzgläser einer Zeile (1–12) in einem neuen Reagenzglasständer aufgeteilt (Abb. 5.1 unten). Jedes der fünf Reagenzgläser (A–F) wurde mit einer definierten Menge je eines Fällungsmittels versetzt (z.B. Methanol, Ethanol, Aceton, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid), verschlossen und zur Kristallisation stehen gelassen.

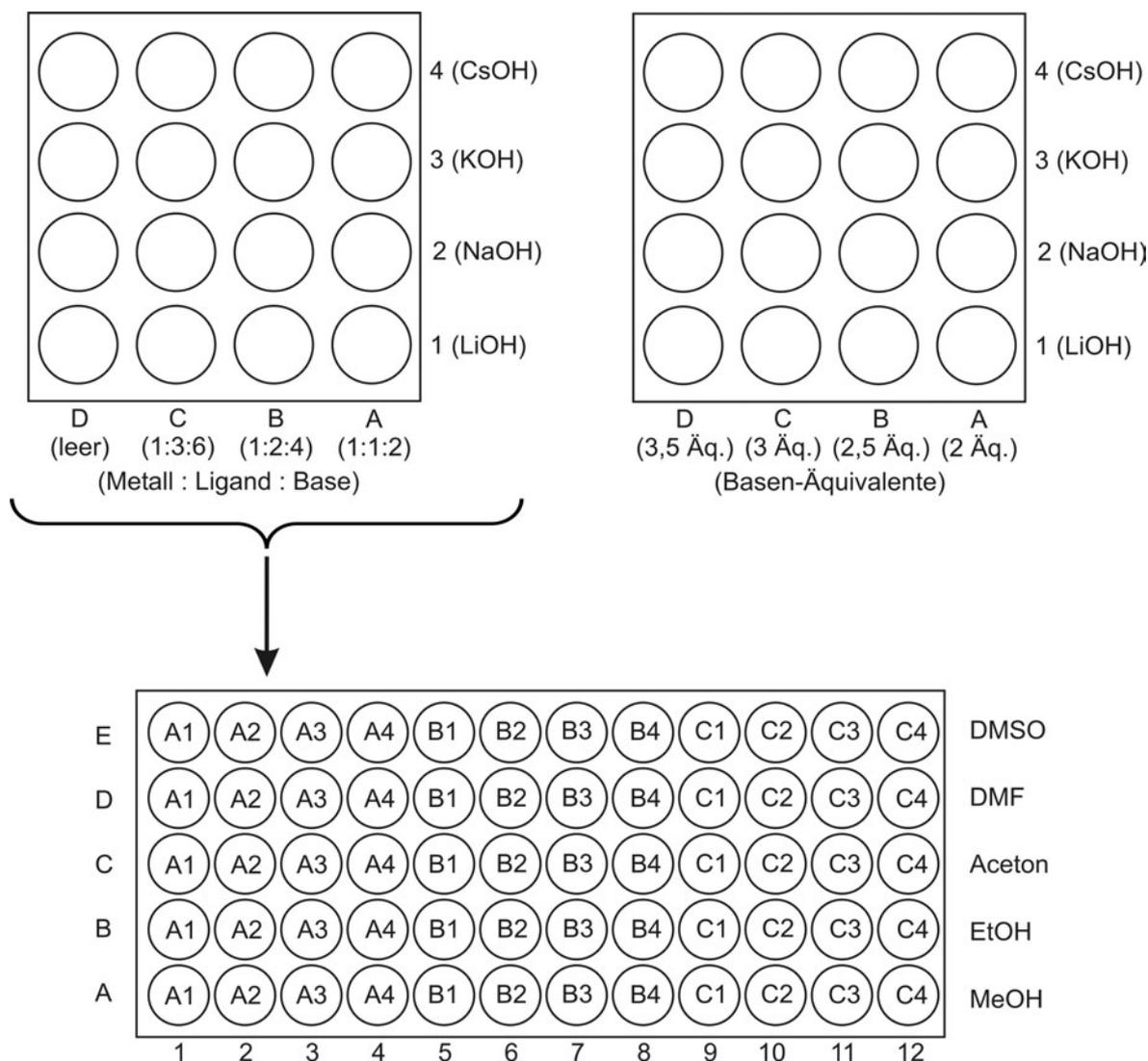


Abbildung 5.1: Beispiele für die Adaption kombinatorischer Methoden zur Darstellung von kristallinen Aldarato-aluminaten und -gallaten. Oben links: Innerhalb einer Zeile (A1–C1, A2–C2, A3–C3, A4–C4) wird bei konstantem Ligand-zu-Base-Verhältnis (1:2) das Verhältnis zum Metallsalz variiert (1:1, 1:2, 1:3). In jeder Zeile (1–4) wird eine andere Base verwendet. Unten: Jeder einzelne Ansatz (A1–C4) wird auf fünf Reagenzgläser einer Zeile aufgeteilt und mit je einem Fällungsmittel versetzt (Spalte A: Methanol, B: Ethanol, C: Aceton, D: Dimethylformamid, E: Dimethylsulfoxid). Oben rechts: Bei konstantem Metall-zu-Ligand-Verhältnis wird die Menge an zugegebener Base mit der Spalte A–D, die verwendete Base mit der Zeile variiert.

5.2 Eingesetzte Geräte

- Röntgenbeugungsexperimente: STOE-IPDS Flächendetektor, Nonius Kappa CCD mit FR591 Drehanode, beide mit Oxford-Kryostream Kühlanlage
- Kristallauswahl: Mikroskop Leica MZ6 und MZ12 mit Polarisationsseinheit
- Strukturrechnungen: PC mit AMD-K7-Prozessor (550 Mhz, 128 MB RAM)
- NMR-Spektroskopie (Lösungen): Jeol Eclipse 400, Jeol EX 400 und Jeol GSX 270
- NMR-Spektroskopie (Festkörper): Bruker DSX Avance 500 Festkörper-Fouriertransform-Spektrometer
- HPLC: Quaternäres Dosiersystem Sykam S2100 mit S7131 Reagent Organizer und S5111 Injector Valve Bracket, Detektion: S3240 UV/VIS Multichannel Detector und Refractive Index Detector RI2000 (Schambeck SFB GmbH), Säule: Sarasep H⁺ (Kationenaustauscher)
- UV/Vis-Spektroskopie: Varian Cary 500 UV/Vis-Spektralphotometer (200–900 nm) mit Probenraumerweiterung
- Massenspektrometrie: Finnigan MAT 95 Q
- IR-Spektroskopie: Nicolet 520 FT-IR Spectrometer
- pH-Meter: Mettler Toledo MP 220 mit automatischer Temperaturkompensation
- Schmelzpunktbestimmung: Büchi B-540

5.3 Ausgangssubstanzen, Lösemittel und Reagenzien

Aceton	≥ 99,8 % puriss.	Fluka
Aluminium(III)-chlorid-Hexahydrat	≥ 99 % purum p. a.	Fluka
Aluminium(III)-nitrat-Nonahydrat	≥ 99 % puriss. p. a.	Fluka
Amberlite IR-120, Saurer Ionenaustauscher	16–45 mesh	Fluka
Ammoniak	25 %ig p. a.	Merck
2 M Ammoniak-Lösung	aus 25 %ig techn.	Biesterfeld-Graën
Cäsiumhydroxid-Monohydrat	≈ 95 % pract.	Fluka
Calciumnitrat-Tetrahydrat	≥ 99 % MicroSelect	Fluka
DMSO-d6	≥ 99,8 %	Merck
Dimethylsulfoxid	≥ 99,5 %	Merck
Deuteriumoxid	≥ 99,8 %	Merck
N,N-Dimethylformamid	techn.	BASF
Ethanol	≥ 99,8 % puriss.	Fluka
Ethylendiamin	> 99,5 % puriss. p. a.	Fluka
Galactarsäure (Schleimsäure)	≈ 98 %	Fluka
Gallium(III)-nitrat-Octahydrat	LAB	Merck
Indium(III)-nitrat	99,999 %	ABCR
1 M Kalilauge	Maßlösung	Grüssing

Kaliumhydroxid	≥ 86 % purum p. a.	Fluka
Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat	reinst	Merck
Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat	≥ 98 %	Fluka
Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat	p. a.	Merck
Lithiumhydroxid-Monohydrat	≥ 99 % puriss. p. a.	Fluka
D-Mannit	DAB	Fluka
Methanol	≥ 99,9 %	Staub & Co
Natriumhydroxid	≥ 98 % purum p. a.	Fluka
1 M Natronlauge	Maßlösung	Grüssing
0,1 M Natronlauge	Maßlösung	Grüssing
Palladium(II)-chlorid	60 % Pd purum	Fluka
<i>o</i> -Phenantrolin-Monohydrat	≥ 99 %	Fluka
Rubidiumsulfat	≥ 99,0 % BioChemica	Fluka
Salpetersäure	65 %ig purum	Merck
Salzsäure	37 %ig reinst	Biesterfeld- Graën
0,1 M Salzsäure	Maßlösung	Grüssing
Silber(I)-oxid	> 99 % purum p. a.	Fluka
Tartronsäure	≥ 97 % purum	Fluka
L-Weinsäure	≥ 99,8 %	Riedel-de- Haën
<i>meso</i> -Weinsäure	≥ 98 %	Fluka
D-Xylose	≥ 99,0 % BioChemica	Fluka
Zink(II)-acetat-Dihydrat	≥ 98,0 %	Merck
Wasser	vollentsalzt	Hausanlage

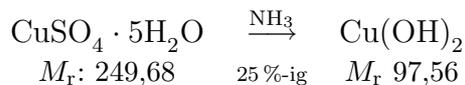
Wurde unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet, so wurde das vollentsalzte Wasser destilliert und durch 30-minütiges Durchleiten von Stickstoff entgast.

Die Lösungen der Alkalihydroxide Lithiumhydroxid, Kaliumhydroxid und Cäsiumhydroxid wurden durch Auflösen käuflichen Hydroxide in vollentsalztem Wasser gewonnen. Die Konzentrationen wurden durch dreimalige Titration mit 0,1 M Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Die Lösungen wurden unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Lösungen der Metallsalze Aluminium(III)-chlorid, Aluminium(III)-nitrat, Gallium(III)-nitrat, Indium(III)-nitrat und Kupfer(II)-nitrat wurden durch Auflösen der käuflichen Salze in vollentsalztem Wasser gewonnen. Die Konzentrationen wurden durch Analyse des Metallgehalts mittels ICP bestimmt.

5.4 Darstellung der Reagenzien

5.4.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kupfer(II)-hydroxid



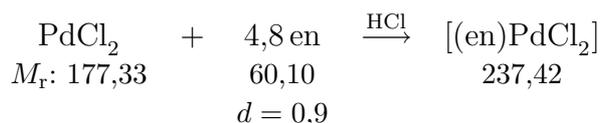
Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, Ammoniak 25 %ig, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: 24,99 g (0,100 mol) Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat werden in 500 mL Wasser gelöst. Anschließend werden unter Rühren 16,5 mL 25 %iger Ammoniak zugetropft und weitere 1250 mL Wasser zugegeben. Das ausgefallene Kupfer(II)-hydroxid wird abgesaugt und über Nacht im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8,910 g (91 %).

Charakterisierung: hellblaues Pulver.

5.4.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Dichloro-ethylendiamin-palladium(II) [(en)PdCl₂]



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

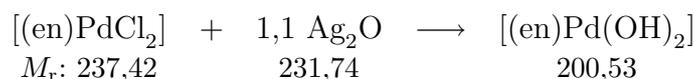
Ausgangsstoffe: Palladium(II)-chlorid, Salzsäure 37 %ig, Ethylendiamin (en), vollentsalztes Wasser.

Ausführung: 5,000 g (0,028 mol) Palladium(II)-chlorid werden in 5 mL 37 %iger Salzsäure und 25 mL Wasser suspendiert. Unter Stickstoffatmosphäre wird eine Lösung von 9,0 mL Ethylendiamin in 20 mL Wasser langsam zur rotbraunen Suspension getropft und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wird mit 18 mL 37 %iger Salzsäure versetzt und über Nacht bei 4 °C aufbewahrt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert, fünf Minuten mit 50 mL Wasser gerührt, nochmals filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6,420 g (96 %).

Charakterisierung: gelboranges Kristallpulver.

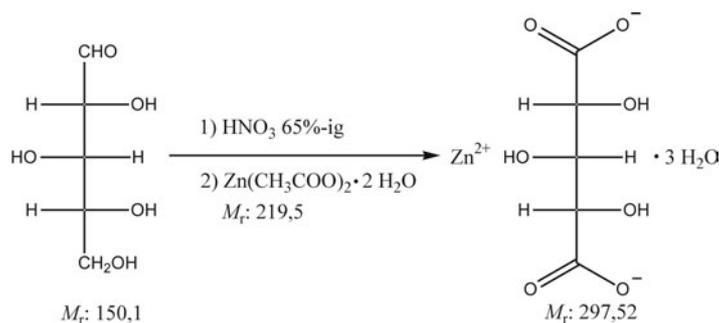
5.4.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 0,3 M Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II) [(en)Pd(OH)₂]



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

Ausführung: 3,140 g (13,22 mmol) Dichloro-ethylendiamin-palladium(II) werden unter Schutzgas und Lichtausschluss mit 3,490 g (15,06 mmol) Silber(I)-oxid in 44 mL Wasser suspendiert und 15 Minuten gerührt. Die Suspension wird unter Schutzgas filtriert. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die 0,3 M an Ethylendiamin-dihydroxopalladium(II) [(en)Pd(OH)₂] ist.

5.4.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Zinkxylyarat-Trihydrat Zn(Xyl1,5A₂1,5H₋₂) · 3 H₂O



Literatur:

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

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

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

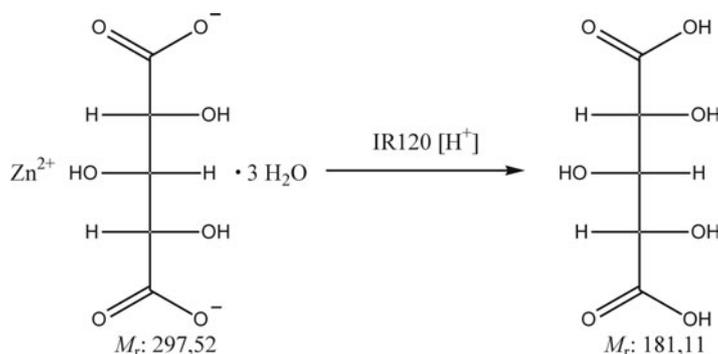
Ausgangsstoffe: D-Xylose, Salpetersäure 65 %ig, Zinkacetat-Dihydrat, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: 100,10 g (0,6667 mol) D-Xylose werden in 46 mL Wasser und 222 mL 65 %iger Salpetersäure gelöst und im Ölbad unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Nach etwa 20 Minuten tritt eine heftige Reaktion unter starker Entwicklung von braunen Dämpfen ein. Der Reaktionskolben wird sofort im Eisbad gekühlt, bis die heftige Reaktion abgeklungen ist. Die grüne Lösung wird weitere zwei Stunden bei 60 °C im Ölbad unter Rückfluß erhitzt. Am Rotationsverdampfer mit nachgeschalteter Flüssigstickstoff-falle wird bei einer Wasserbadtemperatur von 80 °C die Salpetersäure abdestilliert. Der gelbliche feste Rückstand wird in etwa 400 mL Wasser gelöst, und anschließend das Lösemittel wieder abgezogen. Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt. Der feste Rückstand wird in möglichst wenig Wasser (ca. 300 mL) gelöst und mit einer Lösung von 73,12 g (0,333 mol) Zinkacetat-Dihydrat in 300 mL Wasser versetzt. Zinkxylyarat-Trihydrat kristallisiert aus der braunen Lösung in Form harter gelblicher Kristalldrüsen, die abgesaugt und einen Tag an Luft getrocknet werden.

Ausbeute: 80,02 g (81 % bzgl. Zn).

Charakterisierung: gelbliche Kristalldrüsen.

- Elementaranalyse: 20,31 % C, 4,22 % H (ber.: 20,18 % C, 4,07 % H).
- ICP-Analyse: 21,89 % Zn (ber.: 20,18 % Zn).
- Einkristallröntgenstruktur.

5.4.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Xylarsäure Xyl1,5A₂

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

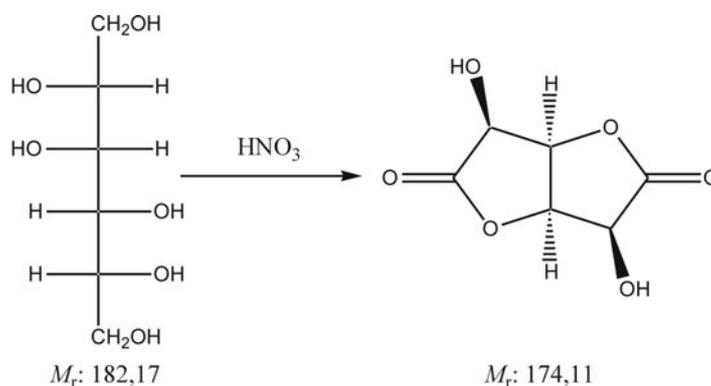
Ausführung: 47,111 g (0,1583 mol) Zinkxylarat-Trihydrat werden in einem Mörser fein verrieben und zusammen mit ca. 500 mL Amberlite IR120 in H⁺-Form in einem Liter Wasser suspendiert. Die Suspension lässt man über Nacht schütteln, saugt ab und engt die klare gelbliche Lösung im Vakuum zur Trockene ein. Der schwach gelbliche Feststoff wird mit Aceton gewaschen. Man erhält die Xylarsäure als farbloses Pulver.

Ausbeute: 19,794 g (69 %).

Charakterisierung: farbloses Pulver.

- Elementaranalyse: 33,26 % C, 4,26 % H (ber.: 33,34 % C, 4,48 % H).
- ICP-Analyse: Zn < 0,06 %.
- ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) $\delta = 70,7$ (C2,C4), 72,3 (C3), 175,3 (C1,C5).
- ¹H-NMR (400 MHz, D₂O) $\delta = 3,93$ (t, 1 H, H3), 4,16 (d, 2 H, H2/H4), 4,49 (s, 2 H, OH2/OH4), 4,50 (s, 1 H, OH3).

5.4.6 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Mannarsäure-1,4-3,6-dilacton



Literatur: R. P. Linstead, L. N. Owen, R. F. Webb, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1225–1231.

Ausgangsstoffe: D-Mannit, Salpetersäure 65 %ig, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: 120,8 g (0,662 mol) Mannit werden in 80 mL Wasser und 340 mL 65 %iger

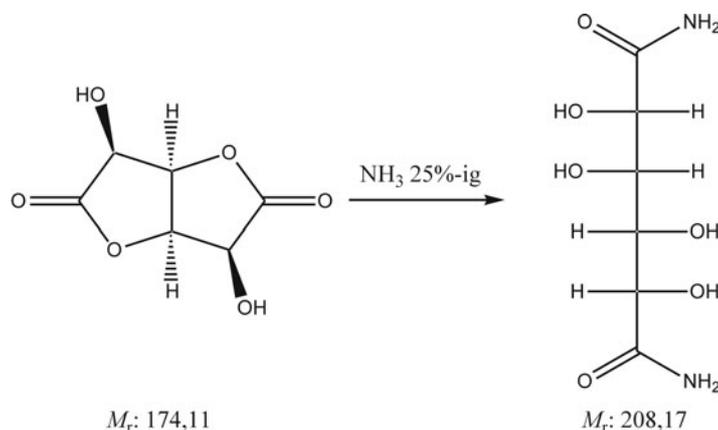
Salpetersäure gelöst. Unter Rühren wird im Ölbad auf 75 °C erhitzt. Nach etwa 15 Minuten tritt heftige Gasentwicklung ein. Der Reaktionskolben wird auf dem Eisbad gekühlt, bis die heftige Reaktion abgeklungen ist. Die grüne Lösung wird 4 Stunden im Ölbad auf 65 °C erhitzt. An einem Rotationsverdampfer mit nachgeschalteter Flüssigstickstofffalle wird im Vakuum die Salpetersäure abdestilliert, bis ein bräunlicher Sirup zurückbleibt. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst. Nach 24 Stunden bei 4 °C kristallisiert Mannarsäure-1,4-3,6-dilacton in Form feiner farbloser Nadeln, die abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Nach Einengen der Mutterlauge auf etwa die Hälfte des Volumens und weiteren 24 Stunden bei 4 °C lässt sich eine weitere Fraktion Kristalle gewinnen.

Ausbeute: 14,341 g (12 %).

Charakterisierung: farblose Nadeln.

- Elementaranalyse: 40,09 % C, 3,75 % H (ber.: 41,39 % C, 3,47 % H).
- ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) δ = 69,3 (C3,C4), 76,4 (C2,C5), 175,2 (C1,C6).
- ¹³C-NMR (100 MHz, d6-DMSO) δ = 69,6 (C3,C4), 76,3 (C2,C5), 174,7 (C1,C6).
- ¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ = 4,85 (d, 2 H, H3/H4), 5,18 (d, 2 H, H2/H5).
- ¹H-NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ = 4,77 (d, 2 H, H3/H4), 5,01 (m, 2 H, H2/H5), 6,41 (d, 2 H, OH2/OH5).
- Einkristallröntgenstruktur.

5.4.7 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Mannarsäurediamid



Literatur: H. Kiliani, *Ber.* **1887**, 20, 2710. [71]

Ausgangsstoffe: Mannarsäure-1,4-3,6-dilacton, Ammoniak 25 %ig.

Ausführung: 3,000 g (17,23 mmol) Mannarsäure-1,4-3,6-dilacton werden in etwa 50 mL 25 %igem Ammoniak gelöst. Nach einem Tag kristallisiert Mannarsäurediamid in Form farbloser Rhomben aus.

Ausbeute: 2,548 g (71 %).

Charakterisierung: farblose Rhomben.

- Elementaranalyse: 34,47 % C, 5,76 % H, 13,32 % N (ber.: 34,60 % C, 5,81 % H, 13,46 % N).
- ^{13}C -NMR (100 MHz, d6-DMSO) $\delta = 70,8$ (C3,C4), 71,9 (C2,C5), 176,7 (C1,C6).
- ^1H -NMR (400 MHz, d6-DMSO) $\delta = 3,69$ (dd, 2 H, H3/H4), 3,83 (dd, 2 H, H2/H5), 4,80 (d, 2 H, OH3/OH4), 5,34 (d, 2 H, OH2/OH5), 7,27 (s, 2 H, NH), 7,31 (s, 2 H, NH).
- Einkristallröntgenstruktur.

5.5 Darstellung der kristallinen Verbindungen

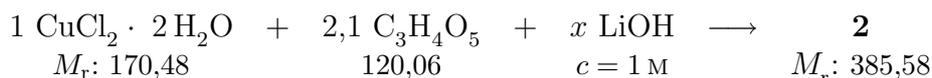
5.5.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**)



Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat, *o*-Phenantrolin-Monohydrat, Tartronsäure, Ethanol, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: 0,198 g (1,00 mmol) *o*-Phenantrolin-Monohydrat werden in 0,4 mL Ethanol gelöst und zu einer Lösung von 0,241 g (1,00 mmol) Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in 1 mL Wasser gegeben. Die dunkelblaue Lösung wird tropfenweise unter Rühren zu einer eisgekühlten Lösung von 0,241 g (2,01 mmol) Tartronsäure in 1 mL Wasser gegeben. Der blaue Niederschlag wird abzentrifugiert und in 10 mL Wasser gelöst. Durch langsames Einengen im Exsikkator über Calciumchlorid erhält man blaue Nadeln von **1**.

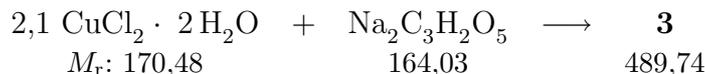
5.5.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**)



Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat, Tartronsäure, Lithiumhydroxid-Lösung 1 M, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: Zu einer Lösung von 1,200 g (10,00 mmol) Tartronsäure in 10 mL Wasser wird, bis zum Erreichen eines pH-Werts von 7 1 M Lithiumhydroxid-Lösung gegeben. Die Lösung wird auf 50–60 °C erhitzt, und tropfenweise eine Lösung von 0,800 g (4,69 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat in 5 mL Wasser zugegeben. Bei jedem Tropfen bildet sich ein Niederschlag, der sich beim Rühren und Erhitzen wieder auflöst. Nach kurzer Zeit fallen aus der klaren, dunkelblauen Lösung hellblaue Kristalle von **2** in Form von Prismen aus, die abgesaugt werden.

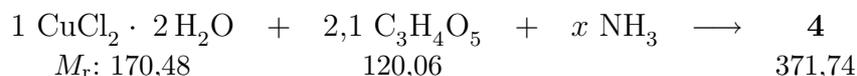
5.5.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**3**)



Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat, Natriumtartronat, Ethanol, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: In 3,8 mL Wasser werden 0,388 g (2,36 mmol) Natriumtartronat und 0,850 g (4,98 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat gelöst. Zur dunkelblauen Lösung werden 1,72 mL Ethanol gegeben. Nach etwa zwei Stunden kristallisiert **3** in Form hellblauer Nadeln aus, die abgesaugt werden.

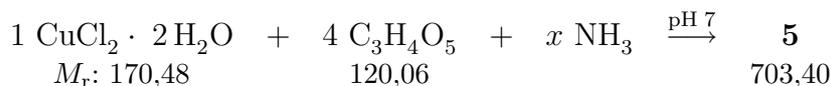
5.5.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**4**)



Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat, Tartronsäure, Ammoniak 25 %ig, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: Zu einer Lösung von 1,200 g (10,00 mmol) Tartronsäure in 10 mL Wasser wird bis zu einem pH-Wert von 7–8 25 %iger Ammoniak gegeben. Die Lösung wird auf 50–60 °C erhitzt, und tropfenweise eine Lösung von 0,800 g (4,69 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat in 5 mL Wasser zugegeben. Bei jedem Tropfen bildet sich ein Niederschlag, der sich unter Rühren und Erhitzen wieder löst. Aus der dunkelblauen Lösung kristallisiert **4** innerhalb von drei Tagen in Form hellblauer Rhomben, die abgesaugt werden.

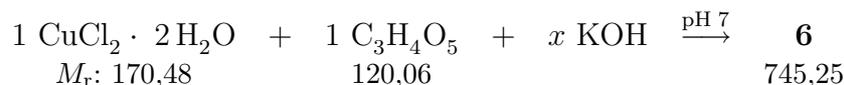
5.5.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $(\text{NH}_4)_4[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3\text{Cl}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**5**)



Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat, Tartronsäure, 2 M Ammoniak, Ethanol, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: 0,300 g (2,50 mmol) Tartronsäure und 0,106 g (0,62 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat werden in 10 mL Wasser gelöst. Nach kurzer Zeit fällt ein blauer Niederschlag aus. Die Suspension wird auf 47 °C erhitzt und bis zu einem pH-Wert von ungefähr 7 mit 2 M Ammoniak versetzt, bis eine klare blaue Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert **5** in Form blauer Prismen.

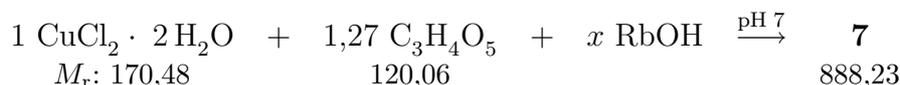
5.5.6 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3,785 \text{H}_2\text{O}$ (6)



Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat, Tartronsäure, 1 M Kaliumhydroxid-Lösung, Ethanol, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: 0,120 g (1,00 mmol) Tartronsäure und 0,170 g (1,00 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat werden in 1,5 mL Wasser gelöst. Nach kurzer Zeit fällt ein blauer Niederschlag aus. Es wird so lange unter Rühren 1 M Kaliumhydroxid-Lösung zugegeben, bis eine klare blaue Lösung entsteht (pH-Wert ca. 6,5–7). Durch Eindiffusion von Ethanol erhält man **6** in Form blauer Plättchen.

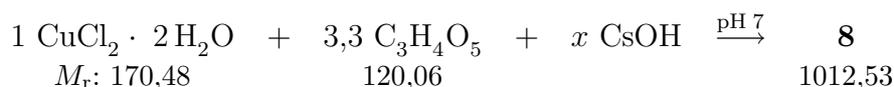
5.5.7 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Rb}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (7)



Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat, Tartronsäure, 1,76 M Rubidiumhydroxid-Lösung, Ethanol, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: 0,300 g (2,50 mmol) Tartronsäure und 0,336 g (1,97 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat werden in 10 mL Wasser gelöst. Nach Kurzem fällt ein blauer Niederschlag aus. Zur Suspension gibt man ca. 3,8 mL 1,76 M Rubidiumhydroxid-Lösung, bis bei einem pH-Wert von etwa 7 eine klare dunkelblaue Lösung erhalten wird. Durch Eindiffusion von Ethanol erhält man blaue Kristalle von **7** innerhalb von 2 Wochen.

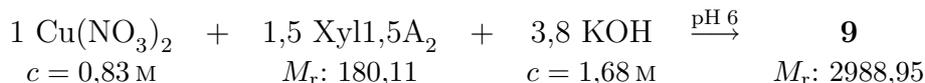
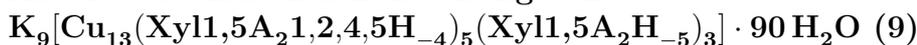
5.5.8 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Cs}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8)



Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat, Tartronsäure, 2 M Cäsiumhydroxid-Lösung, Ethanol, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: 0,120 g (1,00 mmol) Tartronsäure und 0,054 g (0,32 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat werden in 3 mL Wasser gelöst. Nach Kurzem fällt ein blauer Niederschlag aus. Zur Suspension gibt man ca. 1,3 mL 2 M Cäsiumhydroxid-Lösung, bis bei einem pH-Wert von etwa 7 eine klare dunkelblaue Lösung erhalten wird. Durch Eindiffusion von Ethanol erhält man blaue Kristalle von **8** innerhalb von wenigen Tagen.

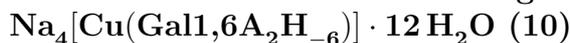
5.5.9 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von



Ausgangsstoffe: 0,84 M Kupfer(II)-nitrat-Lösung, Xylarsäure, 1 M und 1,68 M Kaliumhydroxid-Lösung, Ethanol, vollentsalztes Wasser.

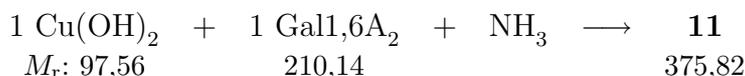
Ausführung: Zu 180,1 mg (1,000 mmol) Xylarsäure werden unter Rühren 1785 μL (1,785 mmol) einer 1 M Kaliumhydroxid-Lösung gegeben und auf 50 °C erhitzt. Es werden 797 μL (0,667 mmol) einer 0,84 M Kupfer(II)-nitrat-Lösung zugegeben. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird der pH-Wert der blauen Lösung mit 0,45 mL (0,75 mmol) der 1,68 M Kaliumhydroxid-Lösung auf 6 eingestellt. Nach Zugabe von Ethanol kristallisiert **9** innerhalb weniger Tage in Form blauer Prismen.

5.5.10 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von



Ausgangsstoffe: 0,83 M Kupfer(II)-nitrat-Lösung, Galactarsäure, 2 M Natriumhydroxid-Lösung, Ethanol.

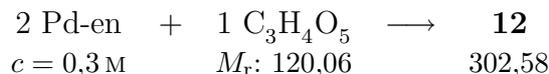
Ausführung: 210,1 mg (1,000 mmol) Galactarsäure werden in 20 mL (40 mmol) 2 M Natriumhydroxid-Lösung gelöst. 1190 μL (0,988 mmol) einer 0,83 M Kupfer(II)-nitrat-Lösung werden zugegeben, und die dunkelblaue Lösung auf 50 °C erhitzt. Zu 10 mL der Reaktionslösung werden 0,5 mL Ethanol gegeben. Nach zwei Wochen erhält man kleine hellblaue Kristalle von **10**.

5.5.11 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tetrammindiaquakupfer(II)-galactarat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Gal}1,6\text{A}_21,6\text{H}_{-2})$ (11)

Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-hydroxid, Galactarsäure, Ammoniak 25 %ig, Ethanol.

Ausführung: 210,1 mg (1,000 mmol) Galactarsäure werden in 20 mL 25 %igem Ammoniak suspendiert. Nach Zugabe von 65,0 mg (0,666 mmol) Kupfer(II)-hydroxid wird die blaue Suspension für 15 Minuten gerührt. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert und verworfen. Aus der mit 1 ml Ethanol versetzten Lösung kristallisiert **11** in Form blauer Stäbchen, die an Luft verwittern.

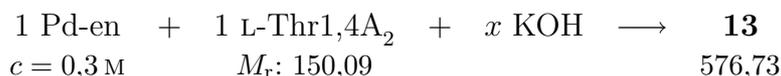
5.5.12 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Ethylendiamin-tartron-1,3-atopalladium(II)-Monohydrat $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)(\text{en})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**)



Ausgangsstoffe: 0,3 M Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II)-Lösung, Tartronsäure, Calciumnitrat-Tetrahydrat, Aceton.

Ausführung: 54,0 mg (0,450 mmol) Tartronsäure werden zu 3 mL (0,9 mmol) einer eisgekühlten 0,3 M Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II)-Lösung gegeben. Unter Rühren werden 53,0 mg (0,224 mmol) Calciumnitrat-Tetrahydrat langsam zugegeben. Die Suspension wird über Nacht bei 4 °C aufbewahrt und filtriert. Durch langsames Eindiffundieren von Aceton in die Lösung bei 4 °C erhält man nach mehreren Tagen gelbe Kristalle von **12**.

5.5.13 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\text{L-Thr1,4A}_2\text{H}_{-4})] \cdot 5,42(3) \text{ H}_2\text{O}$ (**13**)



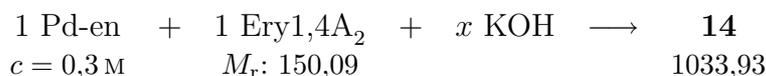
Ausgangsstoffe: 0,3 M Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II)-Lösung, L-Weinsäure, Kaliumhydroxid-Lösung, Aceton.

Ausführung: 0,135 g (0,90 mmol) L-Weinsäure werden zu 3 mL (0,9 mmol) einer eisgekühlten 0,3 M Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II)-Lösung gegeben. Unter Rühren wird so lange Kaliumhydroxid-Lösung zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Durch Eindiffusion von Aceton bei 4 °C erhält man **13** in Form gelber Kristallplättchen.

Charakterisierung:

- $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, H_2O) $\delta = 192,6$ (C1,C4), 82,2 (C2,C3).

5.5.14 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{Pd}(\text{en})_2][(\text{en})\text{Pd}(\text{Ery1,4A}_2\text{1,2,4H}_{-3})]_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (**14**)



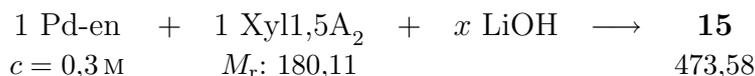
Ausgangsstoffe: 0,3 M Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II)-Lösung, *meso*-Weinsäure, Kaliumhydroxid-Lösung, Aceton.

Ausführung: Unter Rühren wird langsam Kaliumhydroxid-Lösung zu einer eisgekühlten Suspension von 0,135 g (0,90 mmol) *meso*-Weinsäure in 3 mL (0,9 mmol) einer 0,3 M Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II)-Lösung gegeben, bis eine klare gelbe Lösung entsteht. Durch Eindiffusion eines Wasser-Aceton-Gemischs über einige Monate bei 4 °C erhält man **14** in Form hellgelber Prismen.

Charakterisierung:

- $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, H_2O) $\delta = 188,2$ (C1), 176,3 (C4), 80,9 (C2), 75,7 (C3).

5.5.15 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Li}_2[(\text{en})\text{Pd}(\text{Xyl1,5A}_2\text{1,2,3,5H}_{-4})] \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$ (**15**)



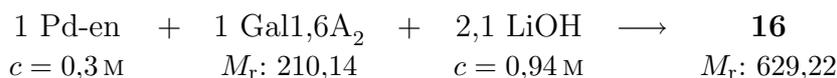
Ausgangsstoffe: 0,3 M Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II)-Lösung, Xylarsäure, 1,2 M Lithiumhydroxid-Lösung, Aceton, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: Unter Rühren wird langsam 1,2 M Lithiumhydroxid-Lösung zu einer eisgekühlten Suspension von 0,081 g (0,45 mmol) Xylarsäure in 1,5 mL (0,45 mmol) einer 0,3 M Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II)-Lösung gegeben, bis eine klare gelbe Lösung entsteht. 1 mL Wasser wird zugegeben. Durch Eindiffusion von Aceton bei 4 °C erhält man **15** in Form hellgelber Prismen innerhalb weniger Tage.

Charakterisierung:

- ^{13}C -NMR (100 MHz, H_2O) $\delta = 182,4$ (C1 oder C5), 180,7 (C1 oder C5), 85,7 (C2 oder C3), 84,7 (C2 oder C3), 74,4 (C4).

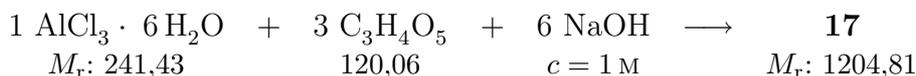
5.5.16 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_{-4})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**16**)



Ausgangsstoffe: 0,3 M Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II)-Lösung, Galactarsäure, 0,94 M Lithiumhydroxid-Lösung, Aceton, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: Unter Rühren werden 2 mL (1,9 mmol) einer 0,94 M Lithiumhydroxid-Lösung zu einer eisgekühlten Suspension von 0,189 g (0,90 mmol) Galactarsäure in 3 mL (0,9 mmol) einer 0,3 M Ethylendiamin-dihydroxo-palladium(II)-Lösung getropft. Der Niederschlag wird abfiltriert. Durch Eindiffusion von Aceton bei 4 °C entsteht über Nacht eine gelbe polykristalline Masse, die aus Wasser durch Eindiffusion von Aceton bei 4 °C umkristallisiert wird. Man erhält innerhalb weniger Tage **16** in Form gelber Prismen.

5.5.17 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6 \text{H}_2\text{O}$ (**17**)



Ausgangsstoffe: Aluminium(III)-chlorid-Hexahydrat, Tartronsäure, 1 M Natriumhydroxid-Lösung, Dimethylformamid, vollentsalztes Wasser.

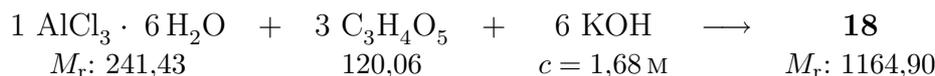
Ausführung: 0,241 g (1,00 mmol) Aluminium(III)-chlorid-Hexahydrat und 0,360 g (3,00 mmol) Tartronsäure werden in 6 mL (6 mmol) 1 M Natriumhydroxid-Lösung gelöst. Es werden 24 mL Wasser zugegeben und für 30 Minuten gerührt. Nach der Zugabe von 10 mL Dimethylformamid kristallisiert **17** über Nacht in Form farbloser Plättchen.

Ausbeute: 0,262 g (65 %).

Charakterisierung: farblose Plättchen

- Elementaranalyse: 17,90 % C, 3,32, % H (ber.: 17,95 % C, 3,36 % H).
- ICP-Analyse: 6,66 % Al, 11,40 % Na (ber.: 6,71 % Al, 11,43 % Na).
- ^{27}Al -NMR (70,4 MHz, H_2O) $\delta = 16,8$ ($\Delta\nu_{1/2} \approx 700$ Hz).

5.5.18 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**18**)



Ausgangsstoffe: Aluminium(III)-chlorid-Hexahydrat, Tartronsäure, 1,68 M Kaliumhydroxid-Lösung, Dimethylformamid, vollentsalztes Wasser.

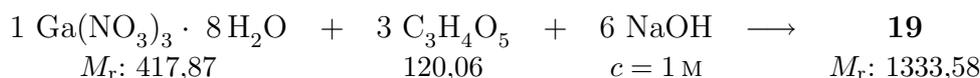
Ausführung: 0,241 g (1,00 mmol) Aluminium(III)-chlorid-Hexahydrat und 0,360 g (3,00 mmol) Tartronsäure werden in 3,6 mL (6 mmol) 1,68 M Kaliumhydroxid-Lösung gelöst. Es werden 26 mL Wasser zugegeben und gerührt. Nach der Zugabe von 15 mL Dimethylformamid kristallisiert **18** über Nacht in Form farbloser Plättchen.

Ausbeute: 0,106 g (28 %).

Charakterisierung: farblose Plättchen

- Elementaranalyse: 18,61 % C, 2,17, % H (ber.: 18,56 % C, 2,16 % H).
- ICP-Analyse: 7,04 % Al, 19,59 % K (ber.: 6,95 % Al, 20,14 % K).
- ^{27}Al -NMR (70,4 MHz, H_2O) $\delta = 16,2$ ($\Delta\nu_{1/2} \approx 750$ Hz).

5.5.19 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}_6[\text{Ga}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6 \text{H}_2\text{O}$ (**19**)



Ausgangsstoffe: Gallium(III)-nitrat-Octahydrat, Tartronsäure, 1 M Natriumhydroxid-Lösung, Dimethylformamid, vollentsalztes Wasser.

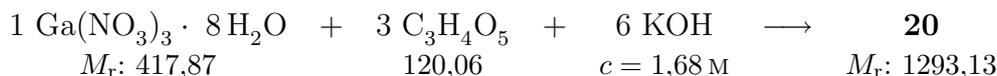
Ausführung: 0,378 g (3,15 mmol) Tartronsäure und 0,418 g (1,00 mmol) Gallium(III)-nitrat-Octahydrat werden in 24 mL Wasser gelöst. 6 mL (6 mmol) 1 M Natriumhydroxid-Lösung werden zugegeben und zehn Minuten gerührt. Nach der Zugabe von 10 mL Dimethylformamid kristallisiert **19** über Nacht in Form farbloser Plättchen.

Ausbeute: 359,6 mg (81 %).

Charakterisierung: farblose Plättchen

- Elementaranalyse: 16,13 % C, 2,99, % H (ber.: 16,21 % C, 3,04 % H).
- ICP-Analyse: 15,19 % Ga, 10,25 % Na (ber.: 15,68 % Ga, 10,34 % Na).

5.5.20 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}_6[\text{Ga}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**20**)



Ausgangsstoffe: Gallium(III)-nitrat-Octahydrat, Tartronsäure, 1,68 M Kaliumhydroxid-Lösung, Dimethylformamid, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: 0,360 g (3,00 mmol) Tartronsäure und 0,418 g (1,00 mmol) Gallium(III)-nitrat-Octahydrat werden in 10 mL Wasser gelöst. Es werden 3,6 mL (6 mmol) einer 1,68 M Kaliumhydroxid-Lösung zugegeben. Nach der Zugabe von 16 mL Wasser und 12 mL Dimethylformamid kristallisiert **20** über Nacht in Form farbloser Quader.

Ausbeute: 328,9 mg (76 %).

Charakterisierung: farblose Quader

- Elementaranalyse: 16,74 % C, 1,97, % H (ber.: 16,72 % C, 1,95 % H).
- ICP-Analyse: 16,16 % Ga, 16,72 % K (ber.: 16,16 % Ga, 18,14 % K).

5.5.21 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}_6[\text{In}_4(\text{C}_3\text{HO}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**21**)



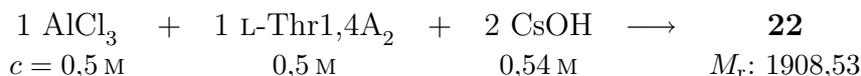
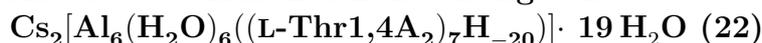
Ausgangsstoffe: Indium(III)-nitrat, Tartronsäure, 1 M Natriumhydroxid-Lösung, Dimethylformamid, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: 302,2 mg (1,00 mmol) Indium(III)-nitrat und 361,7 mg (3,00 mmol) Tartronsäure werden in 24 mL Wasser gelöst. Nach Kurzem fällt ein farbloser Niederschlag aus, der sich einige Minuten nach der Zugabe von 6 mL (6 mmol) 1 M Natriumhydroxid-Lösung wieder löst. Nach Zugabe von 6 mL Dimethylformamid kristallisiert **21** in Form farbloser Stäbchen.

Ausbeute: 280,8 g (38 %).

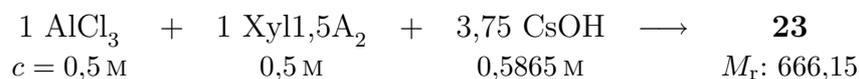
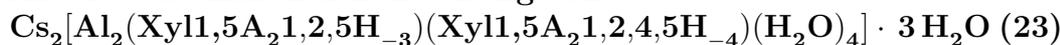
Charakterisierung: farblose Stäbchen

- Elementaranalyse: 14,24 % C, 2,02, % H (ber.: 14,61 % C, 1,77 % H).
- ICP-Analyse: 30,26 % In, 9,11 % Na (ber.: 31,04 % In, 9,32 % Na).

5.5.22 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von

Ausgangsstoffe: 0,5 M Aluminium(III)-chlorid-Lösung, 0,5 M L-Weinsäure-Lösung, 0,54 M Cäsiumhydroxid-Lösung, Dimethylsulfoxid, vollentsalztes Wasser.

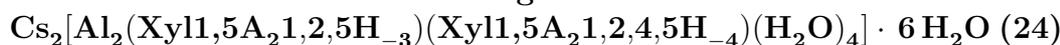
Ausführung: 1 mL (0,5 mmol) einer 0,5 M Aluminium(III)-chlorid-Lösung, 2 mL (1,0 mmol) einer 0,5 M L-Weinsäure-Lösung, 3705 μL (2,001 mmol) einer 0,54 M Cäsiumhydroxid-Lösung und 3295 μL Wasser werden gemischt. Nach Zugabe von 500 μL Dimethylsulfoxid zu 1900 μL der Reaktionslösung erhält man nach einigen Monaten **22** in Form farbloser Prismen.

5.5.23 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von

Ausgangsstoffe: 0,5 M Aluminium(III)-chlorid-Lösung, 0,5 M Xylarsäure-Lösung, 0,5865 M Cäsiumhydroxid-Lösung.

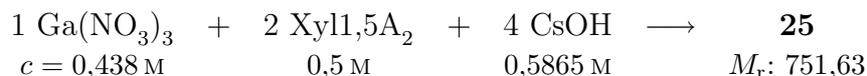
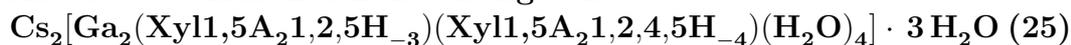
Ausführung: 1 mL (0,5 mmol) einer 0,5 M Aluminium(III)-chlorid-Lösung, 1 mL (0,5 mmol) einer 0,5 M Xylarsäure-Lösung und 3195 μL (1,874 mmol) einer 0,5865 M Cäsiumhydroxid-Lösung werden gemischt. Nach einigen Tagen kristallisiert **23** in Form farbloser Prismen. **Charakterisierung:**

- Elementaranalyse: 18,16 % C, 3,60 % H (ber.: 18,03 % C, 3,48 % H).
- ICP-Analyse: 7,88 % Al, 19,49 % Cs (ber.: 8,10 % Al, 19,95 % Cs).
- ^{27}Al -NMR (70,4 MHz, H_2O) $\delta = 22,5$ ($\Delta\nu_{1/2} \approx 2400$ Hz).

5.5.24 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von

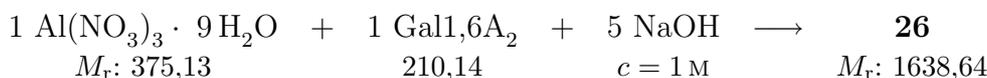
Ausgangsstoffe: 0,5 M Aluminium(III)-chlorid-Lösung, 0,5 M Xylarsäure-Lösung, 0,5865 M Cäsiumhydroxid-Lösung, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: 2000 μL (1,000 mmol) einer 0,5 M Aluminium(III)-chlorid-Lösung, 3410 μL (2,000 mmol) einer 0,5865 M Cäsiumhydroxid-Lösung, 2000 μL (1,000 mmol) einer 0,5 M Xylarsäure-Lösung und 2590 μL Wasser werden gemischt. Über Nacht kristallisiert **24** in Form farbloser Prismen.

5.5.25 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von

Ausgangsstoffe: 0,438 M Gallium(III)-nitrat-Lösung, 0,5 M Xylarsäure-Lösung, 0,5865 M Cäsiumhydroxid-Lösung, Aceton, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: 1141 μL (0,500 mmol) einer 0,438 M Gallium(III)-nitrat-Lösung, 3410 μL (2,000 mmol) einer 0,5865 M Cäsiumhydroxid-Lösung, 2000 μL (1,000 mmol) einer 0,5 M Xylarsäure-Lösung und 3450 μL Wasser werden gemischt. Nach Zugabe von 250 μL Aceton kristallisiert nach zwei Monaten **25** in Form farbloser Prismen.

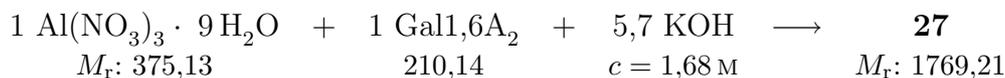
5.5.26 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von

Ausgangsstoffe: Aluminium(III)-nitrat-Nonahydrat, Galactarsäure, 1 M Natriumhydroxid-Lösung, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: Eine Lösung von 1,875 g (5,000 mmol) Aluminium(III)-nitrat-Nonahydrat in 10 mL Wasser wird zu einer Lösung von 1,050 g (5,000 mmol) Galactarsäure in 10 mL (10 mmol) 1 M Natriumhydroxid-Lösung gegeben. 15 mL (15 mmol) 1 M Natriumhydroxid-Lösung werden unter Rühren zugegeben. Durch langsames Eindunsten erhält man **26** als farblosen kristallinen Feststoff.

Charakterisierung: farblose Prismen

- Elementaranalyse: 17,82 % C, 4,18, % H (ber.: 17,59 % C, 4,55 % H).
- ICP-Analyse: 8,16 % Al, 7,98 % Na (ber.: 9,88 % Al, 8,42 % Na).
- ^{27}Al -NMR (70,4 MHz, H_2O) $\delta \approx 20$ ($\Delta\nu_{1/2} \approx 1900$ Hz).

5.5.27 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von

Ausgangsstoffe: Aluminium(III)-nitrat-Nonahydrat, Galactarsäure, 1,68 M Kaliumhydroxid-Lösung, Dimethylformamid, vollentsalztes Wasser.

Ausführung: 3,4 mL (5,7 mmol) einer 1,68 M Kaliumhydroxid-Lösung werden zu einer Suspension von 0,375 g (1,00 mmol) Aluminium(III)-nitrat-Nonahydrat und 0,210 g (1,00 mmol) Galactarsäure in 22 mL Wasser gegeben, wodurch eine klare Lösung erhalten wird. Nach 15 Minuten werden 5 mL Dimethylformamid zugegeben. 10 mL Wasser werden zum Lösen des nach 30 Minuten entstandenen voluminösen Niederschlags zugegeben. Nach einigen Monaten erhält man **27** in Form großer farbloser Quader.

Ausbeute: 222,9 mg (76 %).

Charakterisierung: farblose Quader

- Elementaranalyse: 16,60 % C, 4,26, % H (ber.: 16,27 % C, 4,44 % H).
- ICP-Analyse: 9,40 % Al, 14,31 % K (ber.: 9,14 % Al, 13,24 % K).
- ^{27}Al -NMR (104,2 MHz, H_2O) $\delta \approx 20$ ($\Delta\nu_{1/2} \approx 1900$ Hz).

5.6 HPLC-Untersuchungen

Die Substanztrennungen wurden an einer HPLC-Anlage der Firma SYKAM mit quarternärem Dosiersystem und UV/VIS- sowie RI-Detektion durchgeführt (vgl. Kapitel 5.2, Seite 126). Die Trennung erfolgte bei 60 °C auf einer Sarasep- H^+ -Kationenaustauschersäule mit 13-millimolarer Trifluoressigsäure (TFA). Der Durchfluss betrug $0,4 \text{ mL min}^{-1}$. UV-Detektion erfolgte bei einer Wellenlänge von 205 nm. Der RI-Detektor wurde bei 35 °C betrieben. Die im Vergleich zur Retentionszeit am UV-Detektor verzögerte Retentionszeit am RI-Detektor kommt durch die unterschiedlichen Wegstrecken zu den Detektoren zu Stande.

5.7 NMR-Untersuchungen

5.7.1 NMR-Untersuchungen in Lösung

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren wurden in 5-mm-Glasröhrchen (4 cm Füllhöhe) aufgenommen. Als Lösemittel dienten DMSO- d_6 , Deuteriumoxid und Wasser. Der Nullpunkt der δ -Skala wurde durch Tetramethylsilan als externer Standard festgelegt. Für die ^{27}Al -NMR-Lösungsspektren wurden jeweils 0,6 mL der klaren wässrigen Reaktionslösungen in 5-mm-Glasröhrchen gefüllt. Der Nullpunkt der δ -Skala wurde durch Aluminium(III)-chlorid in D_2O als externer Standard festgelegt.

5.7.2 Festkörper-NMR-Untersuchungen

^{27}Al -MAS-NMR-Spektren wurden an einem Festkörper-Fouriertransform-Spektrometer (DSX Avance, Bruker) aufgenommen, das mit einer Basisfrequenz $\nu_0 = 130,342$ MHz für ^{27}Al arbeitet ($\nu_0(^1\text{H}) = 500$ MHz). Für die Messungen wurde ein Doppelresonanz-MAS-Probenkopf (Bruker) mit 4-mm- ZrO_2 -Rotoren verwendet. Die Datensammlung erfolgte mit einer aus drei direkt aufeinanderfolgenden Impulsen bestehenden Sequenz, die es erlaubt, einen vom Probenkopf stammenden breiten Untergrund zu eliminieren [96]. Die Impulslänge von $0,7 \mu\text{s}$ entspricht einem $\pi/8$ -Impuls bestimmt an einer wässrigen Lösung von Aluminium(III)-chlorid. Diese Lösung diente weiterhin als Referenz für die chemische Verschiebung der Aluminiumresonanzen. Die Wartezeit zwischen den einzelnen Akkumulationen betrug 2 s. Während der Akquisitionszeit (10 ms) wurde die heteronukleare dipolare Wechselwirkung zwischen ^{27}Al und ^1H mit einer TPPM-Sequenz [101] unterdrückt. ^1H -Impulslänge und Phasenvariation ergaben sich dabei zu $6 \mu\text{s}$ bzw. 15° . Für die Interpretation der Spektren wurde ausschließlich der Zentralübergang herangezogen, der nur durch eine quadrupolare Wechselwirkung zweiter Ordnung verbreitert ist. Die durch quadrupolare Wechselwirkung erster Ordnung sehr stark verbreiterten Satelliten konnten nicht detektiert werden, und wurden daher bei

der Auswertung nicht berücksichtigt. Die Simulation erfolgte unter Verwendung des Programmpakets SIMPSON [95] unter Einbeziehung der isotropen chemischen Verschiebung sowie einer anisotropen quadrupolaren Wechselwirkung zweiter Ordnung für jede berücksichtigte Al-Position. Aufgrund der starken Überlappung der einzelnen Resonanzen wurden die Anisotropie der chemischen Verschiebung sowie Linienformänderungen bedingt durch die relative Orientierung der Tensoren der chemischen Verschiebung und der quadrupolaren Wechselwirkung vernachlässigt.

5.8 Kristallstrukturbestimmungen

Die polarisationsoptisch geprüften Kristalle wurden an einem Einkristalldiffraktometer mit Flächendetektion (Stoe IPDS bzw. Nonius Kappa-CCD, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator) röntgenographisch vermessen. Die Temperaturregelung auf 200 K erfolgte mit gekühltem Stickstoff (Oxford-Cryosystems).

Teilweise erfolgte die Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-97 [102], SIR 97 [104]). Die Strukturen wurden mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97 [103]) mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert. Die Berechnung der Abstände und Winkel erfolgte mit dem Programm PLATON [105], für die Abbildungen wurden die Programme SCHAKAL-99 [106], DIAMOND [107] und ORTEP [108] verwendet. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind in den entsprechenden Tabellen im Anhang nachzulesen. Die dort angegebenen Gütewerte sind wie folgt definiert:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (1)$$

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

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad (3)$$

$$S = \sqrt{\sum \frac{w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}} \quad (4)$$

Die Wichtungsfaktoren w und P sind wie folgt definiert:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP} \quad (5)$$

$$P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3} \quad (6)$$

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_{eq} ist definiert durch:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right) \quad (7)$$

6 Anhang

6.1 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 6.1: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Zinkxylylat-Trihydrat und D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton

	Zinkxylylat-Trihydrat	D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton
Summenformel	C ₅ H ₁₂ O ₁₀ Zn	C ₆ H ₆ O ₆
M_r /g mol ⁻¹	297,53	174,108
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1$
$a/\text{Å}$	7,95600(10)	7,31800(29)
$b/\text{Å}$	9,6489(2)	8,90210(40)
$c/\text{Å}$	13,3437(3)	11,08710(59)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	106,2760(30)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	1024,35(3)	693,329(57)
Z	4	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,92931(6)	1,66800(14)
μ/mm^{-1}	2,441	0,154
Kristallgröße/mm	0,30 × 0,18 × 0,11	0,26 × 0,12 × 0,02
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4,125	4,125
θ -Bereich/ $^\circ$	2,60–27,49	2,98–19,90
Reflexe für Metrik	6400	21693
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Transmissionsfaktoren	0,5590–0,7725	–
Reflexe gemessen	11733	6574
unabh. Reflexe	2298	1230
R_{int}	0,0390	0,0599
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0308	0,0397
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2217	1157
x, y (Wichtung)	0,0207; 0,3988	0,0366; 0,1754
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	0,070(10)	0,8(15)
Parameter	193	265
<i>restraints</i>	12	1
$R(F_{\text{obs}})$	0,0221	0,0268
$R_w(F^2)$	0,0502	0,0663
S	1,053	1,069
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0,322	0,118
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0,465	–0,125

[a] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome sind frei verfeinert. Die Abstände für an Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome zum Träger-Atom wurden auf 83(2) pm und zwischen zwei Wasserstoff-Atomen am selben Sauerstoff-Atom auf 131(2) pm fixiert.

[b] Lage und Temperaturfaktoren der Wasserstoff-Atome sind frei verfeinert.

Tabelle 6.2: Angaben zu den Strukturbestimmungen von D-Mannarsäurediamid und $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**)

	D-Mannarsäurediamid	1
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{CuN}_2\text{O}_7$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	208,169	397,827
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	7,98250(10)	7,22650(10)
$b/\text{\AA}$	5,87540(10)	9,9041(2)
$c/\text{\AA}$	9,1195(2)	10,9116(2)
$\alpha/^\circ$	90	83,7727(6)
$\beta/^\circ$	91,6807(7)	79,4145(6)
$\gamma/^\circ$	90	90,8948(8)
$V/\text{\AA}^3$	427,524(13)	762,64(2)
Z	2	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,61712(5)	1,73245(5)
μ/mm^{-1}	0,145	1,476
Kristallgröße/mm	$0,37 \times 0,28 \times 0,24$	$0,36 \times 0,15 \times 0,14$
Temperatur/K	298(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4,125	4,125
θ -Bereich/ $^\circ$	2,23–27,49	2,87–19,80
Reflexe für Metrik	11596	4661
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,9448–0,9751	0,6130–0,8348
Reflexe gemessen	10335	6818
unabh. Reflexe	1953	1377
R_{int}	0,0457	0,0342
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0296	0,0245
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1780	1342
x, y (Wichtung)	0,0701; 0,0256	0,0262; 0,8332
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0,8(12)	–
Parameter	175	246
<i>restraints</i>	1	7
$R(F_{\text{obs}})$	0,0355	0,0205
$R_w(F^2)$	0,1107	0,0627
S	1,151	1,210
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0,195	0,226
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0,253	–0,312

[a] Lage und Temperaturfaktoren aller Wasserstoff-Atome sind frei verfeinert.

[b] Die Lagen und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Träger-Atom gekoppelt ist. Die Abstände für an Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome zum Träger-Atom wurden auf 83(2) pm und zwischen zwei Wasserstoff-Atomen am selben Sauerstoff-Atom auf 131(2) pm fixiert.

Tabelle 6.3: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**2**) und $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**3**)

	2	3
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cu}_1\text{Li}_2\text{O}_{14}$	$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{CuNa}_2\text{O}_{18}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	385,580	489,738
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	6,0174(2)	8,0293(2)
$b/\text{\AA}$	6,8160(2)	7,13790(10)
$c/\text{\AA}$	8,2940(3)	15,6292(4)
$\alpha/^\circ$	92,4145(16)	90
$\beta/^\circ$	110,1424(15)	103,0293(8)
$\gamma/^\circ$	106,6229(14)	90
$V/\text{\AA}^3$	302,260(17)	872,68(3)
Z	1	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2,11830(12)	1,86378(6)
μ/mm^{-1}	1,891	1,393
Kristallgröße/mm	$0,18 \times 0,12 \times 0,07$	$0,30 \times 0,07 \times 0,03$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4,125	4,125
θ -Bereich/ $^\circ$	2,65–27,44	2,60–27,47
Reflexe für Metrik	4341	9884
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,7056–0,8811	0,7880–0,9540
Reflexe gemessen	3436	10005
unabh. Reflexe	1346	1998
R_{int}	0,0582	0,0551
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0608	0,0510
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1195	1508
x, y (Wichtung)	0,0253; 0,1285	0,0466; 0
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	130	164
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0323	0,0336
$R_w(F^2)$	0,0758	0,0879
S	1,062	1,035
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	0,454	0,376
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	–0,499	–0,548

[a] Lage und Temperaturfaktoren aller Wasserstoff-Atome sind frei verfeinert.

[b] Lage und Temperaturfaktoren aller Wasserstoff-Atome sind frei verfeinert.

Tabelle 6.4: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**4**) und $(\text{NH}_4)_4[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**)

	4	5
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{CuN}_2\text{O}_{12}$	$\text{C}_9\text{H}_{25}\text{ClCu}_3\text{N}_4\text{O}_{18}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	371,744	703,402
Kristallsystem	triklin	rhomboedrisch
Raumgruppe	$P1$	$R\bar{3}$
$a/\text{\AA}$	6,9097(7)	13,3803(2)
$b/\text{\AA}$	11,5135(11)	13,3803
$c/\text{\AA}$	16,7720(15)	22,1229(2)
$\alpha/^\circ$	91,349(11)	90
$\beta/^\circ$	92,876(12)	90
$\gamma/^\circ$	100,694(12)	120
$V/\text{\AA}^3$	1308,7(2)	3430,03(8)
Z	4	6
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,8868(3)	2,04321(5)
μ/mm^{-1}	1,739	2,974
Kristallgröße/mm	$0,39 \times 0,38 \times 0,30$	$0,16 \times 0,14 \times 0,06$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2,75	4,125
θ -Bereich/ $^\circ$	1,80–25,90	1,98–19,74
Reflexe für Metrik	5000	10304
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,5106–0,6366	0,6460–0,8082
Reflexe gemessen	9245	10303
unabh. Reflexe	8001	691
R_{int}	0,0719	0,0476
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0257	0,0152
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	7436	671
x, y (Wichtung)	0,0875; 0	0,0860; 2,0920
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	0,0032(5)
Flack-Parameter	–	–
Parameter	927	133
<i>restraints</i>	115	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0395	0,0339
$R_w(F^2)$	0,1081	0,1281
S	1,032	1,486
<i>shift/error</i> _{max}	0,002	0,001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0,443	0,817
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0,671	–1,213

[a] Die Struktur wurde als Inversions-Zwilling verfeinert (BASF 0,76(1)). Die Wasserstoff-Atome wurden mit gemeinsamen U_{iso} (0,03151) verfeinert. Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Träger-Atom gekoppelt ist. Die Abstände für an Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome zum Träger-Atom wurden auf 83(1) pm und zwischen zwei Wasserstoff-Atomen am selben Sauerstoff-Atom auf 131(2) pm fixiert. Die Abstände für an Stickstoff gebundene Wasserstoff-Atome zum Träger-Atom wurden auf 88(1) pm und zwischen allen benachbarten Wasserstoff-Atomen am selben Stickstoff-Atom auf einen gemeinsamen Abstand (143,813 pm) fixiert.

[b] Die Wasserstoff-Atome wurden mit einem gemeinsamen U_{iso} (0,02884) verfeinert.

Tabelle 6.5: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{K}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3,785 \text{ H}_2\text{O}$ (**6**) und $\text{Rb}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**7**)

	6	7
Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{12,57}\text{Cu}_3\text{K}_3\text{O}_{19,785}$	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cu}_3\text{O}_{20}\text{Rb}_3$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	745,247	888,229
Kristallsystem	orthorombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pna2_1$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	25,0162(3)	9,75760(10)
$b/\text{\AA}$	22,4955(2)	8,51560(10)
$c/\text{\AA}$	7,31500(10)	25,72370(20)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	94,4840(5)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	4116,53(8)	2130,887(37)
Z	8	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2,40474(5)	2,76872(5)
μ/mm^{-1}	3,779	9,874
Kristallgröße/mm	$0,16 \times 0,06 \times 0,02$	$0,35 \times 0,12 \times 0,08$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4,125	4,125
θ -Bereich/ $^\circ$	1,22–19,78	1,59–19,79
Reflexe für Metrik	103880	19776
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,4842–0,6204	0,1095–0,5270
Reflexe gemessen	26717	24421
unabh. Reflexe	3706	1934
R_{int}	0,0862	0,0563
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0450	0,0206
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3408	1843
x, y (Wichtung)	0,0636; 10,4669	0,0295; 13,5448
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0,02(2)	–
Parameter	594	316
<i>restraints</i>	13	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0366	0,0228
$R_w(F^2)$	0,1099	0,0690
S	1,147	1,168
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	0,549	0,893
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	–0,573	–0,553

[a] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Träger-Atom gekoppelt ist. An Sauerstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome wurden nicht berücksichtigt.

[b] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Träger-Atom gekoppelt ist. An Sauerstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.6: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Cs}_3[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) und $\text{K}_9[\text{Cu}_{13}(\text{Xyl}_{1,5}\text{A}_2\text{1,2,4,5H}_{-4})_5(\text{Xyl}_{1,5}\text{A}_2\text{H}_{-5})_3] \cdot 90 \text{H}_2\text{O}$ (**9**)

	8	9
Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{O}_{19}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{74}\text{Cu}_{13}\text{K}_9\text{O}_{78,50}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1012,527	2988,951
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	20,17640(20)	14,7754(3)
$b/\text{\AA}$	13,83470(10)	14,5875(3)
$c/\text{\AA}$	8,10380(10)	39,9809(10)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	93,6416(3)	90,6293(11)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	2257,482(39)	8616,8(3)
Z	4	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2,97919(5)	2,30403(8)
μ/mm^{-1}	7,656	3,707
Kristallgröße/mm	$0,16 \times 0,12 \times 0,10$	$0,13 \times 0,12 \times 0,03$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4,125	4,125
θ -Bereich/ $^\circ$	2,92–27,47	3,14–27,37
Reflexe für Metrik	46302	418914
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Transmissionsfaktoren	0,2940–0,4435	–
Reflexe gemessen	43660	57584
unabh. Reflexe	5169	18661
R_{int}	0,0683	0,1196
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0350	0,1461
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4485	10560
x, y (Wichtung)	0,0264; 10,2000	0,0742; 158,8000
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	307	1269
<i>restraints</i>	0	5
$R(F_{\text{obs}})$	0,0317	0,1029
$R_w(F^2)$	0,0758	0,2488
S	1,110	1,074
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	1,170	1,643
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	–1,652	–1,447

[a] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Träger-Atom gekoppelt ist. An Sauerstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome wurden nicht berücksichtigt.

[b] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Träger-Atom gekoppelt ist. An Kristallwasser-Sauerstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome wurden nicht berücksichtigt. Wasserstoff-Atome, die an Hydroxy-Gruppen-Sauerstoff-Atome gebunden sind, wurden mit festem Abstand (83 pm) und gemeinsamen U_{iso} verfeinert. 5 Sauerstoff-Atome von Kristallwasser-Molekülen wurden auf Splitlagen verfeinert.

Tabelle 6.7: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{Gal}1,6\text{A}_2\text{H}_{-6})] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**10**) und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Gal}1,6\text{A}_21,6\text{H}_{-2})$ (**11**)

	10	11
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{28}\text{CuNa}_4\text{O}_{20}$	$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{CuN}_4\text{O}_{10}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	575,780	375,822
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	5,9711(2)	7,2728(9)
$b/\text{\AA}$	9,5319(3)	7,3306(9)
$c/\text{\AA}$	9,7794(3)	7,5685(9)
$\alpha/^\circ$	99,883(2)	83,287(15)
$\beta/^\circ$	100,807(2)	66,268(14)
$\gamma/^\circ$	105,9182(11)	83,071(15)
$V/\text{\AA}^3$	510,90(3)	365,65(8)
Z	1	1
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,87144(11)	1,7068(4)
μ/mm^{-1}	1,249	1,550
Kristallgröße/mm	$0,21 \times 0,10 \times 0,04$	$0,26 \times 0,21 \times 0,07$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4,125	2,75
θ -Bereich/ $^\circ$	3,51–27,50	2,81–27,96
Reflexe für Metrik	4809	3057
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,8332–0,9441	0,7108–0,9043
Reflexe gemessen	8887	2920
unabh. Reflexe	2324	1625
R_{int}	0,0553	0,0267
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0599	0,0310
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1891	1503
x, y (Wichtung)	0,0318; 0,6503	0,0443; 0
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	180	145
<i>restraints</i>	18	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0416	0,0254
$R_w(F^2)$	0,1002	0,0662
S	1,095	1,068
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0,552	0,574
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0,811	–0,511

[a] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Träger-Atom gekoppelt ist. Die Abstände für an Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome zum Träger-Atom wurden auf 83 pm und zwischen zwei Wasserstoff-Atomen am selben Sauerstoff-Atom auf 131 pm fixiert.

[b] Lage und Temperaturfaktoren aller Wasserstoff-Atome wurden frei verfeinert.

Tabelle 6.8: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)(\text{en})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**) und $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\text{L-Thr1,4A}_2\text{H}_{-4})] \cdot 5,42(3) \text{H}_2\text{O}$ (**13**)

	12	13
Summenformel	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}$	$\text{C}_8\text{H}_{28,84}\text{N}_4\text{O}_{11,42}\text{Pd}_2$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	302,58	576,73
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	6,98050(10)	8,4649(8)
$b/\text{\AA}$	8,48250(10)	13,5868(12)
$c/\text{\AA}$	7,99370(10)	9,0943(8)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	106,4645(7)	117,565(10)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	453,915(10)	927,21(15)
Z	2	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2,21385(5)	2,0658(3)
μ/mm^{-1}	2,053	2,002
Kristallgröße/mm	$0,22 \times 0,13 \times 0,04$	$0,33 \times 0,21 \times 0,03$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4,125	2,75
θ -Bereich/ $^\circ$	3,43–27,48	2,53–27,92
Reflexe für Metrik	9959	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,6867–0,9132	0,6223–0,9236
Reflexe gemessen	10422	7947
unabh. Reflexe	1095	4325
R_{int}	0,0468	0,0698
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0243	0,0689
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1040	3957
x, y (Wichtung)	0,0373; 0,8013	0,0536; 0
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	0,01(5)
Parameter	78	263
<i>restraints</i>	0	16
$R(F_{\text{obs}})$	0,0272	0,0396
$R_w(F^2)$	0,0742	0,0927
S	1,148	1,014
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0,900	1,515
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0,854	–2,512

[a] Die Kohlenstoff-Atome des Ethylendiamin-Liganden wurden auf Split-Lagen mit gemeinsamen U_{iso} verfeinert. An Kohlenstoff- und Stickstoff-Atome des Ethylendiamin-Liganden gebundene Wasserstoff-Atome wurden nicht berücksichtigt. Lage und Temperaturfaktor des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atoms des Tartronato-Liganden und alle Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden frei verfeinert. [b] Die Wasserstoff-Atome wurden mit einem gemeinsamen U_{iso} verfeinert. Die Wasserstoff-Atome der Kristallwassermoleküle wurden mit einem gemeinsamen O–H-Abstand (81,051 pm) und einem festen H–H-Abstand (1,58-facher O–H-Abstand) verfeinert. Die Lage des Sauerstoff-Atoms eines Kristallwasser-Moleküls wurde unterbesetzt verfeinert und die angebondenen Wasserstoff-Atome nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.9: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Pd}(\text{en})_2][(\text{en})\text{Pd}(\text{Ery}1,4\text{A}_21,2,4\text{H}_{-3})]_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (**14**) und $\text{Li}_2[(\text{en})\text{Pd}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,5\text{H}_{-4})] \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$ (**15**)

	14	15
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{O}_{22}\text{Pd}_3$	$\text{C}_7\text{H}_{25}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_{13,50}\text{Pd}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1033,93	473,58
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	13,01020(10)	10,6074(6)
$b/\text{\AA}$	11,76730(10)	18,8284(15)
$c/\text{\AA}$	12,20590(10)	17,2703(10)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	98,1453(4)	101,391(7)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1849,81(3)	3381,3(4)
Z	2	8
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,85631(3)	1,8606(2)
μ/mm^{-1}	1,532	1,168
Kristallgröße/mm	$0,18 \times 0,14 \times 0,09$	$0,22 \times 0,09 \times 0,08$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4,125	2,75
θ -Bereich/ $^\circ$	3,16–27,47	1,62–25,91
Reflexe für Metrik	27508	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,8040–0,8842	0,8386–0,9087
Reflexe gemessen	38301	23633
unabh. Reflexe	4217	6141
R_{int}	0,0561	0,0497
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0256	0,0548
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3928	4707
x, y (Wichtung)	0,0249; 1,4545	0,0519; 0
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	267	557
<i>restraints</i>	16	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0223	0,0356
$R_w(F^2)$	0,0554	0,0850
S	1,080	0,935
<i>shift/error</i> _{max}	0,002	0,002
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0,492	1,280
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–1,018	–0,508

[a] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Träger-Atom gekoppelt ist. Die Abstände für an Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome zum Träger-Atom wurden auf 83(1) pm und zwischen zwei Wasserstoff-Atomen am selben Sauerstoff-Atom auf 131(1) pm fixiert.

[b] Die Wasserstoff-Atome von Kristallwasser-Molekülen wurden nicht berücksichtigt. Lage und Temperaturfaktoren aller anderen Wasserstoff-Atome wurden frei verfeinert.

Tabelle 6.10: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[(\text{Pd}(\text{en}))_2(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**16**) und $\text{Na}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6\text{H}_2\text{O}$ (**17**)

	16	17
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Pd}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{40,16}\text{Al}_3\text{Na}_6\text{O}_{45,58}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	629,22	1204,807
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$C2$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	19,6583(7)	13,0394(2)
$b/\text{\AA}$	11,4138(4)	13,7167(2)
$c/\text{\AA}$	9,1689(4)	14,8997(2)
$\alpha/^\circ$	90	103,5649(8)
$\beta/^\circ$	101,1373(14)	95,1074(8)
$\gamma/^\circ$	90	117,3012(5)
$V/\text{\AA}^3$	2018,54(13)	2241,60(6)
Z	4	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2,07053(13)	1,78503(5)
μ/mm^{-1}	1,854	0,276
Kristallgröße/mm	$0,20 \times 0,06 \times 0,04$	$0,18 \times 0,07 \times 0,06$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4,125	4,125
θ -Bereich/ $^\circ$	3,57–27,49	3,51–27,49
Reflexe für Metrik	50625	28660
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,7715–0,9342	0,9360–0,9872
Reflexe gemessen	17025	38144
unabh. Reflexe	4526	10055
R_{int}	0,1055	0,0650
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0936	0,0638
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3627	7058
x, y (Wichtung)	0,0838; 4,5964	0,0867; 2,2903
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	264	684
<i>restraints</i>	1	3
$R(F_{\text{obs}})$	0,0619	0,0563
$R_w(F^2)$	0,1513	0,1675
S	1,024	1,040
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	2,876	1,180
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	–0,918	–0,720

[a] Die Struktur wurde als Inversionszwilling verfeinert (BASF 0,62(7)). Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Träger-Atom gekoppelt ist. Wasserstoff-Atome der Kristallwasser-Moleküle wurden nicht berücksichtigt. Die max. Restdichte liegt 182 pm von O92 und 198 pm von O95 entfernt.

[b] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Träger-Atom gekoppelt ist. An Hydroxy-Gruppen-Sauerstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome wurden mit festem Abstand zum Träger-Atom (83 pm) verfeinert. Wasserstoff-Atome von Kristallwasser-Molekülen wurden nicht berücksichtigt. Zwei Lagen von Kristallwasser-Sauerstoff-Atomen wurden unterbesetzt.

Tabelle 6.11: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $K_6[Al_3(C_3H_2O_5)_3(C_3HO_5)_3] \cdot 8 H_2O$ (**18**) und $Na_6[Ga_3(C_3H_2O_5)_3(C_3HO_5)_3] \cdot 15,6 H_2O$ (**19**)

	18	19
Summenformel	$C_{18}H_{25}Al_3K_6O_{38}$	$C_{18}H_{40,23}Ga_3Na_6O_{45,61}$
$M_r/g \text{ mol}^{-1}$	1164,903	1333,582
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	10,5432(2)	13,1235(13)
$b/\text{\AA}$	10,7752(2)	13,8282(13)
$c/\text{\AA}$	17,9896(5)	14,9374(16)
$\alpha/^\circ$	88,6937(11)	103,497(12)
$\beta/^\circ$	88,9615(12)	95,294(12)
$\gamma/^\circ$	65,2674(11)	117,375(11)
$V/\text{\AA}^3$	1855,68(7)	2277,3(4)
Z	2	2
$\rho_{\text{ber}}/g \text{ cm}^{-3}$	2,08484(8)	1,9448(3)
μ/mm^{-1}	0,910	1,951
Kristallgröße/mm	$0,19 \times 0,13 \times 0,05$	$0,35 \times 0,22 \times 0,05$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4,125	2,75
θ -Bereich/ $^\circ$	3,40–27,47	1,78–25,90
Reflexe für Metrik	65028	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,8501–0,9581	0,6961–0,8993
Reflexe gemessen	40639	16049
unabh. Reflexe	8428	8216
R_{int}	0,0534	0,0772
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0446	0,1278
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	6604	5228
x, y (Wichtung)	0,1232; 11,9213	0,0383; 0
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	581	670
<i>restraints</i>	0	15
$R(F_{\text{obs}})$	0,0819	0,0477
$R_w(F^2)$	0,2408	0,1041
S	1,047	0,875
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	2,731	1,013
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–1,661	–1,125

[a] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff-Atome und Hydroxy-Gruppen-Sauerstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Träger-Atom gekoppelt ist. Wasserstoff-Atome der Kristallwasser-Moleküle wurden nicht berücksichtigt. Vier Sauerstoff-Atome von Kristallwassermolekülen wurden auf Split-Lagen verfeinert. Die max. Restdichte liegt 124 pm von O212 entfernt.

[b] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Träger-Atom gekoppelt ist. An Hydroxy-Gruppen-Sauerstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome wurden mit festem Abstand zum Träger-Atom (83 pm) verfeinert. Wasserstoff-Atome von Kristallwasser-Molekülen wurden nicht berücksichtigt. Zwei Lagen von Kristallwasser-Sauerstoff-Atomen wurden unterbesetzt.

Tabelle 6.12: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{K}_6[\text{Ga}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**20**) und $\text{Na}_6[\text{In}_4(\text{C}_3\text{HO}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**21**)

	20	21
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{Ga}_3\text{K}_6\text{O}_{38}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{In}_4\text{Na}_6\text{O}_{40}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1293,127	1479,586
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	10,62100(10)	8,8620(2)
$b/\text{\AA}$	10,84810(10)	11,5530(3)
$c/\text{\AA}$	18,0370(2)	11,6462(3)
$\alpha/^\circ$	88,3753(5)	103,1555(14)
$\beta/^\circ$	87,7481(5)	104,4268(16)
$\gamma/^\circ$	65,7728(4)	110,5266(11)
$V/\text{\AA}^3$	1893,51(3)	1014,15(4)
Z	2	1
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2,26808(4)	2,42266(10)
μ/mm^{-1}	2,911	2,439
Kristallgröße/mm	$0,14 \times 0,10 \times 0,07$	$0,07 \times 0,03 \times 0,03$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4,125	4,125
θ -Bereich/ $^\circ$	3,13–27,47	3,23–27,54
Reflexe für Metrik	23251	42374
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,7019–0,8302	0,8206–0,9367
Reflexe gemessen	46812	22177
unabh. Reflexe	8601	4576
R_{int}	0,0640	0,0921
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0391	0,0716
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	7569	3445
x, y (Wichtung)	0,0443; 6,7803	0,0767; 3,4224
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	582	307
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0387	0,0531
$R_w(F^2)$	0,1051	0,1421
S	1,033	1,047
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	1,453	2,073
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–1,541	–1,414

[a] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff-Atome und Hydroxy-Gruppen-Sauerstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Träger-Atom gekoppelt ist. Wasserstoff-Atome der Kristallwasser-Moleküle wurden nicht berücksichtigt. Zwei Sauerstoff-Atome von Kristallwassermolekülen wurden auf Split-Lagen mit gemeinsamen U_{iso} verfeinert.

[b] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Träger-Atom gekoppelt ist. An Sauerstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome wurden nicht berücksichtigt. Die max. Restdichte liegt 92 pm von In1 entfernt.

Tabelle 6.13: Angaben zu den Strukturbestimmungen von
 $\text{Cs}_2[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_6((\text{L-Thr}_{1,4}\text{A}_2)_7\text{H}_{-20})] \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ (**22**) und
 $\text{Cs}[\text{Al}_2(\text{Xyl}_{1,5}\text{A}_2_{1,2,5}\text{H}_{-3})(\text{Xyl}_{1,5}\text{A}_2_{1,2,4,5}\text{H}_{-4})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**23**)

	22	23
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{Al}_6\text{Cs}_2\text{O}_{67}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{Al}_2\text{CsO}_{21}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1908,531	666,146
Kristallsystem	trigonal	triklin
Raumgruppe	$P3_221$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	13,38370(5)	7,7053(7)
$b/\text{\AA}$	13,38370	8,7835(8)
$c/\text{\AA}$	35,26560(10)	16,6951(16)
$\alpha/^\circ$	90	82,726(11)
$\beta/^\circ$	90	82,166(11)
$\gamma/^\circ$	120	69,035(11)
$V/\text{\AA}^3$	5470,59(3)	1041,56(17)
Z	3	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,737968(10)	2,1241(3)
μ/mm^{-1}	1,200	1,968
Kristallgröße/mm	$0,28 \times 0,27 \times 0,18$	$0,34 \times 0,23 \times 0,09$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4,125	2,75
θ -Bereich/ $^\circ$	3,26–27,49	2,47–27,99
Reflexe für Metrik	37500	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,7171–0,8407	0,5785–0,8266
Reflexe gemessen	63365	9020
unabh. Reflexe	8352	4607
R_{int}	0,0659	0,0191
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0256	0,0227
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	8160	4220
x, y (Wichtung)	0,1427; 21,3116	0,0307; 0,7185
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	0,01(2)	–
Parameter	470	354
<i>restraints</i>	1	21
$R(F_{\text{obs}})$	0,0644	0,0229
$R_w(F^2)$	0,2049	0,0578
S	1,075	1,063
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	1,651	0,489
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–2,174	–0,887

[a] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Träger-Atom gekoppelt ist. An Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome wurden nicht berücksichtigt. Ein Sauerstoff-Atome eines Kristallwassermoleküls wurde auf drei Split-Lagen mit gemeinsamen U_{iso} verfeinert.

[b] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Träger-Atom gekoppelt ist. An Sauerstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome wurden mit gemeinsamen U_{iso} und festem Abstand (83(1) pm) zum Träger-Atom verfeinert. Der Abstand zwischen zwei Wasserstoff-Atomen an einem Träger-Atom wurde auf 131(1) pm fixiert. Ein Sauerstoff-Atom wurde auf drei Split-Lagen mit gemeinsamen U_{iso} verfeinert, wobei die angebondenen Wasserstoff-Atome nicht berücksichtigt wurden.

Tabelle 6.14: Angaben zu den Strukturbestimmungen von
 $\text{Cs}[\text{Al}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,5\text{H}_{-3})(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,4,5\text{H}_{-4})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**24**) und
 $\text{Cs}[\text{Ga}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,5\text{H}_{-3})(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,4,5\text{H}_{-4})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**25**)

	24	25
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{29}\text{Al}_2\text{CsO}_{24}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{CsGa}_2\text{O}_{21}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	720,191	751,628
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	19,6914(3)	7,82610(10)
$b/\text{\AA}$	7,96480(10)	8,81530(10)
$c/\text{\AA}$	16,1745(2)	16,7442(3)
$\alpha/^\circ$	90	82,8001(9)
$\beta/^\circ$	93,2114(10)	81,9039(9)
$\gamma/^\circ$	90	68,4681(6)
$V/\text{\AA}^3$	2532,79(6)	1060,44(3)
Z	4	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,88870(4)	2,35398(7)
μ/mm^{-1}	1,635	4,336
Kristallgröße/mm	$0,18 \times 0,15 \times 0,11$	$0,23 \times 0,17 \times 0,11$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4,125	4,125
θ -Bereich/ $^\circ$	3,17–27,48	3,19–27,49
Reflexe für Metrik	21249	14773
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,7417–0,8367	0,3784–0,6547
Reflexe gemessen	19076	19132
unabh. Reflexe	2889	4794
R_{int}	0,0571	0,0436
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0371	0,0341
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2574	4389
x, y (Wichtung)	0,0339; 1,7420	0,0278; 1,7035
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	205	355
<i>restraints</i>	0	22
$R(F_{\text{obs}})$	0,0301	0,0277
$R_w(F^2)$	0,0698	0,0689
S	1,110	1,073
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,002
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0,478	1,179
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–1,306	–1,180

[a] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Träger-Atom gekoppelt ist. An Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome wurden mit einem gemeinsamen U_{iso} verfeinert. Die Lage des Wasserstoff-Atoms H22 wurde halb besetzt.

[b] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Träger-Atom gekoppelt ist. An Sauerstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome (außer H122 und H222) wurden mit gemeinsamen U_{iso} und festem Abstand (83(1) pm) zum Träger-Atom verfeinert. Der Abstand zwischen zwei Wasserstoff-Atomen an einem Träger-Atom wurde auf 131(1) pm fixiert. Ein Sauerstoff-Atom wurde auf zwei Split-Lagen mit gemeinsamen U_{iso} verfeinert, wobei die angelegten Wasserstoff-Atome nicht berücksichtigt wurden.

Tabelle 6.15: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Na}_6[\text{Al}_6(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})_4(\text{OH})_8] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ (**26**) und $\text{K}_6[\text{Al}_6(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})_4(\text{OH})_8] \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ (**27**)

	26	27
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{74}\text{Al}_6\text{Na}_6\text{O}_{61}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{77,77}\text{Al}_6\text{K}_6\text{O}_{62,885}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1638,636	1769,215
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	9,09950(10)	9,7604(6)
$b/\text{\AA}$	15,1996(2)	22,0843(17)
$c/\text{\AA}$	21,9667(3)	30,1534(17)
$\alpha/^\circ$	96,6190(5)	90
$\beta/^\circ$	90,5307(4)	95,970(7)
$\gamma/^\circ$	103,5658(5)	90
$V/\text{\AA}^3$	2931,66(6)	6464,4(7)
Z	2	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,85633(4)	1,81979(20)
μ/mm^{-1}	0,298	0,622
Kristallgröße/mm	$0,30 \times 0,10 \times 0,09$	$0,36 \times 0,30 \times 0,11$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4,125	2,75
θ -Bereich/ $^\circ$	3,53–27,52	1,64–23,98
Reflexe für Metrik	59101	1066
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0,9229–0,9759	0,8014–0,9301
Reflexe gemessen	54100	36367
unabh. Reflexe	13274	9924
R_{int}	0,0825	0,0570
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0,0680	0,0562
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	9780	6302
x, y (Wichtung)	0,1426; 12,9852	0,1218; 21,8444
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	957	887
<i>restraints</i>	17	12
$R(F_{\text{obs}})$	0,0858	0,0745
$R_w(F^2)$	0,2587	0,2252
S	1,025	1,053
<i>shift/error</i> _{max}	0,001	0,001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	1,775	1,008
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	–1,329	–0,768

[a] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Träger-Atom gekoppelt ist. An Sauerstoff gebundene Wasserstoff-Atome wurden mit einem gemeinsamen U_{iso} verfeinert. An Kristallwasser gebundene Wasserstoff-Atome wurden nicht berücksichtigt. Zwei Natrium-Atome wurden auf zwei Lagen zu einer Besetzung von $1/2$ verfeinert.

[b] Lage und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Träger-Atom gekoppelt ist. An Sauerstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome wurden nicht berücksichtigt. Die Kohlenstoff-Atome C52 und C54 wurden mit Hilfe der „ISOR“-Anweisung annähernd isotrop verfeinert.

6.2 Abbildungen zu den Kristallstrukturen

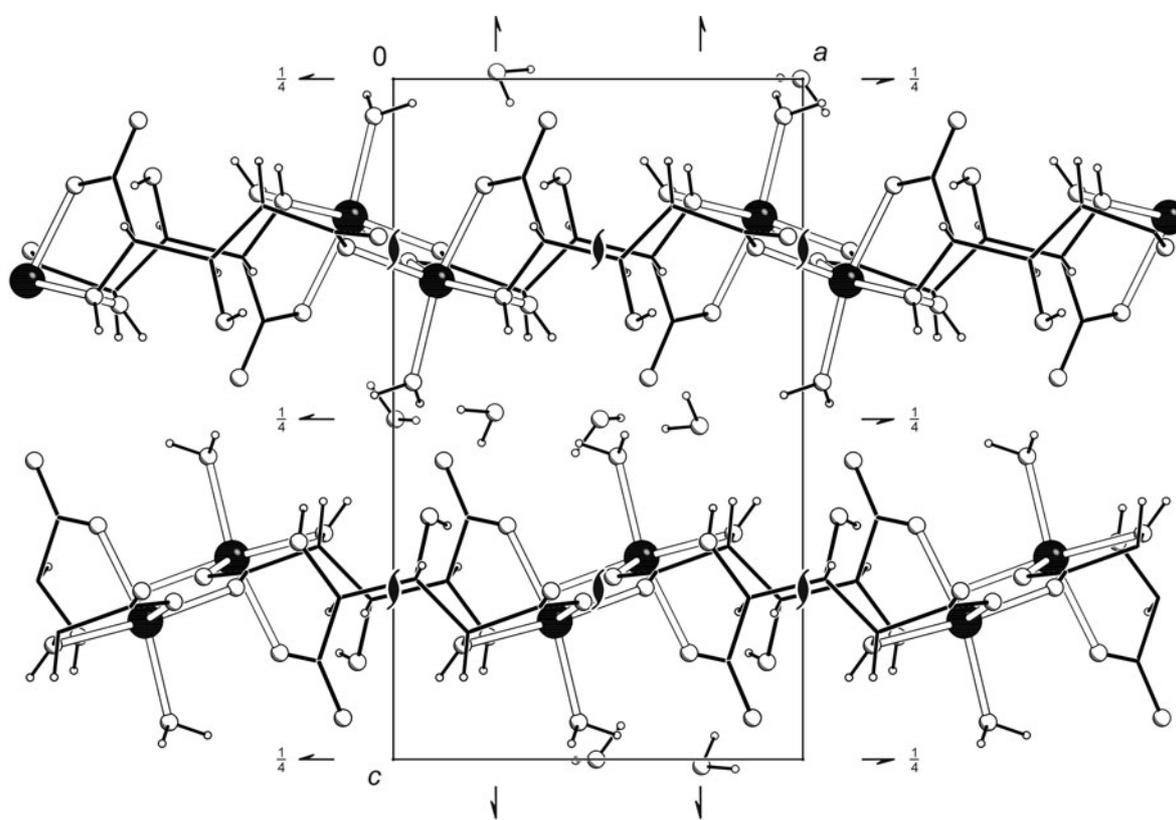


Abbildung 6.1: Die Kristallstruktur von Zinkxylofuranat-Trihydrat mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Zink (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

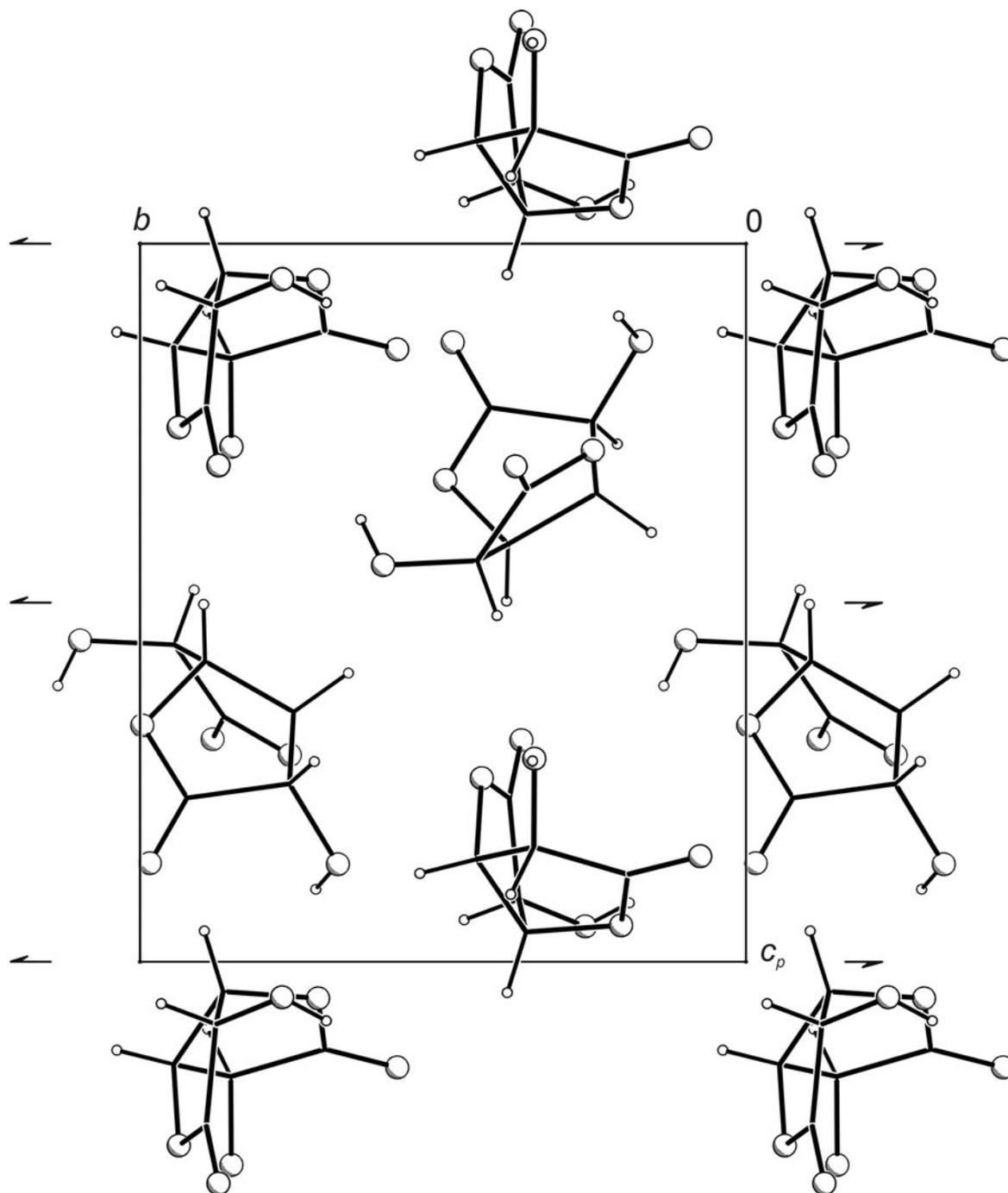


Abbildung 6.2: Die Kristallstruktur von D-Mannaro-1,4-3,6-dilacton mit Blickrichtung entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

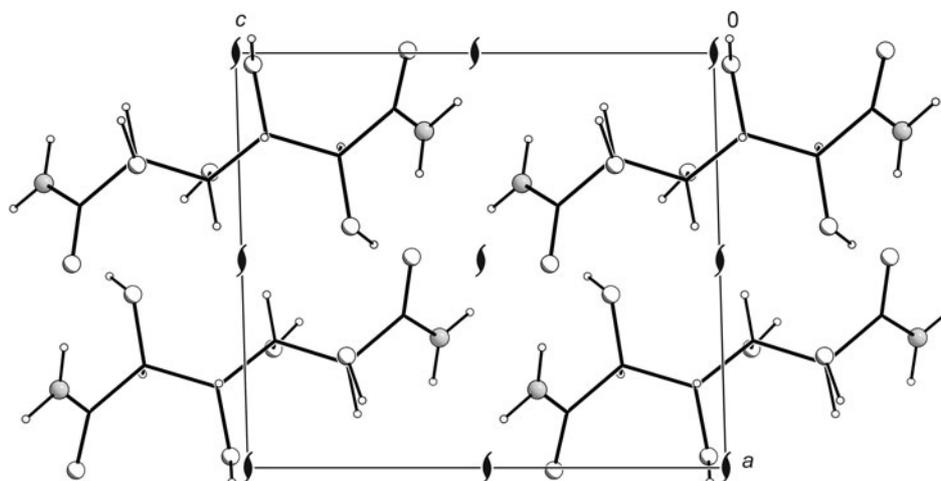


Abbildung 6.3: Die Kristallstruktur von D-Mannarsäurediamid mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Stickstoff (grau, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

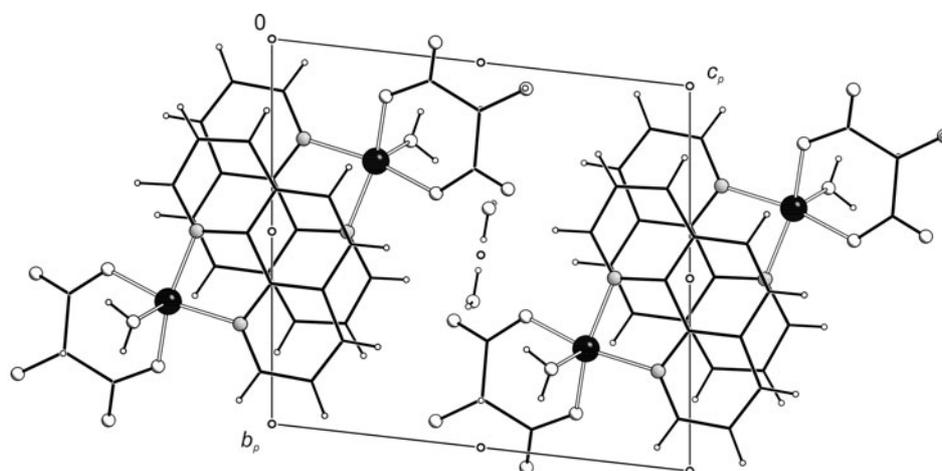


Abbildung 6.4: Die Kristallstruktur von **1** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Stickstoff (grau, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

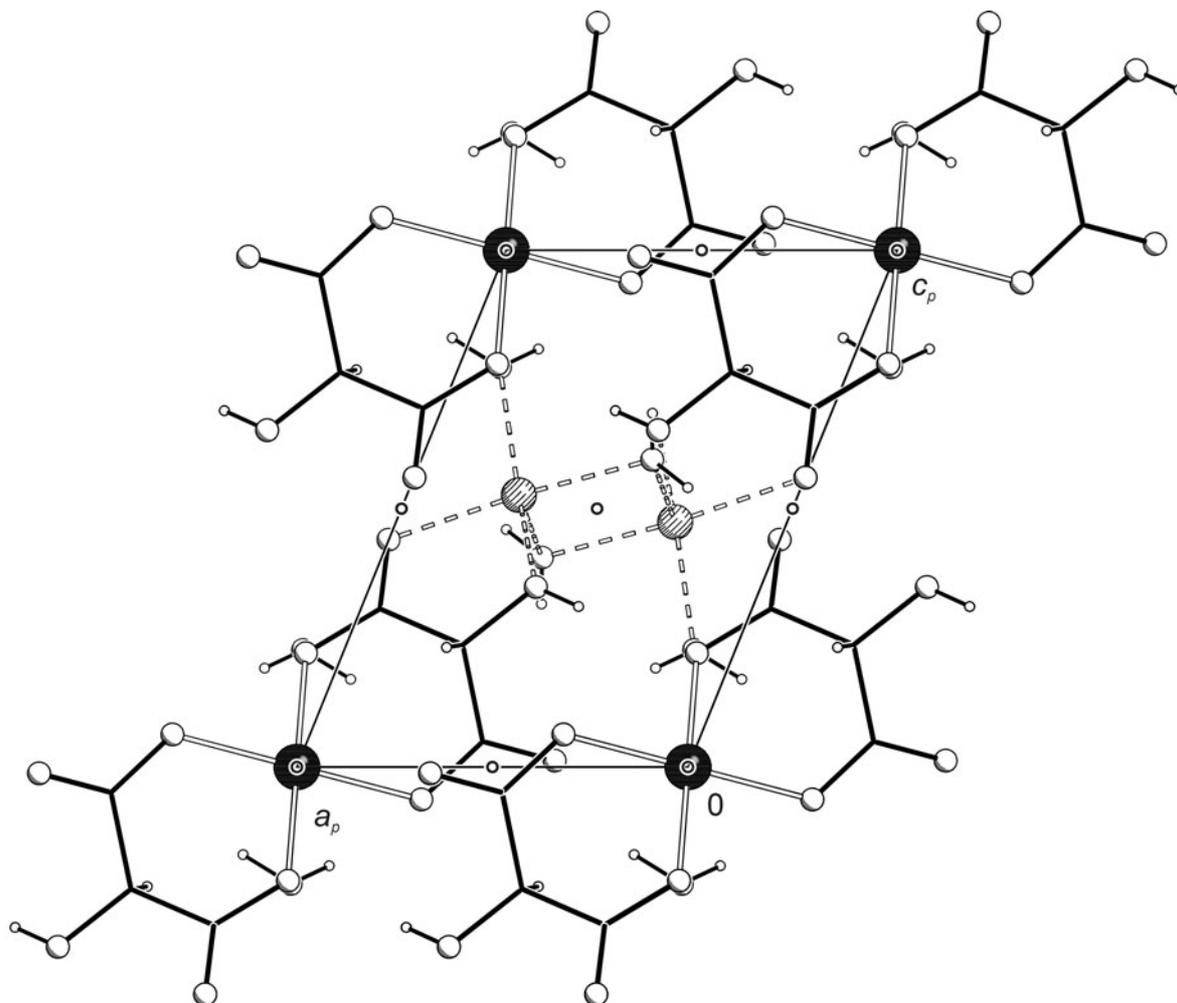


Abbildung 6.5: Die Kristallstruktur von **2** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Lithium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

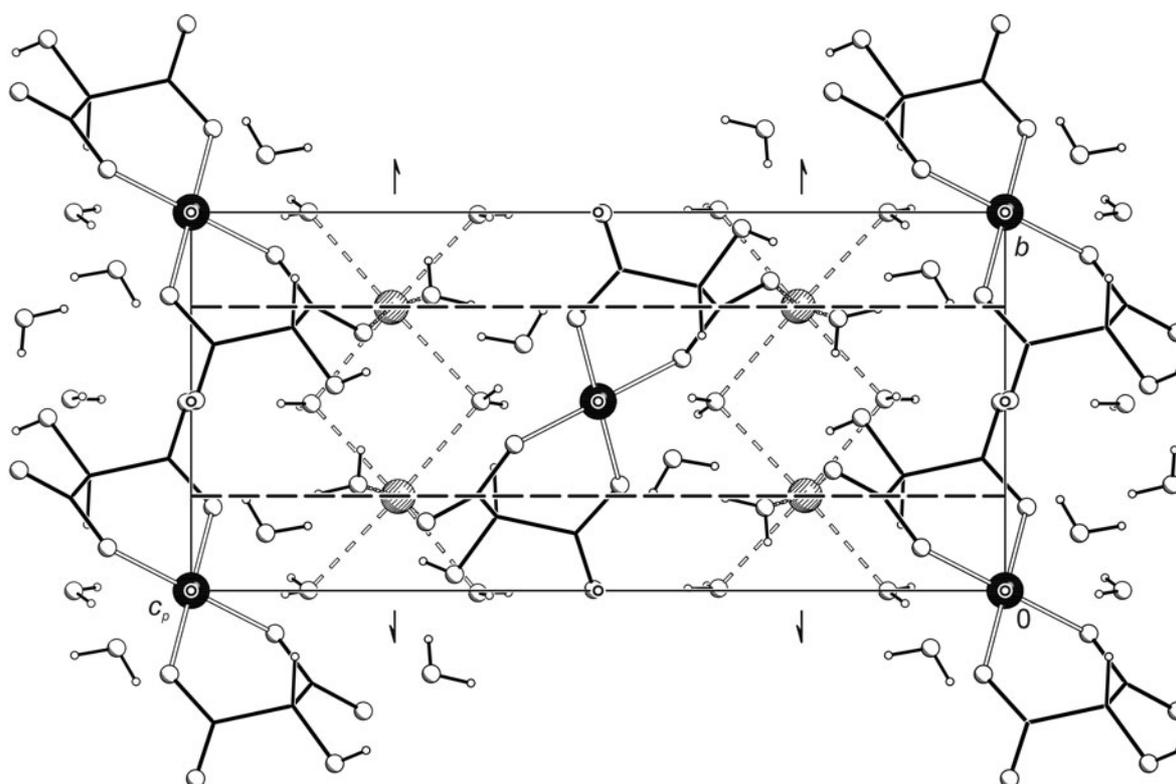


Abbildung 6.6: Die Kristallstruktur von **3** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Natrium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

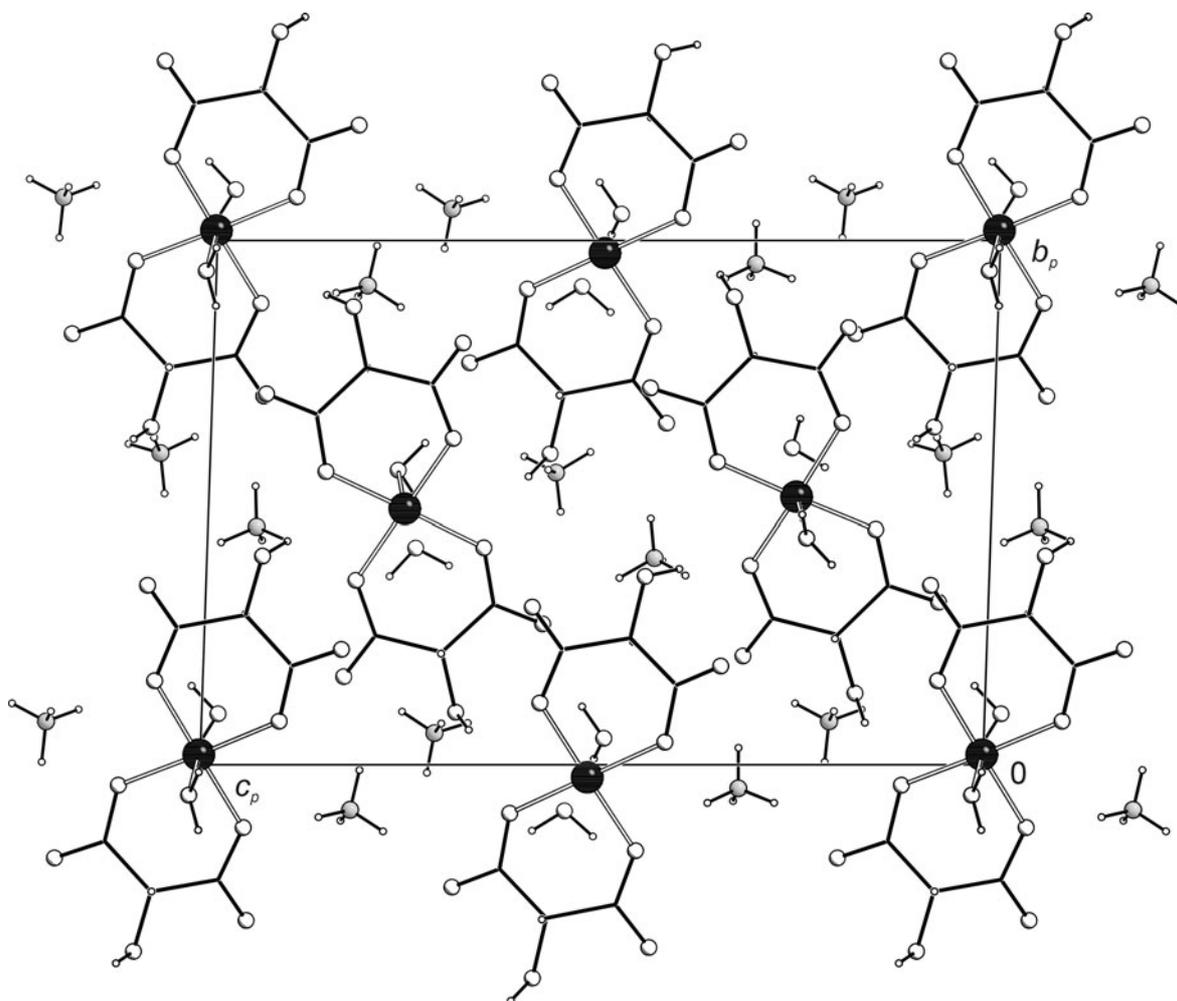


Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von 4 mit Blickrichtung entlang $[100]$. Die Raumgruppe der Struktur ist $P1$. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Stickstoff (grau, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

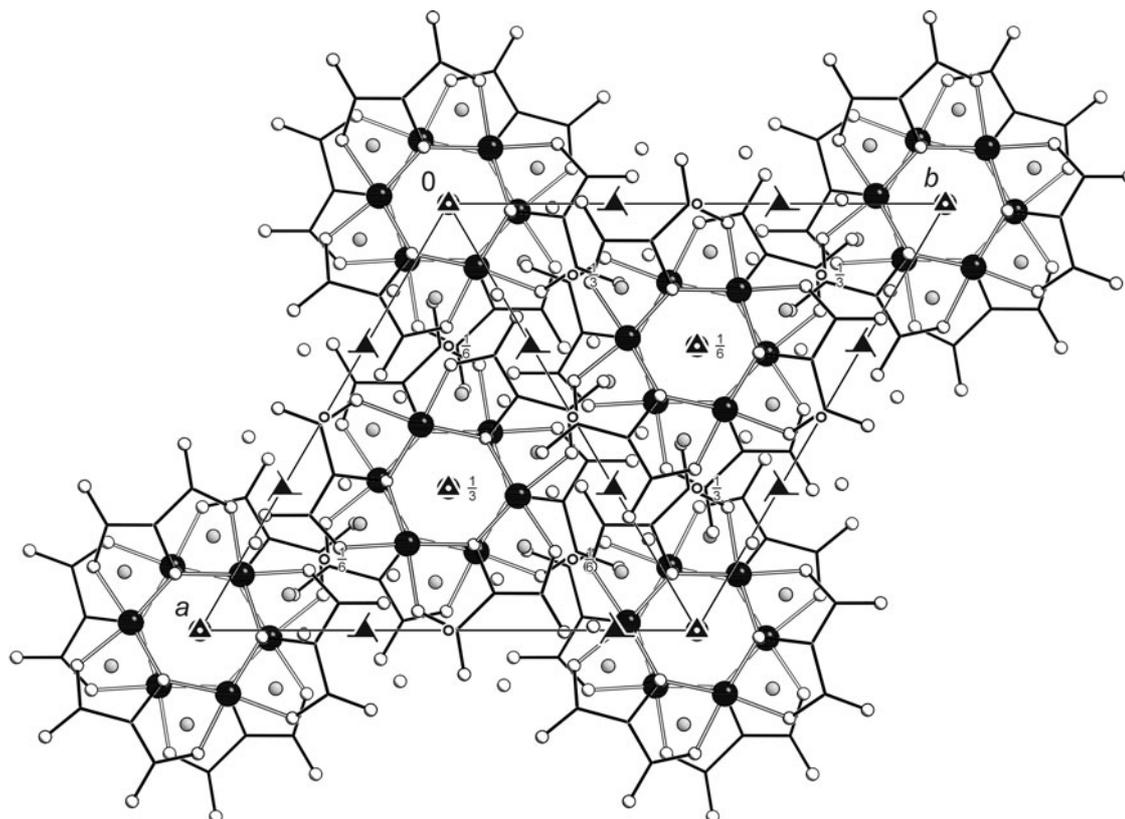


Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von **5** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $R\bar{3}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Chlor (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Stickstoff (grau, groß).

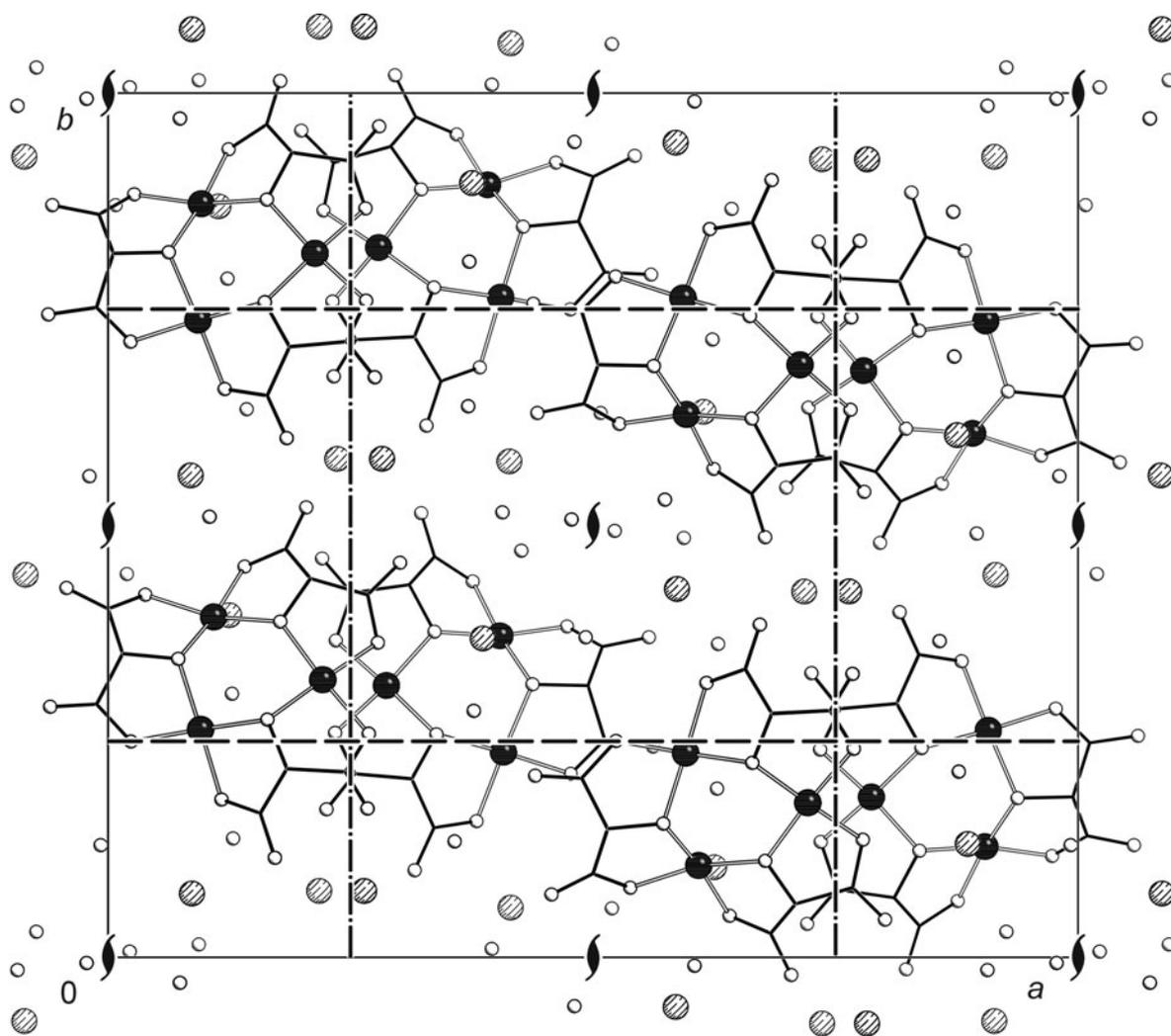


Abbildung 6.9: Die Kristallstruktur von **6** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pna2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Kalium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß).

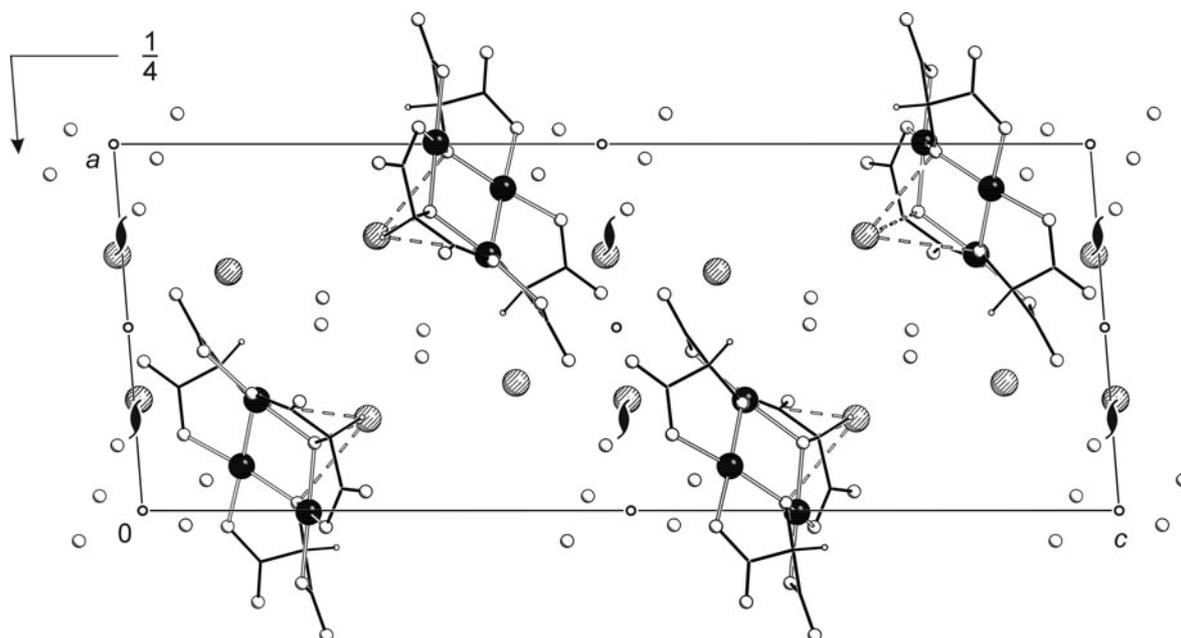


Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von **7** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Rubidium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

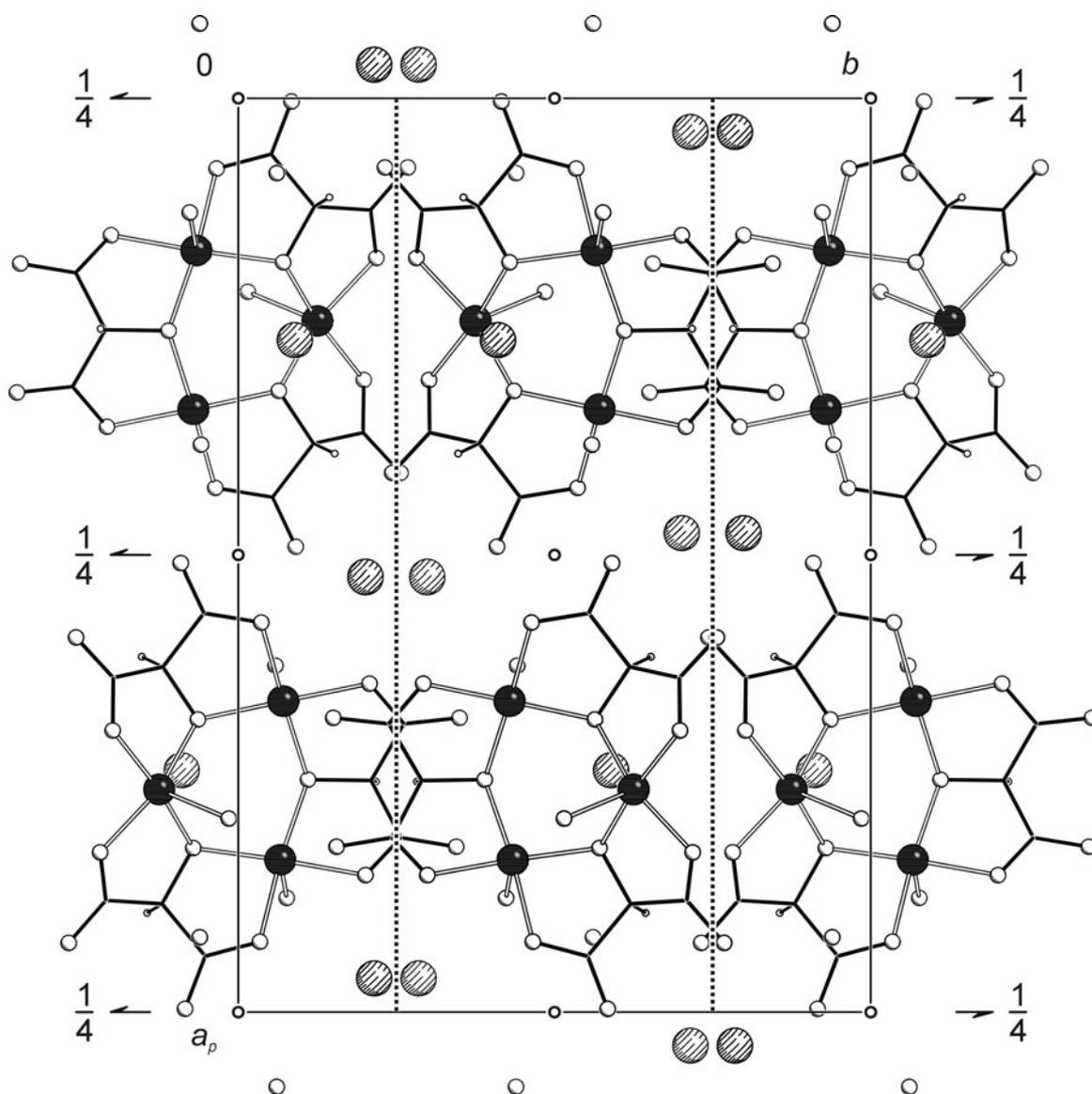


Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von **8** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Cäsium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

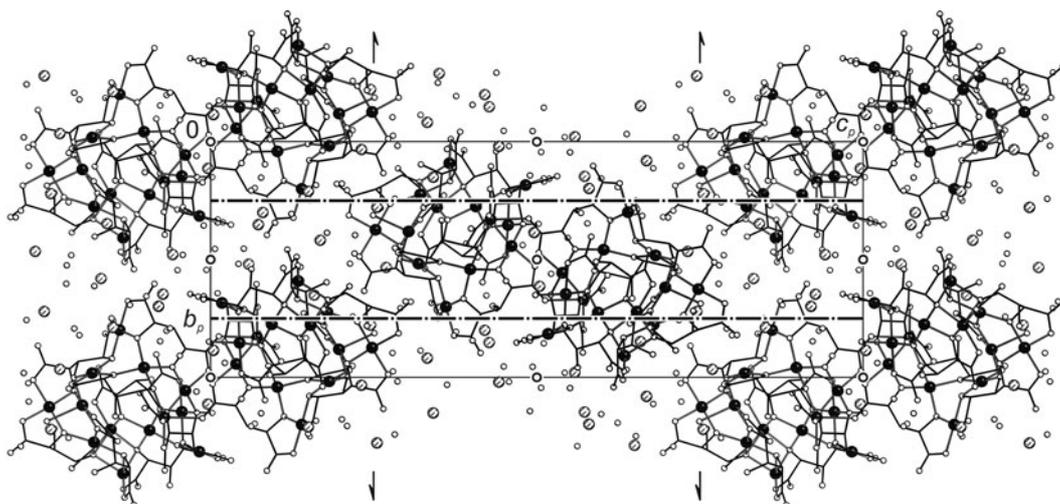


Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von **9** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Kalium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß).

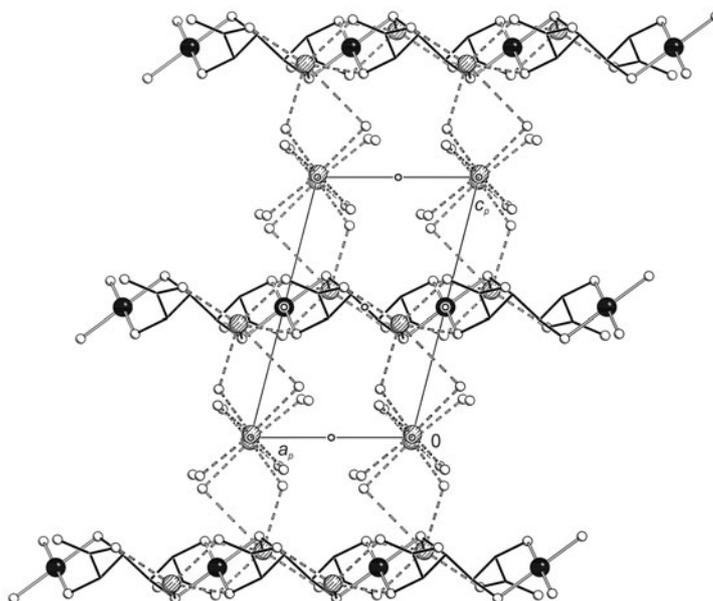


Abbildung 6.13: Die Kristallstruktur von **10** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Natrium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß).

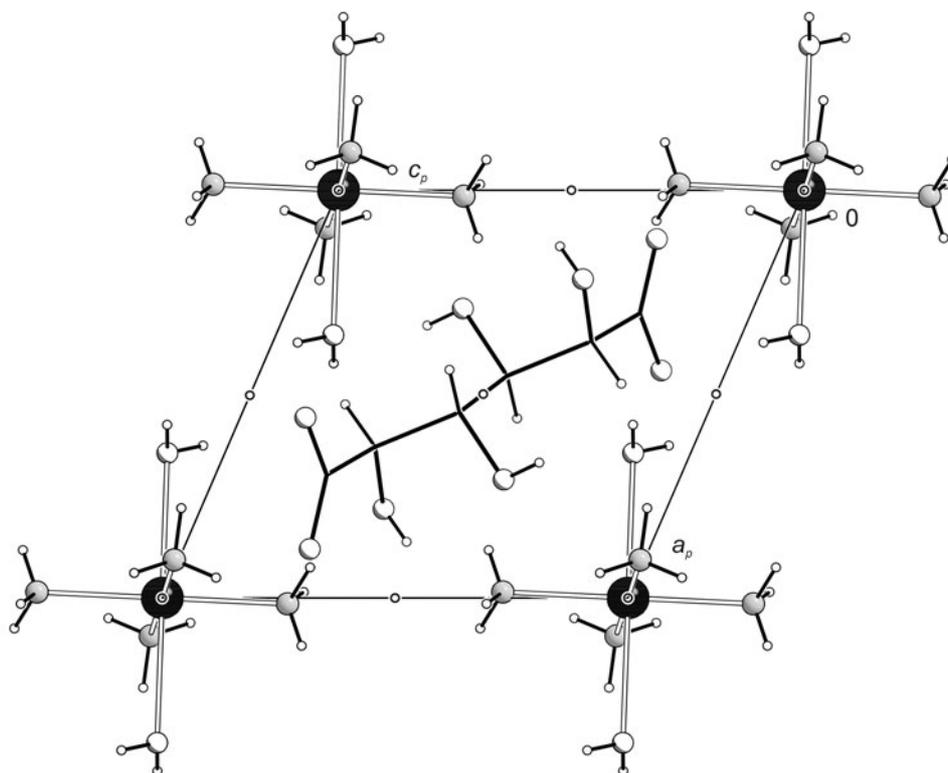


Abbildung 6.14: Die Kristallstruktur von **11** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Stickstoff (grau, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

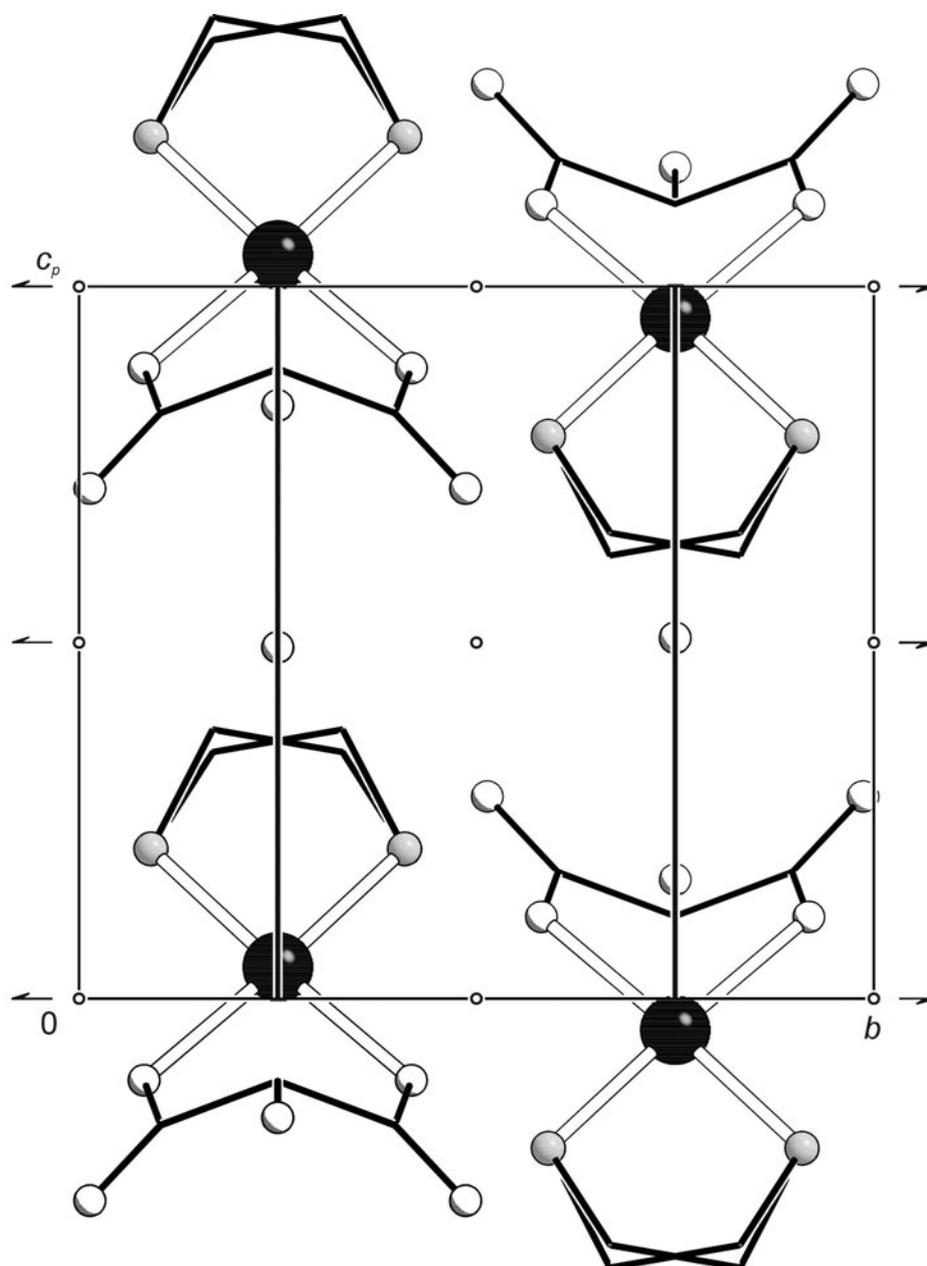


Abbildung 6.15: Die Kristallstruktur von **12** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/m$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Stickstoff (grau, groß).

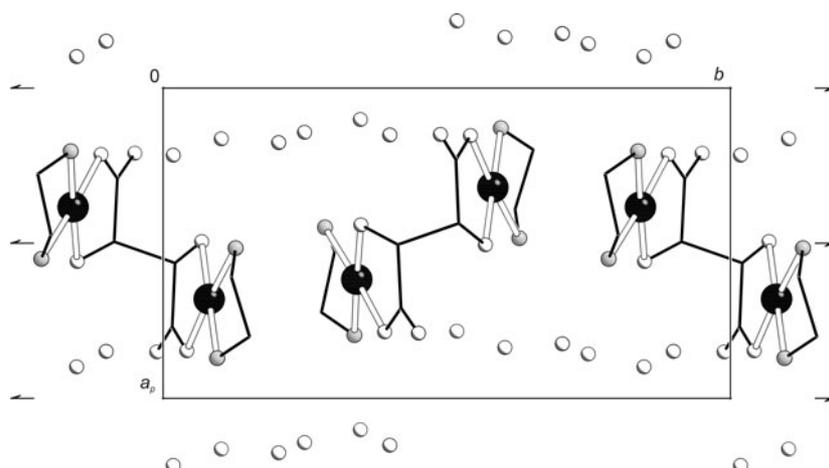


Abbildung 6.16: Die Kristallstruktur von **13** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Stickstoff (grau, groß).

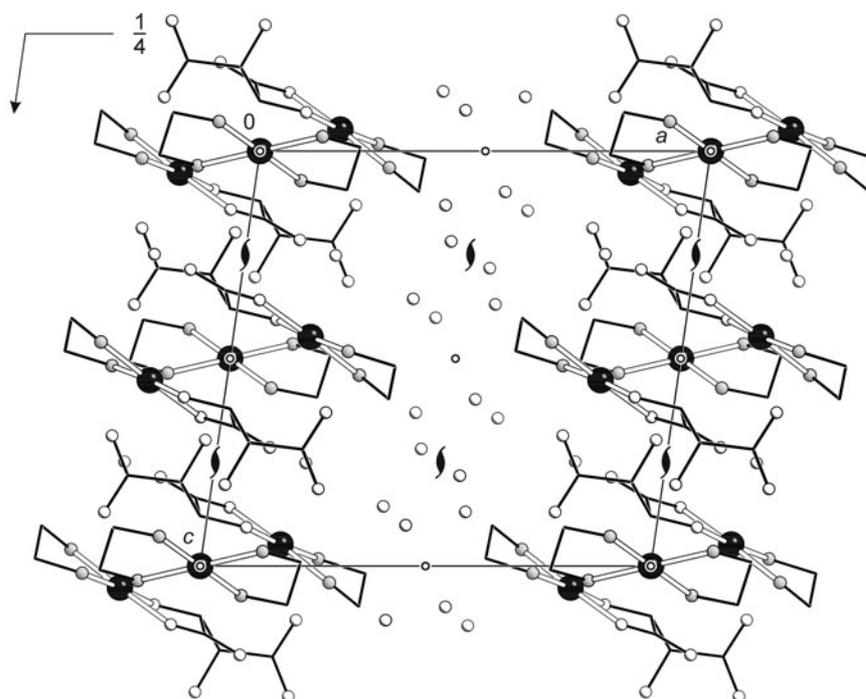


Abbildung 6.17: Die Kristallstruktur von **14** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Stickstoff (grau, groß).

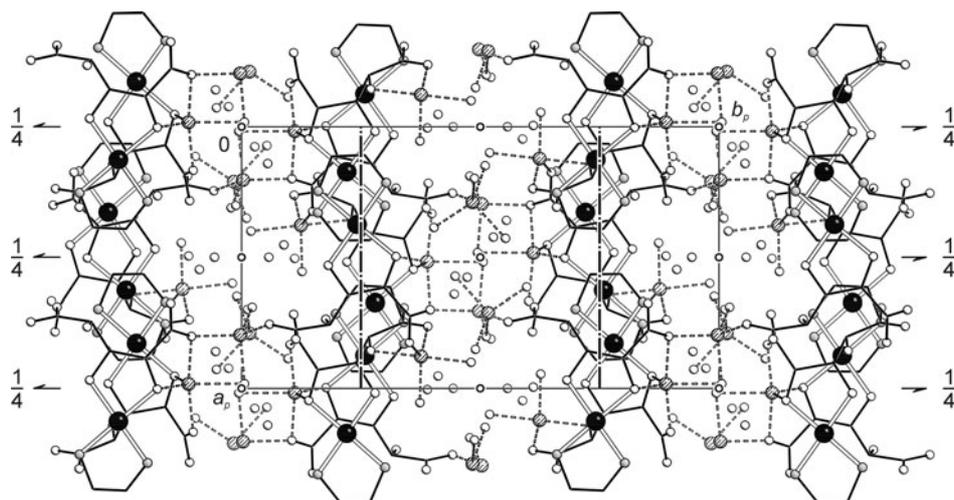


Abbildung 6.18: Die Kristallstruktur von **15** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Lithium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Stickstoff (grau, groß).

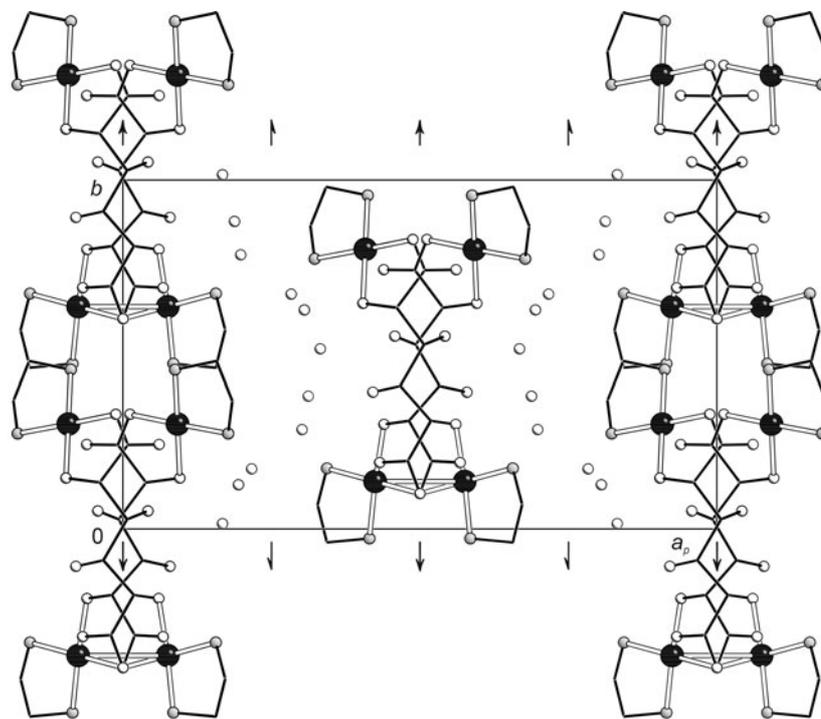


Abbildung 6.19: Die Kristallstruktur von **16** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Stickstoff (grau, groß).

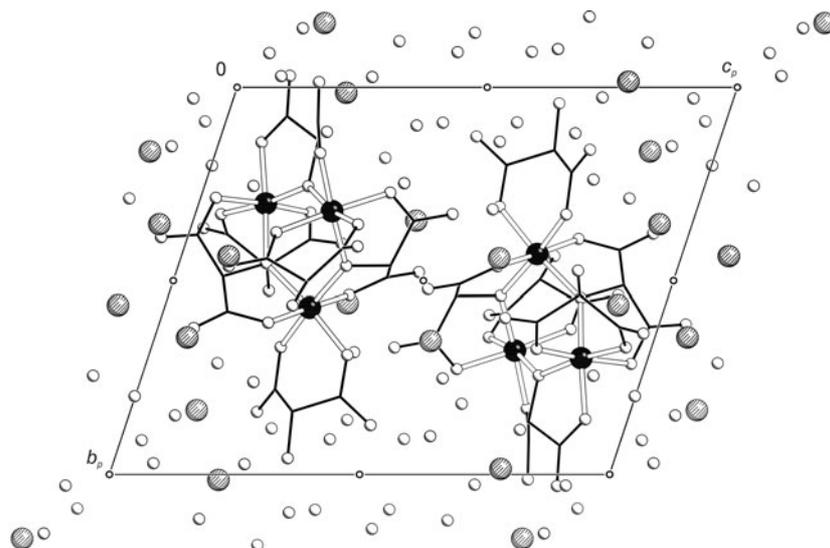


Abbildung 6.20: Die Kristallstruktur von **17** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Die Kristallstruktur von **19** ist isotyp. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Aluminium (schwarz, groß, für **19**: Gallium), Natrium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß).

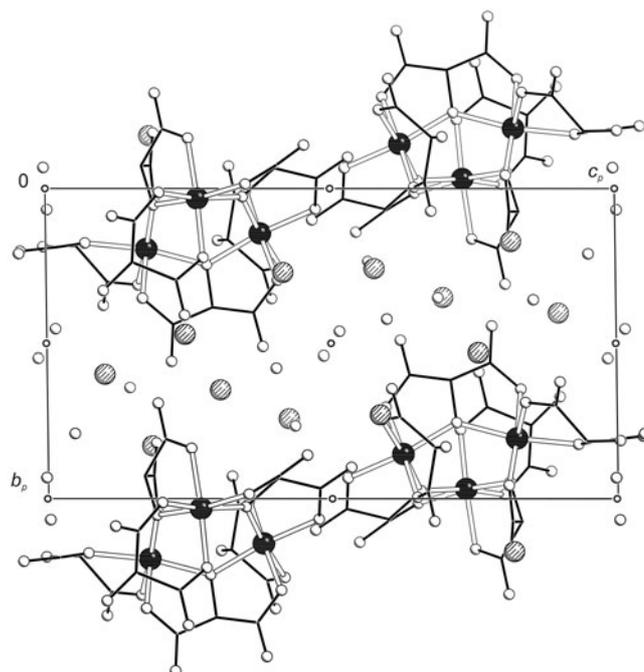


Abbildung 6.21: Die Kristallstruktur von **20** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Die Kristallstruktur von **18** ist isotyp. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Gallium (schwarz, groß, für **18**: Aluminium), Kalium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß).

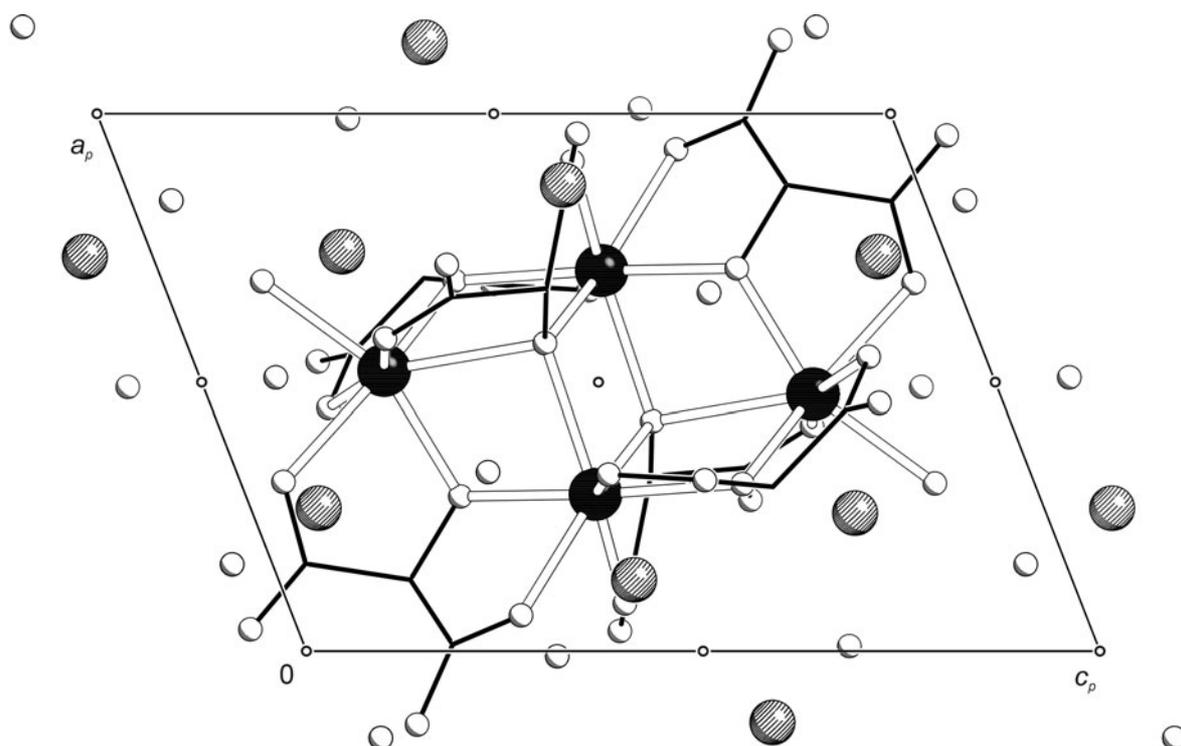


Abbildung 6.22: Die Kristallstruktur von **21** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Indium (schwarz, groß), Natrium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß)

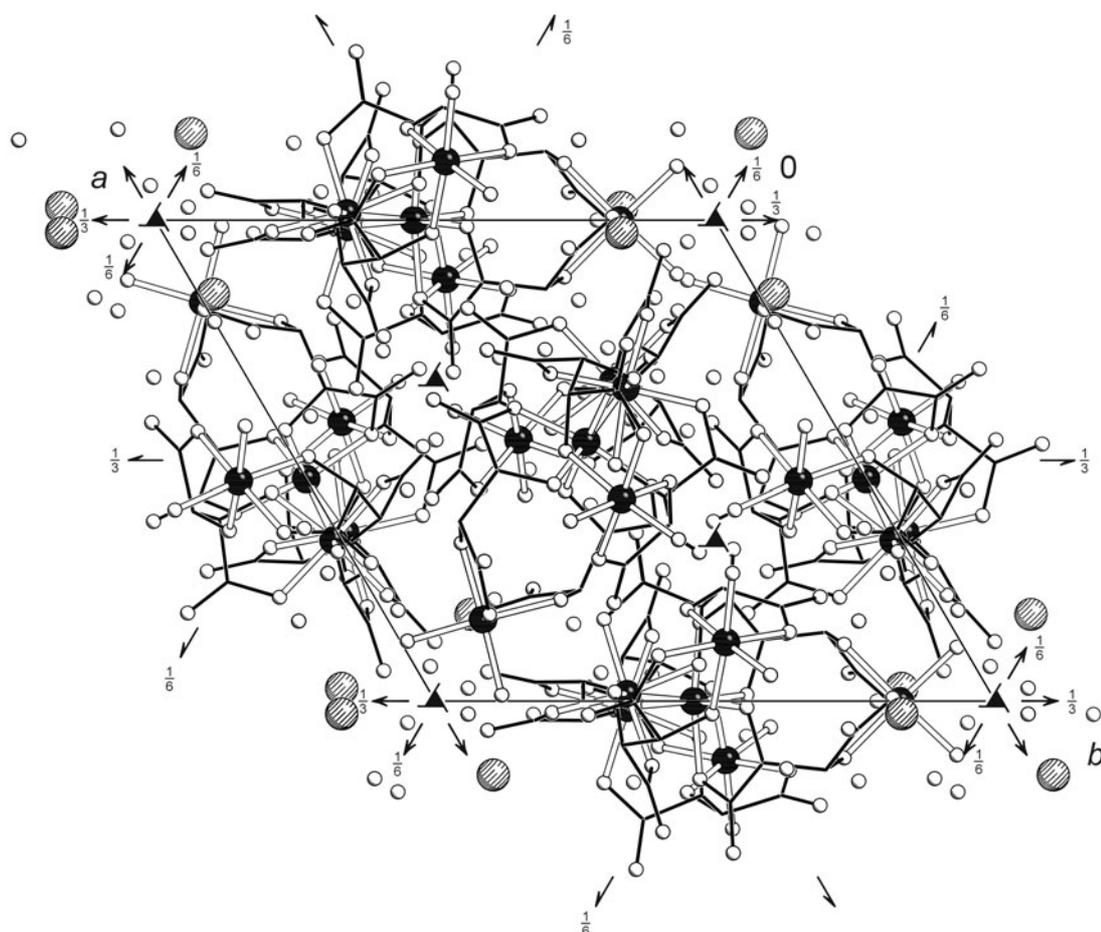


Abbildung 6.23: Die Kristallstruktur von **22** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P3_21$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Aluminium (schwarz, groß), Cäsium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß).

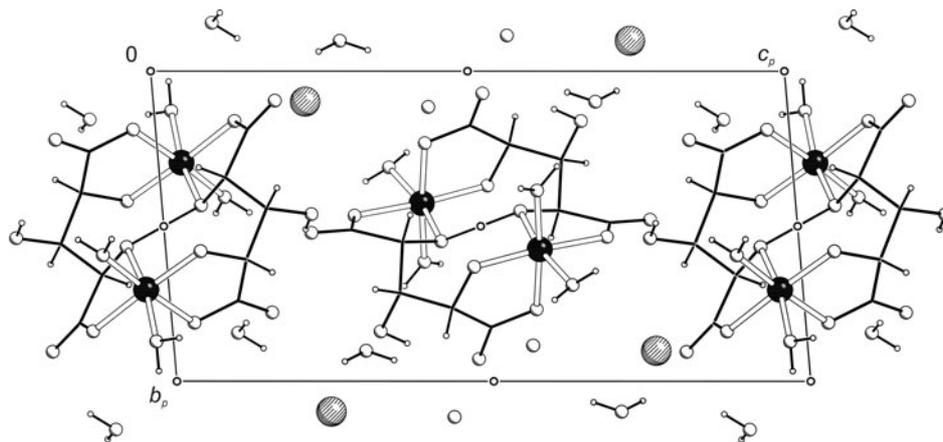


Abbildung 6.24: Die Kristallstruktur von **23** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Die Kristallstruktur von **25** ist isotyp. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Aluminium (schwarz, groß, für **25**: Gallium), Cäsium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

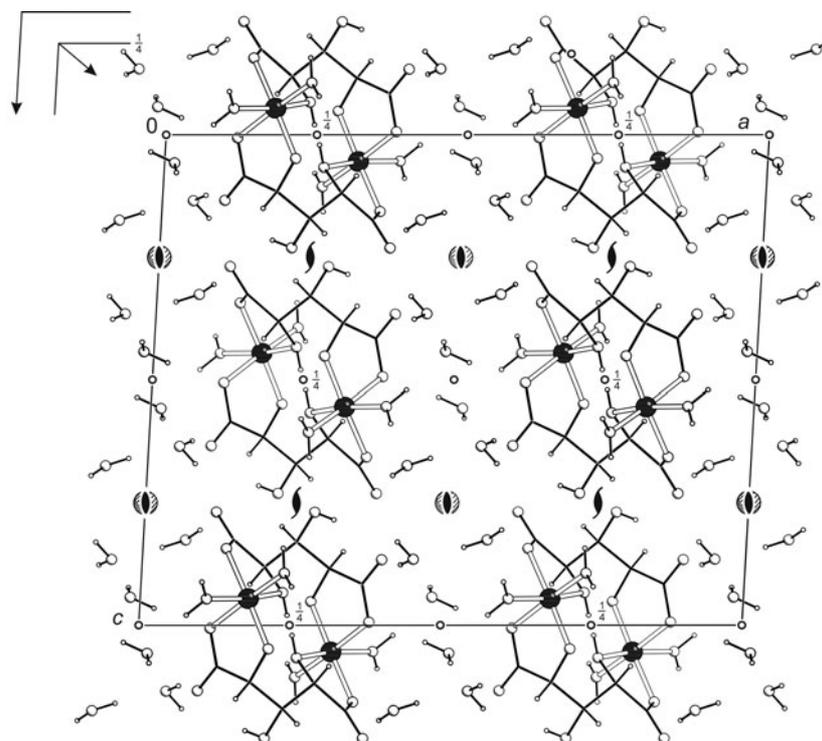


Abbildung 6.25: Die Kristallstruktur von **24** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Aluminium (schwarz, groß), Cäsium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

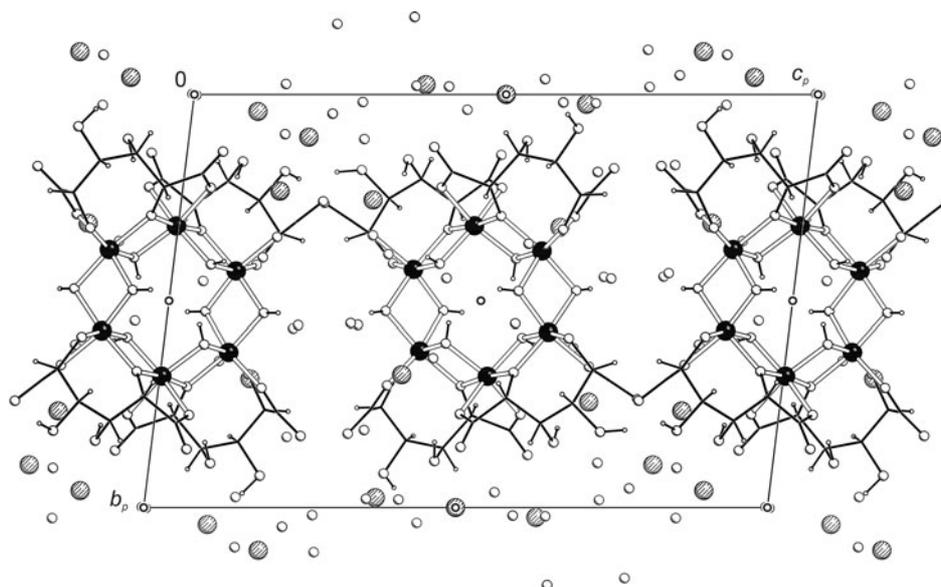


Abbildung 6.26: Die Kristallstruktur von **26** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Aluminium (schwarz, groß), Natrium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

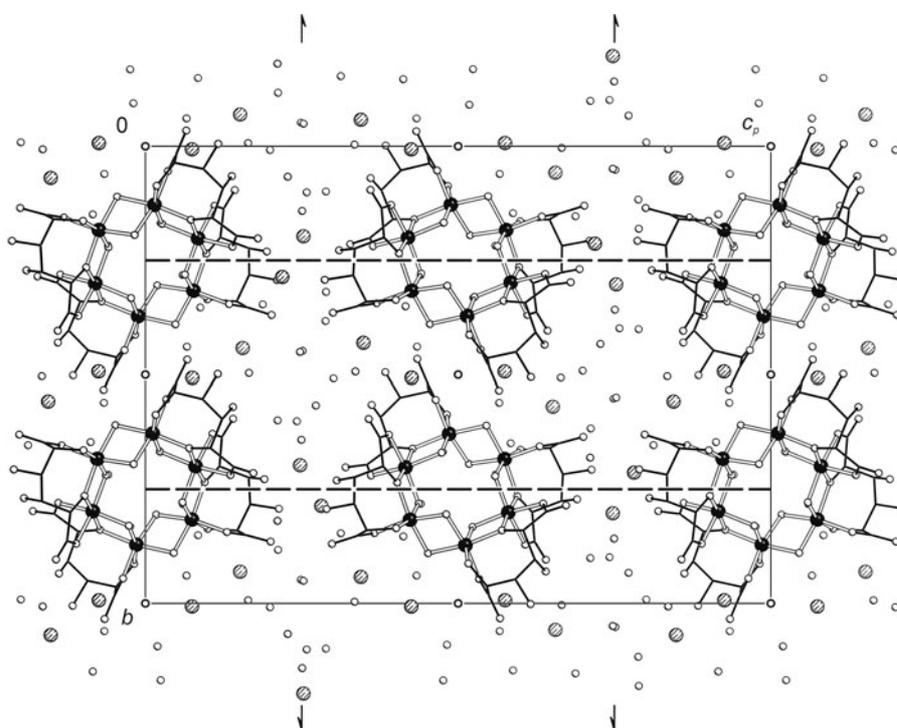


Abbildung 6.27: Die Kristallstruktur von **27** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Aluminium (schwarz, groß), Kalium (gestreift, groß), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (ohne Füllung, groß), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

Literatur

- [1] Sznajdman in *Bioorganic Chemistry: Carbohydrates* (Ed. S. M. Hecht), University Press Oxford, **1999**, 1–55.
- [2] E. O. Lippmann, *Die Chemie der Zuckerarten*, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, **1904**.
- [3] B. Gyurcsik, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 81–149.
- [4] a) J. W. Green in *The Carbohydrates – Chemistry, Biochemistry, Physiology* (Ed. W. Pigman), Academic Press, **1957**, 1–76. b) O. Theander in *The Carbohydrates – Chemistry and Biochemistry Second Edition* (Ed. W. Pigman, D. Horton), Volume 1B, Academic Press, **1980**, 1013–1099. c) E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie II*, Georg-Thieme-Verlag Stuttgart, **1995**.
- [5] J. Lehmann, *Kohlenhydrate*, Georg-Thieme-Verlag Stuttgart, **1996**.
- [6] a) J. Staněk, M. Černý, J. Kocourek, J. Pacák, *The Monosaccharides*, Academic Press New York and London, **1963**, 696–721. b) F. G. Fischer, H. Dörfel, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1955**, *302*, 186–203.
- [7] B. Gyurcsik, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 81–149.
- [8] J.-F. Verchère, S. Chapelle, F. Xin, D. C. Crans, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 837–945.
- [9] U. Piarulli, C. Floriani, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 393–429.
- [10] Y. E. Alekseev, A. D. Garnovskii, Y. A. Zhdanov, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67*, 649–669.
- [11] D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 171–225, und dort zitierte Literatur.
- [12] a) P. R. Sarode, G. Sankar, C. N. R. Rao, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1983**, *92*, 527–542. b) L. Nagy, T. Yamaguchi, T. Páli, M. Nomura, H. Ohtaki, *ACH Models Chem.* **1998**, *135*, 129–145. c) Y. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41B*, 1447–1454. d) R. P. Bandwar, C. P. Rao, M. Giralt, J. Hidalgo, G. U. Kulkarni, *J. Inorg. Biochem.* **1997**, *66*, 37–44. e) L. Nagy, H. Ohtaki, T. Yamaguchi, M. Nomura, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *159*, 201–207. f) H. Winkler, W. Meyer, A. X. Trautwein, K. Hegetschweiler, H.-F. Nolting, *Physica B* **1995**, *208–209*, 733–734. g) L. Nagy, S. Yamashita, T. Yamaguchi, H. Wakita, M. Nomura, *Photon Factory Act. Rep.* **1990**, *8*, 141. h) R. P. Bandwar, C. P. Rao, *Carbohydr. Res.* **1997**, *297*, 341–346.
- [13] K. Burger, L. Nagy in *Biocoordination Chemistry* (Ed. K. Burger), Ellis Horwood, Chichester, **1990**, 237–283, und dort zitierte Literatur.
- [14] H. Kozłowski, M. Jezowska-Bojczuk, *Handb. Metal Ligand Interact. Biol. Fluids Bioinorg. Chem* **1995**, *1*, 679–685.

- [15] a) J. G. Forrest, C. K. Prout, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1312–1317. b) Y. Matsumoto, E. Miki, K. Mizumachi, T. Ishimori, T. Kimura, T. Sakurai, *Chem. Lett.* **1981**, 1401. c) R. B. Ortega, R. E. Tapscott, C. F. Campana, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2517–2519. d) F. C. Hawthorne, I. Borys, R. B. Ferguson, *Acta Crystallogr. C* **1983**, *39*, 540–542. e) H. Soylu, *Hac. Bull. Nat. Sci. Eng.* **1982**, *11*, 61–73. f) S. K. Sikka, H. Rajagopal, *Anom. Scattering IUCR Conf.* **1974**, 503–514. g) J. S. Hopwood, A. W. Nicol, *J. Appl. Crystallogr.* **1972**, *5*, 437–438. h) H. Soylu, *Hac. Bull. Nat. Sci. Eng.* **1983**, 219–227. i) V. Ramakrishnan, *Cryst. Res. Technol.* **1989**, *24*, 513–516. j) H. Soylu, *Z. Kristallogr.* **1985**, *171*, 255–260. k) L. J. Bostelaar, R. A. G. de Graaff, F. B. Hulsbergen, J. Reedijk, W. M. H. Sachtler, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2294–2297. l) I. D. Williams, S. F. Pedersen, K. B. Sharpless, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6430–6431. m) D. Zhang, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Am. Cryst. Assoc., Ser. 2* **1984**, *12*, 28. n) L. K. Templeton, D. H. Templeton, D. Zhang, A. Zalkin, *Acta Crystallogr. C* **1985**, *41*, 363–368. o) A. C. Dengel, W. P. Griffith, R. D. Powell, A. C. Skapski, *Chem. Commun.* **1986**, 555–556. p) H. D. Beeson, R. E. Tapscott, E. N. Duesler, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *102*, 5–13. q) R. B. Ortega, C. F. Campana, R. E. Tapscott, *Acta Crystallogr. B* **1980**, *36*, 1786–1788. r) S. F. Pedersen, J. C. Dewan, R. R. Eckman, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1279–1282. s) P. Schwendt, P. Svancarek, L. Kuchta, J. Marek, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2161–2166. t) R. Wicharz, R. Wartchow, M. Jaeckel, *Z. Kristallogr. – New Crystal Structures* **1997**, *212*, 81–82. u) C. Gonzalez-Silgo, J. Gonzalez-Platas, C. Ruiz-Perez, T. Lopez, M. E. Torres, *Acta Crystallogr. C* **1999**, *55*, 710–712. v) W. T. Robinson, C. J. Wilkins, *Trans. Met. Chem.* **1986**, *11*, 86–89. w) G. Erker, M. Rump, C. Kruger, M. Nolte, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*, 679–687. x) W. A. Herrmann, E. Herdtweck, W. Scherer, P. Kiprof, L. Pajdla, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 51–56. y) J. T. Wroblewski, M. R. Thompson, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *150*, 269–277. z) G. Erker, S. Dehnicke, M. Rump, C. Kruger, W. S. Werner, M. Nolte, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1349–1351. a') D. S. Sagatys, E. J. O'Reilly, S. Patel, R. C. Bott, D. E. Lynch, G. Smith, C. H. L. Kennard, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 1027–1034. b') M. McCann, F. Humphreys, V. McKee, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3655–3661. c') R. Tacke, M. Mühleisen, P. G. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1186–1188. d') I. Zviedre, V. Bel'sky, J. Ronis, J. Schwartz, A. Anderson, *Latv. Khim. Zh.* **2000**, *15*, 3–23. e') R. C. Bott, G. Smith, D. S. Sagatys, D. E. Lynch, A. N. Reddy, C. H. L. Kennard, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 803–807. f') M. A. Ivanov, A. L. Kosoy, *Acta Crystallogr. B* **1975**, *31*, 2843–2848. g') C. Ruiz-Perez, M. Hernandez-Molina, C. Gonzalez-Silgo, T. Lopez, C. Yanes, X. Solans, *Acta Crystallogr. C* **1996**, *52*, 2473–2475. h') Z.-G. Wang, S.-G. Liu, D. Wang, X.-M. Sui, *Acta Crystallogr. C* **1996**, *52*, 3179–3181. i') R. E. Tapscott, R. L. Belford, I. C. Paul, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 356–364. j') J. L. Pizarro, J. Garcia-Jaca, T. Rojo, M. I. Arriortua, *Acta Crystallogr. C* **1994**, *50*, 1394–1396. k') J. Garcia-Jaca, T. Rojo, J. L. Pizarro, A. Goni, M. I. Arriortua, *J. Coord. Chem.* **1993**, *30*, 327–336.
- [16] C. K. Prout, J. R. Carruthers, F. J. C. Rossotti, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3336–3342.

- [17] R. J. Missavage, R. L. Belford, I. C. Paul, *J. Coord. Chem.* **1972**, *2*, 145–147.
- [18] T. Lys, *Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 1699–1701.
- [19] T. Lys, *Acta Crystallogr. C* **1984**, *40*, 374–376.
- [20] T. Kunte, Dissertation **2002**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [21] G. Kramer, Diplomarbeit **2000**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [22] M. Saladini, M. Candini, D. Iacopino, L. Menabue, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *292*, 189–197.
- [23] A. V. Ablov, G. A. Popovich, G. I. Dimitrova, G. A. Kiosse, I. F. Burshtein, T. I. Malinovskii, B. M. Shchedrin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1976**, *229*, 611–613.
- [24] R. L. Pecsok, R. S. Juvet, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 202–206.
- [25] P. A. Koz'min, P. A. Chel'tsov, M. D. Surazhskaya, I. B. Baranovskii, *Zh. Neorg. Khim.* **1995**, *40*, 423–425.
- [26] a) M. Vicedomini, *J. Coord. Chem.* **1983**, *12*, 307–312. b) G. Escandar, L. F. Sala, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2053–2057. c) A. D. Toy, T. D. Smith, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2925–2929. d) C. Panda, R. K. Patnaik, *Indian J. Chem. A* **1976**, *14*, 446–448. e) Y. D. Fridman, N. V. Dolgashova, A. G. Rustemova, *Zh. Neorg. Khim.* **1981**, *26*, 2775–2780. f) T. Gajda, B. Gyurcsik, T. Jakusch, K. Burger, B. Henry, J.-J. Delpuech, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *275–276*, 130–140.
- [27] a) G. Escandar, L. F. Sala, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2053–2057. b) C. Makridou, M. Cromer-Morin, J. P. Scharff, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 59–63. c) G. Micera, A. Dessi, H. Kozlowski, B. Radomska, J. Urbanska, P. Decock, B. Dubois, I. Oliver, *Carbohydr. Res.* **1989**, *188*, 25–34. d) B. Dubois, B. Vandorpe, I. Oliver, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1991**, *128*, 181–184.
- [28] N. Figueroa, B. Nagy, B. Chakrabarti, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1977**, *74*, 460–465.
- [29] N. Figueroa, B. Chakrabarti, *Biopolymers* **1978**, *17*, 2415–2426.
- [30] R. Aruga, *Bull Chem. Soc. Jap.* **1981**, *54*, 1233–1235.
- [31] a) G. Micera, A. Dessi, H. Kozlowski, B. Radomska, J. Urbanska, P. Decock, B. Dubois, I. Oliver, *Carbohydr. Res.* **1989**, *188*, 25–34. b) P. Payne, R. J. Magee, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1982**, *91*, 31–37. c) S. Stojkovski, B. D. James, R. Payne, R. J. Magee, *J. Inorg. Biochem.* **1994**, *54*, 33–37.
- [32] I. B. Cook, R. J. Magee, R. Payne, B. Ternai, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1307–1314.
- [33] a) G. Micera, A. Dessi, H. Kozlowski, B. Radomska, J. Urbanska, P. Decock, B. Dubois, I. Oliver, *Carbohydr. Res.* **1989**, *188*, 25–34. b) B. Dubois, B. Vandorpe, I. Oliver, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1991**, *128*, 184–188.

- [34] P. R. Sarode, G. Sankar, C. N. R. Rao, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1983**, *92*, 527–542.
- [35] a) M. McCann, F. Humphreys, V. McKee, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3655–3661.
b) H. Soylu, *Hac. Bull. Nat. Sci. Eng.* **1982**, *11*, 61–73. c) D. Zhang, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Am. Cryst. Assoc., Ser. 2* **1984**, *12*, 28.
- [36] R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 852–854.
- [37] P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Uhlendorf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 601–608.
- [38] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1839–1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1742–1744.
- [39] N. Habermann, G. Jung, M. Klaassen, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 809–814.
- [40] M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 661–668.
- [41] M. Klaassen, P. Klüfers, *Acta Crystallogr. C* **1994**, *50*, 686–688.
- [42] C. Gack, P. Klüfers, *Acta Crystallogr. C* **1996**, *52*, 2972–2975.
- [43] W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 936–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 884–887.
- [44] N. Habermann, M. Klaassen, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **1993**, *241*, 9–23.
- [45] M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1631–1634.
- [46] P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 191–199.
- [47] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2290–2292.
- [48] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951.
- [49] E. Schweizer, *J. prakt. Chem.* **1857**, *72*, 109–111.
- [50] R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835–844.
- [51] M. Achternbosch, P. Klüfers, *Acta Crystallogr. C* **1994**, *50*, 175–178.
- [52] G. Kettenbach, Dissertation **1997**, Universität Karlsruhe (TH).
- [53] T. Kunte, Diplomarbeit **1999**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [54] P. Klüfers, T. Kunte, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4356–4358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4210–4212.
- [55] X. Kästele, P. Klüfers, T. Kunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2042–2044.

- [56] A. E. Martell, R. J. Motekaitis in *The Environmental Chemistry and Toxicology of Aluminium* (Ed. T. E. Lewis), Lewis Publishers, Chelsea (MI), **1989**, 3.
- [57] a) M. J. Welch, S. Mörlein, *ACS Symp. Ser.* **1980**, 121–140. b) M. L. Thakur, M. V. Merrick, S. W. Ganaseka in *Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds*, International Atomic Energy Agency, Wien, **1972**, 2, 183–193. c) E. Aulbert, A. Gibhardt, E. Schulz, U. Haubold, *Nucl. Med. (Amsterdam)* **1976**, 15, 185–194.
- [58] O. Goldman, *Biochem. Z.* **1922**, 133, 459–468.
- [59] V. Frei, *Mh. Chem.* **1967**, 98, 2195–2213 und dort zitierte Literatur.
- [60] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 18–23.
- [61] G. M. Escandar, A. C. Olivieri, M. Gonzalez-Sierra, A. A. Frutos, L.F. Sala, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 799–804.
- [62] F. R. Venema, J. A. Peters, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1993**, 112, 445–450.
- [63] J. González Velasco, S. Ayllon, J. Sancho, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, 41, 1075–1078.
- [64] S. A. Csikkelné, *Acta Pharm. Hung.* **1991**, 61, 253–261.
- [65] E. Perte, C. G. Macarovici, *Rev. Roum. Chim.* **1971**, 16, 1749–1757.
- [66] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1354–1358.
- [67] A. W. Addison, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [68] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **2000**, 147, 296–330.
- [69] a) J. W. Akitt in Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press New York and London **1987**, 259–292. b) J. W. Akitt, G. Gessner, M. Weinberger, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, 26, 1047. c) J. W. Akitt, G. Gessner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 147.
- [70] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50–80.
- [71] H. Kiliani, *Ber.* **1887**, 20, 2710–2716.
- [72] E. Fischer, *Ber.* **1891**, 24, 539–546.
- [73] O. Theander in *The Carbohydrates – Chemistry and Biochemistry*, 2nd Ed. (Ed. W. Pigman, D. Horton), Volume 1B, Academic Press, **1980**.
- [74] F. Smith, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1946**, 20, 79–106.
- [75] Neben Artikeln aus [15] siehe Übersichtsartikel: R. E. Tapscott, R. L. Belford, I. C. Paul, *Coord. Chem. Rev.* **1969**, 3, 323–359.

- [76] A. V. Ablov, G. A. Popovich, E. V. Suntsov, *Zh. Strukt. Khim.* **1968**, *9*, 965–971.
- [77] G. S. Papaefstathiou, C. P. Raptopoulou, A. Tsohos, A. Terzis, E. G. Bakalbassis, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4658–4662.
- [78] D. Christodoulou, C. George, L. K. Keefer, *Chem. Comm.* **1993**, 937–939.
- [79] Y. Cui, J.-T. Chen, J.-S. Huang, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *293*, 129–139.
- [80] Z. Olejnik, B. Jezowska-Trzebiatowska, T. Lis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 97–101.
- [81] U. Turpeinen, R. Hamalainen, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *134*, 87–93.
- [82] a) R. Mergehenn, W. Haase, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, *33*, 1877 u. 2734–2739. b) L. Merz, W. Haase, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1594–1598; *ibid.* **1980**, 875–879. c) H. Astheimer, F. Nepveu, L. Walz, W. Haase, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 315–320. d) L. Schawabe, W. Haase, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1909–1913. e) J. W. Hall, W. E. Estes, E. D. Estes, R. P. Scaringe, W. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1572–1574. f) N. Matsumoto, T. Tsutsumi, A. Ohyoshi, H. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1388–1392.
- [83] J. A. Real, G. De Munno, R. Chiappetta, M. Julve, F. Lloret, Y. Journaux, J.-C. Colin, G. Blondin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1184–1186; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1223–1225.
- [84] N. Bulc, L. Golic, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1983**, *39*, 174–176.
- [85] F. R. Venema, J. A. Peters, H. van Bekkum, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *191*, 261–270.
- [86] S. Herdin, unveröffentlicht, [Bis{tris(2-aminoethyl)amin}-di- μ -hydroxo-dinickel(II)]-hydroxid-Pentahydrat, Nitren_Hydroxo_H2O_Hydroxid_f070_herdin.ar, Röntgenarchiv Prof. P. Klüfers, Universität München (LMU).
- [87] K. Isele, Diplomarbeit **1997**, Universität Karlsruhe (TH).
- [88] J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 359–360.
- [89] G. Johannson, *Ark. Kemi* **1962**, *20*, 305–319.
- [90] L. Allouche, C. Gérardin, T. Loiseau, G. Férey, F. Taulelle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 521–524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 511–514.
- [91] W. Seichter, H.-J. Mögel, P. Brand, D. Salah, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 795–797.
- [92] S. L. Heath, P. A. Jordan, I. D. Johnson, G. R. Moore, A. K. Powell, M. Helliwell, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, *59*, 785–794.

- [93] F. R. Venema, J. A. Peters, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1993**, *112*, 445–450.
- [94] W. Schmitt, E. Baissa, A. Mandel, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3689–3693; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3577–3581.
- [95] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. Chr. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **2000**, *147*, 296–330.
- [96] S. Zhang, X. Wu, M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 481–484.
- [97] M. Vogt, Dissertation **2003**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [98] J. Schuhmacher, Dissertation **1998**, Universität Karlsruhe (TH).
- [99] P. Klüfers, persönliche Mitteilung.
- [100] W. Saenger, *Nature* **1979**, *279*, 343–344.
- [101] A. E. Bennet, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshimi, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6951–6958.
- [102] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97* “A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data”, Universität Göttingen **1997**.
- [103] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97* “A Program for Crystal Structure Determination”, Universität Göttingen **1997**.
- [104] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moltiterni, G. Polidori, R. Spagna: SIR97; a new tool for crystal structure determination and refinement; *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *32*, 115–119.
- [105] A. L. Spek, Laboratorium voor Kristal- en Structuurchemie, Vakgroep Algemene Chemie, University of Utrecht **1999**.
- [106] E. Keller, “A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models”, Universität Freiburg **1999**.
- [107] K. Brandenburg, Diamond Version 2.1c, **2000**.
- [108] C. K. Johnson, M. N. Burnett, L.J. Farrugia, *ORTEP-3 for Windows v1.05*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee; University of Glasgow, **1999**.

Dank

Herrn Prof. Dr. Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung, den gewährten wissenschaftlichen Freiraum, für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen und für die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Christine Neumann für Ihre große Unterstützung bei all den kleinen Problemen des Laboralltags und für den leider vergeblichen Kampf gegen das Chaos in der Teeküche.

Martin Vogt für immerhin fast 9 Jahre gemeinsamen Studiums und der Promotion, wovon uns drei Jahre Boxennachbarschaft zu so einer Art altem Ehepaar gemacht haben.

Michael Bootz für seine ständige Hilfsbereitschaft und seinen knallharten Realismus.

meinen Laborkollegen Martin Oßberger und Martin Handwerk für die gute Atmosphäre im Labor und dass sie meinen Humor ertragen haben.

Rainer Kraft für die Idee zum „Heiligen Biertest“ und das in-den-Arsch-treten aus der Ferne.

meinen F-Praktikanten Tobias Korn, Tuan-Huy La, Patrick Schreiner und Stefanie Mugrauer für die Hilfe bei der Doktorarbeit.

den Mitarbeitern der zentralen Analytik, insbesondere der NMR-Abteilung für die zahlreichen angefertigten Analysen und Messungen.

Dr. Jürgen Senker und Christian Minke für die Messungen der Festkörper-NMR-Spektren und Dr. Jürgen Senker für die geduldige Einweisung in das Programm SIMPSON.

Dr. Peter Mayer und Dr. Holger Piotrowski dafür, dass sie mich in die Kunst des Röntgens eingeführt haben.

Frau Renate Singer-Schülmers, der Mutter unseres Arbeitskreises, dass sie immer gut für uns Kinder gesorgt hat.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für das gute Klima, die anregenden Gespräche in den Pausen und für so manchen herzlichen Lacher.

Nadja für Ihren Beistand in den Zeiten des Zusammenschreibens und als Pfadfinderin im finsternen Dschungel der Zeichensetzung und deutschen Grammatik.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Gernot Kramer
Geburtsdatum	17. April 1975
Geburtsort	München
Staatsangehörigkeit	italienisch

Schulausbildung

09.1981–07.1985	Grundschulen Pastetten/München (D)
09.1985–07.1987	math.-naturwiss. Gymnasium Pullach (D)
09.1987–06.1989	Mittelschule „Joseph von Aufschnaiter“ Bozen (I)
09.1989–07.1994	Gewerbeoberschule „Max Valier“ Bozen (I)
07.1994	Matura-Diplom (Fachrichtung Elektronik)
07.1994	Gesellenbrief „Radio- und Fernseh-Techniker“

Hochschulausbildung

11.1994–05.1997	Grundstudium im Fach Chemie an der LMU München
05.1997	Diplom-Vorprüfung
05.1997–07.1999	Hauptstudium im Fach Chemie an der LMU München Nebenfach: Materialwissenschaften
07.1999	Diplom-Hauptprüfung
09.1999–03.2000	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers „Mannuronat als Ligand“
03.2000	Abschluss: Diplom-Chemiker-Univ.
seit 04.2000	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers Thema: „Deprotonierte Zuckersäuren als Liganden in Kohlenhydrat-Metall-Komplexen“

Berufstätigkeit

1991–1993	Ferialpraktika als Elektriker-Gehilfe, Electro Universal Radio, Bozen (I)
1995–2000	Anstellungen als Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie und am Department Chemie der LMU München
seit 04.2000	Wissenschaftlicher Angestellter am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München