

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

Phenylboronsäureester, Kieselsäureester und Übergangsmetall-Komplexe mit deprotonierten Zuckersäuren

Peter Maximilian Pfister

aus

München

2013

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsverordnung vom 28 November 2011 von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 05.04.2013

Peter Maximilian Pfister

Dissertation eingereicht am 05.04.2013

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Klüfers
2. Gutachter: Prof. Dr. H.-C. Böttcher

Mündliche Prüfung am 15.05.2013

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2008 bis Mai 2013 am Department für Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Koordinationschemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Zuckersäuren | 1 |
| 1.2 Aldonsäuren..... | 3 |
| 1.3 Aldarsäuren | 5 |
| 1.4 Alduronsäuren | 7 |
| 1.5 Uronat-Isomerase | 8 |
| 1.5.1 Struktur..... | 8 |
| 1.5.2. Mechanismus..... | 10 |
| 1.6 Ziele und Motivation dieser Arbeit | 12 |
| 2 Ergebnisse | 13 |
| 2.1 Boronsäureester von Zuckersäuren | 13 |
| 2.1.1 Umsetzung von Phenylboronsäure mit D-Ribonsäure- γ -lacton..... | 14 |
| 2.1.2 Umsetzung von Phenylboronsäure mit D-Xylonsäure- γ -lacton..... | 16 |
| 2.1.3 Umsetzung von Phenylboronsäure mit D-Lyxonsäure- γ -lacton | 17 |
| 2.1.4 Umsetzung von Phenylboronsäure mit D-Mannonsäure- γ -lacton | 19 |
| 2.1.5 Umsetzung von Phenylboronsäure mit L-Gulonsäure- γ -lacton..... | 21 |
| 2.1.6 Umsetzung von Phenylboronsäure mit D-Glucuronsäure-3,6-lacton. | 22 |
| 2.1.7 Umsetzung von 1,4-Phenylendiboronsäure mit Xylarsäure | 23 |
| 2.1.8 NMR-Daten der Boronsäureester | 24 |
| 2.2 Kieselsäureester von Zuckersäuren | 25 |
| 2.2.1 Umsetzung von Tetramethoxysilan mit Dinatrium-D-mannarat | 26 |
| 2.3 Untersuchung der Koordination von Kupfer(II) an Zuckersäuren | 30 |
| 2.3.1 Umsetzung von Cu ^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und D-Erythronsäure- γ -lacton..... | 30 |
| 2.3.2 Umsetzung von Cu ^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und D-Ribonsäure- γ -lacton..... | 33 |
| 2.3.3 Umsetzung von Cu ^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und D-Arabinonsäure- γ -lacton | 35 |
| 2.3.4 Umsetzung von Cu ^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und D-Lyxonsäure- γ -lacton..... | 38 |
| 2.3.5 Umsetzung von Cu ^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und D-Galactonsäure- γ -lacton..... | 40 |

INHALT

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.3.6 Umsetzung von Cu ^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und D-Mannonsäure- γ -lacton | 43 |
| 2.3.7 Umsetzung von Cu ^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und L-Gulonsäure- γ -lacton..... | 45 |
| 2.3.8 Umsetzung von Cu ^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und D-Gluconsäure- δ -lacton | 47 |
| 2.3.9 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Erythronsäure- γ -lacton..... | 50 |
| 2.3.10 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Threonsäure- γ -lacton | 52 |
| 2.3.11 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Ribonsäure- γ -lacton | 54 |
| 2.3.12 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Arabinonsäure- γ -lacton..... | 56 |
| 2.3.13 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Xylonsäure- γ -lacton | 58 |
| 2.3.14 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Lyxonsäure- γ -lacton..... | 61 |
| 2.3.15 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Galactonsäure- γ -lacton..... | 63 |
| 2.3.16 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Mannonsäure- γ -lacton..... | 65 |
| 2.3.17 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Gluconsäure- δ -lacton ^[114] | 67 |
| 2.3.18 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Glucoheptonsäure- γ -lacton | 70 |
| 2.3.19 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Bipyridin und Mannarsäurediamid | 72 |
| 2.3.20 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Dipyridylamin und D-Xylonsäure- γ -lacton..... | 75 |
| 2.3.21 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Dipyridylamin und D-Galactonsäure- γ -lacton | 77 |
| 2.3.22 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Dipyridylamin und L-Gulonsäure- γ -lacton | 80 |
| 2.3.23 Umsetzung von Cu ^{II} mit Natrium-D-maltobionat und Natriumhydroxid | 82 |
| 2.3.24 Umsetzung von Cu ^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Galacturonsäure | 86 |
| 2.4 Untersuchung der Koordination von Pd-en an D-Galacturonsäure | 88 |
| 2.4.1 Umsetzung von Pd-en mit D-Galacturonsäure | 89 |
| 2.4.2 Umsetzung von Pd-en mit D-Galacturonsäure unter Zugabe von NaOH..... | 91 |
| 2.5 Untersuchung der Koordination von Cobalt(III) an Zuckersäuren..... | 93 |
| 2.5.1 Umsetzung von Co ^{III} (tren) mit D-Gluconsäure- δ -lacton | 93 |
| 2.6 Untersuchung der Koordination von Mangan(IV) an Zuckersäuren..... | 96 |
| 2.6.1 Mangan(IV)-Komplex mit D-Gluconsäure..... | 96 |
| 2.6.2 Mangan(IV)-Komplex mit D-Lactobionsäure | 98 |
| 2.6.3 Mangan(IV)-Komplex mit D-Mannarsäure | 99 |
| 2.7 Untersuchung der Koordination von Rhenium(V) an Zuckersäuren..... | 102 |
| 2.7.1 Umsetzung von [ReOCl ₂ (tpb)] mit D-Erythronsäure- γ -lacton | 103 |

INHALT

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.7.2 Umsetzung von [ReOCl ₂ (tpb)] mit D-Ribonsäure- γ -lacton..... | 105 |
| 2.7.3 Umsetzung von [ReOCl ₂ (tpb)] mit D-Lyxonsäure- γ -lacton..... | 107 |
| 2.7.4 Umsetzung von [ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂] mit D-Erythronsäure- γ -lacton und L-Histidin..... | 109 |
| 2.7.5 Umsetzung von [ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂] mit Galactarsäure und L-Histidin..... | 113 |
| 2.7.6 Umsetzung von [ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂] mit Natrium-D-xylonat und Glycyl-L-histidin..... | 115 |
| 2.7.7 Umsetzung von [ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂] mit Natrium-D-lyxonat und Glycyl-L-histidin..... | 119 |
| 2.7.8 Umsetzung von [ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂] mit Natrium-D-gluconat und Glycyl-L-histidin..... | 121 |
| 2.7.9 Umsetzung von [ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂] mit Natrium-D-galactonat und Glycyl-L-histidin..... | 124 |
| 2.7.10 Umsetzung von [ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂] mit Galactarsäure und Glycyl-L-histidin..... | 127 |
| 3 Diskussion..... | 130 |
| 3.1 Phenylboronsäureester von Zuckersäuren..... | 130 |
| 3.2 Kieselsäureester von Zuckersäuren..... | 135 |
| 3.3 Kupfer(II)-Komplexe mit Zuckersäuren..... | 136 |
| 3.4 Komplexe mit D-Galacturonsäure..... | 140 |
| 3.5 Cobalt(III)-Komplexe mit Zuckersäuren..... | 142 |
| 3.6 Mangan(IV)-Komplexe mit Zuckersäuren..... | 143 |
| 3.7. Rhenium(V)-Komplexe mit Zuckersäuren..... | 144 |
| 4 Zusammenfassung..... | 151 |
| 5 Experimenteller Teil..... | 156 |
| 5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechniken..... | 156 |
| 5.2 Analytische Methoden..... | 156 |
| 5.2.1 Massenspektrometrie..... | 156 |
| 5.2.2 NMR-Untersuchungen..... | 157 |
| 5.2.3 Kristallstrukturbestimmung..... | 157 |
| 5.3 Edukte, Lösemittel und Reagenzien..... | 158 |
| 5.4 Darstellung der Reagenzien..... | 160 |
| 5.4.1 Darstellung von Dichlorido-ethan-1,2-diamin-palladium(II) [Pd(en)Cl ₂]..... | 160 |
| 5.4.2 Darstellung von Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-palladium(II) (0.45 M)..... | 160 |
| 5.4.3 Darstellung von <i>trans</i> -Trichlorido-oxido-bis(triphenylphosphan)-rhenium(V)..... | 161 |
| 5.4.4 Darstellung von Kalium-(tris-(1-pyrazolyl)-borhydrid)..... | 161 |

INHALT

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.4.5 Darstellung von Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V) | 162 |
| 5.4.6 Darstellung von [Co(tren)Cl ₂]Cl | 163 |
| 5.4.7 Darstellung von Zinkxylarat-Trihydrat | 164 |
| 5.4.8 Darstellung von Xylarsäure | 165 |
| 5.4.9 Darstellung von Mannarsäure-1,4-3,6-dilacton | 165 |
| 5.4.10 Darstellung von Mannarsäurediamid | 166 |
| 5.5 Darstellung und Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen | 168 |
| 5.5.1 Darstellung von PhB(D-Rib1A ₅ 7,3,4H ₋₂) (1) | 168 |
| 5.5.2 Darstellung von (PhB) ₂ (D-Xyl1A ₂ 3,3,4,5H ₋₄) · C ₃ H ₆ O (2) | 168 |
| 5.5.3 Darstellung von PhB(D-Lyx1A ₄ 3,5H ₋₂) (3) | 169 |
| 5.5.4 Darstellung von (PhB) ₂ (1-O-Me-D-Man1A ₃ 4,5,6H ₋₄) (4) | 170 |
| 5.5.5 Darstellung von (PhB) ₂ (L-Gul1A ₄ 2,3,5,6H ₋₄) (5) | 170 |
| 5.5.6 Darstellung von PhB(D-Glc6A ₄ 1,2H ₋₂) (6) | 171 |
| 5.5.7 Darstellung von 1,4-BzB ₂ (1,5-O-Me-Xyl1,5A ₂ 2,4H ₋₂) ₂ · 2 CH ₃ OH (7) | 172 |
| 5.5.8 Synthese von Na ₈ [Si(D-Man1,6A ₂ 1,3,4,6H ₋₄) ₃] · 17.5 H ₂ O (8) | 173 |
| 5.5.9 Synthese von Kupfer(II)-Komplexen mit 1,10-Phenanthrolin als Hilfsligand | 174 |
| 5.5.10 Synthese von Kupfer(II)-Komplexen mit 2,2'-Bipyridin als Hilfsligand | 177 |
| 5.5.11 Synthese von [Cu ₂ (bpy) ₂ (D-Man1,6A ₂ 1,2,5,6H ₋₄ -1κ ² O ^{1,2} :2κ ² O ^{5,6})(H ₂ O)] (27) | 180 |
| 5.5.12 Synthese von [Cu(bpa)(D-Xyl1A1,2H ₋₂ -κ ² O ^{1,2})] · H ₂ O · C ₃ H ₆ O (28) | 180 |
| 5.5.13 Synthese von [Cu(bpa)(D-Gal1A1,2H ₋₂ -κ ² O ^{1,2})(H ₂ O)] · 3 H ₂ O (29) | 180 |
| 5.5.14 Synthese von [Cu(bpa)(L-Gul1A1,2H ₋₂ -κ ² O ^{1,2})(H ₂ O)] · 3 H ₂ O (30) | 181 |
| 5.5.15 Synthese von Na ₃ [Cu ₃ (D-Mal1A1,2,3H ₋₃)] · 12 H ₂ O (31) | 181 |
| 5.5.16 Synthese von [Cu(bpy)(β-D-Galf6A5,6H ₋₂ -κ ² O ^{5,6})(H ₂ O)] · 2 H ₂ O (32) | 182 |
| 5.5.17 Synthese von [(en) ₂ Pd ₂ (β-D-Galf6A1,3,5,6H ₋₄ -1κ ² O ^{1,3} :2κ ² O ^{5,6})] (33) | 182 |
| 5.5.18 Synthese weiterer Pd(en)-Galacturonsäure Spezies (34) | 182 |
| 5.5.19 Synthese von [Co(tren)(D-Glc1A1,2H ₋₂ -κ ² O ^{1,2})]PF ₆ · H ₂ O (35) | 183 |
| 5.5.20 Synthese von Na ₂ K ₂ [Mn(D-Glc1A1,3,4,6H ₋₄ -κ ³ O ^{3,4,6}) ₂] · 10 H ₂ O (36) | 183 |
| 5.5.21 Synthese von Na ₄ [Mn(D-Lac1A1,2,3,5H ₋₄ -κ ³ O ^{2,3,5}) ₂] · 30 H ₂ O (37) | 184 |
| 5.5.22 Synthese von Na ₆ K ₂ [Mn(D-Man1,6A ₂ 1,3,4,6H ₋₄ -κ ² O ^{3,4}) ₃] · 21 H ₂ O (38) | 184 |
| 5.5.23 Synthese von [ReO(tpb)(D-Ery1A ₄ 2,3H ₋₂ -κ ² O ^{2,3})] (39) | 185 |

INHALT

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.5.24 Synthese von $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Rib1A}_{4/2}, 3\text{H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot \text{CHCl}_3$ (40) | 185 |
| 5.5.25 Synthese von $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Lyx1A}_{4/2}, 3\text{H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot \text{CHCl}_3$ (41) | 186 |
| 5.5.26 Synthese von $[\text{ReO}(\text{L-his})(\text{D-Ery1A}_{4/2}, 3\text{H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ (42) | 186 |
| 5.5.27 Synthese von $[(\text{ReO})_2(\text{L-his})_2(\text{Gal1,6A}_{2,1,2,5}, 6\text{H}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})] \cdot 4.81 \text{ H}_2\text{O}$ (43) | 187 |
| 5.5.28 Synthese von $\text{Na}[\text{ReO}(\text{gly-L-hisH}_{-1})(\text{D-Xyl1A1,2H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (44) | 187 |
| 5.5.29 Synthese von $[\text{ReO}(\text{gly-L-his})(\text{D-Lyx1A1,2H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (45) | 188 |
| 5.5.30 Synthese von $[\text{ReO}(\text{gly-L-his})(\text{D-Glc1A1,2H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (46) | 188 |
| 5.5.31 Synthese von $\text{Na}[\text{ReO}(\text{gly-L-hisH}_{-1})(\text{D-Gal1A1,2H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (47) | 189 |
| 5.5.32 Synthese von $[(\text{ReO})_2(\text{gly-L-his})_2(\text{Gal1,6A}_{2,1,2,5}, 6\text{H}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (48) | 189 |
| 6 Anhang | 190 |
| 6.1 Projektionen der Elementarzellen | 190 |
| 6.2 Angaben zu den Strukturbestimmungen | 235 |
| 7 Literatur | 250 |

Abbildungen

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1: Einteilung der Zuckersäuren | 2 |
| Abbildung 2: Reaktionsschema der Bildung des D-Mannonsäure- γ -lactons..... | 2 |
| Abbildung 3: Großaufnahme des aktiven Zentrums der Uronat-Isomerase..... | 8 |
| Abbildung 4: Monomer der Uronat-Isomerase | 9 |
| Abbildung 5: Stoffwechselfad des D-Glucuronat- bzw. D-Galacturonat-Metabolismus..... | 10 |
| Abbildung 6: Vorgeschlagene Mechanismen der Isomerisierung von D-Glucuronat | 11 |
| Abbildung 7: Phenylboronsäure (links) und 1,4-Phenylendiboronsäure (rechts) | 13 |
| Abbildung 8: ORTEP-Darstellung von $\text{PhB}(\text{D-Rib}1\text{A}_{5/3},4\text{H}_{-2})$ in Kristallen von 1 | 14 |
| Abbildung 9: SCHAKAL-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungsmotive in 1 | 15 |
| Abbildung 10: ORTEP-Darstellung von $(\text{PhB})_2(\text{D-Xyl}1\text{A}_{2,3,4,5}\text{H}_{-4}) \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ in Kristallen von 2 | 16 |
| Abbildung 11: ORTEP-Darstellung von $\text{PhB}(\text{D-Lyx}1\text{A}_{4/3,5}\text{H}_{-2})$ in Kristallen von 3 | 17 |
| Abbildung 12: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungsmotivs in 3 | 18 |
| Abbildung 13: ORTEP-Darstellung von $(\text{PhB})_2(1\text{-O-Me-D-Man}1\text{A}_{3,4;5,6}\text{H}_{-4})$ in Kristallen von 4 | 19 |
| Abbildung 14: SCHAKAL-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungsmotive in 4 | 20 |
| Abbildung 15: ORTEP-Darstellung von $(\text{PhB})_2(\text{L-Gul}1\text{A}_{4/2,3;5,6}\text{H}_{-4})$ in Kristallen von 5 | 21 |
| Abbildung 16: GaussView-Darstellung von $\text{PhB}(\text{D-Glc}6\text{A}_{4/1,2}\text{H}_{-2})$ (6) | 22 |
| Abbildung 17: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von Phenylboronsäure mit D-Glucuronsäure..... | 22 |
| Abbildung 18: ORTEP-Darstellung von $1,4\text{-BzB}_2(1,5\text{-O-Me}_2\text{-Xyl}1,5\text{A}_{2,2,4}\text{H}_{-2})_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ in 7 | 23 |
| Abbildung 19: Fischer-Projektionen von D-Threit, Xylit und D-Mannit..... | 25 |
| Abbildung 20: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Si}(\text{D-Man}1,6\text{A}_{2,1,3,4,6}\text{H}_{-4})_3]^{8-}$ in 8 | 26 |
| Abbildung 21: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in 8 | 27 |
| Abbildung 22: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von TMOS mit Dinatrium-D-mannarat..... | 28 |
| Abbildung 23: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Umsetzung von TMOS mit Dinatrium-D-mannarat..... | 29 |
| Abbildung 24: Mit Kupfer(II) verwendete Hilfsliganden | 30 |
| Abbildung 25: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Ery}1\text{A}_{1,2}\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 9 | 31 |
| Abbildung 26: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 9 | 32 |
| Abbildung 27: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Rib}1\text{A}_{1,2}\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 10 | 33 |
| Abbildung 28: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 10 | 34 |
| Abbildung 29: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Ara}1\text{A}_{1,2}\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 11 | 35 |
| Abbildung 30: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 11 | 36 |
| Abbildung 31: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Lyx}1\text{A}_{1,2}\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 12 | 38 |
| Abbildung 32: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 12 | 39 |
| Abbildung 33: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Gal}1\text{A}_{1,2}\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 13 | 41 |
| Abbildung 34: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 13 | 41 |
| Abbildung 35: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Man}1\text{A}_{1,2}\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})]$ in 14 | 43 |
| Abbildung 36: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 14 | 44 |
| Abbildung 37: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gul}1\text{A}_{1,2}\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})]$ in 15 | 45 |

ABBILDUNGEN

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 38: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 15 | 46 |
| Abbildung 39: ORTEP-Darstellung von 16 | 47 |
| Abbildung 40: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 16 | 48 |
| Abbildung 41: ORTEP-Darstellung von 17 | 50 |
| Abbildung 42: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 17 | 51 |
| Abbildung 43: ORTEP-Darstellung von 18 | 52 |
| Abbildung 44: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 18 | 53 |
| Abbildung 45: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Rib1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 19 | 54 |
| Abbildung 46: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 19 | 55 |
| Abbildung 47: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Ara1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 2.24 \text{ H}_2\text{O}$ in 20 | 56 |
| Abbildung 48: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 20 | 57 |
| Abbildung 49: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Xyl1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ in 21 | 59 |
| Abbildung 50: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 21 | 60 |
| Abbildung 51: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Lyx1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 1.625 \text{ H}_2\text{O}$ in 22 | 61 |
| Abbildung 52: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Gal1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in 23 | 63 |
| Abbildung 53: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 23 | 64 |
| Abbildung 54: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Man1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})]$ in 24 | 65 |
| Abbildung 55: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 24 | 66 |
| Abbildung 56: ORTEP-Darstellung von 25 | 67 |
| Abbildung 57: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 25 | 68 |
| Abbildung 58: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Glchept1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ in 26 | 70 |
| Abbildung 59: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 26 | 71 |
| Abbildung 60: ORTEP-Darstellung von 27 | 73 |
| Abbildung 61: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 27 | 74 |
| Abbildung 62: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{D-Xyl1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ in 28 | 76 |
| Abbildung 63: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre in 28 | 77 |
| Abbildung 64: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{D-Gal1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ in 29 | 78 |
| Abbildung 65: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{L-Gul1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ in 30 | 80 |
| Abbildung 66: SCHAKAL-Darstellung des Komplexanions $[\text{Cu}_3(\text{D-Mal1A1,2,3H}_{-3})]^{3-}$ in 31 | 82 |
| Abbildung 67: SCHAKAL-Darstellung der Koordinationsverhältnisse in 31 | 83 |
| Abbildung 68: Spinfrustration auf antiferromagnetisch gekoppeltem 2D Dreiecksgitter..... | 84 |
| Abbildung 69: Magnetische Messung der Suszeptibilität an Kristallen von 31 | 84 |
| Abbildung 70: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\beta\text{-D-Gal/6A5,6H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{5,6})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in 32 | 86 |
| Abbildung 71: Isomerisierung von D-Galacturonsäure in wässriger Lösung..... | 88 |
| Abbildung 72: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von D-Galacturonsäure in Pd-en..... | 89 |
| Abbildung 73: Detektierte Spezies in Lösungen von Pd-en und D-Galacturonsäure..... | 90 |
| Abbildung 74: ^{13}C -NMR-Spektren von D-Galacturonsäure in Pd-en..... | 91 |
| Abbildung 75: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co}(\text{tren})(\text{D-Glc1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})]^+$ in 35 | 94 |
| Abbildung 76: ^{13}C -NMR-Spektrum wiederaufgelöster Kristalle von 35 | 95 |

ABBILDUNGEN

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 77: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{D-Glc1A1,3,4,6H}_{-4}\text{-}\kappa^3\text{O}^{3,4,6})_2]^{4-}$ in 36 ... | 96 |
| Abbildung 78: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{D-Lac1A1,2,3,5H}_{-4}\text{-}\kappa^3\text{O}^{2,3,5})_2]^{4-}$ in 37 ... | 98 |
| Abbildung 79: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{D-Man1,6A}_2\text{1,3,4,6H}_{-4}\text{-}\kappa^2\text{O}^{3,4})_3]^{8-}$ | 100 |
| Abbildung 80: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in 38 | 101 |
| Abbildung 81: Rhenium(V)-Edukt Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V) ... | 103 |
| Abbildung 82: ORTEP-Darstellung von $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Ery1A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})]$ in 39 | 104 |
| Abbildung 83: ORTEP-Darstellung von $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Rib1A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot \text{CHCl}_3$ in 40 | 105 |
| Abbildung 84: SCHAKAL-Darstellung der klassischen Wasserstoffbrückenbindung in 40 | 106 |
| Abbildung 85: ORTEP Darstellung von $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Lyx1A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot \text{CHCl}_3$ in 41 | 107 |
| Abbildung 86: SCHAKAL-Darstellung der klassischen Wasserstoffbrückenbindung in 41 | 108 |
| Abbildung 87: Koordinationsstellen von L-Histidinat (blau: <i>N,N,O</i> mit Rhenium(V)). | 109 |
| Abbildung 88: ORTEP Darstellung von $[\text{ReO}(\text{L-His})(\text{D-Ery1A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ in 42 | 110 |
| Abbildung 89: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungsmotivs in 42 | 111 |
| Abbildung 90: Mögliche <i>syn/anti</i> -Isomere mit Erythronsäure- γ -lacton..... | 112 |
| Abbildung 91: ^{13}C -NMR-Spektrum wiederaufgelöster Kristalle von 42 | 112 |
| Abbildung 92: ORTEP Darstellung von 43 | 113 |
| Abbildung 93: SCHAKAL-Darstellung einiger Wasserstoffbrückenbindungsmotive in 43 | 115 |
| Abbildung 94: Koordinationsstellen von Glycyl-L-histidinat mit Rhenium(V)..... | 116 |
| Abbildung 95: ORTEP Darstellung des Komplexanions von 44 | 117 |
| Abbildung 96: ORTEP-Darstellung von $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})(\text{D-Lyx1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in 45 | 119 |
| Abbildung 97: ORTEP-Darstellung von $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})(\text{D-Glc1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 46 | 121 |
| Abbildung 98: SCHAKAL-Darstellung einiger Wasserstoffbrückenbindungsmotive in 46 | 123 |
| Abbildung 99: ORTEP Darstellung des Komplexanions von 47 | 124 |
| Abbildung 100: SCHAKAL-Darstellung einiger Wasserstoffbrückenbindungsmotive in 47 | 126 |
| Abbildung 101: ORTEP Darstellung von 48 | 127 |
| Abbildung 102: SCHAKAL-Darstellung eines Wasserstoffbrückenbindungsmotivs in 48 | 129 |
| Abbildung 103: Mögliche Produkte von D-Ribonsäure-1,4-lacton mit Phenylboronsäure..... | 130 |
| Abbildung 104: Newman-Projektionen am Beispiel Threitol und Erythritol. | 131 |
| Abbildung 105: Die gebildeten Produkte 3 und 2 | 132 |
| Abbildung 106: Die gebildeten Phenylboronsäurediester 4 und 5 | 133 |
| Abbildung 107: Die gebildeten Produkte 6 und 7 | 134 |
| Abbildung 108: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in 8 | 135 |
| Abbildung 109: Bindungsschema der detektierten Kupferkomplexe..... | 137 |
| Abbildung 110: Koordinationsschema der trimeren $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{D-Man1,6A}_2\text{H}_{-4})]$ Einheiten | 138 |
| Abbildung 111: Schema des Tricuprat-Ions..... | 139 |
| Abbildung 112: D-Gluconsäure, D-Lactobionsäure und D-Mannarsäure | 144 |
| Abbildung 113: Synthese der Koordinationsverbindungen von Zuckersäuren an $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})]^{2+}$ | 145 |
| Abbildung 114: Überführen des 1,4-Lactons in die offenkettige Form | 146 |
| Abbildung 115: Reaktionsschema zur Synthese von Rhenium(V)-Zuckersäure-Verbindungen | 146 |

ABBILDUNGEN

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 116: Synthese von Rhenium(V)-Zuckersäurelacton-Verbindungen | 148 |
| Abbildung 117: Synthese von Rhenium(V)-Zuckersäure-Verbindungen mit Glycyl-L-histidin | 149 |
| Abbildung 118: Die Kristallstruktur von 1 | 190 |
| Abbildung 119: Die Kristallstruktur von 2 | 191 |
| Abbildung 120: Die Kristallstruktur von 3 | 192 |
| Abbildung 121: Die Kristallstruktur von 4 | 193 |
| Abbildung 122: Die Kristallstruktur von 5 | 194 |
| Abbildung 123: Die Kristallstruktur von 7 | 195 |
| Abbildung 124: Die Kristallstruktur von 8 | 196 |
| Abbildung 125: Die Kristallstruktur von 9 | 197 |
| Abbildung 126: Die Kristallstruktur von 10 | 198 |
| Abbildung 127: Die Kristallstruktur von 11 | 199 |
| Abbildung 128: Die Kristallstruktur von 12 | 200 |
| Abbildung 129: Die Kristallstruktur von 13 | 201 |
| Abbildung 130: Die Kristallstruktur von 14 | 202 |
| Abbildung 131: Die Kristallstruktur von 15 | 203 |
| Abbildung 132: Die Kristallstruktur von 16 | 204 |
| Abbildung 133: Die Kristallstruktur von 17 | 205 |
| Abbildung 134: Die Kristallstruktur von 18 | 206 |
| Abbildung 135: Die Kristallstruktur von 19 | 207 |
| Abbildung 136: Die Kristallstruktur von 20 | 208 |
| Abbildung 137: Die Kristallstruktur von 21 | 209 |
| Abbildung 138: Die Kristallstruktur von 22 | 210 |
| Abbildung 139: Die Kristallstruktur von 23 | 211 |
| Abbildung 140: Die Kristallstruktur von 24 | 212 |
| Abbildung 141: Die Kristallstruktur von 25 | 213 |
| Abbildung 142: Die Kristallstruktur von 26 | 214 |
| Abbildung 143: Die Kristallstruktur von 27 | 215 |
| Abbildung 144: Die Kristallstruktur von 28 | 216 |
| Abbildung 145: Die Kristallstruktur von 29 | 217 |
| Abbildung 146: Die Kristallstruktur von 30 | 218 |
| Abbildung 147: Die Kristallstruktur von 31 | 219 |
| Abbildung 148: Die Kristallstruktur von 32 | 220 |
| Abbildung 149: Die Kristallstruktur von 35 | 221 |
| Abbildung 150: Die Kristallstruktur von 36 | 222 |
| Abbildung 151: Die Kristallstruktur von 37 | 223 |
| Abbildung 152: Die Kristallstruktur von 38 | 224 |
| Abbildung 153: Die Kristallstruktur von 39 | 225 |
| Abbildung 154: Die Kristallstruktur von 40 | 226 |

ABBILDUNGEN

| | |
|---------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 155: Die Kristallstruktur von 41 | 227 |
| Abbildung 156: Die Kristallstruktur von 42 | 228 |
| Abbildung 157: Die Kristallstruktur von 43 | 229 |
| Abbildung 158: Die Kristallstruktur von 44 | 230 |
| Abbildung 159: Die Kristallstruktur von 45 | 231 |
| Abbildung 160: Die Kristallstruktur von 46 | 232 |
| Abbildung 161: Die Kristallstruktur von 47 | 233 |
| Abbildung 162: Die Kristallstruktur von 48 | 234 |

Tabellen

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 1: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 1 | 15 |
| Tabelle 2: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 2 | 17 |
| Tabelle 3: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 3 | 18 |
| Tabelle 4: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 4 | 20 |
| Tabelle 5: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 7 | 23 |
| Tabelle 6: Experimentelle und quantenchemische ¹³ C-NMR-Resonanzen der Boronsäureester | 24 |
| Tabelle 7: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 8 | 28 |
| Tabelle 8: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 9 | 32 |
| Tabelle 9: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 10 | 34 |
| Tabelle 10: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 11 | 37 |
| Tabelle 11: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 12 | 40 |
| Tabelle 12: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 13 | 42 |
| Tabelle 13: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 14 | 44 |
| Tabelle 14: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 15 | 46 |
| Tabelle 15: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 16 | 48 |
| Tabelle 16: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 17 | 51 |
| Tabelle 17: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 18 | 54 |
| Tabelle 18: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 19 | 55 |
| Tabelle 19: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 20 | 58 |
| Tabelle 20: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 21 | 60 |
| Tabelle 21: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 22 | 62 |
| Tabelle 22: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 23 | 64 |
| Tabelle 23: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 24 | 66 |
| Tabelle 24: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 25 | 69 |
| Tabelle 25: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 26 | 72 |
| Tabelle 26: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 27 | 75 |
| Tabelle 27: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 28 | 77 |
| Tabelle 28: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 29 | 79 |
| Tabelle 29: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 30 | 81 |
| Tabelle 30: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 31 | 85 |
| Tabelle 31: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 32 | 87 |
| Tabelle 32: ¹³ C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) | 90 |
| Tabelle 33: ¹³ C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) | 92 |
| Tabelle 34: Experimentelle ³ J _{H,H} Werte in Hz für die metallierten Spezies von D-Galacturonsäure..... | 92 |
| Tabelle 35: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 35 | 94 |
| Tabelle 36: ¹³ C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von 35 | 95 |
| Tabelle 37: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 36 | 97 |

TABELLEN

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabelle 38: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 37 | 99 |
| Tabelle 39: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 38 | 101 |
| Tabelle 40: ¹³ C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) | 104 |
| Tabelle 41: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in 39 | 106 |
| Tabelle 42: ¹³ C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) | 107 |
| Tabelle 43: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in 41 | 108 |
| Tabelle 44: ¹³ C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) | 109 |
| Tabelle 45: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in 42 | 111 |
| Tabelle 46: ¹³ C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von 42 .. | 112 |
| Tabelle 47: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in 43 | 114 |
| Tabelle 48: ¹³ C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von 43 .. | 115 |
| Tabelle 49: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in 44 | 118 |
| Tabelle 50: ¹³ C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von 44 .. | 118 |
| Tabelle 51: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in 45 | 120 |
| Tabelle 52: ¹³ C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von 45 .. | 120 |
| Tabelle 53: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in 46 | 122 |
| Tabelle 54: ¹³ C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von 46 .. | 123 |
| Tabelle 55: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in 47 | 125 |
| Tabelle 56: ¹³ C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von 47 .. | 126 |
| Tabelle 57: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in 48 | 128 |
| Tabelle 58: ¹³ C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von 48 .. | 129 |
| Tabelle 59: Kristallographische Daten von 1, 2 und 3 | 235 |
| Tabelle 60: Kristallographische Daten von 4, 5 und 7 | 235 |
| Tabelle 61: Kristallographische Daten von 8, 9 und 10 | 237 |
| Tabelle 62: Kristallographische Daten von 11, 12 und 13 | 238 |
| Tabelle 63: Kristallographische Daten von 14, 15 und 16 | 239 |
| Tabelle 64: Kristallographische Daten von 17, 18 und 19 | 240 |
| Tabelle 65: Kristallographische Daten von 20, 21 und 22 | 241 |
| Tabelle 66: Kristallographische Daten von 23, 24 und 25 | 242 |
| Tabelle 67: Kristallographische Daten von 26, 27 und 28 | 243 |
| Tabelle 68: Kristallographische Daten von 29, 30 und 31 | 244 |
| Tabelle 69: Kristallographische Daten von 32, 35 und 36 | 245 |
| Tabelle 70: Kristallographische Daten von 37, 38 und 39 | 246 |
| Tabelle 71: Kristallographische Daten von 40, 41 und 42 | 247 |
| Tabelle 72: Kristallographische Daten von 43, 44 und 45 | 248 |
| Tabelle 73: Kristallographische Daten von 46, 47 und 48 | 249 |

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 PhB(D-Rib1A_{5,3},4H₋₂)
- 2 (PhB)₂(D-Xyl1A_{2,3,4,5}H₋₄) · C₃H₆O
- 3 PhB(D-Lyx1A_{4,3},5H₋₂)
- 4 (PhB)₂(1-O-Me-D-Man1A_{3,4,5},6H₋₄)
- 5 (PhB)₂(L-Gul1A_{4,2,3,5},6H₋₄)
- 6 PhB(D-Glc6A_{4,1},2H₋₂)
- 7 1,4-BzB₂(1,5-O-Me₂-Xyl1,5A_{2,2},4H₋₂)₂ · 2 CH₃OH
- 8 Na₈[Si(D-Man1,6A_{2,1,3,4},6H₋₄)₃] · 17.5 H₂O
- 9 [Cu(phen)(D-Ery1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · 3 H₂O
- 10 [Cu(phen)(D-Rib1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · H₂O
- 11 [Cu(phen)(D-Ara1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · 3 H₂O
- 12 [Cu(phen)(D-Lyx1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · 3 H₂O
- 13 [Cu(phen)(D-Gal1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · 2 H₂O
- 14 [Cu(phen)(D-Man1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})(H₂O)]
- 15 [Cu(phen)(L-Gul1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})(H₂O)]
- 16 [Cu₂(phen)₂(D-Glc1A1,2,3,4H₋₄-1κ²O^{1,2}:2κ²O^{3,4})(H₂O)] · 9 H₂O
- 17 [Cu(bpy)(D-Ery1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · 2.25 H₂O
- 18 [Cu(bpy)(D-Thr1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})(H₂O)] · 2.5 H₂O
- 19 [Cu(bpy)(D-Rib1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · H₂O
- 20 [Cu(bpy)(D-Ara1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · 2.24 H₂O
- 21 [Cu(bpy)(D-Xyl1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · 3 H₂O
- 22 [Cu(bpy)(D-Lyx1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · 1.625 H₂O
- 23 [Cu(bpy)(D-Gal1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · 2 H₂O
- 24 [Cu(bpy)(D-Man1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})(H₂O)]
- 25 [Cu₂(bpy)₂(D-Glc1A1,2,3,4H₋₄-1κ²O^{1,2}:2κ²O^{3,4})] · 9 H₂O
- 26 [Cu(bpy)(D-Glchept1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · 1.5 H₂O
- 27 [Cu₂(bpy)₂(D-Man1,6A_{2,1,2,5},6H₋₄-1κ²O^{1,2}:2κ²O^{5,6})(H₂O)] · 2.33 H₂O
- 28 [Cu(bpa)(D-Xyl1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · H₂O · C₃H₆O
- 29 [Cu(bpa)(D-Gal1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})(H₂O)] · 3 H₂O
- 30 [Cu(bpa)(L-Gul1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})(H₂O)] · 3 H₂O
- 31 Na₃[Cu₃(D-Mal1A1,2,3H₋₃)(H₂O)] · 12 H₂O
- 32 [Cu(bpy)(β-D-Galf6A_{5,6}H₋₂-κ²O^{5,6})(H₂O)] · 2 H₂O
- 33 [(en)₂Pd₂(β-D-Galp6A_{1,3,5},6H₋₄-1κ²O^{1,3}:2κ²O^{5,6})]
- 34a [(en)₂Pd₂(β-D-Galp6A_{1,2,3,4}H₋₄-1κ²O^{1,2}:2κ²O^{3,4})]
- 34b [(en)₂Pd₂(α-D-Galp6A_{1,2,3,4}H₋₄-1κ²O^{1,2}:2κ²O^{3,4})]
- 35 [Co(tren)(D-Glc1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})]PF₆ · H₂O
- 36 Na₂K₂[Mn(D-Glc1A1,3,4,6H₋₄-κ³O^{3,4,6})₂] · 10 H₂O

VERZEICHNIS DER NUMMERIERTEN VERBINDUNGEN

- 37 $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{D-Lac}1\text{A}1,2,3,5\text{H}_{-4}\text{-}\kappa^3\text{O}^{2,3,5})_2] \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$
- 38 $\text{Na}_6\text{K}_2[\text{Mn}(\text{D-Man}1,6\text{A}_21,3,4,6\text{H}_{-4}\text{-}\kappa^2\text{O}^{3,4})_3] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$
- 39 $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Ery}1\text{A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})]$
- 40 $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Rib}1\text{A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot \text{CHCl}_3$
- 41 $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Lyx}1\text{A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot \text{CHCl}_3$
- 42 $[\text{ReO}(\text{L-His})(\text{D-Ery}1\text{A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$
- 43 $[(\text{ReO})_2(\text{L-His})_2(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})] \cdot 4.81 \text{H}_2\text{O}$
- 44 $\text{Na}[\text{ReO}(\text{gly-L-HisH}_{-1})(\text{D-Xyl}1\text{A}1,2\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- 45 $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})(\text{D-Lyx}1\text{A}1,2\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- 46 $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})(\text{D-Glc}1\text{A}1,2\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 47 $\text{Na}[\text{ReO}(\text{gly-L-HisH}_{-1})(\text{D-Gal}1\text{A}1,2\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- 48 $[(\text{ReO})_2(\text{gly-L-His})_2(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Abkürzungen

| | |
|----------------------|---------------------------------------------|
| A | Akzeptor in Wasserstoffbrückenbindungen |
| Ara1A | Arabinonsäure |
| bpa | 2,2'-Dipyridylamin |
| bpy | 2,2'-Bipyridin |
| C | Kettenmotiv (Graphensatzanalyse) |
| calc. | berechnet |
| CIS | <i>coordination-induced shift</i> |
| D | Donor in Wasserstoffbrückenbindungen |
| d | Dublett (NMR) |
| D | Diskrete Muster (Graphensatzanalyse) |
| chxn | (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diaminocyclohexan |
| dd | dublettiertes Dublett |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| EA | Elementaranalyse |
| en | Ethylendiamin |
| Ery1A | Erythronsäure |
| <i>f</i> | Furanose |
| FAB | <i>fast atom bombardement</i> |
| Gal1,6A ₂ | Galactarsäure; Schleimsäure |
| Gal1A | Galactonsäure |
| Gal6A | Galacturonsäure |
| Glc1A | Gluconsäure |
| Glc6A | Glucuronsäure |
| Glcsept1A | Glucoheptonsäure |
| gly-L-His | Glycyl-L-histidinat |
| Gul1A | Gulonsäure |
| His | Histidinat |
| Lac1A | Lactobionsäure |
| Lyx1A | Lyxonsäure |
| m | Multipllett (NMR) |
| Mal1A | Maltobionsäure |
| Man1,6A ₂ | Mannarsäure |
| Man1A | Mannonsäure |
| Me | Methyl |
| MS | Massenspektrometrie |

ABKÜRZUNGEN UND KONVENTIONEN

| | |
|----------|--------------------------------------------|
| NMR | <i>nuclear magnetic resonance</i> |
| obs. | experimentell beobachtet |
| <i>p</i> | Pyranose |
| Ph | Phenyl |
| phen | 1,10-Phenanthrolin |
| ppm | <i>parts per million</i> |
| <i>R</i> | Ringe (Graphensatzanalyse) |
| Rib1A | Ribonsäure |
| s | Singulett (NMR) |
| <i>S</i> | intramolekulare Ringe (Graphensatzanalyse) |
| Thr1A | Threonsäure |
| tpb | Tris(1-pyrazolyl)-borat |
| tren | Tris(2-aminoethyl)-amin |
| Xyl1A | Xylonsäure |

Konventionen

- Für die Bezeichnung der Komplexverbindungen wird eine vereinfachte κ -Nomenklatur verwendet.

Bsp.: [(en)₂Pd₂(β -D-Gal β A1,3;5,6H₋₄-1 κ^2 O^{1,3}:2 κ^2 O^{5,6})] (korrekte Bezeichnung des Komplexmoleküls: [(en)₂Pd₂(β -D-Gal β A1,3;5,6H₋₄-1 κ^2 O¹,O³:2 κ^2 O⁵,O⁶)]): Es wird ein dimetallierter Komplex der vierfach deprotonierten D-Galacturonsäure in ihrer β -Furanoseform (β -D-Gal β AH₋₄) beschrieben. Das erste Pd(en)-Fragment koordiniert dabei über die Sauerstoffatome O1 und O3 (1 κ^2 O^{1,3}), das zweite Fragment über die Sauerstoffatome O5 und O6 (2 κ^2 O^{5,6}).
- Der Begriff *coordination-induced shift* (CIS) wird in dieser Arbeit sowohl für die Komplexmoleküle als auch für die Phenylboronsäureester und Kieselsäureester verwendet.
- Auf Grundlage der ¹³C{¹H}-NMR-chemischen Verschiebungen (in ppm) von freiem Liganden und zugehörigen Komplexverbindungen werden die *coordination-induced shifts* (CISs) der Kohlenstoffatome von Koordinationsprodukten gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet. Da bei Kohlenhydraten im Allgemeinen im ¹³C-NMR-Spektrum der Edukte die offenkettige Form nicht detektierbar ist, dienen bei Komplexverbindungen mit offenkettigen Zuckersäuren die ¹³C{¹H}-NMR-chemischen Verschiebungen der jeweiligen Natriumsalze der Zuckersäuren zur Berechnung des CIS.
- Zur graphensatztheoretischen Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungsmotiven dienen Deskriptoren $G_d^a(n)$. Grundlegende Strukturelemente sind Ringe (*R*), Ketten (*C*), intramolekulare Ringe (*S*) und Diskrete (finite Muster) (*D*). Tiefgestellt hinter dem Typ-Buchstaben erscheint die Zahl der H-Atome im Motiv (*d*), hochgestellt die Zahl der Atome, die als Akzeptoren auftreten (*a*). Anschließend folgt in Klammern der Grad des Musters, also die Zahl der Atome im jeweiligen Motiv, wobei H-Atome mitgezählt werden. Der Ring $R_4^2(8)$ wird demzufolge aus acht Atomen gebildet. Vier dieser Atome sind H-Atome – daher die tiefgestellte vier, zwei der O-Atome sind Akzeptoren, daher eine hochgestellte zwei.^[1-2]
- Die Nummerierung der Zuckersäuren erfolgt gemäß den Vorgaben der IUPAC. Die Sauerstoffatome werden entsprechend der Kohlenstoffatome, an die sie binden, nummeriert. Lactonen wird nach Nennung der Zuckersäure ein tiefgestelltes *4l* bzw. *5l* angehängt, um zwischen 1,4-Lacton (γ -Lacton), 1,5-Lacton (δ -Lacton) und offenkettiger Form unterscheiden zu können. So bezeichnet D-Rib1A_{5l} D-Ribonsäure-1,5-lacton, D-Xyl1A die offenkettige Form der D-Xylonsäure und D-Lyx1A_{4l} D-Lyxonsäure-1,4-lacton.

1 Einleitung

Eine der wichtigsten Stoffklassen unter den nachwachsenden Rohstoffen ist die der Kohlenhydrate. Sie machen den größten Masseanteil aller Substanzklassen in der Biosphäre aus. Kohlenhydrate sind sowohl in tierischen als auch pflanzlichen Organismen enthalten, in denen sie an wichtigen biochemischen Prozessen beteiligt sind.^[3] Mittels Photosynthese produzieren allein grüne Landpflanzen etwa $2 \cdot 10^{11}$ t Kohlenhydrate jährlich, hauptsächlich in Form von D-Glucose.^[4] Diese liegt für gewöhnlich in polymeren Strukturen wie Cellulose oder Stärke vor.^[5]

Im Jahre 1902 erhielt *Emil Fischer* den Nobelpreis in Chemie für seine Arbeiten an Zuckern.^[6-7] Heute sind Kohlenhydrate in den unterschiedlichsten Industriezweigen wiederzufinden: in der Lebensmittelindustrie zur Gewinnung von Saccharose als Süßungsmittel, in der Pharmaindustrie bei der Herstellung von Tabletten mit D-Lactose als Füll- und Bindemittel oder auch in der Textil-, Verpackungs- und Kunststoffindustrie, welche für ihre Erzeugnisse mitunter auf Cellulose und deren Derivate zurückgreifen.^[5]

Die Koordinationschemie von Metallen an Kohlenhydrate ist ein Forschungsgebiet mit stetig wachsender Bedeutung. Schon zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts berichtete *Lippmann* erstmals über dieses Themenfeld.^[8-9] Jedoch stieg die Zahl der Veröffentlichungen in diesem Bereich erst in den 80er Jahren merklich an. Ein eingehendes Verständnis der Strukturchemie von Kohlenhydrat-Metallkomplexen ist unumgänglich, um unter anderem gezielt metallkatalysierte Kohlenhydratreaktionen entwickeln zu können oder mit Hilfe von Kohlenhydraten definierte Metall-Sauerstoff-Strukturmuster im Hinblick auf neue Materialien aufbauen zu können.^[10-12]

1.1 Zuckersäuren

Als Zuckersäuren werden Polyhydroxycarbonsäuren bezeichnet, die als Derivate der Monosaccharide zur Klasse der Kohlenhydrate gezählt werden. Der elektronenziehende Effekt der Carboxygruppe erhöht merklich die Acidität der α -Hydroxygruppe. Aus diesem Grund ist die α -Hydroxycarboxylat-Funktion vor allem in sauren und neutralen Lösungen ein attraktiver Ligand. In alkalischer Lösung werden zur Komplexbildung hauptsächlich die weniger aciden Hydroxygruppen bevorzugt.^[13] Zuckersäuren lassen sich von den Aldosen ableiten und sind in drei Gruppen einteilbar (siehe Abbildung 1). Die Gruppe der Aldonsäuren, die auch als Polyhydroxymonocarbonsäuren, Onsäuren oder Glyconsäuren bekannt ist, lässt sich ausgehend von den entsprechenden Aldosen durch schwache Oxidationsmittel wie Br_2 , I_2 , verdünnter HNO_3 oder H_2O_2 herstellen. Dabei wird die Aldehydfunktion mittels einer Zweielektronenübertragung zur Säure oxidiert.^[5, 14] Um die Gruppe der Aldarsäuren zu synthetisieren, werden stärkere Oxidationsmittel wie z.B. konzentrierte HNO_3 benötigt.^[15] Aldarsäuren tragen auch den Namen Polyhydroxydicarbonsäuren oder Glycarsäuren.

EINLEITUNG

Alduronsäuren, auch Uron- oder Glycuronsäuren sind Zuckersäuren, deren primäre Alkoholfunktion durch eine Carboxyfunktion ersetzt ist. Dies ist über die Oxidation der am Kohlenstoffatom C1 geschützten Aldose mit O_2/Pt oder Kaliumpermanganat möglich.^[5, 16-17] Ein anderer Zugang zu dieser Substanzklasse ist ein radikalischer Mechanismus zur Synthese von Uronsäurederivaten.^[18-19] Eine weitere erfolgreiche Syntheseroute stellt die Reduktion von Aldarsäuremonolactonen mit Natriumamalgam dar.^[20-21]

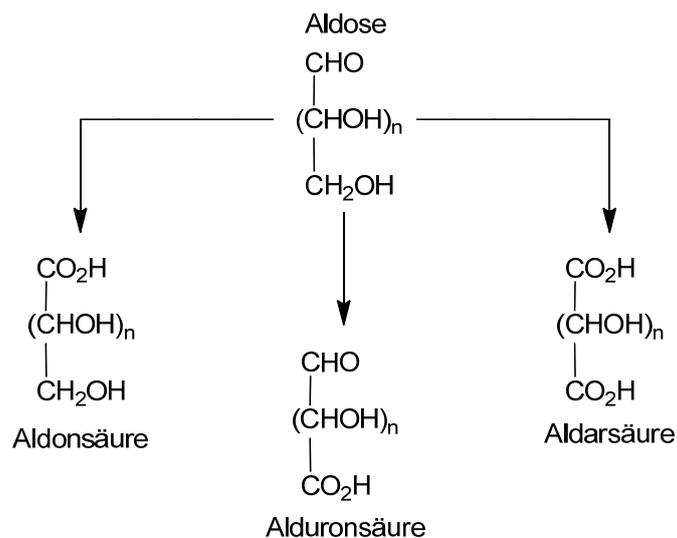


Abbildung 1: Einteilung der Zuckersäuren.

Zuckersäuren bilden durch intramolekulare Kondensationsreaktionen leicht Lactone aus, wobei 1,4-Lactone (γ -Lactone) gegenüber 1,5-Lactonen (δ -Lactone) energetisch bevorzugt sind.^[3] Als Beispiel wird in Abbildung 2 die Bildung des D-Mannonsäure- γ -lactons (D-Mannonsäure-1,4-lacton) ausgehend von D-Mannonsäure gezeigt.

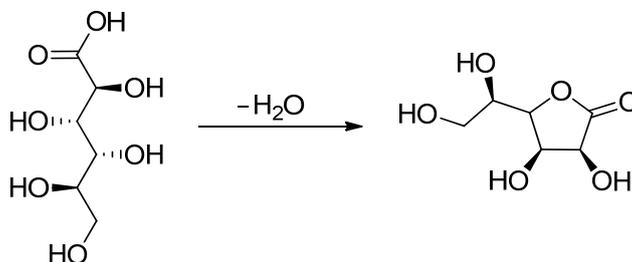


Abbildung 2: Reaktionsschema der Bildung des D-Mannonsäure- γ -lactons ausgehend von D-Mannonsäure.

1.2 Aldonsäuren

Bereits im Jahre 1994 wurde eine pharmakologische Wirksamkeit der Aldonsäuren erkannt, die auf der Erhöhung der Aufnahme von Ascorbinsäure in bestimmte Zellen, beruht.^[22] Auch in Thrombosedmitteln^[23] und in der Lebensmittelindustrie finden sie Anwendung.^[24] D-Gluconsäure ist das Hauptprodukt der Glucoseoxidation und wird weltweit durch biotechnologische Verfahren mit einer Produktionskapazität von 60.000 t pro Jahr hergestellt. Sie wird hauptsächlich als Säuerungsmittel in Nahrungsmitteln und als Komplexmierungsmittel in Detergentien eingesetzt.^[25]

In den meisten literaturbekanntesten D-Gluconsäure-Komplexen sind die Metallzentren durch die α -Hydroxycarboxylateinheit gebunden, wodurch Chelatfünfringe ausgebildet werden. Während die Carboxyfunktion in diesen Strukturen immer deprotoniert vorliegt, entscheidet die Lewisacidität des Metalls oder der pH-Wert der Reaktionslösung, ob die α -Hydroxyfunktion ebenfalls deprotoniert wird oder nicht.

Protoniert liegt diese in den Strukturen von Blei(II)- und Mangan(II)-D-gluconat vor. Darüberhinaus bindet D-Gluconsäure über ein einzelnes Carboxylat-Sauerstoffatom an die Metallzentren und im Falle des Mangan(II) zusätzlich über die terminale Hydroxyfunktion, was zur Ausbildung eines Koordinationspolymers führt.^[26-27] Ebenfalls über die Säurefunktion und die α -Hydroxyfunktion von D-Gluconsäure bzw. L-Mannonsäure wird das $\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})$ -Fragment koordiniert.^[28] Magnesium(II) wird durch die α -Hydroxycarboxylatfunktion und die Hydroxyfunktion an C3 gebunden.^[29]

Eine stärkere Lewissäure wie $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$ erzwingt sogar bei pH 5.5 die Deprotonierung der α -Hydroxygruppe. Für einen Kupfer(II)-D-gluconsäure-Komplex wird das gleiche Koordinationsmuster vorgeschlagen.^[30] In basischer Lösung wird auch die Hydroxyfunktion an C4 deprotoniert und $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$ wird durch die α -Alkoxidocarboxylateinheit und O4 des dreizählig wirkenden Liganden D-Gluconsäure koordiniert.^[31] Dieses Koordinationsmuster findet sich auch bei einem Praseodym(III)-Komplex in einem pH-Bereich von 8–10 und einem äquimolaren Verhältnis von Metall zu Ligand wieder. Bei einem pH-Wert von 6–7 und einem Ligand:Metall-Verhältnis, das größer als 2:1 ist, wird die vollständige Deprotonierung der Hydroxyfunktionen an C1, C2 und C4 nicht erreicht. In diesem Fall wird das Praseodym(III)-Zentrum durch zwei dreizählige D-Gluconat-Liganden koordiniert, bei denen die beiden koordinierenden alkoholischen Hydroxyfunktionen nicht deprotoniert sind.^[32] Das gleiche Koordinationsmuster wird für einen Trimethyl-platin(IV)-Komplex vorgestellt, der aus wässriger Lösung erhalten werden kann. Nur die Carboxyfunktion ist deprotoniert, während die koordinierenden Hydroxygruppen an C2 und C4 protoniert bleiben. Ein D-Threonsäure-Derivat bindet über seine α -Hydroxycarboxylatfunktion an ein oktaedrisch koordiniertes Platin(IV)-Zentrum.^[33] Die Zentralmetalle Mangan, Cobalt, Blei, Quecksilber, Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink in der Oxidationsstufe +II werden ebenfalls über O1, O2, und O4 der D-Gluconsäure gebunden.^[34] Die dreiwertigen Metalle Aluminium, Gallium und Indium werden im pH-Bereich von 5–10 durch die Hydroxyfunktionen an C2, C3 und C4 sowie von der Carboxyfunktion des tetradentaten Liganden D-Gluconsäure koordiniert.^[35] Koordination unter Einbezug der Säurefunktion wird auch für ein Bismut(III)-Zentrum in saurer Lösung aufgezeigt.^[36] In alkalischer Lösung agiert D-Gluconsäure

jedoch als tetradentater Ligand, der nur seine sekundären Alkoholfunktionen zur Bindung einsetzt. Die Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4\{\mu-(\alpha\text{-D-Glc-1P})\}_2(\mu\text{-Glc1A1H}_{-1})_2(\text{bpy})_4](\text{NO}_3)_2$, in der die α -Hydroxycarboxylateinheit der Gluconsäure ein Kupferion koordiniert, was zur Ausbildung eines Chelatfünfrings führt, wurde kürzlich vorgestellt. Außerdem werden durch das Carboxylat-Sauerstoffatom zwei Kupferionen miteinander verbunden. Wird anstelle der Gluconsäure D-Gluconat eingesetzt, so erhält man ein lineares Koordinationspolymer.^[37]

Obwohl strukturelle Information über Molybdän(IV)- und Wolfram(VI)-Komplexe mit Zuckeralkoholen sowohl im Festkörper, als auch in Lösung vorliegt, konnten bis jetzt keine Strukturanalysen der entsprechenden Komplexe mit Aldon- und Aldarsäuren durchgeführt werden. Deshalb stützen sich die nachfolgenden strukturellen Beschreibungen ausschließlich auf NMR-spektroskopische Daten.

Bei pH 5–7 und einem Überschuss an Ligand wird Wolfram(VI) durch die α -Alkoxycarboxylateinheit von D-Gluconsäure koordiniert. Bei einem Überschuss an Wolfram lässt sich eine zweikernige Spezies identifizieren, bei der die Chelatisierung über die Alkoholfunktionen an C3, C4, C5 und C6 erfolgt. Zusätzlich wird von einer Spezies berichtet, in der die Koordination über die Hydroxyfunktionen an C2, C3, C5 und C6 erfolgt.^[38] In Peroxido-Komplexen von Molybdän und Wolfram wirkt die α -Alkoxycarboxylateinheit von D-Gluconsäure chelatisierend. Die gleichen Strukturen werden auch mit L-Mannonsäure und D-Galactonsäure beobachtet.^[39]

Molybdän und Wolfram werden in Lösungen, die einen pH-Bereich von 3–9 und ein molares Verhältnis Ligand zu Metall von 2:1 besitzen, durch die α -Alkoxycarboxylateinheit von D-Galactonsäure koordiniert. Die Stabilität dieser Chelate sinkt mit steigendem pH-Wert. Bei einem Ligand:Metall-Verhältnis von 1:2 mit maximaler Stabilität bei einem pH-Wert von 7.5 bilden sich zweikernige Komplexe als Hauptspezies. Die Koordination des Metalls erfolgt nun über die sekundären Alkoxidfunktionen. Im Fall des Molybdäns können in schwach sauren Lösungen mit einem Molybdän:Ligand-Verhältnis von 2:1 weitere Spezies detektiert werden. Dabei ist der D-Galactonsäureligand vollständig deprotoniert und bindet hexadentat über die Carboxyfunktion sowie die Alkoxidfunktionen an C2–C3 bzw. C4–C6 an zwei Molybdän-Zentren.^[40]

L-Mannonsäure bildet die gleichen Komplexe mit Molybdän aus, wie oben für D-Galactonsäure beschrieben. Mit Wolfram jedoch können noch weitere Spezies beobachtet werden. Durch einen Überschuss an Ligand wird im pH-Bereich von 3–6 bevorzugt ein einkerniger Komplex gebildet, bei dem die Chelatisierung über die α -Alkoxycarboxylateinheit erfolgt. Zwei- und vierkernige Komplexe werden vor allem in Lösungen mit Metallüberschuss angereichert.^[41]

Mehrere Strukturen von Boronsäureestern der Aldonsäuren wurden, basierend auf NMR-spektroskopischen Daten, beschrieben. Boronsäuremono- und diester bilden sich vorzugsweise an den *threo*-konfigurierten Diolfunktionen von D-Gluconsäure. Weniger stabile Ester bilden sich durch Bindung an die *erythro*-konfigurierten Hydroxyfunktionen an C4 und C5. Eine noch geringere Stabilität besitzt die Verbindung, in der sich durch Bindung über O2 und O4 ein Chelatsechsring ausbildet. D-Mannonsäure bildet Boronsäuremonoester und zwei diastereomere Diester, bevorzugt über die *threo*-konfigurierte Diolfunktion an C3 und C4, während die Bindung über die *erythro*-

konfigurierte Diolfunktion an C4 und C5 zu weniger stabilen Estern führt. Zusätzlich wird auch von einem Diboronsäureester berichtet, in dem die zwei Boronsäureeinheiten über die *threo*-konfigurierte 3,4-Position und die terminale Diolfunktion in 5,6-Position gebunden werden. Untersuchungen von Boronsäuremono- und diestern wurden auch mit D-Ribonsäure, D-Lyxonsäure, D-Arabinonsäure und D-Gulonsäure durchgeführt. Vier unterschiedliche Boronsäureester von Ribonsäure konnten charakterisiert werden. Bei Boronsäureestern der Lyxon- und der Gulonsäure ist die *threo*-konfigurierte Diolfunktion an C3 und C4 bevorzugt zur Ausbildung von Boronsäureestern, während bei Boronsäureestern der Arabinonsäure Bindung über die *threo*-2,3-Position zur stabilsten Verbindung führt.^[42-43]

1.3 Aldarsäuren

Eine natürlich vorkommende Aldarsäure ist Weinsäure (D-, L-Threarsäure und Erythrarsäure = *meso*-Weinsäure). Komplexverbindungen mit Weinsäure als Ligand sind unter anderem mit den Zentralatomen Lithium,^[44-45] Antimon,^[46] Bismut,^[47] Vanadium,^[48-49] Kupfer,^[50] Cobalt^[51] und Samarium bekannt.^[52] In all diesen Verbindungen wird das Zentralatom durch die acide α -Hydroxycarboxylat-Funktion koordiniert. Lediglich Antimon liegt tetrakoordiniert vor.

Mit den Zentralmetallen Aluminium(III), Zink(II) und Kupfer(II) gelang es aus annähernd neutralen wässrigen Lösungen drei Festkörperstrukturen mit Glucarsäure als Ligand zu erhalten, die die gleichen Strukturmerkmale aufweisen. In allen Verbindungen agieren die α -Alkoxidcarboxylatgruppen als chelatisierende Einheiten, die Carboxylatgruppen sind jeweils deprotoniert und im Falle des stark Lewis-aciden Aluminium(III) auch beide α -Hydroxygruppen. Außerdem sind die Hydroxygruppen an C3 und C4 nicht an der Bindung zum Metall beteiligt. Mit Aluminium(III) bildet sich ein zweikerniger Komplex, in dem eine der beiden α -Alkoxidfunktionen verbrückend (μ_2) wirkt^[53], wohingegen sowohl mit Zink(II), als auch mit Kupfer(II) ein Koordinationspolymer ausgebildet wird.^[54-55]

Galactarsäure, auch bekannt als Schleimsäure, chelatisiert ein Magnesiumzentrum über die α -Hydroxycarboxylateinheiten, was durch eine Kristallstrukturanalyse belegt wird, in der die Galactarsäure zentrosymmetrisch vorliegt und eine zickzack-Konformation einnimmt.^[56] In einer weiteren Verbindung agieren vier Galactaratmoleküle als Bis(α -Alkoxidcarboxylato)-Liganden und acht Hydroxidoliganden koordinieren an sechs Aluminiumzentren in einem cyclischen Hexaaluminat. Diese Verbindung konnte aus stark alkalischer Lösung isoliert werden und vereint in sich Bindungen von Carboxylat-, Hydroxid- und Alkoxidfunktionen an die Aluminiumzentren.^[57]

Kupfer(II) zeigt in stark alkalischer Lösung mit Schleimsäure ein anderes Komplexierungsverhalten. So wird ein Koordinationspolymer gebildet, in dem die Galactarsäureliganden als *threo*-bis-diolato-Liganden fungieren. Eine Bindung über die Carboxylatfunktion kann in diesem Komplex nicht beobachtet werden. In schwach sauren Lösungen mit einem pH-Wert von 4 wird Kupfer(II) jedoch durch eine α -Hydroxycarboxylateinheit der Galactarsäure chelatisiert. Die α -Hydroxygruppe wird bei

pH 7.5 deprotoniert.^[58] Daraus lässt sich für Kupfer(II) ableiten, dass die Bindung über die Carboxylatgruppe mit steigendem pH-Wert ungünstiger wird.

Die nachfolgenden Strukturen der Komplexe mit Aldarsäuren beruhen ausschließlich auf NMR-spektroskopischen Daten. Mehrere Komplexe, in denen beide α -Hydroxycarboxylateinheiten an der Koordination des Metallzentrums beteiligt sind, werden mit Molybdän(VI) und Wolfram(VI) diskutiert. In weniger saurer Lösung in einem pH-Bereich von 4.5–6 und mit einem Überschuss an Metall liegen beide β -Hydroxyfunktionen deprotoniert vor, wodurch sich ein zweikerniger Komplex ausbildet. Bei noch höheren pH-Werten zwischen 6 und 8.5 wird die Koordination über die Carboxylateinheiten ungünstiger und die Chelatisierung erfolgt über die Alkoxidfunktionen an C2, C3, C4 und C5.^[59] In schwach saurer Lösung mit einem molaren Molybdän:Ligand-Verhältnis von 4:1 erhält man wie bereits mit D-Galactonsäure zwei Molybdän(VI)-Atome, die durch die Carboxygruppen und die Alkoxidfunktionen an C2 und C3 sowie C4 und C5 der vollständig deprotonierten Zuckersäure chelatisiert werden. Dabei ermöglicht es die starke Lewisacidität von Molybdän(VI) dem Carboxylat-Sauerstoffatom der Galactarsäure den Platz der weniger aciden terminalen Hydroxygruppe der Galactonsäure einzunehmen. Die zentralen Diolfunktionen sind bei äquimolaren Umsetzungen nicht an der Koordination beteiligt. In neutraler Lösung mit einem Überschuss an Molybdän richtet sich die zentrale Diolfunktion in Kombination mit den benachbarten alkoholischen Hydroxygruppen in einer Sichelkonformation aus, wodurch ein zweikerniger *erythro*-konfigurierter Komplex gebildet wird.^[60] Ein Großteil der beschriebenen Komplexe kann auch mit Wolfram(VI) beobachtet werden.^[61]

Sowohl Glucarsäure, als auch Galactarsäure bilden ein- und zweikernige Peroxidokomplexe mit Molybdän(VI) und Wolfram(VI). Alle haben gemeinsam, dass mindestens eine der α -Hydroxycarboxylateinheiten an der Koordination des Metallzentrums beteiligt ist. Zweikernige Spezies treten in den Vordergrund, wenn das molare Verhältnis Metall:Ligand 2:1 beträgt.

Das Koordinationsverhalten von Molybdän(VI) mit D-Mannarsäure ist das gleiche wie mit Galactarsäure. Zwei Molybdänatome werden entweder über die beiden α -Hydroxycarboxylateinheiten der vierfach deprotonierten Zuckersäure koordiniert, oder über die Säure- und Alkoxidfunktionen an C1, C2, C3 und C4, C5, C6 der vollständig deprotonierten Zuckersäure. Aufgrund der *threo*-Konfiguration der zentralen Dioleneinheit bildet sich in neutralen Lösungen mit einem molaren Metall:Ligand Verhältnis von 4:1 anstelle des *erythro*-Komplexes mit Schleimsäure ein *threo*-Komplex aus. Diese Verbindungen werden auch mit Wolfram(VI) ausgebildet.

In calciumionenhaltiger alkalischer Lösung mit einem pH-Wert von 11.5, bildet Aluminium(III) C_2 -symmetrische zweikernige Komplexe aus. Dabei nimmt D-Glucarsäure eine Konformation ein, in der sämtliche koordinierende Alkoxidfunktionen in dieselbe Richtung weisen. Die Aluminiumzentren werden von den *threo*-ständigen Hydroxygruppen an C2 und C3 und den *erythro*-ständigen Hydroxygruppen an C4 und C5 koordiniert. Zwei Mannarsäureliganden binden über die *threo*-3,4-diol-Einheiten an ein tetraedrisch koordiniertes Aluminiumzentrum. Auch in den bis-diolat Komplexen mit Xylar- und Arabinarsäure ist Aluminium tetraedrisch koordiniert. Xylarsäure bindet dabei über die *threo*-2,3-diol Einheit an das Metall, wobei das zentrale Hydroxid-Sauerstoffatom an

C3 verbrückend (μ_2) wirkt. Mit D-Arabinarsäure wird ein zweikerniger, C_2 -symmetrischer Komplex gebildet, wobei die Aluminiumatome durch die α -Hydroxycarboxylateinheit eines Liganden und durch die *erythro*-3,4-diol-Einheit des anderen Zuckersäureliganden koordiniert werden.^[62]

1.4 Alduronsäuren

Natürlich vorkommende Uronsäuren sind die Hexuronsäuren D-Glucuronsäure, D-Galacturonsäure, L-Iduronsäure, L-Guluronsäure und D-Mannuronsäure, sowie die Penturonsäure D-Lyxuronsäure.

Glucuronsäure ist ein körpereigener Stoff von hoher Bedeutung. Er erfüllt im Organismus die Funktion sowohl körperfremde als auch körpereigene Stoffe zu binden und die Ausscheidung dieser Stoffe zu ermöglichen. Dies geschieht in Phase II der Biotransformation. Dabei werden auszuscheidende Stoffe mit Hilfe von Glucuronsäure in Form von β -O-Glucuroniden gebunden und dadurch wasserlöslich gemacht um eine Ausscheidung über die Nieren zu ermöglichen.^[63] In vielen tierischen Organismen ist Glucuronsäure Ausgangsmaterial der Ascorbinsäuresynthese.^[64] Einige Polysaccharide wie Hyaluronsäure und Heparin enthalten ebenfalls D-Glucuronsäure.

D-Galacturonsäure ist ein Hauptbestandteil von Pektin und dient unter anderem als Verdickungs- und Geliermittel von Lebensmitteln.^[65] Mannuronsäure, findet sich in Algin wieder.^[66] L-Iduronsäure ist in einigen Polysacchariden enthalten^[67] und D-Lyxuronsäure wird durch *Acetobacter melanogenum* aus D-Glucose gebildet.^[68]

Die Koordinationschemie der Alduronsäuren ist bisher unzureichend untersucht. Es existieren nur sehr wenige Strukturanalysen der Alkali- bzw. Erdalkalisalze der Uronsäuren, jedoch keine Strukturanalyse einer Komplexverbindung. Da Polysaccharide, die Uronsäuren enthalten, mit hoher Wahrscheinlichkeit eine wichtige Rolle im Rahmen der Biomineralisation spielen, ist eine tiefergehende Untersuchung dieser Liganden und ihrer Koordinationschemie von großem Interesse.^[69] *Angyal et al.*^[70] und *Anthonsen et al.*^[71] diskutieren die Koordination dreiwertiger Lanthanide durch die Carboxylatfunktion und die Ringsauerstoffatome von D-Galacturonsäure in Lösung. Es existieren auch Strukturvorhersagen über die Komplexbildung eines Molybdän(VI)-Zentrums, die anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen getroffen wurden.^[72-73] Fünf unterschiedliche Oxo-Vanadium(IV)-Spezies mit D-Galacturonsäure konnten in Lösung detektiert und drei davon potentiometrisch genauer identifiziert werden.^[74-77] Es gelang während der Oxidation von D-Galacturonat mit Chrom(IV) eine Chrom(V)-Spezies zu stabilisieren, die mittels UV/Vis- und ESR-Spektroskopie charakterisiert wurde.^[78] *Rao et al.*^[79] gelang es durch Reduktion von Chromat mit D-Galacturonsäure einen zweikernigen Chrom(III)-Komplex zu synthetisieren, der mittels IR-, ESR-, NMR-, CD- und UV/Vis-Spektroskopie, sowie durch magnetische Messungen und Cyclovoltammetrie charakterisiert wurde. Am besten untersucht ist die Koordinationschemie von D-Galacturon- und D-Glucuronsäure mit Kupfer(II). Die erhaltenen Ergebnisse werden jedoch unterschiedlich interpretiert.^[80-81] Desweiteren existieren vereinzelte Studien mit Co^{III} ,^[82-83] Ni^{II} ,^[83-84] Zn^{II} ,^[85] Ag^I ,^[86] und Al^{III} .^[87]

1.5 Uronat-Isomerase

1.5.1 Struktur

Die biologische Bedeutung der Alduronsäuren ist auch deshalb so groß, da Glucuronsäure in einigen Bakterien als Ausgangsprodukt zur Gewinnung von Pyruvat und D-Glyceraldehyd-3-phosphat dient, welche anschließend in die Glycolyse und den Zitronensäurezyklus eingeschleust werden.^[88-89] Somit spielt Glucuronsäure eine entscheidende Rolle im Energiehaushalt dieser Organismen. Die Verstoffwechslung der Alduronsäure wird im ersten Schritt durch das Metalloenzym Uronat-Isomerase (URI) katalysiert. URI ist ein Mitglied der Amidohydrolasesuperfamilie (AHS), einer hochgradig divergenten Gruppe von Enzymen, die hauptsächlich hydrolytische Reaktionen katalysieren.^[90]

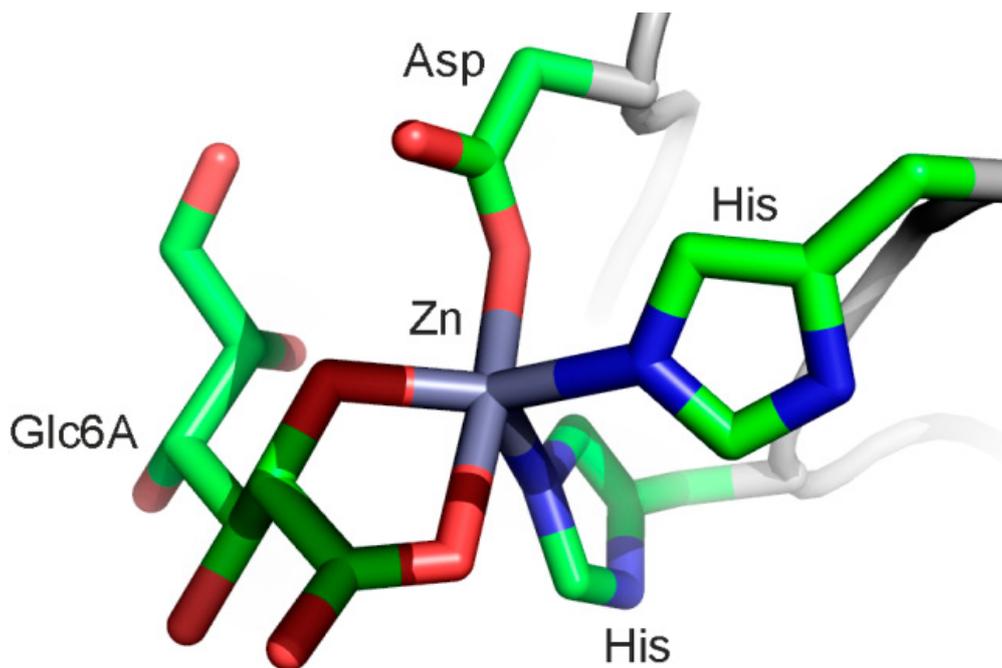


Abbildung 3: Großaufnahme des aktiven Zentrums der Uronat-Isomerase aus *Bacillus halodurans*. Das aktive Zentrum ist mit D-Glucuronsäure beladen (Auflösung 2.1 Å). Atome: Zink (grau), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grün). PDB-Code: 3HK9.^[90]

Die Struktur von Uronat-Isomerase aus *Bacillus halodurans* wurde durch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen ermittelt. Aus diesen Daten geht hervor, dass es sich um ein

EINLEITUNG

Homododecamer handelt. Ein Monomer dieser Struktur (siehe Abbildung 4) besteht aus 427 Aminosäuren. Das aktive Zentrum des Enzyms enthält Zink(II), welches durch zwei Histidin- und ein Aspartatmolekül sowie die Carboxylat- und die α -Hydroxyfunktion an C5 eines offenkettigen Moleküls D-Glucuronsäure koordiniert wird.^[90]

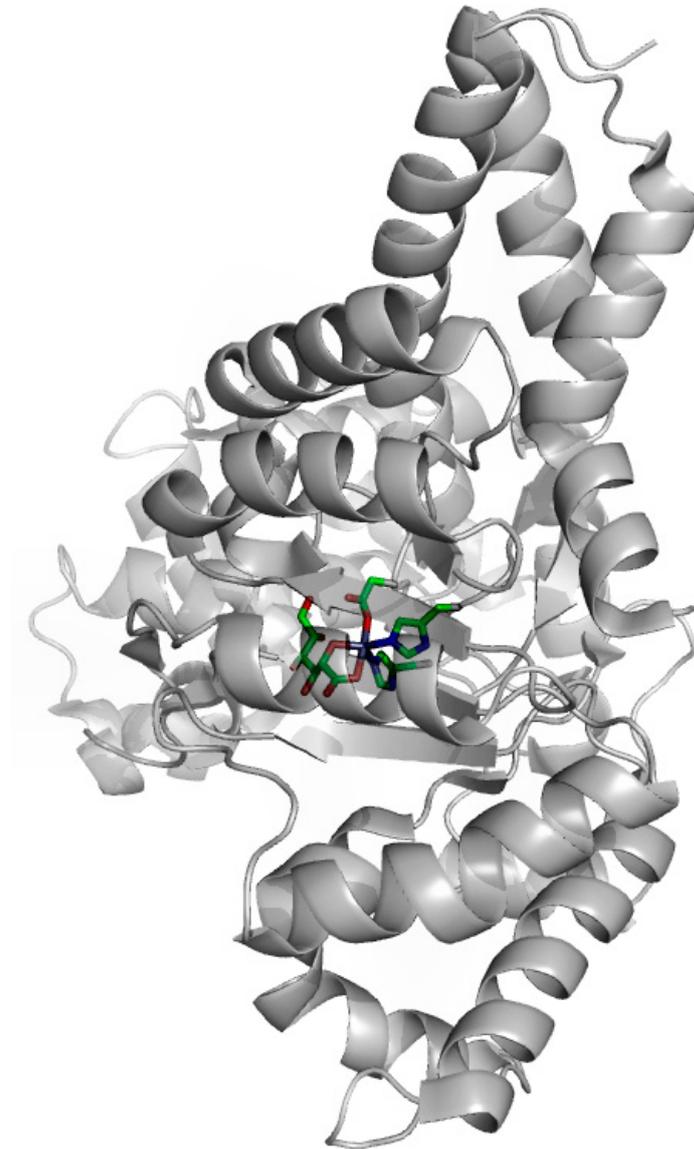


Abbildung 4: Monomer der Uronat-Isomerase gewonnen aus *Bacillus halodurans*. (Auflösung 2.1 Å). Das reaktive Zentrum ist in atomarer Auflösung dargestellt. Zink (grau), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau) und Kohlenstoff (grün). PDB-Code: 3HK9.^[90]

1.5.2. Mechanismus

Uronat-Isomerase katalysiert den ersten Schritt des D-Glucuronat- und D-Galacturonat-Metabolismus. In dieser Umwandlung werden D-Glucuronat und D-Galacturonat zunächst in ihre entsprechenden Keto-Produkte D-Fructuronat und D-Tagaturonat umgewandelt.^[89] D-Fructuronat und D-Tagaturonat werden dann in Anwesenheit von NADH₂ durch Mannonat- und Altronat-Dehydrogenasen zu D-Mannonat und D-Altronat reduziert.^[88] Die zwei Pfade laufen in einer Dehydrierungsreaktion zusammen, in der Mannonat-Dehydrase und Altronat-Dehydrase Mannonat und Altronat zu 2-Keto-3-deoxy-D-gluconsäure (KDG) umwandeln. Dieses Produkt wird dann durch das Enzym Ketodeoxygluconsäurekinase mit ATP phosphoryliert, wodurch 2-Keto-3-deoxy-6-phospho-D-gluconsäure (KDG-6-P) gebildet wird. Im letzten Schritt wird 2-Keto-3-deoxy-6-phospho-D-gluconsäure durch eine Aldolase aufgespalten, was zur Bildung von Pyruvat und D-Glyceraldehyd-3-phosphat führt, welche anschließend in die Glycolyse und den Zitronensäurezyklus eingeschleust werden.^[88-89] Der vollständige Stoffwechselweg wird in Abbildung 5 zusammengefasst.

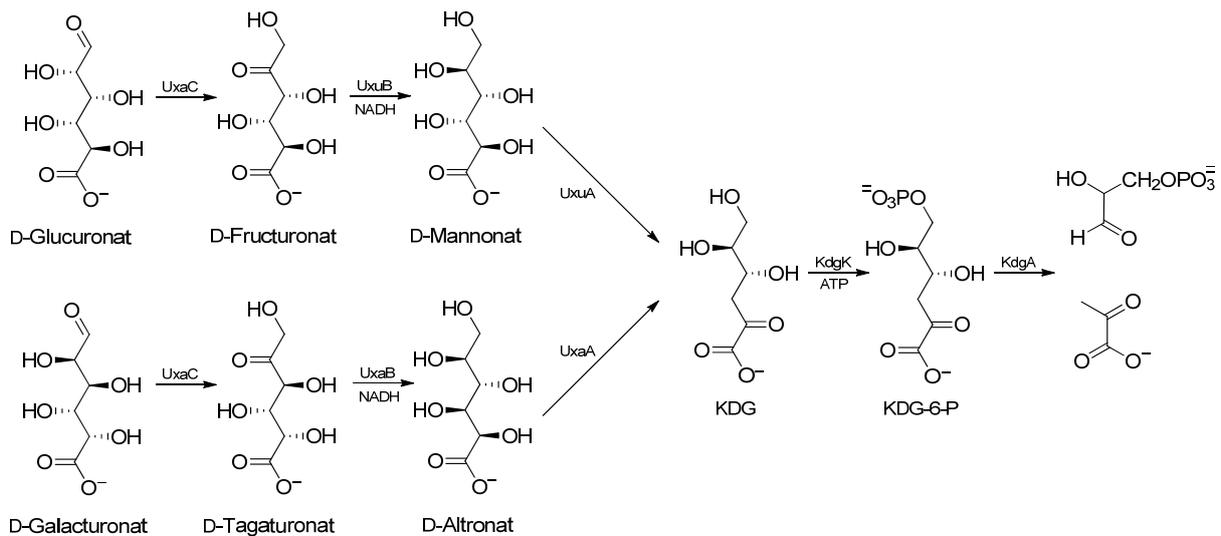


Abbildung 5: Stoffwechselfad des D-Glucuronat- bzw. D-Galacturonat-Metabolismus.^[91]

Für die Isomerisierung des D-Glucuronats durch Uronat-Isomerase zu D-Fructuronat werden zwei unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen. Im einfachsten bindet D-Glucuronat in der offenkettigen Form an das aktive Zentrum und Asp-412 entfernt das Proton an C2, während die Carboxylgruppe an C1 durch Tyr-60 protoniert wird, wodurch sich ein *cis*-Endiol-Intermediat ausbildet. Im nachfolgenden Schritt abstrahiert Tyr-60 das Proton der Hydroxyfunktion an C2 während Asp-412 ein Proton an C1 mit *pro-R*-Stereochemie liefert. Der vorgeschlagene Mechanismus unterscheidet sich von dem des gut untersuchten Metalloenzym Xylose-Isomerase, da dieses Enzym

EINLEITUNG

eine Hydrid-Transfer-Reaktion katalysiert und keine Protonen-Transfer-Reaktion wie im Falle der Uronat-Isomerase.^[92] Im zweiten vorgeschlagenen Mechanismus entfernt Asp-412 das Proton an C5, das dann wiederum ein Proton von C2 abzieht um die Bildung des *cis*-Endiol Intermediats zu initiieren. Die Hydroxyfunktion an C5 ist zusätzlich durch die direkte Bindung an das Zink-Atom aktiviert. Diese beiden Variationen des Reaktionsmechanismus sind in Abbildung 6 dargestellt. Der letzte Mechanismus scheint wahrscheinlicher, da er Elemente enthält, die für die Mitglieder der Amidohydrolasesuperfamilie bekannt sind, die bislang mechanistisch untersucht wurden.^[90]

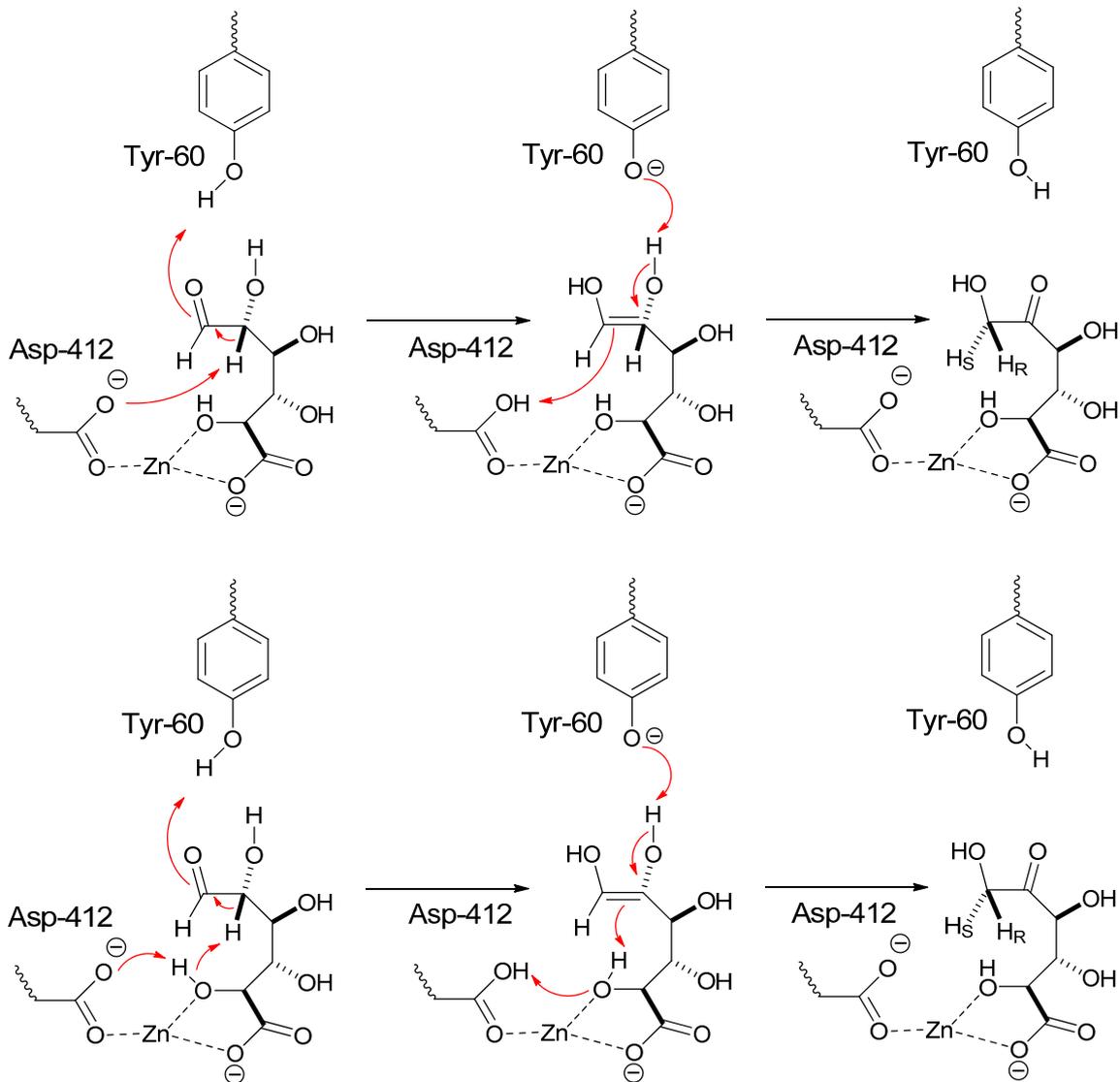


Abbildung 6: Vorgeschlagene Mechanismen der Isomerisierung von D-Glucuronat durch Uronat-Isomerase.^[90]

1.6 Ziele und Motivation dieser Arbeit

Der Herstellungsprozess von Aldonsäuren war bis vor wenigen Jahren noch äußerst aufwendig, weshalb sie trotz ihrer potentiell vielfältigen Einsatzmöglichkeiten größtenteils nicht kommerziell verfügbar waren. Dies änderte sich jedoch mit der Entwicklung eines neuen Goldkatalysators, der es ermöglicht ausgehend von den Aldosen die entsprechenden Aldonsäuren mit 100%-iger Selektivität und Ausbeute kostengünstig und effizient darzustellen.^[93] Durch diesen Fortschritt rückt die Substanzklasse der Aldonsäuren auch wegen ihrer Umweltverträglichkeit und der geringen Kosten für eventuelle industrielle Anwendungen in den Vordergrund. So sollte als ein Ziel dieser Arbeit die Koordinationschemie der Aldonsäuren untersucht werden, um unterschiedliche Bindungsmuster und Struktur motive zu ermitteln, die von dieser Substanzklasse ausgebildet werden können, und um Vorhersagen über den Aufbau dieser Komplexe treffen zu können.

Erste Erfahrungen mit der Alduronsäure D-Mannuronsäure^[94] als äußerst oxidationsempfindlicher Ligand und Umsetzungen mit anderen Uronsäuren, bei denen lediglich Komplexe mit Oxalat isoliert werden konnten, zeigten, dass noch kein koordinationschemischer Zugang zur wichtigen Naturstoffklasse der Alduronsäuren gefunden worden ist. So sollten die Versuche mit Aldon- und Aldarsäuren auch dazu dienen, durch die gesammelten Erfahrungen einen Einstieg in die Koordinationschemie der biologisch bedeutsamen Alduronsäuren zu schaffen.

2 Ergebnisse

In dieser Arbeit werden Aldar-, Aldon- und Alduronsäuren als Liganden eingesetzt. Im ersten Teil werden Boron- und Kieselsäureester der Zuckersäuren vorgestellt. Der zweite Teil beschäftigt sich mit Komplexen synthetisierter und kommerziell erhältlicher Zuckersäuren mit den Zentralmetallen Kupfer(II), Palladium(II), Cobalt(III), Mangan(IV) und Rhenium(V). Die Ergebnisse werden dabei getrennt nach den Zentralmetallen behandelt, wobei im Fall des Kupfers und des Rheniums zwischen drei verschiedenen Hilfsliganden unterschieden wird.

Sowohl die synthetisierten Boron- und Kieselsäureester als auch die Komplexverbindungen werden, wenn möglich, mittels Röntgenstrukturanalyse, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie identifiziert.

2.1 Boronsäureester von Zuckersäuren

In den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts wurden erstmals Boronsäureester von Monosacchariden beschrieben.^[95-96] Als Ausgangsverbindung für die Boronsäureester in dieser Arbeit wird Phenylboron- bzw. 1,4-Phenylendiboronsäure (siehe Abbildung 7) verwendet.



Abbildung 7: Phenylboronsäure (links) und 1,4-Phenylendiboronsäure (rechts).

Diese Boronsäuren kondensieren mit Polyolen wie Zuckersäuren unter Bildung von zyklischen Estern. Durch diese Ester sind komplexe Strukturen wie Polymere^[97-98], Helices^[99-100] oder kovalente organische Netzwerke^[101-102] zugänglich. Auch in der Medizin oder Biologie bieten diese Substrate Anwendungsmöglichkeiten. So werden beispielsweise Tumorzellen durch Borneutroneneinfangtherapie (BNCT) behandelt.^[103] Hierbei werden Borverbindungen, meist Boronsäuren mit organischen Molekülen wie Purinen oder Pyrimidinen verestert, in die Krebszellen eingeschleust und mit Neutronen gespalten. Die dabei freiwerdende Energie zerstört die maligne Zelle.

Phenylboronsäuren bieten ein kleines Nichtmetallzentrum von mittlerer bis starker Lewisacidität. Die Aldonsäuren werden als 1,4-Lactone eingesetzt und bieten eine Vielzahl von Hydroxyfunktionen zur Ausbildung von Phenylboronsäureestern. Aufgrund der Lewisacidität des Borzentrums ist nicht mit einer Beteiligung der Carboxyfunktion an der Ausbildung von Boronsäureestern zu rechnen.

2.1.1 Umsetzung von Phenylboronsäure mit D-Ribonsäure- γ -lacton

Die in einer Wasser/Methanol-Mischung bei Raumtemperatur durchgeführte Reaktion von D-Ribonsäure- γ -lacton mit einem Äquivalent Phenylboronsäure führt nach Entfernen des Lösemittels zu einem farblosen Feststoff. Durch 2D-NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse kann die Verbindung als PhB(D-Rib1A₅,3,4H₂) (**1**) identifiziert werden. Die Zuckersäure liegt dabei nicht wie eingesetzt als γ -Lacton vor, sondern geht eine für das D-Ribonsäure-1,4-lacton bekannte Umlagerung mit Ringvergrößerung zum D-Ribonsäure-1,5-lacton ein.^[104-106]

1 kristallisiert aus methanolischer Lösung in Form farbloser Stäbchen in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit und ist in Abbildung 8 dargestellt. Die Bindung des Bors an O3 und O4 führt zur Ausbildung eines Chelatfünfrings.

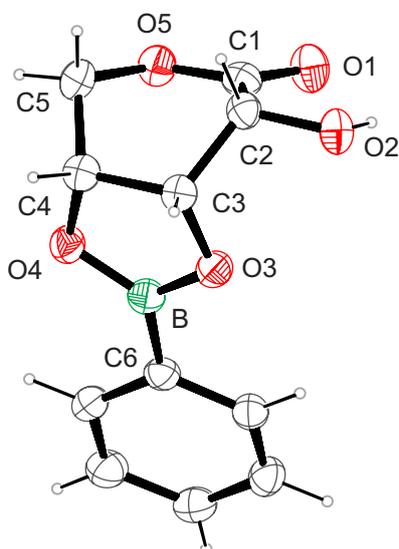


Abbildung 8: ORTEP-Darstellung von PhB(D-Rib1A₅,3,4H₂) in Kristallen von **1**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O3–B 1.374(4), O4–B 1.364(4), C6–B 1.549(4); O3–B–O4 113.2(2), O3–B–C6 122.3(2), O4–B–C6 124.4(2); Torsionswinkel (°) O3–C3–C4–O4 4.64(3). Faltungsparameter^[107]: O5–C1–C2–C3–C4–C5 $Q = 0.702(2)$ Å, $\theta = 88.09(2)^\circ$, $\varphi = 122.7(2)^\circ$ (C², C⁵B).

Der Sechsring der Zuckersäure liegt in einer Bootkonformation vor. Es existiert eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung O2–H \cdots O2ⁱ und eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O2–H \cdots O1. Durch diese Wasserstoffbrückenbindungen wird zum einen ein kettenförmiges Wasserstoffbrückenbindungsmuster ausgebildet, dessen graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit dem Deskriptor $C(2)$ (unärer Graphensatz: H82 \cdots O2) gelingt und zum anderen ein intramolekularer Ring $S(5)$ (unärer Graphensatz: O2–H82 \cdots O1–C1–C2). Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 1 aufgeführt.

ERGEBNISSE

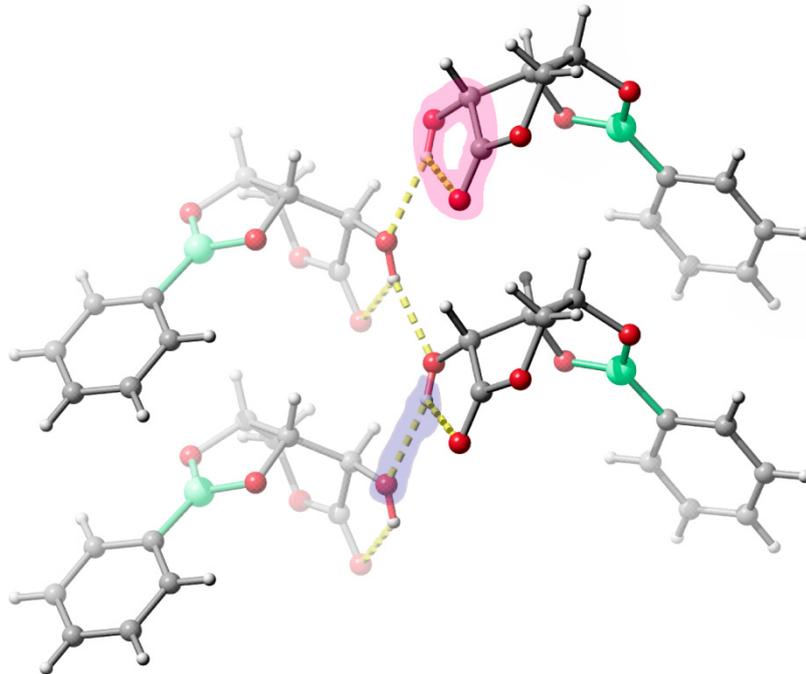


Abbildung 9: SCHAKAL-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungs-motive in **1** mit Blick in etwa entlang $[\bar{1} 0 0]$. Magenta hervorgehoben der intramolekulare Ring $S(5)$, blau das Kettenmotiv $C(2)$. Bor (grün), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau).

Tabelle 1: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **1**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|----|-----|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| O2 | H82 | O2 ¹ | 0.84 | 2.074 | 2.85(2) | 154 |
| O2 | H82 | O1 | 0.84 | 2.167 | 2.670(3) | 118 |

¹ $-x + 1, y - 1/2, -z + 1/2$.

2.1.2 Umsetzung von Phenylboronsäure mit D-Xylonsäure- γ -lacton

Setzt man bei Raumtemperatur D-Xylonsäure-1,4-lacton mit einem Äquivalent Phenylboronsäure um, erhält man nach Entfernen des Lösemittels einen farblosen Feststoff, der massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch untersucht werden kann. Die Analyse des Produkts zeigt, dass es trotz der äquimolaren Umsetzung zu einer zweifachen Veresterung und zu einer Lactonöffnung der Zuckersäure gekommen ist. Durch Umkristallisieren des Feststoffs aus Aceton und langsames Eindampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur, kristallisiert $(\text{PhB})_2(\text{D-Xyl1A2,3,4,5H}_4) \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**2**) in Form farbloser Stäbchen in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit des Boronsäureesters und ein Acetonmolekül.

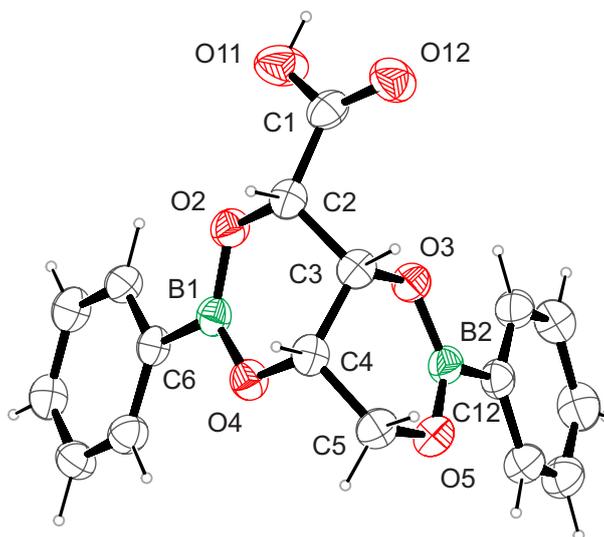


Abbildung 10: ORTEP-Darstellung von $(\text{PhB})_2(\text{D-Xyl1A2,3,4,5H}_4) \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ in Kristallen von **2**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O2–B1 1.360(4), O4–B1 1.364(4), C6–B1 1.564(4), O3–B2 1.371(4), O5–B2 1.358(4), C12–B2 1.567(4); O2–B1–O4 123.4(3), O2–B1–C6 117.8(3), O4–B1–C6 118.8(3), O3–B2–O5 123.6(3), O3–B2–C12 117.9(3), O5–B2–C12 118.5(2).

Die Bindungsstellen des Bors an O2 und O4 bzw. an O3 und O5 führen zur Bildung zweier Chelatsechsringe. Eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung bildet sich zwischen der Hydroxygruppe der Säurefunktion O11 und dem Sauerstoffatom O90 des Acetonmoleküls aus. Durch eine gezielte 1:2-Umsetzung (D-Xylonsäure-1,4-lacton:Phenylboronsäure) konnte **2** nicht reproduziert werden. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 2 aufgeführt.

ERGEBNISSE

Tabelle 2: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in **2**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle DHA$ |
|-----|------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| O11 | H811 | O90 ⁱ | 0.84 | 1.872 | 2.642(3) | 151 |

ⁱ $-x + 1, y + 1/2, -z$.

2.1.3 Umsetzung von Phenylboronsäure mit D-Lyxonsäure- γ -lacton

Die Reaktion von Phenylboronsäure mit D-Lyxonsäure- γ -lacton im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 in einer Wasser/Methanol-Mischung führt nach Entfernen des Lösemittels zu einem farblosen Feststoff, der massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Untersuchungen erlaubt. Diese zeigen, dass die Zuckersäure wie eingesetzt noch als γ -Lacton vorliegt und sich ein Phenylboronsäureester gebildet hat. Wird der Feststoff aus Methanol umkristallisiert und das Lösemittel langsam bei Raumtemperatur eingeengt, kristallisiert PhB(D-Lyx1A₄3,5H₂) (**3**) in Form farbloser Stäbchen in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Produktmolekül, das in Abbildung 11 dargestellt ist.

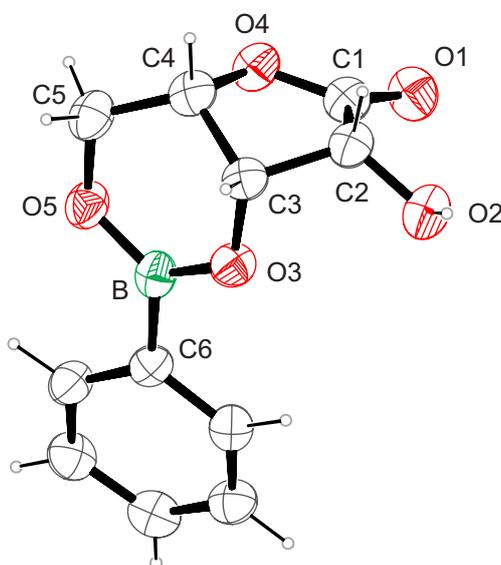


Abbildung 11: ORTEP-Darstellung von PhB(D-Lyx1A₄3,5H₂) in Kristallen von **3**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O3–B 1.370(6), O5–B 1.356(6), C6–B 1.567(7); O3–B–O5 123.5(4), O3–B–C6 119.2(4), O5–B–C6 117.1(4); Faltungswinkel^[108]: O4–C1–C2–C3–C4 $\varphi_2 = 0.425(5)$ Å, $\varphi_2 = 103.8(7)^\circ$, (E_{C3}).

ERGEBNISSE

Die Bindungsstellen des Bors an O3 und O4 führen zur Bildung eines Chelatsechsrings. Das 1,4-Lacton besitzt eine Briefumschlagkonformation. In der Kristallstruktur existiert eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung $O2-H\cdots O1^i$, durch die ein kettenförmiges Wasserstoffbrückenbindungsmotiv ausgebildet wird, dessen graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit dem Deskriptor $C(5)$ (unärer Graphensatz: $H82\cdots O1-C1-C2-O2$) gelingt. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 3 aufgeführt.

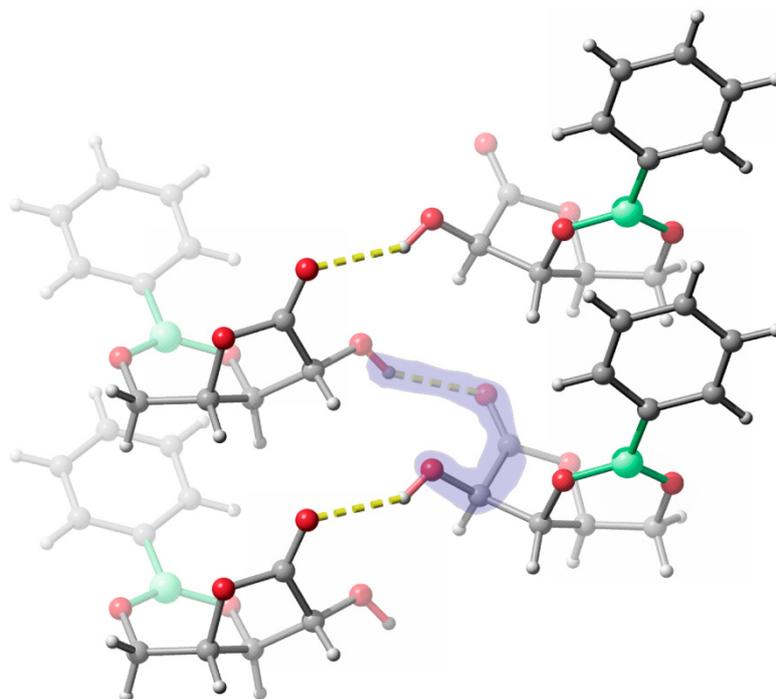


Abbildung 12: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungsmotivs in **3** mit Blick in etwa entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Blau das Kettenmotiv $C(5)$. Bor (grün), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau).

Tabelle 3: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **3**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|----|-----|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| O2 | H82 | O1 ⁱ | 0.84 | 2.207 | 2.950(5) | 147 |
| O2 | H82 | O2 ⁱ | 0.84 | 2.549 | 3.194(4) | 134 |

ⁱ $x - \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, -z + 1$.

2.1.4 Umsetzung von Phenylboronsäure mit D-Mannonsäure- γ -lacton

Setzt man Zuckersäuren mit sechs Kohlenstoffatomen in der Kette mit Phenylboronsäure im molaren Verhältnis von 1:1 um, so erhält man keine aussagekräftigen NMR-Daten und eine Isolierung von Produkten in kristalliner Form gelingt nicht. Erhöht man jedoch das Verhältnis der Phenylboronsäure auf zwei Äquivalente bezogen auf die Zuckersäure, so kann im Fall des D-Mannonsäure- γ -lactons NMR-spektroskopisch ein Hauptprodukt als $(\text{PhB})_2(1\text{-O-Me-D-Man1A3,4;5,6H}_4)$ (**4**) identifiziert werden. Der nach Entfernen des Lösemittels erhaltene farblose Feststoff wird in Methanol gelöst. Der Boronsäureester **4** kristallisiert nach zwei Tagen aus der methanolischen Lösung durch langsames Einengen des Lösemittels bei Raumtemperatur. **4** kristallisiert in Form farbloser Stäbchen in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die in Abbildung 13 dargestellte asymmetrische Einheit enthält ein Produktmolekül.

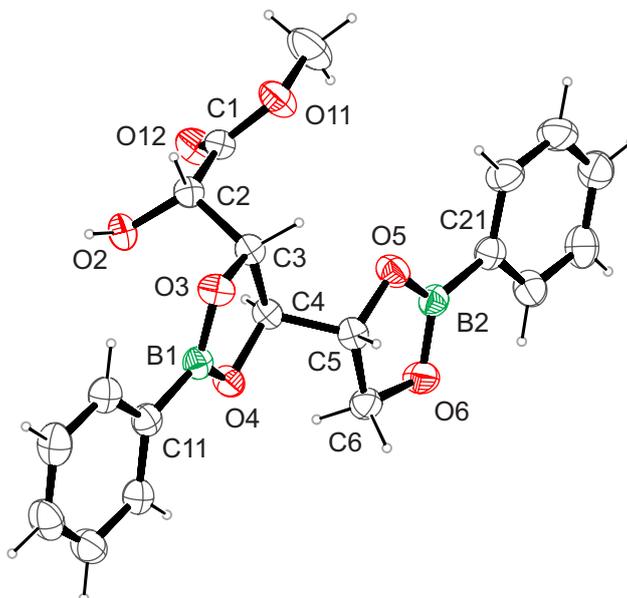


Abbildung 13: ORTEP-Darstellung von $(\text{PhB})_2(1\text{-O-Me-D-Man1A3,4;5,6H}_4)$ in Kristallen von **4**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O3–B1 1.370(3), O4–B1 1.371(3), C11–B1 1.551(3), O5–B2 1.366(3), O6–B2 1.369(3), C21–B2 1.546(3); O3–B1–O4 113.19(19), O3–B1–C11 124.1(2), O4–B1–C11 122.7(2) O5–B2–O6 113.5(2), O5–B2–C21 123.9(2), O6–B2–C21 122.5(2); Torsionswinkel ($^\circ$) O3–C3–C4–O4 11.09(19), O5–C5–C6–O6 8.0(2), O4–C4–C5–O5 173.43(16).

Durch die Reaktion mit Phenylboronsäure kommt es hier, ähnlich der Umsetzung mit D-Xylonsäure- γ -lacton, zu einer Öffnung des 1,4-Lactons. Die Carboxyfunktion liegt durch Methanol verestert vor. Die Bindungsstellen des Bors an O3 und O4 bzw. an O5 und O6 führen zur Ausbildung zweier Chelatfünfringe. Durch die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in **4** bilden sich

ERGEBNISSE

homodrome Ketten aus. Die vollständige Graphensatznotation für $N1$ ist $C(2)C(5)$. Der binäre Graphensatz $N2$ lässt sich durch die Deskriptoren $C_2^2(7)[R_1^2(5)]$ beschreiben ($C_2^2(7)$: O12–C1–C2–O2–H82···O2ⁱ–H82ⁱ; $R_1^2(5)$: C1–O12···H82···O2ⁱ–C2). Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 4 aufgeführt.

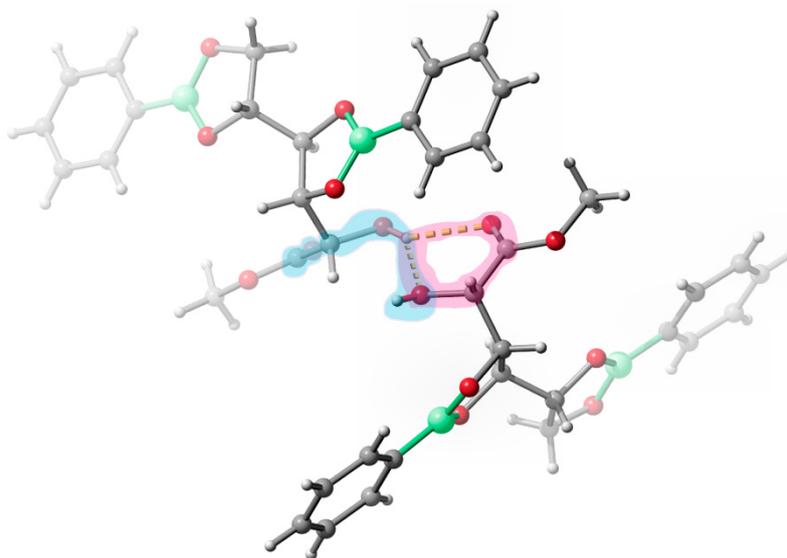


Abbildung 14: SCHAKAL-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungsmotive in **4** mit Blick in etwa entlang $[\bar{1} 0 0]$. Magenta hervorgehoben das Ringmotiv $R_1^2(5)$, blau das Kettenmotiv $C_2^2(7)$. Bor (grün), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau).

Tabelle 4: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **4**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|----|-----|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| O2 | H82 | O12 ⁱ | 0.84 | 2.165 | 2.869(2) | 141 |
| O2 | H82 | O2 ⁱ | 0.84 | 2.254 | 2.978(12) | 144 |

ⁱ $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 2$.

2.1.5 Umsetzung von Phenylboronsäure mit L-Gulonsäure- γ -lacton

Die Reaktion von Phenylboronsäure mit L-Gulonsäure- γ -lacton im molaren Verhältnis von 2:1 bei Raumtemperatur führt nach Entfernen des Lösemittels zur Bildung eines farblosen Feststoffs. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen ermöglichen die Bestimmung des Hauptprodukts als $(\text{PhB})_2(\text{L-Gul1A}_{4/2,3;5,6\text{H}_4})$ (**5**). Nach Umkristallisieren des Feststoffs aus Aceton und Einengen des Lösemittels bei Raumtemperatur kristallisiert **5** in Form farbloser Stäbchen in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die in Abbildung 15 gezeigte asymmetrische Einheit enthält ein Produktmolekül.

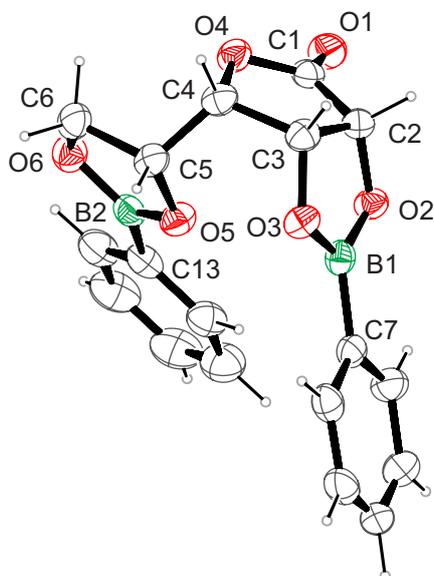


Abbildung 15: ORTEP-Darstellung von $(\text{PhB})_2(\text{L-Gul1A}_{4/2,3;5,6\text{H}_4})$ in Kristallen von **5**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O2–B1 1.366(3), O3–B1 1.374(3), C7–B1 1.549(3), O5–B2 1.373(3), O6–B2 1.357(3), C13–B2 1.549(4); O2–B1–O3 114.17(19), O2–B1–C7 122.6(2), O3–B1–C7 123.1(2), O5–B2–O6 113.7(2), O5–B2–C13 121.6(2), O6–B2–C13 124.61(19); Torsionswinkel ($^\circ$) O2–C2–C3–O3 10.9(2), O5–C5–C6–O6 $-7.2(2)$; Faltungsparameter^[108]: O4–C1–C2–C3–C4 $Q_2 = 0.118(2)$ Å, $\varphi_2 = 325.31^\circ$, (E_{C4}).

In der Kristallstruktur finden sich keine Wasserstoffbrückenbindungen. Die Bindungsstellen des Bors an O2 und O3 bzw. an O5 und O6 führen zur Ausbildung von zwei Chelatfünfringen. Das 1,4-Lacton besitzt eine Briefumschlagkonformation.

2.1.6 Umsetzung von Phenylboronsäure mit D-Glucuronsäure-3,6-lacton.

Setzt man Phenylboronsäure mit D-Glucuronsäure-3,6-lacton im molaren Verhältnis von 1:1 in einer Wasser/Methanol-Mischung um und entfernt anschließend das Lösemittel im Vakuum, erhält man einen farblosen Feststoff. Durch 2D-NMR-Experimente und mittels Massenspektrometrie lässt sich PhB(D-Glc6A_{4/1,2H-2}) (**6**) als Hauptprodukt eindeutig identifizieren. Kristallin konnte die Substanz nicht isoliert werden. Auf die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Boronsäureester wird in Kapitel 2.1.8 näher eingegangen.

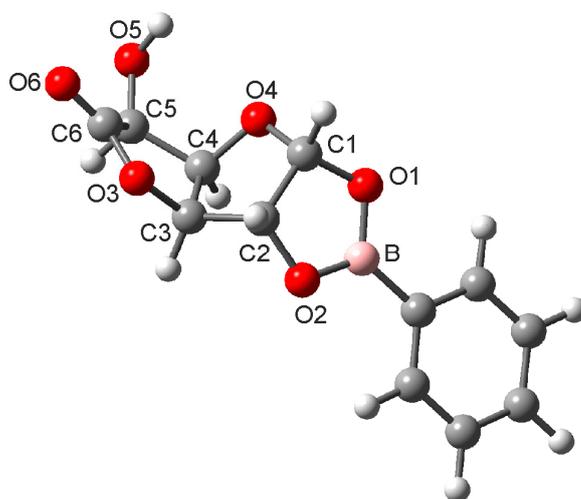


Abbildung 16: GaussView-Darstellung von PhB(D-Glc6A_{4/1,2H-2}) (**6**).

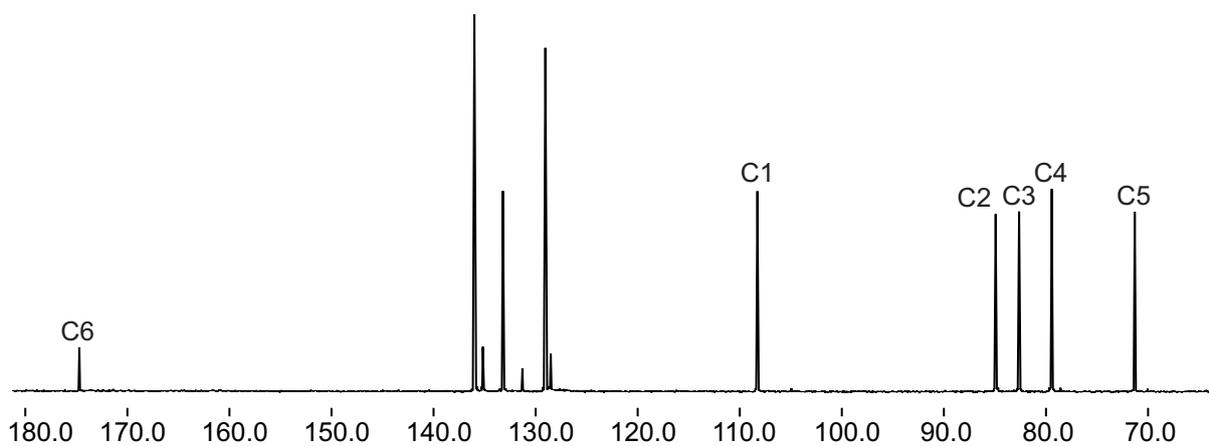


Abbildung 17: ¹³C-NMR-Spektrum der 1:1-Umsetzung von Phenylboronsäure mit D-Glucuronsäure.

2.1.7 Umsetzung von 1,4-Phenyldiboronsäure mit Xylarsäure

Die Aldarsäure Xylarsäure liegt im Edukt bereits in ihrer offenkettigen Form vor. Mit 0.5 Äquivalenten 1,4-Phenyldiboronsäure umgesetzt kann nach Entfernen des Lösemittels ein farblosere Feststoff isoliert werden. Umkristallisieren aus Aceton und langsames Einengen des Lösemittels bei Raumtemperatur führt zur Kristallisation von 1,4-BzB₂(1,5-*O*-Me₂-Xyl1,5A₂2,4H₋₂)₂ · 2 CH₃OH (**7**) in Form farblosere Stäbchen. Die Carboxylatgruppen der Zuckersäuren liegen durch Methanol verester vor. **7** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P* 2₁/*c* mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Zentrum des Aromaten fällt auf ein kristallographisches Inversionszentrum, so dass die asymmetrische Einheit lediglich ein halbes Molekül sowie ein Molekül Methanol umfasst, welches in Abbildung 18 nicht dargestellt ist.

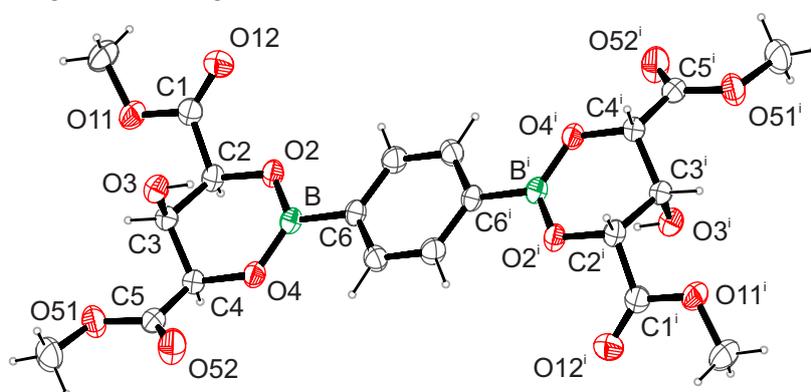


Abbildung 18: ORTEP-Darstellung von 1,4-BzB₂(1,5-*O*-Me₂-Xyl1,5A₂2,4H₋₂)₂ · 2 CH₃OH in Kristallen von **7**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O2–B 1.338(5), O4–B 1.428(5); O2–B–O4 120.5(4), O2–B–C6 117.0(4), O4–B–C6 122.5(4); Symmetriecode: ⁱ 3 – *x*, 1 – *y*, 1 – *z*.

Das Methanolmolekül bildet eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung O90–H890···O52ⁱ aus. Durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O3–H83···O2 wird ein intramolekularer Ring ausgebildet, dessen graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit dem Deskriptor *S*(5) (unärer Graphensatz: H83···O2–C2–C3–O3) gelingt. Die Bindungsstellen des Bors an O2 und O4 (entsprechend O2ⁱ und O4ⁱ) führen zur Ausbildung zweier Chelatsechsringe. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **7**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| O3 | H83 | O2 | 0.84 | 2.391 | 2.807(4) | 111 |
| O90 | H890 | O52 ⁱ | 0.84 | 2.039 | 2.862(5) | 166 |

ⁱ –*x* + 1, *y* – 1/2, –*z* + 1/2.

2.1.8 NMR-Daten der Boronsäureester

Einen Überblick über die ^{13}C -NMR-Daten der untersuchten Boronsäureester gibt die nachfolgende Tabelle. Die experimentell beobachteten chemischen Verschiebungen werden den quantenmechanischen Ergebnissen aus DFT-Rechnungen gegenübergestellt. Für Verbindungen, in denen die Signallagen des Edukts bzw. des entsprechenden Isomers in DMSO- d_6 bekannt sind, wird auch der CIS-Wert ($\Delta\delta_{\text{obs}}$) angegeben.

Die dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen werden mit Gaussian 03^[109] durchgeführt und unterstützend GaussView 5^[110] eingesetzt. Die Strukturoptimierungen werden auf dem Niveau B3LYP/6-31+G(2d,p) durchgeführt. In den Fällen, in denen Einkristallröntgenstrukturanalysen vorliegen, werden deren Atomkoordinaten als Ausgangsstrukturen verwendet. Für die optimierten Strukturen werden Frequenzanalysen durchgeführt, um sicherzustellen, dass eine Minimumstruktur vorliegt. Ausgehend von den optimierten Strukturen werden magnetische Abschirmkonstanten auf dem Niveau PBE1PBE/6-311++G(2d,p) berechnet. Zur Untersuchung der Korrelation zwischen den berechneten Werten und den experimentell gefundenen chemischen Verschiebungen werden lineare Regressionsanalysen durchgeführt.

Tabelle 6: Experimentell beobachtete (δ_{obs}) und quantenchemisch berechnete (δ_{calc}) ^{13}C -NMR-Resonanzen der dargestellten Boronsäureester. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in DMSO- d_6 durchgeführt. CIS-Werte ($\Delta\delta_{\text{obs}}$) sind auf die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Kerne im Edukt bezogen (gemessen im gleichen Lösemittel).

| | | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------|------------|------------|------------|------------|------------|
| PhB(D-Rib1A ₅ 3,4H ₋₂) (1) | δ_{obs} | 171.6 | 68.3 | 77.8 | 74.6 | 68.6 | |
| | δ_{calc} | 171.6 | 68.5 | 77.4 | 74.4 | 68.8 | |
| (PhB) ₂ (D-Xyl1A _{2,3,4,5} H ₋₄) (2) | δ_{obs} | 173.2 | 80.8 | 74.3 | 73.5 | 68.4 | |
| | δ_{calc} | 173.4 | 79.1 | 73.8 | 73.1 | 70.9 | |
| | $\Delta\delta_{\text{obs}}$ | -3.7 | 8.0 | 2.2 | 2.5 | 6.0 | |
| PhB(D-Lyx1A ₄ 3,5H ₋₂) (3) | δ_{obs} | 175.7 | 73.5 | 71.8 | 73.7 | 61.6 | |
| | δ_{calc} | 175.6 | 74.2 | 71.7 | 74.3 | 60.5 | |
| | $\Delta\delta_{\text{obs}}$ | 0.2 | 3.3 | 3.1 | -6.9 | 2.5 | |
| (PhB) ₂ (1-O-Me-D-Man1A _{3,4;5,6} H ₋₄) (4) | δ_{obs} | 171.9 | 73.0 | 81.7 | 79.6 | 78.5 | 68.9 |
| | δ_{calc} | 171.8 | 72.6 | 82.3 | 79.4 | 77.8 | 70.4 |
| | $\Delta\delta_{\text{obs}}$ | -3.9 | -1.9 | 8.7 | 7.2 | 7.1 | 5.6 |
| (PhB) ₂ (L-Gul1A ₄ 2,3;5,6H ₋₄) (5) | δ_{obs} | 172.9 | 77.4 | 77.0 | 84.0 | 73.1 | 68.7 |
| | δ_{calc} | 172.8 | 76.7 | 76.4 | 84.7 | 74.4 | 68.1 |
| | $\Delta\delta_{\text{obs}}$ | -2.8 | 7.0 | 7.2 | 3.5 | 4.0 | 7.1 |
| PhB(D-Glc6A ₄ 1,2H ₋₂) (6) | δ_{obs} | 108.3 | 84.9 | 82.6 | 79.4 | 71.3 | 174.7 |
| | δ_{calc} | 106.9 | 84.5 | 83.0 | 79.0 | 72.5 | 175.2 |
| 1,4-BzB ₂ (1,5-O-Me ₂ -Xyl1,5A _{2,2,4} H ₋₂) ₂ (7) | δ_{obs} | 172.5 | 72.9 | 70.7 | 72.9 | 172.5 | 51.4 |
| | δ_{calc} | 172.5 | 74.0 | 68.9 | 74.0 | 172.3 | 51.1 |
| | $\Delta\delta_{\text{obs}}$ | -1.4 | 2.1 | -1.9 | 2.1 | -1.4 | |

2.2 Kieselsäureester von Zuckersäuren

Die Mobilisierung und Mineralisation schwerlöslicher anorganischer Feststoffe wird in Organismen oft durch spezielle Transportformen des jeweiligen Elements vermittelt. Zumeist sind dies Komplexe mit hohen Bildungskonstanten. Diesbezüglich existieren gut untersuchte Beispiele für den Eisenstoffwechsel.^[111] Auch für das Silicium kommen Komplexe mit speziellen Liganden als Transportform in Frage.^[112] Die Meinungen hierzu gehen jedoch auseinander. In einer Übersichtsarbeit von *Birchall* wird Orthokieselsäure als Silicium-Transportform favorisiert, wohingegen Kohlenhydrat-Anionen als potentielle Liganden in wässrig-neutralen Lösungen ausgeschlossen werden, da die Hydrolyseneigung von Polyolatosilicaten als zu groß eingestuft wird, um eine Analogie zu den bekannten Catecholatosilicaten aufzutun.^[113] *Süssmuth et al.* gelang es nachzuweisen, dass Enterobactin und Salmochelin mit hoher Affinität an ein Silicium(IV)-Zentrum binden, wodurch die ersten Siliciumverbindungen mit natürlichen Liganden ausgebildet werden können, die bei physiologischen Bedingungen stabil sind. Es wird eine oktaedrische Komplexgeometrie angenommen.^[114] Erst vor kurzem gelang es durch Untersuchungen an hypervalenten Polyolestern die Beständigkeit von Si-O-C-Bausteinen gegen Hydrolyse aufzuzeigen.^[115-117] Zwei in Kohlenhydraten häufig auftretende Struktur motive konnten identifiziert werden, die den Aufbau hydrolysebeständiger Polyolatosilicate erlauben. Zum einen Diolfunktionen an *cis*-furanoiden Ringen^[117] und zum anderen *threo*-konfigurierte 1,2,3,4-Tetraol-Fragmente, die in vielen Zuckeralkoholen^[115-116] aber auch in Zuckersäuren vorliegen. Aus wässriger Lösung gelang es *Klüfers et al.* Silicium sechsfach koordiniert durch die *threo*-konfigurierten Diolato-Funktionen von Mannitol-, Xylitol- bzw. Threitol-Liganden zu kristallisieren.^[118]

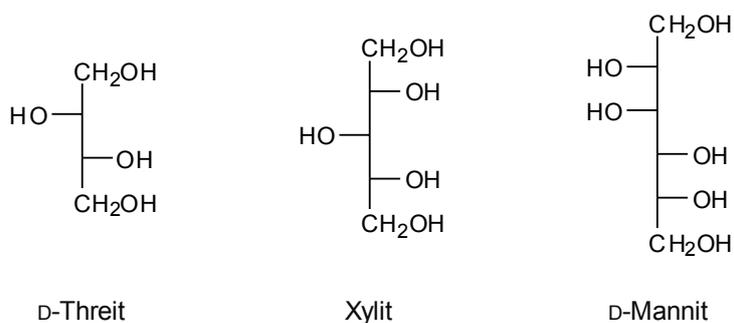


Abbildung 19: Fischer-Projektionen von D-Threit, Xylit und D-Mannit

Dasselbe *threo*-konfigurierte Strukturmotiv wie in diesen drei Zuckeralkoholen findet sich auch in den entsprechenden Aldarsäuren Weinsäure, Xylarsäure und Mannarsäure wieder.

2.2.1 Umsetzung von Tetramethoxysilan mit Dinatrium-D-mannarat

Durch Umsetzen von D-Mannarsäurediamid mit zwei Äquivalenten NaOH in wässriger Lösung erhält man das Dinatriumsalz der D-Mannarsäure, welches nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum als Edukt eingesetzt wird. Die Reaktion des Dinatriumsalzes mit NaOH und Tetramethoxysilan im Verhältnis von 2:2:1 in Wasser resultiert nach kurzem Erhitzen in einer klaren Lösung, die mittels ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht wird. Durch langsames Einengen des Lösemittels über KOH bei Raumtemperatur gelingt es, $\text{Na}_8[\text{Si}(\text{D-Man}1,6\text{A}_21,3,4,6\text{H}_4)_3] \cdot 17.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**8**) in Form farbloser Plättchen innerhalb einer Woche auszukristallisieren. **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wie bereits bei der verwandten Struktur mit Mannitol beobachtet werden konnte, liegt eine pseudo-hexagonale Metrik vor. Um die terminalen Hydroxymethylfunktionen des Zuckeralkohols, die Natriumgegenionen sowie einige Kristallwassermoleküle zu lokalisieren, musste ein viele Atome umfassendes Fehlordnungmodell in Kauf genommen werden. Eine Strukturlösung gelang unter der Annahme eines partiell pseudomeroedrischen Drillings mit zwei Hauptkomponenten und einer Nebenkomponente.^[118] Ein ähnliches Fehlordnungmodell konnte im Falle der Zuckersäure nicht angewendet werden und so gelang es nicht, sämtliche Gegenionen zu lokalisieren.

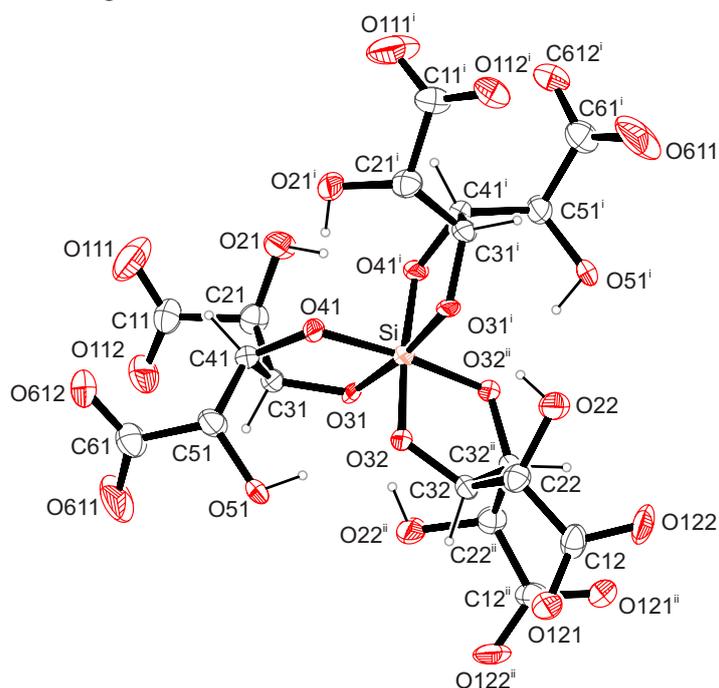


Abbildung 20: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Si}(\text{D-Man}1,6\text{A}_21,3,4,6\text{H}_4)_3]^{8-}$ in **8**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Si–O31 1.771(4), Si–O41 1.772(4), Si–O34 1.774(4); O31–Si–O31ⁱ 173.1(3), O31–Si–O41 86.44(17), O31ⁱ–Si–O41 88.90(18), O31–Si–O41ⁱ 88.90(18), O31ⁱ–Si–O41ⁱ 86.44(17), O41–Si–O41ⁱ 94.9(3), O31–Si–O32ⁱⁱ 89.21(18), O31ⁱ–Si–O32ⁱⁱ 95.79(18), O41–Si–O32ⁱⁱ 173.99(19), O41ⁱ–Si–O32ⁱⁱ 89.16(17), O31–Si–O32 95.79(18), O31ⁱ–Si–O32 89.20(18), O41–Si–O32 89.16(17), O41ⁱ–Si–O32 173.99(19), O32ⁱⁱ–Si–O32 87.1(3); Torsionswinkel (°) O31–C31–C41–O41 21.5(6); Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, -1 + y, z$, ⁱⁱ $x, 1 + y, z$.

ERGEBNISSE

In der asymmetrischen Einheit befinden sich demnach zwei halbe Komplexanionen. Lediglich vier der zum Ladungsausgleich benötigten acht Natriumionen konnten detektiert werden. Die 17,5 Kristallwassermoleküle wurden mittels Elementaranalyse ermittelt. Die Zuckersäure besitzt eine *threo*-konfigurierte C4-Kette. Silicium bildet zu drei Mannarsäuremolekülen je zwei Bindungen über O3 und O4 aus, was zur Bildung von Chelatfünfringen und zu einem oktaedrischen Molekülaufbau führt. Da die Säurefunktionen der Zuckersäuren deprotoniert sind werden acht Natriumionen zum Ladungsausgleich benötigt. In Abbildung 20 ist das Polyolatosilicatanion abgebildet.

Die Hydrolysestabilität der Verbindung ist unter anderem auf die hohe Zahl intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, die in Abbildung 21 mit dargestellt sind.

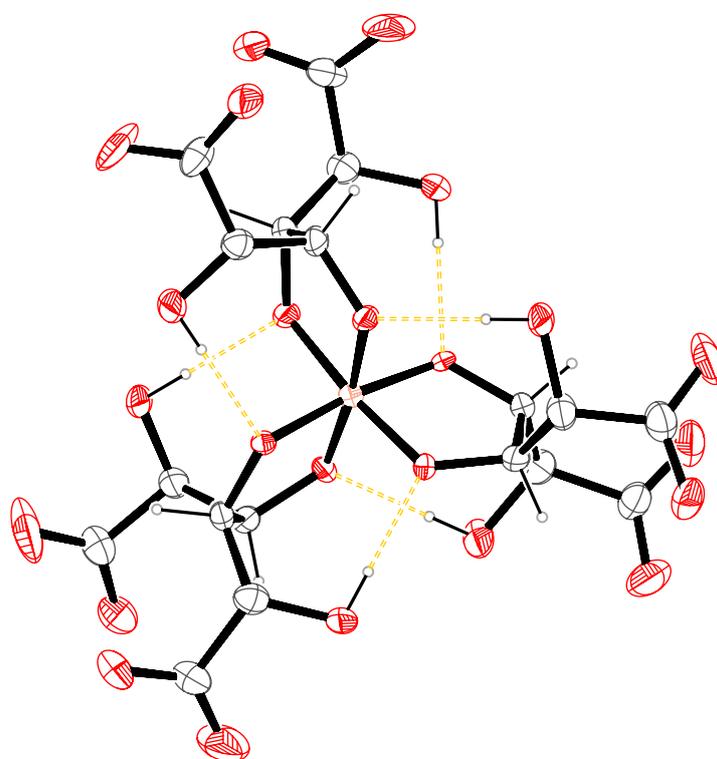


Abbildung 21: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in **8**.

Da die Wasserstoffatome an den Wassermolekülen im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, wird das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben. Die Parameter der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

ERGEBNISSE

Tabelle 7: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **8**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle DHA$ |
|-----|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| O21 | H21 | O41 ⁱ | 0.85 | 1.82 | 2.672(6) | 179 |
| O21 | H21 | O31 | 0.85 | 2.55 | 2.982(6) | 112 |
| O22 | H22 | O42 ⁱⁱ | 0.85 | 1.81 | 2.662(6) | 179 |
| O22 | H22 | O32 | 0.85 | 2.54 | 2.974(6) | 112 |
| O23 | H23 | O32 ⁱⁱ | 0.85 | 1.85 | 2.698(6) | 179 |
| O23 | H23 | O33 | 0.85 | 2.54 | 2.978(6) | 113 |
| O24 | H24 | O31 ⁱ | 0.85 | 1.82 | 2.670(6) | 179 |
| O24 | H24 | O34 | 0.85 | 2.55 | 2.995(6) | 113 |
| O51 | H51 | O34 | 0.85 | 1.84 | 2.691(6) | 179 |
| O51 | H51 | O41 | 0.85 | 2.56 | 3.004(6) | 113 |
| O52 | H52 | O33 | 0.85 | 1.81 | 2.664(6) | 179 |
| O52 | H52 | O42 | 0.85 | 2.55 | 2.983(6) | 113 |

ⁱ $-x, y, -z$; ⁱⁱ $-x + 1, y, -z + 1$.

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung zeigt dass **8** nicht nur im Festkörper, sondern ebenfalls in Lösung stabil ist. Die Reaktionslösung ist mit $\text{pH} = 11.5$ alkalisch.

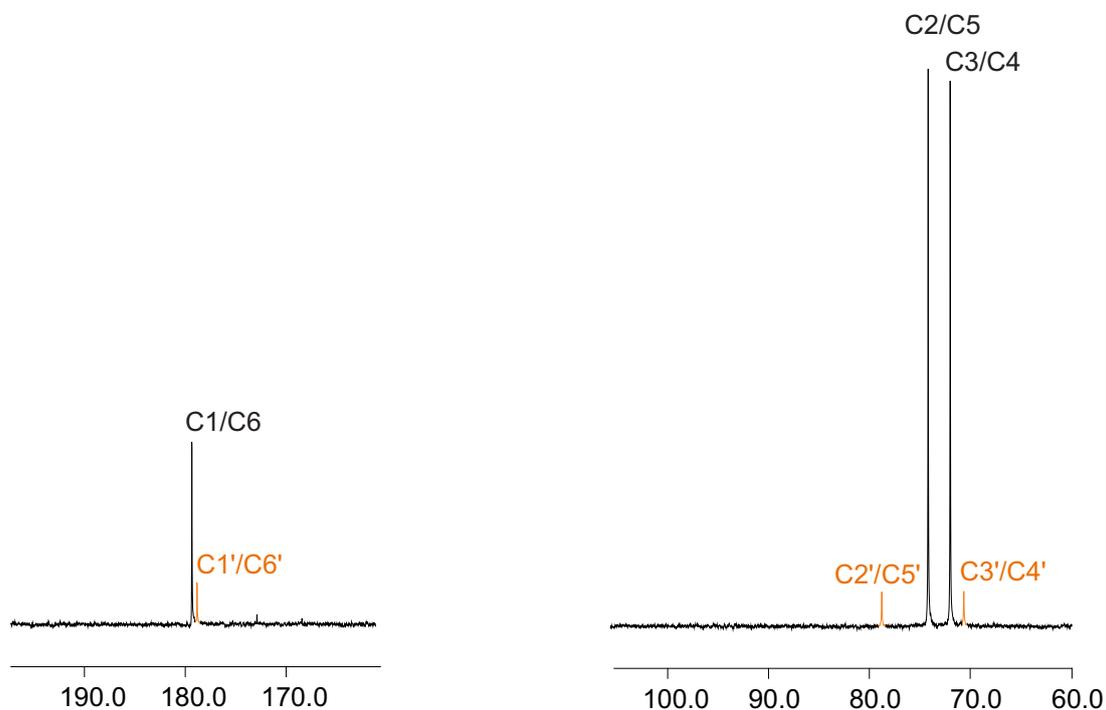


Abbildung 22: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von Tetramethoxysilan mit Dinatrium-D-mannarat. Eduktsignale (schwarz), Produktsignale (orange).

ERGEBNISSE

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, dass das gesamte Tetramethoxysilan umgesetzt wurde. Aufgrund der Verschiebung des Signals ist ersichtlich, dass das Siliciumzentrum hexakoordiniert vorliegt.

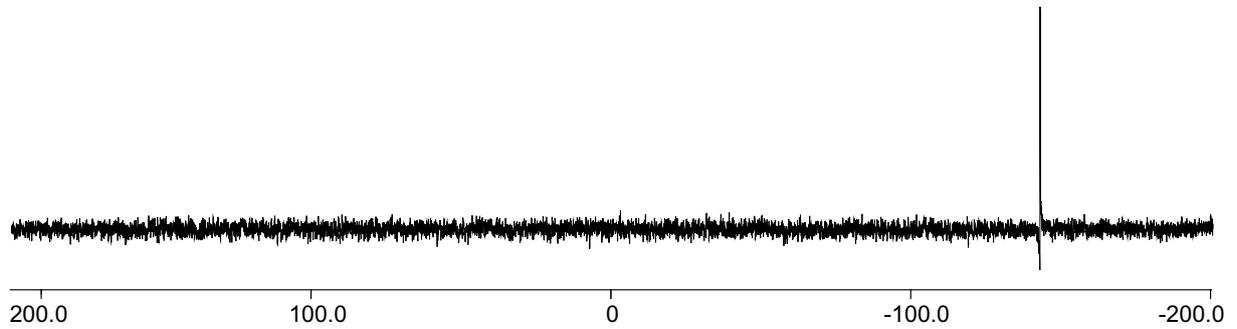


Abbildung 23: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Umsetzung von Tetramethoxysilan mit Dinatrium-D-mannarat.

2.3 Untersuchung der Koordination von Kupfer(II) an Zuckersäuren

Die Koordinationschemie von Kupfer(II) gegenüber Kohlenhydraten ist von allen Metallen die am intensivsten untersucht. 1955 wurde erstmals das System Kupfer(II)/Gluconsäure im Alkalischen erforscht und dimere Spezies mit Cu:Glc1A-Verhältnissen von 2:4, 2:2 und 2:1 charakterisiert.^[119] Dieses System wurde im Folgenden mit potentiometrischen und spektroskopischen Methoden studiert und weitere, auch mononukleare Spezies beschrieben.^[30, 120-124] Die Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Zuckersäuren und Übergangsmetallzentren sind von großer Bedeutung, da diese natürlichen Liganden als Komplexbildner für essentielle, aber auch toxische Metallionen, die in biologischen Medien vorkommen, fungieren.^[34]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden heteroleptische Kupfer(II)-Zuckersäure-Komplexe mit den in Abbildung 24 gezeigten Hilfsliganden synthetisiert. Durch die Koordination des Kupfer(II)-Zentrums über die Stickstoffatome der aromatischen Hilfsliganden bildet sich mit 1,10-Phenanthrolin und 2,2'-Bipyridin ein Chelatfünfring aus. Mit 2,2'-Dipyridylamin bildet sich ein Chelatsechsring.

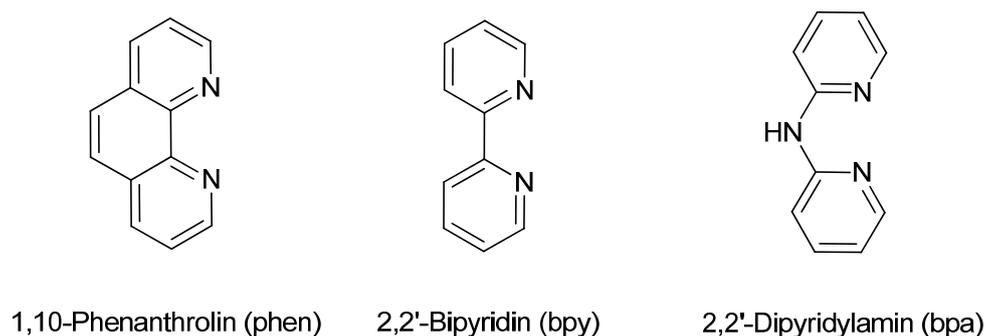


Abbildung 24: Mit Kupfer(II) verwendete Hilfsliganden.

2.3.1 Umsetzung von Cu^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und D-Erythronsäure- γ -lacton

Bei dieser Umsetzung wird der aromatische zweizählige Hilfsligand 1,10-Phenanthrolin eingesetzt. Bei einem quadratisch-planar koordinierten Kupfer(II)-Kation bleiben demzufolge zwei Koordinationsstellen unbesetzt, die für ein Diol zur Verfügung stehen. Aus einer wässrigen Lösung von 1,10-Phenanthrolin, D-Erythronsäure- γ -lacton, Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und Natriumhydroxid kristallisiert nach einer Woche bei 4 °C durch Übersichten der Reaktionslösung mit Aceton der Neutralkomplex $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Ery1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**9**) in Form blauer Stäbchen. **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Komplexmoleküle und sechs Kristallwasser-

ERGEBNISSE

moleküle. In Abbildung 25 ist nur eines der beiden Komplexmoleküle abgebildet, Bindungslängen und Winkel beider Moleküle sind angegeben.

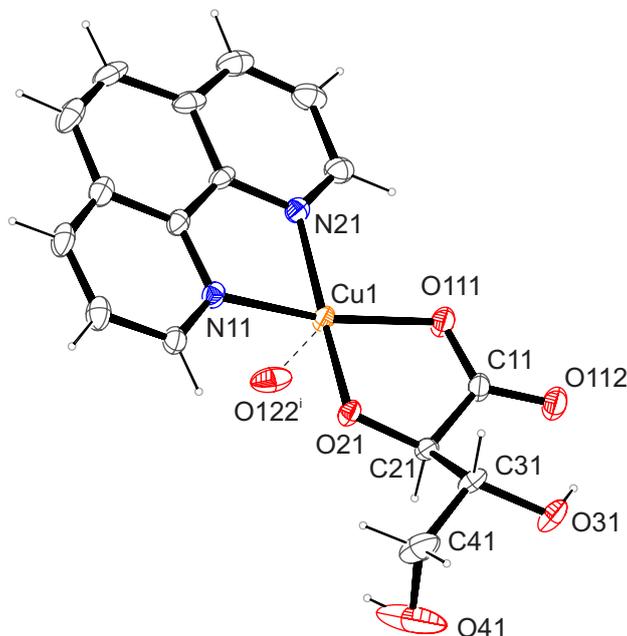


Abbildung 25: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Ery1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **9**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O21 1.899(3), Cu1–O111 1.962(3), Cu1–N11 2.014(3), Cu1–N21 2.009(3), Cu1–O122ⁱ 2.317(4); O21–Cu1–O111 85.45(13), O21–Cu1–N21 94.78(13), O111–Cu1–N21 164.84(16), O21–Cu1–N11 172.77(14), O111–Cu1–N11 95.93 (14), N21–Cu1–N11 82.03(14), O21–Cu1–O112ⁱ 102.06(13), O111–Cu1–O112ⁱ 96.70(15), N21–Cu1–O122ⁱ 98.04(15), N11–Cu1–O122ⁱ 84.85(13); Torsionswinkel (°) O111–C11–C21–O21 –12.8(6).

Zweites unabhängiges Molekül: Cu2–O22 1.903(3), Cu2–O121 1.931(3), Cu2–N12 2.009(3), Cu2–N22 2.015(3), Cu2–O112ⁱⁱ 2.381(4); O22–Cu2–O121 86.17(13), O22–Cu2–N22 94.18(13), O121–Cu2–N12 169.49(17), O22–Cu2–N12 170.71(16), O121–Cu2–N12 95.68 (13), N12–Cu2–N22 82.35(14), O22–Cu2–O122ⁱⁱ 103.85(13), O121–Cu2–O112ⁱⁱ 89.11(16), N12–Cu2–O112ⁱⁱ 100.97(15), N22–Cu2–O112ⁱⁱ 85.30(14); Torsionswinkel (°) O121–C12–C22–O22 –14.5(6); Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -\frac{1}{2} + y, -z$; ⁱⁱ $1 - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$. Faltungsparameter^[108]: Cu1–O21–C21–C11–O111 $Q_2 = 0.187(3)$ Å, $\varphi_2 = 33.3(11)$, (E_{O21}).

Die $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})$ -Einheit wird jeweils durch die Carboxylat- und die α -ständige Alkoxidogruppe koordiniert. Dadurch ergibt sich ein Chelatfünfring. Die Hydroxygruppen an C31 und C41 bleiben protoniert und fungieren als Donoren in Wasserstoffbrückenbindungen. Cu1 weist Fünffachkoordination auf und besitzt dadurch eine verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie. Diese wird nicht durch einen Aqualiganden in apikaler Position vervollständigt, sondern durch je das doppelt gebundene Sauerstoffatom der Carboxylatfunktion eines benachbarten Moleküls das sich in einem Abstand von 232 bzw. 238 pm befindet. Dadurch entsteht ein Koordinationspolymer, das in Abbildung 26 veranschaulicht wird. Der Abstand zweier benachbarter Kupferzentren beträgt 579 pm.

ERGEBNISSE

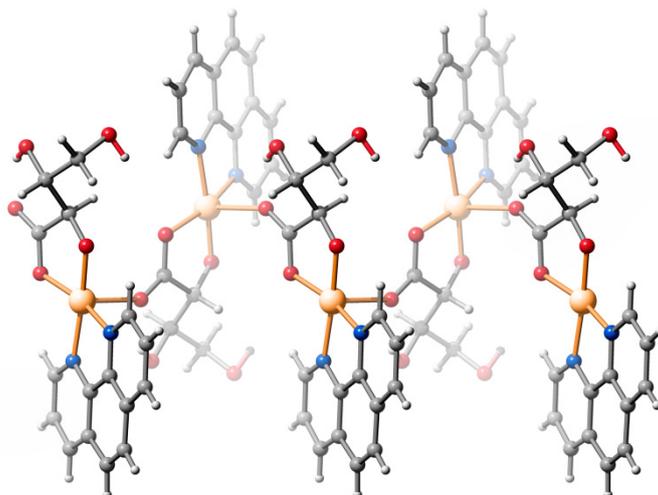


Abbildung 26: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **9** mit Blickrichtung etwa entlang [1 0 0]. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

O31 bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O31–H···O112 aus. Im Rahmen der Strukturverfeinerung konnten alle Wasserstoffatome lokalisiert und ein vollständiges Wasserstoffbrückenbindungssystem aufgestellt werden. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **9**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle DHA$ |
|-----|------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| O31 | H831 | O112 | 0.84 | 1.913 | 2.649(4) | 145 |
| O41 | H841 | O51 ⁱ | 0.85 | 2.584 | 3.43(2) | 179 |
| O32 | H832 | O122 | 0.84 | 1.967 | 2.654(4) | 138 |
| O42 | H842 | O31 ⁱⁱ | 0.84 | 1.989 | 2.822(4) | 172 |
| O50 | H501 | O22 ⁱⁱⁱ | 0.8(2) | 1.922(2) | 2.769(6) | 175.3(4) |
| O50 | H502 | O122 ^{iv} | 0.84(2) | 2.151(4) | 2.855(5) | 140.6(6) |
| O51 | H511 | O21 ^v | 0.85(2) | 1.916(3) | 2.746(7) | 165.1(8) |
| O51 | H512 | O111 ^{vi} | 0.85(2) | 2.218(3) | 3.024(6) | 159.1(7) |
| O52 | H521 | O51 | 0.84(2) | 1.831(2) | 2.654(7) | 165.3(5) |
| O52 | H522 | O53 ^v | 0.84(2) | 1.937(3) | 2.701(6) | 150.5(5) |
| O53 | H531 | O21 ⁱ | 0.8(2) | 1.949(2) | 2.792(5) | 169.8(5) |
| O53 | H532 | O52 | 0.8(2) | 1.799(2) | 2.650(7) | 176.8(6) |
| O54 | H541 | O55 ^{vii} | 0.85(2) | 1.845(3) | 2.665(6) | 162.5(8) |
| O54 | H542 | O22 ^{iv} | 0.84(2) | 1.919(2) | 2.741(5) | 164.2(5) |
| O55 | H551 | O54 ^{viii} | 0.90 | 1.902 | 2.669(8) | 140 |
| O55 | H552 | O50 ^{ix} | 0.85 | 1.868 | 2.717(6) | 177 |

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

2.3.2 Umsetzung von Cu^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und D-Ribonsäure- γ -lacton

Bei der Reaktion von 1,10-Phenanthrolin mit D-Ribonsäure- γ -lacton, Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und Natriumhydroxid, in wässriger Lösung kristallisiert nach zwei Tagen bei 4 °C der Neutralkomplex $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Rib1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**10**) durch Überschichten der Reaktionslösung mit Aceton in Form blauer Stäbchen aus. **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Komplexmoleküle.

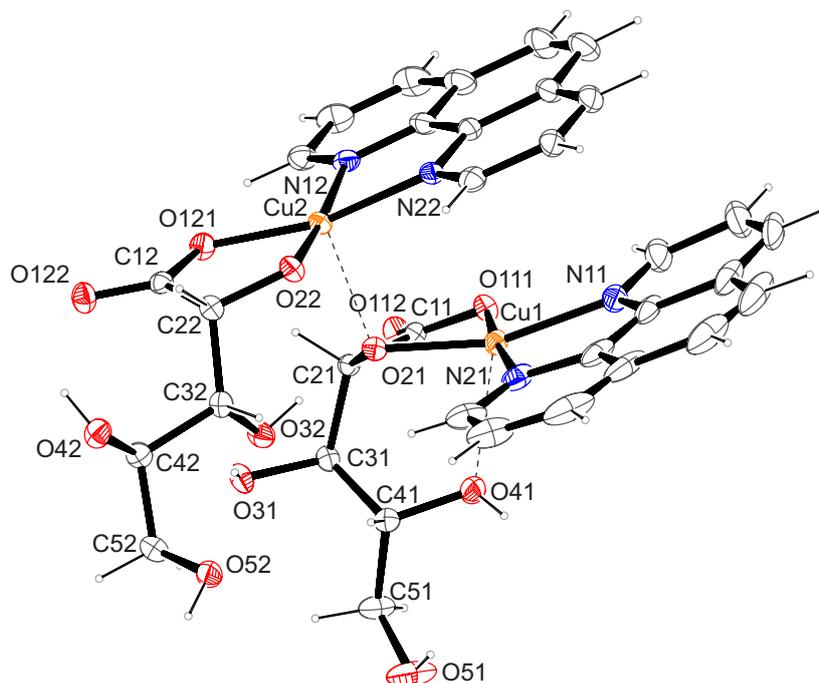


Abbildung 27: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Rib1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **10**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Kristallwassermoleküle von **10** werden nicht dargestellt. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O21 1.9186(18), Cu1–O111 1.917(2), Cu1–N11 2.001(3), Cu1–N21 1.993(3); O21–Cu1–O111 86.26(8), O21–Cu1–N21 98.70(10), O111–Cu1–N21 175.02(11), O21–Cu1–N11 162.29(9), O111–Cu1–N11 92.59 (11), N21–Cu1–N11 82.79(12); Torsionswinkel (°) O111–C11–C21–O21 8.6(3).

Zweites Molekül: Cu2–O22 1.901(2), Cu2–O121 1.952(2), Cu2–N12 2.024(3), Cu2–N22 2.007(2), Cu2–O21 2.3296(18); O22–Cu2–O121 86.08(9), O22–Cu2–N22 96.31(9), O121–Cu2–N22 167.30(9), O22–Cu2–N12 173.24(9), O121–Cu2–N12 94.08(9), N22–Cu2–N12 82.09(10), O21–Cu2–O22 94.73(8), O121–Cu2–O21 95.54(8), N22–Cu2–O21 96.70(8) N12–Cu2–O21 91.99(8); Torsionswinkel (°) O121–C12–C22–O22 13.5(3).
 Faltungsparameter^[108]: Cu1–O21–C21–C11–O111 $Q_2 = 0.3305(19)$ Å, $\varphi_2 = 193.4(5)$, ($^{O21}T_{\text{Cu1}}$).

Die Cu^{II} (phen)-Einheiten werden durch die Carboxylat- und die α -ständige Alkoxidogruppen koordiniert. Dadurch ergeben sich Chelatfünfringe. Die Hydroxygruppen an C3, C4 und C5 bleiben protoniert und fungieren als Donoren in Wasserstoffbrückenbindungen. Die Kupfer(II)-Zentren weisen Fünffachkoordination auf und besitzen dadurch eine verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie. Diese wird bei Cu2 durch O21 des benachbarten Komplexmoleküls vervollständigt, welches einen Abstand von 233 pm zum Metallzentrum besitzt. Das Kupferatom des zweiten Komplexmoleküls in der

ERGEBNISSE

asymmetrischen Einheit vervollständigt die quadratisch-pyramidale Geometrie durch das Sauerstoffatom O41 aus der eigenen Zuckersäurekette, das nur 258 pm vom Cu1-Zentrum entfernt ist.

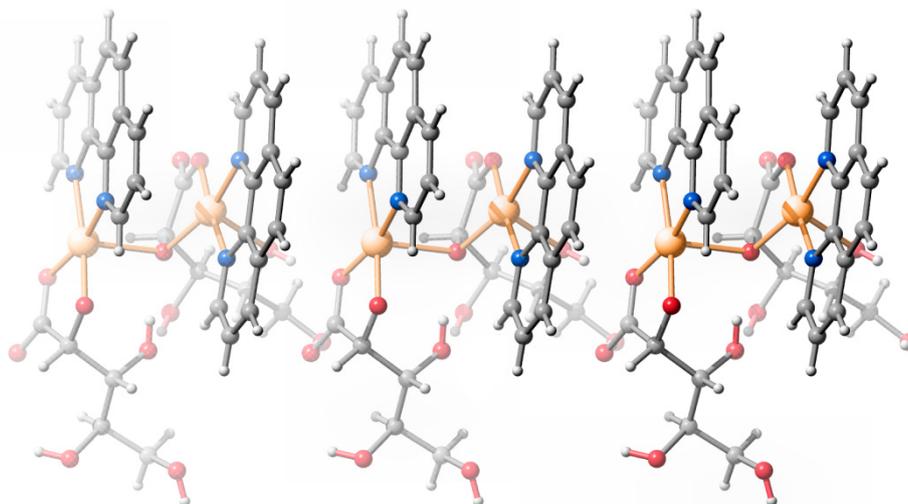


Abbildung 28: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **10** mit Blickrichtung in etwa entlang [0 0 $\bar{1}$]. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Die aromatischen Hilfsliganden sind gegeneinander verdreht. Ihre Ringebenen haben einen Abstand von 321 pm innerhalb der dimeren Einheiten, bzw. 338 pm zwischen den einzelnen Einheiten. Dadurch kommt es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen. Im Kristall existieren inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **10**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle \text{DHA}$ |
|-----|------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| O31 | H831 | O32 | 0.84 | 2.000 | 2.793(3) | 157 |
| O32 | H832 | O21 | 0.84 | 1.870 | 2.658(3) | 156 |
| O32 | H832 | O22 | 0.84 | 2.500 | 2.899(3) | 110 |
| O41 | H841 | O121 ⁱ | 0.84 | 1.980 | 2.818(3) | 171 |
| O41 | H841 | O122 ⁱ | 0.84 | 2.670(2) | 3.301(3) | 133 |
| O42 | H542 | O90 ⁱⁱ | 0.84 | 1.990(4) | 2.826(3) | 177 |
| O51 | H851 | O122 ⁱ | 0.84 | 1.880 | 2.723(3) | 179 |
| O52 | H852 | O112 ⁱⁱⁱ | 0.84 | 1.830 | 2.670(3) | 178 |
| O90 | H901 | O122 ⁱ | 0.76(2) | 1.990(2) | 2.736(3) | 167(3) |
| O90 | H902 | O52 | 0.75(2) | 1.99(2) | 2.729(3) | 168(3) |
| O91 | H911 | O22 ^{iv} | 0.76(2) | 2.040(2) | 2.776(4) | 163(4) |
| O91 | H912 | O31 ⁱ | 0.76(2) | 2.200(2) | 2.938(4) | 163(3) |

ⁱ $x + 1, y, z$; ⁱⁱ $x - 1, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x, y - \frac{1}{2}, -z + 1$; ^{iv} $x + 1, y, z - 1$.

Aufgrund der hohen Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen in **10** wäre eine komplette Darstellung der Graphensatzanalyse zu umfangreich. Es bilden sich aber mehrere intramolekulare Ringe und Ringmotive aus, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $S(7)$ (unärer Graphensatz: O22–C22–C32–O32–H832…O21–Cu2), $S(10)$ (unärer Graphensatz: Cu2–O21–C21–C31–O31–H831…O32–C32–C22–O22) und $R_2^2(9)$ (binärer Graphensatz: O51–H851…O122–C12–O121…H841–O41–C41–C51) gelingt.

2.3.3 Umsetzung von Cu^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und D-Arabinonsäure- γ -lacton

Gibt man D-Arabinonsäure- γ -lacton zu einer wässrigen Lösung von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und 1,10-Phenanthrolin in äquimolaren Mengen und fügt anschließend zwei Äquivalente Natriumhydroxid zu, erhält man eine dunkelblaue Lösung, aus der durch langsames Eindiffundieren von Aceton bei 4 °C innerhalb von drei Tagen blaue Stäbchen von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Ara1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**11**) isoliert werden können. **11** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Formeleinheit.

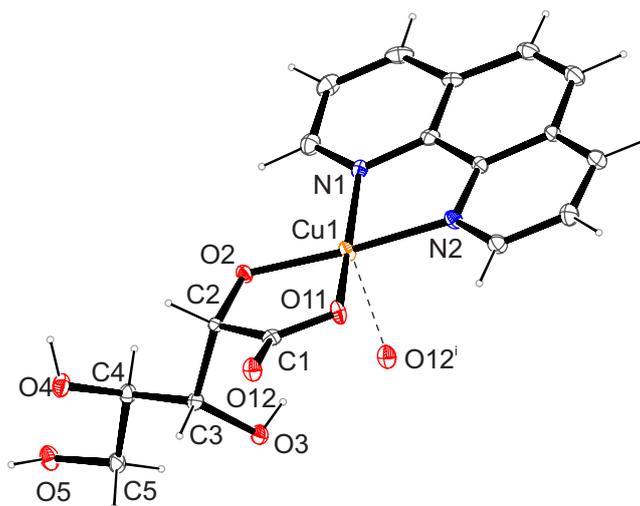


Abbildung 29: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Ara1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **11**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O2 1.897(2), Cu1–O11 1.924(3), Cu1–N2 2.017(3), Cu1–N1 2.019(3), Cu1–O12ⁱ 2.494(3); O2–Cu–O11 86.52(11), O2–Cu–N2 174.75(12), O11–Cu–N2 92.51(11), O2–Cu–N1 97.97(12), O11–Cu–N1 168.26(12), N2–Cu–N1 82.03(12), N2–Cu–O12ⁱ 95.04(11), N1–Cu–O12ⁱ 96.55(12), O11–Cu–O12ⁱ 94.27(11), O2–Cu–O12ⁱ 90.19(12); Torsionswinkel (°) O11–C1–C2–O2 –11.8(4). Symmetrieschlüssel: ⁱ –1 + x, y, z; Faltungsparameter^[108]: Cu1–O2–C2–C1–O11 $Q_2 = 0.091(3)$ Å, $\varphi_2 = 83.4(15)$, (^{C1} T_{C2}).

Das Kupferatom ist annähernd quadratisch-pyramidal koordiniert. Die offenkettige D-Arabinonsäure ist an der Carboxygruppe und der α -Hydroxyfunktion deprotoniert und koordiniert als zweizähliger Ligand unter Ausbildung eines Chelatfünfringes an das Kupferatom. Der Hilfsligand 1,10-

ERGEBNISSE

Phenanthrolin wirkt mit den beiden Stickstoffatomen als zweizähliger Ligand und vervollständigt die Koordinationssphäre von Kupfer in der Ebene. Die apikale Position der quadratischen Pyramide wird durch das Sauerstoffatom O12 eines benachbarten Komplexmoleküls besetzt, das 249 pm vom Kupferzentrum entfernt ist. Dadurch entsteht ein Koordinationspolymer, das in Abbildung 30 veranschaulicht wird.

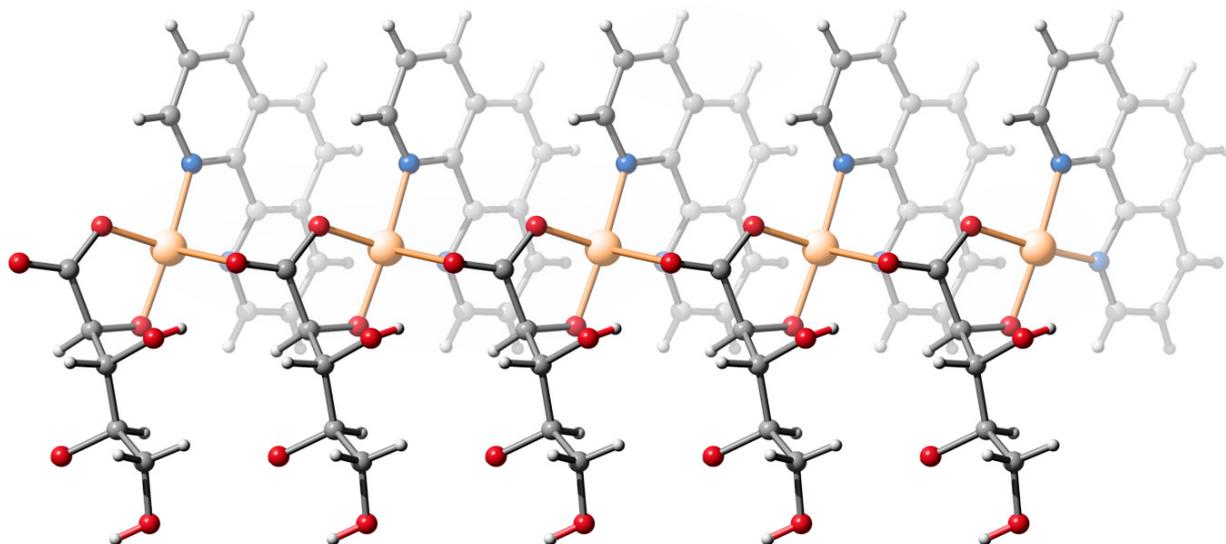


Abbildung 30: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **11** mit Blickrichtung in etwa entlang $[0 \bar{1} 0]$. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Der Abstand zweier benachbarter Kupferzentren beträgt 490 pm. Die Ringebenen der übereinander gestapelten aromatischen Hilfsliganden liegen zwischen 327 und 338 pm auseinander, wodurch es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen kommt. Die Graphensatzanalyse zeigt mehrere diskrete Muster, aber auch einige Ringmotive, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $R(7)$ (unärer Graphensatz: $\text{O2-C2-C3-O3-H83}\cdots\text{O12}^i\text{-Cu1}$), $R_2^2(19)$ (unärer Graphensatz: $\text{C4-O4-H84}\cdots\text{O5-C5-C4-O4-H84}\cdots\text{O5-C5-C4-C3-C2-O2-Cu1-O12-C1-C2-C3}$) und $R_2^2(17)$ (binärer Graphensatz: $\text{O5-H85}\cdots\text{O90-H901}\cdots\text{O5-C5-C4-C3-C2-O2-Cu1-O12-C1-C2-C3-C4-C5}$) gelingt. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 10 aufgeführt.

ERGEBNISSE

Tabelle 10: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **11**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| O3 | H83 | O12 ⁱ | 0.84 | 2.040 | 2.769(3) | 144 |
| O3 | H83 | O2 | 0.84 | 2.500 | 2.899(4) | 110 |
| O4 | H84 | O5 ⁱⁱ | 0.84 | 2.020 | 2.852(4) | 169 |
| O5 | H85 | O90 ⁱⁱⁱ | 0.84 | 1.970 | 2.804(4) | 169 |
| O90 | H901 | O5 ^{iv} | 0.77(2) | 2.100(3) | 2.863(4) | 170(4) |
| O90 | H902 | O2 ⁱ | 0.77(2) | 1.940(3) | 2.700(4) | 173(5) |
| O91 | H911 | O92 | 0.78(3) | 2.130(4) | 2.856(6) | 155(7) |
| O91 | H912 | O11 ⁱ | 0.77(3) | 2.230(4) | 2.933(5) | 152(6) |
| O92 | H921 | O90 ^v | 0.73 | 2.180 | 2.909(4) | 178 |
| O92 | H922 | O91 ^{vi} | 0.73 | 2.240 | 2.972(6) | 179 |

ⁱ $x - 1, y, z$; ⁱⁱ $x + 1/2, -y + 1/2, -z$; ⁱⁱⁱ $x + 1/2, -y + 1/2, -z$; ^{iv} $x - 1/2, -y + 1/2, -z$; ^v $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$;

^{vi} $x + 1, y, z$.

2.3.4 Umsetzung von Cu^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und D-Lyxonsäure- γ -lacton

Reagiert 1,10-Phenanthrolin mit D-Lyxonsäure- γ -lacton, Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und Natriumhydroxid in wässriger Lösung, so kristallisiert durch langsames Eindiffundieren von Aceton in die Reaktionslösung bei 4 °C innerhalb von vier Tagen $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Lyx1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**12**) in Form blauer Stäbchen. **12** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Komplexmoleküle.

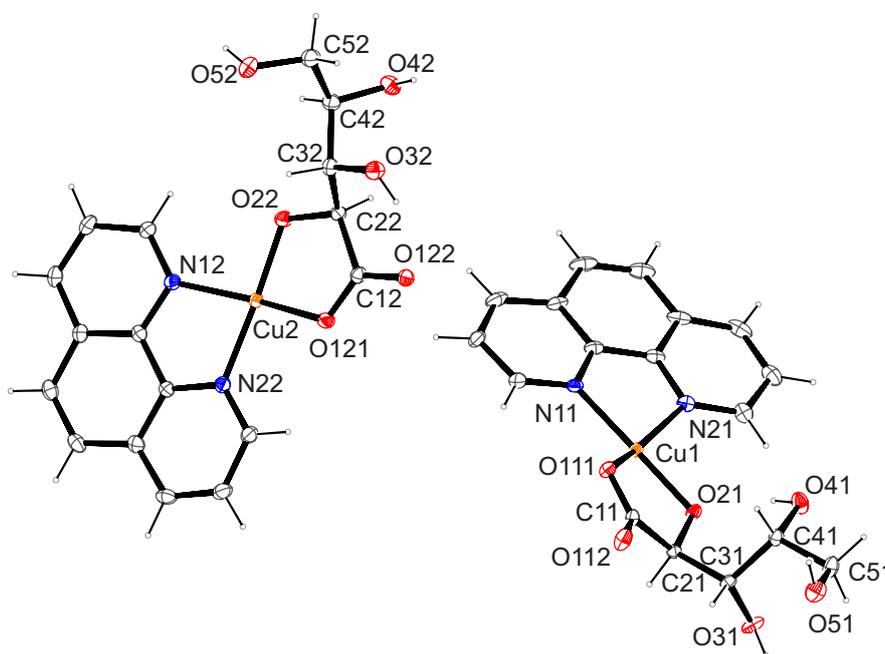


Abbildung 31: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Lyx1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **12**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O21 1.8915(18), Cu1–O111 1.9572(2), Cu1–N11 2.023(2), Cu1–N21 1.999(2), Cu1–O112ⁱ 2.3044(19); O21–Cu1–O111 86.30(7), O21–Cu1–N21 174.46(9), O111–Cu1–N21 98.60(9), O21–Cu1–N11 94.67(9), O111–Cu1–N11 154.06(9), N21–Cu1–N11 82.07(9), O21–Cu1–O112ⁱ 95.65(7), O111–Cu1–O112ⁱ 92.47(8), N21–Cu1–O112ⁱ 81.63(8), N11–Cu1–O112ⁱ 113.16(9); Torsionswinkel (°) O111–C11–C21–O21 19.9(3).

Zweites unabhängiges Molekül: Cu2–O22 1.8992(19), Cu2–O121 1.9379(19), Cu2–N12 2.005(2), Cu2–N22 2.026(2), Cu2–O91 2.379(2); O22–Cu2–O121 86.00(8), O22–Cu2–N22 174.44(10), O121–Cu2–N22 93.66(9), O22–Cu2–N12 97.11(9), O121–Cu2–N12 166.67(9), N22–Cu2–N12 81.99(9); O22–Cu2–O91 102.57(8), O121–Cu2–O91 92.30(8), N12–Cu2–O91 82.99(9), N22–Cu2–O91 99.62(9); Torsionswinkel (°) O121–C12–C22–O22 1.7(4); Symmetrieschlüssel: ⁱ $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$. Faltungsparameter^[108]: Cu1–O21–C21–C11–O111 $Q_2 = 0.246(2)$ Å, $\varphi_2 = 220.0(5)$, (^{C21}E).

ERGEBNISSE

Die in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Kupfer(II)-Atome haben jeweils annähernd quadratisch-pyramidale Geometrie. Allerdings wird bei Cu1 die apikale Position durch das doppelt gebundene Sauerstoffatom der Carboxylatfunktion O112¹ besetzt, das einen Abstand von 230 pm zu Cu1 besitzt, während bei Cu2 diese Position der quadratischen Pyramide durch das Sauerstoffatom eines Kristallwassermoleküls O91 belegt wird, das 238 pm vom Kupferzentrum entfernt ist. Dadurch ergeben sich im Kristall unterschiedliche Stränge, die in Abbildung 32 dargestellt sind. Alle H-Atome an den Kristallwassermolekülen konnten im Rahmen der Strukturverfeinerung lokalisiert werden, so dass das Wasserstoffbrückenbindungssystem vollständig beschrieben wird. Die Graphensatzanalyse zeigt neben mehreren diskreten Mustern auch intramolekulare Ringe und ein Kettenmotiv, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren *S*(6) (unärer Graphensatz: C32–C42–O42–H842···O22–C22), *S*(6) (unärer Graphensatz: C21–C11–O112···H831–O31–C31) und *C*(7) (unärer Graphensatz: H911···O31–C31–C21–O21–Cu2–O91) gelingt. Die Parameter der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 11 aufgelistet.

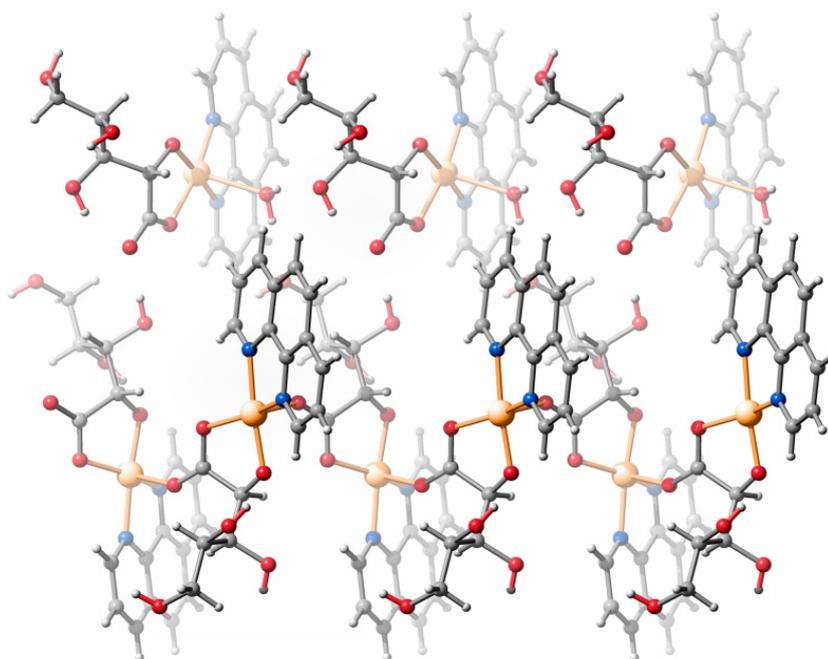


Abbildung 32: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **12** mit Blickrichtung in etwa entlang [0 1 0]. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

ERGEBNISSE

Tabelle 11: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **12**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle DHA$ |
|-----|------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| O32 | H832 | O112 ⁱ | 0.84 | 1.870 | 2.701(3) | 168 |
| O32 | H832 | O111 ⁱ | 0.84 | 2.600 | 3.218(3) | 131 |
| O42 | H842 | O22 | 0.84 | 1.850 | 2.600(3) | 148 |
| O52 | H852 | O92 ⁱⁱ | 0.84 | 1.890 | 2.708(4) | 164 |
| O31 | H831 | O112 | 0.84 | 1.890 | 2.641(3) | 148 |
| O41 | H841 | O93 ⁱⁱⁱ | 0.84 | 2.070 | 2.875(3) | 161 |
| O51 | H851 | O95 ^{iv} | 0.84 | 1.870 | 2.704(3) | 170 |
| O91 | H911 | O31 ^v | 0.86(2) | 2.020(2) | 2.831(3) | 157(3) |
| O91 | H912 | O52 ⁱ | 0.85(2) | 1.94(2) | 2.805(3) | 179(3) |
| O92 | H921 | O32 ⁱⁱ | 0.87(2) | 1.87(2) | 2.731(3) | 168(4) |
| O92 | H922 | O90 | 0.86(2) | 1.91(2) | 2.757(3) | 165(3) |
| O93 | H931 | O42 ^{vi} | 0.85(2) | 1.88(2) | 2.733(3) | 176(4) |
| O93 | H932 | O94 | 0.85(2) | 2.07(2) | 2.927(4) | 175(5) |
| O94 | H941 | O41 | 0.83 | 2.210 | 2.883(3) | 138 |
| O94 | H942 | O95 | 0.85 | 2.000 | 2.845(3) | 179 |
| O95 | H951 | O21 | 0.86(2) | 1.75(2) | 2.605(3) | 169(3) |
| O95 | H952 | O51 ^v | 0.86(2) | 1.910(2) | 2.740(3) | 160(5) |
| O90 | H901 | O122 ⁱ | 0.86(2) | 2.320(2) | 3.078(3) | 147(3) |
| O90 | H901 | O121 | 0.86(2) | 2.410(3) | 3.048(3) | 131(3) |
| O90 | H902 | O22 ⁱⁱ | 0.85(2) | 1.87(2) | 2.726(3) | 168(3) |

ⁱ $x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1$; ⁱⁱ $x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $x + 1, y, z$; ^{iv} $x + 1/2, -y + 1/2, -z$; ^v $x - 1, y, z$;

^{vi} $-x + 1/2, -y, z - 1/2$.

2.3.5 Umsetzung von Cu^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und D-Galactonsäure- γ -lacton

Wird Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in wässriger Lösung mit äquivalenten Mengen 1,10-Phenanthrolin und D-Galactonsäure- γ -lacton umgesetzt und schließlich zwei Äquivalente Natriumhydroxid zugefügt, wodurch das D-Galactonsäure- γ -lacton deprotoniert und in die offenkettige Form überführt wird, so erhält man eine klare grünblaue Lösung. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit Aceton und Lagerung bei 4 °C kann innerhalb von 48 Stunden $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Gal1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**13**) in Form grüner Stäbchen isoliert werden. **13** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1 mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Das Kupferatom besitzt eine verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie. Durch die beiden Stickstoffatome des aromatischen Hilfsliganden und die Koordination der Zuckersäure über die α -Hydroxycarboxylateinheit wird diese in der Ebene komplettiert. Die Kristallwassermoleküle leisten keinen Beitrag zur Koordinationsumgebung des Kupferatoms. Die apikale Position wird von dem doppelt gebundenen Sauerstoffatom der Carboxylatfunktion eines

ERGEBNISSE

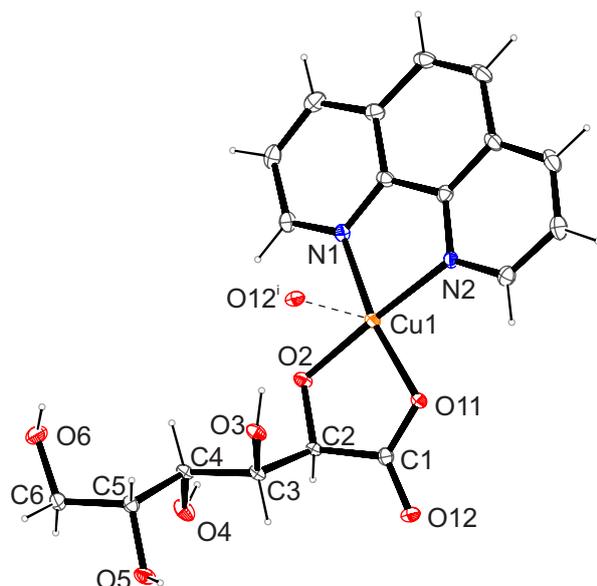


Abbildung 33: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-GallA1,2H-2-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **13**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O2 1.888(2), Cu1–O11 1.916(2), Cu1–N2 2.005(3), Cu1–N1 2.013(3), Cu1–O12¹ 2.583(3); O2–Cu1–O11 87.37(10), O2–Cu1–N2 175.87(13), O11–Cu1–N2 91.27(10), O2–Cu1–N1 98.60(10), O11–Cu1–N1 168.10(10), N2–Cu1–N1 82.06(11), N1–Cu1–O12¹ 93.51(10), N2–Cu1–O12¹ 96.14(11), O11–Cu1–O12¹ 97.00(13), O2–Cu1–O12¹ 87.90(10); Torsionswinkel (°) O11–C1–C2–O2 10.9(4). Faltungsparameter^[108]: Cu1–O2–C2–C1–O11 $Q_2 = 0.096(3)$ Å, $\varphi_2 = 242.8(14)$, (⁰²E). Symmetriecode: ¹–1 + x, y, z.

benachbarten Komplexmoleküls besetzt, das einen Abstand von 258 pm zum Metallzentrum besitzt. Dadurch bildet sich ein Koordinationspolymer, in dem die Ringebenen der aromatischen Hilfsliganden einen Abstand von 333 pm zueinander einnehmen, wodurch es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen kommt. Dies wird in Abbildung 34 verdeutlicht. Die Graphensatzanalyse zeigt neben mehreren diskreten Mustern auch intramolekulare Ringe, Kettenmuster und Ringmotive, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $S(5)$ (unärer Graphensatz: C2–C3–O3–H83···O2), $S(7)$ (unärer Graphensatz: C2–C3–O3–H83···O12–Cu–O2), $C_2^2(7)$ (binärer Graphensatz: C3–C4–O4–H84···O90–H902···O3) und $R_2^2(8)$ (binärer Graphensatz: C2–C3–C4–O4–H84···O90–H901···O2) gelingt.

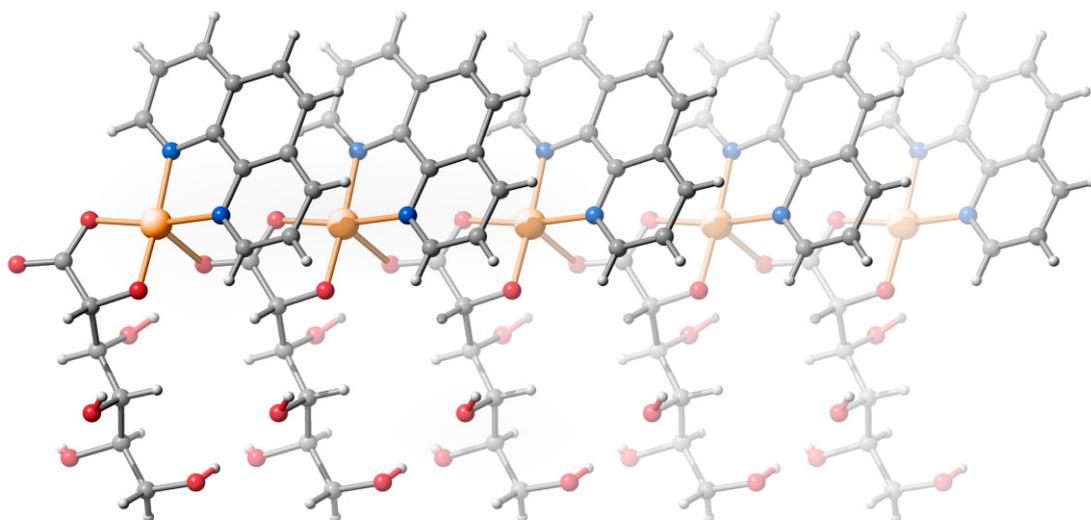


Abbildung 34: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **13** mit Blickrichtung in etwa entlang $[0\ 1\ 0]$. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

ERGEBNISSE

Alle Wasserstoffatome an den Kristallwassermolekülen konnten im Rahmen der Strukturverfeinerung lokalisiert werden, so dass das Wasserstoffbrückenbindungssystem vollständig beschrieben wird. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **13**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| O3 | H83 | O12 ⁱ | 0.84 | 1.92 | 2.698(2) | 153 |
| O4 | H84 | O91 ⁱⁱ | 0.84 | 2.00 | 2.792(3) | 157 |
| O5 | H85 | O90 ⁱⁱⁱ | 0.84 | 1.87 | 2.679(3) | 162 |
| O6 | H86 | O5 ⁱ | 0.84 | 2.18 | 2.976(3) | 159 |
| O6 | H86 | O4 ⁱ | 0.84 | 2.27 | 2.811(3) | 122 |
| O90 | H901 | O6 | 0.88(2) | 2.00(2) | 2.876(4) | 169(4) |
| O90 | H901 | O4 ⁱ | 0.88(2) | 2.68(5) | 3.181(4) | 117(4) |
| O90 | H902 | O91 ⁱⁱ | 0.89(2) | 1.90(3) | 2.770(4) | 165(5) |
| O91 | H911 | O3 | 0.88(2) | 1.97(2) | 2.848(3) | 171(3) |
| O91 | H912 | O2 ^{iv} | 0.89(2) | 1.85(2) | 2.677(3) | 153(3) |

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

2.3.6 Umsetzung von Cu^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und D-Mannonsäure- γ -lacton

Aus einer wässrigen Lösung von 1,10-Phenanthrolin, D-Mannonsäure- γ -lacton, Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und Natriumhydroxid gelingt es innerhalb von 48 Stunden durch Überschichten der Reaktionslösung mit Aceton bei 4 °C den Neutralkomplex $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Man1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})]$ (**14**) in Form blauer Stäbchen zu isolieren. **14** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 35 dargestellt.

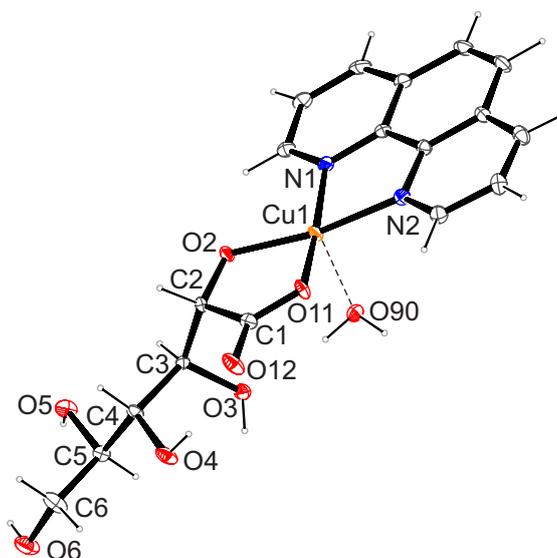


Abbildung 35: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Man1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})]$ in Kristallen von **14**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O2 1.888(3), Cu1–O11 1.966(3), Cu1–N2 2.014(3), Cu1–N1 2.020(4), Cu1–O90 2.268(3); O2–Cu1–O11 84.76(12), O2–Cu1–N2 168.70(13), O11–Cu1–N2 94.86(13), O2–Cu1–N1 96.39(13), O11–Cu1–N1 171.04(14), N2–Cu1–N1 82.26(15), O2–Cu1–O90 93.20(12), O11–Cu1–O90 95.88(12), N2–Cu1–O90 98.07(13), N1–Cu1–O90 92.94(13); Torsionswinkel (°) O11–C1–C2–O2 $-2.2(5)$. Faltungsparameter^[108]: Cu1–O2–C2–C1–O11 $Q_2 = 0.137(3)$ Å, $\varphi_2 = 8.6(18)$, (^{Cu}E).

Das Kupferatom besitzt eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung. Das D-Mannonsäure- γ -lacton wird durch die basischen Versuchsbedingungen in seine offenkettige Form überführt und ist an der Säuregruppe und der α -Hydroxyfunktion deprotoniert. Somit koordiniert es als zweizähniger Ligand unter Ausbildung eines Chelatfünfrings an das Metallzentrum. Die apikale Position der quadratischen Pyramide wird vom Sauerstoffatom O90 des Aqualiganden, in etwas größerem Abstand (2.27 pm) als die axialen Positionen, besetzt. Das Kupferatom liegt nicht exakt in der Ebene, die durch das Carboxylat-Sauerstoffatom, das Sauerstoffatom der α -Hydroxyfunktion und die beiden Stickstoffatome aufgespannt wird, sondern ist leicht in Richtung des apikalen Aqualiganden ausgelenkt. Im Kristall sind die Komplexmoleküle so angeordnet, dass die aromatischen Hilfsliganden

sich leicht versetzt zueinander in einem Abstand von je 335 pm stapeln, wodurch es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen kommt.

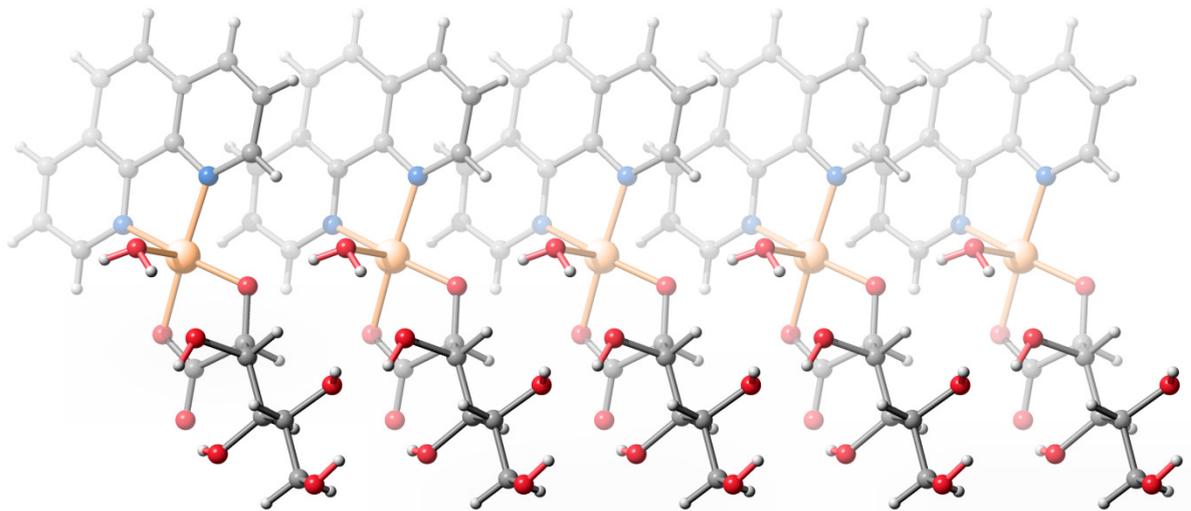


Abbildung 36: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **14** mit Blickrichtung in etwa entlang [0 0 1]. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Im Verlauf der Strukturverfeinerung konnten alle Wasserstoffatome an Kristallwassermolekülen lokalisiert werden. Die Graphensatzanalyse^[1-2] zeigt intramolekulare Ringe, Kettenmuster und Ringmotive. Der vollständige unäre Graphensatz N_1 umfasst die folgenden Deskriptoren: $S(5)C(6)S(7)C(8)C(9)S(7)C(4)$.

Der binäre Graphensatz N_2 lautet: $C_2^2(8)C_2^2(11)C_2^2(14)[R_2^2(14)]C_2^2(17)[R_2^2(9)]C_2^2(11)C_2^2(14)$. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **14**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| O3 | H83 | O5 ⁱ | 0.84 | 2.05 | 2.753(4) | 141 |
| O3 | H83 | O4 | 0.84 | 2.42 | 2.855(4) | 113 |
| O4 | H84 | O12 | 0.84 | 1.88 | 2.684(4) | 160 |
| O5 | H85 | O11 ⁱⁱ | 0.84 | 1.93 | 2.719(4) | 156 |
| O6 | H86 | O12 ⁱⁱ | 0.84 | 1.95 | 2.751(4) | 159 |
| O90 | H901 | O3 | 0.81(2) | 2.04(3) | 2.829(4) | 165(4) |
| O90 | H902 | O2 ⁱ | 0.82(2) | 1.80(3) | 2.600(4) | 168(4) |

ⁱ $x + 1, y, z$; ⁱⁱ $x - 1, y, z - 1$.

2.3.7 Umsetzung von Cu^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und L-Gulonsäure- γ -lacton

Wird Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in wässriger Lösung mit äquivalenten Mengen 1,10-Phenanthrolin und L-Gulonsäure- γ -lacton umgesetzt und schließlich zwei Äquivalente Natriumhydroxid zugefügt, wodurch das L-Galactonsäure- γ -lacton deprotoniert und in die offenkettige Form überführt wird, so erhält man eine klare, blaue Lösung. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit Aceton und Lagerung bei 4 °C kann innerhalb von 72 Stunden [Cu(phen)(L-Gul1A1,2H₂- κ^2 O^{1,2})(H₂O)] (**15**) in Form blauer Blöcke isoliert werden. **15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Komplexmolekül.

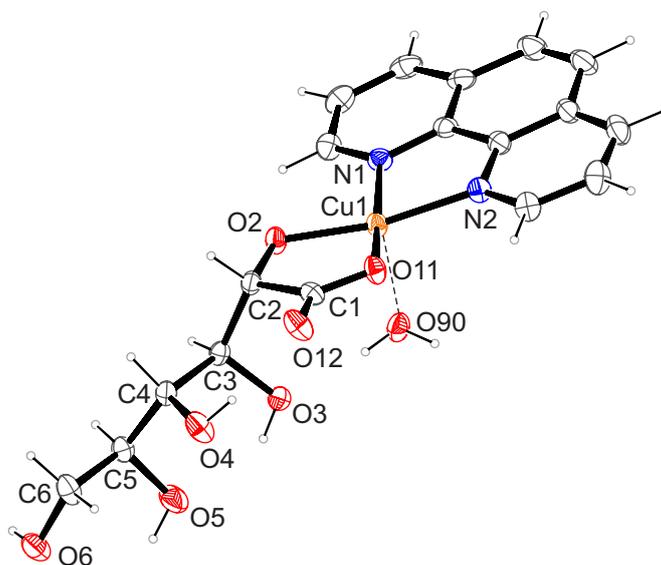


Abbildung 37: ORTEP-Darstellung von [Cu(phen)(L-Gul1A1,2H₂- κ^2 O^{1,2})(H₂O)] in Kristallen von **15**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O2 1.8812(17), Cu1–O11 1.9561(18), Cu1–N2 2.018(2), Cu1–N1 1.996(2), Cu1–O90 2.2832(18); O2–Cu1–O11 85.86(7), O2–Cu1–N2 168.65(8), O11–Cu1–N2 96.32(7), O2–Cu1–N1 93.57(7), O11–Cu1–N1 168.91(8), N2–Cu1–N1 82.15(8), O2–Cu1–O90 91.98(7), O11–Cu1–O90 97.18(6), N2–Cu1–O90 93.88(7), N1–Cu1–O90 99.08(7); Torsionswinkel (°) O11–C1–C2–O2 –5.2(3). Faltungsparameter^[108]: Cu1–O2–C2–C1–O11 $Q_2 = 0.0954(17)$ Å, $\varphi_2 = 26.9(13)$, (E_{O_2}).

Da die Zuckersäure an der Carboxy- und der α -Hydroxyfunktion deprotoniert ist und über diese an das Kupferatom koordiniert, kommt es zur Ausbildung eines Chelatfünfrings. Die apikale Position der quadratischen Pyramide wird vom Sauerstoffatom O90 des Aqualiganden in etwas größerem Abstand (2.28 pm) als die axialen Positionen besetzt. Das Kupferatom liegt nicht exakt in der Ebene, die durch das Carboxylat-Sauerstoffatom, das Sauerstoffatom der α -Hydroxyfunktion und die beiden Stickstoffatome aufgespannt wird, sondern ist leicht in Richtung des apikalen Wassermoleküls ausgelenkt. Im Kristall nähern sich die aromatischen Hilfsliganden leicht versetzt zueinander an, sodass die jeweiligen Ringebenen einen Abstand von 335 pm haben, was zur Ausbildung von

π - π -Wechselwirkungen führt. Die Koordinationssphäre des Kupferatoms wird in Abbildung 38 veranschaulicht.

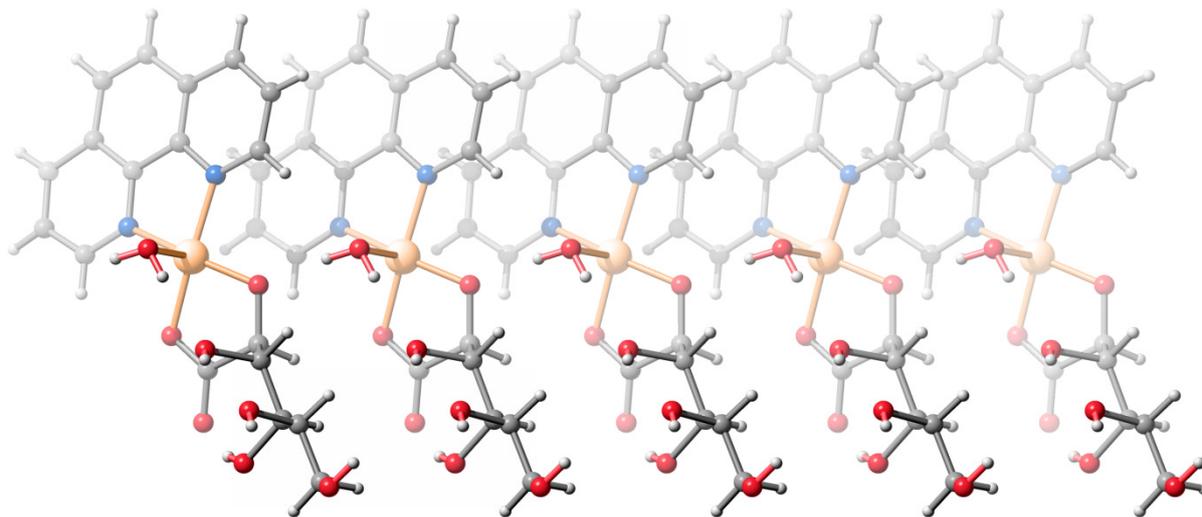


Abbildung 38: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **15** mit Blickrichtung in etwa entlang [0 0 1]. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Im Verlauf der Strukturverfeinerung konnten alle Wasserstoffatome an Kristallwassermolekülen lokalisiert werden. Neben einigen intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen existieren auch drei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen O4–H[⋯]O12, O3–H[⋯]O5 und O5–H[⋯]O6. Die Graphensatzanalyse^[1-2] zeigt intramolekulare Ringe und Kettenmuster. Der vollständige unäre Graphensatz N_1 umfasst die folgenden Deskriptoren: $S(6)S(7)C(8)S(5)C(9)C(4)S(7)$. Der binäre Graphensatz N_2 lautet: $C_1^2(7)C_2^2(13)C_2^2(14)$.

Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **15**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle \text{DHA}$ |
|-----|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| O3 | H83 | O5 | 0.84 | 2.00 | 2.688(2) | 138 |
| O4 | H84 | O12 | 0.84 | 1.87 | 2.685(2) | 164 |
| O5 | H85 | O12 ⁱ | 0.84 | 2.26 | 2.926(3) | 136 |
| O5 | H85 | O6 | 0.84 | 2.33 | 2.788(2) | 114 |
| O6 | H86 | O12 ⁱⁱ | 0.84 | 1.89 | 2.714(2) | 168 |
| O90 | H901 | O2 ⁱⁱⁱ | 0.80(2) | 1.77(2) | 2.582(2) | 176(3) |
| O90 | H902 | O3 | 0.82(2) | 2.07(2) | 2.887(2) | 170(3) |

ⁱ $x, y, z - 1$; ⁱⁱ $x - 1, y, z - 1$; ⁱⁱⁱ $x + 1, y, z$.

2.3.8 Umsetzung von Cu^{II} mit 1,10-Phenanthrolin und D-Gluconsäure- δ -lacton

Wird Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in wässriger Lösung mit äquivalenten Mengen 1,10-Phenanthrolin und D-Gluconsäure- δ -lacton umgesetzt und schließlich zwei Äquivalente Natriumhydroxid zugefügt, wodurch das D-Gluconsäure- δ -lacton deprotoniert und in die offenkettige Form überführt wird, so erhält man eine klare, dunkelblaue Lösung. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit Aceton und Lagerung bei 4 °C kann innerhalb von zwei Wochen $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{D-Glc1A1,2;3,4H}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{3,4})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**16**) in Form blauer Blöcke isoliert werden. **16** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P 1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

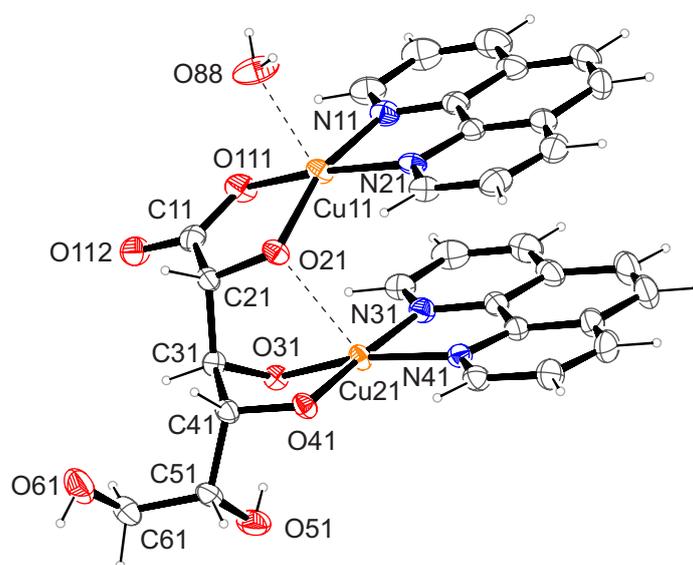


Abbildung 39: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{D-Glc1A1,2;3,4H}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{3,4})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **16**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu11–O21 1.909(4), Cu11–O111 1.9301(4), Cu11–N11 2.000(5), Cu11–N21 2.032(5), Cu11–O88 2.277(5), Cu21–O31 1.914(3), Cu21–O41 1.9211(4), Cu21–N31 2.015(5), Cu21–N41 2.006(4); O21–Cu11–O111 86.07(15), O21–Cu11–N11 161.81(17), O111–Cu11–N11 94.14(18), O21–Cu11–N21 94.81(16), O111–Cu11–N21 171.17(18), N11–Cu11–N21 82.28(19), O21–Cu11–O88 102.64(17), O111–Cu11–O88 89.92(19), N11–Cu11–O88 95.55(18), N21–Cu11–O88 98.44(19), O31–Cu21–O41 87.18(15), O31–Cu21–N41 166.71(16), O41–Cu21–N41 96.22(17), O31–Cu21–N31 93.99(17), O41–Cu21–N31 177.45(19) N41–Cu21–N31 82.14(19); Torsionswinkel (°) O111–C11–C21–O21 0.8(6), O31–C31–C41–O41 43.8(5).

Zweites unabhängiges Molekül: Cu12–O22 1.911(3), Cu12–O121 1.960(4), Cu12–N12 2.020(4), Cu12–N22 2.027(5), Cu12–O70 2.227(4), Cu22–O32 1.902(4), Cu22–O42 1.929(4), Cu22–N42 2.023(5), Cu22–N32 2.027(5); O22–Cu12–O121 85.83(15), O22–Cu12–N12 162.59(17), O121–Cu12–N12 94.46(17), O22–Cu12–N22 93.62(16), O121–Cu12–N22 166.96(17), N12–Cu12–N22 82.19(18), O22–Cu12–O70 100.96(18), O121–Cu12–O70 92.63(19), N12–Cu12–O70 96.43(18), N22–Cu12–O70 100.25(19), O32–Cu22–O42 86.91(16), O32–Cu22–N42 167.44(17), O42–Cu22–N42 97.16(17), O32–Cu22–N32 94.61(18), O42–Cu22–N32 177.87(18), N42–Cu22–N32 81.66(19); Torsionswinkel (°) O121–C12–C22–O22 –3.6(6), O32–C32–C42–O42 29.8(5). Faltungsparameter^[108]: Cu21–O31–C31–C41–O41 $Q_2 = 0.519(5)$ Å, $\varphi_2 = 224.1(6)$, (^{O31E}).

ERGEBNISSE

In diesem Neutralkomplex koordiniert die Carboxylat- und die α -ständige Alkoxido­gruppe eine der Cu^{II} (phen)-Einheiten. Die andere Cu^{II} (phen)-Einheit wird durch die β - und die γ -ständigen Alkoxido­gruppen koordiniert. Dadurch ergeben sich zwei Chelatfünfringe. Die Hydroxygruppen an C5 und C6 bleiben protoniert und fungieren als Donoren in Wasserstoffbrückenbindungen. Cu1 weist Fünffachkoordination auf und besitzt eine verzerrt quadratisch-pyramidal Koordination­geometrie, mit einem Sauerstoffatom O88 bzw. O70 eines Aqualiganden in der apikalen Position im Abstand von 228 bzw. 223 pm. Cu2 besitzt ebenfalls eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination­ssphäre, wobei hier die apikale Position von O2 der Zuckersäure im Abstand von 249 bzw. 258 pm besetzt ist, wodurch die Koordination­geometrie vervollständigt wird.

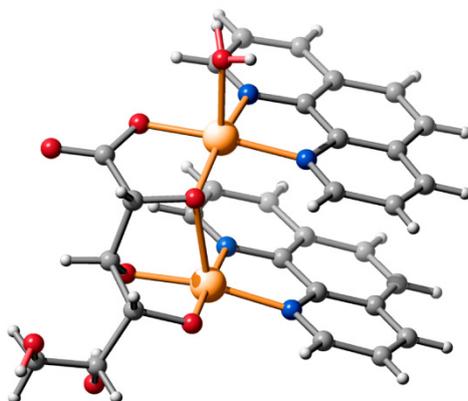


Abbildung 40: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordination­ssphäre von Cu^{II} in **16** mit Blickrichtung in etwa entlang [1 0 0]. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Der Abstand der beiden Kupferzentren liegt bei 342 pm. Die Ringebenen der aromatischen Hilfs­liganden befinden sich in einem Abstand von 348 pm zueinander, was zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen führt. Alle Wasserstoffatome an Kristallwassermolekülen konnten im Rahmen der Strukturverfeinerung lokalisiert werden, so dass das Wasserstoffbrückenbindungssystem vollständig beschrieben werden kann. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **16**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{\text{DH}}/\text{Å}$ | $d_{\text{HA}}/\text{Å}$ | $d_{\text{DA}}/\text{Å}$ | $\angle \text{DHA}$ |
|-----|------|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| O51 | H851 | O31 | 0.84 | 2.00 | 2.742(5) | 147 |
| O52 | H852 | O74 | 0.84 | 2.08 | 2.888(7) | 162 |
| O61 | H861 | O79 ⁱ | 0.84 | 1.81 | 2.647(7) | 176 |
| O62 | H862 | O82 | 0.84 | 1.92 | 2.728(6) | 160 |
| O70 | H701 | O81 ⁱⁱ | 0.76(7) | 2.06(7) | 2.771(7) | 156(8) |
| O70 | H702 | O87 ⁱⁱ | 0.85(6) | 1.90(6) | 2.740(6) | 169(7) |
| O71 | H711 | O73 | 0.80(6) | 1.99(7) | 2.787(8) | 177(8) |

ERGEBNISSE

Fortsetzung Tabelle 15: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **16**.

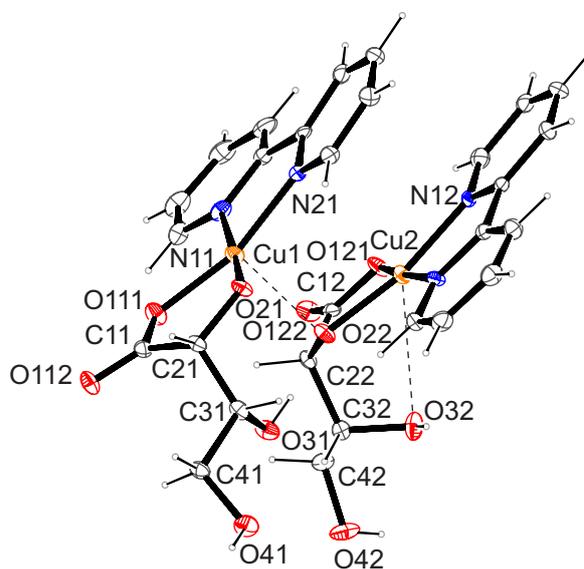
| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------|
| O71 | H712 | O22 | 0.79(6) | 1.86(7) | 2.637(6) | 165(7) |
| O72 | H721 | O42 | 0.92(6) | 1.84(6) | 2.731(6) | 161(7) |
| O72 | H722 | O71 | 0.72(6) | 2.11(6) | 2.796(7) | 158(6) |
| O73 | H731 | O61 ⁱⁱⁱ | 0.75(7) | 2.07(7) | 2.786(8) | 160(9) |
| O73 | H732 | O75 | 0.75(7) | 2.07(7) | 2.805(8) | 168(10) |
| O74 | H741 | O80 ^{iv} | 0.83(9) | 1.97(11) | 2.776(8) | 162(19) |
| O74 | H742 | O42 | 0.82(8) | 2.02(10) | 2.689(6) | 139(12) |
| O75 | H751 | O52 | 0.85 | 2.01 | 2.858(6) | 179 |
| O75 | H752 | O76 | 0.87 | 1.99 | 2.781(6) | 150 |
| O76 | H761 | O21 ⁱⁱⁱ | 0.86 | 1.93 | 2.666(5) | 143 |
| O76 | H762 | O85 ^v | 0.75 | 2.25 | 2.997(6) | 179 |
| O77 | H771 | O89 | 0.82(7) | 1.91(8) | 2.695(7) | 160(9) |
| O77 | H772 | O62 | 0.84(7) | 2.01(8) | 2.794(7) | 154(9) |
| O78 | H781 | O77 | 1.02(7) | 1.83(8) | 2.765(8) | 150(8) |
| O78 | H782 | O84 ^v | 0.96(9) | 2.14(10) | 2.852(8) | 130(10) |
| O79 | H791 | O81 | 0.89(7) | 1.88(8) | 2.765(8) | 173(10) |
| O79 | H792 | O77 | 0.75(7) | 2.03(7) | 2.773(8) | 173(10) |
| O80 | H801 | O85 ^v | 0.77(8) | 2.18(8) | 2.947(8) | 173(13) |
| O80 | H802 | O51 ^v | 0.76(8) | 2.15(10) | 2.786(7) | 142(12) |
| O81 | H811 | O112 ^{vi} | 0.77(8) | 2.15(10) | 2.835(7) | 147(12) |
| O81 | H812 | O71 ^{vii} | 0.74(7) | 2.00(7) | 2.731(7) | 166(9) |
| O82 | H821 | O86 | 0.86(7) | 1.92(8) | 2.769(8) | 170(10) |
| O82 | H822 | O83 | 0.80(7) | 2.05(8) | 2.749(7) | 147(9) |
| O83 | H831 | O84 | 0.85(9) | 2.06(9) | 2.863(7) | 157(13) |
| O83 | H832 | O41 | 0.83(6) | 1.95(7) | 2.777(7) | 171(7) |
| O84 | H841 | O122 | 0.85(7) | 2.39(7) | 3.102(6) | 142(7) |
| O84 | H842 | O32 | 0.85(9) | 1.86(12) | 2.598(6) | 144(14) |
| O85 | H853 | O122 | 0.81(7) | 1.83(8) | 2.634(6) | 171(10) |
| O85 | H854 | O78 ⁱ | 0.83(8) | 1.93(9) | 2.733(8) | 160(11) |
| O86 | H863 | O89 | 0.86(8) | 1.96(8) | 2.811(7) | 169(10) |
| O86 | H864 | O112 ^{vi} | 0.83(7) | 1.96(7) | 2.749(6) | 160(8) |
| O87 | H871 | O76 ^{viii} | 0.80(7) | 2.08(7) | 2.865(7) | 166(8) |
| O87 | H872 | O41 | 0.79(7) | 1.91(7) | 2.684(6) | 167(8) |
| O88 | H881 | O72 ^{ix} | 0.83(6) | 1.93(6) | 2.730(7) | 164(6) |
| O88 | H882 | O85 ^{vii} | 0.77(7) | 2.06(8) | 2.764(7) | 152(11) |
| O89 | H891 | O74 | 0.73(5) | 2.02(5) | 2.744(7) | 167(6) |
| O89 | H892 | O31 ^{vi} | 0.74(7) | 1.89(7) | 2.622(6) | 172(10) |

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

2.3.9 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Erythronsäure- γ -lacton

Der aromatische zweizählige Hilfsligand 1,10-Phenanthrolin wird hier durch 2,2'-Bipyridin ersetzt. Bei einem quadratisch-planar koordinierten Cu^{II}-Kation bleiben ebenfalls zwei Koordinationsstellen unbesetzt, die für ein Diol zur Verfügung stehen. Reagiert der Hilfsligand in wässriger Lösung mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und D-Erythronsäure- γ -lacton unter Zugabe von Natriumhydroxid, so erhält man eine dunkelblaue Lösung. Durch langsames Eindiffundieren von Aceton bei 4 °C gelingt es [Cu(bpy)(D-ErylA1,2H₂- κ^2 O^{1,2})] · 2.25 H₂O (**17**) in Form blauer Stäbchen zu isolieren. **17** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2 mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Komplexmoleküle.

Abbildung 41: ORTEP-Darstellung von [Cu(bpy)(D-ErylA1,2H₂- κ^2 O^{1,2})] · 2.25 H₂O in Kristallen von **17**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O21 1.8884(7), Cu1–O111 1.9267(5), Cu1–N11 1.9876(8), Cu1–N21 2.010(7), Cu1–O22 2.473(2); O21–Cu1–O111 86.776(19), O21–Cu1–N11 173.76(2), O111–Cu1–N11 93.54(2) O21–Cu1–N21 97.22(2), O111–Cu1–N21 164.960 (19), N21–Cu1–N11 80.93(2), O111–Cu1–O22 98.33(2), N11–Cu1–O22 93.31(2); Torsionswinkel (°) O111–C11–C21–O21 15.50(8); Zweites Molekül: Cu2–O22 1.8870(5), Cu2–O121 1.8967(7), Cu2–N12 1.9700(8), Cu2–N22 1.9734(6); O22–Cu2–O121 87.04(2), O22–Cu2–N22 99.00(2), O121–Cu2–N22 173.67(2), O22–Cu2–N12 168.78 (2), O121–Cu2–N12 92.46(2); N22–Cu2–N12 81.99(2); Torsionswinkel (°) O112–C12–C22–O22 20.28(7). Faltungsparameter^[108]: Cu1–O21–C21–C11–O111 $Q_2 = 0.1357(6)$ Å, $\varphi_2 = 241.9(2)$, (^{O21}T_{C21}).



Die Cu^{II}(bpy)-Einheit wird durch die Carboxylat- und die α -ständige Alkoxidogruppe koordiniert. Dadurch ergibt sich ein Chelatfünfring. Cu1 weist Fünffachkoordination auf und besitzt dadurch eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre. Diese wird durch O22 des benachbarten Komplexmoleküls vervollständigt, welches einen Abstand von 247 pm zu Cu1 besitzt. Das Metallzentrum des zweiten Komplexmoleküls in der asymmetrischen Einheit vervollständigt seine quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre durch das Sauerstoffatom O32 aus der eigenen Zuckersäurekette, das mit 322 pm relativ weit von Cu2 entfernt ist. Dadurch entstehen zu je zwei Komplexmolekülen zusammengelagerte dimere Einheiten, die in Abbildung 42 veranschaulicht werden. Der Abstand zweier benachbarter Kupferzentren beträgt 340 pm. Die Ringebenen der aromatischen Hilfsliganden sind zueinander verdreht und liegen innerhalb solch eines Dimers 302 pm und zwischen den Dimeren 336 pm auseinander, was zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen führt.

ERGEBNISSE

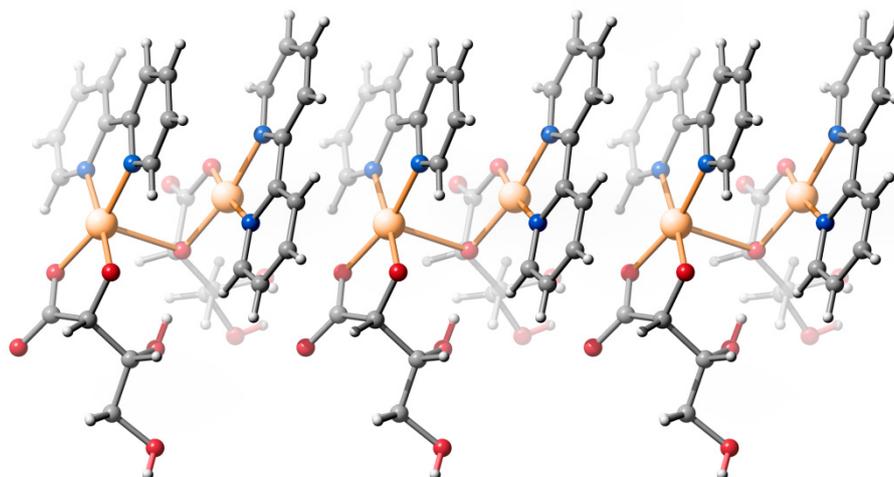


Abbildung 42: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **17** mit Blickrichtung in etwa entlang [1 0 0]. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Alle Wasserstoffatome an Kristallwassermolekülen konnten im Rahmen der Strukturverfeinerung lokalisiert werden, so dass das Wasserstoffbrückenbindungssystem vollständig beschrieben wird. Die Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **17** sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **17**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle DHA$ |
|-----|------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| O32 | H832 | O111 ⁱ | 0.84 | 2.29 | 2.9219(7) | 132 |
| O32 | H832 | O112 ⁱ | 0.84 | 2.52 | 3.315(2) | 159 |
| O41 | H841 | O94 ⁱⁱ | 0.84 | 1.93 | 2.7249(9) | 157 |
| O42 | H842 | O92 ⁱⁱⁱ | 0.84 | 2.24 | 2.9204(8) | 138 |
| O90 | H901 | O112 ^{iv} | 0.744(3) | 2.056(3) | 2.7955(9) | 172(4) |
| O90 | H902 | O41 ^v | 0.746(2) | 2.079(3) | 2.7985(6) | 162(5) |
| O91 | H911 | O121 ^{vi} | 0.751(3) | 2.341(2) | 3.016(2) | 150(4) |
| O91 | H911 | O122 ^{vi} | 0.751(3) | 2.376(4) | 3.0504(9) | 150(3) |
| O91 | H912 | O42 ^v | 0.745(3) | 2.522(4) | 2.7818(9) | 102(4) |
| O92 | H921 | O32 ^{vii} | 0.744(3) | 2.300(3) | 3.0106(8) | 160(3) |
| O92 | H922 | O93 ^{viii} | 0.748(3) | 2.071(3) | 2.8110(8) | 170(4) |
| O93 | H931 | O122 | 0.766(3) | 1.964(4) | 2.7201(7) | 169(4) |
| O93 | H932 | O122 ^{ix} | 0.767(3) | 1.954(3) | 2.7201(7) | 177(4) |
| O94 | H941 | O21 | 0.748(3) | 1.927(3) | 2.6660(9) | 169(3) |
| O94 | H942 | O91 | 0.737(3) | 2.070(3) | 2.8046(9) | 174(4) |

ⁱ $x, y, z + 1$; ⁱⁱ $-x + 1, -y + 1, z$; ⁱⁱⁱ $-x + 1, -y + 1, z + 1$; ^{iv} $-x + 1/2, y - 1/2, -z$; ^v $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1$;

^{vi} $x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$; ^{vii} $-x + 1, -y + 1, z - 1$; ^{viii} $x + 1, y, z$; ^{ix} $-x, -y + 1, z$.

Eine Graphensatzanalyse der Wasserstoffbrückenbindungen in **17** zeigt, dass neben einer großen Anzahl diskreter Muster auch intramolekulare Ringe, Kettenmuster und Ringmotive ausgebildet werden, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $S(7)$ (unärer Graphensatz: Cu1–O21–C21–C31–O31–H831…O22), $C(7)$ (unärer Graphensatz: H832…O111–Cu1–O22–C22–C32–O32), $C(9)$ (unärer Graphensatz: H832…O121–C11–O111–Cu1–O22–C22–C32–O32) $R_1^2(4)$ (binärer Graphensatz: C11–O111…H832…O121) und $R_2^2(7)$ (binärer Graphensatz: O42–H842…O92–H921…O32–C32–C42) gelingt.

2.3.10 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Threonsäure- γ -lacton

Wird anstatt des D-Erythronsäure- γ -lactons das D-Threonsäure- γ -lacton in der Umsetzung verwendet, so gelingt es mit 2,2'-Bipyridin als Hilfsligand ebenfalls blaue Kristalle durch Überschichten der Reaktionslösung mit Aceton bei 4 °C zu isolieren. $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Thr1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**18**) kristallisiert nach drei Tagen in Form blauer Stäbchen. Die Strukturlösung gelingt in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Komplexmolekül. Es ergibt sich ein Chelatfünfring durch die Koordination der Aldonsäure über die Carboxylat- und die α -Hydroxygruppe.

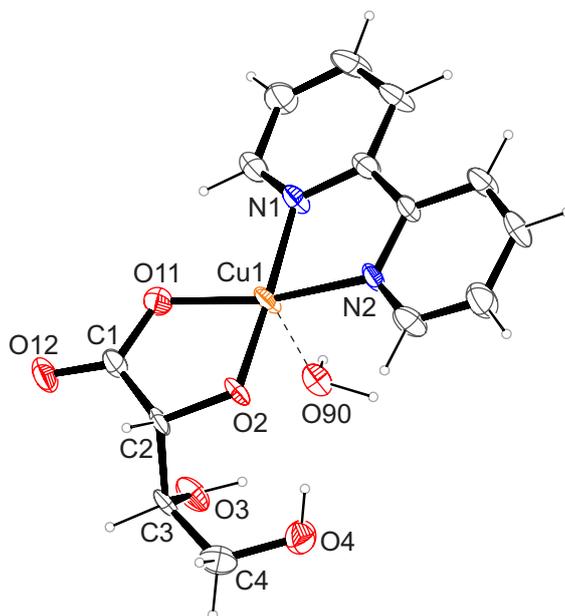


Abbildung 43: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Thr1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ in Kristallen von **18**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O2 1.908(4), Cu1–O11 1.911(4), Cu1–N1 1.989(5), Cu1–N2 1.989(5), Cu1–O90 2.273(5); O2–Cu1–O11 85.90(19), O2–Cu1–N1 175.5(2), O11–Cu1–N1 93.90(19) O2–Cu1–N2 97.84(19), O11–Cu1–N2 167.41(19), N2–Cu1–N1 81.4(2), O2–Cu1–O90 91.89(17), O11–Cu1–O90 95.18(18), N1–Cu1–O90 92.6(2), N2–Cu1–O90 96.69(18) Torsionswinkel (°) O11–C1–C2–O2 7.2(8). Faltungsparameter^[108]: Cu1–O2–C2–C1–O11 $Q_2 = 0.118(5)$ Å, $\varphi_2 = 210(3)$, (^{O2E}).

ERGEBNISSE

Auch das Kupfer(II)-Zentrum in **18** weist eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre auf, in der die apikale Position durch das Sauerstoffatom O90 eines Aqualiganden besetzt ist, das 227 pm vom Zentralmetall entfernt ist. Dieses bildet eine Wasserstoffbrücke zu O2 eines benachbarten Komplexmoleküls und zu O4 eines weiteren Komplexmoleküls aus. Dadurch entsteht ein Netzwerk, das durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird. Die Ringebenen der zueinander versetzt gestapelten aromatischen Hilfsliganden liegen 371 pm auseinander, was zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen führt. Der Abstand zweier benachbarter Kupferzentren beträgt 545 pm.

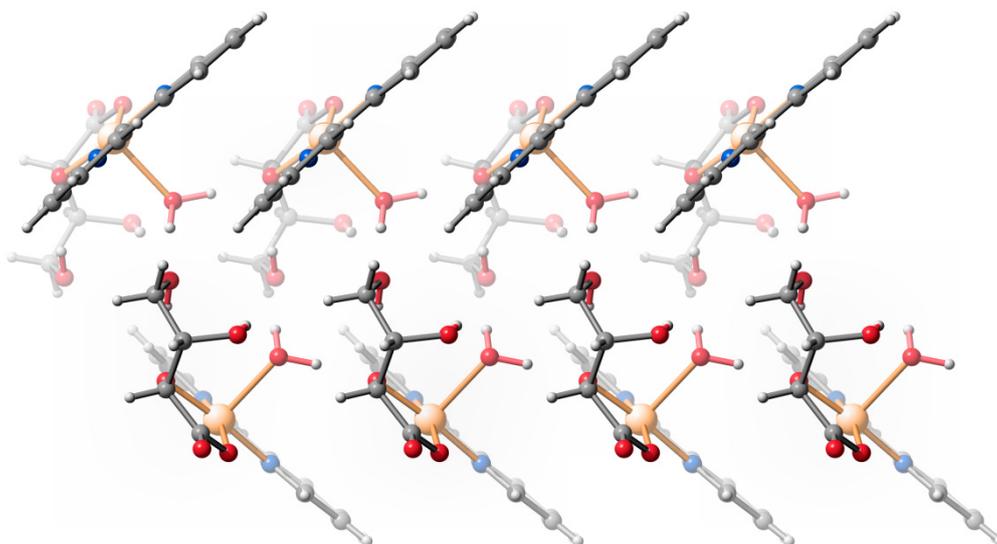


Abbildung 44: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **18** mit Blickrichtung in etwa entlang $[\bar{1} 0 0]$. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Alle Wasserstoffatome an Kristallwassermolekülen konnten im Rahmen der Strukturverfeinerung lokalisiert werden, so dass das Wasserstoffbrückenbindungssystem vollständig beschrieben wird. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 17 aufgelistet. Eine Graphensatzanalyse der Wasserstoffbrückenbindungen in **18** zeigt, dass neben einer großen Anzahl diskreter Muster auch intramolekulare Ringe und Kettenmuster ausgebildet werden, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $S(5)$ (unärer Graphensatz: C3–O3–H83 \cdots O4–C4), $S(7)$ (unärer Graphensatz: C3–O3–H83 \cdots O90–Cu1–O2–C2), $S(6)$ (unärer Graphensatz: C4–O4–H84 \cdots O2–C2–C3), $C(8)$ (unärer Graphensatz: O90–H902 \cdots O4–C4–C3–C2–O2–Cu1), $C_2^2(8)$ (binärer Graphensatz: H902 \cdots O4–C4–C3–C2–O2 \cdots H902–O90) und $C_2^2(12)$ (binärer Graphensatz: Cu1–O90–H902 \cdots O4–C4–C3–C2–O2–Cu1–O90–H901 \cdots O2) gelingt.

Tabelle 17: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **18**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

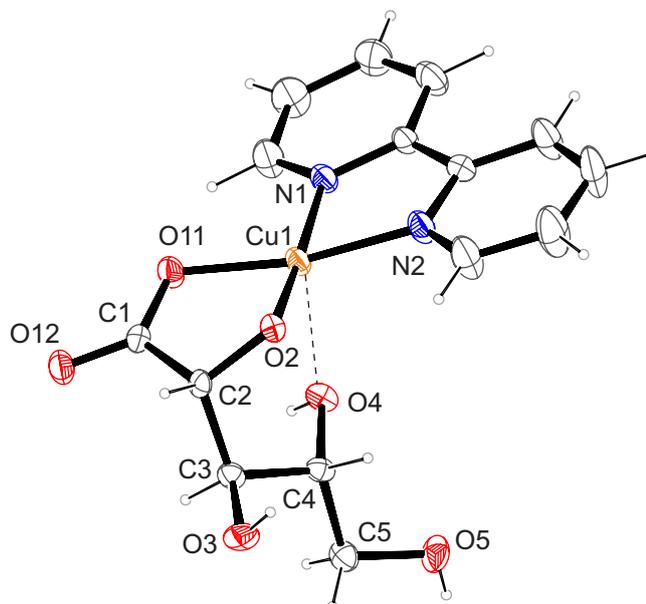
| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| O3 | H83 | O90 | 0.84 | 2.11 | 2.807(7) | 139 |
| O4 | H4 | O2 | 0.84 | 1.96 | 2.645(6) | 138 |
| O90 | H901 | O2 ⁱ | 0.99(3) | 1.69(4) | 2.659(6) | 164(4) |
| O90 | H902 | O4 ⁱⁱ | 0.99(3) | 1.71(4) | 2.687(6) | 170(5) |
| O91 | H911 | O11 | 0.74 | 2.08 | 2.805(6) | 166 |
| O91 | H912 | O93 | 0.75 | 2.03 | 2.726(9) | 154 |
| O92 | H921 | O12 ⁱⁱⁱ | 0.99(3) | 1.87(4) | 2.801(7) | 156(5) |
| O92 | H922 | O91 ^{iv} | 0.99(3) | 1.75(4) | 2.722(8) | 167(6) |
| O93 | H931 | O92 ^v | 0.83 | 1.86 | 2.668(7) | 163 |

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

2.3.11 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Ribonsäure- γ -lacton

Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat reagiert in wässriger Lösung mit äquivalenten Mengen 2,2'-Bipyridin und D-Ribonsäure- γ -lacton unter Zugabe von zwei Äquivalenten Natriumhydroxid zu dem Neutralkomplex $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Rib1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**19**). Dieser lässt sich durch langsames Eindiffundieren von Aceton in die Reaktionslösung bei 4 °C in Form blauer Plättchen isolieren. **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Komplexmolekül von **19**.

Abbildung 45: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Rib1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **19**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O2 1.9172(17), Cu1–O11 1.9527(19), Cu1–N1 1.981(2), Cu1–N2 1.993(2); O2–Cu1–O11 86.03(7), O2–Cu1–N1 172.41(11), O11–Cu1–N1 95.23(8) O2–Cu1–N2 95.66(8), O11–Cu1–N2 168.91(12), N2–Cu1–N1 81.70(8). Torsionswinkel (°) O11–C1–C2–O2 17.3(4). Faltungswinkel^[108]: Cu1–O2–C2–C1–O11 $\varphi_2 = 0.373(2)$ Å, $\varphi_2 = 202.1(4)$, ($^{O2}T_{Cu}$).



Die Cu^{II}(bpy)-Einheit wird durch die Carboxylat- und die α -ständige Alkoxidogruppe koordiniert. Dadurch ergibt sich ein Chelatfünfring. Das Metallzentrum besitzt eine verzerrt quadratisch-

ERGEBNISSE

pyramidale Koordinationsgeometrie. Die apikale Position der quadratischen Pyramide wird vom Sauerstoffatom O4 der entsprechenden Alkoxidogruppe in etwas größerem Abstand (227 pm) als die axialen Positionen besetzt. Das Kupferatom liegt nicht exakt in der Ebene, die durch das Carboxylat-Sauerstoffatom, das Sauerstoffatom der α -Hydroxyfunktion und die beiden Stickstoffatome aufgespannt wird, sondern ist leicht in Richtung des apikalen Sauerstoffatoms ausgelenkt.

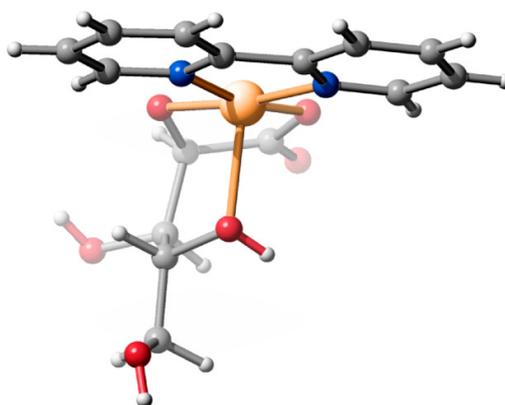


Abbildung 46: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **19** mit Blickrichtung in etwa entlang $[\bar{1} 0 0]$. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Die Wasserstoffatome des Kristallwassermoleküls konnten im Rahmen der Strukturverfeinerung lokalisiert werden, sodass das Wasserstoffbrückenbindungssystem vollständig beschrieben wird. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 18 aufgelistet. Eine Graphensatzanalyse zeigt, dass neben diskreten Mustern auch Kettenmotive und Ringmuster ausgebildet werden, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $C(6)$ (unärer Graphensatz: Cu1–O4–H84 \cdots O12–C1–O11), $C(7)$ (unärer Graphensatz: O5–H85 \cdots O2–C2–C3–C4–C5), $C_2^2(10)$ (binärer Graphensatz: O5–H85 \cdots O2–C2–C1–O12 \cdots H84–O4–C4–C5) und $R_2^2(7)$ (binärer Graphensatz: C3–O3–H83 \cdots O90–H902 \cdots O2–C2) gelingt.

Tabelle 18: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **19**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle DHA$ |
|-----|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| O3 | H83 | O90 | 0.84 | 1.99 | 2.813(3) | 165.0 |
| O4 | H84 | O12 ⁱ | 0.84 | 1.83 | 2.642(3) | 161.1 |
| O5 | H85 | O2 ⁱⁱ | 0.84 | 1.81 | 2.647(2) | 177.2 |
| O90 | H901 | O3 ⁱⁱⁱ | 0.81(2) | 2.01(2) | 2.811(3) | 170(3) |
| O90 | H902 | O2 | 0.80(2) | 1.95(2) | 2.716(3) | 159(3) |

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

2.3.12 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Arabinonsäure- γ -lacton

Reagiert 2,2'-Bipyridin in wässriger Lösung mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und D-Arabinonsäure- γ -lacton unter Zugabe von Natriumhydroxid, so erhält man eine klare dunkelblaue Lösung. Durch langsames Eindiffundieren von Aceton bei 4 °C in die Reaktionslösung gelingt es [Cu(bpy)(D-Ara1A1,2H₂- κ^2 O^{1,2})] · 2.24 H₂O (**20**) innerhalb von zwei Tagen in Form blauer Plättchen zu isolieren. **20** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P* 2₁2₁ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Komplexmoleküle.

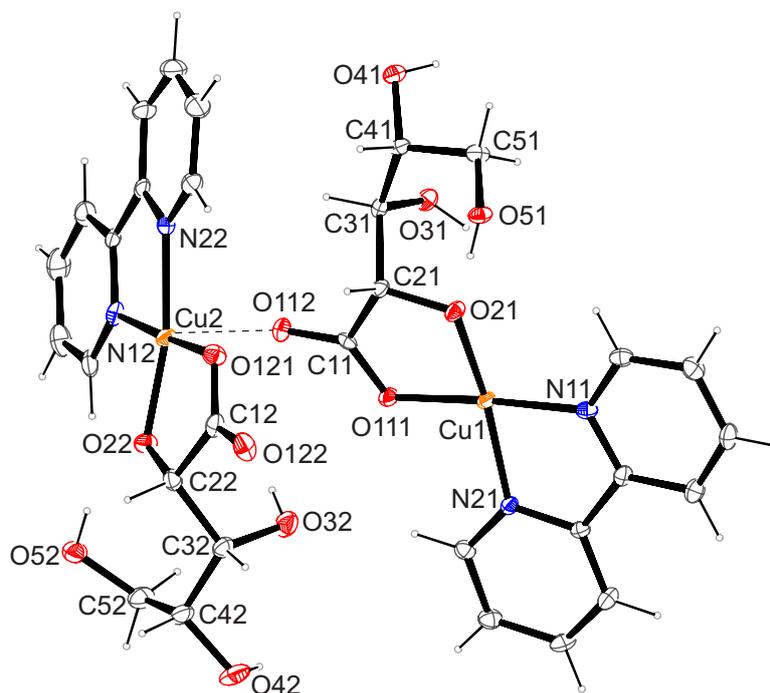


Abbildung 47: ORTEP-Darstellung von [Cu(bpy)(D-Ara1A1,2H₂- κ^2 O^{1,2})] · 2.24 H₂O in Kristallen von **20**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O21 1.893(2), Cu1–O111 1.922(2), Cu1–N11 1.976(3), Cu1–N21 1.983(3), Cu1–O122ⁱ 2.370(3); O21–Cu1–O111 86.29(9), O21–Cu1–N11 96.90(11), O111–Cu1–N11 176.54(11), O21–Cu1–N21 166.02(11), O111–Cu1–N21 94.95(10), N21–Cu1–N11 81.63(11), O21–Cu1–O122ⁱ 104.93(10), O111–Cu1–O122ⁱ 90.52(9), N11–Cu1–O122ⁱ 89.94(10), N21–Cu1–O122ⁱ 88.99(10); Torsionswinkel (°) O111–C11–C21–O21 2.3(4);

Zweites unabhängiges Molekül: Cu2–O22 1.901(2), Cu2–O121 1.927(2), Cu2–N22 1.992(3), Cu2–N12 2.002(3), Cu2–O112 2.323(3); O22–Cu2–O121 85.83(10), O22–Cu2–N22 168.47(11), O121–Cu2–N22 95.68(10), O22–Cu2–N12 96.92(11), O121–Cu2–N12 176.96(11), N22–Cu2–N12 81.37(12), O22–Cu2–O112 102.75(9), O121–Cu2–O112 92.89(9), N22–Cu2–O112 88.61(9), N12–Cu2–O112 87.75(10); Torsionswinkel (°) O121–C12–C22–O22 4.8(4); Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 + x, y, z.

Die verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre des Metallzentrums Cu1 wird in den axialen Positionen durch die beiden Stickstoffatome des aromatischen Hilfsliganden und die Carboxylat- sowie die α -Hydroxysauerstoffatome der Zuckersäure vervollständigt. Die apikale Position der

ERGEBNISSE

quadratischen Pyramide ist durch das doppelt gebundene Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe O122 des benachbarten Komplexmoleküls besetzt. Dieses ist 237 pm vom Metallzentrum entfernt, welches leicht in Richtung des apikalen Sauerstoffatoms ausgelenkt ist. Cu2 vervollständigt seine Koordinationsgeometrie ebenfalls durch das doppelt gebundene Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe O112 des anderen Produktmoleküls in der asymmetrischen Einheit, das 232 pm von Cu2 entfernt ist. So kommt es zur Ausbildung eines Koordinationspolymers, das in Abbildung 48 veranschaulicht wird.

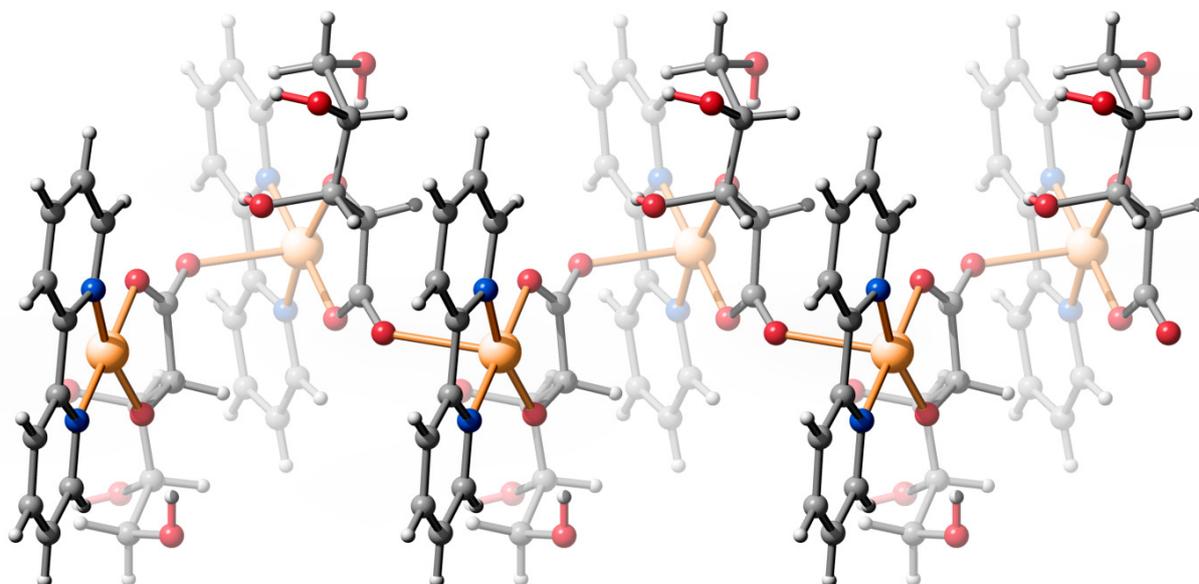


Abbildung 48: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **20** mit Blickrichtung in etwa entlang $[0 \bar{1} 0]$. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Alle Wasserstoffatome an Kristallwassermolekülen konnten im Rahmen der Strukturverfeinerung lokalisiert werden, sodass das Wasserstoffbrückenbindungssystem vollständig beschrieben wird. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 19 aufgelistet. Eine Graphensatzanalyse der Wasserstoffbrückenbindungen in **20** zeigt, dass neben diskreten Mustern auch intramolekulare Ringe, Kettenmotive und Ringmuster ausgebildet werden, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $S(5)$ (unärer Graphensatz: C21–C31–O31–H831···O21), $S(7)$ (unärer Graphensatz: C21–C31–C41–C51–O51–H851···O21), $C_2^2(4)$ (binärer Graphensatz: H841···O92–H922···O41), $C_2^1(4)$ (binärer Graphensatz: H901···O52···H902–O90), $C_2^2(16)$ (binärer Graphensatz: H912···O42–C42–C32–C22–O22–Cu2–O112–C11–C21–C31–C41–C51–O51···H911–O91) und $R_2^2(9)$ (binärer Graphensatz: Cu2–O22–C22–C32–O32–H832···O94–H942···O112) gelingt.

ERGEBNISSE

Tabelle 19: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **20**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle DHA$ |
|-----|------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| O31 | H831 | O21 | 0.84 | 2.42 | 2.844(3) | 112 |
| O32 | H832 | O94 ⁱ | 0.84 | 2.14 | 2.884(7) | 147 |
| O32 | H832 | O22 | 0.84 | 2.43 | 2.850(3) | 112 |
| O41 | H841 | O92 | 0.84 | 1.88 | 2.720(4) | 176 |
| O42 | H842 | O93 ⁱⁱ | 0.84 | 1.97 | 2.792(4) | 167 |
| O51 | H851 | O21 | 0.84 | 1.74 | 2.519(3) | 154 |
| O52 | H852 | O22 | 0.84 | 1.71 | 2.510(3) | 157 |
| O90 | H901 | O52 ⁱⁱⁱ | 0.829(10) | 2.09(3) | 2.836(5) | 150(5) |
| O90 | H902 | O52 ^{iv} | 0.825(10) | 1.99(2) | 2.816(4) | 174(6) |
| O91 | H911 | O51 ⁱⁱⁱ | 0.832(10) | 2.05(2) | 2.887(4) | 174(5) |
| O91 | H912 | O42 ^v | 0.828(10) | 2.01(2) | 2.810(4) | 161(4) |
| O92 | H921 | O91 | 0.813(10) | 1.97(2) | 2.781(4) | 171(3) |
| O92 | H922 | O41 ^{vi} | 0.824(10) | 1.95(2) | 2.756(3) | 165(4) |
| O93 | H931 | O90 ^v | 0.821(10) | 2.03(2) | 2.836(4) | 163(4) |
| O93 | H932 | O51 | 0.822(10) | 2.03(2) | 2.824(3) | 160(3) |
| O94 | H941 | O90 ^{vii} | 0.81 | 2.07 | 2.694(7) | 133 |
| O94 | H942 | O112 ^{vii} | 0.79 | 2.07 | 2.820(5) | 159 |

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

2.3.13 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Xylonsäure- γ -lacton

Wird Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in wässriger Lösung mit äquivalenten Mengen des aromatischen Hilfsliganden 2,2'-Bipyridin und D-Xylonsäure- γ -lacton umgesetzt und schließlich zwei Äquivalente Natriumhydroxid zugefügt, so erhält man eine klare, dunkelblaue Lösung. Durch Übersichten der Reaktionslösung mit Aceton und Lagerung bei 4 °C kann innerhalb von zwei Wochen $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Xyl1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**21**) in Form blauer Blöcke isoliert werden. **21** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Komplexmoleküle. Die Cu^{II}(bpy)-Einheiten der beiden Komplexmoleküle werden jeweils durch die Carboxylat- und die α -ständige Alkoxidgruppe der Zuckersäure koordiniert. Dadurch ergeben sich jeweils Chelatfünfringe. Die Kupfer(II)-Zentren weisen Fünffachkoordination auf und besitzen eine verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie. Die apikalen Positionen der quadratischen Pyramiden werden, im Falle des Cu2-Zentrums, durch das Sauerstoffatom O21 der Alkoxidgruppe des zweiten Komplexmoleküls in der asymmetrischen Einheit besetzt (Abstand 227 pm) und im Falle von Cu1 durch das Sauerstoffatom O121 der Carboxylatfunktion des anderen Komplexmoleküls im Abstand von 240 pm.

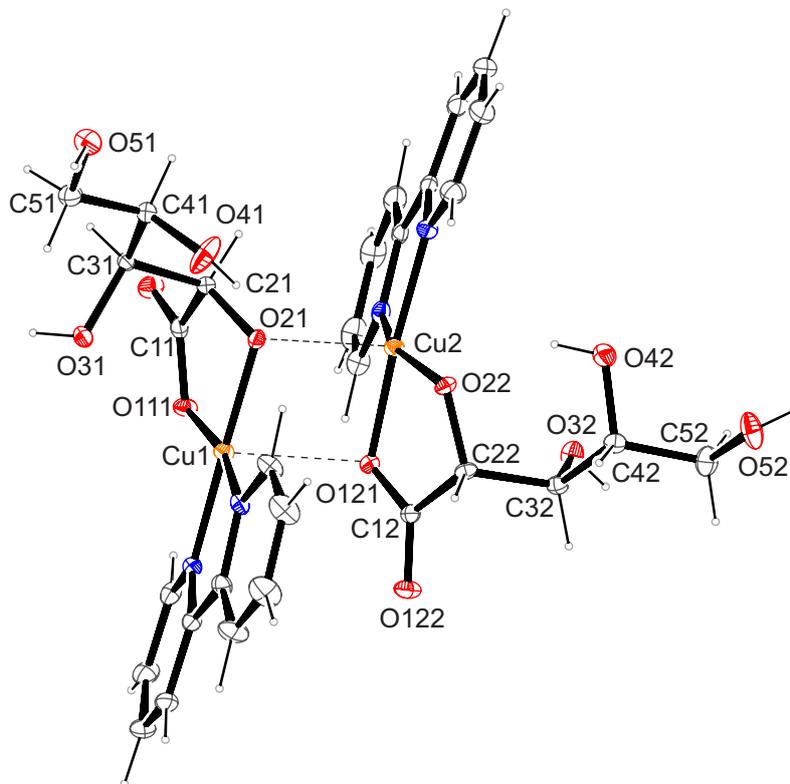


Abbildung 49: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Xyl1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **21**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O21 1.9225(17), Cu1–O111 1.9449(14), Cu1–N11 1.9965(19), Cu1–N21 1.977(2), Cu1–O121 2.3987(17), Cu2–O22 1.9106(14), Cu2–O121 1.9483(17), Cu2–N12 1.9988(19), Cu2–N22 1.988(2), Cu2–O21 2.2754(16); O21–Cu1–O111 85.02(6), O21–Cu1–N12 93.73(8), O111–Cu1–N12 178.01(8), O21–Cu1–N11 168.61(11), O111–Cu1–N11 100.65(8), N21–Cu1–N11 80.85(8), O21–Cu1–O121 81.81(6), O111–Cu1–O121 98.49(6), N11–Cu1–O121 96.87(7), N21–Cu1–O121 92.13(7); O22–Cu2–O121 85.65(7), O22–Cu2–N22 96.54(7), O121–Cu2–N22 174.11(8), O22–Cu2–N12 160.34(8), O121–Cu2–N12 94.88(8), N12–Cu2–N22 81.21(9), O22–Cu2–O21 102.95(6), O121–Cu2–O21 84.58(6), N22–Cu2–O21 100.20(7), N12–Cu2–O21 96.66(7); Torsionswinkel (°) O111–C11–C21–O21 18.9(3), O121–C12–C22–O22 14.7(3). Faltungsparameter^[108]: Cu1–O21–C21–C11–O111 $Q_2 = 0.308(2)$ Å, $\varphi_2 = 209.9(4)$, (^{O21}E).

Dadurch entstehen Koordinationsdimere. Die Kupferatome liegen nicht exakt in der Ebene, die durch die Carboxylat-Sauerstoffatome, die Sauerstoffatome der α -Hydroxyfunktionen und die Stickstoffatome der Hilfsliganden aufgespannt werden, sondern sind leicht in Richtung der apikalen Sauerstoffatome ausgelenkt. In der Kristallstruktur kommt es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen. So ist der Bipyridin-Ligand an Cu1 leicht versetzt über dem Bipyridin-Liganden an Cu2 des benachbarten Dimers angeordnet. Der Abstand der Ringebenen beträgt 346 pm. Alle Wasserstoffatome an Kristallwassermolekülen konnten im Rahmen der Strukturverfeinerung lokalisiert werden, sodass das Wasserstoffbrückenbindungssystem vollständig beschrieben wird. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 20 aufgelistet.

ERGEBNISSE

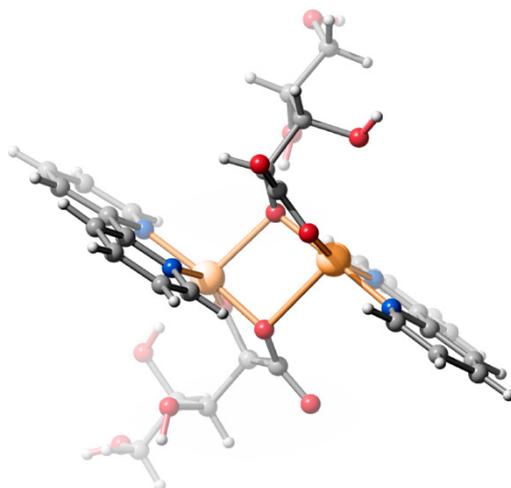


Abbildung 50: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **21** mit Blickrichtung in etwa entlang [0 0 1]. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Tabelle 20: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **21**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| O31 | H831 | O92 | 0.84 | 1.89 | 2.705(3) | 164 |
| O32 | H832 | O51 ⁱ | 0.84 | 1.85 | 2.689(2) | 175 |
| O41 | H841 | O21 | 0.84 | 1.89 | 2.635(2) | 146 |
| O42 | H842 | O22 | 0.84 | 1.85 | 2.618(3) | 150 |
| O51 | H851 | O52 ⁱⁱ | 0.84 | 1.88 | 2.696(3) | 162 |
| O52 | H852 | O95 ⁱⁱⁱ | 0.84 | 1.79 | 2.616(3) | 165 |
| O90 | H901 | O122 ^{iv} | 0.79(2) | 2.00(2) | 2.796(3) | 173(3) |
| O90 | H902 | O21 ⁱⁱ | 0.80(2) | 1.92(2) | 2.725(3) | 176(3) |
| O91 | H911 | O41 ⁱⁱ | 0.80(2) | 1.89(2) | 2.700(3) | 178(3) |
| O91 | H912 | O121 ^{iv} | 0.79(2) | 2.12(2) | 2.901(3) | 167(3) |
| O92 | H921 | O90 | 0.79(2) | 2.10(2) | 2.823(3) | 152(3) |
| O92 | H922 | O91 | 0.80(2) | 1.96(2) | 2.758(3) | 167(2) |
| O93 | H931 | O94 ^v | 0.80(2) | 1.96(2) | 2.748(3) | 167(3) |
| O93 | H932 | O112 | 0.79(2) | 1.94(2) | 2.739(3) | 175(3) |
| O94 | H941 | O90 | 0.78(2) | 2.02(2) | 2.798(3) | 172(3) |
| O94 | H942 | O42 ⁱⁱ | 0.78(2) | 1.99(2) | 2.768(3) | 168(3) |
| O95 | H951 | O122 ^{vi} | 0.78(2) | 2.07(2) | 2.792(4) | 153(4) |
| O95 | H952 | O93 | 0.78(2) | 1.98(2) | 2.746(4) | 167(3) |

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

Eine Graphensatzanalyse der Wasserstoffbrückenbindungen in **21** zeigt, dass neben diskreten Mustern auch intramolekulare Ringe und Kettenmotive ausgebildet werden, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $S(6)$ (unärer Graphensatz: C41–C41–H841…O21–C21–C31), $C(12)$ (unärer Graphensatz: H832…O51–C51–C41–C31–C21–O21–Cu1–O22–C22–C32–O32), $C_2^2(8)$ (binärer Graphensatz: H851…O52–C52–C42–C32–O32–H832…O51), $C_2^2(10)$ (binärer Graphensatz: H951…O122–C12–C22–C32–C42–C52–O52…H852–O95) und $C_2^2(26)$ (binärer Graphensatz: H851…O52–C52–C42–C32–C22–O22–Cu1–O21–C21–C31–C41–C51–O51…H832–O32–C32–C22–O22–Cu1–O21–C21–C31–C41–C51–O51) gelingt.

2.3.14 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Lyxonsäure- γ -lacton

Reagiert 2,2'-Bipyridin in wässriger Lösung mit Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und D-Lyxonsäure- γ -lacton unter Zugabe von Natriumhydroxid, so erhält man eine klare dunkelblaue Lösung. Durch langsames Eindiffundieren von Aceton bei 4 °C in die Reaktionslösung, gelingt es $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Lyx1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 1.625 \text{ H}_2\text{O}$ (**22**) innerhalb von drei Tagen in Form blauer Blöcke zu isolieren. **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit sechzehn Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich acht Komplexmoleküle.

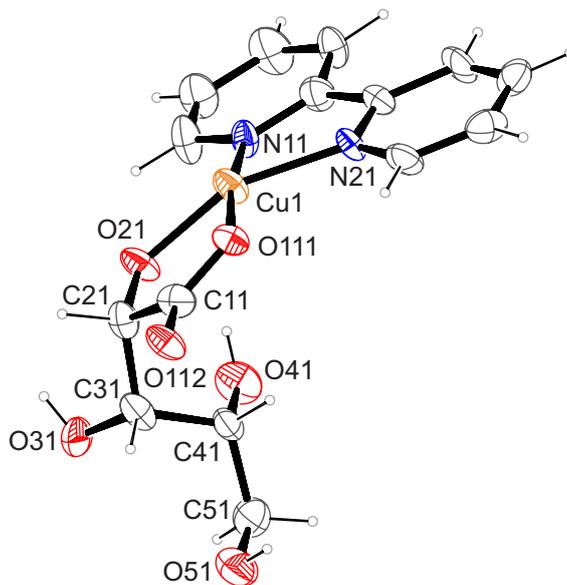


Abbildung 51: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Lyx1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 1.625 \text{ H}_2\text{O}$ in Kristallen von **22**. Von den acht Komplex-Molekülen in der asymmetrischen Einheit ist nur eines abgebildet. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O21 1.936(6), Cu1–O111 1.937(6), Cu1–N11 1.987(8), Cu1–N21 1.988(8), Cu2–O22 1.929(7), Cu2–O121 1.944(6), Cu2–N12 1.997(8), Cu2–N22 2.000(8), Cu2–O21 2.313(6); O21–Cu1–O111 85.9(3), O21–Cu1–N21 179.7(3), O111–Cu1–N21 94.4(3), O21–Cu1–N11 98.2(3), O111–Cu1–N11 174.3(3), N21–Cu1–N11 81.5(8); O22–Cu2–O121 85.7(3), O22–Cu2–N22 153.6(3), O121–Cu2–N22 95.8(8), O22–Cu2–N12 95.6(3), O121–Cu2–N12 173.4(3), N12–Cu2–N22 80.2 (3), O22–Cu2–O21 107.6(3), O121–Cu2–O21 88.2(3), N22–Cu2–O21 98.8(3), N12–Cu2–O21 97.4(3); Torsionswinkel (°) O111–C11–C21–O21 –21.2(12), O121–C12–C22–O22 0.5(12). Faltungsparemeter^[108]: Cu1–O21–C21–C11–O111 $Q_2 = 0.309(7)$ Å, $\varphi_2 = 31.2(16)$, (E_{O21}).

ERGEBNISSE

Die Cu^{II}(bpy)-Einheiten der Komplexmoleküle werden durch die Carboxylat- und die α -ständigen Alkoxidgruppen koordiniert, wodurch sich jeweils Chelatfünfringe ausbilden. Die apikalen Positionen der quadratischen Pyramiden werden im Falle des Cu2-Zentrums durch das Sauerstoffatom O21 der entsprechenden Alkoxidogruppe im Abstand von 231 pm und im Falle von Cu1 durch das Sauerstoffatom O121 der Carboxylatfunktion im Abstand von 261 pm besetzt. Dadurch entstehen wie schon bei der Umsetzung mit D-Xylonsäure- γ -lacton erneut Koordinationsdimere. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem kann nicht vollständig beschrieben werden. Die Parameter der detektierten Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **22**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle DHA$ |
|-----|------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| O31 | H831 | O99 | 0.84 | 2.09 | 2.785(12) | 139 |
| O31 | H831 | O21 | 0.84 | 2.35 | 2.819(10) | 115 |
| O32 | H832 | O33 ⁱ | 0.84 | 2.03 | 2.845(10) | 164 |
| O33 | H833 | O42 ⁱⁱ | 0.84 | 2.56 | 3.139(10) | 127 |
| O34 | H834 | O152 ⁱ | 0.84 | 1.98 | 2.750(10) | 152 |
| O35 | H835 | O94 ⁱⁱ | 0.84 | 2.35 | 2.776(10) | 111 |
| O36 | H836 | O95 | 0.84 | 2.57 | 3.350(11) | 155 |
| O37 | H837 | O36 | 0.84 | 2.11 | 2.928(9) | 166 |
| O38 | H838 | O93 | 0.84 | 2.43 | 3.183(10) | 149 |
| O41 | H841 | O21 | 0.84 | 2.43 | 2.987(10) | 124 |
| O42 | H842 | O100 ⁱ | 0.84 | 2.24 | 2.979(10) | 146 |
| O43 | H843 | O23 | 0.84 | 2.04 | 2.697(10) | 134 |
| O44 | H844 | O90 | 0.84 | 2.30 | 2.847(13) | 123 |
| O45 | H845 | O25 | 0.84 | 2.31 | 2.828(9) | 120 |
| O45 | H845 | O94 ⁱⁱ | 0.84 | 2.33 | 3.025(11) | 141 |
| O46 | H846 | O26 | 0.84 | 2.23 | 2.722(9) | 117 |
| O47 | H847 | O96 | 0.84 | 2.10 | 2.863(10) | 151 |
| O48 | H848 | O28 | 0.84 | 2.34 | 2.969(9) | 131 |
| O48 | H848 | N18 | 0.84 | 2.60 | 3.152(10) | 124 |
| O51 | H851 | O172 ⁱⁱⁱ | 0.84 | 1.87 | 2.707(10) | 172 |
| O52 | H852 | O182 ^{iv} | 0.84 | 1.87 | 2.712(10) | 175 |
| O53 | H853 | O162 | 0.84 | 1.97 | 2.795(11) | 167 |
| O54 | H854 | O99 | 0.84 | 1.93 | 2.72(2) | 156 |
| O55 | H855 | O142 ⁱⁱ | 0.84 | 1.87 | 2.678(11) | 160.2 |
| O56 | H856 | O132 | 0.84 | 1.95 | 2.781(10) | 169 |
| O57 | H857 | O112 ^v | 0.84 | 1.94 | 2.779(11) | 172 |
| O58 | H858 | O122 ^{vi} | 0.84 | 1.94 | 2.769(10) | 171 |

ⁱ $x, y, z + 1$; ⁱⁱ $x, y, z - 1$; ⁱⁱⁱ $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + 1$; ^{iv} $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + 2$; ^v $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + 1$;

^{vi} $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + 2$.

2.3.15 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Galactonsäure- γ -lacton

Wird Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in wässriger Lösung mit äquivalenten Mengen des aromatischen Hilfsliganden 2,2'-Bipyridin und D-Galactonsäure- γ -lacton umgesetzt und schließlich zwei Äquivalente Natriumhydroxid zugefügt, so erhält man eine klare blaue Lösung. Durch langsames Eindiffundieren von Aceton in die Reaktionslösung bei 4 °C lässt sich innerhalb von 72 Stunden $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Gal1A1,2H-2-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**23**) in Form blauer Plättchen isolieren. **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit von **23**.

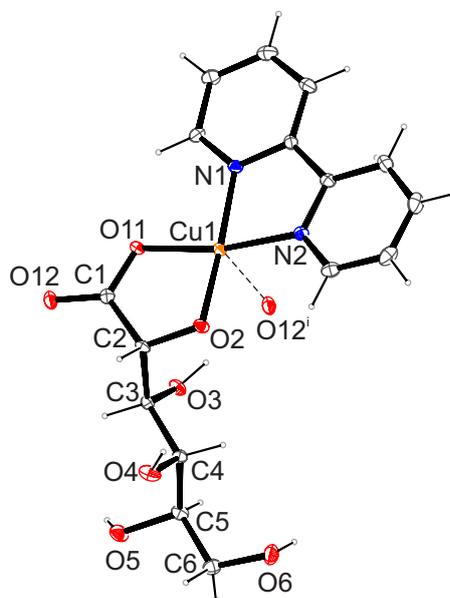


Abbildung 52: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Gal1A1,2H-2-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **23**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O2 1.892 (2), Cu1–O11 1.918 (2), Cu1–N2 1.985(2), Cu1–N1 2.004(2), Cu1–O12ⁱ 2.587(2); O2–Cu1–O11 87.20(9), O2–Cu1–N1 176.49(9), O11–Cu1–N1 91.31(9), O2–Cu1–N2 99.88(7), O11–Cu1–N2 167.58(9), N2–Cu1–N1 81.04(8), O2–Cu1–O12ⁱ 88.73(7), O12–Cu1–O12ⁱ 97.64(7), N2–Cu1–O12ⁱ 94.61(8), N1–Cu1–O12ⁱ 92.74(8); Torsionswinkel (°) O11–C1–C2–O2 12.1(3). Faltungsparameter^[108]: Cu1–O2–C2–C1–O11 $Q_2 = 0.107(2)$ Å, $\varphi_2 = 241.2(10)$, ($^{02}T_{C2}$). Symmetrieschlüssel: ⁱ –1 + x, y, z

Wie bereits bei den vorangegangenen Kupfer(II)-Komplexen wird die $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})$ -Einheit des Komplexmoleküls durch die Carboxylat- und die α -ständige Alkoxido-Gruppe koordiniert, wodurch sich ein Chelatfünfring ausbildet. Das Zentralmetall besitzt wie in den bisherigen Fällen eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung, wobei die apikale Position der Pyramide durch das doppelgebundene Sauerstoffatom O12 der Carboxylatfunktion eines benachbarten Komplexes besetzt wird, welches einen Abstand von 259 pm zum Kupferzentrum einnimmt. Dadurch bildet sich ein Koordinationspolymer aus.

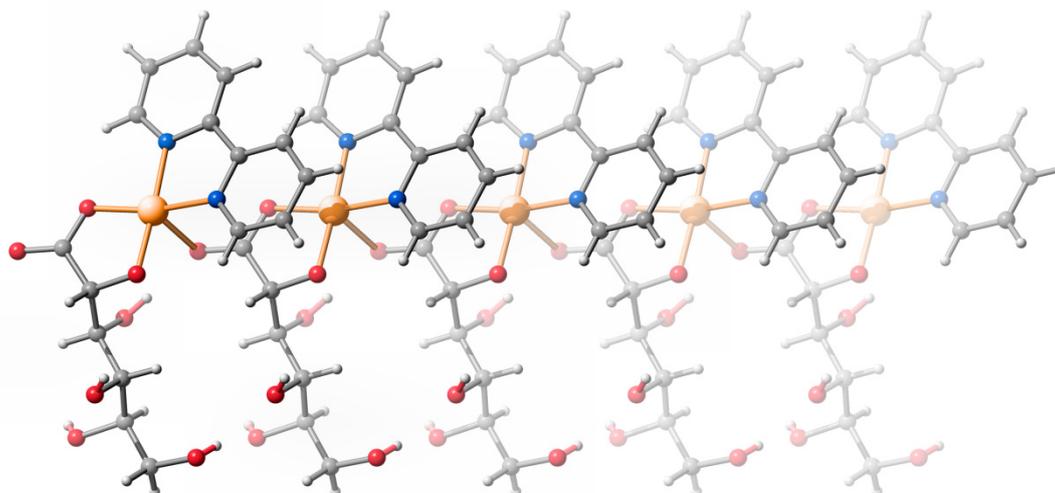


Abbildung 53: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **23** mit Blickrichtung in etwa entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Alle Wasserstoffatome an Kristallwassermolekülen konnten im Rahmen der Strukturverfeinerung lokalisiert werden, sodass das Wasserstoffbrückenbindungssystem vollständig beschrieben wird. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 22 aufgelistet. Eine Graphensatzanalyse der Wasserstoffbrückenbindungen in **23** zeigt, dass neben diskreten Mustern auch intramolekulare Ringe, Kettenmotive und Ringe ausgebildet werden, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $S(7)$ (unärer Graphensatz: $\text{O3-H83}\cdots\text{O11-Cu-O2-C2-C3}$), $C_2^2(7)$ (binärer Graphensatz: $\text{H902}\cdots\text{O3-C3-C2-O2}\cdots\text{H901-O90}$) und $R_2^2(8)$ (binärer Graphensatz: $\text{O2}\cdots\text{H901-O90}\cdots\text{H84-O4-C4-C3-C2}$) gelingt.

Tabelle 22: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **23**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{\text{DH}}/\text{Å}$ | $d_{\text{HA}}/\text{Å}$ | $d_{\text{DA}}/\text{Å}$ | $\angle \text{DHA}$ |
|-----|------|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| O3 | H83 | O12 ⁱ | 0.84 | 1.90 | 2.692(2) | 157 |
| O4 | H84 | O90 | 0.84 | 2.01 | 2.811(3) | 158 |
| O5 | H85 | O91 ⁱⁱ | 0.84 | 1.87 | 2.700(3) | 172 |
| O6 | H86 | O4 ⁱ | 0.84 | 2.13 | 2.749(3) | 130 |
| O6 | H86 | O5 ⁱ | 0.84 | 2.47 | 3.254(3) | 155 |
| O90 | H901 | O2 | 0.815(17) | 1.91(2) | 2.672(3) | 154(3) |
| O90 | H902 | O3 ⁱⁱⁱ | 0.815(17) | 2.109(17) | 2.902(3) | 164(3) |
| O91 | H911 | O90 ^{iv} | 0.801(17) | 1.980(19) | 2.752(3) | 162(3) |
| O91 | H912 | O6 ^{iv} | 0.804(17) | 2.125(17) | 2.922(3) | 171(3) |

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

2.3.16 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Mannonsäure- γ -lacton

Gibt man zu einer wässrigen Lösung von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und 2,2'-Bipyridin äquivalente Mengen von D-Mannonsäure- γ -lacton und zwei Äquivalente Natriumhydroxid, so erhält man eine klare dunkelblaue Lösung. Durch langsames Eindiffundieren von Aceton in die Reaktionslösung kann [Cu(bpy)(D-Man1A1,2H₂- κ^2 O^{1,2})(H₂O)] (**24**) innerhalb von 48 Stunden bei 4 °C in Form blauer Stäbchen isoliert werden. **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit wird in Abbildung 54 veranschaulicht.

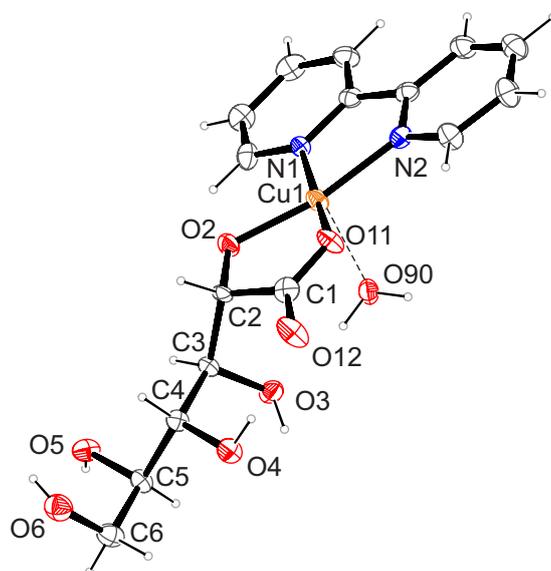


Abbildung 54: ORTEP-Darstellung von [Cu(bpy)(D-Man1A1,2H₂- κ^2 O^{1,2})(H₂O)] in Kristallen von **24**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O2 1.887(3), Cu1–O11 1.976(3), Cu1–N2 1.988(3), Cu1–N1 2.014(3), Cu1–O90 2.268(2); O2–Cu1–O11 84.42(11), O2–Cu1–N2 168.98(11), O11–Cu1–N2 96.10(12), O2–Cu1–N1 96.85(12), O11–Cu1–N1 172.40(12), N2–Cu1–N1 81.22(13), O2–Cu1–O90 92.73(9), O11–Cu1–O90 93.97(11), N2–Cu1–O90 98.21(10), N1–Cu1–O90 93.45(11); Torsionswinkel (°) O11–C1–C2–O2 6.2(5). Faltungsparameter^[108]: Cu1–O2–C2–C1–O11 $Q_2 = 0.188(3)$ Å, $\varphi_2 = 347.7(12)$, (${}^{\text{Cu}}T_{\text{O11}}$).

Da die Cu^{II}(bpy)-Einheit von der Carboxylat- und der α -Hydroxyfunktion der Zuckersäure koordiniert wird, entsteht ein Chelatfünfring. Das Sauerstoffatom O90 des Aqualiganden besitzt einen Abstand von 227 pm zum Kupfer(II)-Zentrum und besetzt die apikale Position einer quadratischen Pyramide, wodurch die Koordinationssphäre des Zentralmetalls vervollständigt wird. Das Kupferatom liegt nicht exakt in der Ebene, die durch das Carboxylat-Sauerstoffatom, das Sauerstoffatom der α -Hydroxyfunktion und die Stickstoffatome des Hilfsliganden aufgespannt wird, sondern ist leicht in Richtung des apikalen Sauerstoffatoms ausgelenkt.

ERGEBNISSE

Die aromatischen Hilfsliganden ordnen sich im Kristall so an, dass die Ringebenen einen Abstand von 338 pm zueinander einnehmen, wodurch es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen kommt.

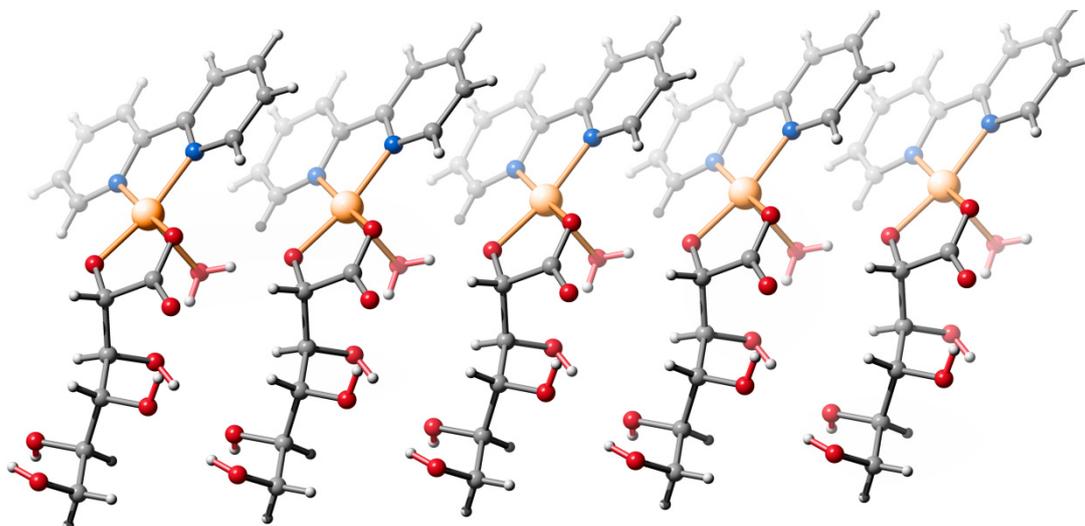


Abbildung 55: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **24** mit Blickrichtung in etwa entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Im Verlauf der Strukturverfeinerung konnten alle Wasserstoffatome an Kristallwassermolekülen lokalisiert werden. Die Graphensatzanalyse^[1-2] zeigt intramolekulare Ringe, Kettenmuster und Ringmotive. Der vollständige unäre Graphensatz N_1 umfasst die folgenden Deskriptoren: $S(5)C(6)S(7)C(8)C(6)S(5)C(4)S(7)$. Der komplette binäre Graphensatz N_2 lautet: $C_2^2(8)C_2^2(12)[R_2^2(10)]C_2^2(14)[R_2^2(14)]C_2^2(12)C_2^2(11)C_2^2(16)[R_2^2(16)]$. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 23 aufgelistet.

Tabelle 23: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **24**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{\text{DH}}/\text{Å}$ | $d_{\text{HA}}/\text{Å}$ | $d_{\text{DA}}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|
| O3 | H83 | O5 ⁱ | 0.84 | 1.99 | 2.733(3) | 146 |
| O3 | H83 | O4 | 0.84 | 2.37 | 2.816(4) | 113 |
| O4 | H84 | O12 | 0.84 | 1.85 | 2.648(4) | 157 |
| O5 | H85 | O11 ⁱⁱ | 0.84 | 1.91 | 2.730(4) | 165 |
| O6 | H86 | O4 ⁱⁱⁱ | 0.84 | 2.12 | 2.866(3) | 147 |
| O6 | H86 | O5 | 0.84 | 2.44 | 2.843(4) | 110 |
| O90 | H901 | O2 ⁱ | 0.85(3) | 1.75(3) | 2.604(3) | 179(4) |
| O90 | H902 | O3 | 0.85(3) | 1.98(3) | 2.820(4) | 169(4) |

ⁱ $x - 1, y, z$; ⁱⁱ $x + 1, y, z + 1$; ⁱⁱⁱ $x + 1, y, z$.

2.3.17 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Gluconsäure- δ -lacton^[125]

Wird Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in wässriger Lösung mit äquivalenten Mengen 2,2'-Bipyridin und D-Gluconsäure- δ -lacton umgesetzt und schließlich zwei Äquivalente Natriumhydroxid zugefügt, wodurch das D-Gluconsäure- δ -lacton deprotoniert und in die offenkettige Form überführt wird, so erhält man eine klare grünblaue Lösung. Durch Übersichten der Reaktionslösung mit Aceton und Lagerung bei 4 °C kann $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{D-Glc1A1,2,3,4H}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{3,4})] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**25**) innerhalb von zwei Wochen in Form grüner Plättchen isoliert werden. **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül sowie neun Kristallwassermoleküle.

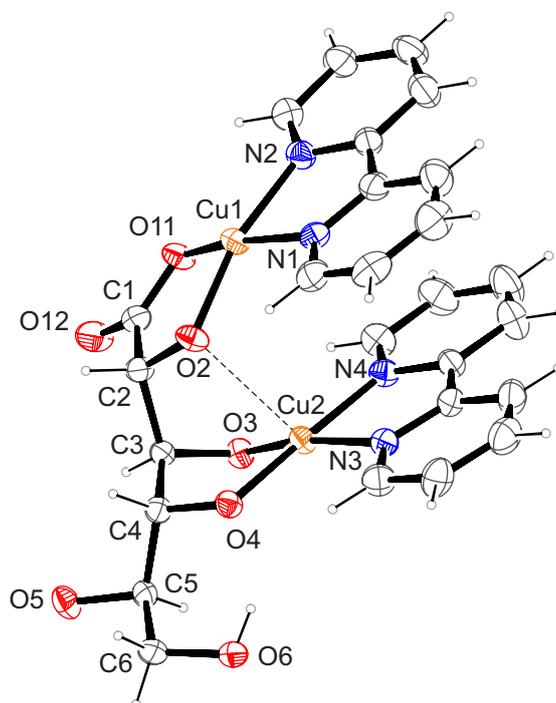


Abbildung 56: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{D-Glc1A1,2,3,4H}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{3,4})] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **25**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O2 1.8848(19), Cu1–O11 1.944(2), Cu1–N2 1.991(3), Cu1–N1 2.014(3), Cu1–O6ⁱ 2.283(2), Cu2–O3 1.893(2), Cu2–O4 1.908(2), Cu2–N3 1.995(3), Cu2–N4 1.995(3); O2–Cu1–O11 85.84(9), O2–Cu1–N2 166.30(10), O2–Cu1–N1 95.85(9), O11–Cu1–N2 94.26(10), O11–Cu1–N1 166.51(10), N2–Cu1–N1 80.95(11), O2–Cu1–O6ⁱ 99.03(8), O11–Cu1–O6ⁱ 100.99(9), N2–Cu1–O6ⁱ 94.40(9), N1–Cu1–O6ⁱ 91.98(9), O3–Cu2–O4 87.41(8), O3–Cu2–N4 96.12(10), O3–Cu2–N3 167.36(10), O4–Cu2–N4 176.45(10), O4–Cu2–N3 95.84(9), N4–Cu2–N3 80.64(10); Torsionswinkel (°) O11–C1–C2–O2 –2.0(4), O3–C3–C4–O4 37.8(3). Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 + x, y, z. Faltungswinkel^[108]: Cu2–O3–C3–C4–O4 $\varrho_2 = 0.465(2)$ Å, $\varphi_2 = 221.8(3)$, (^{O3E}).

ERGEBNISSE

In diesem Neutralkomplex wird eine der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})$ -Einheiten durch die Carboxylat- und die α -ständige Alkoxidogruppe koordiniert. Die andere $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})$ -Einheit wird durch die *threo*-konfigurierten Hydroxyfunktionen an C3 und C4 koordiniert. Dadurch ergeben sich zwei Chelatfünfringe. Die Hydroxygruppen an C5 und C6 bleiben protoniert. Cu1 weist Fünffachkoordination auf und besitzt eine verzerrt quadratisch-pyramidale Umgebung. Die Koordinationssphäre wird durch O6 eines weiteren Komplexmoleküls vervollständigt. O6 nimmt mit einem Abstand von 228 pm zum Kupferzentrum die apikale Position ein. Cu2 besitzt ebenfalls eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre, wobei hier das Sauerstoffatom O2 des eigenen Zuckersäuremoleküls die apikale Position im Abstand von 258 pm belegt, wodurch die Koordinationsgeometrie vervollständigt wird.

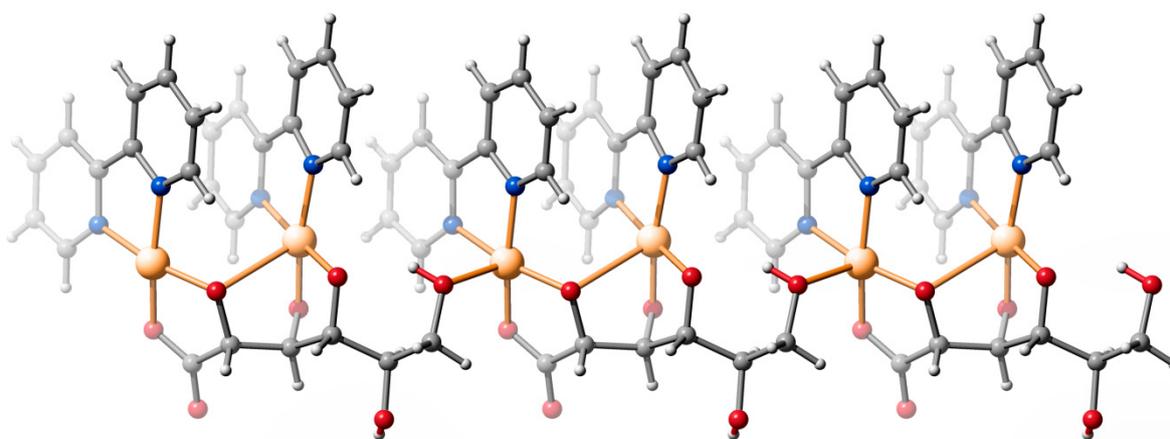


Abbildung 57: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **25** mit Blickrichtung in etwa entlang $[0 \bar{1} 0]$. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Es wird deutlich, dass Gluconat mit deprotonierten Diolfunktionen als bis-bidentater Ligand Chelatfünfringe mit Kupfer(II) aufbauen und zugleich mit verbleibenden Hydroxygruppen (O6) dessen Koordinationszahl erhöhen kann. Somit nehmen mit Ausnahme des Sauerstoffatoms an C5 sämtliche Hydroxygruppen an Bindungen zum Kupfer teil.

Der Abstand der Kupferzentren innerhalb eines Komplexmoleküls liegt bei 360 pm. Zwischen den einzelnen Komplexen liegen die Metallzentren 506 pm auseinander. Die aromatischen Hilfsliganden kommen in den einzelnen Schichten übereinander zu liegen. Ihre Ringebenen befinden sich in einem Abstand von 306 bzw. 370 pm, was zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen führt. Diese π -Stapelung der bpy-Liganden erleichtert die Kristallisation der Verbindung.

Im Kristall existieren inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Durch intermolekulare Kontakte bildet sich eine Schichtstruktur parallel zu $(0 0 1)$ aus. Die einzelnen Schichten sind nur durch Van-der-Waals-Kräfte miteinander Verbunden. Alle Wasserstoffatome an Kristallwassermoleküle konnten im Rahmen der Strukturverfeinerung lokalisiert werden, sodass das

ERGEBNISSE

Wasserstoffbrückenbindungssystem vollständig beschrieben wird. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 24 aufgelistet.

Tabelle 24: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **25**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| O6 | H6 | O4 | 0.84 | 1.89 | 2.605(3) | 142 |
| O90 | H901 | O94 | 0.99(2) | 1.79(2) | 2.738(4) | 158(5) |
| O90 | H902 | O12 | 1.00(2) | 1.77(2) | 2.773(3) | 173(5) |
| O91 | H911 | O12 ⁱ | 1.01(2) | 1.92(3) | 2.791(3) | 142(4) |
| O91 | H912 | O92 | 1.00(2) | 1.89(3) | 2.773(4) | 144(4) |
| O92 | H921 | O2 | 1.00(2) | 1.66(2) | 2.673(3) | 176(4) |
| O92 | H922 | O93 | 1.00(2) | 1.87(3) | 2.807(4) | 155(4) |
| O93 | H931 | O4 | 1.00(2) | 1.70(2) | 2.690(3) | 166(4) |
| O93 | H932 | O90 ⁱⁱ | 1.01(2) | 1.84(3) | 2.793(3) | 156(5) |
| O94 | H941 | O97 ⁱⁱⁱ | 1.00(2) | 1.69(2) | 2.682(4) | 168(4) |
| O94 | H942 | O3 | 0.99(2) | 1.60(2) | 2.593(3) | 170(5) |
| O95 | H951 | O92 ^{iv} | 1.01(2) | 1.95(3) | 2.849(5) | 146(4) |
| O95 | H952 | O94 ^v | 1.01(2) | 1.70(2) | 2.713(4) | 173(4) |
| O96 | H961 | O11 ^{vi} | 1.01(2) | 2.01(3) | 2.875(4) | 141(4) |
| O96 | H962 | O95 | 1.02(2) | 1.64(2) | 2.666(4) | 176(5) |
| O97 | H971 | O96 | 1.01(2) | 1.66(2) | 2.629(4) | 159(4) |
| O97 | H972 | O5 ^{vii} | 1.01(2) | 1.72(2) | 2.734(3) | 177(5) |
| O98 | H981 | O91 ⁱⁱⁱ | 1.01(2) | 1.76(3) | 2.680(4) | 149(5) |
| O98 | H982 | O90 ^{vii} | 1.00(2) | 1.87(2) | 2.814(4) | 156(4) |

ⁱ $-x - 2, y + 1/2, -z - 3$; ⁱⁱ $-x - 3, y + 1/2, -z - 3$; ⁱⁱⁱ $-x - 2, y - 1/2, -z - 2$; ^{iv} $x, y, z + 1$;

^v $-x - 3, y + 1/2, -z - 2$; ^{vi} $-x - 2, y + 1/2, -z - 2$; ^{vii} $x + 1, y, z + 1$.

2.3.18 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Glucoheptonsäure- γ -lacton

Gibt man zu einer wässrigen Lösung von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und 2,2'-Bipyridin eine äquivalente Menge D-Glucoheptonsäure- γ -lacton und zwei Äquivalente Natriumhydroxid, so erhält man eine dunkelblaue Lösung. Durch langsames Eindiffundieren von Aceton in die Reaktionslösung kann innerhalb von vier Wochen bei 4 °C $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Glchept1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**26**) in Form blauer Plättchen isoliert werden. **26** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1 mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält vier Komplexmoleküle und sechs Kristallwassermoleküle. In Abbildung 58 ist eines der Produktmoleküle abgebildet. Die $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})$ -Einheit wird durch die Carboxylat- und die α -ständige Alkoxidogruppe koordiniert. Dadurch

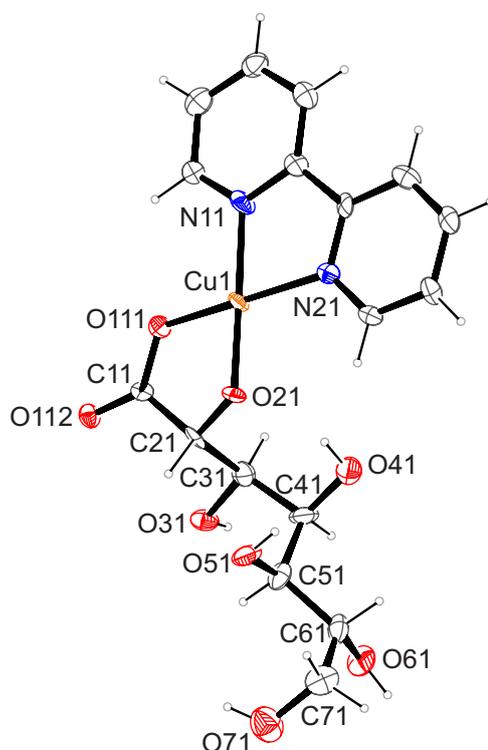


Abbildung 58: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Glchept1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ in Kristallen von **26**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O21 1.899(8), Cu1–O111 1.929(7), Cu1–N21 2.004(10), Cu1–N11 2.008(10); O21–Cu1–O111 86.9(3), O21–Cu1–N11 178.1(3), O111–Cu1–N11 94.1(4), O21–Cu1–N21 97.7(4), O111–Cu1–N21 171.4(3), N21–Cu1–N11 81.6(4); Torsionswinkel (°) O111 C11 C21 O21 21.8(12); Zweites unabhängiges Molekül: Cu2–O22 1.907(8), Cu2–O121 1.937(7), Cu2–N22 1.990(9), Cu2–N12 2.005(9); O22–Cu2–O121 85.8(3), O22–Cu2–N12 97.0(3), O121–Cu2–N22 168.9(3), O22–Cu2–N22 171.2(3), O121–Cu2–N12 93.9(4), N22–Cu2–N12 81.8(4); Torsionswinkel (°) O121–C12–C22–O22 13.4(12). Faltungsparameter^[108]: Cu1–O21–C21–C11–O111 $Q_2 = 0.233(9)$ Å, $\varphi_2 = 229(6)$, ($^{C21}T_{Cu1}$).

ERGEBNISSE

bildet sich ein Chelatfünfring aus. Das Kupfer(II)-Zentrum weist eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie auf. Die apikalen Positionen der quadratischen Pyramiden werden, im Falle des Cu1- und Cu3-Zentrums, durch das einfachgebundene Sauerstoffatom O121 bzw. O141 der Carboxylatfunktion der benachbarten Komplexverbindungen besetzt (Abstände zu den Kupfer(II)-Zentren: 270 bzw. 264 pm). Im Falle von Cu2 und Cu4 wird die Spitze der Pyramide durch das Sauerstoffatom O21 bzw. O23 besetzt. Dadurch entstehen Koordinationsdimere. Die Kupferatome liegen nicht exakt in der Ebene, die durch die Carboxylat-Sauerstoffatome, die Sauerstoffatome der α -Hydroxyfunktionen und die Stickstoffatome der Hilfsliganden aufgespannt werden, sondern sind leicht in Richtung der apikalen Sauerstoffatome ausgelenkt.

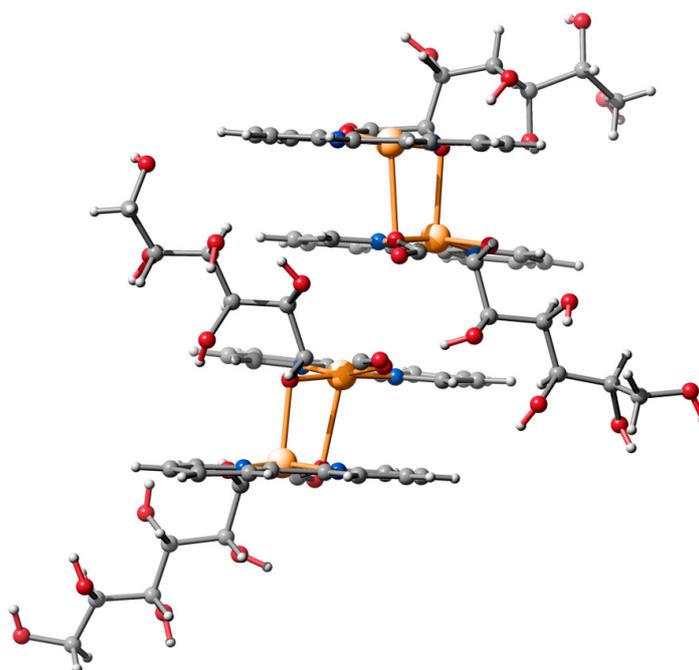


Abbildung 59: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationskugel von Cu^{II} in **26** mit Blickrichtung in etwa entlang $[\bar{1} 0 0]$. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Im Rahmen der Strukturverfeinerung gelang es nicht die Wasserstoffatome an den Kristallwassermolekülen zu lokalisieren. Die Abstände und Winkel der detektierten Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 25 dargestellt. Eine Graphensatzanalyse der Wasserstoffbrückenbindungen in **27** zeigt, dass neben diskreten Mustern auch intramolekulare Ringe, Kettenmotive und Ringmuster ausgebildet werden, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $S(6)$ (unärer Graphensatz: C31–C41–O41–H841...O21–C21), $S(6)$ (unärer Graphensatz: C43–C33–O33–H833...O53–C53), $C(17)$ (unärer Graphensatz: C73–O73–H873...O64–C64–C54–C44–C34–C24–O24–Cu4–O23–C23–C33–C43–C53–C63), $R_2^2(10)$ (binärer Graphensatz: C43–O43–H843...O72–H872...O24–Cu4–O23–C23–C33), $R_2^2(13)$ (binärer Graphensatz: C43–C53–C63–O63–H863...O42–

ERGEBNISSE

C42–C52–C62–C72–O72...H843–O43) und $R_2^2(17)$ (binärer Graphensatz: C43–C53–C63–O63–H863...O42–C42–C52–C62–C72–O72–H872...O24–Cu4–O23–C23–C33) gelingt.

Tabelle 25: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **26**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| O31 | H831 | O142 ⁱ | 0.84 | 2.05 | 2.819(11) | 152 |
| O32 | H832 | O132 | 0.84 | 1.84 | 2.676(10) | 174 |
| O33 | H833 | O53 | 0.84 | 1.89 | 2.625(10) | 146 |
| O34 | H834 | O112 ⁱⁱ | 0.84 | 1.87 | 2.703(10) | 173 |
| O41 | H841 | O21 | 0.84 | 1.95 | 2.681(9) | 144 |
| O42 | H842 | O91 ⁱⁱⁱ | 0.84 | 2.11 | 2.943(13) | 169 |
| O43 | H843 | O72 ^{iv} | 0.84 | 1.98 | 2.774(9) | 157 |
| O44 | H844 | O62 ^{iv} | 0.84 | 2.11 | 2.792(10) | 138 |
| O51 | H851 | O74 ^v | 0.84 | 2.01 | 2.836(10) | 167 |
| O52 | H852 | O95 ^{vi} | 0.84 | 2.37 | 2.935(11) | 125 |
| O53 | H853 | O43 | 0.84 | 2.48 | 2.887(9) | 110 |
| O54 | H854 | O93 ⁱⁱ | 0.84 | 2.32 | 2.887(11) | 125 |
| O61 | H861 | O94 ^{vii} | 0.84 | 2.01 | 2.806(12) | 157 |
| O62 | H862 | O44 ^{vii} | 0.84 | 2.30 | 2.792(10) | 117 |
| O63 | H863 | O42 ^{viii} | 0.84 | 2.24 | 2.890(10) | 134 |
| O64 | H864 | O95 ⁱⁱ | 0.84 | 1.87 | 2.674(10) | 160 |
| O71 | H871 | O73 ^{ix} | 0.84 | 1.99 | 2.826(10) | 173 |
| O72 | H872 | O24 ^{vii} | 0.84 | 1.82 | 2.640(9) | 166 |
| O73 | H873 | O64 ⁱ | 0.84 | 1.87 | 2.686(9) | 164 |
| O74 | H874 | O41 ^x | 0.84 | 2.40 | 3.046(10) | 134 |

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

2.3.19 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Bipyridin und Mannarsäurediamid

Setzt man das nach Vorschrift 5.4.10 synthetisierte Mannarsäurediamid mit zwei Äquivalenten Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und 2,2'-Bipyridin, sowie vier Äquivalenten Natriumhydroxid in wässriger Lösung um, so erhält man eine klare dunkelblaue Lösung. Durch Übersichten der Reaktionslösung mit Aceton kann bei 4 °C $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{D-Man}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.33 \text{H}_2\text{O}$ (**27**) innerhalb von 48 Stunden in Form blauer Plättchen isoliert werden. **27** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

ERGEBNISSE

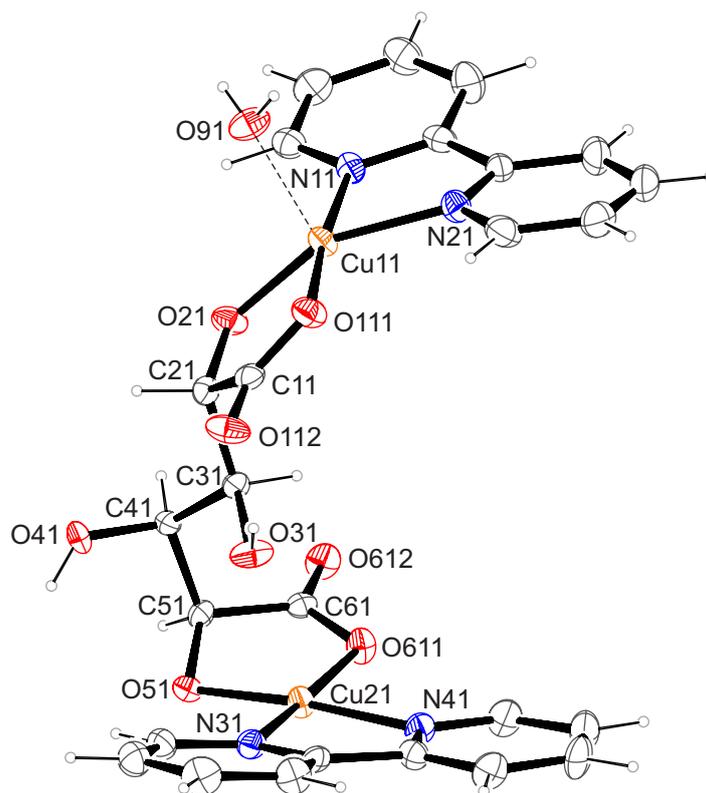


Abbildung 60: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{D-Man1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_4\text{-1}\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.33 \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **27**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu11–O21 1.919(3), Cu11–O111 1.946(4), Cu11–N21 2.008(4), Cu11–N11 2.027(4), Cu11–O91 2.218(4), Cu21–O51 1.926(3), Cu21–O611 1.942(3), Cu21–N41 1.978(4), Cu21–N31 1.995(4); O21–Cu11–O111 86.60(14), O21–Cu11–N21 174.25(16), O111–Cu11–N21 97.79(16), O21–Cu11–N11 93.63(17), O111–Cu11–N11 152.84(16), N21–Cu11–N11 80.77(18), O21–Cu11–O91 107.13(15), O111–Cu11–O91 89.94(15), N21–Cu11–O91 92.29(16), N11–Cu11–O91 100.04(16), O51–Cu21–O611 85.68(14), O51–Cu21–N41 173.27(16), O611–Cu21–N41 93.05(15), O51–Cu21–N31 101.02(15), O611–Cu21–N31 170.03(15), N41–Cu21–N31 81.14(17); Torsionswinkel (°) O111–C11–C21–O21 –8.2(6), O51–C51–C61–O611 –19.0(6); Zweites halbes Molekül: Cu12–O22 1.900(3), Cu12–O121 1.964(4), Cu12–N22 1.986(4), Cu12–N12 2.011(4), Cu12–O51 2.196(3); O22–Cu12–O121 85.95(15), O22–Cu12–N22 94.90(17), O121–Cu12–N22 163.90(17), O22–Cu12–N12 168.52(16), O121–Cu12–N12 94.70(16), N22–Cu12–N12 81.33(18), O22–Cu12–O51 95.85(13), O121–Cu12–O51 92.85(14), N22–Cu12–O51 103.04(15), N12–Cu12–O51 95.57(14); Torsionswinkel (°) O121–C12–C22–O22 –2.5(6). Faltungsparameter^[108]: Cu11–O21–C21–C11–O111 $Q_2 = 0.162(3)$ Å, $\varphi_2 = 8(18)$, ($^{\text{Cu}}E$); Cu21–O51–C51–C61–O611 $Q_2 = 0.320(3)$ Å, $\varphi_2 = 28.2(8)$, (E_{O51}).

D-Mannarsäure als Vertreter der Aldarsäuren bietet zwei Säuregruppen zur Koordination an ein Zentralmetall und vier Alkoxidogruppen. So werden die $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})$ -Einheiten von **27** jeweils durch die Carboxylatgruppe und die α -Hydroxyfunktion koordiniert. Dadurch werden je Produktmolekül zwei Chelatfünfringe gebildet. Die Molekülstruktur von **27** zeigt, dass die Kupfer(II)-Zentren jeweils eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie besitzen, wobei die Basisflächen durch die Sauerstoff-atome der Carboxylat- und α -Hydroxyfunktionen, sowie die Stickstoffatome der aromatischen bidentaten Hilfsliganden definiert werden. Im Falle von Cu11 ist die apikale Position der

ERGEBNISSE

Pyramide durch das Sauerstoffatom O91 eines Aqualiganden besetzt, bei Cu21 wird diese Position vom Sauerstoffatom O31 der Alkoxidogruppe der eigenen Zuckersäurekette eingenommen. Dieses hat einen Abstand von 241 pm zum Metallzentrum. Dadurch, dass Cu12 seine Koordinationsgeometrie durch O51 in apikaler Position vervollständigt, bilden sich Koordinationstrimere, bestehend aus drei Komplexmolekülen, die jeweils durch Aqualiganden begrenzt werden, aus.

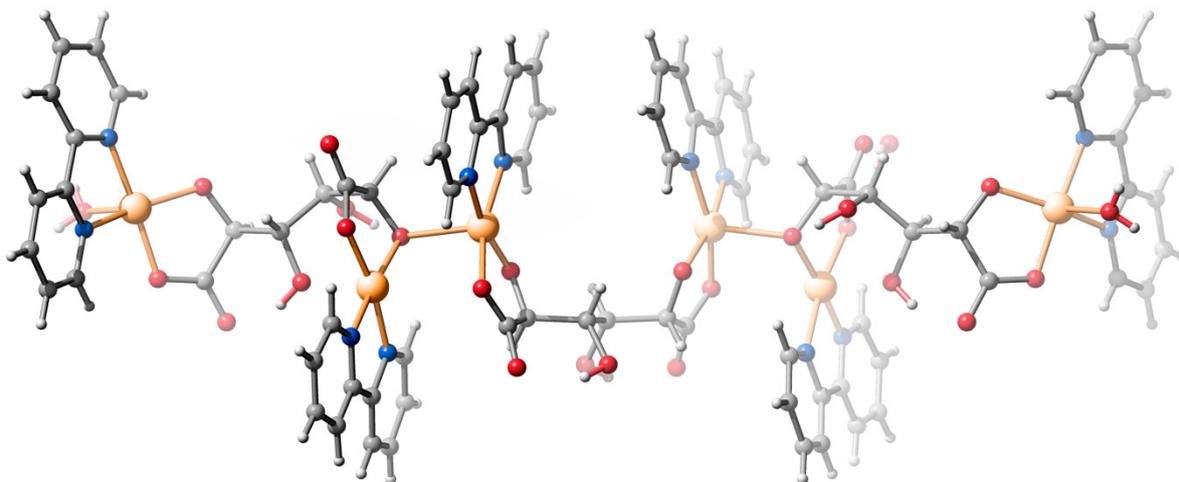


Abbildung 61: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **27** mit Blickrichtung in etwa entlang [0 0 $\bar{1}$]. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Die Kupferatome liegen nicht exakt in der Basisfläche der Pyramide, sondern sind leicht in Richtung der Sauerstoffatome in apikaler Position ausgelenkt. Im Kristall existieren inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Die einzelnen Stränge sind durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den Aqualiganden miteinander verknüpft, wodurch eine Art Helixstruktur ausgebildet wird. Alle Wasserstoffatome an Kristallwassermolekülen konnten im Rahmen der Strukturverfeinerung lokalisiert werden, so dass das Wasserstoffbrückenbindungssystem vollständig beschrieben wird. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 26 aufgelistet. Eine Graphensatzanalyse der Wasserstoffbrückenbindungen in **27** zeigt, dass neben diskreten Mustern auch intramolekulare Ringe und Kettenmotive ausgebildet werden, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $S(6)$ (unärer Graphensatz: C31–O31–H831···O112–C11–C21), $C(6)$ (unärer Graphensatz: O91–Cu3–O111–C11–O112···H912), $C_2^2(6)$ (binärer Graphensatz: H911···O90–H902···O21–Cu3–O91) und $C_2^2(8)$ (binärer Graphensatz: O92–H922···O41–C41–C51–C61–O612···H921) gelingt.

Tabelle 26: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **27**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle DHA$ |
|-----|------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| O31 | H831 | O112 | 0.84 | 1.85 | 2.615(5) | 150 |
| O32 | H832 | O122 | 0.84 | 1.99 | 2.737(5) | 148 |
| O41 | H841 | O93 ⁱ | 0.85 | 2.33 | 3.178(6) | 179 |
| O90 | H901 | O92 | 0.85 | 1.86 | 2.707(6) | 179 |
| O90 | H902 | O21 ⁱⁱ | 0.89 | 1.80 | 2.680(5) | 171 |
| O91 | H911 | O90 ⁱⁱⁱ | 0.76(3) | 2.07(4) | 2.725(6) | 145(6) |
| O91 | H912 | O112 ^{iv} | 0.75(3) | 2.04(3) | 2.759(5) | 161(6) |
| O92 | H921 | O612 | 0.74(3) | 2.08(3) | 2.792(6) | 163(5) |
| O92 | H922 | O41 ⁱⁱ | 0.75(3) | 2.11(3) | 2.827(6) | 163(6) |
| O93 | H931 | O94 ^v | 0.73 | 2.23 | 2.962(8) | 179 |
| O93 | H932 | O22 ⁱⁱ | 0.68 | 2.05 | 2.725(6) | 179 |
| O94 | H941 | O32 ^{vi} | 0.77 | 2.30 | 3.073(7) | 179 |
| O94 | H942 | O122 ^{vii} | 0.72 | 2.16 | 2.883(6) | 179 |

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

^{vi} $-x + 2, y - 1, -z + 1$; ^{vii} $x, y - 1, z$.

2.3.20 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Dipyridylamin und D-Xylonsäure- γ -lacton

Mit dem aromatischen Hilfsliganden 2,2'-Dipyridylamin und Kupfer(II) existiert eine der wenigen literaturbekannten Kristallstrukturen mit einer Aldonsäure. So gelang es durch die Reaktion äquimolarer Mengen 2,2'-Dipyridylamin und Kupfer(II)gluconat in einem Wasser/Methanol-Gemisch und anschließendes Eindampfen des Lösemittels blaue Nadeln von $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{D-Glc1A1,2H}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zu isolieren.^[126]

Wird Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in wässriger Lösung mit 2,2'-Dipyridylamin und D-Xylonsäure- γ -lacton in äquivalenten Mengen umgesetzt und anschließend zwei Äquivalente Natriumhydroxid zugegeben, so erhält man eine klare grüne Lösung. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit Aceton gelingt es innerhalb von 48 Stunden bei 4 °C $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{D-Xyl1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**28**) in Form blauer Stäbchen zu isolieren. **28** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **28** zeigt, dass das Kupferatom eine verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie besitzt, in der die Basisfläche durch die zwei Sauerstoffatome O11 und O2 der Zuckersäure und zwei Stickstoffatome N1 und N3 des bidentaten bpa-Liganden definiert ist. Das Sauerstoffatom O3 besetzt die apikale Position der Pyramide. Ein Chelatfünfring bildet sich zwischen Kupfer(II) und dem D-Xylonsäure-Liganden aus und ein Chelatsechsring zwischen Kupfer(II) und dem bpa-Liganden. Die beiden Pyridylringe des

ERGEBNISSE

bpa-Liganden sind annähernd koplanar, mit einem interplanaren Winkel von 6.5°. Der dihedrale Winkel zwischen den Ebenen die von N1/Cu/N3 und O11/Cu/O2 aufgespannt werden, beträgt 28.5°.

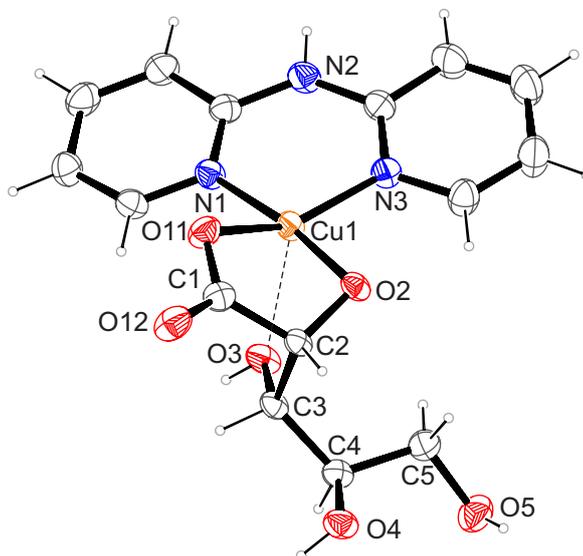


Abbildung 62: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{D-Xyl1A1,2H}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ in Kristallen von **28**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O2 1.9179(14), Cu1–N1 1.9651(17), Cu1–N3 1.9927(16), Cu1–O11 2.0375(13), Cu1–O3 2.2649(15); O2–Cu1–N1 171.82(7), O2–Cu1–N3 95.23(7), N1–Cu1–N3 92.69(7), O2–Cu1–O11 82.38(6), N1–Cu1–O11 91.59(7), N3–Cu1–O11 151.86(7), O2–Cu1–O3 75.69(6), N1–Cu1–O3 98.73(6), N3–Cu1–O3 118.03(6), O11–Cu1–O3 88.70(6); Torsionswinkel (°) O11–C1–C2–O2 28.2(3). Faltungspartner^[107-108]: Cu1–O2–C2–C1–O11, $Q_2 = 0.518(2)$ Å, $\varphi_2 = 205.9(2)$, (^{O2}E); Cu1–O2–C2–C3–O3, $Q_2 = 0.644(2)$ Å, $\varphi_2 = 31.3(2)$, (^EO₂); Cu1–N1–C10–N2–C11–N3, $Q = 0.245(2)$ θ = 63.6(4)°, $\varphi = 352.2(5)$ ° (^{N1}E).

Das Kupferatom liegt nicht exakt in der Basisfläche der quadratischen Pyramide, sondern ist leicht in Richtung des Sauerstoffatoms O3 in apikaler Position ausgelenkt. Die Kristallstruktur wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sowie durch π - π -Wechselwirkungen stabilisiert. Die Entfernung zwischen den Ringebenen der bpa-Liganden beträgt 352 pm. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 27 aufgelistet. Eine Graphensatzanalyse der Wasserstoffbrückenbindungen in **28** zeigt, dass neben diskreten Mustern auch einige Kettenmotive ausgebildet werden, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $C(8)$ (unärer Graphensatz: H72···O12–C1–O11–Cu1–N1–C10–N2), $C_2^2(11)$ (binärer Graphensatz: H84···O4–C4–C3–O3–H83···O2–C2–C3–C4–O4), $C_2^2(16)$ (binärer Graphensatz: H72···O12–C1–C2–C3–C4–O4–H84···O4–C4–C3–O3–Cu1–N3–C11–N72) und $C_2^2(10)$ (binärer Graphensatz: H901···O12–C1–C2–C3–C4–C5–O5–H85···O90) gelingt.

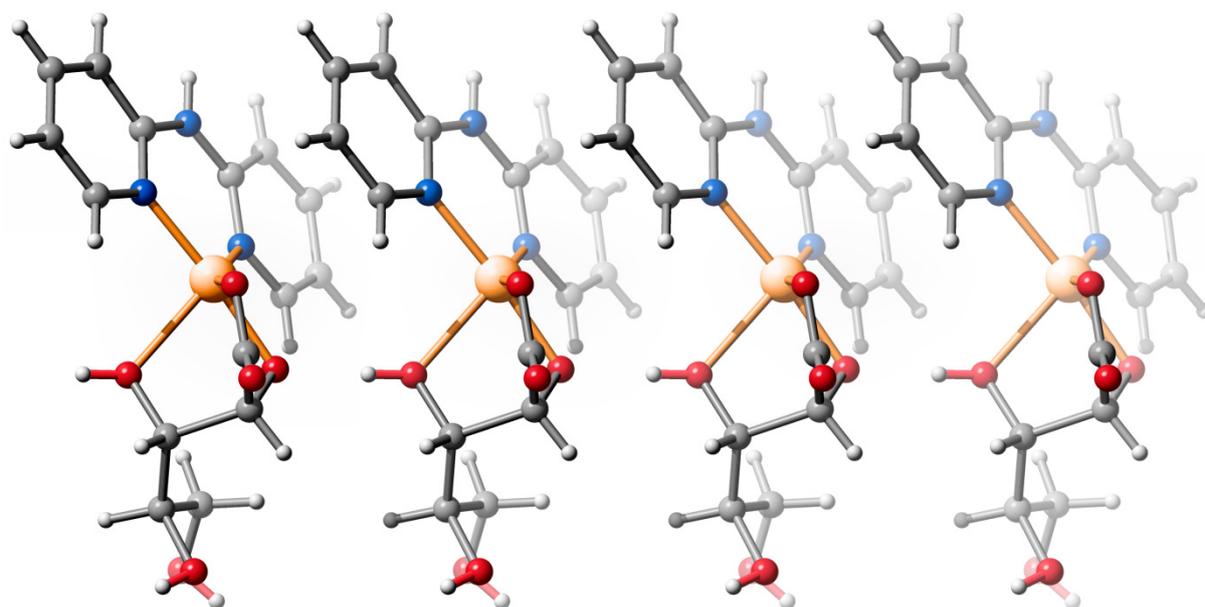


Abbildung 63: SCHAKAL-Darstellung zur Veranschaulichung der Koordinationssphäre von Cu^{II} in **28** mit Blickrichtung in etwa entlang $[0 \bar{1} 0]$. Kupfer (orange), Kohlenstoff (grau), Stickstoff (blau) und Sauerstoff (rot).

Tabelle 27: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **28**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle \text{DHA}$ |
|-----|------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| O3 | H83 | O2 ⁱ | 0.82 | 1.67 | 2.490(2) | 174 |
| O4 | H84 | O4 ⁱⁱ | 0.82 | 2.03 | 2.808(2) | 159 |
| O5 | H85 | O90 ⁱⁱⁱ | 0.82 | 2.01 | 2.786(2) | 157 |
| N2 | H72 | O12 ^{iv} | 0.86 | 1.91 | 2.765(2) | 170 |
| O90 | H901 | O12 ^v | 0.85(2) | 1.96(2) | 2.779(2) | 163(3) |
| O90 | H902 | O5 ^{vi} | 0.84(2) | 2.06(2) | 2.898(3) | 177(3) |

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

^{vi} $-x + 3/2, -y + 1, z + 1/2$.

2.3.21 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Dipyridylamin und D-Galactonsäure-γ-lacton

Bei der Reaktion von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat mit äquivalenten Mengen D-Galactonsäure-γ-lacton und 2,2'-Dipyridylamin in wässriger Lösung unter Zugabe von Natriumhydroxid erhält man eine grüne Lösung. Durch Übersichten der Reaktionslösung mit Aceton und Lagerung bei 4 °C gelingt es, ein blaues Pulver zu isolieren. Durch Umkristallisation des Feststoffs aus einem Wasser/Methanol-Gemisch kann $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{D-Gal1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**29**) innerhalb weniger Stunden in Form blauer Stäbchen erhalten werden. **29** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit zwei

ERGEBNISSE

Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül und vier Kristallwassermoleküle.

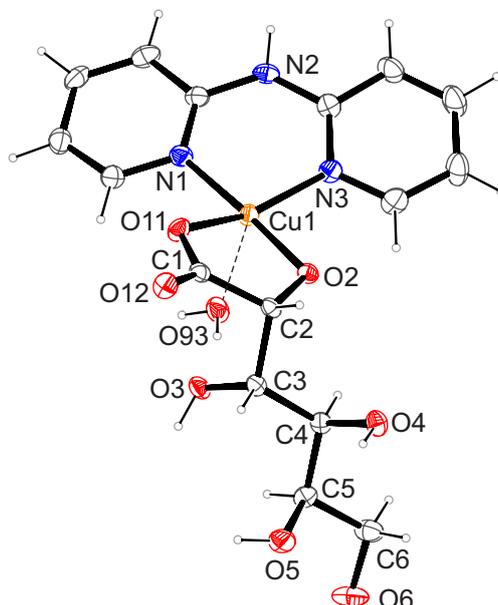


Abbildung 64: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{D-Gal1A1,2H-2-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **29**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Kristallwassermoleküle werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O2 1.9072(18), Cu1–N1 1.986(2), Cu1–N3 2.005(2), Cu1–O11 1.9707(15), Cu1–O93 2.381(2); O2–Cu1–N1 176.15(9), O2–Cu1–N3 92.54(8), N1–Cu1–N3 91.24(9), O2–Cu1–O11 84.75(8), N1–Cu1–O11 91.47(8), N3–Cu1–O11 157.31(9), O2–Cu1–O93 91.60(8), N1–Cu1–O93 88.28(8), N3–Cu1–O93 103.24(8), O11–Cu1–O93 99.36(8); Torsionswinkel (°) O11–C1–C2–O2 14.3(3). Faltungsparameter^[107-108]: Cu1–O2–C2–C1–O11, $Q_2 = 0.158(2)$ Å, $\varphi_2 = 225.4(8)$, (^{O2E}); Cu1–N1–C11–N2–C12–N3, $Q = 0.312(2)$ $\theta = 68.1(4)^\circ$, $\varphi = 344.0(5)^\circ$ (^{N1S_{Cu}}).

In der Molekülstruktur von **29** besitzt das Kupferatom eine verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie, in der die Basisfläche der Pyramide durch die zwei Sauerstoffatome O11 und O2 der Zuckersäure und zwei Stickstoffatome N1 und N3 des bidentaten bpa-Liganden definiert ist. Das Sauerstoffatom O93 eines Aqualiganden besetzt die apikale Position. Ein Chelatfünfring bildet sich zwischen Kupfer(II) und dem D-Galactonsäure-Liganden aus und ein Chelatsechsring zwischen Kupfer(II) und dem bpa-Liganden. Die beiden Pyridylringe des bpa-Liganden sind annähernd koplanar, mit einem interplanaren Winkel von 14.9° . Der dihedrale Winkel zwischen den Ebenen, die von N1/Cu/N3 und O11/Cu/O2 aufgespannt werden beträgt 22.6° . Das Kupferatom liegt nicht exakt in der Basisfläche der quadratischen Pyramide, sondern ist um 19.4 pm in Richtung des Sauerstoffatoms O93 in apikaler Position ausgelenkt, das einen Abstand von 238 pm zum Kupferzentrum einnimmt. Die Kristallstruktur wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sowie durch π - π -Wechselwirkungen stabilisiert. Die Entfernung zwischen den Ringebenen der bpa-Liganden beträgt 386 pm. Alle H-Atome der Kristallwassermoleküle konnten im Rahmen der

ERGEBNISSE

Strukturverfeinerung lokalisiert werden, sodass das Wasserstoffbrückenbindungssystem vollständig beschrieben wird. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 28 aufgelistet. Eine Graphensatzanalyse der Wasserstoffbrückenbindungen in **28** zeigt, dass neben diskreten Mustern auch intramolekulare Ringe, Kettenmotive und Ringmuster ausgebildet werden, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $S(7)$ (unärer Graphensatz: Cu1–O2–C2–C3–O3···H932–O93), $C(8)$ (unärer Graphensatz: H85···O12–C1–C2–C3–C4–C5–O5), $C(12)$ (unärer Graphensatz: H72···O6–C6–C5–C4–C3–C2–O2–Cu1–N1–C11–N2), $R_2^1(8)$ (binärer Graphensatz: H85···O12···H83–O3–C3–C4–C5–O5) und $R_2^2(13)$ (binärer Graphensatz: H83···O12–C1–C2–C3–C4–O4–H84···O12–C1–C2–C3–O3) gelingt.

Tabelle 28: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **29**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| O5 | H85 | O12 ⁱ | 0.84 | 2.09 | 2.866(3) | 153 |
| O3 | H83 | O12 ⁱ | 0.84 | 1.85 | 2.688(3) | 175 |
| O6 | H86 | O91 ⁱⁱ | 0.84 | 1.88 | 2.705(3) | 167 |
| O4 | H84 | O12 ⁱⁱⁱ | 0.84 | 2.01 | 2.781(3) | 151 |
| N2 | H72 | O6 ^{iv} | 0.88 | 1.99 | 2.796(3) | 152 |
| O90 | H901 | O91 | 0.81(2) | 1.96(2) | 2.772(3) | 173(3) |
| O90 | H902 | O4 | 0.81(2) | 1.97(2) | 2.763(3) | 166(4) |
| O91 | H911 | O92 ^v | 0.80(2) | 1.89(2) | 2.683(3) | 171(4) |
| O91 | H912 | O90 ^{vi} | 0.80(2) | 1.96(2) | 2.749(4) | 164(4) |
| O92 | H921 | O93 ^{vii} | 0.81(2) | 2.01(2) | 2.794(3) | 159(3) |
| O92 | H922 | O90 | 0.81(2) | 1.97(2) | 2.782(4) | 172(4) |
| O93 | H931 | O2 ⁱⁱ | 0.80(2) | 1.93(2) | 2.734(3) | 172(3) |
| O93 | H932 | O3 | 0.80(2) | 1.93(2) | 2.718(3) | 168(4) |

ⁱ $-x + 1, y - 1/2, -z + 1$; ⁱⁱ $x, y - 1, z$; ⁱⁱⁱ $-x + 1, y + 1/2, -z + 1$; ^{iv} $x - 1, y, z$; ^v $-x + 1, y - 1/2, -z$;

^{vi} $-x + 1, y + 1/2, -z$; ^{vii} $x, y + 1, z$.

2.3.22 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Dipyridylamin und L-Gulonsäure- γ -lacton

Wird Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in wässriger Lösung mit 2,2'-Dipyridylamin und L-Gulonsäure- γ -lacton in äquivalenten Mengen umgesetzt und anschließend zwei Äquivalente Natriumhydroxid zugegeben, so erhält man eine klare grüne Lösung. Durch Übersichten der Reaktionslösung mit Aceton kann bei 4 °C ein blaues Pulver isoliert werden. Durch Umkristallisation des Feststoffs aus einem Wasser/Methanol-Gemisch gelingt es $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{L-Gul1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**30**) innerhalb von 48 Stunden in Form blauer Blöcke zu isolieren. **30** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Produktmolekül und vier Kristallwassermoleküle.

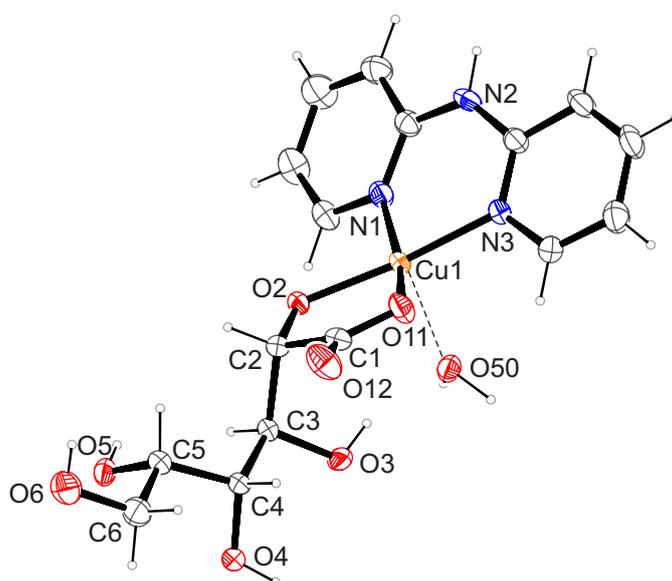


Abbildung 65: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{L-Gul1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **30**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O2 1.9152(13), Cu1–N1 1.997(2), Cu1–N3 1.9898(19), Cu1–O11 1.9690(19), Cu1–O50 2.2829(17); O2–Cu1–N1 92.25(9), O2–Cu1–N3 171.12(9), N1–Cu1–N3 90.27(8), O2–Cu1–O11 84.45(9), N1–Cu1–O11 164.04(8), N3–Cu1–O11 90.81(8), O2–Cu1–O50 91.46(6), N1–Cu1–O50 102.46(8), N3–Cu1–O50 96.31(7), O11–Cu1–O50 93.25(7); Torsionswinkel (°) O11–C1–C2–O2 –11.8(3). Faltungsparameter^[107-108]: Cu1–O2–C2–C1–O11, $Q_2 = 0.091(2)$ Å, $\varphi_2 = 86.9(10)$, (${}^{\text{C}2}T_{\text{C}1}$); Cu1–N1–C11–N2–C12–N3, $Q = 0.380(2)$ $\theta = 64.0(3)^\circ$, $\varphi = 7.1(4)^\circ$ (${}^{\text{N}1}E$).

Die Molekülstruktur von **30** zeigt, dass das Kupferatom eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie besitzt, in der die Basisfläche durch die zwei Sauerstoffatome O11 und O2 der Zuckersäure und zwei Stickstoffatome N1 und N3 des bidentaten bpa-Liganden, definiert ist. Das Sauerstoffatom des Aqualiganden O50 besetzt die apikale Position der Pyramide. Ein Chelatfünfring bildet sich zwischen Kupfer(II) und dem L-Gulonsäure-Liganden aus und ein Chelatsechsring zwischen Kupfer(II) und dem bpa-Liganden. Die beiden Pyridylringe des bpa-Liganden sind

annähernd koplanar, mit einem interplanarem Winkel von 13.7°. Der dihedrale Winkel zwischen den Ebenen, die von N1/Cu/N3 und O11/Cu/O2 aufgespannt werden beträgt 17.5°. Das Kupferatom liegt nicht exakt in der Basisfläche der quadratischen Pyramide, sondern ist um 20.5 pm in Richtung des Sauerstoff-atoms O50 in apikaler Position ausgelenkt, das einen Abstand von 228 pm zum Metallzentrum besitzt. Die Kristallstruktur wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sowie durch π - π -Wechselwirkungen stabilisiert. Die Entfernung zwischen den Ringebenen der bpa-Liganden beträgt 370 pm. Alle H-Atome der Kristallwassermoleküle konnten im Rahmen der Strukturverfeinerung lokalisiert werden, sodass das Wasserstoffbrückenbindungssystem vollständig beschrieben wird. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 29 aufgelistet. Eine Graphensatzanalyse der Wasserstoffbrückenbindungen in **30** zeigt, dass neben diskreten Mustern auch einige intramolekulare Ringe, Kettenmotive und Ringmuster ausgebildet werden, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $S(5)$ (unärer Graphensatz: C3–O3–H83···O2–C2), $S(7)$ (unärer Graphensatz: O3–H83···O50–Cu–O2–C2–C3), $C_2^2(11)$ (binärer Graphensatz: O5–H85···O3–C3–C4–C5–O5···H84–O4–C4–C5), $C_2^2(15)$ (binärer Graphensatz: O6···H501–O50–Cu–O2–C2–C3–C4–C5–O5···H84–O4–C4–C5–C6), $R_2^2(15)$ (binärer Graphensatz: C2–C3–C4–O4–H84···O5–C5–C4–C3–C2–O2···H502–O50–Cu–O2) und $R_2^2(14)$ (binärer Graphensatz: O2–Cu–O50–H502···O2–C2–C3–C4–C5–O5–H85···O3–C3–C2) gelingt.

Tabelle 29: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **30**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| O3 | H83 | O50 | 0.84 | 1.93 | 2.743(2) | 161 |
| O3 | H83 | O2 | 0.84 | 2.43 | 2.855(2) | 111 |
| O4 | H84 | O5 ⁱ | 0.84 | 1.96 | 2.728(2) | 152 |
| O5 | H85 | O3 ⁱⁱ | 0.84 | 2.14 | 2.645(2) | 118 |
| O6 | H86 | O52 | 0.84 | 1.95 | 2.770(4) | 164 |
| N2 | H72 | O51 ⁱⁱⁱ | 0.88 | 2.02 | 2.898(3) | 174 |
| O50 | H501 | O6 ^{iv} | 0.70 | 2.08 | 2.779(3) | 179 |
| O50 | H502 | O2 ⁱ | 0.95 | 1.71 | 2.609(2) | 158 |
| O51 | H511 | O52 | 0.81 | 2.33 | 3.144(5) | 179 |
| O51 | H511 | O53 | 0.81 | 2.58 | 3.012(6) | 115 |
| O51 | H512 | O4 ^v | 0.70 | 2.11 | 2.810(4) | 179 |
| O52 | H521 | O53 | 0.68 | 1.97 | 2.649(7) | 178 |
| O52 | H522 | O51 ⁱⁱ | 0.76 | 2.28 | 3.036(4) | 178 |
| O53 | H531 | O12 | 0.72 | 2.15 | 2.874(4) | 179 |
| O53 | H532 | O11 ⁱⁱ | 0.78 | 2.34 | 3.111(5) | 179 |
| O53 | H532 | O12 ⁱⁱ | 0.78 | 2.48 | 2.990(4) | 124 |

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

2.3.23 Umsetzung von Cu^{II} mit Natrium-D-maltobionat und Natriumhydroxid

Reagiert Natrium-D-maltobionat in wässriger Lösung mit äquivalenten Mengen Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat, so entsteht nach Zugabe von zwei Äquivalenten Natriumhydroxid eine klare blaue Lösung. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit Aceton und Lagerung bei 4 °C kann innerhalb einer Woche $\text{Na}_3[\text{Cu}_3(\text{D-Mal1A1,2,3H}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**31**) in Form blauer Blöcke isoliert werden. **31** kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

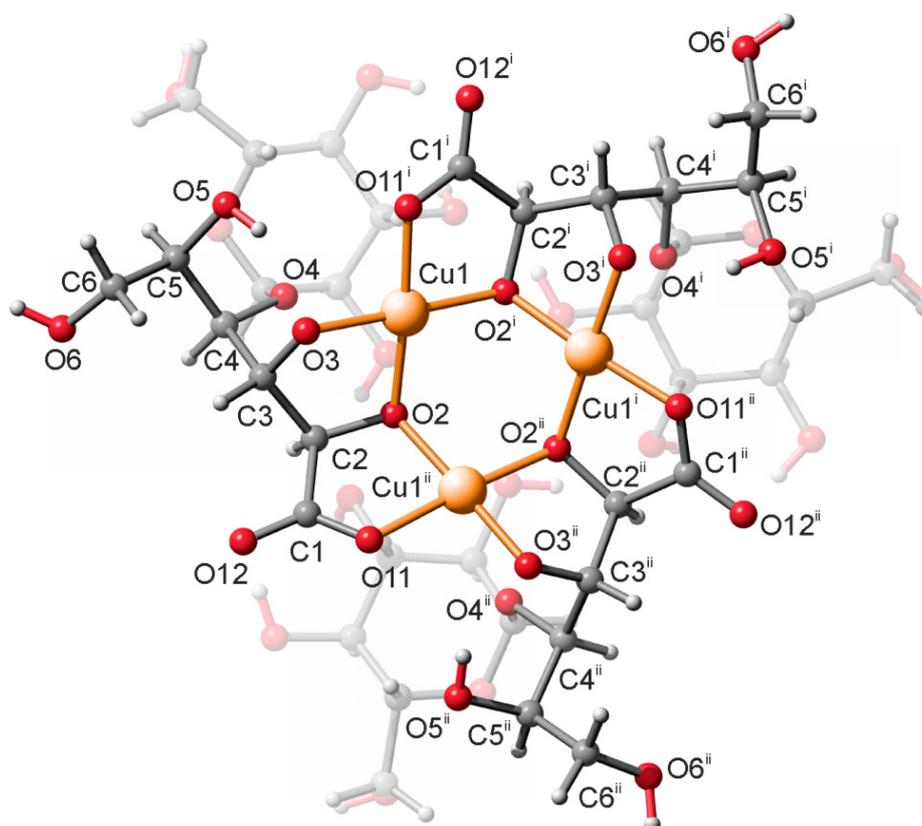


Abbildung 66: SCHAKAL-Darstellung des Komplexanions $[\text{Cu}_3(\text{D-Mal1A1,2,3H}_3)]^{3-}$ in Kristallen von **31**. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O3 1.895(7) Cu1–O1ⁱ 1.935(7) Cu1–O2ⁱ 1.946(7) Cu1–O2 1.964(7); O3–Cu1–O1ⁱ 93.2(3), O3–Cu1–O2ⁱ 178.5(3), O1ⁱ–Cu1–O2ⁱ 86.0(3), O3–Cu1–O2 86.4(3), O1ⁱ–Cu1–O2 173.5(4), O2ⁱ–Cu1–O2 94.3(4); Torsionswinkel (°): O1–C1–C2–O2 –0.6(14), O2–C2–C3–O3 –21.4(16); Symmetriecode: ⁱ –x + y, –x, z; ⁱⁱ –y, x – y, z. Kupfer (orange) Sauerstoff (rot) und Kohlenstoff (grau). Faltungsparameter^[108]: Cu1–O11ⁱ–C1ⁱ–C2ⁱ–O2ⁱ $Q_2 = 0.135(7)$ Å, $\varphi_2 = 177.0(4)$, (E_{Cu}); Cu1ⁱ–O2ⁱ–C2ⁱ–C3ⁱ–O3ⁱ $Q_2 = 0.367(9)$ Å, $\varphi_2 = 147.5(16)$, (^{03i}E).

D-Maltobionsäure fungiert als verbrückender Ligand. Die Kupfer(II)-Atome sind quadratisch-planar von Sauerstoffatomen des Aldonsäureliganden koordiniert, wobei zwei annähernd planare Chelatfünfringe ausgebildet werden. Die deprotonierte α -Hydroxyfunktion koordiniert verbrückend

ERGEBNISSE

zwischen zwei Kupferatomen. Die so gebildeten Kupfer-Sauerstoff-Quadrate sind eckenverknüpft. Dadurch bildet sich ein Sechsring aus, in dem abwechselnd Kupfer(II)-Atome und μ -Alkoholat-Sauerstoffatome auftreten. Oberhalb der Ringebene befindet sich ein Aqualigand, dessen Sauerstoffatom O93 jeweils einen Abstand von 257 pm zu den Kupferatomen besitzt, wodurch für jedes Metallzentrum eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre ausgebildet wird. D-Maltobionsäure beinhaltet eine D-Gluconsäure-Teilstruktur mit einem an C4 gebundenen α -D-Galactopyranosid. Der offenkettige Teil der Zuckersäure liegt in der Ebene des Kupfer(II)-Sauerstoff-Rings. Der α -D-Galactopyranosid-Teil liegt unterhalb dieses Sechsrings und spannt eine zweite Ebene auf. Zwischen diesen beiden Ebenen bildet sich eine Tasche aus, die von einem Natriumion Na1 besetzt wird. Dieses wird von den drei Sauerstoffatomen des Cu-O-Sechsrings mit einem Abstand Na1–O2 von 2.362 pm koordiniert, sowie durch die drei Sauerstoffatome O8, O8ⁱ und O8ⁱⁱ der α -D-Galactopyranosid-Teile mit einem Abstand Na1–O8 von 2.29 pm. Abbildung 67 veranschaulicht die Koordinationsverhältnisse im Bereich des Kupfer-Sauerstoff-Sechsrings.

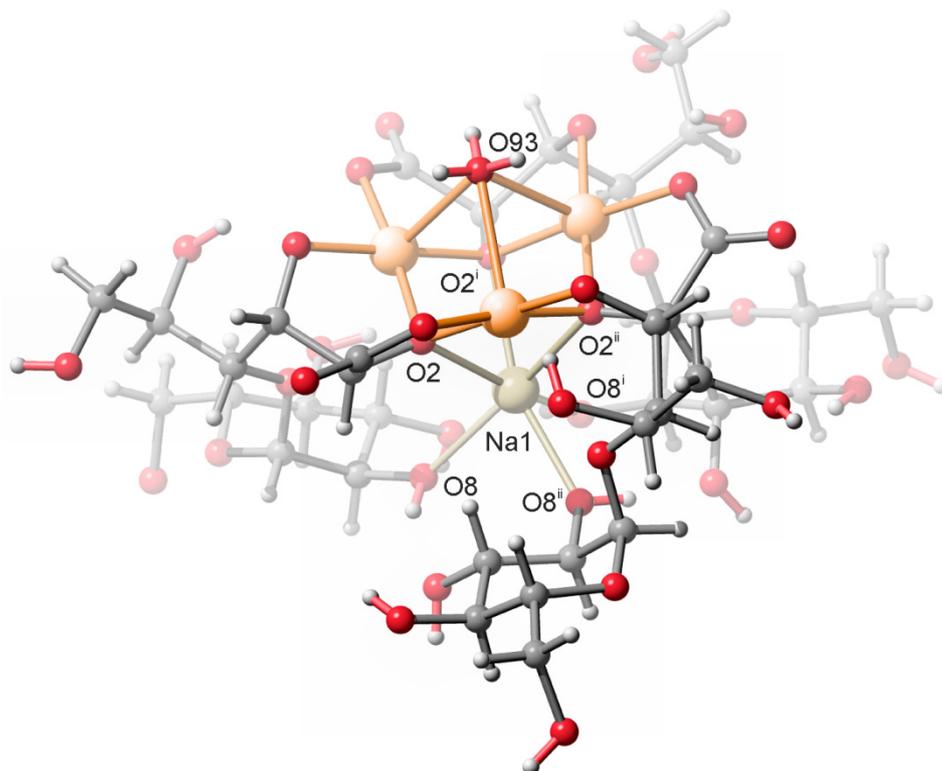


Abbildung 67: SCHAKAL-Darstellung der Koordinationsverhältnisse im Bereich des Kupfer-Sauerstoff-Sechsrings in **31** mit Blick in etwa entlang $[0 \bar{1} 0]$. Kupfer (orange) Sauerstoff (rot) Kohlenstoff (grau) und Natrium (graugelb). Die Lage des Sauerstoffatoms O93 ist zu 33.3% besetzt, die Lage der Wasserstoffatome H931, H931ⁱ und H931ⁱⁱ zu jeweils 66.6%.

ERGEBNISSE

Da **31** in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3$ kristallisiert, besitzen alle Kupfer(II)-Atome exakt die gleiche chemische Umgebung. Dadurch, dass der gebildete Kupfer-Sauerstoff-Sechsring drei Kupfer(II)-Atome enthält, besteht die Möglichkeit, dass es in diesem Komplex zur Ausbildung einer Spinfrustration kommt.

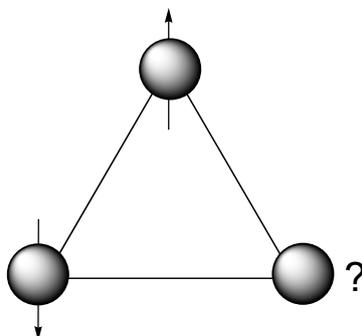


Abbildung 68: Spinfrustration auf antiferromagnetisch gekoppeltem 2D-Dreiecksgitter.

Magnetische Untersuchungen an einem SQUID-Magnetometer verdeutlichen jedoch, dass die Verbindung trotz gegebener Voraussetzungen die Eigenschaften eines gewöhnlichen Curie-Weiss-Paramagneten besitzt. Der Cu–O–Cu-Winkel beträgt 111.72° . Aus den Daten des erweiterten Curie-Weiss-Modells ergibt sich anhand der inversen Suszeptibilität ein magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = 1.57$ pro magnetischem Zentrum. Kupfer(II) besitzt ein ungepaartes Elektron. Nach der Spin-Only-Formel

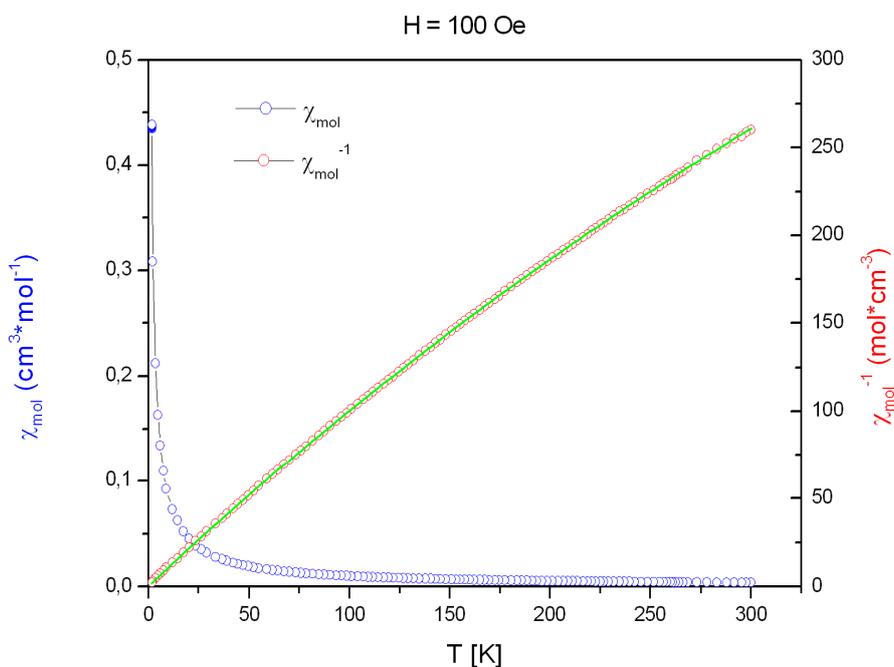


Abbildung 69: Magnetische Messung der Suszeptibilität an Kristallen von **31**.

ERGEBNISSE

ergibt sich ein theoretischer Wert für das magnetische Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$. Die Differenz zwischen beobachtetem und berechnetem magnetischem Moment erklärt sich durch Ligandeneffekte. Im Rahmen der Strukturverfeinerung konnten nicht alle Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle lokalisiert werden, sodass das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben werden kann. Die Parameter der detektierten Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 30 aufgelistet.

Tabelle 30: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **31**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{\text{DH}}/\text{Å}$ | $d_{\text{HA}}/\text{Å}$ | $d_{\text{DA}}/\text{Å}$ | $\angle \text{DHA}$ |
|-----|------|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| O5 | H85 | O3 | 0.84 | 1.97 | 2.681(9) | 142 |
| O5 | H85 | O1 ⁱ | 0.84 | 2.59 | 3.188(8) | 129 |
| O6 | H86 | O5 ⁱⁱ | 0.84 | 1.87 | 2.702(11) | 172 |
| O8 | H88 | O9 ⁱⁱⁱ | 0.84 | 1.89 | 2.676(9) | 155 |
| O9 | H89 | O3 ^{iv} | 0.84 | 1.87 | 2.601(12) | 144 |
| O10 | H810 | O92 ⁱ | 0.84 | 2.19 | 2.84(2) | 134 |
| O10 | H810 | O9 | 0.84 | 2.46 | 2.879(10) | 111 |
| O12 | H12 | O91 ^v | 0.84 | 2.16 | 2.96(2) | 160 |
| O93 | H931 | O8 ^{vi} | 0.81 | 2.32 | 2.918(13) | 131 |

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

2.3.24 Umsetzung von Cu^{II} mit 2,2'-Bipyridin und D-Galacturonsäure

Bei der Reaktion von Cu^{II} mit der reduzierenden Alduronsäure D-Galacturonsäure gilt es die für Kupfer(II) typischen Fehling-ähnlichen Nebenreaktionen zu vermeiden. Dies lässt sich durch Verkürzung der Reaktionszeit erreichen. So können blaue Blöcke von [Cu(bpy)(β-D-Gal/6A5,6H₂-κ²O^{5,6})(H₂O)] · 2 H₂O (**32**) innerhalb von 24 Stunden isoliert werden, indem in wässriger Lösung Kupfer(II)-nitrat Trihydrat, 2,2'-Bipyridin und D-Galacturonsäure mit zwei Äquivalenten Natriumhydroxid umgesetzt werden. Sobald eine klare blaue Lösung entstanden ist, wird zügig mit Aceton überschichtet und bei 4 °C gelagert. **32** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P* 2₁2₁2₁ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

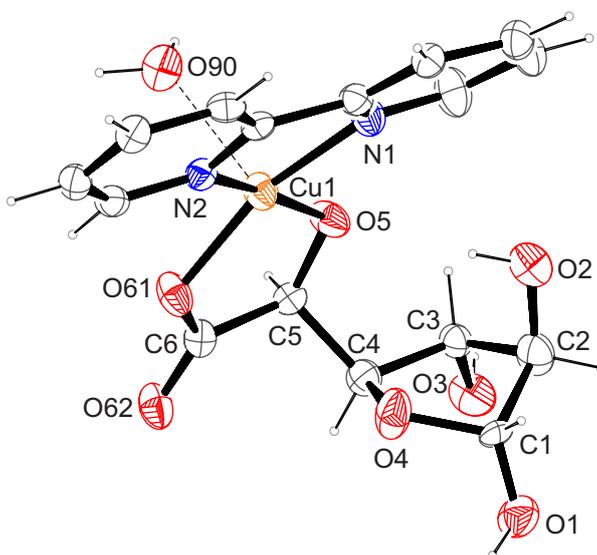


Abbildung 70: ORTEP-Darstellung von [Cu(bpy)(β-D-Gal/6A5,6H₂-κ²O^{5,6})(H₂O)] · 2 H₂O in Kristallen von **32**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Cu1–O5 1.915 (3), Cu1–O61 1.926 (3), Cu1–N1 1.999 (4), Cu1–N2 1.997 (4), Cu1–O90 2.349(4); O5–Cu1–O61 86.16 (14), N2–Cu1–N1 81.60 (15); O5–Cu1–N2 172.42(17), O6–Cu1–N2 94.16(14), O5–Cu1–N1 95.82(15), O61–Cu1–N1 162.30(18), O5–Cu1–O90 97.19(15), O61–Cu1–O90 95.18(16), N2–Cu1–O90 90.33(15), N1–Cu1–O90 101.99(17); Torsionswinkel (°) O61–C6–C5–O5 0.8 (6); Faltungsparameter^[108]: C1–C2–C3–C4–C5 $Q_2 = 0.340$ (6) Å, $\varphi_2 = 223.39$ (4)°, (^{C1E}).

Der Furanosering der D-Galacturonsäure ist teilweise fehlgeordnet. So liegt die Zuckersäure zu 72% in der abgebildeten Form vor in der der Fünfring eine Briefumschlagkonformation aufweist. Zu 28% liegt der Furanosering annähernd planar vor, da das Kohlenstoffatom C1 und das Sauerstoffatom O1 auf das Niveau der Ringebene angehoben werden. In diesem Neutralkomplex wird die Cu^{II}(bpy)-Einheit durch die Carboxylat- und die α-ständige Alkoxidogruppe koordiniert. Die Strukturanalyse von **32** zeigt, dass das Kupferatom eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie besitzt, in der die Basisfläche durch die zwei Sauerstoffatome O61 und O5 der Zuckersäure und zwei

ERGEBNISSE

Stickstoffatome N1 und N2 des bidentaten bpy-Liganden, definiert ist. Das Sauerstoffatom O90 eines Aqualiganden besetzt die apikale Position der Pyramide in einem Abstand von 235 pm zum Metallzentrum. Das Kupferatom liegt nicht exakt in der Basisfläche der quadratischen Pyramide sondern ist um 21.2 pm in Richtung des apikalen Sauerstoffatoms ausgelenkt. Belässt man die Kristalle in der Reaktionslösung, so kommt es innerhalb weniger Tage zur Zersetzung der Verbindung. Die getrockneten Kristalle sind jedoch trotz der reduzierenden Wirkung der Alduronsäure auch bei Raumtemperatur über mehrere Wochen stabil. Durch die Bildung der β -Furanose-Form kann sich eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O2–H \cdots O5 ausbilden, die maßgeblich zur Stabilisierung der Molekülstruktur beiträgt. Auch die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komplexmolekülen leisten einen Beitrag zur Stabilisierung. Es gelang im Rahmen der Strukturverfeinerung sämtliche Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle zu lokalisieren, sodass das Wasserstoffbrückenbindungssystem vollständig beschrieben wird. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 31 aufgelistet. Eine Graphensatzanalyse der Wasserstoffbrückenbindungen in **32** zeigt, dass neben diskreten Mustern auch einige Kettenmotive ausgebildet werden, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $C(7)$ (unärer Graphensatz: H901 \cdots O4–C4–C5–O5–Cu–O90), $C_2^2(9)$ (binärer Graphensatz: H83 \cdots O91–H912 \cdots O62–C6–C5–C4–C3–O3) und $C_2^2(10)$ (binärer Graphensatz: O5–Cu–O90–H902 \cdots O92–H922 \cdots O3–C3–C4–C5) gelingt.

Tabelle 31: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **32**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle DHA$ |
|-----|------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| O1A | H81A | O5 ⁱ | 0.84 | 1.88 | 2.663(7) | 154 |
| O2A | H82A | O5 | 0.84 | 2.09 | 2.854(9) | 151 |
| O1B | H81B | O2B ⁱⁱ | 0.84 | 2.44 | 3.247(19) | 162 |
| O2B | H82B | O1B ⁱⁱⁱ | 0.84 | 2.44 | 3.247(19) | 161 |
| O3 | H83 | O91 ^{iv} | 0.84 | 1.90 | 2.717(7) | 162 |
| O90 | H901 | O4 ^v | 0.87(3) | 1.98(3) | 2.837(5) | 169(5) |
| O90 | H902 | O92 ^v | 0.86(3) | 1.99(3) | 2.822(6) | 161(4) |
| O91 | H911 | O2B ^{vi} | 0.82(2) | 1.79(2) | 2.574(14) | 158(4) |
| O91 | H911 | O2A ^{vi} | 0.82(2) | 2.05(2) | 2.875(8) | 173(6) |
| O91 | H912 | O62 | 0.83(2) | 1.90(2) | 2.701(5) | 161(5) |
| O92 | H922 | O3 ^{vii} | 0.86(3) | 2.04(5) | 2.860(6) | 159(10) |
| O92 | H921 | O91 | 0.87(3) | 2.05(4) | 2.870(7) | 156(5) |

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

2.4 Untersuchung der Koordination von Pd-en an D-Galacturonsäure

Pd-en ist eine wässrige Lösung von Ethylendiamin-dihydroxido-palladium(II). Es ist in der Lage, definierte Komplexe mit Kohlenhydraten zu bilden.^[127] In allen bekannten Kohlenhydratverbindungen ist Palladium(II) quadratisch-planar koordiniert. Wegen des Diamagnetismus dieser Verbindungen ist es im Gegensatz zu Kupfer(II)-Komplexen möglich, sie mit NMR-spektroskopischen Methoden zu untersuchen und dadurch die unterschiedlichen Spezies in Lösung zu identifizieren. Die Koordinationsstellen lassen sich durch den CIS der an die koordinierenden Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome identifizieren. Diese erfahren durch die Koordination eine charakteristische Tieffeldverschiebung im ¹³C-NMR-Spektrum von ca. 10 ppm. Es gelang *Klüfers et al.* in den letzten Jahren zahlreiche Komplexe mit Zuckersäuren, Polyolen, Cyclodextrinen und reduzierenden Zuckern mittels Röntgenstrukturanalyse und NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu charakterisieren.^[127-137]

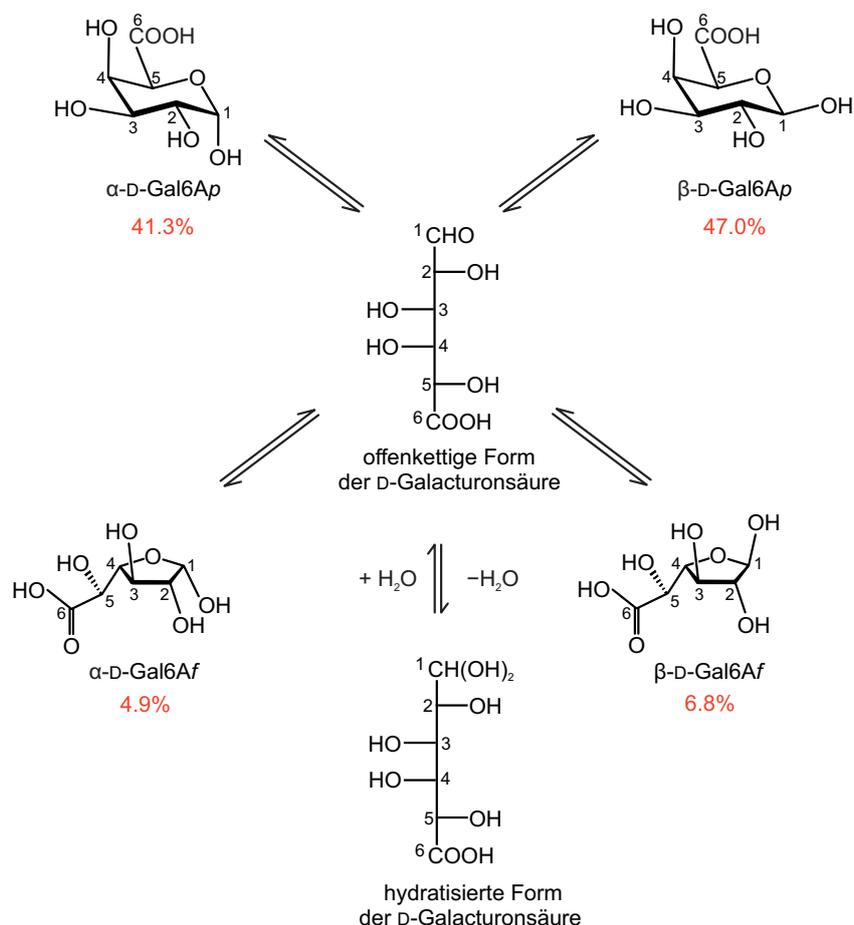


Abbildung 71: Isomerisierung von D-Galacturonsäure in wässriger Lösung. Die Prozentangaben der zyclischen Formen wurden bei 25 °C in D₂O bestimmt. Die acyclische- und die hydratisierte Form können im ¹³C-NMR-Spektrum nicht detektiert werden.^[138-139]

Unter den Kohlenhydratderivaten besitzt D-Galacturonsäure eine beachtliche Bedeutung, da ihre polymere Form das Rückgrat von Pektinen bildet, deren Funktion das Abfangen von Metallionen^[140-141] in den Zellwänden von Pflanzen ist.^[142]

Die anomeren Gleichgewichte zweier pyranoider (α -*p* und β -*p*) und zweier furanoider (α -*f* und β -*f*) Isomere die über eine offenkettige Zwischenstufe durch C-O-Bindungsspaltung ineinander übergehen, sind bekannt (Abbildung 71).^[138-139] Bei den meisten Hexosen sind Furanosen im Gleichgewicht aufgrund der geringeren thermodynamischen Stabilität nur zu kleinen Prozentsätzen detektierbar. So auch im Fall der D-Galacturonsäure. Nachdem mit Kupfer(II) die erste Komplexverbindung mit einer Alduronsäure kristallin isoliert werden konnte, jedoch aufgrund des Paramagnetismus des Zentralmetalls keine Aussagen über weitere Lösungsspezies getroffen werden können, wird im folgenden Abschnitt die Koordinationschemie von D-Galacturonsäure in Anwesenheit eines Palladium(II)-Zentrums in wässriger Lösung besprochen.

2.4.1 Umsetzung von Pd-en mit D-Galacturonsäure

Wie in Abbildung 71 verdeutlicht wird, ist in wässriger Lösung die β -Pyranose-Form Hauptspezies von D-Galacturonsäure. Aber auch die beiden Furanosen können ohne weitere Anreicherung der ¹³C-Isotope im ¹³C-NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Wird Pd-en in unterschiedlichen molaren Verhältnissen mit D-Galacturonsäure umgesetzt, so kann jeweils eine einzige Hauptspezies im ¹³C-NMR-Spektrum detektiert werden. Es gelingt die β -Furanose zu 100% anzureichern. In Abbildung 72 wird das ¹H- und das ¹³C-NMR-Spektrum einer 2:1-Umsetzung Pd-en/D-Gal6A abgebildet.

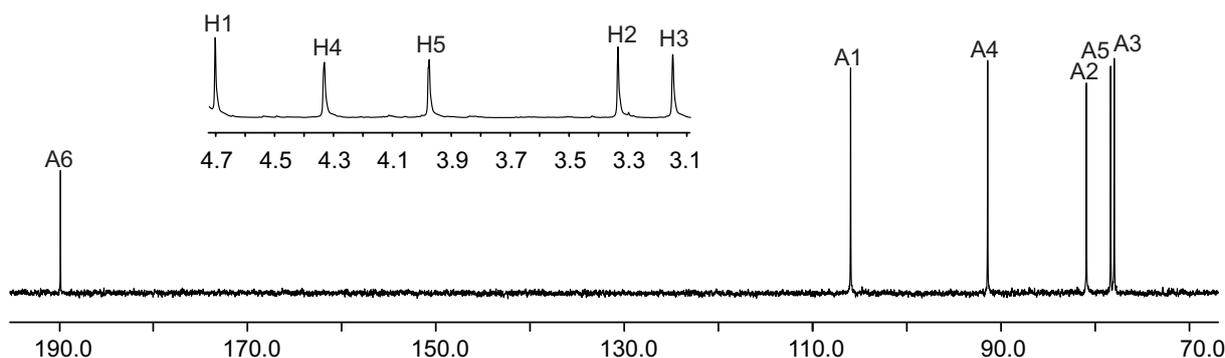


Abbildung 72: ¹H- (oben) und ¹³C-NMR-Spektrum (unten) von D-Galacturonsäure in Pd-en im molaren Verhältnis Pd/Gal6A von 2:1.

ERGEBNISSE

$[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Gal}\beta\text{6A}1,3,5,6\text{H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,3}\text{:}2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (**33**) ist bei einem äquimolaren Verhältnis Pd(en)/D-Gal6A ebenfalls das einzige Produkt in Lösung. Die Kristallstruktur von $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Gal}\beta\text{1,3;5,6H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,3}\text{:}2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ ^[128], aber auch die in Abschnitt 2.3.24 vorgestellte Struktur von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\beta\text{-D-Gal}\beta\text{6A}5,6\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{5,6})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**32**) zeigt, dass sich in der β -Furanose eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O2–H···O5 ausbildet, durch die dieser Bindungsmodus stabilisiert wird. Dadurch wird die hohe Bildungstendenz von **33** erklärt. Abbildung 73 veranschaulicht die detektierte Spezies.

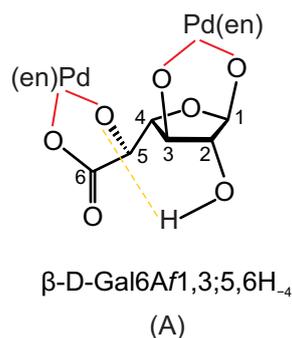


Abbildung 73: Detektierte Spezies in Lösungen von Pd-en und D-Galacturonsäure im Verhältnis 2:1 Pd/Gal6A.

Die zugehörigen ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen werden in Tabelle 32 aufgelistet. Zu beachten ist der hohe CIS des von C4 erzeugten Signals, obwohl hier kein Pd^{II}(en)-Fragment koordiniert wird. Eine ähnlich große Verschiebung des Signals von C4 konnte bereits an anderen Beispielen beobachtet werden. So ist beispielsweise das Signal des Kohlenstoffatoms C4 bei einer $\kappa\text{O}^{1,3}$ -Chelatisierung von L-Arabinose durch Pd(chxn) um 6.3 ppm ins Tieffeld verschoben. Ebenfalls durch mehrere Beispiele belegt ist die Tatsache, dass bei $\kappa^2\text{O}^{1,3}$ -Chelatisierung von Furanoseringen mit einer zum Pd(en)-Fragment *anti* ausgerichteten Hydroxyfunktion an C2 keine oder nur sehr kleine Kopplungskonstanten im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden können.^[137] Dies wird auch im in Abbildung 72 gezeigte ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung von Pd(en) mit D-Galacturonsäure im Verhältnis 2:1 deutlich, in dem zu erkennen ist, dass die zur Alduronsäure gehörende ¹H-NMR-Signale nicht aufspalten.

Tabelle 32: ¹³C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben sind in ppm.

| | | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|--------------------------------------------------------|----------------|------------|------|------------|------|------------|-------------|
| $\beta\text{-D-Gal}\beta\text{6A}1,3,5,6\text{H}_{-4}$ | δ | 106.3 | 81.3 | 78.4 | 91.8 | 78.7 | 190.2 |
| | $\Delta\delta$ | 4.7 | -0.3 | 2.9 | 8.7 | 9.1 | 14.4 |

2.4.2 Umsetzung von Pd^{II}(en) mit D-Galacturonsäure unter Zugabe von NaOH

Um weitere Spezies von D-Galacturonsäure mit Pd(en) in wässriger Lösung nachweisen zu können wird die Carboxyfunktion der Alduronsäure durch Zugabe von einem Äquivalent Base deprotoniert. Dadurch spielen die erwarteten Komplexgleichgewichte mit Protolysegleichgewichten zusammen und die Säuregruppe der Alduronsäure beteiligt sich nicht zwingend an der Koordination eines Pd^{II}(en)-Fragments. Somit können sich trotz der hohen Stabilität von [(en)₂Pd₂(β-D-Gal/6A1,3,5,6H₄-1κ²O^{1,3}:2κ²O^{5,6})] (**33**) weitere Spezies ausbilden, bei denen die Carboxylatfunktion keine koordinative Rolle spielt. In Abbildung 74 ist das ¹³C-NMR-Spektrum einer Umsetzung von Pd(en)/D-Gal6A/NaOH im molaren Verhältnis 2:1:1 und 3:1:1 abgebildet.

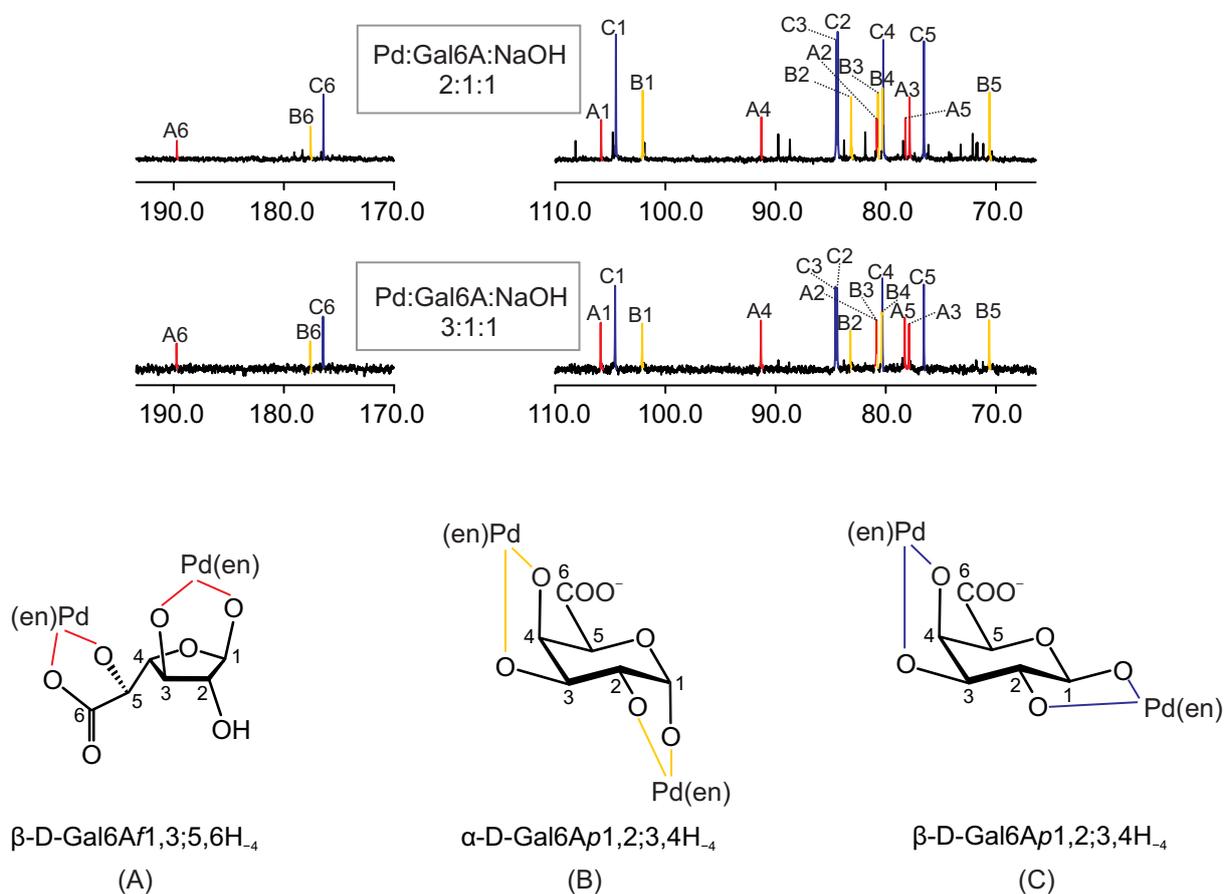


Abbildung 74: ¹³C-NMR-Spektren von D-Galacturonsäure in Pd(en) unter Zugabe von einem Äquivalent Base bezogen auf die Zuckersäure im molaren Verhältnis Pd/Gal6A/NaOH von 2:1:1 (oben) und 3:1:1 (unten). Darunter die detektierten Spezies in Lösung.

ERGEBNISSE

Wie zu erkennen ist, wird erneut $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galp6A1,3,5,6H}_4\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,3}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (**33**) gebildet. Durch die Zugabe von NaOH ist **33** jedoch nicht mehr die Hauptspezies in Lösung. Stattdessen wird die dimetallierte β -Pyranose $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galp6A1,2,3,4H}_4\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]$ (**34a**), die die Hauptspezies darstellt und die dimetallierte α -Pyranose $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\alpha\text{-D-Galp6A1,2,3,4H}_4\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]$ (**34b**) in Lösung angereichert. Die zugehörigen $^{13}\text{C-NMR}$ -chemischen Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen werden in Tabelle 33 aufgelistet. Die große Verschiebung der Signale der Säurefunktionen der beiden Pyranosen wird durch die Deprotonierung der funktionellen Gruppe verursacht. Die detektierten $^3J_{\text{H,H}}$ Kopplungskonstanten werden in Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 33: $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben sind in ppm.

| | | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|------------------------------------------------------------------------|----------------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galp6A1,3,5,6H}_4\text{-})]$ | δ | 106.3 | 81.3 | 78.4 | 91.8 | 78.7 | 190.2 |
| | $\Delta\delta$ | 4.7 | -0.3 | 2.9 | 8.7 | 9.1 | 14.4 |
| $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galp6A1,2,3,4H}_4\text{-})]$ | δ | 104.5 | 84.3 | 84.5 | 80.2 | 76.5 | 176.4 |
| | $\Delta\delta$ | 7.8 | 12.4 | 10.7 | 9.5 | 2.0 | 3.8 |
| $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\alpha\text{-D-Galp6A1,2,3,4H}_4\text{-})]$ | δ | 102.1 | 83.2 | 80.8 | 80.3 | 70.6 | 177.6 |
| | $\Delta\delta$ | 9.7 | 15.4 | 11.6 | 10.2 | 0.4 | 4.7 |

Tabelle 34: Experimentelle $^3J_{\text{H,H}}$ Werte in Hz für die metallierten Spezies von D-Galacturonsäure in Pd(en).

| | $^3J_{\text{H1,H2}}$ | $^3J_{\text{H2,H3}}$ | $^3J_{\text{H3,H4}}$ | $^3J_{\text{H4,H5}}$ |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galp6A1,3,5,6H}_4\text{-})]$ | >1 | >1 | >1 | >1 |
| $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galp6A1,2,3,4H}_4\text{-})]$ | 7.7 | 9.3 | 4.1 | 1.4 |
| $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\alpha\text{-D-Galp6A1,2,3,4H}_4\text{-})]$ | 3.6 | – | – | 1.4 |

2.5 Untersuchung der Koordination von Cobalt(III) an Zuckersäuren

Cobalt tritt in den meisten Verbindungen in den Oxidationsstufen +II und +III auf, wobei in wässriger Lösung und in Salzen die zweiwertige Stufe beständiger ist. Für den Übergang $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ beträgt das Redoxpotential bei $\text{pH} = 0$ 1.808 V und bei $\text{pH} = 14$ 0.170 V, wodurch die dreiwertige Stufe im Basischen stabilisiert wird. In Komplexverbindungen findet man Cobalt meist in der Oxidationsstufe +III. Besonders stabile Komplexe werden mit mehrzähligen, stickstoffhaltigen Liganden gebildet. Die oktaedrisch gebauten Cobalt(III)-Komplexe liegen als diamagnetische d^6 -low-spin Verbindungen vor, was eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexe erlaubt.^[143-144]

Der vierzählige Ligand tren [Tris-(2-aminoethyl)-amin] bildet mit vielen Übergangsmetallen in den Oxidationsstufen +II und +III stabile Komplexe. Aufgrund seiner starren Struktur wird dabei oft nur ein Isomer ausgebildet, in welchem die vier Stickstoffatome so an das Cobaltzentrum koordinieren, dass zwei *cis*-ständige Positionen unbesetzt bleiben. Als Edukt für die Umsetzung findet $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ Einsatz.^[145] Die beiden *cis*-ständigen Chloridoliganden können im Rahmen einer Ligandenaustauschreaktion durch einen Chelatliganden substituiert werden. Zuckersäuren werden leicht an ihrer Carboxy- sowie der Hydroxyfunktion in α -Stellung deprotoniert und können dadurch unter Ausbildung eines Chelatfünfrings an das Zentralatom koordinieren.

2.5.1 Umsetzung von $\text{Co}^{\text{III}}(\text{tren})$ mit D-Gluconsäure- δ -lacton

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit D-Gluconsäure- δ -lacton und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 1:1:2 kristallisiert $[\text{Co}(\text{tren})(\text{D-Glc1A1,2H}_2\text{-k}^2\text{O}^{1,2})]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**35**) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluoridophosphat-Lösung in Form dunkelroter Blöcke. **35** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 75 ist das Komplexkation dargestellt. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül, ein Hexafluoridophosphat-Ion das als Gegenion fungiert und ein Aqualigand. Die D-Gluconsäure koordiniert über O11 und O2 an das Cobaltatom, wodurch ein Chelatfünfring ausgebildet wird. Das Cobaltatom liegt im Zentrum eines verzerrten Oktaeders. Im Rahmen der Strukturverfeinerung konnten alle Wasserstoffatome des Kristallwassers lokalisiert werden. Die Parameter des Wasserstoffbrückenbindungssystems sind in Tabelle 35 aufgeführt. Eine Graphensatzanalyse der Wasserstoffbrückenbindungen in **35** zeigt, dass neben diskreten Mustern auch intramolekulare Ringe, Kettenmotive und Ringmuster ausgebildet werden, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit den Deskriptoren $S(6)$ (unärer Graphensatz: C4–O4–H84 \cdots O2–C2–C3), $S(6)$ (unärer Graphensatz: C6–O6–H86 \cdots O4–C4–C5), $S(7)$ (unärer Graphensatz: O2–Co–N1–H711 \cdots O3–C3–C2), $C(10)$ (unärer Graphensatz: H731 \cdots O6–C6–C5–C4–C3–C2–O2–Co–N3), $C_2^2(7)$ (binärer Graphensatz: H501 \cdots O4–C4–C3–O3–H83 \cdots O50), $C_2^2(13)$ (binärer Graphensatz: H731 \cdots O6–C6–C5–C4–C3–C2–C1–O12 \cdots H712–N1–Co–N3), $R_2^2(8)$ (binärer Graphensatz: O3–H83 \cdots O50–H502 \cdots O5–C5–C4–C3) und $R_2^1(6)$ (binärer Graphensatz: N3–H731 \cdots O6 \cdots H742N–4–Co) gelingt.

ERGEBNISSE

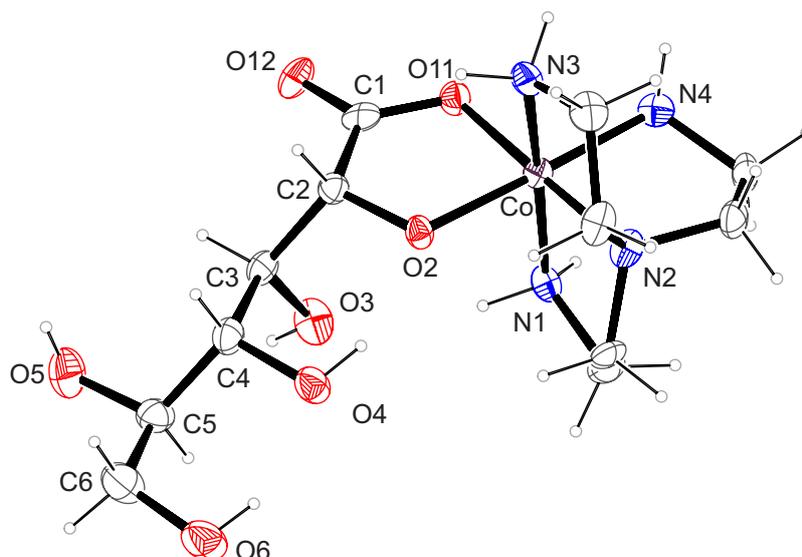


Abbildung 75: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co}(\text{tren})(\text{D-Glc1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})]^+$ in **35**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Co–O11 1.896(2), Co–O2 1.898(2), Co–N2 1.939(3), Co–N4 1.946(3), Co–N3 1.956(3), Co–N1 1.960(3); O11–Co–O2 86.97(10), O11–Co–N2 178.01(11), O2–Co–N2 94.87(11), O11–Co–N4 90.61(11), O2–Co–N4 177.52(12), N2–Co–N4 87.55(13), O11–Co–N3 94.25(11), O2–Co–N3 86.72(10), N2–Co–N3 86.61(12), N4–Co–N3 93.96(12), O11–Co–N1 92.49(10), O2–Co–N1 87.36(11), N2–Co–N1 86.86(12), N4–Co–N1 92.26(12), N3–Co–N1 170.78(12); Torsionswinkel ($^\circ$) O11–C1–C2–O2 $-8.4(4)$.

Tabelle 35: Abstände (in Å) und Winkel (in $^\circ$) der Wasserstoffbrückenbindungen in **35**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{\text{DH}}/\text{Å}$ | $d_{\text{HA}}/\text{Å}$ | $d_{\text{DA}}/\text{Å}$ | $\angle \text{DHA}$ |
|-----|------|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| O3 | H83 | O50 ⁱ | 0.84 | 1.95 | 2.749(4) | 159 |
| O4 | H84 | O2 | 0.84 | 1.85 | 2.592(3) | 147 |
| O5 | H85 | F6 ⁱⁱ | 0.84 | 2.41 | 3.191(4) | 154 |
| O5 | H85 | F3 ⁱⁱ | 0.84 | 2.62 | 3.295(5) | 138 |
| O6 | H86 | O4 | 0.84 | 1.95 | 2.633(3) | 138 |
| N1 | H711 | O3 | 0.92 | 2.28 | 3.164(4) | 161 |
| N1 | H712 | O12 ⁱⁱⁱ | 0.92 | 2.07 | 2.969(4) | 164 |
| N3 | H731 | O6 ^{iv} | 0.92 | 1.93 | 2.829(4) | 165 |
| N3 | H732 | F5 ^v | 0.92 | 2.41 | 3.185(4) | 141 |
| N3 | H732 | F4 ^v | 0.92 | 2.53 | 3.403(4) | 158 |
| N4 | H741 | O12 ⁱⁱⁱ | 0.92 | 2.18 | 2.978(4) | 144 |
| N4 | H742 | O6 ^{iv} | 0.92 | 2.33 | 3.115(4) | 143 |
| O50 | H501 | O4 ^{iv} | 0.81(3) | 2.16(3) | 2.959(4) | 165(4) |
| O50 | H502 | O5 ^{vi} | 0.82(3) | 2.17(3) | 2.881(4) | 146(4) |
| O50 | H502 | O3 ^{iv} | 0.82(3) | 2.59(4) | 3.177(4) | 130(4) |

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

^{vi} $x - 1/2, -y + 3/2, -z$.

ERGEBNISSE

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der wiederaufgelösten Kristalle von **35** ist eine Hauptspezies detektierbar. Das Signal der Carboxylatfunktion der Zuckersäure erfährt durch die Koordination an das Cobalt(III)-Zentrum eine Tieffeldverschiebung von 12.1 ppm. Das Signal des α -Kohlenstoffatoms erfährt durch die Koordination der α -Hydroxyfunktion an das Zentralmetall eine Tieffeldverschiebung von 6.2 ppm. Die zugehörigen ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen werden in Tabelle 36 aufgelistet.

Tabelle 36: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von **35** im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben sind in ppm.

| | | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|--------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------|------------|------|------|------|------|
| $[\text{Co}(\text{tren})(\text{D-Glc1A1,2H}_2\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]^+$ | δ | 191.3 | 80.9 | 75.4 | 71.5 | 69.4 | 63.3 |
| | $\Delta\delta$ | 12.1 | 6.2 | 2.2 | -0.3 | -2.1 | 0.0 |

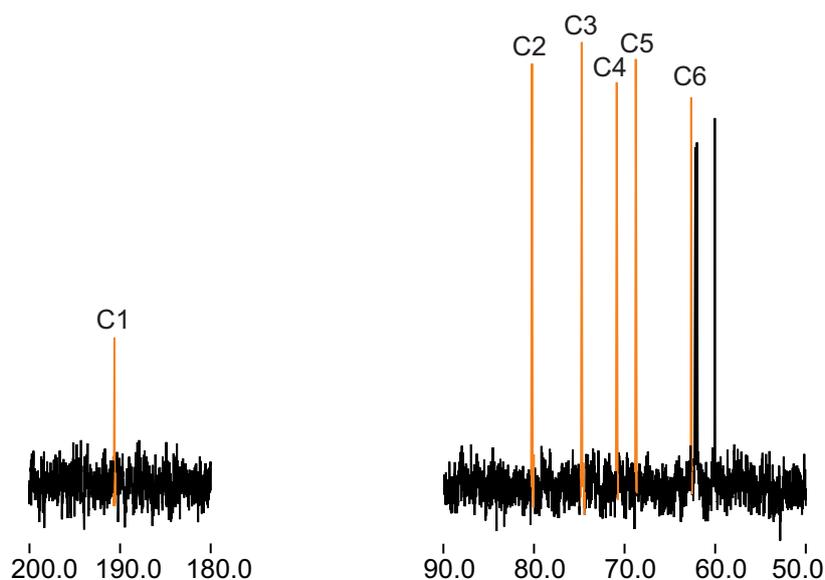


Abbildung 76: ^{13}C -NMR-Spektrum wiederaufgelöster Kristalle von **35**. Signale der D-Gluconsäure (orange).

In dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist neben der gezeigten Spezies der wiederaufgelösten Kristalle von **35** noch ein zweiter Signalsatz detektierbar. Da das $\text{Co}^{\text{III}}(\text{tren})$ -Fragment keine C_5 -Symmetrie besitzt, kann ein zweites Isomer ausgebildet werden, in dem die Zuckersäure um 180° um die Drehachse des Chelatrings, die durch das Cobaltatom verläuft, verdreht ist.

2.6 Untersuchung der Koordination von Mangan(IV) an Zuckersäuren

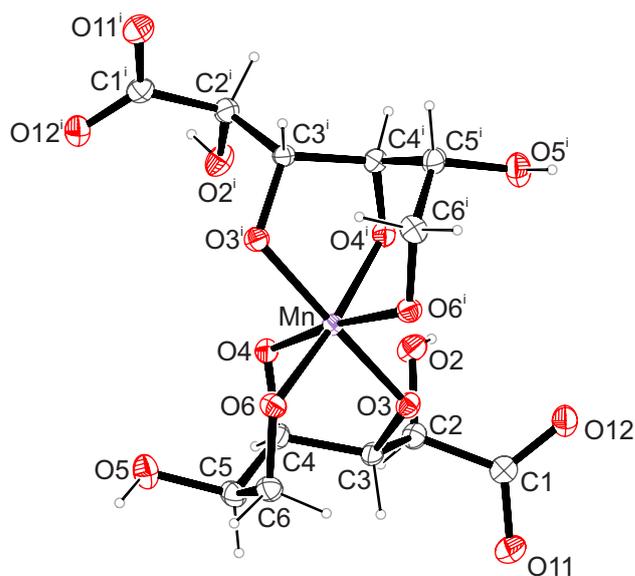
Bislang konnten nur wenige Komplexe mit Mangan(IV) kristallin isoliert werden.^[146] Beachtenswert sind die Arbeiten von *Sawyer et al.*^[147-150] in denen magnetische, elektrochemische, UV/VIS- sowie ESR-spektroskopische Untersuchungen mit unterschiedlichen Zuckersäuren und Zuckeralkoholen beschrieben werden. Die Stabilität der Komplexe wächst mit der Kettenlänge der aliphatischen Polyole. Liganden wie D-Mannitol und D-Sorbitol begünstigen höhere Oxidationsstufen. *Geißelmann* gelang die Synthese von mehreren Mangan(III)-Komplexen und gemischtvalenten Mangan(II)-Mangan(III)- sowie Mangan(III)-Mangan(IV)-Komplexen mit unterschiedlichen Polyolen aus wässrig-alkalischen Lösungen.^[151] Die ersten röntgenographisch charakterisierten Molekülstrukturen von Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen konnten von *Marinov* beschrieben werden, der auch die Synthese zweier Komplexe mit D-Glucon- und D-Lactobionsäure gelang, die sich jedoch in Raumgruppe und Art der Gegenionen von den hier vorgestellten Verbindungen unterscheiden.^[152]

2.6.1 Mangan(IV)-Komplex mit D-Gluconsäure

Reagiert Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat mit D-Gluconsäure- δ -lacton und Natriumhydroxid in wässriger Lösung unter anschließender Oxidation mit den stöchiometrisch erforderlichen zwei Äquivalenten Kaliumhexacyanoferrat(III), wird eine dunkelrote Lösung erhalten. Durch Übersichten der Reaktionslösung mit Aceton und Lagerung bei 4 °C gelingt es innerhalb von zwei Wochen $\text{Na}_2\text{K}_2[\text{Mn}(\text{D-Glc1A1,3,4,6H}_4\text{-}\kappa^3\text{O}^{3,4,6})_2] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (**36**) in Form roter Stäbchen zu isolieren. **36** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Abbildung 77: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{D-Glc1A1,3,4,6H}_4\text{-}\kappa^3\text{O}^{3,4,6})_2]^{4-}$ in Kristallen von **36**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad):

Mn–O4 1.890(2), Mn–O6 1.923(2), Mn–O3 1.9242(19);
 O4–Mn–O4ⁱ 91.63(13), O4–Mn–O6 90.42(8), O4–Mn–O6ⁱ 172.56(9), O6–Mn–O6ⁱ 88.46(13), O4–Mn–O3 92.96(9), O4–Mn–O3ⁱ 82.97(9), O6–Mn–O3 89.78(9), O6–Mn–O3ⁱ 94.39(9), O3–Mn–O3ⁱ 174.19(15);
 Torsionswinkel (°) O3–C3–C4–O4 36.4(3);
 Symmetriecode: $^i x, -1 + y, z$; Faltungsparameter^[107-108]:
 Mn–O3–C3–C4–O4, $Q_2 = 0.427(3)$ Å, $\varphi_2 = 313.5(3)$, ($^{\text{C}4}\text{T}_{\text{O}4}$); Mn–O4–C4–C5–C6–O6, $Q = 0.675(2)$ $\theta = 14.7(3)^\circ$, $\varphi = 40.7(9)^\circ$ ($^{\text{Mn}}\text{C}_{\text{C}5}$).



ERGEBNISSE

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein halbes Komplexanion, zwei Natriumionen deren Lagen halbbesetzt sind, ein Kaliumion und fünf Kristallwassermoleküle. Das Mangan(IV)-Zentrum des vierfach negativ geladenen homoleptischen Komplexes ist verzerrt oktaedrisch von zwei D-Gluconsäure-Liganden koordiniert, die jeweils als dreizähliger Chelatligand wirken. Die Säurefunktionen der Aldonsäuren sind aufgrund der basischen Reaktionsbedingungen deprotoniert, beteiligen sich jedoch nicht an der Komplexierung des Zentralmetalls. Die beiden Ligandmoleküle koordinieren jeweils über die Sauerstoffatome O3, O4 und O6 *facial* an das Mangan(IV)-Zentrum, wodurch sich jeweils ein Chelatfünfring und ein Chelatsechsring ausbilden. Die an die Kohlenstoffatome C2 und C5 gebundenen Hydroxyfunktionen bleiben protoniert und wirken als Donoren in intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zu Aqualiganden. Die als Gegenion auskristallisierten Natriumionen sind ebenfalls sechsfach koordiniert und besitzen folgende Abstände in Å zu ihren Umgebungspartnern: Na1–O2 2.322(2), Na1–O4 2.377(3), Na1–O6 2.411(3), Na2–O51 2.288(3), Na2–O50 2.421(2), Na2–O12 2.481(3). Das Kaliumion ist von acht Sauerstoffatomen umgeben: K1–O4 2.677(2), K1–O3 2.811 (2), K1–O12ⁱ 2.759(2), K1–O12 2.779(2), K1–O5 2.797(2), K1–O2 3.008(3), K1–O51 3.152(4), K1–O54 3.253(6) mit ⁱ $-x, y, 1 - z$. Im Rahmen der Strukturverfeinerung konnten alle Wasserstoffatome der Aqualiganden lokalisiert werden. Die Parameter des Wasserstoffbrückenbindungssystems sind in Tabelle 37 aufgeführt

Tabelle 37: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **36**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle DHA$ |
|-----|------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| O2 | H83 | O50 | 0.84 | 1.95 | 2.773(3) | 166 |
| O5 | H85 | O53 ⁱ | 0.84 | 1.84 | 2.672(4) | 171 |
| O50 | H501 | O3 ⁱⁱ | 0.85(4) | 1.84(4) | 2.685(3) | 176(4) |
| O50 | H502 | O52 ⁱⁱ | 0.93(4) | 1.95(4) | 2.871(4) | 170(5) |
| O51 | H511 | O6 ^{iv} | 0.69 | 2.06 | 2.749(3) | 179 |
| O51 | H512 | O53 | 0.79 | 2.37 | 3.153(6) | 179 |
| O52 | H521 | O11 | 0.68 | 2.04 | 2.719(4) | 179 |
| O52 | H522 | O11 ^v | 0.69 | 2.07 | 2.757(3) | 179 |
| O53 | H531 | O54 | 0.67 | 1.95 | 2.617(8) | 178 |
| O53 | H532 | O52 ^{vi} | 0.69 | 2.05 | 2.732(4) | 178 |
| O54 | H541 | O11 ^{vii} | 0.68 | 2.06 | 2.740(4) | 179 |
| O54 | H542 | O5 ⁱⁱⁱ | 0.67 | 2.03 | 2.699(5) | 179 |

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

^{vii} $-x, y, -z + 1$.

2.6.2 Mangan(IV)-Komplex mit D-Lactobionsäure

Wird eine Mangan(II)-nitrat-Lösung zu einer Vorlage von D-Lactobionsäure und Natriumhydroxid in Wasser gegeben, erhält man nach anschließender Oxidation mit zwei Äquivalenten Kaliumhexacyanoferrat(III) eine dunkelrote Lösung. Bei 4 °C entstehen innerhalb von zwei Monaten durch Überschichten der Reaktionslösung mit Aceton dunkelrote Kristalle von $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{D-Lac1A1,2,3,5H}_{-4}\text{-}\kappa^3\text{O}^{2,3,5})_2] \cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$ (**37**) in Form von Blöcken. **37** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_12_12$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Komplexanion, zwei Natriumionen deren Lagen halbbesetzt sind, ein Natriumion dessen Lage vollbesetzt ist und fünfzehn Kristallwassermoleküle. Das Mangan(IV)-Zentrum des vierfach negativ geladenen homoleptischen Komplexes ist verzerrt oktaedrisch von zwei D-Lactobionsäureliganden koordiniert, die jeweils als dreizähliger Chelatligand wirken. Die Säurefunktionen der Aldonsäuren sind aufgrund der basischen Reaktionsbedingungen deprotoniert, beteiligen sich jedoch nicht an der Komplexierung des Zentralmetalls.

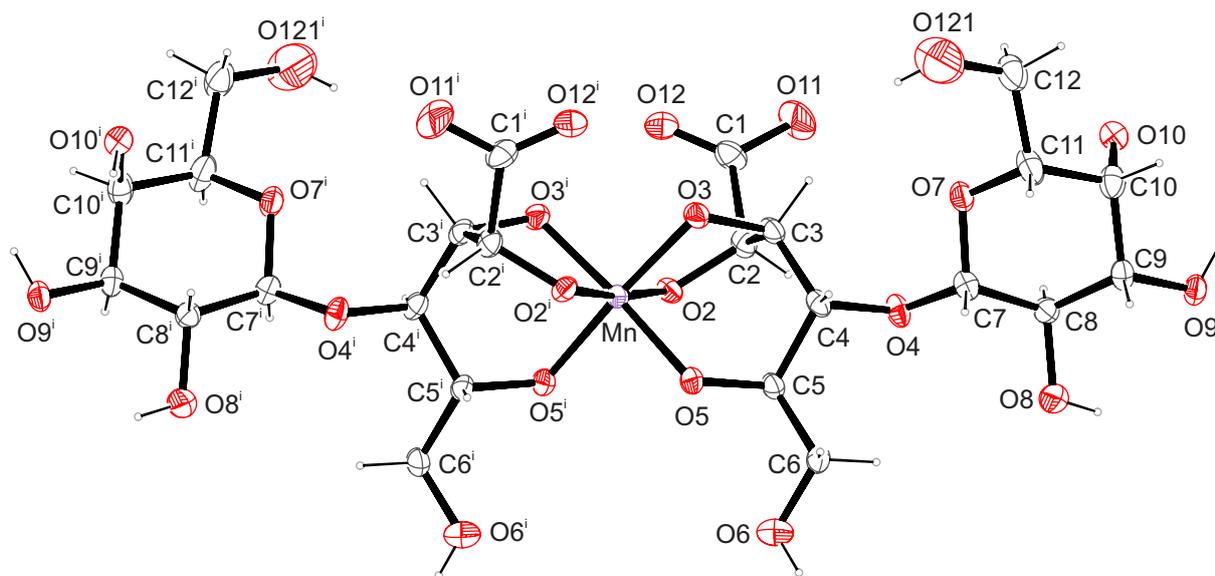


Abbildung 78: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{D-Lac1A1,2,3,5H}_{-4}\text{-}\kappa^3\text{O}^{2,3,5})_2]^{4-}$ in **37**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Mn–O2 1.889(3), Mn–O3 1.893(3), Mn–O5 1.916(3); O2–Mn–O2ⁱ 173.45(19), O2–Mn–O3ⁱ 91.20(14), O2–Mn–O3 84.32(13), O3–Mn–O3ⁱ 93.6(2), O2–Mn–O5ⁱ 91.56(12), O2–Mn–O5 93.13(13), O3–Mn–O5 89.01(13), O3–Mn–O5ⁱ 175.14(13), O5–Mn–O5ⁱ 88.66(19); Torsionswinkel (°) O2–C2–C3–O3 –39.8(5); Symmetriecode: $^1/2 + x, ^1/2 - y, ^1/4 + z$. Faltungsparemeter^[107-108]: Mn–O2–C2–C3–O3, $Q_2 = 0.439(4)$ Å, $\varphi_2 = 128.0(5)$, ($^03T_{C3}$); Mn–O3–C3–C4–C5–O5, $Q = 0.699(4)$ Å, $\theta = 165.7(3)^\circ$, $\varphi = 223.6(13)^\circ$ ($^03H_{Mn}$).

D-Lactobionsäure beinhaltet D-Gluconsäure-Teilstruktur mit einem an C4 gebundenen β -D-Galactopyranosid. Dadurch, dass die Alkoxidfunktion an C4 nicht mehr zur Koordination an ein Zentralmetall zur Verfügung steht, ist D-Lactobionsäure nicht in der Lage das gleiche Bindungsmuster wie D-Gluconsäure über O3, O4 und O6 auszubilden. Die Zuckersäure behilft sich damit, dass das Kohlenstoffgerüst so angeordnet wird, dass der β -D-Galactopyranosidteil weggeklappt ist. So wird es möglich, dass sich wieder je Aldonsäureligand ein Chelatfünfring durch die Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3 ausbildet und durch die dritte Koordinationsstelle an O5 ein Chelatsechsring.

Die als Gegenionen kokristallisierten Natriumionen Na1 und Na2 sind, wie auch das Natriumion Na3, sechsfach koordiniert und besitzen folgende Abstände in Å zu ihren Umgebungspartnern: Na1–O89 2.225(14), Na1–O3 2.497(5), Na1–O12 2.609(5), Na2–O92 2.387(6), Na2–O6 2.544(4), Na2–O5 2.570(4), Na3–O98 2.332(6), Na3–O12 2.336(4), Na3–O9 2.424(3), Na3–O3 2.444(4), Na3–O91 2.465(6), Na3–O2 2.499(4).

Im Rahmen der Strukturverfeinerung konnten nicht alle Wasserstoffatome an Aqualiganden lokalisiert werden. Die Parameter der detektierten Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 38 aufgelistet.

Tabelle 38: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **37**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle \text{DHA}$ |
|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| O6 | H86 | O96 ⁱ | 0.82 | 2.00 | 2.715(8) | 145 |
| O8 | H88 | O94 ⁱⁱ | 0.84 | 2.46 | 3.159(8) | 141 |
| O9 | H89 | O2 ⁱⁱⁱ | 0.84 | 2.33 | 3.167(5) | 175 |
| O10 | H810 | O5 ⁱⁱ | 0.84 | 2.44 | 3.169(5) | 145 |
| O121 | H812 | O98 ^{iv} | 0.84 | 2.31 | 2.77(2) | 115 |

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

2.6.3 Mangan(IV)-Komplex mit D-Mannarsäure

Reagiert Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat mit D-Mannarsäurediamid und Natriumhydroxid in wässriger Lösung unter anschließender Oxidation mit den stöchiometrisch erforderlichen Mengen an Kaliumhexacyanoferrat(III), wird eine dunkelrote Lösung erhalten. Durch Übersichten der Reaktionslösung mit Aceton und Lagerung bei 4 °C gelingt es innerhalb von vier Monaten $\text{Na}_6\text{K}_2[\text{Mn}(\text{D-Man}1,6\text{A}_21,3,4,6\text{H}_{-4}\text{-}\kappa^2\text{O}^{3,4})_3] \cdot 21 \text{ H}_2\text{O}$ (**38**) in Form roter Blöcke zu isolieren. **38** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}2$ mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Wie bereits bei der strukturell sehr ähnlichen Verbindung mit Silicium und D-Mannarsäure liegt eine pseudo-hexagonale Metrik vor. Um sämtliche Gegenionen zu lokalisieren müsste vorraussichtlich ähnlich wie im Fall der Silicium(IV)-Verbindung mit Mannitol ein viele Atome umfassendes Fehlordnungmodell in Kauf genommen werden. Eine Strukturlösung gelang dort unter der Annahme

eines partiell pseudomeroedrischen Drillings mit zwei Hauptkomponenten und einer Nebenkomponente.^[118] Ein ähnliches Fehlordnungmodell führte im Falle von **38** zu keinem Erfolg. So gelang es nicht, sämtliche Gegenionen zu lokalisieren. Die asymmetrische Einheit enthält ein sechstel Komplexmolekül, drei Aqualiganden, deren Lagen vollbesetzt sind und ein Kristallwassermolekül, dessen Lage halbbesetzt ist, sowie ein Kaliumion, dessen Lage zu einem Sechstel besetzt ist und zwei Natriumionen deren Lagen zu zwei Drittel besetzt sind. Die restlichen zum Ladungsausgleich benötigten Gegenionen konnten nicht lokalisiert werden. In Abbildung 78 ist das vollständige Komplexanion dargestellt.

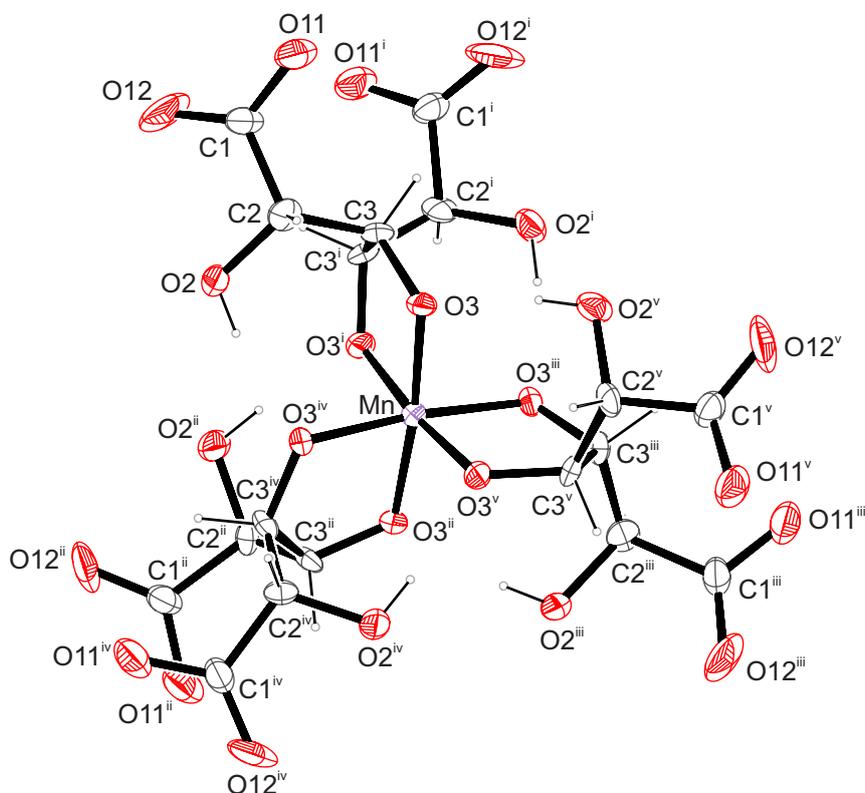


Abbildung 79: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{D-Man})_{1,6}\text{A}_{2,1,3,4,6}\text{H}_{-4-\kappa^2\text{O}^{3,4}}]_3^{8-}$ in Kristallen von **38**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Mn–O3 1.890(2), O3–Mn–O3^v 90.7(2), O3–Mn–O3ⁱⁱⁱ 93.6(3) O3–Mn–O3ⁱ 85.2(3) O3–Mn–O3ⁱⁱ 174.1(3), O3–Mn–O3^{iv} 90.7(2); Torsionswinkel (°) O3–C3–C3ⁱ–O3ⁱ 27.6(9); Symmetriecode: ⁱ $4/3 - x, 2/3 - x + y, 2/3 - z$; ⁱⁱ $1 - y, 1 + x - y, z$; ⁱⁱⁱ $-x + y, 1 - x, z$; ^{iv} $1/3 + x - y, 5/3 - y, 2/3 - z$; ^v $-2/3 + y, -1/3 + x, 2/3 - z$; Faltungsparameter^[108]: Mn–O3–C3–C3ⁱ–O3ⁱ, $Q = 0.229(9)$ Å, $\varphi_2 = 270.0(15)^\circ$, ($C_{3i}T_{C3}$).

Die Zuckersäure besitzt eine *threo*-konfigurierte C4-Kette. Mangan(IV) bildet zu drei Mannarsäuremolekülen je zwei Bindungen über O3 und O3ⁱ aus, was zur Bildung von Chelatfünfringen und zu einem verzerrt oktaedrischen Molekülaufbau führt. Da die Säurefunktionen der Zuckersäuren deprotoniert sind, werden acht positive Ladungen zum Erreichen der

ERGEBNISSE

Elektroneutralität benötigt. Die Stabilität der Verbindung wird durch die große Anzahl intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen, die in Abbildung 80 mit abgebildet sind, beeinflusst.

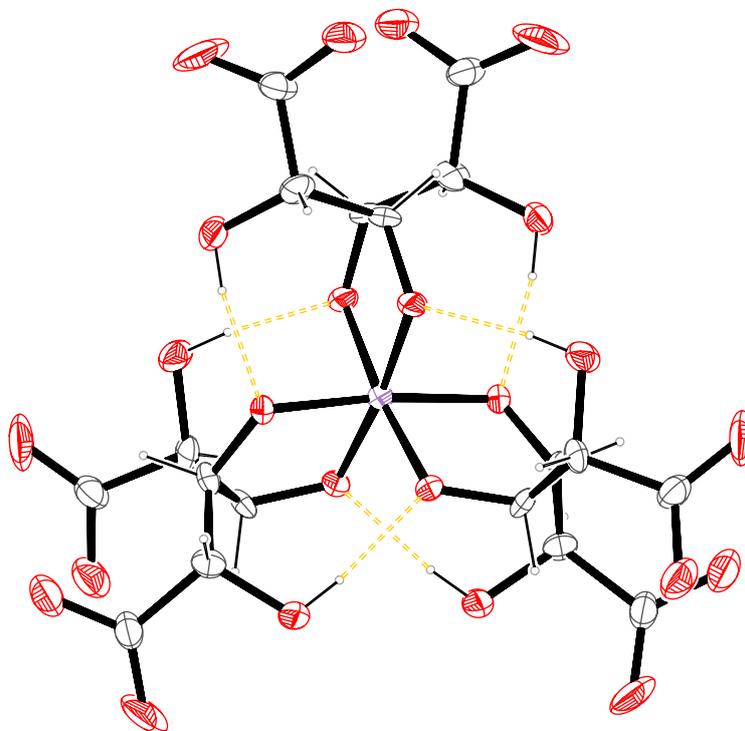


Abbildung 80: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in **38**.

Da die Wasserstoffatome an den Aqualiganden in Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, wird das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben. Die Parameter der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 39 aufgeführt.

Tabelle 39: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **38**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|----|----|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| O2 | H2 | O3 ⁱ | 0.84 | 1.85 | 2.680(8) | 167 |

ⁱ $-x + y, 1 - x, z;$

2.7 Untersuchung der Koordination von Rhenium(V) an Zuckersäuren

Die Koordinationschemie von Rhenium ist von hohem Interesse, da es das schwerere Homologe von Technetium ist, dessen Isotop ^{99m}Tc , welches nicht natürlich vorkommt, in der Nuklearmedizin das bevorzugt genutzte Radionukleotid ist. Von Rhenium existieren mit ^{186}Re und ^{188}Re zwei künstlich erzeugte β -strahlenemittierende Isotope, die von therapeutischer Bedeutung sind und sowohl ökonomisch als auch in ausreichender Menge hergestellt werden können. Viele Forschungsergebnisse sind wegen der großen Ähnlichkeit zu Technetium übertragbar. Als schmerzlinderndes Palliativmedikament für Krebspatienten ist beispielsweise ^{186}Re -Diphosphonat zugelassen, durch das Rhenium selektiv zum Knochen transportiert wird, wo ^{32}P -markierte Polyphosphate und Diphosphonate an der Knochenoberfläche absorbiert werden.^[153]

Betrachtet man Koordinationsverbindungen von Rhenium, so ist die Oxidationsstufe V diejenige mit der größten Anzahl bekannter Komplexe.^[154] Rhenium(V) besitzt die Tendenz in Rhenium(VII) und Rhenium(IV) zu disproportionieren. Durch die Koordination unterschiedlicher Liganden, die gute π -Donoren sind, wie Oxido-, Nitrido- oder Imido-Gruppen lässt sie sich jedoch stabilisieren. Diese Komplexe besitzen eine diamagnetische d^2 -Elektronenkonfiguration und zumeist eine oktaedrische Koordinationsgeometrie. Für fünffach koordinierte Komplexe ist auch eine quadratisch-pyramidale bzw. trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre bekannt. Um stabile Komplexe mit dem $\{\text{ReO}\}^{3+}$ -Fragment zu erhalten existieren im Allgemeinen drei unterschiedliche Strategien, das „2 + 2“, das „3 + 1“ und das „3 + 2“-Konzept.^[155-156] Die Zahlen spiegeln dabei die Zähigkeit der Liganden in der Koordinationssphäre des Rheniums, zusätzlich zum mehrfach gebundenen Oxidoliganden, wieder. Durch das „2 + 2“, bzw. „3 + 1“-Konzept erhält man fünffach koordinierte quadratisch-pyramidale Komplexe. Diese 16-Elektronen-Spezies sind jedoch häufig in biologischem Milieu nicht inert genug gegenüber Ligandensubstitution.^[156] Oktaedrische Komplexe werden durch das „3 + 2“-Konzept erhalten. Diese 18-Elektronen-Spezies werden mittels tri- und bidentater Chelatliganden aufgebaut und sollten aufgrund ihrer abgeschlossenen Schale stabiler gegenüber Ligandensubstitution sein.^[155]

Es existieren im Arbeitskreis bereits einige Vorarbeiten zur Komplexchemie des Rheniums, wie beispielsweise oktaedrische Komplexe mit dem $\text{ReO}(\text{tpb})^{2+}$ -Fragment mit Polyolaten und Aldarsäuren.^[157] Hier wurde der dreizählige Hilfsligand Hydrido-tris(1-pyrazolyl)borat eingesetzt, wodurch es gelang Kristalle mit Weinsäure, Xylarsäure, Threit sowie Xylose zu isolieren. *Oßberger* synthetisierte ebenfalls mit dem $\text{ReO}(\text{tpb})^{2+}$ -Fragment kristalline Verbindungen mit Threit, Anhydroerythritol und Methyl- β -D-Galactopyranose.^[158] Eine neuere Arbeit zeigt die Synthese von Verbindungen mit *trans*-Trichlorido-oxido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) und Glycosen mit dreizähligen Hilfsliganden wie L-Carnosin oder L-Histidin.^[159] Des weiteren wurde von oktaedrischen Rhenium(V)-Komplexen mit N,O-Donorliganden wie 8-Hydroxychinolin oder 2-Pyridin-Ethanol berichtet, bei denen wie zuvor *trans*-Trichlorido-oxido-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) als Edukt diente, und die restlichen Bindungsstellen am Rhenium von Chlorido- bzw. Triphenylphosphan-Liganden besetzt werden.^[160] Es existieren Arbeiten in denen eine N,N,O-Koordination beschrieben wird.^[161] Auch bekannt sind oxalatverknüpfte gemischte Kupfer(II)/Rhenium(IV)-Komplexe.^[162]

2.7.1 Umsetzung von [ReOCl₂(tpb)] mit D-Erythronsäure- γ -lacton

In diesem Teil der Arbeit werden Ergebnisse präsentiert, die mit der Ausgangsverbindung Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V) erzielt wurden. In diesem Edukt koordiniert der dreizählige Hilfsligand *facial* an das Zentralmetall. Eine weitere Koordinationsstelle wird durch einen Oxidoliganden besetzt. Dadurch bleiben zwei Koordinationsstellen zur Komplexierung von Diolfunktionen frei, die im Edukt durch Chloridionen besetzt sind. Somit werden heteroleptische Komplexe nach dem „3 + 2“-Konzept aufgebaut.

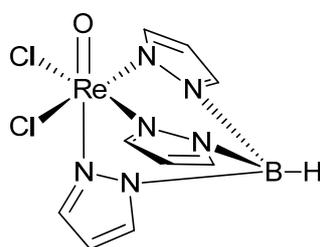


Abbildung 81: Rhenium(V)-Edukt Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V).

Bei der Reaktion von [ReOCl₂(tpb)] mit D-Erythronsäure- γ -lacton und der Base Triethylamin in Methanol wird nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden eine dunkelblaue Lösung erhalten. Durch Entfernen des Lösemittels im Vakuum kann ein dunkelblauer Feststoff gewonnen werden. Nach Umkristallisieren aus Chloroform/*n*-Pentan (1:1) gelingt es innerhalb einer Woche bei Raumtemperatur durch langsames Einengen des Lösemittels [ReO(tpb)(D-Ery1A₄2,3H₂- κ^2 O^{2,3})] (**39**) in Form blauer Blöcke zu isolieren. Die Strukturlösung gelingt in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit ist eine Formeleinheit von **39** enthalten. Trotz der Zugabe von Triethylamin als Base ist der pH-Wert der Reaktionslösung nicht basisch genug, um das D-Erythronsäure- γ -lacton in seine offenkettige Form zu überführen. So steht es wie eingesetzt als γ -Lacton zur Koordination des Zentralmetalls zur Verfügung. In diesem Neutralkomplex koordiniert ein [ReO(tpb)]-Fragment über die im γ -Lacton *cis*-ständigen Alkoxidogruppen an C2 und C3. Dadurch bildet sich ein Chelatfünfring aus. Das Rheniumzentrum ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Rhenium-Oxidosauerstoff Abstand beträgt 167 pm und ist somit wesentlich kürzer als der Abstand zwischen Zentralmetall und den Alkoxidosauerstoffatomen, der jeweils 193 pm beträgt. Die Rhenium-Stickstoff-Abstände liegen zwischen 209 und 225 pm, wobei das dem Oxidoliganden gegenüberliegende den größten Abstand besitzt.

ERGEBNISSE

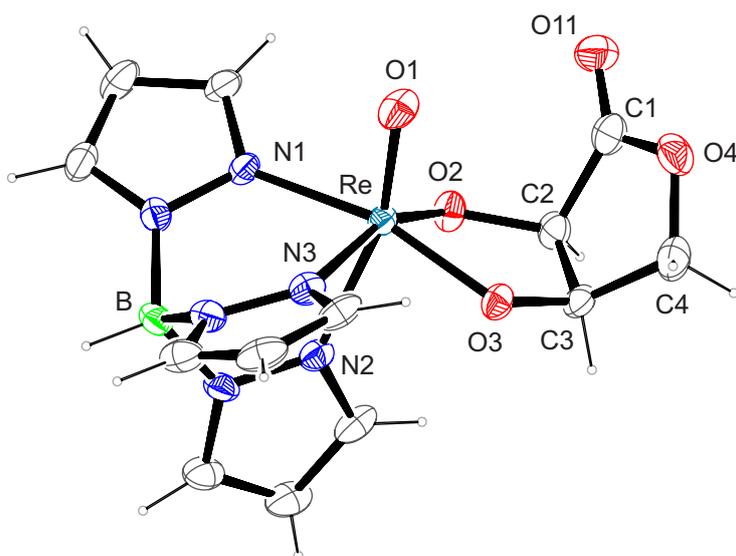


Abbildung 82: ORTEP-Darstellung von $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Ery}1\text{A}_{4t}2,3\text{H-}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{2.3})]$ in Kristallen von **39**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Re–O1 1.672(4), Re–O3 1.928(3), Re–O2 1.936(4) Re–N3 2.094(5), Re–N1 2.116(4), Re–N2 2.248(4); O1–Re–O3 108.01(18), O1–Re–O2 105.9(2), O3–Re–O2 82.01(15), O1–Re–N3 96.7(2), O3–Re–N3 88.22(17), O2–Re–N3 157.17(18), O1–Re–N1 88.80(18), O3–Re–N1 163.19(18), O2–Re–N1 93.37(16), N3–Re–N1 90.07(17) O1–Re–N2 163.99(17), O3–Re–N2 87.23(17), O2–Re–N2 80.54(18), N3–Re–N2 78.40(18), N1–Re–N2 76.05(16); Torsionswinkel ($^\circ$): O2–C2–C3–O3 $-19.7(7)$; Faltungsparameter^[108]: O4–C1–C2–C3–C4 $Q_2 = 0.224(7)$ Å, $\varphi_2 = 107.6(18)^\circ$, (E_{C3}); Re–O2–C2–C3–O3 $Q_2 = 0.273(5)$ Å, $\varphi_2 = 36.5(11)^\circ$, (E_{O2}).

In der Kristallstruktur von **39** existieren keine inter- bzw. intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Neben dem in Kristallen isolierten Isomer in dem das 1,4-Lacton *syn* zur $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ Bindung ausgerichtet ist (**39**) ist in Lösung noch eine zweite Spezies detektierbar, die sich dem *anti*- $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Ery}1\text{A}_{4t}2,3\text{H-}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{2.3})]$ zuordnen lässt. Weitere Minderspezies sind erkennbar, können jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Die zugehörigen ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen werden in Tabelle 40 aufgelistet.

Tabelle 40: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben sind in ppm.

| | | C1 | C2 | C3 | C4 |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------|-------------|-------------|------|
| <i>syn</i> - $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Ery}1\text{A}_{4t}\text{H-}_2)]$ | δ | 174.9 | 92.9 | 92.6 | 74.1 |
| | $\Delta\delta$ | -1.2 | 21.4 | 23.5 | 6.0 |
| <i>anti</i> - $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Ery}1\text{A}_{4t}\text{H-}_2)]$ | δ | 173.8 | 92.7 | 92.4 | 73.2 |
| | $\Delta\delta$ | -2.3 | 21.2 | 23.3 | 5.1 |

2.7.2 Umsetzung von [ReOCl₂(tpb)] mit D-Ribonsäure- γ -lacton

Reagiert D-Ribonsäure- γ -lacton mit [ReOCl₂(tpb)] und der Base Triethylamin in Methanol, erhält man nach zwei Stunden Erhitzen unter Rückfluss eine dunkelblaue Lösung. Durch Entfernen des Lösemittels im Vakuum kann ein blauer Feststoff isoliert werden. Nach Umkristallisieren aus Chloroform/*n*-Pentan (1:1) gelingt es, innerhalb einer Woche bei Raumtemperatur durch langsames Einengen des Lösemittels blaue Kristalle in Form von Blöcken zu erhalten. Die Strukturlösung von [ReO(tpb)(D-Rib1A₄2,3H₂- κ^2 O^{2,3})] · CHCl₃ (**40**) gelingt in der orthorhombischen Raumgruppe *P* 2₁2₁ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich neben einem Komplexmolekül zusätzlich ein Chloroformmolekül.

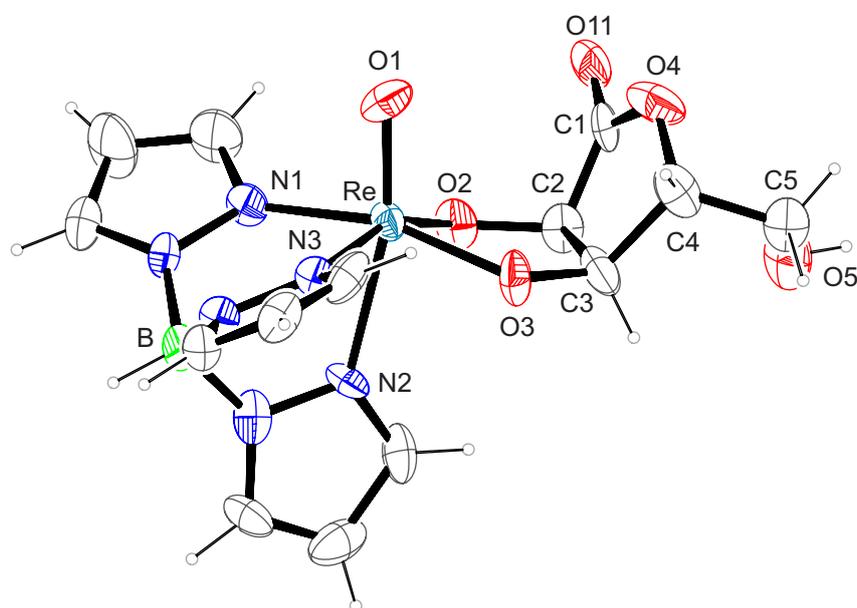


Abbildung 83: ORTEP-Darstellung von [ReO(tpb)(D-Rib1A₄2,3H₂- κ^2 O^{2,3})] · CHCl₃ in Kristallen von **40**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Re–O1 1.678(12), Re–O3 1.946(12), Re–O2 1.955(15), Re–N1 2.097(16), Re–N3 2.123(15), Re–N2 2.283(11); O1–Re–O3 106.7(6), O1–Re–O2 106.3(8), O3–Re–O2 82.1(6), O1–Re–N1 91.4(6), O3–Re–N1 161.7(6), O2–Re–N1 90.7(6), O1–Re–N3 95.0(8), O3–Re–N3 90.1(6), O2–Re–N3 158.6(5), N3–Re–N1 90.7(6), O1–Re–N2 166.2(5), O3–Re–N2 85.6(5), O2–Re–N2 81.1(7), N1–Re–N2 76.6(6), N3–Re–N2 78.4(7); Torsionswinkel (°): O2–C2–C3–O3 –10.4(2); Faltungsparameter^[108]: O4–C1–C2–C3–C4 $Q_2 = 0.18(2)$ Å, $\varphi_2 = 147(7)^\circ$, (^{C4}E); Re–O2–C2–C3–O3 $Q_2 = 0.243(14)$ Å, $\varphi_2 = 21(4)^\circ$, (^{Re}T_{O2}).

D-Ribonsäure- γ -lacton besitzt zwei *cis*-ständigen Alkoxidogruppen an C2 und C3 über die die Koordination an das Rheniumzentrum erfolgt. Dadurch wird ein Chelatfünfring ausgebildet. Das Rheniumzentrum ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Rhenium-Oxidosauerstoff Abstand beträgt 168 pm und ist somit wesentlich kürzer als der Abstand zu den Alkoxidosauerstoffatomen mit jeweils

ERGEBNISSE

195 pm. Die Rhenium-Stickstoff Abstände liegen zwischen 210 und 228 pm, wobei das dem Oxidoliganden gegenüberliegende den größten Abstand zum Zentralmetall besitzt. Es existiert eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung $O5-H\cdots O3^i$, deren Parameter in Tabelle 41 dargestellt sind.

Tabelle 41: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in **39**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle DHA$ |
|----|------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| O5 | H851 | $O3^i$ | 0.84 | 1.85 | 2.66(2) | 162.8 |

ⁱ $-x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

Durch diese klassische (O–H \cdots A) Wasserstoffbrückenbindung wird ein kettenförmiges Wasserstoffbrückenbindungsmuster ausgebildet, dessen graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit dem Deskriptor C(6) (unärer Graphensatz: H851 \cdots O3–C3–C4–C5–O5) gelingt. Das Kettenmotiv verbindet zwei Moleküle miteinander.

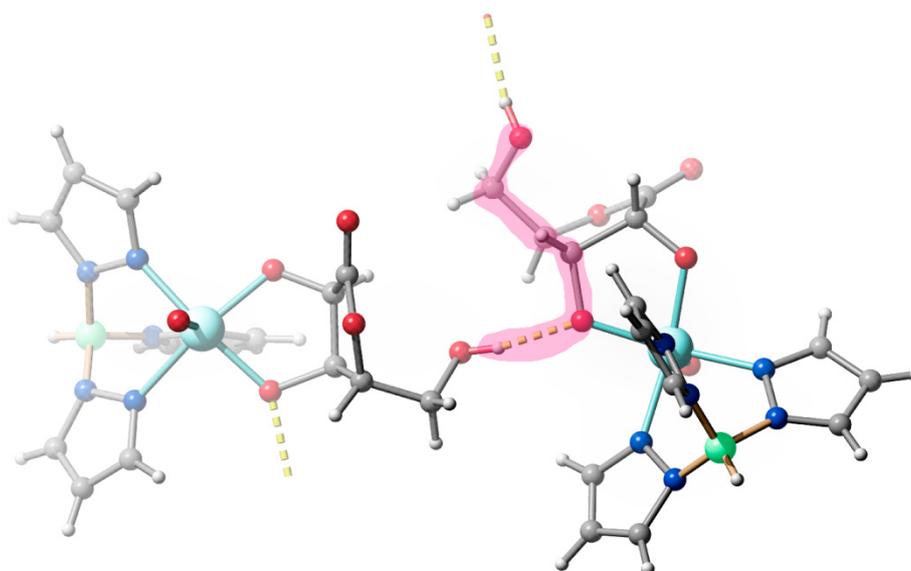


Abbildung 84: SCHAKAL-Darstellung der klassischen Wasserstoffbrückenbindung in **40** mit Blick in etwa entlang $[\bar{1} 0 0]$. Magenta hervorgehoben das Kettenmotiv C(6). Rhenium (cyan), Bor (grün), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau).

Neben dem in Kristallen isolierten *syn*-Isomer (**40**) ist in Lösung noch eine zweite Spezies detektierbar, die sich dem *anti*-[ReO(tpb)(D-Rib1A_{4l}2,3H₂-κ²O^{2,3})] zuordnen lässt. Weitere Minderspezies sind erkennbar, können jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Die zugehörigen ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen werden in Tabelle 42 aufgelistet.

Tabelle 42: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben sind in ppm.

| | | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|-----------------------------------------------------------------|----------------|-------|-------------|-------------|------|------|
| <i>syn</i> -[ReO(tpb)(D-Rib1A _{4l} H ₋₂)] | δ | 175.7 | 95.4 | 94.0 | 86.7 | 62.6 |
| | $\Delta\delta$ | -3.3 | 25.4 | 24.5 | -0.5 | 1.5 |
| <i>anti</i> -[ReO(tpb)(D-Rib1A _{4l} H ₋₂)] | δ | 176.9 | 95.2 | 93.7 | 87.1 | 62.8 |
| | $\Delta\delta$ | -2.1 | 25.2 | 24.2 | -0.1 | 1.7 |

2.7.3 Umsetzung von [ReOCl₂(tpb)] mit D-Lyxonsäure- γ -lacton

D-Lyxonsäure- γ -lacton besitzt wie D-Erythron- und D-Ribonsäure- γ -lacton zwei *cis*-vicinale Hydroxygruppen an den Kohlenstoffatomen C2 und C3 über die die Koordination an das Rheniumzentrum erfolgt. Dadurch wird ein Chelatfünfring ausgebildet. So gelingt es durch die Reaktion von [ReOCl₂(tpb)] mit D-Lyxonsäure- γ -lacton und der Base Triethylamin in Methanol nach zwei Stunden Erhitzen unter Rückfluss eine klare blaue Lösung zu erhalten. Durch entfernen des Lösemittels fällt ein dunkelblauer Niederschlag aus, der aus Chloroform/*n*-Pentan (1:1) umkristallisiert wird.

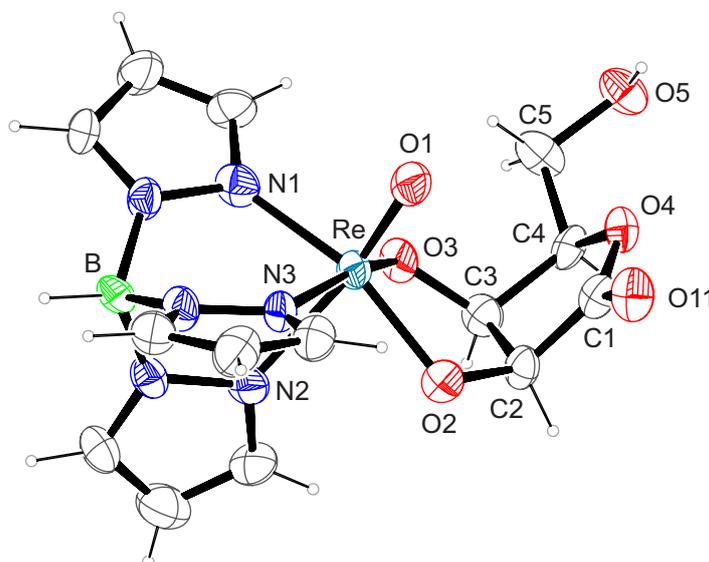


Abbildung 85: ORTEP Darstellung von [ReO(tpb)(D-Lyx1A_{4l}2,3H₋₂- κ^2 O^{2,3})] · CHCl₃ in Kristallen von **41**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Re–O1 1.675(10), Re–O3 1.932(7), Re–O2 1.952(8), Re–N1 2.058(10), Re–N3 2.133(9), Re–N2 2.252(10); O1–Re–O3 108.3(4), O1–Re–O2 105.6(4), O3–Re–O2 81.6(3), O1–Re–N1 96.5(4), O3–Re–N1 86.2(4), O2–Re–N1 157.2(4), O1–Re–N3 87.6(4), O3–Re–N3 164.1(3), O2–Re–N3 94.9(3), N3–Re–N1 91.6(4), O1–Re–N2 163.3(4), O3–Re–N2 87.6(4), O2–Re–N2 81.2(4), N1–Re–N2 79.1(4), N3–Re–N2 76.5(4); Torsionswinkel (°): O2–C2–C3–O3 25.8(13); Faltungparameter^[108]: O4–C1–C2–C3–C4 $Q_2 = 0.280(13)$ Å, $\varphi_2 = 290(2)^\circ$, ^{C3}E; Re–O2–C2–C3–O3 $Q_2 = 0.358(9)$ Å, $\varphi_2 = 217.8(16)^\circ$, (^{O2}E).

ERGEBNISSE

Durch langsames Einengen des Lösemittels bei Raumtemperatur können innerhalb einer Woche blaue Kristalle von $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Lyx1A}_{4/2}, 3\text{H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot \text{CHCl}_3$ (**41**) in Form von Stäbchen isoliert werden. Die Strukturlösung von **41** gelingt in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül und ein Chloroformmolekül.

Das Rheniumzentrum ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Rhenium-Oxidosaauerstoff Abstand beträgt 168 pm und ist somit wesentlich kürzer als der Abstand zu den Alkoxido-Sauerstoffatomen mit 193 bzw. 195 pm. Die Rhenium-Stickstoff Abstände liegen zwischen 205 und 225 pm, wobei das dem Oxidoliganden gegenüberliegende den größten Abstand zum Zentralmetall besitzt. Es existiert eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung $\text{O5-H}\cdots\text{O2}^i$, deren Parameter in Tabelle 43 dargestellt sind. Durch diese Wasserstoffbrückenbindung wird ein kettenförmiges Wasserstoffbrückenbindungsmuster ausgebildet, dessen graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit dem Deskriptor $C(7)$ (unärer Graphensatz: $\text{H851}\cdots\text{O2}-\text{C2}-\text{C3}-\text{C4}-\text{C5}-\text{O5}$) gelingt. Das Kettenmotiv verbindet zwei Moleküle miteinander.

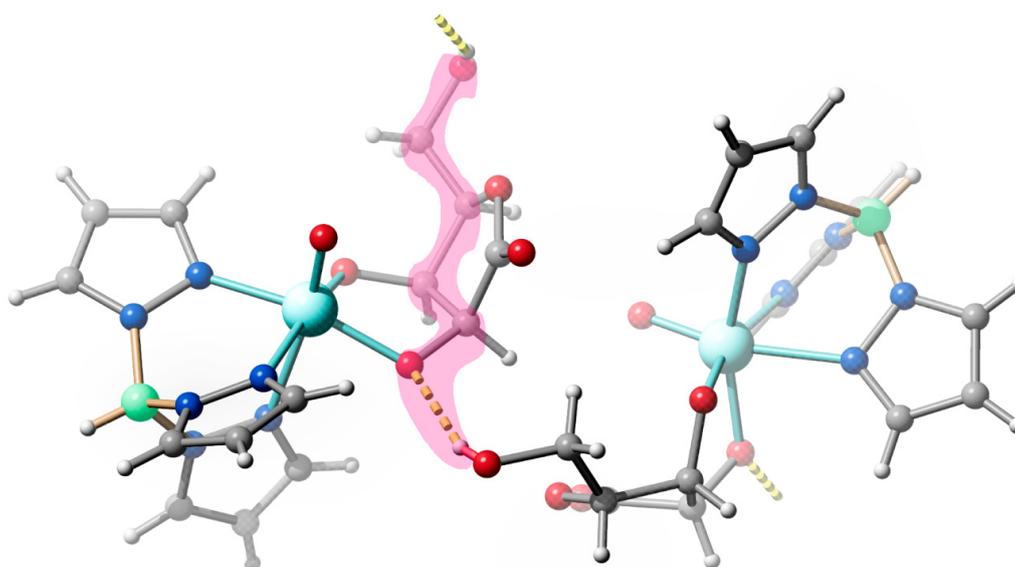


Abbildung 86: SCHAKAL-Darstellung der klassischen Wasserstoffbrückenbindung in **41** mit Blick in etwa entlang $[\bar{1} 0 0]$. Magenta hervorgehoben das Kettenmotiv $C(7)$. Rhenium (cyan), Bor (grün), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau).

Tabelle 43: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in **41**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{\text{DH}}/\text{Å}$ | $d_{\text{HA}}/\text{Å}$ | $d_{\text{DA}}/\text{Å}$ | < DHA |
|----|------|-----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|
| O5 | H851 | O2 ⁱ | 0.84 | 2.04 | 2.832(12) | 155.9 |

ⁱ $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, -z$.

Neben dem in Kristallen isolierten *syn*-Isomer (**41**) ist in Lösung noch eine zweite Spezies detektierbar, die sich dem *anti*-[ReO(tpb)(D-Lyx1A_{4l}2,3H₋₂-κ²O^{2,3})] zuordnen lässt. Die zugehörigen ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen werden in Tabelle 44 aufgelistet.

Tabelle 44: ¹³C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben sind in ppm.

| | | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|-----------------------------------------------------------------|----------------|-------|-------------|-------------|------|------|
| <i>syn</i> -[ReO(tpb)(D-Lyx1A _{4l} H ₋₂)] | δ | 175.2 | 93.8 | 93.3 | 83.9 | 60.4 |
| | $\Delta\delta$ | -3.4 | 22.8 | 23.2 | 1.9 | 0.1 |
| <i>anti</i> -[ReO(tpb)(D-Lyx1A _{4l} H ₋₂)] | δ | 174.4 | 94.0 | 93.5 | 83.8 | 60.3 |
| | $\Delta\delta$ | -4.2 | 23.0 | 22.5 | 1.8 | 0.0 |

2.7.4 Umsetzung von [ReOCl₃(PPh₃)₂] mit D-Erythronsäure- γ -lacton und L-Histidin

L-Histidin ist eine der 20 proteinogenen Aminosäuren. Als solche tritt sie in den meist natürlich vorkommenden Proteinen als Untereinheit auf. Die Seitenkette des Histidins ist ein bevorzugter Ligand für Übergangsmetalle in etlichen Metalloproteinen und Enzymen. Auch die unkomplexierte, freie Form von L-Histidin taucht in vielen Organismen auf. Man entdeckte, dass es als Metallchelator in Pflanzen Nickel aus dem Erdboden anreichert^[163] und sogar in menschlichem Blut als Teil des Kupfertransportsystems vorkommt.^[164] Obwohl Kupfer ein essentielles Spurenelement für Organismen ist, ist es ungebunden auch toxisch. Deshalb kommt es in Organismen nur in gebundener Form, wie in Histidinato-Komplexen vor.

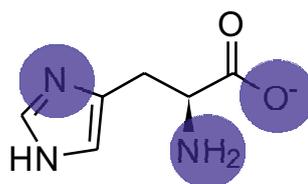


Abbildung 87: Koordinationsstellen von L-Histidinat (blau: N,N,O mit Rhenium(V)).

Als Chelatligand bietet L-Histidin bis zu drei potentielle Bindungsstellen. Es existieren viele bekannte Verbindungen mit Übergangsmetallen wie Nickel(II),^[165-166] Chrom(III),^[167] Cobalt(III),^[168] Molybdän(V),^[169] Kupfer(II)^[164] und Rhenium in niedrigen und hohen Oxidationsstufen.^[170-171]

Die Syntheseroute in diesem Abschnitt startet ausgehend von dem Rhenium(V)-Edukt [ReOCl₃(PPh₃)₂], L-Histidin und zusätzlich einer Zuckersäure die im γ -Lacton eine *cis*-vicinale Diolfunktion besitzt, bzw. offenkettig eine Carboxy- und eine α -Hydroxyfunktion bietet. Die daraus

ERGEBNISSE

resultierenden oktaedrischen Komplexe werden nach dem „3 + 2“-Konzept^[156] aufgebaut, mit einem (N,N,O)(O,O) Donorsatz. Diese Verbindungen sind stabil in wässrigen Lösungen.

Bei der Reaktion von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit L-Histidin, D-Erythronsäure- γ -lacton und Triethylamin im Verhältnis von 1:1:2:3 in Methanol gelingt es nach zwei Stunden Erwärmen auf 50 °C eine klare blaue Lösung zu erhalten. Nach Entfernen des Lösemittels bleibt ein dunkelblauer Feststoff zurück. Dieser wird aus Wasser/Methanol (1:1) umkristallisiert und mit Isopropanol überschichtet. Nach sieben Tagen bei 4 °C gelingt es $[\text{ReO}(\text{L-His})(\text{D-ErylA}_{41}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**42**) in Form violetter Plättchen zu isolieren. **42** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül und eineinhalb Kristallwassermoleküle.

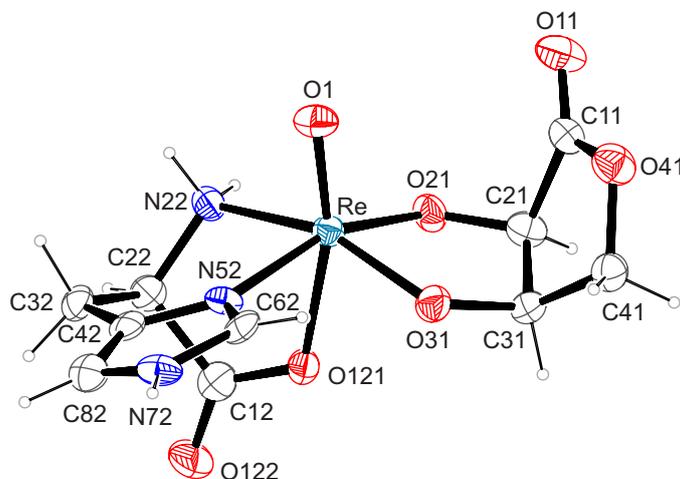


Abbildung 88: ORTEP Darstellung von $[\text{ReO}(\text{L-His})(\text{D-ErylA}_{41}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ in Kristallen von **42**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Re–O1 1.664(6), Re–O31 1.925(6), Re–O21 1.965(5), Re–N52 2.105(5), Re–N22 2.171(6), Re–O121 2.165(6); O1–Re–O31 110.0(3), O1–Re–O21 105.0(3), O31–Re–O21 82.5(2), O1–Re–N52 94.6(4), O31–Re–N52 89.8(3), O21–Re–N52 160.3(4), O1–Re–O121 164.5(3), O31–Re–O121 84.5(2), O21–Re–O121 81.9(2), N52–Re–O121 79.3(4), O1–Re–N22 92.8(3), O31–Re–N22 157.3(3), O21–Re–N22 92.1(2), N52–Re–N22 88.1(2), O121–Re–N22 72.9(2); Torsionswinkel (°): O21–C21–C31–O31 $-28.7(9)$, O121–C12–C22–N22 $23.9(9)$; Faltungsparameter^[107-108]: O41–C11–C21–C31–C41 $Q_2 = 0.280(12)$ Å, $\varphi_2 = 105(3)^\circ$, (E_{C3}); Re–O21–C21–C31–O31 $Q_2 = 0.278(10)$ Å, $\varphi_2 = 58.9(18)^\circ$, ($C^{21}T_{O21}$); Re–O121–C12–C22–N22 $Q_2 = 0.463(9)$ Å, $\varphi_2 = 333.7(12)^\circ$, (E_{N22}); Re–N22–C22–C32–C42–N52 $Q = 0.621(10)$ Å, $\theta = 47.1(10)$ $\varphi = 94.8(14)^\circ$, ($C^{22}H_{N22}$);

Die deprotonierte Form des L-Histidins bindet als (N,N,O)-Donor an das Zentralmetall. O121 der Carboxylatgruppe der Aminosäure greift *trans* zum Oxidoliganden O1 an. Der (O,O)-Donor Erythronsäure- γ -Lacton vervollständigt die verzerrt oktaedrische Koordination in *syn*-Orientierung zu O1. Die Imidazolringe stapeln sich entlang $[0\ 1\ 0]$ mit einem Abstand von 310 pm. Durch die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung $\text{N22}\cdots\text{O21}^i$, deren Parameter in Tabelle 45 dargestellt sind wird ein ringförmiges Wasserstoffbrückenbindungsmuster ausgebildet, dessen graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit dem Deskriptor $R_2^2(8)$ (unärer Graphensatz: $\text{H722}\cdots\text{O21}\text{-Re-N72-H722}\cdots\text{O21-Re-N72}$) gelingt.

ERGEBNISSE

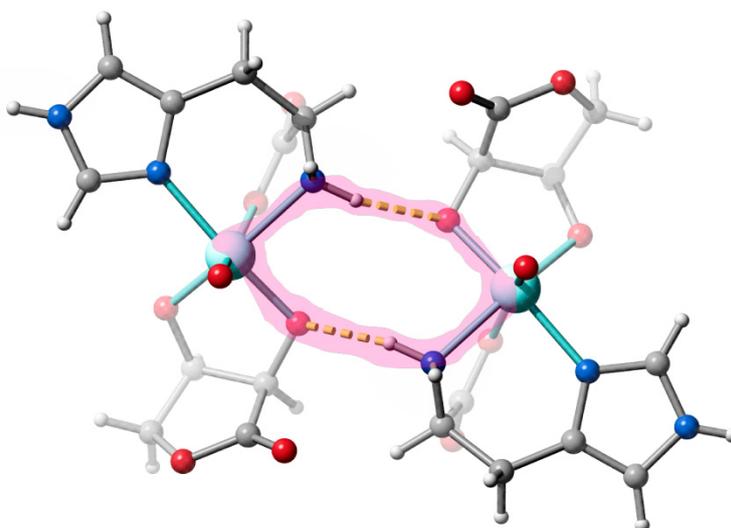


Abbildung 89: SCHAKAL-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungsmotivs in **42** mit Blick in etwa entlang [0 1 0]. Magenta hervorgehoben das Ringmuster $R_2^2(8)$. Rhenium (cyan), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau).

Tabelle 45: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in **42**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | $\angle DHA$ |
|-----|------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| N72 | H772 | O121 ⁱ | 0.88 | 2.14 | 2.926(9) | 147 |
| N22 | H721 | O122 ⁱⁱ | 0.92 | 2.47 | 3.365(9) | 164 |
| N22 | H722 | O21 ⁱⁱⁱ | 0.92 | 2.04 | 2.911(8) | 158 |
| O90 | H901 | O122 ^v | 0.83(2) | 2.46(2) | 2.88(2) | 113(16) |
| O90 | H902 | O11 ^{iv} | 0.83(2) | 2.12(8) | 2.92(2) | 165(30) |
| O91 | H911 | O1 ^{iv} | 0.76(2) | 2.52(7) | 3.109(7) | 135(9) |

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

Wie oben beschrieben zeigt die Strukturlösung den Erythronsäure- γ -Lacton Liganden in *syn*-Orientierung zu dem Oxidoliganden. Eine *syn/anti*-Isomerie konnte in Lösung nicht beobachtet werden. Weder in einem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, noch in einem ^{13}C -NMR-Spektrum wiederaufgelöster Kristalle. In diesen Spektren ist nur ein Signalsatz des *syn*-Isomers detektierbar.

ERGEBNISSE

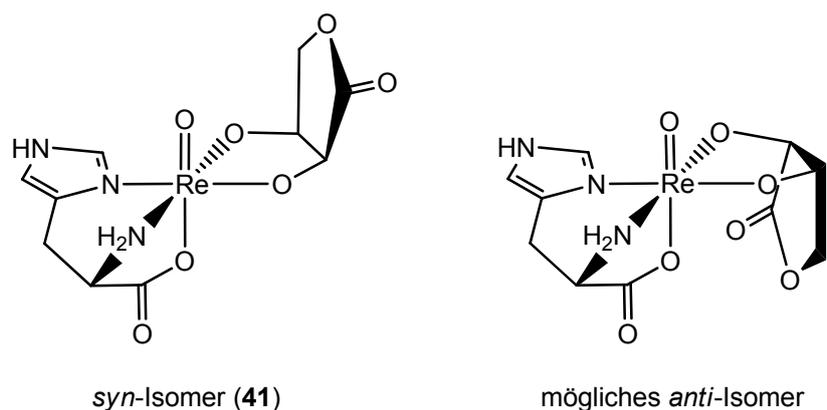


Abbildung 90: Mögliche *syn/anti*-Isomere mit Erythronsäure- γ -lacton

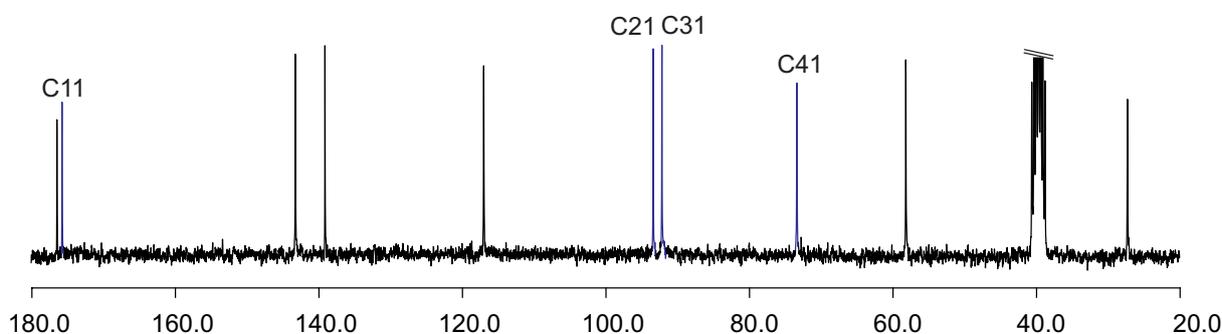


Abbildung 91: ^{13}C -NMR-Spektrum wiederaufgelöster Kristalle von **42**. Schwarz: Signale von L-Histidin und Lösemittel (DMSO- d_6); Blau: Signale des Rhenium(V) koordinierenden D-Erythronsäure- γ -lactons.

Wie bereits bei der Umsetzung des Erythronsäure- γ -lactons mit dem $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})]^{2+}$ -Fragment, erfährt das Signal der Carboxyfunktion eine leichte Hochfeldverschiebung von 0.9 ppm, während das Signal von C41 um 4.7 ppm tieffeldverschoben wird, obwohl es nicht an der Koordination des Metallzentrums beteiligt ist. Die Signale der beiden Kohlenstoffatome C21 und C31, die an die koordinierenden Hydroxyfunktionen binden, erfahren eine Tieffeldverschiebung von 21.3 bzw 22.5 ppm. Die zugehörigen ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen werden in Tabelle 46 aufgelistet.

Tabelle 46: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von **42** im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben sind in ppm.

| | | C11 | C21 | C31 | C41 |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------|-------|-------------|-------------|------|
| <i>syn</i> - $[\text{ReO}(\text{L-His})(\text{D-Ery1A}_4\text{H}_2)]$ | δ | 175.2 | 92.8 | 91.6 | 72.8 |
| | $\Delta\delta$ | -0.9 | 21.3 | 22.5 | 4.7 |

2.7.5 Umsetzung von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Galactarsäure und L-Histidin

Obwohl bereits einige Strukturen mit einfachen α -Hydroxycarbonsäuren und dem $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{L-His})]$ -Fragment bekannt sind,^[172] in denen die Koordination an das Metallzentrum über die Carboxylat- und die α -Hydroxyfunktion erfolgt, zeigten die eingesetzten Aldonsäuren keine Neigung dieses Bindungsmuster auszubilden. Umsetzungen mit den Natriumsalzen der Zuckersäuren, damit die Liganden von Beginn an in offenkettiger Form vorliegen, führen zu keiner detektierbaren Koordination der Aldonsäuren an ein Rhenium(V)-Zentrum. ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzungen zeigen ausschließlich Signale der freien Zuckersäuren. Deshalb wurde auch mit Galactarsäure, einer Aldarsäure, eine Umsetzung durchgeführt, um eine eventuelle Koordination über die Carboxylat- und die α -Hydroxyfunktionen beobachten zu können.

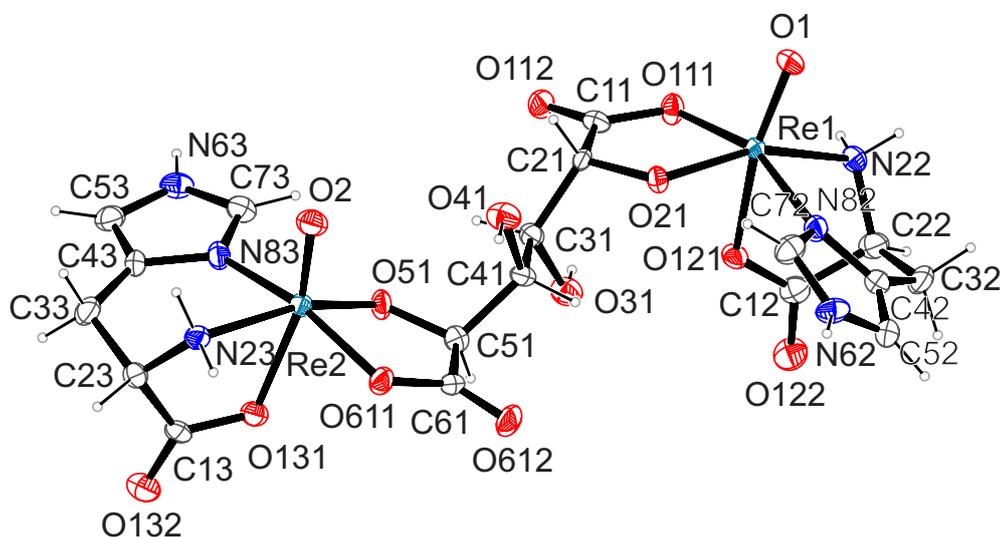


Abbildung 92: ORTEP Darstellung von $[(\text{ReO})_2(\text{L-His})_2(\text{Gal}_{1,6}\text{A}_{2,1,2,5,6}\text{H}_{-4-1\kappa^2\text{O}^{1,2}-2\kappa^2\text{O}^{5,6}})] \cdot 4,81 \text{ H}_2\text{O}$ in Kristallen von **43**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Re2–O2 1.677(3), Re2–O51 1.943(3), Re2–O611 2.015(3), Re2–N83 2.070(4), Re2–O131 2.123(3), Re2–N23 2.173(3), Re1–O1 1.668(3), Re1–O21 1.938(3), Re1–O111 2.041(3), Re1–N82 2.051(4), Re1–O121 2.146(3), Re1–N22 2.152(4); O2–Re2–O51 109.77(15), O2–Re2–O611 101.89(15), O51–Re2–O611 81.46(12), O2–Re2–N83 96.39(16), O51–Re2–N83 88.77(13), O611–Re2–N83 161.31(14), O2–Re2–O131 160.97(14), O51–Re2–O131 89.20(12), O611–Re2–O131 81.80(13), N83–Re2–O131 82.17(14), O2–Re2–N23 87.99(16), O51–Re2–N23 162.06(15), O611–Re2–N23 97.74(12), N83–Re2–N23 86.69(14), O131–Re2–N23 72.99(14), O1–Re1–O21 110.27(15), O1–Re1–O111 100.79(14), O21–Re1–O111 80.72(12), O1–Re1–N82 100.56(15), O21–Re1–N82 87.49(13), O111–Re1–N82 158.12(13), O1–Re1–O121 165.23(13), O21–Re1–O121 84.40(12), O111–Re1–O121 79.32(12), N82–Re1–O121 81.25(13), O1–Re1–N22 92.01(15), O21–Re1–N22 157.70(14), O111–Re1–N22 96.36(14), N82–Re1–N22 87.58(14), O121–Re1–N22 73.36(13); Torsionswinkel (°): O111–C11–C21–O21 $-5.0(6)$, O51–C51–C61–O612 $178.0(4)$. Faltungsparameter^[107-108]: Re2–O51–C51–C61–O611 $Q_2 = 0.151(3)$ Å, $\varphi_2 = 7.8(18)^\circ$, ($^{\text{Re}}E$); Re2–O131–C13–C23–N23 $Q_2 = 0.478(4)$ Å, $\varphi_2 = 154.8(5)^\circ$, ($^{\text{N}23}\text{T}_{\text{Re}}$); Re1–O121–C12–C22–N22 $Q_2 = 0.447(4)$ Å, $\varphi_2 = 149.6(6)^\circ$, ($^{\text{Re}}E$); Re2–N23–C23–C33–C43–N83 $Q = 0.625(5)$ Å, $\theta = 131.6(4)$ $\varphi = 266.8(5)^\circ$, ($^{\text{N}23}\text{S}_{\text{C}23}$); Re1–N22–C22–C32–C42–N82 $Q = 0.609(5)$ Å, $\theta = 139.0(4)$ $\varphi = 265.1(6)^\circ$, ($^{\text{N}22}\text{S}_{\text{C}22}$).

ERGEBNISSE

So gelang es bei der Reaktion von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit L-Histidin, Galactarsäure und Triethylamin im Verhältnis von 1:1:2:3 in Methanol $[(\text{ReO})_2(\text{L-His})_2(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})] \cdot 4.81 \text{ H}_2\text{O}$ (**43**) in Form blauer Blöcke zu isolieren. **43** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül, vier Kristallwassermoleküle, ein Kristallwassermolekül dessen Lage halbbesetzt ist und eines dessen Lage lediglich zu 31% besetzt ist. Das Galactarsäuremolekül koordiniert über die beiden Carboxylat- und die zugehörigen α -Hydroxyfunktionen an zwei $[\text{ReO}(\text{L-his})]^{2+}$ -Fragmente, wodurch sich in diesem Zweikernkomplex zwei Chelatfünfringe ausbilden. Die deprotonierte Form der L-Histidin Liganden bindet als (N,N,O) -Donor an das jeweilige Rhenium(V)-Zentrum. O121 bzw. O131 der Carboxylatgruppen der Aminosäuren greifen *trans* zu den Oxidoliganden O1 bzw. O2 an. Der (O,O) -Donor Galactarsäure vervollständigt die verzerrt oktaedrische Koordination. Die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle konnten nicht detektiert werden. Die Parameter der weiteren Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 47 dargestellt.

Tabelle 47: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in **43**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{\text{DH}}/\text{Å}$ | $d_{\text{HA}}/\text{Å}$ | $d_{\text{DA}}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|---------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|
| O31 | H831 | O121 | 0.84 | 2.12 | 2.898(4) | 154 |
| O41 | H841 | O2 | 0.84 | 2.54 | 3.347(5) | 161 |
| N22 | H721 | O90 ⁱ | 0.92 | 2.16 | 3.003(6) | 151 |
| N22 | H722 | O132 ⁱⁱ | 0.92 | 2.32 | 3.097(5) | 142 |
| N22 | H722 | O131 ⁱⁱ | 0.92 | 2.56 | 3.404(5) | 152 |
| N23 | H731 | O611 ⁱⁱⁱ | 0.92 | 2.04 | 2.905(4) | 156 |
| N23 | H732 | O92 ^{iv} | 0.92 | 2.01 | 2.926(7) | 174 |
| N62 | H762 | O93 | 0.88 | 1.87 | 2.740(6) | 171 |
| N63 | H763 | O122 ^{iv} | 0.88 | 2.16 | 2.804(5) | 129 |

ⁱ $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1$; ⁱⁱ $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $-x, y, -z$; ^{iv} $x, y, z - 1$.

Durch die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung N23–H \cdots O611ⁱⁱⁱ wird ein ringförmiges Wasserstoffbrückenbindungsmuster ausgebildet, dessen graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit dem Deskriptor $R_2^2(8)$ (unärer Graphensatz: H723 \cdots O611–Re2–N23–H723 \cdots O611–Re2–N23) gelingt. Zusätzlich findet sich noch ein intramolekularer Ring, der durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O31–H \cdots O121 erzeugt wird. Dieser lässt sich durch den Deskriptor $S(7)$ (unärer Graphensatz: H831 \cdots O121–Re1–O21–C21–C31–O31) beschreiben.

Galactarsäure als eine *meso*-Verbindung zeigt in einem Edukt-¹³C-NMR-Spektrum aufgrund der konformationsabhängigen C_1 - bzw. C_s -Symmetrie nur drei Signale, da die Kohlenstoffatome C1/C6, C2/C5 und C3/C4 jeweils chemisch äquivalent sind. Im ¹³C-NMR-Spektrum erneut aufgelöster Kristalle von **43** sind jedoch sechs zur Aldarsäure gehörige Signale detektierbar, da die chemischen Umgebungen der Kohlenstoffatome der Zuckersäure in **43** unterschiedlich sind. So bildet

beispielsweise O41 eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zum Oxidoliganden O2 aus (O41–H···O2), während das im Edukt chemisch äquivalente O31 eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zu O121 ausbildet (O31–H···O121), welches sich *trans* zum Oxidoliganden O1 befindet. Die zugehörigen ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen werden in Tabelle 48 aufgelistet.

Tabelle 48: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von **43** im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben sind in ppm.

| | | C11 | C21 | C31 | C41 | C51 | C61 |
|----------------------------------------------------|----------------|-------------|-------------|------|------|-------------|-------------|
| [ReO(L-His)(Gal16A ₂ H ₋₄)] | δ | 186.2 | 86.2 | 74.0 | 72.5 | 85.9 | 185.3 |
| | $\Delta\delta$ | 11.1 | 15.2 | 4.5 | 3.0 | 14.9 | 10.2 |

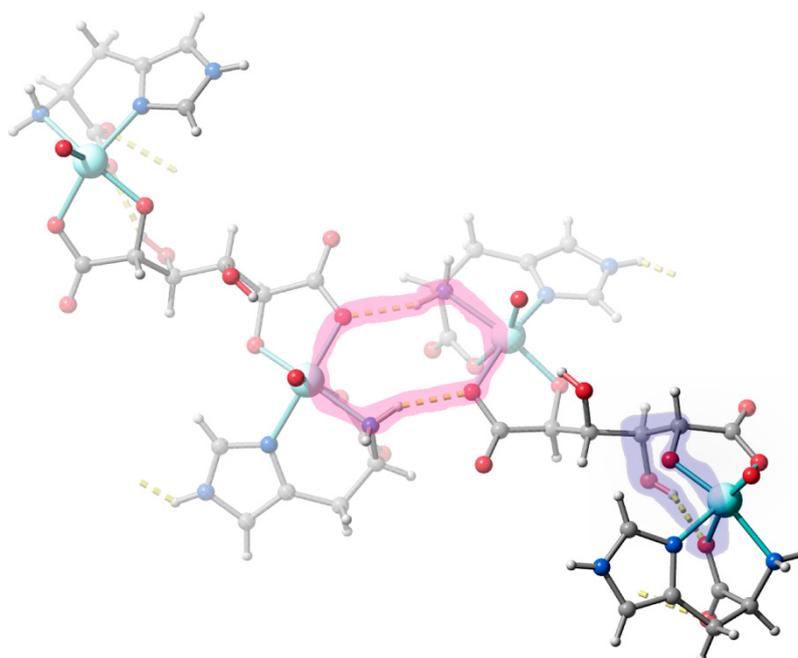


Abbildung 93: SCHAKAL-Darstellung einiger Wasserstoffbrückenbindungsmotive in **43** mit Blick in etwa entlang [0 1 0]. Magenta hervorgehoben das Ringmuster $R_2^2(8)$, blau markiert der intramolekulare Ring $S(7)$. Rhenium (cyan), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau).

2.7.6 Umsetzung von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Natrium-D-xylonat und Glycyl-L-histidin

Metallkomplexe mit Histidin-haltigen Peptiden sind gut untersucht, da sie als Modellverbindungen für die Wechselwirkungen zwischen Metallionen und Proteinen dienen.^[173] So wurde das einfache Dipeptid Glycyl-L-histidin (gly-L-his) besonders auf dessen Reaktivität gegenüber Zink(II) untersucht,^[174] da das bekannte Phänomen der erhöhten Sauerstoffaffinität des Hämoglobins, wenn es

ERGEBNISSE

an Zn(II) bindet, erforscht werden sollte.^[175] Diverse Studien an binären Systemen in Lösung favorisieren ein Bindungsmuster bei dem Glycyl-L-histidin als tridentater Chelatligand fungiert, wobei das Metallzentrum durch die Aminogruppe des Glycins, das deprotonierte Peptidstickstoffatom und ein Stickstoffatom des Imidazolrings des Histidins, koordiniert wird.^[173] Die alternative Chelatisierung über NH₂ (gly), N (Peptid) und O (Carboxylatfunktion des Histidins) ist aber ebenso bekannt.^[176]

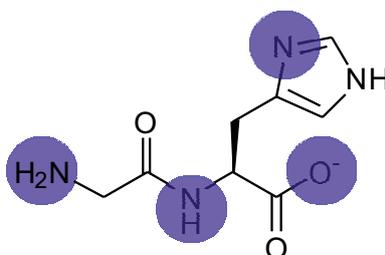


Abbildung 94: Koordinationsstellen von Glycyl-L-histidinat (blau: *N,N,O* bzw. *N,N,N* mit Rhenium(V)).

Mit dem zum Gly-L-his homologen Dipeptid L-Carnosin (β -Alanyl-L-histidin) sind Rhenium(V)-Komplexe untersucht, in denen die Aminosäure als dreizähliger (*N,N,O*)-Donor *facial* an das Metallzentrum koordiniert.^[159] Ein analoger Rhenium(V)-Komplex ist mit Glycyl-L-histidin, welches ebenfalls als (*N,N,O*)-Donor *facial* an das Zentralmetall koordiniert, erforscht. In diesem Komplex werden die zwei noch freien Koordinationsstellen des Rhenium(V)-Zentrums durch die *cis*-vicinale Diolfunktion O3 und O4 eines Methyl- β -D-galactopyranosid-Liganden besetzt. In derselben Arbeit wird auch ein zweikerniger, oxidoverbrückter Rhenium-Komplex vorgestellt, in dem das Dipeptid als (*N,N,N*)-Donor *meridional* an das Metallzentrum koordiniert.^[177] Da es mit den beiden *facial* koordinierenden Liganden tpb und L-Histidin nicht möglich war Aldonsäuren offenkettig über die Carboxy- und die α -Hydroxyfunktion an das Rhenium(V)-Zentrum koordinieren zu lassen, bietet sich Glycyl-L-histidin aufgrund der erhöhten Flexibilität in Bezug auf die Ausbildung variabler Bindungsmuster für Umsetzungen dieser Art an. Da die Versuchsbedingungen nicht alkalisch genug sind um die Zuckersäuren aufgrund des pH-Wertes in die offenkettige Form zu überführen, müssen die Lactone jedoch vor der Umsetzung mit der Rhenium(V)-Ausgangsverbindung mit Natriumhydroxid umgesetzt werden, um die offenkettigen Natriumsalze der Aldonsäuren zu erhalten, die dann weiter umgesetzt werden können.

Bei der Reaktion von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Glycyl-L-histidin, Natrium-D-xylonat und Triethylamin im Verhältnis von 1:1:2:3 in Methanol erhält man nach zwei Stunden Erwärmen auf 50 °C eine klare, blaue Lösung. Nach Entfernen des Lösemittels bleibt ein dunkelblauer Feststoff zurück. Dieser wird aus Wasser/Methanol (1:1) umkristallisiert und mit Isopropanol überschichtet. Nach einer Woche bei 4 °C gelingt es $\text{Na}[\text{ReO}(\text{gly-L-HisH}_{-1})(\text{D-Xyl1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**44**) in Form blauer Plättchen zu isolieren. **43** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexanion, vier

ERGEBNISSE

Kristallwassermoleküle und ein Natriumion, das dem Ladungsausgleich dient. Das Dipeptid wirkt als (*N,N,N*)-Donor und koordiniert *meridional* an das Rhenium(V)-Zentrum. Dadurch bilden sich ein Chelatfünfring und ein Chelatsechsring aus. Die Säurefunktion der Aminosäure steht *anti* zum Oxidoliganden und ist deprotoniert, wodurch nach Koordination der Zuckersäure ein einfach negativ geladener Komplex gebildet wird. Das, durch das Einsetzen des Natriumsalzes der Zuckersäure, im Ansatz vorhandene Natriumion dient als Gegenion.

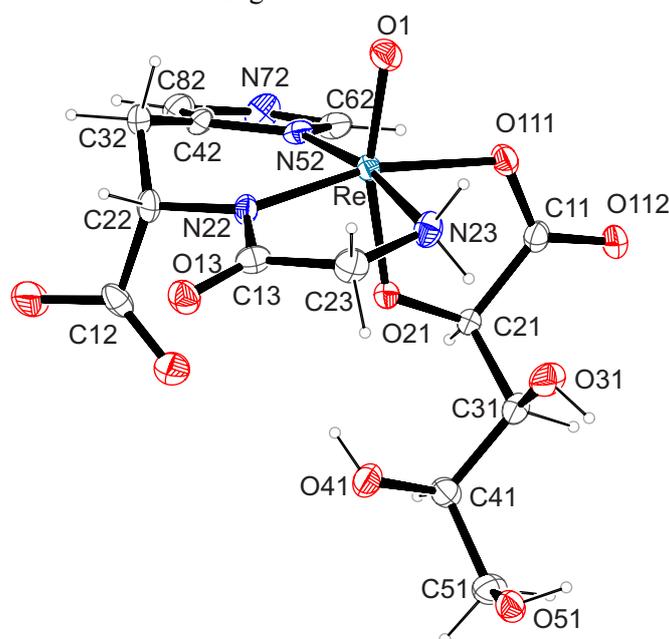


Abbildung 95: ORTEP Darstellung des Komplexanions $[\text{ReO}(\text{gly-L-HisH}_{-1})(\text{D-Xyl1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})]^-$ in Kristallen von **44**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Re–O1 1.697(2), Re–O21 1.954(2), Re–N22 2.000(3), Re–N52 2.091(3), Re–N23 2.138(3), Re–O111 2.154(2); O1–Re–O21 163.63(10), O1–Re–N22 104.95(12), O21–Re–N22 90.99(11), O1–Re–N52 96.19(12), O21–Re–N52 86.80(11), N22–Re–N52 92.05(13), O1–Re–N23 93.42(13), O21–Re–N23 85.02(12), N22–Re–N23 81.83(14), N52–Re–N23 169.68(12), O1–Re–O111 88.45(11), O21–Re–O111 75.43(11), N22–Re–O111 166.14(11), N52–Re–O111 89.98(11), N23–Re–O111 94.02(10); Torsionswinkel (°): O111–C11–C21–O21 $-0.5(4)$, N22–C13–C23–N23 $-9.6(5)$. Faltungsparameter^[107]: Re–N22–C22–C32–C42–N52 $Q = 0.563(4)$ Å, $\theta = 107.1(3)$ $\varphi = 344.5(4)^\circ$, ($C^{32}S_{C22}$).

Das D-Xylonsäuremolekül koordiniert als (*O,O*)-Donor unter Ausbildung eines Chelatfünfrings über die Carboxylat- und die α -Hydroxyfunktion an das Zentralmetall, wodurch die verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung des Rheniumatoms vervollständigt wird. Die Ebene des Oktaeders wird durch die drei Stickstoffatome N23, N22 und N52 des Dipeptid-Liganden sowie das Carboxylat-sauerstoffatom O111 der Zuckersäure aufgespannt. Das Rheniumatom befindet sich nicht exakt in dieser Ebene, sondern ist um 20.5 pm in Richtung des apikalen Oxidoliganden ausgelenkt. Die zweite apikale Position ist durch das α -Hydroxysauerstoffatom O21 der Zuckersäure besetzt. Dieses besitzt mit 195 pm einen deutlich größeren Abstand zum Zentralmetall, als der Oxidoligand mit 170 pm. Das als Gegenion kokristallisierte Natriumion ist ebenfalls sechsfach koordiniert und besitzt folgende Abstände in Å zu seinen Umgebungspartnern: O90 2.365(4), O91 2.341(3), O92 2.411(3), O93 2.379(3), O41 2.374(3), O51 2.459(3). Im Rahmen der Strukturverfeinerung konnten alle

ERGEBNISSE

Wasserstoffatome an Kristallwassermolekülen lokalisiert werden, was eine vollständige Beschreibung des Wasserstoffbrückenbindungssystems erlaubt. Sämtliche Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 49 dargestellt.

Tabelle 49: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in **44**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------|
| O31 | H831 | O122 ⁱ | 0.84 | 1.89 | 2.720(4) | 168 |
| O41 | H841 | O21 | 0.84 | 2.16 | 2.753(4) | 127 |
| O41 | H841 | O121 | 0.84 | 2.46 | 3.182(4) | 145 |
| O51 | H851 | O122 ⁱ | 0.84 | 1.84 | 2.642(4) | 159 |
| O90 | H901 | O122 ⁱ | 0.79(2) | 2.52(5) | 3.178(8) | 141(7) |
| O90 | H902 | O1 ⁱⁱ | 0.80(2) | 2.47(6) | 2.846(5) | 111(6) |
| O90 | H902 | O112 ⁱⁱⁱ | 0.80(2) | 2.50(3) | 3.245(8) | 157(6) |
| O91 | H911 | O13 | 0.79(2) | 2.05(2) | 2.829(4) | 166(4) |
| O91 | H912 | O51 ^{iv} | 0.79(2) | 2.08(2) | 2.853(4) | 169(3) |
| O92 | H921 | O93 ^{iv} | 0.79(2) | 2.06(3) | 2.843(5) | 170(10) |
| O92 | H922 | O122 ^v | 0.79(2) | 2.37(2) | 3.151(5) | 176(4) |
| O93 | H931 | O121 ^v | 0.79(2) | 2.05(2) | 2.839(4) | 172(5) |
| O93 | H932 | O112 ⁱⁱⁱ | 0.79(2) | 2.26(4) | 2.942(4) | 146(6) |
| N23 | H721 | O112 ⁱⁱ | 0.92 | 2.21 | 3.086(5) | 158 |
| N23 | H721 | O111 ⁱⁱ | 0.92 | 2.57 | 3.198(4) | 125 |
| N23 | H722 | O31 | 0.92 | 2.10 | 2.988(4) | 163 |
| N72 | H772 | O92 ^{vi} | 0.88 | 2.19 | 2.884(5) | 135 |
| N72 | H772 | O13 ^{vii} | 0.88 | 2.48 | 3.007(5) | 119 |

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

Im ¹³C-NMR-Spektrum der wiederaufgelösten Kristalle von **44** ist eine Hauptspezies detektierbar. Das Signal der Carboxylatfunktion der Zuckersäure erfährt eine Tieffeldverschiebung von 15.3 ppm. Das Signal des α -Kohlenstoffatoms erfährt durch die Koordination der α -Hydroxyfunktion an das Rhenium(V)-Zentrum ebenfalls eine Tieffeldverschiebung von 9.6 ppm. Die zugehörigen ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen werden in Tabelle 50 aufgelistet.

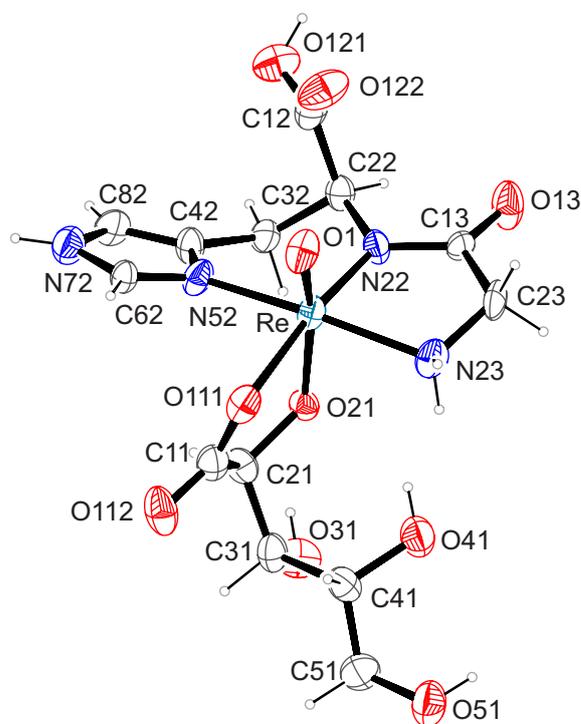
Tabelle 50: ¹³C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von **44** im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben sind in ppm.

| | | C11 | C21 | C31 | C41 | C51 |
|-------------------------------------------------------------|----------------|-------------|------------|------|------|------|
| Na[ReO(gly-L-HisH ₋₁)(D-Xyl1AH ₋₂)] | δ | 192.8 | 81.9 | 72.7 | 71.1 | 62.8 |
| | $\Delta\delta$ | 15.3 | 9.6 | 0.6 | -0.3 | 0.4 |

2.7.7 Umsetzung von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Natrium-D-lyxonat und Glycyl-L-histidin

Reagiert $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Glycyl-L-histidin, Natrium-D-lyxonat und Triethylamin im Verhältnis von 1:1:2:3 in Methanol, wird nach ca. zwei Stunden Erwärmen auf 50 °C eine klare, blaue Lösung erhalten. Nach Entfernen des Lösemittels bleibt ein dunkelblauer Feststoff zurück. Dieser wird aus Wasser/Methanol (1:1) umkristallisiert und mit Isopropanol überschichtet. Nach einer Woche bei 4 °C gelingt es $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})(\text{D-Lyx1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**45**) in Form blauer Plättchen zu isolieren. **45** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül, sieben Kristallwassermoleküle und zwei Kristallwassermoleküle, deren Lagen halbbesetzt sind. Das Glycyl-L-histidin wirkt als (*N,N,N*)-Donor und koordiniert *meridional* an das Rhenium(V)-Zentrum. Dadurch bilden sich ein Chelatfünfring und ein Chelatsechsring aus.

Abbildung 96: ORTEP-Darstellung von $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})(\text{D-Lyx1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **45**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Re–O1 1.701(5), Re–O21 1.967(5), Re–N22 1.985(7), Re–N52 2.087(6), Re–N23 2.129(6), Re–O111 2.137(6); O1–Re–O21 164.5(2), O1–Re–N22 104.1(3), O21–Re–N22 91.4(2), O1–Re–N52 94.8(3), O21–Re–N52 83.7(2), N22–Re–N52 92.3(3), O1–Re–N23 96.1(3), O21–Re–N23 86.8(3), N22–Re–N23 81.3(2), N52–Re–N23 168.4(3), O1–Re–O111 88.0(3), O21–Re–O111 76.5(2), N22–Re–O111 167.9(3), N52–Re–O111 86.8(2), N23–Re–O111 97.4(2); Torsionswinkel (°): O111–C11–C21–O21 5.2(9), N22–C13–C23–N23 14.4(11). Faltungsparameter^[107-108]: Re–O21–C21–C11–O111 $Q_2 = 0.236(6)$ Å, $\varphi_2 = 191.8(19)^\circ$, ($^{O21}T_{\text{Re}}$); Re–N22–C13–C23–N23 $Q_2 = 0.234(7)$ Å, $\varphi_2 = 329.2(18)^\circ$, (E_{N23}); Re–N22–C22–C32–C42–N52 $Q = 0.599(8)$ Å, $\theta = 106.7(7)$ $\varphi = 334.8(8)^\circ$, ($^{C32}S_{\text{C22}}$).



Die Carboxyfunktion der Aminosäure ist *syn* zur $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ -Bindung ausgerichtet und ist protoniert, wodurch nach Koordination der Zuckersäure ein Neutralkomplex gebildet wird. Das D-Lyxonsäuremolekül koordiniert als (*O,O*)-Donor unter Ausbildung eines Chelatfünfrings über die Carboxylat- und die α -Hydroxyfunktion an das Zentralmetall, wodurch die verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung des Rheniumatoms vervollständigt wird. Die Ebene des Oktaeders wird durch die drei Stickstoffatome N23, N22 und N52 des Glycyl-L-histidin-Liganden sowie das Carboxylatsauerstoffatom O111 der Zuckersäure aufgespannt. Das Rheniumatom befindet sich nicht exakt in dieser Ebene, sondern ist um 21.1 pm in Richtung des apikalen Oxidoliganden ausgelenkt. Die zweite

ERGEBNISSE

apikale Position ist durch das α -Hydroxysauerstoffatom O21 der Zuckersäure besetzt. Dieses besitzt mit 197 pm einen deutlich größeren Abstand zum Zentralmetall, als der Oxidoligand mit 170 pm. Die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle konnten nicht detektiert werden.

Tabelle 51: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in **45**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|------|------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| O31 | H831 | O90 ⁱ | 0.84 | 2.23 | 2.715(9) | 116 |
| O41 | H841 | O21 | 0.84 | 2.26 | 2.867(9) | 129 |
| O41 | H841 | N23 | 0.84 | 2.39 | 3.18(2) | 156 |
| O51 | H851 | O92 ⁱⁱ | 0.84 | 1.68 | 2.501(9) | 164 |
| O51 | H851 | O98 ⁱⁱⁱ | 0.84 | 2.65 | 3.29(2) | 133 |
| O121 | H121 | O95 | 0.84 | 2.12 | 2.82(2) | 141 |
| N23 | H731 | O121 ^{iv} | 0.92 | 1.93 | 2.852(9) | 177 |
| N23 | H732 | O41 | 0.92 | 2.29 | 3.18(2) | 163 |
| N23 | H732 | O112 ⁱⁱⁱ | 0.92 | 2.44 | 2.957(9) | 115 |
| N72 | H772 | O21 ⁱ | 0.88 | 2.02 | 2.870(8) | 160 |
| N72 | H772 | O41 ⁱ | 0.88 | 2.50 | 3.009(9) | 117 |
| N72 | H772 | O31 ⁱ | 0.88 | 2.65 | 3.18(2) | 119 |

ⁱ $x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1$; ⁱⁱ $x - 1/2, -y + 1/2, -z$; ⁱⁱⁱ $x + 1/2, -y + 1/2, -z$; ^{iv} $x, y, z - 1$.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der wiederaufgelösten Kristalle von **45** ist neben einer Hauptspezies auch eine zweite Minderspezies detektierbar, deren Signale jedoch nicht eindeutig zuzuordnen sind. Das Signal der Carboxylatfunktion der Zuckersäure erfährt im Hauptprodukt eine Tieffeldverschiebung von 13.7 ppm. Das Signal des α -Kohlenstoffatoms erfährt durch die Koordination der α -Hydroxyfunktion an das Rhenium(V)-Zentrum ebenfalls eine Tieffeldverschiebung von 12.9 ppm.

Tabelle 52: ¹³C-NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von **45** im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben sind in ppm.

| | | C11 | C21 | C31 | C41 | C51 |
|------------------------------------------|----------------|-------------|-------------|------|------|------|
| [ReO(gly-L-His)(D-Lyx1AH ₂)] | δ | 190.9 | 84.7 | 71.6 | 69.6 | 62.6 |
| | $\Delta\delta$ | 13.7 | 12.9 | 1.1 | -0.7 | -0.1 |

2.7.8 Umsetzung von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Natrium-D-gluconat und Glycyl-L-histidin

Wird $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Glycyl-L-histidin in methanolischer Lösung mit zwei Äquivalenten Natrium-D-gluconat umgesetzt und schließlich drei Äquivalente Triethylamin zugefügt, so erhält man durch Erwärmen auf 50 °C nach zwei Stunden eine klare, violette Lösung. Der nach Entfernen des Lösemittels erhaltene violette Feststoff wird aus Wasser/Methanol (1:1) umkristallisiert. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit Isopropanol und Lagerung bei 4 °C kann innerhalb von zwei Wochen $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})(\text{D-Glc1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**46**) in Form violetter Stäbchen isoliert werden. **46** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Komplexmolekül und ein Kristallwassermolekül.

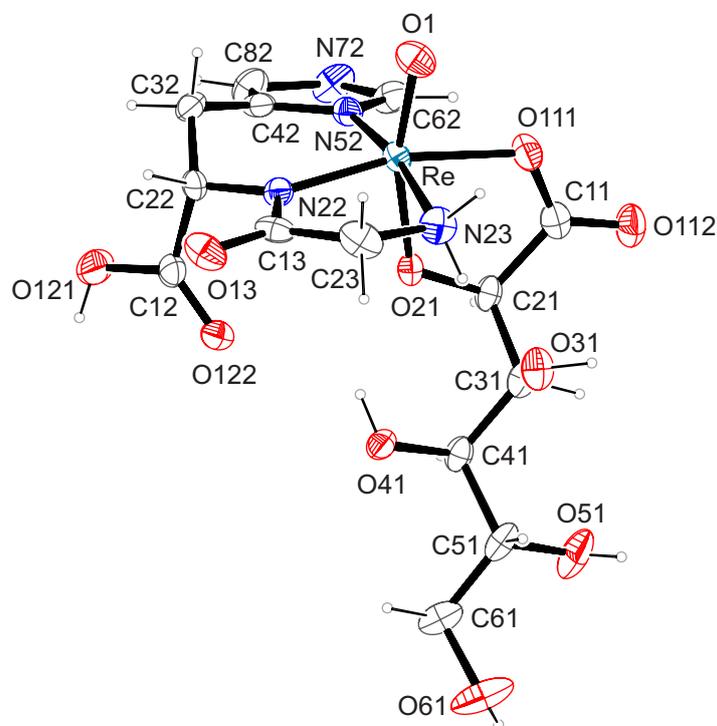


Abbildung 97: ORTEP-Darstellung von $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})(\text{D-Glc1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Kristallen von **46**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Re–O1 1.680(3), Re–O21 1.960(2), Re–N22 2.001(3), Re–N52 2.078(3), Re–N23 2.148(3), Re–O111 2.139(2); O1–Re–O21 163.88(12), O1–Re–N22 104.57(12), O21–Re–N22 91.12(10), O1–Re–N52 96.72(12), O21–Re–N52 85.83(11), N22–Re–N52 93.42(11), O1–Re–N23 92.74(12), O21–Re–N23 85.88(11), N22–Re–N23 81.39(12), N52–Re–N23 170.12(12), O1–Re–O111 88.31(12), O21–Re–O111 75.76(9), N22–Re–O111 166.29(11), N52–Re–O111 89.63(11), N23–Re–O111 93.52(11); Torsionswinkel (°): O111–C11–C21–O21 $-2.2(4)$, N22–C13–C23–N23 $-13.2(5)$. Faltungsparameter^[107-108]: Re–N22–C13–C23–N23 $Q_2 = 0.187(3)$ Å, $\varphi_2 = 145.7(11)^\circ$, (^{N23}E); Re–N22–C22–C32–C42–N52 $Q = 0.491(3)$ Å, $\theta = 114.3(4)$ $\varphi = 347.2(4)^\circ$, (^{C32}E).

ERGEBNISSE

D-Gluconsäure koordiniert unter Ausbildung eines Chelatfünfrings über die Carboxylat- und die α -Hydroxyfunktion an das Zentralmetall. Das Glycyl-L-histidin wirkt als (*N,N,N*)-Donor und koordiniert *meridional* an das Rhenium(V)-Zentrum. Dadurch bilden sich ein Chelatfünfring und ein Chelatsechsring aus. Die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre des Zentralmetalls wird durch den Oxidoliganden vervollständigt. Die Ebene des Oktaeders wird durch die drei Stickstoffatome N23, N22 und N52 des Glycyl-L-histidin-Liganden sowie das Carboxylatsauerstoffatom O111 der Zuckersäure aufgespannt. Das Rheniumatom befindet sich nicht exakt in dieser Ebene, sondern ist um 20.0 pm in Richtung des apikalen Oxidoliganden ausgelenkt. Die zweite apikale Position ist durch das α -Hydroxysauerstoffatom O21 der Zuckersäure besetzt. Dieses besitzt mit 196 pm einen deutlich größeren Abstand zum Zentralmetall als der Oxidoligand mit 168 pm. Die Säurefunktion der Aminosäure steht *anti* zum Oxidoliganden und liegt in protonierter Form vor, wodurch sich ein Neutralkomplex ausbildet. Im Rahmen der Strukturverfeinerung konnten alle Wasserstoffatome des Kristallwassermoleküls lokalisiert werden, was eine vollständige Beschreibung des Wasserstoffbrückenbindungssystems erlaubt. Sämtliche Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 53 dargestellt.

Tabelle 53: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in **46**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|------|------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| O121 | H121 | O90 ^v | 0.84 | 1.95 | 2.686(4) | 146 |
| O90 | H901 | O31 | 0.83(2) | 2.57(3) | 3.045(4) | 117(3) |
| O31 | H831 | O13 ⁱ | 0.84 | 1.84 | 2.677(4) | 173 |
| O41 | H841 | O21 | 0.84 | 2.11 | 2.774(3) | 135 |
| O41 | H841 | O122 | 0.84 | 2.36 | 3.018(4) | 135 |
| O51 | H851 | O112 ⁱⁱ | 0.84 | 2.18 | 3.004(4) | 166 |
| O51 | H851 | O111 ⁱⁱ | 0.84 | 2.48 | 3.149(4) | 137 |
| O61 | H861 | O122 ⁱⁱⁱ | 0.84 | 2.08 | 2.899(4) | 166 |
| N72 | H772 | O112 ^{iv} | 0.88 | 2.22 | 2.879(4) | 130 |
| N23 | H71 | O31 | 0.92 | 2.14 | 3.007(4) | 157 |
| N23 | H72 | O41 ⁱ | 0.92 | 2.14 | 3.048(4) | 169 |
| O90 | H901 | O41 | 0.83(2) | 2.17(2) | 3.007(4) | 171(4) |
| O90 | H902 | O111 ^v | 0.84(2) | 2.02(2) | 2.805(4) | 155(5) |
| O90 | H902 | O1 ^v | 0.84(2) | 2.78(3) | 3.442(4) | 137(4) |

ⁱ $x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$; ⁱⁱ $-x + 1, y + 1/2, -z + 3/2$; ⁱⁱⁱ $-x, y + 1/2, -z + 3/2$; ^{iv} $-x + 1, y - 1/2, -z + 3/2$;

^v $x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1$.

Durch die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen N72–H \cdots O112^{iv} und O51–H \cdots O112ⁱⁱ wird ein ringförmiges Wasserstoffbrückenbindungsmuster ausgebildet, dessen graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit dem Deskriptor $R_2^2(16)$ (binärer Graphensatz: H772 \cdots O112–C11–C21–C31–C41–C51–O51–H851 \cdots O112–C11–O111–Re–N52–C62–N72) gelingt. Zusätzlich finden sich noch

intramolekularer Ringe, die durch die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen O41–H··O21 und N23–H··O31 erzeugt werden. Diese lassen sich durch die Deskriptoren $S(6)$ (unärer Graphensatz: H841··O21–C21–C31–C41–O41) und $S(7)$ (unärer Graphensatz: H723··O31–C31–C21–O21–Re–N23) beschreiben.

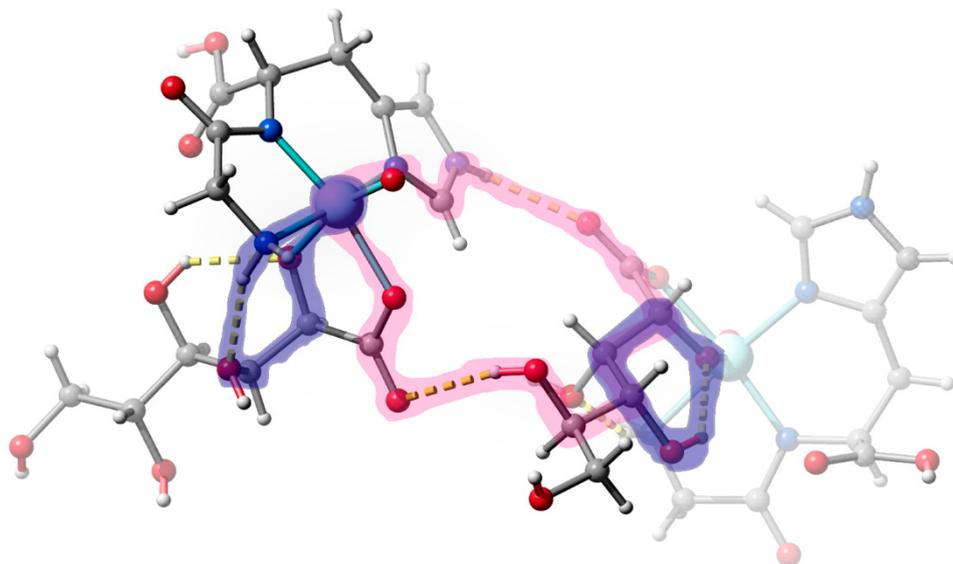


Abbildung 98: SCHAKAL-Darstellung einiger Wasserstoffbrückenbindungsmotive in **46** mit Blick in etwa entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Magenta hervorgehoben das Ringmuster $R_2^2(16)$, blau eingekreist die intramolekularen Ringe $S(6)$ und $S(7)$. Rhenium (cyan), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der wiederaufgelösten Kristalle von **46** ist eine Hauptspezies detektierbar. Das Signal der Carboxylatfunktion der Zuckersäure erfährt im Hauptprodukt eine Tieffeldverschiebung von 13.6 ppm. Das Signal des α -Kohlenstoffatoms erfährt durch die Koordination der α -Hydroxyfunktion an das Rhenium(V)-Zentrum ebenfalls eine Tieffeldverschiebung von 12.2 ppm. Die zugehörigen ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen werden in Tabelle 54 aufgelistet.

Tabelle 54: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von **46** im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben sind in ppm.

| | | C11 | C21 | C31 | C41 | C51 | C61 |
|------------------------------------------|----------------|-------------|-------------|------|------|------|------|
| [ReO(gly-L-His)(D-Glc1AH ₂)] | δ | 192.5 | 84.3 | 73.3 | 71.1 | 69.3 | 62.7 |
| | $\Delta\delta$ | 13.6 | 12.2 | 1.6 | -0.2 | -1.3 | -0.6 |

2.7.9 Umsetzung von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Natrium-D-galactonat und Glycyl-L-histidin

Bei der Reaktion des Rhenium(V)-Edukts $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Glycyl-L-histidin, Natrium-D-galactonat und Triethylamin im Verhältnis von 1:1:2:3 in Methanol wird nach zwei Stunden Erwärmen auf 50 °C eine klare, violette Lösung erhalten. Nach Entfernen des Lösemittels bleibt ein violetter Feststoff zurück. Dieser wird aus Wasser/Methanol (1:1) umkristallisiert und mit Isopropanol überschichtet. Nach einer Woche bei 4 °C gelingt es $\text{Na}[\text{ReO}(\text{gly-L-HisH}_{-1})(\text{D-Gal1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**47**) in Form pinker Plättchen zu isolieren. **47** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexanion, drei Kristallwassermoleküle und ein Natriumion, das dem Ladungsausgleich dient. Das Dipeptid wirkt als (*N,N,N*)-Donor und koordiniert *meridional* an das Rhenium(V)-Zentrum.

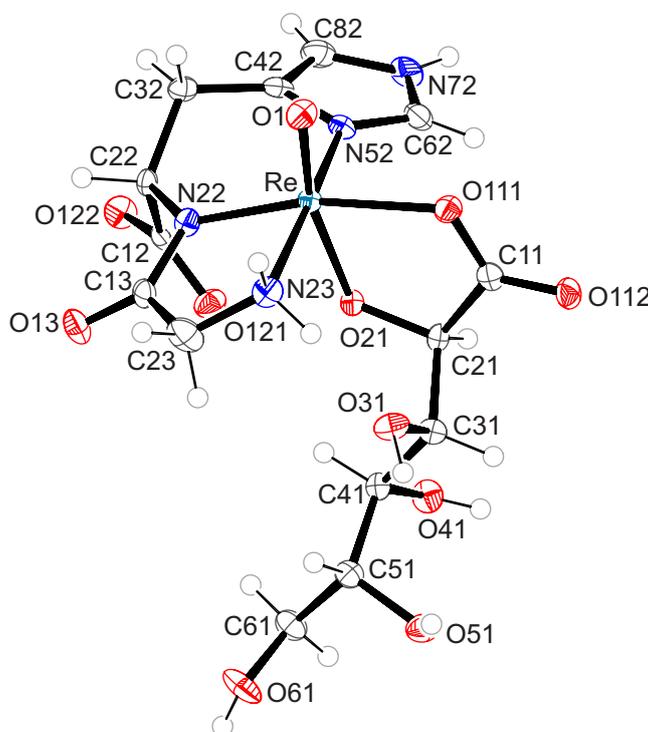


Abbildung 99: ORTEP Darstellung des Komplexanions $[\text{ReO}(\text{gly-L-HisH}_{-1})(\text{D-Gal1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})]^-$ in Kristallen von **47**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Re–O1 1.698(2), Re–O21 1.922(2), Re–N22 1.992(3), Re–N52 2.095(3), Re–N23 2.138(3), Re–O111 2.162(3); O1–Re–O21 162.78(11), O1–Re–N22 105.37(12), O21–Re–N22 91.09(11), O1–Re–N52 96.46(12), O21–Re–N52 87.71(11), N22–Re–N52 92.31(13), O1–Re–N23 92.26(13), O21–Re–N23 85.25(11), N22–Re–N23 80.99(13), N52–Re–N23 170.18(12), O1–Re–O111 87.74(11), O21–Re–O111 75.51(10), N22–Re–O111 166.22(12), N52–Re–O111 90.37(11), N23–Re–O111 94.49(11); Torsionswinkel (°): O111–C11–C21–O21 –0.9(4), N22–C13–C23–N23 –2.3(5). Faltungsparameter^[107-108]: Re–N22–C13–C23–N23 $Q_2 = 0.202(3)$ Å, $\varphi_2 = 3.8(11)^\circ$, (^{Rc}E); Re–N22–C22–C32–C42–N52 $Q = 0.646(3)$ Å, $\theta = 102.5(3)$ $\varphi = 344.0(3)^\circ$, (^{C32}S_{C22}).

ERGEBNISSE

Dadurch bilden sich ein Chelatfünfring und ein Chelatsechsring aus. Die Säurefunktion der Aminosäure steht *anti* zum Oxidoliganden und ist deprotoniert, wodurch nach Koordination der Zuckersäure ein einfach negativ geladener Komplex gebildet wird. Das, durch das Einsetzen des Natriumsalzes der Zuckersäure, im Ansatz vorhandene Natriumion dient als Gegenion.

Das D-Galactonsäuremolekül koordiniert als (*O,O*)-Donor unter Ausbildung eines Chelatfünfrings über die Carboxylat- und die α -Hydroxyfunktion an das Zentralmetall, wodurch die verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung des Rheniumatoms vervollständigt wird. Die Ebene des Oktaeders wird durch die drei Stickstoffatome N23, N22 und N52 des Dipeptid-Liganden sowie das Carboxylatsauerstoffatom O111 der Zuckersäure aufgespannt. Das Rheniumatom befindet sich nicht exakt in dieser Ebene, sondern ist um 19.3 pm in Richtung des apikalen Oxidoliganden ausgelenkt. Die zweite apikale Position ist durch das α -Hydroxysauerstoffatom O21 der Zuckersäure besetzt. Dieses besitzt mit 192 pm einen deutlich größeren Abstand zum Zentralmetall, als der Oxidoligand mit 170 pm. Das als Gegenion kristallisierte Natriumion ist fünffach koordiniert und besitzt folgende Abstände in Å zu seinen Umgebungspartnern: O90 2.465(3), O91 2.336(3), O92 2.327(3), O112 2.441(3), O61ⁱ 2.375(3) mit ⁱ 1 + x, y, z. Im Rahmen der Strukturverfeinerung konnten alle Wasserstoffatome an Kristallwassermolekülen lokalisiert werden, was eine vollständige Beschreibung des Wasserstoffbrückenbindungssystems erlaubt. Sämtliche Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 55 dargestellt.

Tabelle 55: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in **47**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|-----|------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| O31 | H831 | O122 ⁱ | 0.84 | 1.89 | 2.713(3) | 168 |
| O41 | H841 | O90 | 0.84 | 2.06 | 2.883(4) | 168 |
| O51 | H851 | O122 ⁱ | 0.84 | 1.91 | 2.695(3) | 154 |
| O61 | H861 | O121 ⁱⁱ | 0.84 | 1.87 | 2.703(4) | 170 |
| O90 | H901 | O41 ⁱⁱⁱ | 0.77(2) | 2.11(2) | 2.879(4) | 168(4) |
| O90 | H902 | O121 ⁱⁱⁱ | 0.78(2) | 2.01(2) | 2.768(4) | 164(5) |
| O91 | H911 | O51 ^{iv} | 0.77(2) | 2.02(2) | 2.778(4) | 165(4) |
| O91 | H912 | O13 ^v | 0.77(2) | 2.23(2) | 3.011(4) | 178(4) |
| O92 | H921 | O1 ^{vi} | 0.77(2) | 2.00(2) | 2.750(3) | 163(5) |
| O92 | H922 | O122 ^{vii} | 0.77(2) | 2.04(2) | 2.801(4) | 167(3) |
| N23 | H721 | O31 | 0.92 | 1.97 | 2.822(4) | 153 |
| N23 | H722 | O112 ^{viii} | 0.92 | 2.30 | 3.210(4) | 169 |
| N23 | H722 | O111 ^{viii} | 0.92 | 2.39 | 3.033(4) | 126 |
| N72 | H772 | O92 ^{ix} | 0.88 | 2.15 | 2.913(4) | 145 |

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

ERGEBNISSE

Durch die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen N72–H···O92^{ix} und O31–H···O122ⁱ wird ein ringförmiges Wasserstoffbrückenbindungsmuster ausgebildet, dessen graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit dem Deskriptor $R_2^2(16)$ (binärer Graphensatz: H772···O92–Na1–O112–C11–C21–C31–O31–H831···O122–C12–C22–C32–C42–C82–N72) gelingt. Zusätzlich findet sich noch ein intramolekularer Ring, der durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen N23–H···O31 erzeugt wird. Dieser lässt sich durch den Deskriptoren $S(7)$ (unärer Graphensatz: H723···O31–C31–C21–O21–Re–N23) beschreiben.

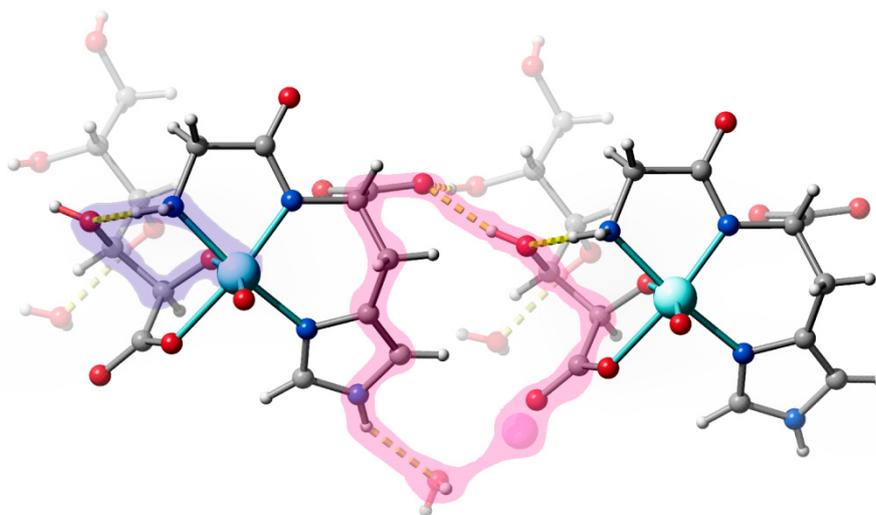


Abbildung 100: SCHAKAL-Darstellung einiger Wasserstoffbrückenbindungsmotive in **47** mit Blick in etwa entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Magenta hervorgehoben das Ringmuster $R_2^2(16)$, blau eingekreist der intramolekulare Ring $S(7)$. Rhenium (cyan), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der wiederaufgelösten Kristalle von **47** ist eine Hauptspezies detektierbar. Das Signal der Carboxylatfunktion der Zuckersäure erfährt im Hauptprodukt eine Tieffeldverschiebung von 17.3 ppm. Das Signal des α -Kohlenstoffatoms erfährt durch die Koordination der α -Hydroxyfunktion an das Rhenium(V)-Zentrum ebenfalls eine Tieffeldverschiebung von 10.4 ppm. Die zugehörigen ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen werden in Tabelle 56 aufgelistet.

Tabelle 56: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von **47** im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben sind in ppm.

| | | C11 | C21 | C31 | C41 | C51 | C61 |
|------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------|-------------|------|------|------|------|
| [ReO(gly-L-HisH ₋₁)(D-Gal1AH ₋₂)] [−] | δ | 192.6 | 81.8 | 70.5 | 69.9 | 69.6 | 62.9 |
| | $\Delta\delta$ | 17.3 | 10.4 | −0.4 | −0.3 | −0.4 | 0.0 |

2.7.10 Umsetzung von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Galactarsäure und Glycyl-L-histidin

Wird $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Glycyl-L-histidin in methanolischer Lösung mit zwei Äquivalenten Galactarsäure umgesetzt und schließlich drei Äquivalente Triethylamin zugefügt, so wird durch Erwärmen auf 50 °C nach zwei Stunden eine klare, blaue Lösung erhalten. Der nach Entfernen des Lösemittels erhaltene Feststoff wird aus Wasser/Methanol (1:1) umkristallisiert. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit Isopropanol und Lagerung bei 4 °C kann innerhalb von drei Stunden $[(\text{ReO})_2(\text{gly-L-His})_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_{-4}\text{-1}\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^{5,6})] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**48**) in Form blauer Plättchen isoliert werden. **48** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Komplexmolekül und fünf Kristallwassermoleküle. Das Galactarsäuremolekül koordiniert über die beiden Carboxylat- und die zugehörigen α -Hydroxyfunktionen an zwei $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})]^{2+}$ -Fragmente,

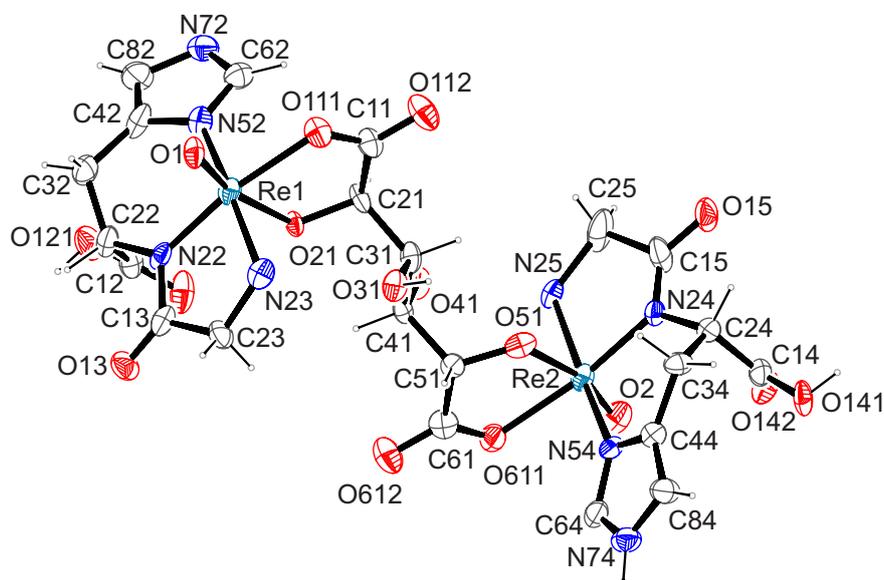


Abbildung 101: ORTEP Darstellung von $[(\text{ReO})_2(\text{gly-L-His})_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_{-4}\text{-1}\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^{5,6})] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ in Kristallen von **48**. Die dargestellten thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): Re–O1 1.689(8), Re1–O21 1.942(7), Re1–N22 1.969(12), Re1–N23 2.103(13), Re1–N52 2.106(13), Re1–O111 2.145(10), Re2–O2 1.671(10), Re2–O51 1.932(9), Re2–N24 2.001(11), Re2–N54 2.094(11), Re2–N25 2.132(11), Re2–O611 2.177(11); O1–Re1–O21 163.0(4), O1–Re1–N22 103.8(4), O21–Re1–N22 92.5(4), O1–Re1–N23 93.1(5), O21–Re1–N23 84.7(4), N22–Re1–N23 81.6(5), O1–Re1–N52 97.3(5), O21–Re1–N52 86.6(4), N22–Re1–N52 92.0(5), N23–Re1–N52 168.9(5), O1–Re1–O111 87.8(4), O21–Re1–O111 75.7(3), N22–Re1–O111 168.2(4), N23–Re1–O111 95.6(4), N52–Re1–O111 88.9(5), O2–Re2–O51 162.6(5), O2–Re2–N24 103.7(5), O51–Re2–N24 93.6(4), O2–Re2–N54 95.9(5), O51–Re2–N54 85.2(4), N24–Re2–N54 93.2(5), O2–Re2–O611 86.1(5), O51–Re2–O611 76.6(4), N24–Re2–N25 80.9(5), N54–Re2–N25 169.8(5), O2–Re2–O611 86.1(5), O51–Re2–O611 76.6(4), N24–Re2–O611 170.1(4), N54–Re2–O611 87.3(5), N25–Re2–O611 97.0(4); Torsionswinkel (°) O111–C11–C21–O21 $-0.1(18)$, O51–C51–C61–O611 $-6.6(16)$, N22–C13–C23–N23 4.8(17), N24–C15–C25–N25 $-23(3)$. Faltungssparameter^[107-108]: Re1–N22–C13–C23–N23 $Q_2 = 0.088(12)$ Å, $\varphi_2 = 334(9)^\circ$, (${}^{\text{Re}}T_{\text{N23}}$); Re2–N24–C15–C25–N25 $Q_2 = 0.19(2)$ Å, $\varphi_2 = 85(4)^\circ$, (${}^{\text{C15}}T_{\text{C25}}$); Re1–N22–C22–C32–C42–N52 $Q = 0.627(15)$ Å, $\theta = 101.6(13)$ $\varphi = 342.3(14)^\circ$, (${}^{\text{C32}}S_{\text{C22}}$); Re2–N24–C24–C34–C44–N54 $Q = 0.596(13)$ Å, $\theta = 112.2(12)$ $\varphi = 331.8(13)^\circ$, (${}^{\text{C34}}S_{\text{C24}}$).

ERGEBNISSE

wodurch sich in diesem Zweikernkomplex zwei Chelatfünfringe ausbilden. Die deprotonierten Formen der Glycyl-L-histidin Liganden binden *meridional* als (*N,N,N*)-Donoren an das jeweilige Rhenium(V)-Zentrum. Die beiden Carboxygruppen der Dipeptidliganden sind nicht an der Koordination beteiligt und liegen protoniert vor, wodurch ein Neutralkomplex gebildet wird. Die Säurefunktion des Glycyl-L-histidin-Liganden der an das Rheniumatom Re1 koordiniert steht *anti* zum Oxidoliganden O1, während die Säurefunktion des zweiten Dipeptidliganden *syn* zum Oxidoliganden O2 ausgerichtet ist. Der (*O,O*)-Donor Galactarsäure vervollständigt jeweils die verzerrt oktaedrische Koordination der beiden Metallzentren. Die Ebenen der Oktaeder werden durch die drei Stickstoffatome N23, N22 und N52 bzw. N25, N24 und N54 der Dipeptid-Liganden sowie die Carboxylatsauerstoffatome O111 bzw O611 der Aldarsäure aufgespannt. Die Rheniumatome befinden sich nicht exakt in diesen Ebenen, sondern sind im Falle von Re1 um 19.3 pm und im Falle von Re2 um 17.0 pm in Richtung der apikalen Oxidoliganden ausgelenkt. Die zweite apikale Position wird durch die α -Hydroxysauerstoffatome O21 bzw. O51 der Zuckersäure besetzt. Diese besitzen mit 194 bzw. 193 pm einen deutlich größeren Abstand zum Zentralmetall, als die Oxidoliganden mit 169 bzw. 167 pm. Im Rahmen der Strukturverfeinerung konnten alle Wasserstoffatome an Kristallwassermolekülen detektiert werden. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 57 dargestellt.

Tabelle 57: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in **48**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

| D | H | A | $d_{DH}/\text{Å}$ | $d_{HA}/\text{Å}$ | $d_{DA}/\text{Å}$ | < DHA |
|------|------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------|
| O121 | H816 | O31 ⁱ | 0.84 | 2.41 | 3.21(2) | 160 |
| O31 | H831 | O90 ^{ix} | 0.84 | 1.90 | 2.73(2) | 172 |
| O41 | H841 | O92 ⁱⁱ | 0.84 | 1.89 | 2.67(2) | 156 |
| O90 | H901 | O2 ⁱⁱⁱ | 0.74(9) | 2.33(16) | 2.87(2) | 132(18) |
| O90 | H901 | O141 ⁱⁱⁱ | 0.74(9) | 2.52(14) | 3.14(2) | 144(19) |
| O90 | H902 | O13 | 0.84(9) | 2.04(14) | 2.71(2) | 137(17) |
| O91 | H911 | O112 ^{iv} | 0.94(10) | 1.92(12) | 2.78(2) | 153(19) |
| O91 | H912 | O141 ^v | 1.04(9) | 2.43(10) | 3.44(2) | 165(17) |
| O92 | H921 | O122 ^{iv} | 0.84(9) | 2.24(15) | 2.88(2) | 133(17) |
| O92 | H922 | O15 ^v | 0.80(9) | 2.11(10) | 2.84(2) | 153(16) |
| O93 | H931 | O94 | 0.98(9) | 2.03(17) | 2.81(2) | 136(18) |
| O93 | H932 | O121 ^{iv} | 0.77(9) | 2.19(19) | 2.71(2) | 126(20) |
| O94 | H941 | O112 ^{vi} | 0.70 | 2.10 | 2.80(2) | 179 |
| O94 | H942 | O15 ^v | 0.72 | 2.16 | 2.88(2) | 179 |
| O142 | H814 | O41 ^{vii} | 0.85 | 2.24 | 3.08(2) | 179 |
| N74 | H774 | O92 ^{viii} | 0.88 | 2.14 | 2.84(2) | 137 |
| N74 | H774 | O1 ^{ix} | 0.88 | 2.50 | 3.11(2) | 127 |

ⁱ $-x + 1, y - 1/2, -z + 2$; ⁱⁱ $-x + 1, y + 1/2, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $-x + 2, y - 1/2, -z + 2$; ^{iv} $-x + 1, y - 1/2, -z + 1$;

^v $x - 1, y - 1, z$; ^{vi} $x, y - 1, z$; ^{vii} $-x + 2, y + 1/2, -z + 1$; ^{viii} $x + 1, y + 1, z + 1$; ^{ix} $-x + 1, y + 1/2, -z + 2$.

Durch die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen O41–H \cdots O92ⁱⁱ und O92–H \cdots O122^{iv} wird ein ringförmiges Wasserstoffbrückenbindungsmuster ausgebildet, dessen graphensatztheoretische Beschreibung^[1-2] mit dem Deskriptor $R_2^2(13)$ (binärer Graphensatz: H921 \cdots O122–C12–C22–N22–Re1–O21–C21–C31–C41–O41–H841 \cdots O92) gelingt.

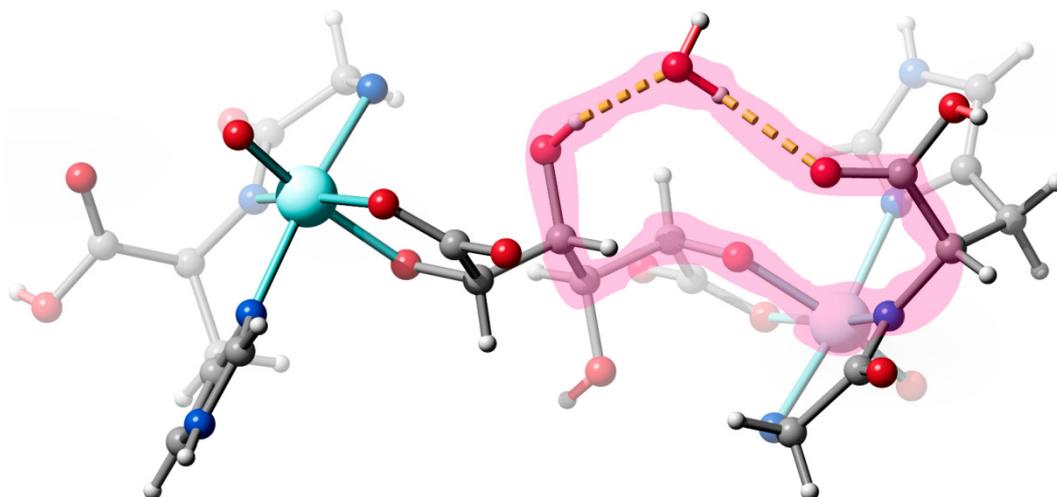


Abbildung 102: SCHAKAL-Darstellung eines Wasserstoffbrückenbindungsmotivs in **48** mit Blick in etwa entlang [0 0 $\bar{1}$]. Magenta hervorgehoben das Ringmuster $R_2^2(13)$. Rhenium (cyan), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau).

Wie schon bei der Umsetzung mit L-Histidin als Hilfsligand erwähnt, zeigt Galactarsäure als C_1 -bzw. C_s -symmetrische Verbindung in einem Edukt- ^{13}C -NMR-Spektrum nur drei Signale, da die Kohlenstoffatome C1/C6, C2/C5 und C3/C4 jeweils chemisch äquivalent sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wiederaufgelöster Kristalle von **48** sind jedoch sechs zur Aldarsäure gehörige Signale detektierbar, da die Kohlenstoffatome der Zuckersäure in **48** aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der beiden Dipeptidliganden verschiedene chemische Umgebungen besitzen. Die ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen werden in Tabelle 58 aufgelistet.

Tabelle 58: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ) und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) von **48** im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben sind in ppm.

| | | C11 | C21 | C31 | C41 | C51 | C61 |
|---------------------------------------------------------|----------------|-------------|-------------|------|------|-------------|-------------|
| [ReO(gly-L-His)(Gal1,6A ₂ H ₋₄)] | δ | 191.9 | 82.6 | 70.8 | 70.5 | 81.3 | 190.8 |
| | $\Delta\delta$ | 16.8 | 11.6 | 1.3 | 1.0 | 10.3 | 15.7 |

3 Diskussion

3.1 Phenylboronsäureester von Zuckersäuren

Die Ausbildung bestimmter Bindungsmuster in Phenylboronsäureestern von Glycosen und Glycosiden folgt bislang keinen in der Literatur bekannten Regeln. Es gelang jedoch *Reichvilser* einige Tendenzen aufzuzeigen.^[178] Pyranosen bevorzugen eine Veresterung über 1,3-Diolfunktionen gegenüber *cis*-1,2-Diolfunktionen. Letztere werden jedoch in furanoiden Produkten häufiger gebunden. Ebenfalls auffällig ist die Passivität des Sauerstoffatoms O1, welches besonders bei Monoestern nicht an der Bindung beteiligt ist. Dadurch wird es wahrscheinlich, dass die Bindungsstellen mittels eines Säure-Base-Gleichgewichts bestimmt werden und Bor(III) als kleines, hochgeladenes und somit stark Lewis-saures Zentralatom basischere Hydroxygruppen bevorzugt.

Dies wird zwar durch die mit Zuckersäuren erzielten Ergebnisse bekräftigt, da die acide Carboxyfunktion in keinem Fall an einer Veresterung beteiligt ist. Es hat jedoch den Anschein, dass Säure-Base-Gleichgewichte bei diesen Reaktionen doch nur eine untergeordnete Rolle spielen. In Form der Lactone liegt das Sauerstoffatom O1 bereits doppelt gebunden vor und steht somit nicht als Bindungspartner zur Verfügung. Im offenkettigen Zustand ist die Säuregruppe frei und kann sich an Bindungen zu Zentralatomen beteiligen. Anhand der Umsetzungen der Aldonsäuren wird ersichtlich, dass die thermodynamische Stabilität der Produkte sowie deren Löslichkeit von hoher Bedeutung sind. So lagert sich das D-Ribonsäure-1,4-lacton bei Umsetzung mit Phenylboronsäure in das D-Ribonsäure-1,5-lacton um, einer im Edukt-NMR-Spektrum nicht detektierbaren Spezies. Durch die Bildung eines Chelatfünfrings über die Sauerstoffatome O3 und O4 kann eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O2–H···O1 ausgebildet werden, welche die Verbindung stabilisiert. In 1,4-Lactonen muss O2 immer an der Ausbildung eines Chelatfünfrings beteiligt sein, wodurch keine Wasserstoffbrückenbindung zum Carboxylat-Sauerstoffatom O1 mehr möglich ist. Die Bildung eines Chelatsechsrings über O3/O5 scheint sterisch nicht begünstigt, da die Hydroxygruppen im Falle des

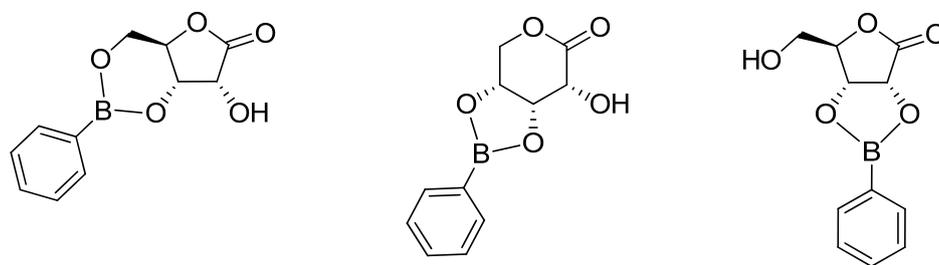


Abbildung 103: Mögliche Produkte von D-Ribonsäure-1,4-lacton mit Phenylboronsäure (links und rechts) und das gebildete Produkt PhB(D-Rib1A_{5,7}3,4H₂) (**1**) (mitte).

DISKUSSION

D-Ribonsäure-1,4-lactons unterschiedlich zur Ringebene orientiert sind. Der stabilisierende Einfluss der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung trägt offensichtlich entscheidend zur Bildung des isolierten Produktes bei.

Der Weg der Umlagerung in das 1,5-Lacton bietet sich für D-Xylonsäure-1,4-lacton nicht an, da in diesem Fall die Hydroxygruppen an C3 und C4 *trans* zueinander stehen und Bor ein zu kleines Zentralatom für einen Winkel dieser Größe ist. Im 1,4-Lacton der Pentonsäuren stehen aufgrund des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms O1 lediglich drei Hydroxygruppen zur Bindung eines Zentralmetalls zur Verfügung. Durch Umlagerung in die offenkettige Form kann die Zahl der Bindungsmöglichkeiten erhöht und eine zweifache Veresterung ermöglicht werden. Die Ringöffnung muss normalerweise jedoch durch basische Reaktionsbedingungen provoziert werden.

Die 1:1-Umsetzung von Phenylboronsäure mit D-Xylonsäure-1,4-lacton führt allerdings trotz der sauren Reaktionsbedingungen zur Ringöffnung des Lactons. Die Carboxylfunktion der Zuckersäure ist protoniert und durch die Bindung der Phenylboroneinheiten über O2/O4 und O3/O5 werden zwei Chelatsechsringe ausgebildet. Die Diolfunktionen an C2/C3 und C4/C5 sind *threo*-ständig. Bei Bindung über diese beiden Diolgruppen wären die gebildeten Chelatfünfringe ebenfalls zueinander *threo* angeordnet. Dieser Aufbau ist nach den Regeln, die anhand von Palladium(II) und Zuckeralkoholen sowie anhand von Aldopentosen und Silicium aufgestellt wurden, sterisch ungünstig.^[179-180] Dadurch kann das Auftreten der Chelatsechsringe erklärt werden.

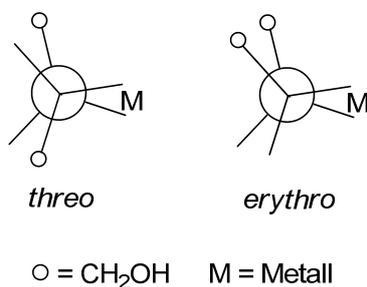


Abbildung 104: Newman-Projektionen am Beispiel Threitol und Erythritol.

Da trotz einer äquimolaren Umsetzung zwei Phenylborframente an die Zuckersäure binden, werden alle Hydroxyfunktionen verestert und es entsteht ein schwerlösliches Produkt. Die Ausbildung der Chelatsechsringe deckt sich ebenfalls mit den Ergebnissen von *Labisch* für den C4 Zuckeralkohol Threitol,^[157] den man durch Entfernen von C1 der D-Xylonsäure erhält, und den Ergebnissen von *Heß* mit 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose, die sich durch Entfernen von C1 und C2 ebenfalls zu Threitol reduzieren lässt.^[181]

Auch für das D-Lyxono-1,4-lacton ist eine Umlagerung in das 1,5-Lacton nicht zweckmäßig, da auch hier die Hydroxygruppen an C3 und C4 *trans* zueinander stehen. Die Möglichkeit der Ringöffnung analog zur D-Xylonsäure würde sich für D-Lyxonsäure ebenfalls anbieten, wird jedoch nicht

DISKUSSION

verwirklicht. D-Lyxonsäure-1,4-lacton verfügt über eine *cis*-1,2-Dioleinheit an C2/C3. Diese wird bei der Umsetzung mit Phenylboronsäure nicht verestert. Es wird vielmehr ein Monoester mit einem 1,3-Strukturmotiv über O3/O5 ausgebildet. Das Sauerstoffatom O2 kann dadurch wieder an der Ausbildung einer diesmal intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung zu O1 mitwirken, wodurch die Struktur stabilisiert wird.

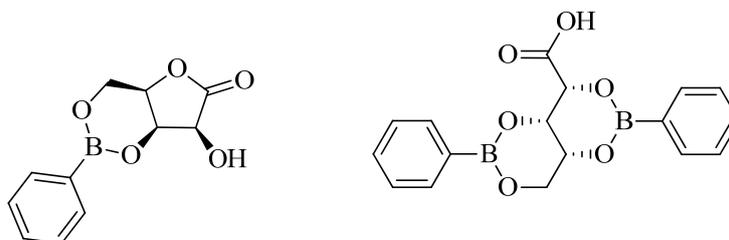


Abbildung 105: Die gebildeten Produkte PhB(D-Lyx1A_{4,3,5}H₋₂) (**3**) (links) und (PhB)₂(D-Xyl1A_{2,3;4,5}H₋₄) (**2**) (rechts).

Anhand der Umsetzungen mit Phenylboronsäure und den Pentonsäuren wird ersichtlich, dass die Zuckersäuren in zwei der drei isolierten Strukturen in einem Isomer vorliegen, das nicht dem eingesetzten Edukt entspricht. Die Isomerenverteilung des Edukts hat demzufolge keinen Einfluss auf die gebildeten Produkte.

Versuche, Aldonsäuren mit sechs Kohlenstoffatomen in der Kette mit einem Äquivalent Phenylboronsäure umzusetzen, führen nicht zu definierten isolierbaren Produkten. Erst durch Erhöhung des molaren Verhältnisses von Phenylboronsäure zu Aldonsäure auf 2:1 können eindeutig charakterisierbare Phenylboronsäurediester erhalten werden. So kommt es bei der Umsetzung mit D-Mannonsäure- γ -lacton, wie zuvor schon mit D-Xylonsäure- γ -lacton beobachtet, zur Öffnung des Lactons. Die Zuckersäurekette wird an den *threo*-ständigen *cis*-Diolfunktionen an den Kohlenstoffatomen C3 und C4 sowie an C5 und C6 durch zwei Phenylboreinheiten verestert. Dadurch entstehen zwei Chelatfünfringe die zueinander *erythro* angeordnet sind. Bei dieser Anordnung ist die Ausbildung von Chelatfünfringen vorteilhaft, wenn man nach den mit Palladium(II) und Zuckeralkoholen aufgestellten Regeln geht.^[179-180] Das Sauerstoffatom O2 ist protoniert und bildet intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Carboxylfunktion ist durch Methanol verestert. Dadurch sind, ausgenommen der Hydroxyfunktion an C2, sämtliche Bindungsstellen der Zuckersäure besetzt, wodurch ein schwerlöslicher Phenylboronsäurediester gebildet wird.

Bei der Reaktion von L-Gulonsäure- γ -lacton mit Phenylboronsäure bleibt die Zuckersäure wie eingesetzt als 1,4-Lacton erhalten. Dadurch stehen vier Hydroxygruppen zur Bindung eines Zentralmetalls zur Verfügung. Die Veresterung durch die Phenylborfragmente erfolgt über die *cis*-ständige Diolfunktion an C2/C3 sowie über die Sauerstoffatome O5/O6. Dadurch bilden sich zwei Chelatfünfringe aus. Dies führt dazu, dass sämtliche Bindungsstellen der Zuckersäure besetzt werden

DISKUSSION

und ein schwerlösliches Produkt gebildet wird. In diesem zeigen beide Chelatringe auf dieselbe Seite der Ringebene. Offensichtlich kommt es dabei jedoch zu keiner sterischen Hinderung, da D-Gulonsäure durch Umlagerung in das 1,5-Lacton auch die Möglichkeit besäße, durch Bindung über die Sauerstoffatome O2/O3 sowie O4/O6 sämtliche Bindungsstellen zu besetzen. In diesem Produkt lägen die Chelatringe auf unterschiedlichen Seiten der Ringebene. Bei Ringöffnung würde man mit L-Gulonsäure ein Produkt erwarten, in dem zwei Chelatsechsringe über die Sauerstoffatome O3/O5 und O4/O6 ausgebildet werden, da die Ausrichtung der Hydroxygruppen an den Kohlenstoffatomen C3–C6 der Anordnung von D-Xylonsäure an den Kohlenstoffatomen C2–C5 entspricht. In solch einer offenkettigen Verbindung wären die acide Carboxy- und die α -Hydroxygruppe allerdings unbesetzt und die Löslichkeit der Verbindung vorraussichtlich zu hoch. Diesen Molekülaufbau findet man zwar auch im Fall der D-Mannonsäure. Allerdings wird hier die Carboxylgruppe durch Methanol verestert und das Sauerstoffatom O2 bildet eine Wassertoffbrückenbindung aus. Dies scheint mit L-Gulonsäure jedoch nicht möglich.

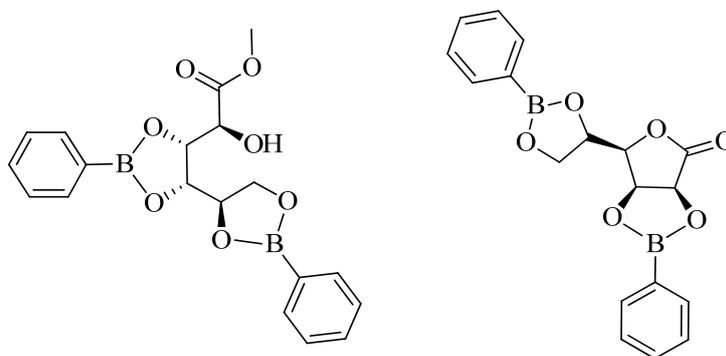


Abbildung 106: Die gebildeten Phenylboronsäurediester $(\text{PhB})_2(1\text{-O-Me-D-Man}1\text{A}_{3,4;5,6}\text{H}_4)$ (**4**) (links) und $(\text{PhB})_2(\text{L-Gul}1\text{A}_{4;2,3;5,6}\text{H}_4)$ (**5**) (rechts).

Die Alduronsäure D-Glucuronsäure wird in Form des 3,6-Lactons eingesetzt, einem Isomer, das in Lösung nicht mehr beobachtet werden kann, da lediglich α - und β -Furanose sowie α - und β -Pyranose im Edukt- ^{13}C -NMR-Spektrum detektierbar sind. Es kann kein kristallines Produkt isoliert werden. Nach Entfernen des Lösemittels und anschließendem Lösen des farblosen Feststoffs in DMSO gelingt es jedoch, das entstandene Produkt mittels 2D-NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Die Zuckersäure liegt im Produkt noch wie eingesetzt als 3,6-Lacton vor, das an der *cis*-ständigen Diolfunktion O1/O2 durch eine Phenylboreinheit verestert ist. In dieser Form kann kein zweites Phenylborfragment an die Alduronsäure binden, da keine zweite Diolfunktion vorhanden ist.

Da keine ^{13}C -NMR-Verschiebungen des 3,6-Lactons bekannt sind, wird dieses Ergebnis durch die Berechnung der NMR-Verschiebungen des ermittelten Produkts aus DFT-Rechnungen unterstützt.

Eine Verbindung, in der die Alduronsäure als Pyranose vorliegt, kommt nicht in Frage, da die Carboxygruppe und die Hydroxygruppe O1 aufgrund ihrer Acidität für die Bindung des Bors

DISKUSSION

ungünstig sind und die restlichen drei Hydroxygruppen an den Kohlenstoffatomen C2, C3 und C4 jeweils *trans* zueinander angeordnet sind. Das Einnehmen einer furanoiden Konformation würde jedoch wie im Fall des D-Lyxonsäure-1,4-Lactons die Ausbildung eines Chelatsechsrings über die Sauerstoffatome O3/O5 erlauben. Die Hydroxyfunktionen an C1 und C2 sowie die Carboxygruppe wären dabei allerdings frei, außer es würde sich ein zweiter Chelatring über die Diolfunktion O1/O2 ausbilden, was aufgrund der hohen Acidität von O1 unwahrscheinlich scheint.

Versuche mit 1,4-Phenylendiboronsäure zeigen anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen, dass die Veresterung der Zuckersäuremoleküle an den gleichen Diolfunktionen erfolgt, wie mit Phenylboronsäure. Es gelingt jedoch nicht, die mit Aldonsäuren entstandenen Produkte kristallin zu isolieren. Einzig die Umsetzung mit Xylarsäure führt zu einem Produkt das mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisierbar ist. Die 1,4-Phenylendiboreinheit verestert zwei Xylarsäuremoleküle an der 1,3-Dioleinheit O2/O4. Dadurch wird jeweils ein Chelatsechsring gebildet. Die Hydroxygruppen an den Kohlenstoffatomen O3 sind protoniert und bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die vier Carboxylgruppen sind wie im Fall des D-Mannonsäure-1,4-lactons durch Methanol verestert. Aufgrund der *threo* Anordnung der Hydroxygruppen an den Kohlenstoffatomen C2, C3 und C3, C4 wäre eigentlich die Ausbildung eines Chelatfünfrings begünstigt.^[179] Durch die Ausbildung des Chelatsechsrings wird jedoch eine hochsymmetrische Verbindung erzeugt. Das Sauerstoffatom O3 kann eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O3–H···O2 ausbilden, wodurch die Struktur stabilisiert wird. Versuche mit Phenylboronsäure zeigten keine eindeutigen Ergebnisse, vermutlich da hier nicht die Möglichkeit besteht eine solch symmetrische Verbindung aufzubauen.

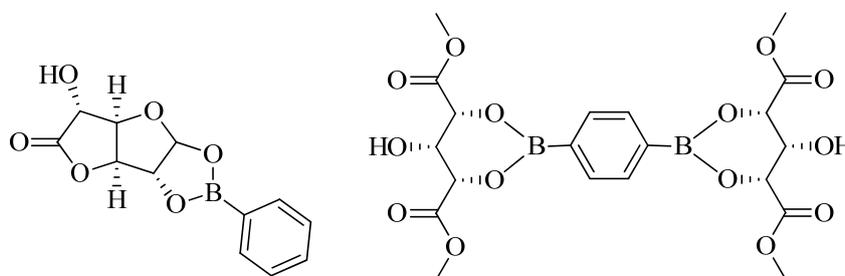


Abbildung 107: Die gebildeten Produkte PhB(D-Glc6A₄1,2H₋₂) (**6**) (links) und 1,4-BzB₂(1,5-O-Me₂-Xyl1,5A₂2,4H₋₂)₂ (**7**) (rechts).

In Bezug auf Polarität, Inertheit und Hydrolysestabilität konnten die Ergebnisse von Reichvilser durch die Untersuchungen der Phenylboronsäureester mit Zuckersäuren bestätigt werden.^[178] So gelingt es nach Einengen der Reaktionslösungen oftmals einheitliche Feststoffe zu isolieren, die nach Auflösen in DMSO einen einzigen Signalsatz im ¹³C-NMR-Spektrum zeigen. Untersucht man das Lösungsgleichgewicht vergleichbarer Ansätze in DMSO, so werden Produktgemische erhalten. Durch Entfernen des Methanols aus den Wasser/Methanol-Mischungen wird die Polarität erhöht und dadurch

zunächst das schwerlöslichste (unpolarste) Produkt ausgefällt. Die Reaktionen in Lösung besitzen anscheinend eine hohe Dynamik, die das Ausfällen eines einheitlichen Produkts durch die rasche Gleichgewichtseinstellung ermöglicht. Die dabei gebildeten Ester müssen eine gewisse kinetische Inertheit aufweisen, da sonst keine NMR-Spektren mit nur einem Signalsatz zu erwarten wären.

Löst man Kristalle der Phenylboronsäureester in DMSO und fügt anschließend Wasser zu, so sind im ^{13}C -NMR-Spektrum ausschließlich Signale der freien Zuckersäure und Phenylboronsäure detektierbar, was dafür spricht, dass die Ester nicht hydrolysestabil sind. Die isolierten Kristalle der Verbindungen sind jedoch über mehrere Tage auch an Luft lagerbar. Von echter Hydrolysestabilität kann dabei allerdings nicht gesprochen werden, die Verbindungen sind im Feststoff vermutlich nur eine gewisse Zeit inert.

Bei Ausbildung eines Chelatfünfrings erfahren die Signale der Kohlenstoffatome, die Sauerstoffatome binden, welche an der Bindung des Bors beteiligt sind, eine Verschiebung von 4.0–8.7 ppm ins Tieffeld. Bei Chelatsechsringen werden die Signale um 2.1–8.0 ppm ins Tieffeld verschoben. Diese Werte werden durch die Ergebnisse von *Reichvilser* und *Heß* bestätigt.^[178, 181]

3.2 Kieselsäureester von Zuckersäuren

Durch Untersuchungen an hypervalenten Polyolestern konnte die Beständigkeit von Si–O–C-Bausteinen gegen Hydrolyse aufgezeigt werden.^[115-117] Zwei in Kohlenhydraten häufig auftretende Struktur motive wurden identifiziert, die den Aufbau hydrolysebeständiger Polyolatosilicate erlauben. Zum einen *cis*-Diolfunktionen an furanoiden Ringen^[117] und zum anderen *threo*-konfigurierte 1,2,3,4-Tetraol-Fragmente.^[115-116] Aus wässriger Lösung gelang es, Silicium sechsfach koordiniert durch die *threo*-konfigurierten Diolato-Funktionen von Mannitol-, Xylitol- bzw. Threitol-Liganden zu kristallisieren.^[118]

Das in dieser Arbeit isolierte Silicat-Ion besitzt den gleichen Aufbau. Drei Mannarat-Liganden koordinieren ein zentrales Siliciumatom über das jeweils mittlere Diolfragment der C6-Kette (O3 und O4) unter Ausbildung fünfgliedriger Chelatringe. Auch wenn die Hydroxyfunktionen O2 und O5 nicht an der Bindung des Zentralatoms beteiligt sind, so ist ihre räumliche Anordnung dennoch von entscheidender Bedeutung. Die *threo*-Anordnung ermöglicht starke Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ zu den Alkoxofunktionen auszubilden. Offensichtlich beruht die Eignung *threo*-konfigurierter Tetraol-Einheiten hydrolysebeständiger Silicate zu bilden darauf, dass die Ausbildung von sechs intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht wird.

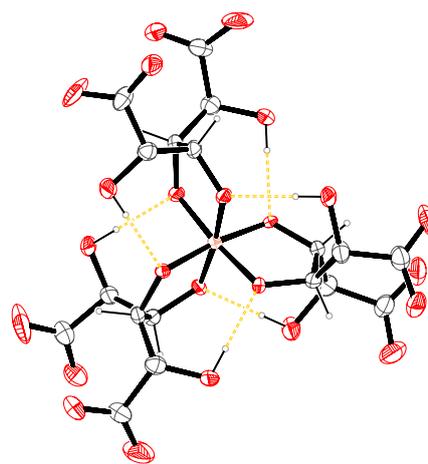


Abbildung 108: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in **8**.

Nicht von entscheidendem Einfluss auf die Ausbildung des Silicats ist die Art des Gegenions. So zeigen ^{29}Si -NMR-Lösungsspektren unabhängig davon, ob Natrium, Kalium, Cäsium oder Rubidium eingesetzt wird, dasselbe Verhältnis an unterschiedlichen Lösungsspezies. Lithium kommt als Gegenion bei diesen Untersuchungen nicht in Frage, da die Fällung von Lithiumsilicaten diese Versuche stört. Das molare Verhältnis zwischen Silicat, Polyol und Hydroxid hat im Gegensatz dazu entscheidenden Einfluss auf das Ausmaß der Komplexbildung. Da in der Kristallstruktur mit der Aldarsäure nicht sämtliche Gegenionen detektierbar sind, müssen zur Erklärung der Unabhängigkeit der Komplexbildung von der Art des Gegenions Ergebnisse mit Zuckeralkoholen herangezogen werden.^[118] Dort zeigt sich, dass es an beiden verfügbaren Gegenionenbindungsstellen zur Flächenverknüpfung der SiO_6 -Oktaeder und der gegenionenzentrierten Polyeder kommt. Flächenverknüpfung ist jedoch elektrostatisch unvorteilhaft. Bei einem kleinen Gegenion, für das eine wirksamere Stabilisierung des komplexen Silicats erwartet werden könnte, wird die erhöhte Anziehung zum dreizähligen Alkoxidomuster durch eine ebenfalls erhöhte Abstoßung zu Silicium kompensiert.^[118]

Das Zusammenwirken stabilisierender Wechselwirkungen, die durch die Polyfunktionalität der Kohlenhydrate ermöglicht werden, ist offensichtlich von entscheidender Bedeutung bei der Synthese hydrolysestabiler Silicate.

3.3 Kupfer(II)-Komplexe mit Zuckersäuren

Anders als Bor(III) und Silicium(IV) ist Kupfer(II) ein großes, schwächer Lewis-saures Zentralmetall. Deshalb sollte es eine andere Koordinationschemie als die bislang behandelten Zentralatome vorweisen können. Aufgrund des Paramagnetismus des Metalls lassen sich NMR-spektroskopisch keine Lösungsspezies bestimmen. Durch die Wahl geeigneter Hilfsliganden und Reaktionsbedingungen gelingt es aber oft die synthetisierten Verbindungen kristallin zu isolieren. Kupfer(II) reagiert bevorzugt mit den acidesten Koordinationsstellen des Liganden. Da zur Deprotonierung der Zuckersäureliganden zwei Äquivalente Natriumhydroxid zugefügt werden, kommt es zur Öffnung der Aldonsäure-1,4-lactone bzw. des D-Gluconsäure-1,5-lactons. Man erhält ausschließlich Produkte in denen die Zuckersäure offenkettig vorliegt. Von den drei in dieser Arbeit eingesetzten Hilfsliganden reagieren die strukturell ähnlichen Liganden 2,2'-Bipyridyl und 1,10-Phenanthrolin gleichartig mit Kupfer(II), Zuckersäuren und Natriumhydroxid. So bilden sich ausschließlich fünfgliedrige Chelatringe. Die Koordination an das Kupfer(II)-Zentrum erfolgt in jedem Fall über die Carboxyl- und die α -Hydroxyfunktion. Eine Sonderrolle nimmt D-Gluconsäure ein, mit der ein zweikerniger Komplex gebildet wird. Die Kupferzentren werden durch die Carboxy- und die α -Hydroxyfunktion sowie durch die Diolfunktion O3/O4 koordiniert.

DISKUSSION

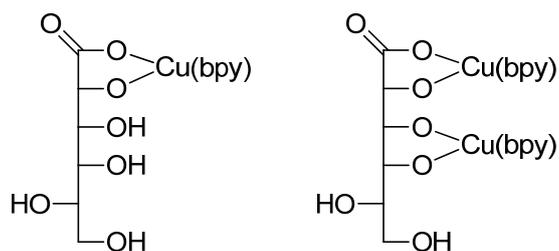


Abbildung 109: Bindungsschema der detektierten Kupferkomplexe.

In allen Komplexen wird die Koordinationssphäre um das Kupferatom auf fünf erhöht und das Zentralmetall leicht aus der quadratischen Ebene der Liganden herausgehoben. Die apikale Position der so entstehenden quadratischen Pyramide wird in einigen Fällen durch Aqualiganden besetzt, oft aber auch durch Sauerstoffatome benachbarter Komplexmoleküle, wodurch Koordinationspolymere ausgebildet werden. In seltenen Fällen vervollständigt das Zentralmetall seine Koordinationssphäre mittels eines Sauerstoffatoms aus der zum eigenen Komplex gehörigen Zuckersäurekette. Die Kristallisation der Verbindungen wird aufgrund mehrerer stabilisierender Wechselwirkungen erleichtert. So werden intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet und durch Stapelung der aromatischen Hilfsliganden kommt es zu π - π -Wechselwirkungen. Versuche, homoleptische Komplexe mit Kupfer(II) und Aldonsäuren zu synthetisieren, schlugen fehl, da hier der Einfluß der π -Stapelung der Hilfsliganden nicht wirksam werden kann. Mit den beiden Hilfsliganden 2,2'-Bipyridyl und 1,10-Phenanthrolin lassen sich weitestgehend Produkte der gleichen Zuckersäuren mit Kupfer(II) isolieren. Es gelingt jedoch mit 1,10-Phenanthrolin nicht, röntgentaugliche Kristalle von Kupfer(II) mit D-Threonsäure, D-Xylonsäure und D-Glucoheptonsäure zu erhalten. Auf der anderen Seite schlugen Versuche fehl, einen Kupfer(II)-Komplex mit L-Gulonsäure und 2,2'-Bipyridyl zu synthetisieren.

Die Reaktion mit dem selbstsynthetisierten Mannarsäurediamid, das durch Reaktion mit zwei Äquivalenten Natriumhydroxid in das Dinatriumsalz der Mannarsäure überführt wird, führt zu einem zweikernigen Komplex. Die Koordination der Kupferzentren erfolgt über die beiden Säurefunktionen sowie deren α -Hydroxyfunktionen. Es bilden sich zwei fünfgliedrige Chelatringe. Die beiden Kupferzentren vervollständigen ihre quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre durch eine Alkoxygruppe eines benachbarten Komplexmoleküls. Die endständigen Kupferatome dieser beiden Komplexmoleküle vervollständigen ihre Koordinationsumgebung dagegen durch das Sauerstoffatom eines Aqualiganden. Dadurch werden abgeschlossene Einheiten, bestehend aus drei Komplexmolekülen, gebildet, die durch Kristallwassermoleküle begrenzt werden.

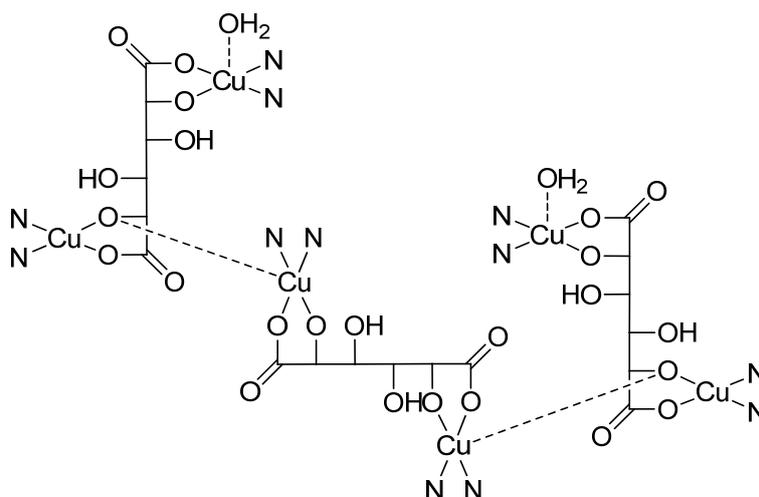


Abbildung 110: Koordinationsschema der trimeren $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{D-Man1,6A}_2\text{H-}_4)]$ Einheiten.

Labisch konnte bei der Umsetzung von Xylarsäure mit dem Hilfsliganden 2,2'-Bipyridyl ebenfalls einen zweikernigen Komplex isolieren. In diesem Fall wird ein Kupferzentrum durch Bildung eines Chelatfünfringes von der α -Alkoxy-carboxylatgruppe koordiniert. Das andere Kupferzentrum ist Teil eines Chelatsechsrings. Diese Koordination ermöglicht im Falle der Xylarsäure die Ausbildung eines *Van-der-Waals*-Kontaktes zwischen den Hilfsliganden.^[157]

Mit dem Hilfsliganden 2,2'-Dipyridylamin verändert sich die Koordinationsgeometrie im Verhältnis zu den anderen Hilfsliganden leicht, da mit diesem durch Koordination an das Kupfer(II)-Zentrum ein sechsgliedriger Chelatring ausgebildet wird. So gelingt lediglich die Kristallisation von drei Verbindungen. Dabei findet die Koordination der Kupferzentren wiederum ausschließlich über die α -Alkoxidocarboxylateinheit der Zuckersäuren statt, es bilden sich keine Koordinationspolymere aus. In der Struktur mit D-Xylonsäure wird die Koordinationssphäre des Kupferzentrums durch eine Hydroxygruppe der eigenen Zuckersäurekette vervollständigt. In den weiteren Komplexen mit D-Galactonsäure und L-Gulonsäure wird die apikale Position der quadratischen Pyramide jeweils durch das Sauerstoffatom eines Aqualiganden besetzt. Literaturbekannt ist auch die Verbindung mit D-Gluconsäure, mit der sich mit 2,2'-Bipyridyl und 1,10-Phenanthrolin jeweils ein zweikerniger Komplex ausbildet. Mit 2,2'-Dipyridylamin findet man jedoch nur die bekannte Koordination der Zuckersäure über die α -Alkoxy-carboxylatgruppe, wodurch ein Chelatfünfring aufgebaut wird.^[126]

Wird Maltobionat-Kupfer(II)-Lösungen kein Hilfsligand zugesetzt, sondern lediglich Base, lässt sich ein Trimaltobionat-1,2,3-ato-tricuprat(II) auskristallisieren. *Ablov et al.* berichteten bereits 1976 von einem Rubidium-tritartronato-tricuprat.^[182] *Kramer* gelang es einige Tritartronato-cuprate kristallin zu isolieren,^[134] die das gleiche Bindungsmuster besitzen wie die hier vorgestellte Verbindung mit D-Maltobionat und die ebenso dreifach negativ geladenen Triglycerol-1,2,3-ato-tricuprate(II).^[183-184]

DISKUSSION

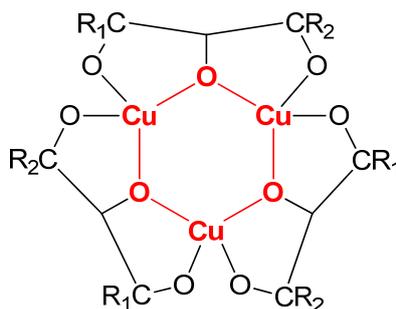


Abbildung 111: Schema des Tricuprat-Ions in dem vorgestellten Trimaltobionato-cuprat(II) **31** ($R_1 = =O$; $R_2 = C_9H_{17}O_8$) sowie in den bereits bekannten Tritartronato-cupraten(II) ($R_1 = =O$; $R_2 = =O$)^[134] und in den Triglycerol-1,2,3-ato-tricupraten(II) ($R_1 = H$; $R_2 = H$).^[183-184] Der Cu_3O_3 -Sechsring ist rot hervorgehoben.

Um diese zu synthetisieren sind allerdings drastische Bedingungen notwendig, da sich Glycerin als Ligand nur schwer dreifach deprotonieren lässt. In allen Tris(tartronato)-cupraten liegt der zentrale Cu_3O_3 -Sechsring in einer Sesselkonformation vor. Bei den bekannten Triglycerolato-cupraten trifft dies jedoch nur auf die Lithiumverbindung $Li_3[Cu_3(C_3H_5O_3)_3] \cdot 19 H_2O$ zu.^[184] In dieser Verbindung koordiniert weder ein Kation noch ein Anion an die Sauerstoff- bzw. Kupferatome des Sechsrings. Die Koordinationszahl der Kupferatome wird durch einen Aqualiganden im Abstand von 325 pm zu allen drei Metallatomen auf fünf erhöht.

In den zwei Triglycerolato-cupraten $Na_3[Cu_3(C_3H_5O_3)_3] \cdot 7 H_2O$ und $Na_3[Cu_3(C_3H_5O_3)_3] \cdot \frac{1}{3} NaNO_3 \cdot 10 H_2O$ liegt der zentrale Ring in einer Halbsesselkonformation vor, bei der eines der Kupferatome aus der Ebene der restlichen fünf Atome ausgelenkt ist.^[183] Die Natriumionen koordinieren jeweils an alle drei Ringsauerstoffatome, die Ringkupferatome werden auf unterschiedliche Weise von Sauerstoffatomen der Aqualiganden bzw. der Nitrationen koordiniert. Das gleiche Bild zeigt sich auch bei den Tartronato-cupraten der schwereren Alkalikationen Kalium, Rubidium und Cäsium.^[134] Mit steigender Ordnungszahl der Alkalimetalle werden die koordinierten Sessel immer flacher. Rubidium und Kalium nutzen lediglich die μ -Alkoxido-Sauerstoffatome des Komplexanions als Ligatoren. An der Absättigung der Koordinationssphäre der Cäsiumionen sind dagegen auch zwei Aqualiganden beteiligt. Im Fall des Trimaltobionato-tricuprats(II) liegt der Cu_3O_3 -Sechsring ebenfalls in einer Sesselkonformation vor. Durch einen Aqualiganden im Abstand von 257 pm zu allen drei Kupferatomen wird deren Koordinationszahl auf fünf erhöht. D-Maltobionsäure beinhaltet eine D-Gluconsäure-Teilstruktur mit einem an C4 gebundenen α -D-Galactopyranosid. Der offenkettige Teil der Zuckersäure liegt in der Ebene des Kupfer(II)-Sauerstoff-Rings. Der α -D-Galactopyranosid-Teil ist nach unten weggeklappt. Zwischen den so entstandenen zwei Ebenen bildet sich ein Hohlraum aus, der von einem Natriumion Na^+ besetzt wird. Dieses wird von den drei Sauerstoffatomen des Cu-O-Sechsrings koordiniert, sowie durch drei Sauerstoffatome der α -D-Galactopyranosid-Teile. Versuche mit anderen Alkaliionen wurden in diesem Fall nicht durchgeführt, da als Edukt das von der Firma Südzucker gestellte Natrium-D-maltobionat zur Verfügung stand und für Ionenaustauschreaktionen keine ausreichende Menge der Substanz vorhanden war.

3.4 Komplexe mit D-Galacturonsäure

Wegen des stark reduzierenden Charakters der Alduronsäure D-Galacturonsäure, ist es bei Umsetzungen mit Kupfer(II) nötig, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass eine Fehling-ähnliche Nebenreaktion möglichst vermieden wird. So muss, um $[\text{Cu}(\text{bpy})(\beta\text{-D-Gal}\beta\text{A5,6H-2-}\kappa^2\text{O}^{5,6})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**32**) kristallin zu isolieren, die Umsetzung unter Eiskühlung erfolgen und die Reaktionszeit sehr kurz gehalten werden. Dies gelingt dadurch, dass die Reaktion beendet wird, sobald sämtliche Edukte in Lösung gegangen sind. Danach wird die Reaktionslösung zügig in ein Präparateglas überführt, mit Aceton überschichtet und unverzüglich bei 4 °C gelagert. Dadurch lassen sich blaue Lösungen herstellen, die über mehrere Stunden stabil sind und die Kristallisation von **32** erlauben. Nach 24 Stunden verfärbt sich die Lösung allmählich braun. Die entstandenen blauen Kristalle müssen aus der Mutterlauge entfernt werden, um die Reduktion der Verbindung zu verhindern. Getrocknet sind die Kristalle über mehrere Wochen stabil. Wie schon mit den Aldon- und Aldarsäuren beobachtet werden konnte, erfolgt die Koordination des Kupfer(II)-Zentrums über die Carboxy- und α -Hydroxyfunktion der Uronsäure. Im Edukt der D-Galacturonsäure besteht ein Lösungsgleichgewicht zwischen α - und β -Pyranose, welche die beiden Hauptspezies bilden (α -p: 41.3%; β -p: 47.0%) und α - sowie β -Furanose (α -f: 4.9%; β -f: 6.8%). Durch die Koordination des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})$ -Fragments wird die β -Furanose-Form der D-Galacturonsäure angereichert. Dadurch wird zum einen die Koordination über die Carboxy- und die α -Hydroxyfunktion der Alduronsäure ermöglicht und zum anderen kann durch diese Anordnung eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung $\text{O2-H}\cdots\text{O5}$ ausgebildet werden, wodurch die Verbindung stabilisiert wird. Wie bereits im Fall der Aldon- und Aldarsäuren bei Koordination eines Kupferzentrums beobachtet wurde, besitzt das Metall eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre. Die apikale Position der Pyramide wird dabei durch einen Aqualiganden besetzt. Auch mit dem Hilfsliganden 1,10-Phenanthrolin läßt sich mit D-Galacturonsäure und dem $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})$ -Fragment ein stabiler Feststoff gewinnen. Das Isolieren von Kristallen gelingt jedoch nicht.

Da mit Kupfer(II) die Beobachtung von Lösungsspezies aufgrund des paramagnetischen Charakters des Metalls nicht möglich ist, bietet sich Palladium(II) zur Untersuchung von Verbindungen an, die in Lösung zusätzlich auftreten können. Auch hier muss unter Eiskühlung gearbeitet werden, da die Palladium(II)-haltigen Lösungen schnell durch die Alduronsäure reduziert werden, wodurch sich ein Palladiumspiegel an der Gefäßwand ausbildet. Dieser kann NMR-spektroskopische Untersuchungen stören. Bei Umsetzungen von D-Galacturonsäure mit dem $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})$ -Fragment kann nur eine Verbindung in Lösung detektiert werden. In dieser liegt die Zuckersäure erneut in der β -Furanose-Form vor. Es entsteht ein zweikerniger Komplex, in dem eines der $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})$ -Fragmente von der Carboxy- und α -Hydroxyfunktion koordiniert wird. Dadurch bildet sich ein fünfgliedriger Chelatring aus. Das zweite Metallzentrum wird durch die 1,3-Diolfunktion an den Kohlenstoffatomen C1 und C3 des Fünfrings koordiniert, wodurch ein Chelatsechseckring entsteht. Die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung $\text{O2-H}\cdots\text{O5}$ kann sich auch in dieser Verbindung ausbilden und scheint für die hohe Stabilität der Verbindung verantwortlich zu sein.

DISKUSSION

Um weitere Lösungsspezies untersuchen zu können, ist es aufgrund der hohen Stabilität von $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galp6A1,3;5,6H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,3}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (**33**) nötig, die Säuregruppe der Alduronsäure durch Zugabe von einem Äquivalent Natriumhydroxid zu deprotonieren. Dadurch gelingt es weitgehend die Carboxylatfunktion von der Koordination eines Palladiumzentrums auszuschließen. So wird die Ausbildung weiterer Lösungsspezies ermöglicht. Tatsächlich lassen sich in einem ^{13}C -NMR-Spektrum auf diese Weise weitere Verbindungen detektieren und 2D-NMR-spektroskopisch charakterisieren. So liegt in Lösung zwar immer noch **33** als eine Minderspezies vor, die Hauptspezies bilden jedoch zum einen die β -Pyranose $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galp6A1,2;3,4H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]$ (**34a**) sowie die α -Pyranose $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\alpha\text{-D-Galp6A1,2;3,4H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]$ (**34b**), die jeweils über die Hydroxyfunktionen an den Kohlenstoffatomen C1 und C2 sowie C3 und C4 ein $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})$ -Fragmente koordinieren. Neben diesen drei Lösungsspezies, lassen sich bei Umsetzungen mit niedrigerer Palladiumkonzentration zwei weitere Verbindungen detektieren. Aufgrund der Lage der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum kann eindeutig bestimmt werden, dass die Zuckersäure in diesen Verbindungen jeweils als Furanose vorliegt, und die Carboxylatfunktion nicht an der Koordination eines Palladiumzentrums mitwirkt. Zur Bestimmung der Koordinationsstellen, und ob die Alduronsäure als α - oder β -Furanose vorliegt, sind die Signalintensitäten jedoch nicht ausreichend.

3.5 Cobalt(III)-Komplexe mit Zuckersäuren

Auch Cobalt(III) ist aufgrund seiner Größe und Ladung ein schwach Lewis-saures Zentralmetall und sollte von der Koordinationschemie ähnlich dem Kupfer(II) reagieren. Es ist also eine Bindung der Zuckersäuren über die acidesten Gruppen zu erwarten.

Ghaschghaie konnte anhand zahlreicher Umsetzungen zeigen, dass die Kristallisationsneigung in den Systemen mit zweizähligen Hilfsliganden in der Reihenfolge $\text{Co}(\text{phen})_2 > \text{Co}(\text{bpy})_2 > \text{Co}(\text{en})_2$ abnimmt.^[185] Trotz der Fähigkeit der Ethylendiaminliganden intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, wodurch etwaige Kristallstrukturen stabilisiert werden könnten, scheint der Effekt der π -Stapelung bei den 1,10-Phenanthrolin- und 2,2'-Bipyridylliganden von größerer Bedeutung zu sein. Da die Umsetzungen in Wasser durchgeführt werden, kommt noch hinzu, dass die Kristallisation der Komplexsalze mit den hydrophoben aromatischen Hilfsliganden zusätzlich begünstigt wird. So konnte ebenfalls festgestellt werden, dass die Kristallisation eines Produktes in den meisten Fällen nur mit einer bestimmten Cobalt-Hilfsligand-Kombination erreicht werden kann. *Ghaschghaie* gelang die Isolation von sechs Cobalt(III)-Komplexen mit dem aromatischen Hilfsliganden 2,2'-Bipyridyl und α -Hydroxycarbonsäuren als Liganden, sowie zwei Komplexen dieser Art mit 1,10-Phenanthrolin und einem Komplex mit Ethylendiamin als Hilfsligand und Milchsäure als Ligand. Galactarsäure als einzige Zuckersäure konnte lediglich in einem zweikernigen Komplex mit dem $\text{Co}^{\text{III}}(\text{tren})$ -Fragment isoliert werden. Die Koordination des Cobalt(III)-Zentrums erfolgt in all diesen Verbindungen über die Carboxy- und die α -Hydroxyfunktion.^[185]

Die Untersuchung der Koordinationschemie der Aldar-, Aldon- und Alduronsäuren mit Cobalt(III) wurde ebenfalls mit den bei den α -Hydroxycarbonsäuren bereits bewährten aromatischen Hilfsliganden durchgeführt. Zur Kristallisation wurden den synthetisierten Komplexkationen verschiedene Gegenionen wie Hexafluoridophosphat, Perchlorat, Tetraphenylborat und Iodid angeboten. Sie besitzen Zentralatome unterschiedlicher Größe sowie eine andersartige Geometrie und potentielle Akzeptorstellen für Wasserstoffbrückenbindungen. Als Ergebnis bleibt dabei festzuhalten, dass ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösungen mit 2,2'-Bipyridyl und 1,10-Phenanthrolin als Hilfsliganden nicht eindeutig auswertbar sind, und auch Langzeitkristallisationsversuche nicht dazu führten, dass Komplexverbindungen isoliert werden konnten. Mit Ethylendiamin als Hilfsligand konnten ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden, die eine Strukturvorhersage der entstandenen Verbindungen erlauben. So koordinieren sämtliche zur Verfügung stehende Aldotetron-, Aldopenton-, Aldohepton- Aldoheptonsäuren sowie D-Lactobion- und D-Maltobionsäure offenkettig über die Carboxy- und die α -Hydroxyfunktion. Es gelang jedoch auch mit dieser Cobalt-Hilfsligand-Kombination nicht, eine Verbindung auszukristallisieren. Erst mit dem $\text{Co}^{\text{III}}(\text{tren})$ -Fragment und Hexafluorophosphat konnte $[\text{Co}(\text{tren})(\text{D-Glc1A1,2H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{1,2})]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**35**) mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Auch hier wird das Cobalt(III)-Zentrum von der Carboxy- und der α -Hydroxyfunktion koordiniert. Dadurch bildet sich ein fünfgliedriger Chelatring aus. Mit anderen Gegenionen konnten keine Kristalle isoliert werden. Da mit dieser Cobalt(III)-Hilfsligand-Gegenion

Kombination auch keine weitere Zuckersäure kristallin erhalten werden konnte, scheint es so, als wäre dies der entscheidende Punkt in der Koordinationschemie von Cobalt(III) mit Zuckersäuren. Man benötigt für jeden einzelnen Liganden die passende Kombination aus Hilfsligand und Gegenion, um Einkristalle gewinnen zu können. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erfährt das Signal des Kohlenstoffatoms der Säuregruppe durch die Koordination des Cobalt(III)-Zentrums eine Tieffeldverschiebung von 12.1 ppm und das Signal des Kohlenstoffatoms, an das die α -Hydroxyfunktion bindet, eine Tieffeldverschiebung von 6.2 ppm. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen an α -Hydroxycarbonsäuren überein, für die bei Koordination eines Cobalt(III)-Zentrums die Verschiebung der Kohlenstoffatome an Carboxyfunktionen 8–16 ppm und der Kohlenstoffatome an den α -Hydroxyfunktion 3–10 ppm, beträgt.^[185]

Zur Untersuchung der Koordinationschemie der Alduronsäuren ist Cobalt(III) nicht geeignet, da sich wegen des reduzierenden Charakters der Liganden sehr schnell Zersetzungsprodukte bilden.

3.6 Mangan(IV)-Komplexe mit Zuckersäuren

Mangan(IV) ist aufgrund der hohen Ladung und des kleineren Ionenradius stärker Lewis-sauer als die zuvor behandelten Zentralmetalle Kupfer(II) und Cobalt(III). Deshalb ist das Bestreben des Mangan(IV) an die acidesten Bindungsstellen der Zuckersäuren zu koordinieren nicht so deutlich ausgeprägt wie bei Kupfer(II) und Cobalt(III). Zur Synthese von Mangan(IV)-Zuckersäurekomplexen wird von Mangan(II) als Edukt ausgegangen und Kaliumhexacyanoferrat(III) als Oxidationsmittel in wässrig alkalischen Lösungen verwendet. Durch diese Syntheseroute wird es möglich, Mangan(IV)-Zuckersäurekomplexe herzustellen und Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse zu erlangen. Kaliumhexacyanoferrat(III) ist ein Ein-Elektronen-Donor. Somit sind zur Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) zwei Äquivalente des Oxidationsmittels nötig. Nach erfolgreicher Umsetzung wird Aceton als Fällungsreagenz benutzt, um die Verbindungen kristallin zu isolieren.

Es gelingt $\text{Na}_2\text{K}_2[\text{Mn}(\text{D-Glc1A1,3,4,6H}_{-4}\text{-}\kappa^3\text{O}^{3,4,6})_2] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (**36**) im Festkörper zu isolieren. In dieser Verbindung kristallisieren zwei Kaliumionen des Oxidationsmittels als Gegenionen mit aus. Die restlichen zwei negativen Ladungen werden durch Natriumionen neutralisiert, die durch die Zugabe von NaOH als Base in der Reaktionslösung vorliegen. In $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{D-Lac1A1,2,3,5H}_{-4}\text{-}\kappa^3\text{O}^{2,3,5})_2] \cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$ (**37**) kristallisieren vier Natriumionen mit aus. In den beiden Verbindungen mit D-Gluconsäure und D-Lactobionsäure (**36** und **37**) werden je vier positive Ladungen benötigt um Elektroneutralität zu erreichen, da auch die Carboxygruppen, die nicht an der Koordination des Mangan(IV)-Zentrums beteiligt sind, deprotoniert vorliegen. $\text{Na}_6\text{K}_2[\text{Mn}(\text{D-Man1,6A}_2\text{1,3,4,6H}_{-4}\text{-}\kappa^2\text{O}^{3,4})_3] \cdot 21 \text{ H}_2\text{O}$ (**38**) ist eine Verbindung mit der Aldarsäure D-Mannarsäure als Ligand. In dieser wird das Manganzentrum von drei zweizählig angreifenden Zuckersäure-Liganden koordiniert. Auch hier sind die Carboxygruppen nicht an der Koordination beteiligt, liegen aber aufgrund der basischen Versuchsbedingungen deprotoniert vor. Deshalb werden in **38** insgesamt acht Alkaliionen zum Ladungsausgleich benötigt. Aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle kann jedoch keine klare

Aussage über die genaue Anzahl an Natrium- bzw. Kaliumionen in der Verbindung getroffen werden. **38** besitzt denselben Aufbau, der schon bei dem Kieselsäureester (**8**) beobachtet werden konnte. Auch hier wird die Struktur durch sechs intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Es wird deutlich, dass die verwendete Base und das verwendete Oxidationsmittel entscheidenden Einfluss auf die Kristallisationsneigung der Verbindungen haben, da sich deren Alkaliionen in den Kristallstrukturen wiederfinden. So dürften Packungseffekte eine große Rolle bei der Einlagerung der Gegenionen spielen.

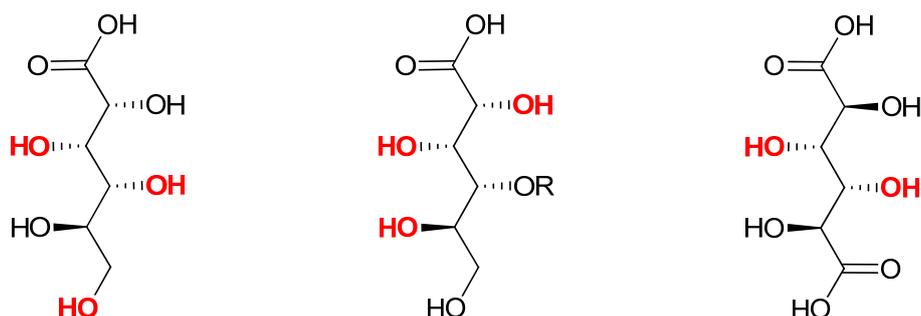


Abbildung 112: D-Gluconsäure (links), D-Lactobionsäure (R = - β -D-Galactopyranosyl) und D-Mannarsäure (rechts). Fett und rot gedruckt sind die koordinierenden Alkoholgruppen in **36**, **37** und **38**.

Aufgrund der hohen Oxophilie des Mangans entstehen sechsfach koordinierte Einkernkomplexe. D-Gluconsäure und D-Lactobionsäure wirken als dreizählige Chelatliganden in **36** und **37**. Mit D-Gluconsäure bildet sich ein Chelatfünfring durch die Koordination über die Sauerstoffatome O3 und O4 und ein Chelatsechsring aufgrund der Koordination über O4 und O6. Da bei D-Lactobionsäure O4 nicht zur Koordination eines Metallzentrums zur Verfügung steht ordnet sich das Kohlenstoffgerüst so an, dass das Mangan(IV)-Zentrum über die Sauerstoffatome O2, O3 und O5 gebunden wird, wodurch sich ebenfalls ein fünf- und ein sechsgliedriger Chelating ausbildet.

Eine Ausnahme unter den Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen bildet die Verbindung mit der Aldarsäure D-Mannarsäure (**38**). Diese wirkt nur als zweizähliger Chelatligand. So bildet sich ein einkerniger Mangan(IV)-Komplex, in dem das Metallzentrum von drei als 1,2-Diol wirkenden Zuckersäureliganden koordiniert wird, wodurch sich jeweils fünfgliedrige Chelatinge ausbilden.

3.7. Rhenium(V)-Komplexe von Zuckersäuren

Bei der Synthese von Rhenium(V)-Zuckersäure-Komplexen nach dem „3 + 2“-Konzept wurde unter anderem der dreizählige Ligand tpb als Hilfsligand verwendet. Dieser koordiniert *facial* an den Ecken eines Oktaeders. Dadurch gelingt es Rhenium-Zuckersäure-Verbindungen zu stabilisieren.

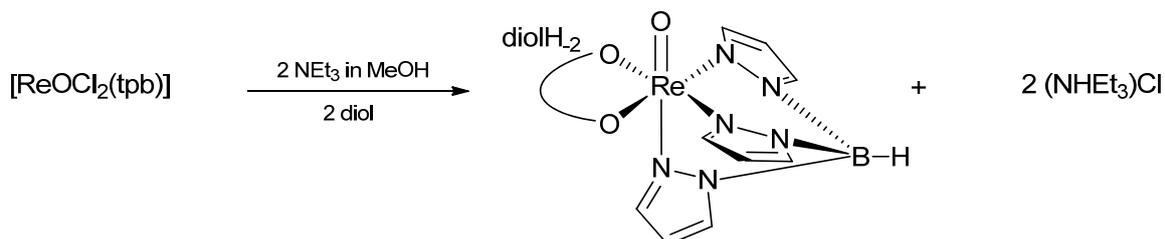


Abbildung 113: Synthese der Koordinationsverbindungen von Zuckersäuren an $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})]^{2+}$.

Es wird ein $(N,N,N)(O,O)$ Donorsatz aufgebaut. Die thermodynamische Stabilität der tpb-Verbindungen läßt sich darauf zurückführen, dass 18-Elektronen-Komplexe ausgebildet werden. Der $\{\text{ReO}\}^{3+}$ -Kern zeigt eine hohe Regioselektivität gegenüber *cis*-vicinalen Diolfunktionen. Es gelingt ausschließlich die Kristallisation von Rhenium(V)-Aldonsäure-Komplexen, in denen die Zuckersäuren im 1,4-Lacton an den Kohlenstoffatomen C2 und C3 über eine *cis*-vicinale Diolfunktion verfügen. So konnten die Verbindungen mit D-Erythronsäure-1,4-lacton, $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Ery1A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{2,3})]$ (**39**), D-Ribonsäure-1,4-lacton, $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Rib1A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot \text{CHCl}_3$ (**40**) und D-Lyxonsäure-1,4-lacton, $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Lyx1A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot \text{CHCl}_3$ (**41**), kristallin isoliert werden. Aldonsäuren mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen in der Kette, die ebenfalls passende Diolfunktionen besitzen, wie D-Mannonsäure-1,4-lacton, L-Gulonsäure-1,4-lacton und D-Glucoheptonsäure-1,4-lacton, zeigen in ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösungen auch eine Koordination an das Zentralmetall über O2 und O3. Massenspektrometrisch lassen sich diese ebenfalls nachweisen. Die eindeutige Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse war jedoch nicht möglich.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzungen zeigen durchweg zwei Signalsätze. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich der Zuckersäureligand am starren $[\text{ReO}(\text{tpb})]^{2+}$ -Gerüst auf unterschiedliche Arten ausrichten kann. Es bilden sich diastereomere *syn*- und *anti*-Produkte aus. In den drei charakterisierten Verbindungen **39**, **40** und **41** liegt das Zuckersäuremolekül *syn* zur $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ -Bindung vor. Die Signale der an der Koordination des Rheniumzentrums beteiligten Alkoxygruppen erfahren im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung von über 20 ppm (21.2–25.4 ppm). Dieser Befund wird durch die Ergebnisse von *Oßberger* bestätigt, der für die Koordination eines $[\text{ReO}(\text{tpb})]^{2+}$ -Fragments durch einen Liganden mittels einer *cis*-vicinalen Diolfunktion eine Tieffeldverschiebung der entsprechenden Signale im Bereich von 19.6–28.1 ppm beobachten konnte.^[158]

Bei Umsetzungen mit Aldonsäurelactonen, die an den Kohlenstoffatomen C2 und C3 eine *trans* ständig Diolfunktion aufweisen, konnte in ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösungen lediglich freier Ligand nachgewiesen werden. Es findet also keine Koordination an das Rhenium(V)-Zentrum statt. Um herauszufinden, ob im Falle offenkettiger Zuckersäuremoleküle eine Koordination über die Carboxy- und die α -Hydroxyfunktion verwirklicht wird, müssen die Zuckersäuren zunächst mit NaOH

DISKUSSION

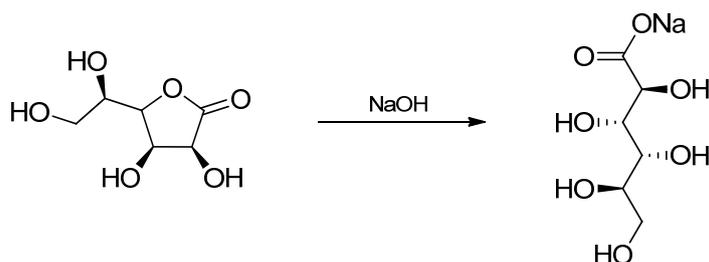


Abbildung 114: Überführen des 1,4-Lactons in die offenkettige Form am Beispiel D-Mannonsäure.

umgesetzt werden, um eine Ringöffnung zu realisieren, da der leicht saure Charakter der Reaktionslösungen dazu führt, dass die Lactone die eingesetzte Form beibehalten. Trotz der flexiblen Konformation der offenkettigen Zuckersäuremoleküle vermögen diese nicht an den $\{\text{ReO}\}^{3+}$ -Kern zu koordinieren. In den Verbindungen mit *tpb* als Hilfsligand läge sowohl das Sauerstoffatom der Säure- als auch das der α -Hydroxyfunktion in der Ebene des Oktaeders, was aufgrund später gezeigter Ergebnisse offensichtlich wegen sterischer Wechselwirkungen ungünstig für die Koordination ist. Bevorzugt ist eine Koordination, in welcher der Hilfsligand *meridional* an das Rheniumzentrum koordiniert, wodurch die α -Hydroxyfunktion *trans* zur $\text{Re}^{\text{v}}=\text{O}$ -Bindung koordinieren kann. Dennoch existieren Ergebnisse mit $[\text{ReO}(\text{tpb})]^{2+}$, Xylarsäure, L-Weinsäure und L-Threonsäure, bei denen die Koordination unter anderem über die Säure- und die α -Hydroxyfunktion erfolgt.^[157] In allen drei Fällen werden allerdings zweikernige Komplexe ausgebildet, worauf es bei den Umsetzungen mit Aldonsäuren keinen Hinweis gibt.

Wird statt *tpb* bei der Synthese von Rhenium(V)-Zuckersäure-Verbindungen der dreizählige Ligand L-Histidin als Hilfsligand verwendet, werden ebenfalls Komplexe nach dem „3 + 2“-Konzept aufgebaut. L-Histidin koordiniert *facial* an Oxido-Rhenium(V). Die gebildeten Verbindungen sind stabil gegenüber Hydrolyse. Es wird ein $(N,N,O)(O,O)$ Donorsatz aufgebaut. Um die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten zu unterdrücken werden die Zuckersäuren im Überschuss zum Re^{v} -Edukt $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ eingesetzt. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur ab. Um die Umsetzung zu beschleunigen, ist es jedoch möglich die Reaktionstemperatur auf bis zu 65 °C zu erhöhen, ohne dass sich die Verbindungen zersetzen.

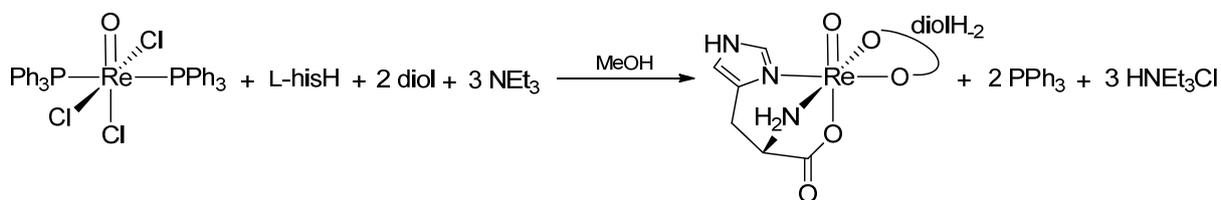


Abbildung 115: Reaktionsschema zur Synthese von Rhenium(V)-Zuckersäure-Verbindungen mit L-Histidin.

DISKUSSION

Der $\{\text{ReO}\}^{3+}$ -Kern zeigt, wie schon mit *tpb* als Hilfsliganden, eine hohe Regioselektivität gegenüber *cis*-vicinalen Diolfunktionen. So gelingt lediglich die Kristallisation eines Rhenium(V)-Aldonsäure-Komplexes mit D-Erythronsäure-1,4-lacton, $[\text{ReO}(\text{L-His})(\text{D-Ery1A}_{41}2,3\text{H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**42**). Dieses weist an den Kohlenstoffatomen C2 und C3 eine *cis*-vicinale Diolfunktion auf. Aldonsäuren mit fünf und mehr Kohlenstoffatomen in der Kette, die ebenfalls *cis*-vicinale Diolfunktion im Lacton besitzen, zeigen in ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösungen auch eine Koordination an das Zentralmetall über die Sauerstoffatome O2 und O3. Massenspektrometrisch lassen sich diese Komplexe ebenfalls nachweisen, wenn auch die eindeutige Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse nicht möglich ist.

Die NMR-Spektren der Umsetzungen zeigen häufig zwei Signalsätze, was auf die Ausbildung von *syn*- und *anti*-Produkten hinweist. In der Kristallstruktur von **42** ist das D-Erythronsäure-1,4-lacton *syn* zur $\text{Re}^{\text{v}}=\text{O}$ -Bindung ausgerichtet. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum der wiederaufgelösten Kristalle zeigt nur einen Signalsatz des *syn*-Produkts.

Die Resonanzen der Kohlenstoffatome, die an die koordinierenden Sauerstoffatome gebunden sind, werden durch die Komplexbildung um bis zu 22.5 ppm ins Tieffeld verschoben. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen von *Grimminger*, der für die Koordination eines $[\text{ReO}(\text{L-His})]^{2+}$ -Fragments durch einen Liganden mittels einer *cis*-vicinalen Diolfunktion eine Tieffeldverschiebung der entsprechenden Signale im Bereich von 17.4–27.0 ppm beobachten konnte.^[159]

Bei Umsetzungen mit Aldonsäurelactonen, die an den Kohlenstoffatomen C2 und C3 eine *trans*ständige Diolfunktion aufweisen führen, wie bereits mit *tpb* als Hilfsligand, ^{13}C -NMR-Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass unter diesen Voraussetzungen keine Koordination möglich scheint, da lediglich der freie Ligand detektierbar ist.

Mit L-Histidin als Hilfsligand existieren bereits einige Röntgenstrukturanalysen von Rhenium(V)-Komplexen mit einfachen α -Hydroxycarbonsäuren^[172] wie L-Äpfel-, L-Milch- und Citronensäure sowie mit Oxalsäure^[159] als Ligand, bei denen die Koordination des Rheniumzentrums über die Carboxy- und die α -Hydroxyfunktion erfolgt, bzw. im Fall der Oxalsäure über die beiden Carboxyfunktionen. Die Umsetzungen mit den Natriumglyconaten führen jedoch trotz dieser Vorkenntnisse zu keinen Komplexverbindungen, die NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisierbar sind. So ist lediglich freier Ligand detektierbar.

Erst durch den Einsatz von Schleimsäure, einer Aldarsäure, gelingt es $[(\text{ReO})_2(\text{L-His})_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})] \cdot 4.81 \text{ H}_2\text{O}$ (**43**) kristallin zu isolieren. In diesem zweikernigen Komplex werden die zwei Rheniumzentren jeweils von einer Carboxy- und einer α -Hydroxyfunktion koordiniert. Die Carboxygruppen der L-Histidinliganden koordinieren *trans* zum Oxidoliganden an das Zentralmetall. Die Ebene des verzerrten Oktaeders wird durch die Carboxy- und die α -Hydroxyfunktionen der Galactarsäure sowie zwei Stickstoffatome des L-Histidinliganden aufgespannt. Die Hilfsliganden nehmen größtmöglichen Abstand zueinander ein. Anders als bei den Verbindungen, in denen die Koordination des Rhenium(V)-Zentrums über eine *cis*-vicinale Diolfunktion erfolgt, liegt die Tieffeldverschiebung der an der Koordination beteiligten Atome nicht mehr im Bereich von 17.4–27.0 ppm. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome, die an die

DISKUSSION

koordinierenden Sauerstoffatome gebunden sind, werden durch die Komplexbildung lediglich um bis zu 15.2 ppm (α -Hydroxyfunktionen) ins Tieffeld verschoben. Die Tieffeldverschiebung des Signals des Kohlenstoffatoms der Carboxyfunktion beträgt maximal 11.1 ppm.

Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von *Tremaggi* überein, die für die Koordination von $[\text{ReO}(\text{L-His})]^{2+}$ -Fragmenten durch Carboxy- und α -Hydroxyfunktionen eine Tieffeldverschiebung der Signale der Säuregruppe im Bereich von 10.0–13.5 ppm und der Signale der α -Hydroxyfunktion von 13.9–20.0 ppm beobachten konnte.^[172]

Das Dipeptid Glycyl-L-histidin ist in der Lage ein Metallzentrum auf unterschiedliche Arten zu koordinieren. So kann es analog zum Histidin als (*N,N,O*)-Donor *facial* an das Metallzentrum koordinieren, wobei die Chelatisierung über das deprotonierte Peptidstickstoffatom, ein Stickstoffatom des Imidazolrings sowie das Sauerstoffatom der Carboxygruppe erfolgt.^[173] In dem zweiten Bindungsmodus, den Glycyl-L-histidin verwirklichen kann, fungiert es als (*N,N,N*)-Donor und koordiniert *meridional* über die Aminogruppe des Glycins, das deprotonierte Peptidstickstoffatom und ein Stickstoffatom des Imidazolrings des Histidins an das Metallzentrum.^[176]

Die Umsetzungen mit Rhenium(V) als Zentralmetall und dem Dipeptid Glycyl-L-histidin als Hilfsligand zeigten, dass das Dipeptid immer als (*N,N,O*)-Donor *facial* an das Metallzentrum koordiniert, wenn die Zuckersäuren in Form ihrer Lactone eingesetzt werden und diese über *cis*-vicinale Diolfunktionen an das Rheniumatom koordinieren.

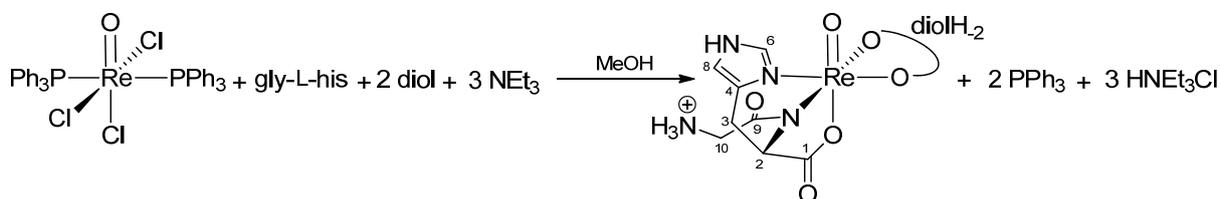


Abbildung 116: Synthese von Rhenium(V)-Zuckersäurelacton-Verbindungen mit Glycyl-L-histidin.

Verbindungen dieser Art können bisher lediglich NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden. Die Isolierung in kristalliner Form fiel trotz zahlreicher unterschiedlicher Kristallisationsmethoden negativ aus. Eine Umsetzung wie oben abgebildet führt auch, wie bereits mit *tpb* und L-Histidin als Hilfsliganden, nur mit den Aldonsäurelactonen, die an C2 und C3 eine *cis*-vicinale Diolfunktion besitzen, zu den erwarteten Produkten. Mit 1,4-Lactonen mit *trans* ständigen Hydroxygruppen an C2/C3 konnte keine erfolgreiche Umsetzung beobachtet werden. Um eine mögliche Koordination über die Carboxy- und α -Hydroxyfunktion der Aldonsäuren im offenkettigen Zustand untersuchen zu können, müssen die 1,4- bzw. 1,5-Lactone zunächst mit einem Äquivalent Natriumhydroxid umgesetzt werden, um diese in die offenkettigen Natriumsalze der Aldonsäuren zu überführen. Werden diese anschließend wie beschrieben mit Rhenium(V) und Glycyl-L-histidin unter Zugabe von Triethylamin in Methanol umgesetzt, so gelingt es sowohl NMR-spektroskopisch als auch

DISKUSSION

massenspektrometrisch eine Koordination der Zuckersäuren über die Carboxy- und α -Hydroxyfunktion nachzuweisen.

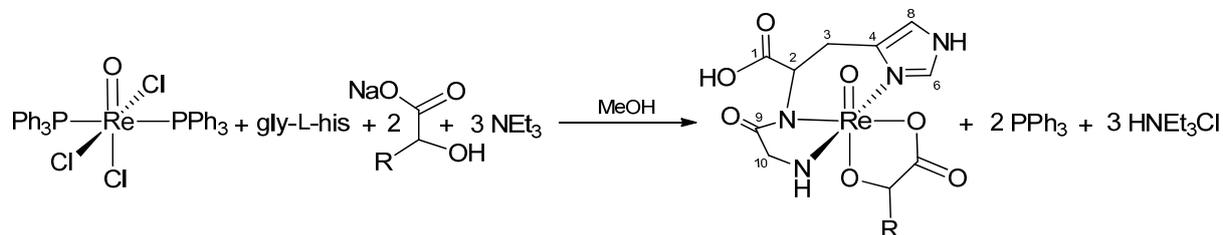


Abbildung 117: Synthese von Rhenium(V)-Zuckersäure-Verbindungen mit Glycyl-L-histidin.

Weiterhin lässt sich mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie feststellen, dass das Dipeptid Glycyl-L-histidin als (*N,N,N*)-Donor fungiert, wenn die Zuckersäuren über die Carboxy- und α -Hydroxyfunktion an das Rhenium(V)-Zentrum koordinieren. So wird das Signal des Kohlenstoffatoms C10 des Hilfsliganden in einem Eduktspektrum bei 41.1 ppm detektiert. Koordiniert der Ligand *facial* an das Metallzentrum und ist somit die Aminogruppe des Glycins nicht an der Chelatisierung beteiligt, so wird das Signal des Kohlenstoffatoms C10 lediglich um ca. 2.0 ppm in Richtung Tieffeld verschoben (ca. auf 43.1 ppm). Bei Koordination der Zuckersäure über die Carboxy- und α -Hydroxyfunktion ist zwischen 40 und 50 ppm jedoch kein ^{13}C -NMR-Signal des Hilfsliganden detektierbar. Die Aminogruppe des Glycins ist an der Koordination des Rheniums beteiligt und das Signal des Kohlenstoffatoms C10 wird um mehr als 10 ppm ins Tieffeldverschoben und liegt somit bei über 50 ppm.

Die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Zuckersäuren, die an die koordinierenden Sauerstoffatome gebunden sind, werden durch die Komplexierung um bis zu 12.9 ppm (α -Hydroxyfunktionen) ins Tieffeld verschoben. Die Tieffeldverschiebung des Signals des Kohlenstoffatoms der Carboxyfunktion beträgt maximal 17.3 ppm.

Einige Verbindungen mit Glycyl-L-histidin als Hilfsligand und offenkettigen Zuckersäuren, die über die Carboxy- und α -Hydroxyfunktion an das $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ -Fragment koordinieren, können kristallin isoliert werden. Dadurch kann eindeutig belegt werden, was sich in den ^{13}C -NMR-Spektren bereits gezeigt hat. Das Dipeptid koordiniert *meridional* an das Zentralmetall und wirkt als (*N,N,N*)-Donor. Das Carboxylat-Sauerstoffatom vervollständigt die Ebene des Oktaeders, die α -Hydroxyfunktion der Zuckersäure koordiniert *trans* zur $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ -Bindung. Die isolierten Verbindungen unterscheiden sich neben den eingesetzten Zuckersäuren noch in weiteren Merkmalen. So ist die Carboxylfunktion des Glycyl-L-histidin-Liganden in $\text{Na}[\text{ReO}(\text{gly-L-HisH}_{-1})(\text{D-Xyl1A1,2H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**44**) *anti* zum $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ -Fragment ausgerichtet und deprotoniert. Deshalb wird eine positive Ladung benötigt, um einen Neutralkomplex zu erhalten. Die überschüssige negative Ladung wird von einem Natriumion ausgeglichen, das in der Reaktionslösung vorhanden ist, da als Zuckersäureedukt das Natrium-D-xylonat diente. Dies zeigt sich ebenfalls bei $\text{Na}[\text{ReO}(\text{gly-L-HisH}_{-1})(\text{D-Gal1A1,2H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**47**). Auch hier liegt die Carboxyfunktion des Glycyl-L-histidin-Liganden *anti* zum $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ -Fragment

DISKUSSION

und deprotoniert vor, wodurch ein Alkaliion zum Ladungsausgleich benötigt wird. In $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})(\text{D-Lyx1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**45**) ist die nicht an der Koordination beteiligte Carboxyfunktion des Dipeptids dagegen *syn* zum $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ -Fragment ausgerichtet und protoniert. Es wird ein Neutralkomplex ausgebildet. Auch $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})(\text{D-Glc1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**46**) ist eine Neutralverbindung, in der die Carboxygruppe des Hilfsliganden protoniert ist. Hier ist die Säurefunktion des Hilfsliganden jedoch erneut *anti* zum $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ -Fragment ausgelenkt.

Mit der Aldarsäure D-Galactarsäure konnten ebenfalls Kristalle von $[(\text{ReO})_2(\text{gly-L-His})_2(\text{D-Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_{-4}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2}:\text{2}\kappa^2\text{O}^{5,6})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**48**) isoliert werden. Diese zeigen, wie bereits in der Verbindung mit L-Histidin (**43**), dass unter diesen Bedingungen zweikernige Komplexe aufgebaut werden. In diesen werden die zwei Rheniumzentren jeweils von einer Carboxy- und einer α -Hydroxyfunktion koordiniert. Eine der beiden Carboxyfunktion der Glycyl-L-histidin-Liganden ist *anti* zum $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ -Fragment ausgerichtet. Die Carboxyfunktion des zweiten Hilfsliganden hingegen *syn* zur $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ -Bindung. Beide Säuregruppen der Aminosäuren liegen protoniert vor, wodurch ein Neutralkomplex ausgebildet wird. Es ist offensichtlich, dass Glycyl-L-histidin eine hohe Flexibilität vorzuweisen hat. Es kann sowohl *facial* als (*N,N,O*)-Donor fungieren, wenn das Zuckersäuremolekül über eine *cis*-vicinale Diolfunktion an das Rhenium(V)-Zentrum koordiniert, als auch *meridional* als (*N,N,N*)-Donor, wenn die Koordination über die Carboxy- und die α -Hydroxyfunktion erfolgt. Hinzu kommt die Möglichkeit der Säuregruppe des Dipeptidliganden sich *syn* oder *anti* zur $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ -Bindung auszurichten. Da die Umsetzungen nahe am physiologischen pH-Wert durchgeführt werden, liegt die Säuregruppe teilweise protoniert und manchmal deprotoniert vor, wodurch in einigen Fällen Alkaliionen zum Ladungsausgleich benötigt werden.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden neuartige Boronsäureester, Kieselsäureester sowie Zuckersäurekomplexe der Nebengruppenelemente Kupfer, Palladium, Cobalt, Mangan und Rhenium vorgestellt. Dabei liegt das Hauptaugenmerk darauf, die vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten der Zuckersäuren abhängig von Zentralatom und Reaktionsbedingungen zu zeigen. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgt in fast allen Fällen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse und je nach Elektronenkonfiguration des Zentralatoms durch NMR-Spektroskopie.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden Arylboronsäureester von Zuckersäuren behandelt. Die Synthese gelingt in wässrig-methanolischen Lösungen. Dabei werden die Verbindungen $\text{PhB}(\text{D-Rib1A}_{5/3,4\text{H}_{-2}})$ (**1**), $(\text{PhB})_2(\text{D-Xyl1A}_{2,3,4,5\text{H}_{-4}}) \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**2**), $\text{PhB}(\text{D-Lyx1A}_{4/3,5\text{H}_{-2}})$ (**3**), $(\text{PhB})_2(1\text{-O-Me-D-Man1A}_{3,4;5,6\text{H}_{-4}})$ (**4**), $(\text{PhB})_2(\text{L-Gul1A}_{4/2,3;5,6\text{H}_{-4}})$ (**5**) sowie $1,4\text{-BzB}_2(1,5\text{-O-Me}_2\text{-Xyl1,5A}_{2,4\text{H}_{-2}})_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) in Kristallen isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. In **1** lagert sich das D-Ribono-1,4-lacton durch die Ausbildung des Phenylboronsäureesters in das 1,5-Lacton um, wodurch sich aufgrund der Bildung eines Chelatfünfrings über die Sauerstoffatome O3 und O4 eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung $\text{O2-H}\cdots\text{O1}$ ausbilden kann. In **2**, **4** und **7** liegen die Zuckersäuren offenkettig vor, obwohl keine basischen Reaktionsbedingungen, die dies erzwingen würden, gewählt wurden. In den Verbindungen **3** und **5** liegen die Aldonsäuren wie im Edukt als 1,4-Lactone vor. D-Lyxonsäure-1,4-lacton und L-Gulonsäure-1,4-lacton besitzen beide eine *cis*-vicinale Diolfunktion an den Kohlenstoffatomen C2 und C3. Die Bindung des Phenylborfrags erfolgt in **3** dennoch über die Hydroxyfunktionen an C3 und C5. In **5** wird eines der Phenylborfragmente über diese Funktion gebunden, wodurch sich ein fünfgliedriger Chelatring ausbildet. Die zweite Phenylborereinheit wird durch die Hydroxygruppen an C5 und C6 gebunden. Der Boronsäureester der Alduronsäure D-Glucuronsäure $\text{PhB}(\text{D-Glc6A}_{4/1,2\text{H}_{-2}})$ (**6**) lässt sich mittels NMR-Spektroskopie und unterstützend durch DFT-Rechnungen eindeutig bestimmen. D-Glucuronsäure wird als 3,6-Lacton eingesetzt. Die reduzierende Wirkung der Uronsäure spielt mit Phenylboronsäure keine Rolle. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist eine Spezies detektierbar, die sich mittels 2D-NMR-Spektroskopie eindeutig als **6** bestimmen lässt. So liegt die Zuckersäure weiterhin als 3,6-Lacton vor und bindet ein Phenylborfragment über die Hydroxygruppen an den Kohlenstoffatomen C1 und C2. Alle mit Phenylboronsäure erhaltenen Verbindungen sind nicht stabil gegenüber Hydrolyse. In keinem Fall ist die Carboxygruppe einer Zuckersäure an der Bindung eines Phenylborfrags beteiligt. In den sieben isolierten Verbindungen finden sich keine immer wiederkehrenden Bindungsmuster, vielmehr erhält man jeweils das schwerlöslichste Produkt.

Ein Strukturmotiv, das in wässriger Lösung die Ausbildung höher koordinierten Siliciums begünstigt, ist das *threo*-konfigurierte 1,2,3,4-Tetraol-Fragment. Es gelingt in dieser Arbeit den Kieselsäureester $\text{Na}_8[\text{Si}(\text{D-Man1,6A}_{2,1,3,4,6\text{H}_{-4}})_3] \cdot 17.5 \text{H}_2\text{O}$ (**8**) kristallin zu isolieren. Drei Mannarat-Liganden koordinieren ein zentrales Siliciumatom über das jeweils mittlere Diolfragment der C₆-Kette (O3 und

ZUSAMMENFASSUNG

O4) unter Ausbildung fünfgliedriger Chelatringe. Obwohl die Hydroxyfunktionen an den Kohlenstoffatomen C2 und C5 nicht an der Bindung des Zentralatoms beteiligt sind, ist ihre räumliche Ausrichtung von entscheidender Bedeutung. Die *threo*-Anordnung ermöglicht starke Wasserstoffbrückenbindungen $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ zu den Alkoxofunktionen, wodurch sechs intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, die die Verbindung stabilisieren. Damit wird ein wasserstoffbrückenbindungsverbrücktes sechszähniges Liganden-Trimer ausgebildet. Die Art des Gegenions ist nicht entscheidend für die Ausbildung des Silicats.

Ein weiterer Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit Zuckersäure-Komplexen des Übergangsmetalls Kupfer(II) mit verschiedenen Hilfsliganden. Durch Verwendung des aromatischen Liganden 1,10-Phenanthrolin gelingt es die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Ery1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Rib1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**10**), $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Ara1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**11**), $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Lyx1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**12**), $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Gal1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**13**), $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Man1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})]$ (**14**), $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gul1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})]$ (**15**) und $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{D-Glc1A1,2,3,4H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{3,4})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**16**) in Kristallen zu isolieren und mittels Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. In sämtlichen Verbindungen erfolgt die Koordination des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})$ -Fragments über die Carboxy- und die α -Hydroxygruppe der Aldonsäuren. Eine Sonderstellung nimmt D-Gluconsäure ein. In **16** bildet sich ein zweikerniger Komplex aus, in dem ein $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})$ -Fragment durch die Carboxy- und die α -Hydroxygruppe und das zweite $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})$ -Fragment durch die Hydroxygruppen an den Kohlenstoffatomen C3 und C4 koordiniert wird. Wird 1,10-Phenanthrolin durch den ebenso zweizähligen, aromatischen Hilfsliganden 2,2'-Bipyridyl ersetzt, so kann ebenfalls eine Vielzahl an Verbindungen kristallin isoliert werden. $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Ery1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 2.25 \text{H}_2\text{O}$ (**17**), $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Thr1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (**18**), $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Rib1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**19**), $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Ara1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 2.24 \text{H}_2\text{O}$ (**20**), $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Xyl1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**21**), $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Lyx1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 1.625 \text{H}_2\text{O}$ (**22**), $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Gal1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**23**), $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Man1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})]$ (**24**), $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{D-Glc1A1,2,3,4H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{3,4})] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**25**) und $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{D-Glchept1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ (**26**) können durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Wie bereits mit 1,10-Phenanthrolin beobachtet werden konnte, wird das $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})$ -Fragment in allen Verbindungen durch die Carboxy- und die α -Hydroxygruppe der Aldonsäuren koordiniert. Einzige Ausnahme bildet wiederum die Verbindung mit D-Gluconsäure als Ligand, erneut erfolgt Dimetallierung, wie bereits in **16** beobachtet werden konnte. Das Kupfer(II)-Zentrum besitzt in allen $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})$ - und $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})$ -Komplexen eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie. Die apikale Position der Pyramide ist dabei entweder durch das Sauerstoffatom eines Aqualiganden, oder durch das Sauerstoffatom einer Alkoxogruppe eines benachbarten Komplexmoleküls besetzt, wodurch es zur Ausbildung von Koordinationspolymeren kommt. Mit 2,2'-Bipyridyl als Hilfsligand können außerdem Kristalle mit der selbst synthetisierten Aldarsäure D-Mannarsäure isoliert werden. In $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{D-Man1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.33 \text{H}_2\text{O}$ (**27**) koordinieren die beiden α -Alkoxidocarboxylateinheiten an je ein $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})$ -Fragment. Die beiden Kupferzentren vervollständigen ihre quadratisch-pyramidale Koordinations-

ZUSAMMENFASSUNG

sphäre durch eine Alkoxygruppe eines benachbarten Komplexmoleküls. Die endständigen Kupferatome dieser beiden Komplexmoleküle wiederum vervollständigen ihre Koordinationsumgebung durch das Sauerstoffatom eines Aqualiganden. Es werden durch Aqualiganden begrenzte Koordinationstrimere ausgebildet.

Mit dem Liganden 2,2'-Dipyridylamin verändert sich die Koordinationsgeometrie im Verhältnis zu den anderen Hilfsliganden leicht, da mit diesem bei Koordination an ein Kupfer(II)-Zentrum ein sechsgliedriger Chelatring ausgebildet wird. Unter diesen Voraussetzungen gelingt es die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{D-Xyl1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**28**), $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{D-Gal1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**29**) und $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{L-Gul1A1,2H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**30**) kristallin zu isolieren und mittels Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Die Koordination der Kupferzentren erfolgt dabei erneut ausschließlich über die α -Alkoxidocarboxylateinheit der Zuckersäuren. Es werden keine Koordinationspolymere ausgebildet. In **28** wird die Koordinationssphäre des Kupferzentrums durch eine Hydroxygruppe der eigenen Zuckersäurekette vervollständigt. In den Komplexen **29** und **30** wird die apikale Position der quadratischen Pyramide jeweils durch das Sauerstoffatom eines Aqualiganden besetzt.

Wird D-Maltobionat mit einem Kupfer(II)-salz und Natriumhydroxid umgesetzt, lässt sich ein Trimaltobion-1,2,3-ato-tricuprat(II) $\text{Na}_3[\text{Cu}_3(\text{D-Mal1A1,2,3H}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**31**) kristallin isolieren. Der in dieser Verbindung gebildete Cu_3O_3 -Sechsring liegt in einer Sesselkonformation vor. Durch einen Aqualiganden wird die Koordinationszahl der Kupferatome auf fünf erhöht. D-Maltobionsäure beinhaltet eine D-Gluconsäure-Teilstruktur mit einem an C4 gebundenen α -D-Galactopyranosid. Der offenkettige Teil der Zuckersäure liegt in der Ebene des Kupfer(II)-Sauerstoff-Rings. Der α -D-Galactopyranosid-Teil liegt unterhalb der Ringebene. Der so gebildete Hohlraum wird von einem Natriumion besetzt. Dieses wird von den drei Sauerstoffatomen des Cu-O-Sechsrings koordiniert, sowie durch drei Sauerstoffatome der α -D-Galactopyranosid-Teile.

Um $[\text{Cu}(\text{bpy})(\beta\text{-D-Gal/6A5,6H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{5,6})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**32**) zu isolieren, müssen aufgrund des stark reduzierenden Charakters von D-Galacturonsäure bestimmte Reaktionsbedingungen gewählt werden, damit eine Fehling-ähnliche Nebenreaktion vermieden wird. Durch die Koordination des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})$ -Fragments wird die β -Furanose-Form der D-Galacturonsäure angereichert, die ansonsten in Lösung eine Minderspezies darstellt. Dadurch wird auch hier eine Koordination über die Carboxy- und α -Hydroxyfunktion ermöglicht. In dieser Konformation kann außerdem eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung $\text{O2-H}\cdots\text{O5}$ ausgebildet werden, wodurch die Verbindung stabilisiert wird. Das Kupfer(II)-Zentralmetall besitzt eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre, in der die apikale Position der Pyramide durch einen Aqualiganden besetzt wird.

Mit Palladium(II) werden Lösungsspezies mit D-Galacturonsäure als Ligand untersucht. Bei Umsetzungen von D-Galacturonsäure mit dem $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})$ -Fragment kann als einzige Produktspezies $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Gal/6A1,3;5,6H}_4\text{-1}\kappa^2\text{O}^{1,3}\text{:}2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (**33**) in Lösung detektiert werden. In **33** liegt die Zuckersäure wieder in der β -Furanose-Form vor. Wie mit $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})$ wird ein Chelatfünfring über die α -Alkoxidocarboxylateinheit ausgebildet. Ein zweites $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})$ -Fragment wird durch die 1,3-Diolfunktion an den Kohlenstoffatomen C1 und C3 koordiniert. Es ist davon auszugehen, dass auch in

ZUSAMMENFASSUNG

dieser Verbindung die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O2–H···O5 ausgebildet werden kann. Weitere Lösungsspezies erhält man, wenn die Säuregruppe der Alduronsäure durch Zugabe von einem Äquivalent Natriumhydroxid deprotoniert wird. In Lösung liegen nun neben der Minderspezies **33** die Verbindungen $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galp6A1,2;3,4H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^{3,4})]$ (**34a**) sowie $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\alpha\text{-D-Galp6A1,2;3,4H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^{3,4})]$ (**34b**) als Hauptspezies vor und lassen sich mittels 2D-NMR-Spektroskopie charakterisieren. In beiden Fällen liegt keine Koordination über die Carboxyfunktion vor.

Bei der Untersuchung der Koordinationschemie von Cobalt(III) gegenüber Zuckersäuren kann mit dem $\text{Co}^{\text{III}}(\text{tren})$ -Fragment und Hexafluorophosphat als Gegenion $[\text{Co}(\text{tren})(\text{D-Glc1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**35**) mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Das Cobalt(III)-Zentrum wird von der Carboxy- und der α -Hydroxyfunktion der Zuckersäure koordiniert. Trotz zahlreicher Versuche mit unterschiedlichen Hilfsliganden und Gegenionen bleibt **35** die einzige Verbindung, die mit Cobalt(III) und Zuckersäuren kristallin isoliert werden kann.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befasst sich mit Mangan(IV)-Zuckersäurekomplexen. Es gelingt $\text{Na}_2\text{K}_2[\text{Mn}(\text{D-Glc1A1,3,4,6H}_{-4}\text{-}\kappa^3\text{O}^{3,4,6})_2] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (**36**), $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{D-Lac1A1,2,3,5H}_{-4}\text{-}\kappa^3\text{O}^{2,3,5})_2] \cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$ (**37**) sowie $\text{Na}_6\text{K}_2[\text{Mn}(\text{D-Man1,6A2,1,3,4,6H}_{-4}\text{-}\kappa^2\text{O}^{3,4})_3] \cdot 21 \text{ H}_2\text{O}$ (**38**) kristallin zu erhalten. D-Gluconsäure und D-Lactobionsäure wirken in **36** und **37** als dreizählige Chelatliganden. **38** ist eine Verbindung mit der Aldarsäure D-Mannarsäure als Ligand. In dieser wird das Manganzentrum von drei zweizählige angreifenden Zuckersäure-Liganden koordiniert. In allen Verbindungen sind die Carboxylgruppen nicht an der Koordination beteiligt, liegen aber aufgrund der basischen Versuchsbedingungen deprotoniert vor. Es wird deutlich, dass die verwendete Base entscheidenden Einfluss auf die Kristallisationsneigung der Verbindungen hat, da sich deren Alkaliionen in den Kristallstrukturen wiederfinden. Aufgrund der hohen Oxophilie des Mangans entstehen sechsfach koordinierte Einkernkomplexe.

Der letzte Abschnitt der Arbeit behandelt die Synthese von Rhenium(V)-Zuckersäure-Komplexen nach dem „3 + 2“-Konzept. Dabei kommt unter anderem der dreizählige Ligand *tpb* als Hilfsligand zum Einsatz. Dieser koordiniert *facial* an den Ecken eines Oktaeders. Es wird ein $(N,N,N)(O,O)$ Donorsatz aufgebaut. Der $\{\text{ReO}\}^{3+}$ -Kern zeigt eine hohe Regioselektivität gegenüber *cis*-vicinalen Diolfunktionen. So gelingt die Kristallisation von $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Ery1A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})]$ (**39**), $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Rib1A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot \text{CHCl}_3$ (**40**) sowie $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Lyx1A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot \text{CHCl}_3$ (**41**). Aldonsäuren mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen in der Kette, die passende Diolfunktionen besitzen, wie D-Mannonsäure-1,4-lacton, L-Gulonsäure-1,4-lacton und D-Glucoheptonsäure-1,4-lacton, zeigen in ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösungen ebenfalls eine Koordination an das Zentralmetall über O2 und O3. Die ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzungen zeigen durchweg zwei Signalsätze, was auf eine *syn/anti*-Isomerie zurückzuführen ist. Kristallin isolierbar ist ausschließlich das *syn*-Produkt. Mit dem dreizähligen Hilfsligand L-Histidin werden ebenfalls Komplexe nach dem „3 + 2“-Konzept aufgebaut. Auch L-Histidin koordiniert *facial* an Oxido-Rhenium(V), wodurch ein $(N,N,O)(O,O)$ -Donorsatz aufgebaut wird. Es gelingt die Kristallisation von $[\text{ReO}(\text{L-His})(\text{D-Ery1A}_{4l}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**42**). Aldonsäuren mit fünf und mehr Kohlenstoffatomen in der

ZUSAMMENFASSUNG

Kette, die *cis*-vicinale Diolfunktionen im Lacton besitzen, zeigen ebenfalls eine Koordination des Zentralmetalls über die Sauerstoffatome O2 und O3, was mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bewiesen werden kann. Durch Verwendung von Schleimsäure, gelingt es $[(\text{ReO})_2(\text{L-His})_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H-4-1}\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})] \cdot 4.81 \text{ H}_2\text{O}$ (**43**) zu isolieren. In diesem zweikernigen Komplex werden die zwei Rheniumzentren jeweils von den beiden α -Alkoxidocarboxylateinheit koordiniert.

Das Dipeptid Glycyl-L-histidin ist in der Lage ein Metallzentrum auf unterschiedliche Arten zu koordinieren. So kann es analog zum Histidin als (*N,N,O*)-Donor *facial* an das Metallzentrum koordinieren, oder als (*N,N,N*)-Donor der das Zentralmetall *meridional* koordiniert. Ersteres kann beobachtet werden, wenn die Zuckersäuren in Form ihrer Lactone eingesetzt werden und diese über *cis*-vicinale Diolfunktionen an das Rheniumatom koordinieren. Werden die Zuckersäuren offenkettig in Form der Natriumsalze eingesetzt, fungiert Glycyl-L-histidin als (*N,N,N*)-Donor. Die kristallinen Verbindungen $\text{Na}[\text{ReO}(\text{gly-L-HisH}_{-1})(\text{D-Xyl1A1,2H-2-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**44**), $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})(\text{D-Lyx1A1,2H-2-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**45**), $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})(\text{D-Glc1A1,2H-2-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**46**), $\text{Na}[\text{ReO}(\text{gly-L-HisH}_{-1})(\text{D-Gal1A1,2H-2-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**47**) und $[(\text{ReO})_2(\text{gly-L-His})_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H-4-1}\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**48**) können isoliert werden. In allen Verbindungen wird das $\text{Re}^{\text{v}}=\text{O}$ -Fragment durch die α -Alkoxidocarboxylateinheiten der Zuckersäuren koordiniert. Die Verbindungen unterscheiden sich neben den eingesetzten Zuckersäuren noch in weiteren Merkmalen. So ist in **44** und **47** die Carboxyfunktion des Glycyl-L-histidin-Liganden *anti* zum $\text{Re}^{\text{v}}=\text{O}$ -Fragment ausgerichtet und deprotoniert. In **45** hingegen ist die nicht an der Koordination beteiligte Carboxyfunktion des Dipeptids *syn* zum $\text{Re}^{\text{v}}=\text{O}$ -Fragment ausgerichtet und protoniert. Dadurch wird ein Neutralkomplex ausgebildet. Auch **46** ist eine Neutralverbindung, in der die Carboxygruppe des Hilfsliganden protoniert ist. Hier ist die Säurefunktion jedoch erneut *anti* zum $\text{Re}^{\text{v}}=\text{O}$ -Fragment orientiert.

Durch die offenkettigen, pyranoiden, furanoiden und Lacton-Produkte mit den verschiedenen Haupt- und Nebengruppenelementen, gelang es die vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten von Aldon-, Alduron- und Aldarsäuren aufzuzeigen und die Koordinationschemie der Zuckersäuren genauer zu untersuchen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechniken

Die Synthese der Boronsäureester und der Kieselsäureester erfolgte, soweit nicht anders angegeben, an Luftatmosphäre bei Raumtemperatur. Die Kristallisation erfolgte durch langsames Einengen des Lösemittels bei Raumtemperatur.

Die Versuche mit Kupfer(II) wurden ebenfalls an Luftatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten Rundkolben. Die Kristallisation erfolgte durch Überschichten mit Fällungsmitteln bei 4 °C oder durch Erhöhung der Fällungsmittelkonzentration über die Gasphase.

Die Synthese der Cobalt(III)-Zuckersäure-Komplexe erfolgte in deionisiertem Wasser an Luftatmosphäre. Kristallisation erfolgte durch langsames Eindiffundieren einer 0.1 M wässrigen Lösung von NaI, KPF₆ bzw. NaBPh₄ bei 4 °C in die Reaktionslösung.

Umsetzungen mit Mangan(IV) wurden in entgastem, deionisiertem Wasser unter Schutzgas mit Schlenktechnik durchgeführt.

Rhenium(V)-Komplexe wurden ohne Schutzgas synthetisiert. Die Verbindungen wurden in Methanol schonend erwärmt. Kristallisation erfolgte durch Umkristallisieren aus unpolaren Lösemitteln oder durch Überschichten der Reaktionslösung mit Fällungsmitteln bei 4 °C.

5.2 Analytische Methoden

- Kristallauswahl: *Leica* MZ6 mit Polarisationsseinheit
- Röntgenbeugungsexperimente: *Oxford* Diffraction XCalibur Kappa CCD mit *Oxford* Diffraction Kühlanlage, *Nonius* Kappa CCD mit FR591 Drehanode und *Oxford* Cryostream Kühlanlage
- NMR-Spektroskopie: *Jeol* ECX 400, *Jeol* ECP 270, *Jeol* ECP 400, *Jeol* ECP 500
- Massenspektrometrie: FAB: *Jeol* JMS-700
- Elementaranalyse: *Elementar* vario EL (C, H, N); *Metrohm* Titroprocessor 686 (Cl)
- Zentrifuge: *Heraeus* Labufuge 400e
- pH-Messung: *Mettler* Toledo MP 220 pH-Meter

5.2.1 Massenspektrometrie

Es wurden FAB-Messungen durchgeführt. Dabei wurden die Produkte mit Glycerin oder NBA als Matrix aufgenommen. Die Werte für m/z beziehen sich jeweils auf das komplette Produktmolekül.

5.2.2 NMR-Untersuchungen

Alle NMR-Messungen wurden in 5 mm Röhren durchgeführt. Gemessen wurde bei Resonanzfrequenzen von 270 MHz (Jeol ECP 270), 400 MHz (Jeol ECX 400/ECP 400) und 500 MHz (Jeol ECP 500) für ^1H , sowie 68 MHz (Jeol ECP 270), 100 MHz (Jeol ECX 400/ECP 400) und 125 MHz (Jeol ECP 500) für ^{13}C . Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden allesamt Protonen-Breitband-entkoppelt ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment) gemessen. Zur Referenzierung wurde den Ansätzen 10 μL Methanol zugesetzt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm DELTA.^[186]

5.2.3 Kristallstrukturbestimmung

Die polarisationsoptisch geprüften Kristalle wurden an einem Einkristalldiffraktometer mit Flächendetektor (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator oder Multilayer Röntgenoptik) röntgenographisch vermessen. Die Temperaturregelung erfolgte mit gekühltem Stickstoff. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97, SIR97).^[187-188] Die Strukturen wurden mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97) mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert.^[188] Die Berechnung der Abstände und Winkel erfolgte mit dem Programm PLATON.^[189] Für die Abbildungen wurden die Programme SCHAKAL-99, ORTEP und MERCURY verwendet.^[190-192] Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind den entsprechenden Tabellen im Anhang zu entnehmen. Die dort angegebenen Güterwerte sind wie folgt definiert:

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

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

$R(F)_{\text{obs}}$ bezieht sich auf Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$; S ist der *goodness of fit*; w ist der Wichtungsfaktor. Für die Wichtung gilt:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.02P)^2} \qquad \text{mit } P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

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

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

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

5.3 Edukte, Lösemittel und Reagenzien

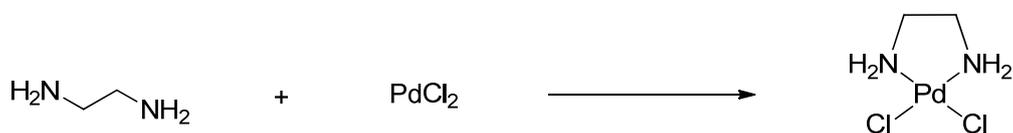
| | | |
|-------------------------------|---------------|---------------------|
| 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat | Fluka | ≥ 99% |
| 1,4-Phenylendiboronsäure | TCI | keine Spezifikation |
| 2,2'-Bipyridyl | Fluka | ≥ 98% |
| 2,2'-Dipyridylamin | Aldrich | 99% |
| Aceton | ACROS | ≥ 99.95% |
| Aktivkohle | Grüssing | reinst |
| Ammoniak | Riedel-deHaën | 25% |
| Ammoniumperhenat | ABCR | ≥ 99% |
| Chloroform | Fluka | ≥ 99.8% |
| Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat | Fluka | > 99% |
| D-Arabinonsäure-γ-lacton | Dextra | ≥ 99% |
| D-Erythronsäure-γ-lacton | Fluka | ≥ 99% |
| Galactarsäure | Acros | 98% |
| D-Galactonsäure-γ-lacton | Fluka | ~99% |
| D-Galacturonsäure | Fluka | ≥ 99% |
| D-Glucoheptonsäure-γ-lacton | Aldrich | 99.7% |
| D-Gluconsäure-δ-lacton | Fluka | ≥ 99% |
| D-Glucuronsäure-3,6-lacton | Acros | ≥ 99% |
| Diethylether | Fluka | 100% |
| D-Lactobionsäure | Fluka | ≥ 97% |
| D-Lyxonsäure-γ-lacton | Dextra | ≥ 98% |
| D-Mannit | Aldrich | ≥ 98% |

EXPERIMENTELLER TEIL

| | | |
|---------------------------------|-------------------|---------------------|
| D-Mannonsäure- γ -lacton | TCI | $\geq 99\%$ |
| Natrium-D-maltobionat | Südzucker | keine Spezifikation |
| D-Ribonsäure- γ -lacton | Acros | $\geq 96\%$ |
| D-Threonsäure- γ -lacton | Dextra | $\geq 98\%$ |
| D-Xylonsäure- γ -lacton | Dextra | $\geq 99\%$ |
| D-Xylose | ABCR | $\geq 98\%$ |
| Ethanol | Fluka | $\geq 99.8\%$ |
| Ethylendiamin | Fluka | $\geq 99.5\%$ |
| Glycyl-L-histidin | Fluka | $\geq 99\%$ |
| Isopropanol | Acros | $\geq 99.8\%$ |
| Kaliumborhydrid | Aldrich | 99.9% |
| Kaliumhexacyanoferrat(III) | Merck | 99% |
| Kaliumhexafluorophosphat | Fluka | $\geq 98\%$ |
| Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat | Fluka | $> 99\%$ |
| L-Gulonsäure- γ -lacton | Fluka | $\geq 98\%$ |
| L-Histidin | Fluka | 98% |
| Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat | Merck | $\geq 98\%$ |
| Methanol | Biesterfeld Graën | $\geq 99.9\%$ |
| Natriumhydroxid | Fluka | $\geq 98\%$ |
| <i>n</i> -Pentan | Fluka | $\geq 98\%$ |
| Palladium(II)-chlorid | AppliChem | $\geq 99\%$ |
| Phenylboronsäure | Acros | $\geq 98\%$ |
| Pyrazol | Fluka | $\geq 98\%$ |
| Silber(I)-oxid | Fluka | $\geq 99.5\%$ |
| Tetramethoxisilan | ABCR | 99% |
| Triethylamin | Fluka | $\geq 99.5\%$ |
| Triphenylphosphan | Fluka | $\sim 99\%$ |
| Tris-(2-aminoethyl)-amin | Fluka | $\sim 95\%$ |
| Wasser | Hausanlage | deionisiert |
| Zinkacetat-Dihydrat | Merck | $\geq 98\%$ |

5.4 Darstellung der Reagenzien

5.4.1 Darstellung von Dichlorido-ethan-1,2-diamin-palladium(II) [Pd(en)Cl₂]



Literatur: A. Gutbier, M. Woernle, *Ber. Chem. Ges.* **1906**, 39, 2716–2720.^[193]

Ausgangsstoffe: Palladium(II)-chlorid, Salzsäure (37% wässrige Lösung), Ethylendiamin, deionisiertes Wasser.

Durchführung: Zu einer Suspension von Palladium(II)-chlorid (5.00 g, 28.2 mmol) in Wasser (25 mL) wird Salzsäure (5.00 mL, 37%) gegeben und für zehn Minuten gerührt, bis sich eine braune Lösung bildet. Unter Rühren wird tropfenweise Ethylendiamin (6.04 g, 100.50 mmol) in Wasser (15 mL) zugegeben, wobei zunächst ein fleischfarbener Niederschlag ausfällt. Nach Erwärmen auf 45 °C wird die Zugabe von Ethylendiamin fortgesetzt, bis sich der Niederschlag wieder auflöst und sich eine gelbe Lösung bildet. Die Lösung wird filtriert und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert um [Pd(en)Cl₂] auszufällen. Nachdem die Suspension einige Stunden auf 4 °C gekühlt wurde, wird der gelbe Feststoff abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen (5 × 20 mL) und im Vakuum getrocknet. Durch Einengen des Filtrats kann noch mehr Produkt gewonnen werden.

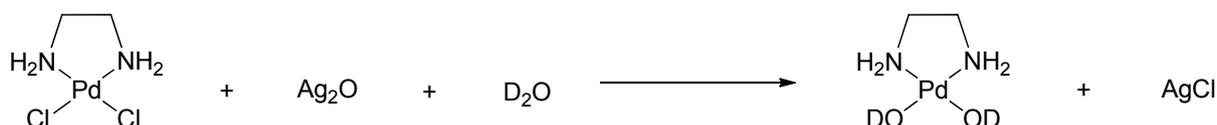
Ausbeute: 6.54 g (27.54 mmol), 96% der Theorie.

Elementaranalyse: C₂H₈Cl₂N₂Pd (237.43 g mol⁻¹)

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

Gef. (%): C 10.24 H 3.28 N 11.88 Cl 30.25.

5.4.2 Darstellung von Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-palladium(II) (0.45 M)



Literatur: Ahlrichs et al., *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 835–844.^[194]

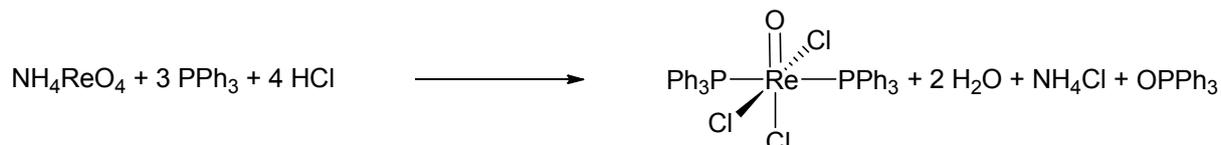
Ausgangsstoffe: Dichlorido-ethan-1,2-diamin-palladium(II), Silber(I)-oxid, D₂O.

Durchführung: Dichlorido-ethan-1,2-diamin-palladium(II) (2.67 g, 11.25 mmol), Silber(I)-oxid (2.80 g, 12.08 mmol) und D₂O (25 mL) werden unter Schutzgas und Lichtausschluss bei 40 °C

gerührt. Nach 15 Minuten wird das ausgefallene AgCl durch Filtration unter Schutzgas entfernt und es bleibt eine gelbe Lösung zurück. Diese wird bei 4 °C unter Schutzgas gelagert, um die Absorption von CO₂ zu vermeiden.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 46.4 (2C, CH₂).

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



Literatur: J. Chatt, G. A. Rowe, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4019–4033.^[195]

Ausgangsstoffe: Ammoniumperrhenat, Salzsäure (37% wässrige Lösung), Triphenylphosphan, Ethanol, Aceton.

Durchführung: Ammoniumperrhenat (2.68 g, 10.0 mmol) und Salzsäure (20 mL, 37%) werden in Ethanol (100 mL) unter Rückfluss erhitzt, bis das Perrhenat vollständig gelöst ist. Eine Lösung von Triphenylphosphan (15.74 g, 60.00 mmol) in Ethanol (40 mL) wird zugegeben. Die Anfangs klare Lösung wird auf der Stelle zu einer gelben Suspension. Nach 30 Minuten Erhitzen unter Rückfluss wird der gelbe Niederschlag abfiltriert und je zweimal mit heißem Ethanol und Aceton gewaschen.

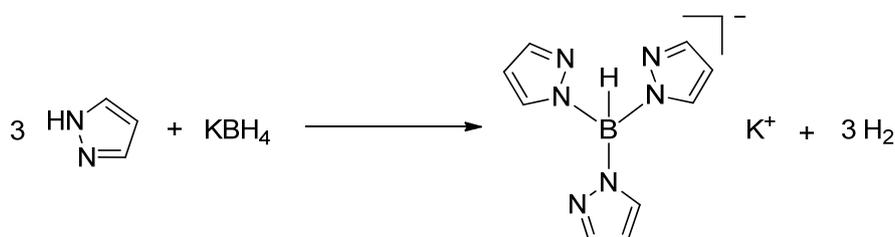
Ausbeute: 7.44 g (8.93 mmol), 89% der Theorie.

Elementaranalyse: C₃₆H₃₀Cl₃OP₂Re (833.15 g mol⁻¹)

Ber. (%): C 51.90 H 3.63

Gef. (%): C 52.14 H 3.61.

5.4.4 Darstellung von Kalium-(tris-(1-pyrazolyl)-borhydrid)



Literatur: S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3170–3177.^[196]

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

EXPERIMENTELLER TEIL

Durchführung: Pyrazol (25.0 g, 370.0 mmol) wird in einem mit Thermometer (250 °C) und Rückflusskühler (nur luftgekühlt) bestückten Dreihalskolben geschmolzen. Zu dieser Schmelze gibt man langsam Kaliumborhydrid (4.96 g, 92.5 mmol). Der Reaktionsansatz wird langsam in mehreren Stufen à 20 Minuten auf 200 °C aufgeheizt. Die Temperatur darf 220 °C nicht übersteigen. Der Gasauslass wird regelmäßig von sublimiertem Pyrazol befreit. Nach sechs Stunden wird die Reaktion abgebrochen und die noch heiße Schmelze langsam in gekühltes Toluol (62 mL) gegossen. Die Lösung wird 30 Minuten im Eisbad gekühlt und über Nacht bei 4 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit heißem Toluol und *n*-Pentan gewaschen und an Luft getrocknet. Man erhält ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 15.82 g (62.80 mmol), 68% der Theorie.

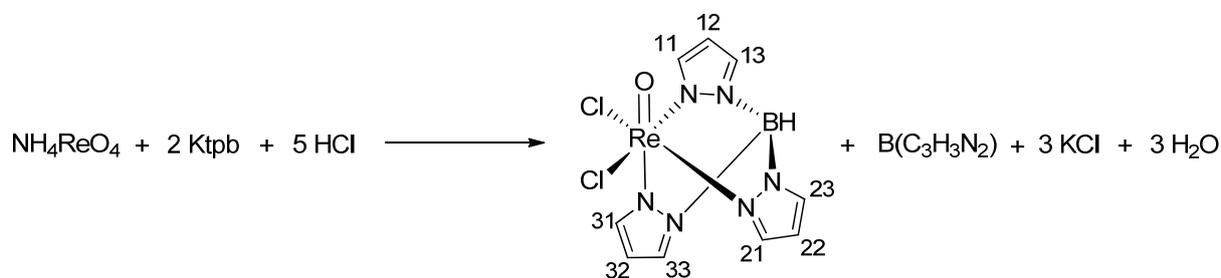
MS (FAB⁻): $m/z = 213.1 [M]^-$.

Elementaranalyse: C₉H₁₀N₆BK (252.13 g mol⁻¹)

Ber. (%): C 42.87 H 4.00 N 33.33

Gef. (%): C 40.34 H 4.40 N 31.73.

5.4.5 Darstellung von Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V)



Literatur: S. N. Brown, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4091–4100.^[197]

Ausgangsstoffe: Kalium-(tris-(1-pyrazolyl)borhydrid), Ammoniumperhenat, Salzsäure (37% wässrige Lösung), Ethanol.

Durchführung: In einem 250-mL-Rundkolben mit Rückflusskühler wird Kalium-(tris-(1-pyrazolyl)borhydrid) (5.00 g, 20.0 mmol) in Ethanol (150 mL) vorgelegt und Salzsäure (20.5 mL, 37 %) zu der farblosen Lösung gegeben, worauf sich ein farbloser Niederschlag bildet. Nach Zugabe von Ammoniumperhenat (1.14 g, 4.3 mmol) wird drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht

EXPERIMENTELLER TEIL

eine blaue Suspension. Die Reaktionslösung wird 20 Minuten im Eisbad abgekühlt. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert und das hellblaue Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.62 g (3.33 mmol), 78% der Theorie.

MS (FAB⁻): $m/z = 486.1 [M]^-$.

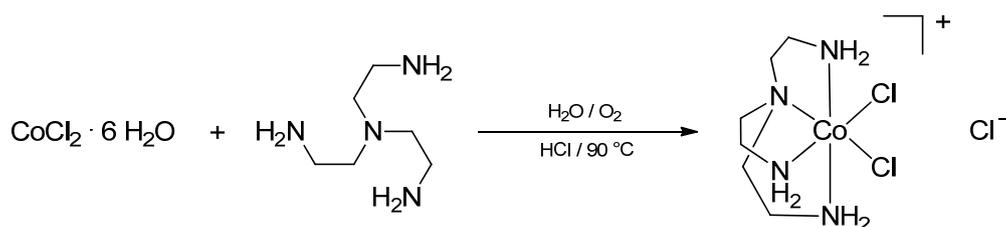
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₃OD): $\delta = 147.9$ (C11/C21), 147.1 (C31), 140.7 (C13/C23), 135.8 (C33), 109.5 (C12/C22), 106.4 (C32).

Elementaranalyse: ReC₉H₁₀ON₆BCl₂ (486.2 g mol⁻¹)

Ber. (%): C 22.24 H 2.07 N 17.29

Gef. (%): C 21.87 H 2.19 N 17.09.

5.4.6 Darstellung von [Co(tren)Cl₂]Cl



Literatur: E. Önem-Siakou, *Dissertation* **2003**, Ludwig-Maximilians-Universität München.^[145]

Ausgangsstoffe: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, Tris-(2-aminoethyl)-amin, Salzsäure (37 % wässrige Lösung), deionisiertes Wasser, Ethanol, Diethylether.

Durchführung: Tris-(2-aminoethyl)-amin (47.8 mL, 320.0 mmol) wird unter Eiskühlung und Rühren zu einer Lösung von Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (101.12 g, 425.0 mmol) in Wasser (300 mL) gegeben. Mit einem Waschflaschenaufsatz wird 16 Stunden Luft durch die klare braune Lösung gezogen. Anschließend wird konzentrierte Salzsäure (210 mL) zugegeben und die Lösung in eine Kristallisierschale überführt. Durch Erhitzen auf 90 °C wird die Lösung soweit eingengt, bis sich auf der Oberfläche eine dünne violette Kristallschicht bildet. Der Ansatz wird über Nacht bei 4 °C gelagert. Die so erhaltenen Kristalle werden abfiltriert und mit Ethanol und Diethylether gewaschen und anschließend an Luft getrocknet.

Ausbeute: 58.08 g (186 mmol) 58.3% der Theorie.

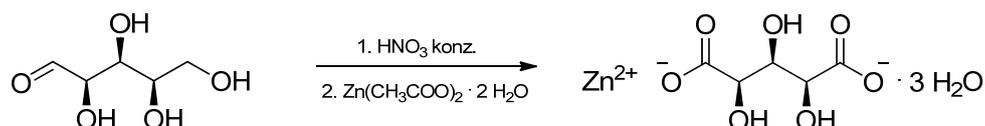
Elementaranalyse: $C_6H_{18}Cl_3CoN_4 \cdot 2 HCl$ ($384.45 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. (%): C 18.74 H 5.24 N 14.57

Gef. (%): C 19.06 H 4.77 N 14.84.

MS (FAB⁺): $m/z = 240.2 [M - Cl]^+$.

5.4.7 Darstellung von Zinkxylyarat-Trihydrat



Literatur: N. V. Chalov, *Zhur. Priklad. Khim.* **1948**, *21*, 486–495.^[198]

C. E. Cantrell, D. E. Kiely, G. J. Abruscato, J. M. Riordan, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3562–3567.^[199]

M. L. Wolfrom, E. Usdin, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4318–4320.^[200]

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

Durchführung: D-Xylose (100.10 g, 0.6667 mol) wird in Wasser (46 mL) und 65%iger Salpetersäure (220 mL) gelöst und im Ölbad unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Nach etwa 20 Minuten tritt eine heftige Gasentwicklung ein. Der Reaktionskolben wird im Eisbad gekühlt, bis die Gasentwicklung abgeklungen ist. Die grüne Lösung wird für zwei Stunden auf 60 °C erwärmt. Anschließend wird die Salpetersäure am Rotationsverdampfer mit nachgeschalteter Flüssigstickstofffalle abdestilliert. Der gelbliche Rückstand wird in Wasser (400 mL) gelöst und anschließend das Lösemittel wieder abgezogen. Dieser Vorgang wird mindestens zweimal wiederholt. Der feste Rückstand wird in Wasser (300 mL) gelöst und mit einer Lösung von Zinkacetat-Dihydrat (73.12 g, 0.333 mol) in Wasser (300 mL) vereinigt. Zinkxylyarat-Trihydrat kristallisiert aus der braunen Lösung in Form gelblicher Kristalle aus, die abgesaugt und an Luft getrocknet werden.

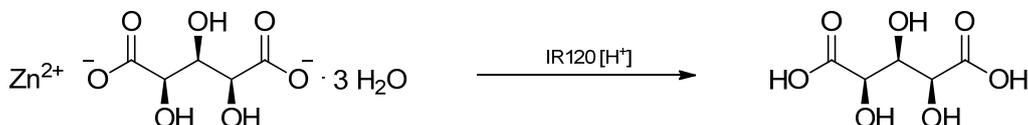
Ausbeute: 80.02 g (0.269 mol), 81% der Theorie.

Elementaranalyse: $C_5H_{12}O_{10}Zn$ (297.5 g mol^{-1})

Ber. (%): C 20.18 H 4.07

Gef. (%): C 20.31 H 4.22.

5.4.8 Darstellung von Xylarsäure



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

Durchführung: Zinkxylarat-Trihydrat (47.0 g, 0.158 mol) wird in einer Reibschale fein verrieben und zusammen mit Amberlite IR120 in H⁺-Form (500 mL) in Wasser (1000 mL) suspendiert. Die Suspension lässt man über Nacht schütteln, saugt ab und engt die klare, gelbliche Lösung im Vakuum zur Trockne ein. Der schwach gelbliche Feststoff wird mit Aceton gewaschen. Man erhält Xylarsäure als farbloses Pulver.

Ausbeute: 19.79 g (0.109 mol) 69% der Theorie.

Elementaranalyse: C₅H₈O₇ (181.1 g mol⁻¹)

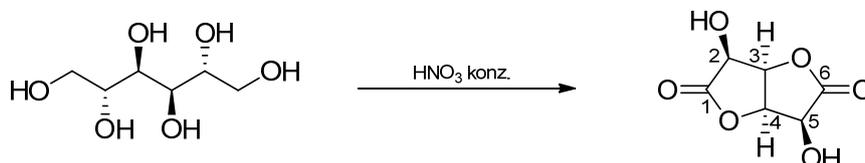
Ber. (%): C 33.34 H 4.48

Gef. (%): C 33.26 H 4.26.

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

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 70.7 (C2/C4), 72.3 (C3), 175.3 (C1/C5).

5.4.9 Darstellung von Mannarsäure-1,4-3,6-dilacton



Literatur: R. P. Linstead, L. N. Owen, R. F. Webb, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1225–1231.^[201]

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

Durchführung: D-Mannit (120.8 g, 0.622 mol) wird in Wasser (80 mL) und 65%iger Salpetersäure (340 mL) gelöst. Unter Rühren wird im Wasserbad auf 75 °C erhitzt. Nach etwa 15 Minuten tritt heftige Gasentwicklung ein. Der Reaktionskolben wird im Eisbad gekühlt, bis die heftige Reaktion abgeklungen ist. Die grüne Lösung wird vier Stunden im Wasserbad auf 60 °C erwärmt und anschließend eine weitere halbe Stunde auf 85 °C erhitzt. An einem Rotationsverdampfer mit nachgeschalteter Flüssigstickstofffalle wird im Vakuum die Salpetersäure abdestilliert, bis ein bräunlicher Sirup zurückbleibt. Der Rückstand wird in Wasser (200 mL) gelöst und das Lösemittel erneut im Vakuum entfernt. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Der so erhaltene farblose Sirup wird über Nacht mit Diethylether überschichtet. Nach Abdekantieren des Ethers wird der so erhaltene farblose Feststoff im Vakuum getrocknet und anschließend in möglichst wenig Ethanol 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.

Ausbeute: 11.02 g (0.062 mol) 10% der Theorie.

Elementaranalyse: C₆H₆O₆ (174.1 g mol⁻¹)

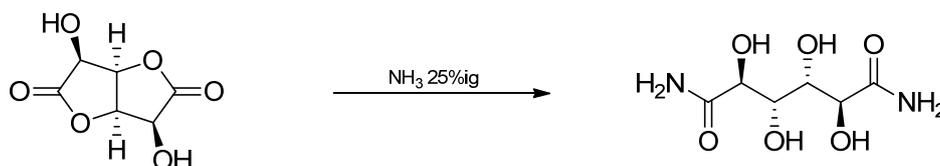
Ber. (%): C 41.39 H 3.47

Gef. (%): C 41.02 H 3.95.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 5.02 (d, 2H, H2/H5), 4.78 (d, 2H, H3/H4).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 174.2 (C1/C6), 75.8 (C2/C5), 69.1 (C3/C4).

5.4.10 Darstellung von Mannarsäurediamid



Literatur: H. Killiani, *Chem. Ber.* **1887**, 20, 2710.^[202]

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

Durchführung: Mannarsäure-1,4-3,6-dilacton (3.000 g, 17.23 mmol) wird in einem Rundkolben in Ammoniak (50 mL, 25%ig) gelöst. Aus der braunen Lösung kristallisiert innerhalb 24 Stunden

EXPERIMENTELLER TEIL

Mannarsäurediamid in Form farbloser Rhomben aus, die abgesaugt werden. Es wird mit Ammoniak gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 2.63 g (12.63 mmol) 73% der Theorie.

Elementaranalyse: $C_6H_{12}N_2O_6$ ($208.17 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. (%): C 34.62 H 5.81 N 13.46

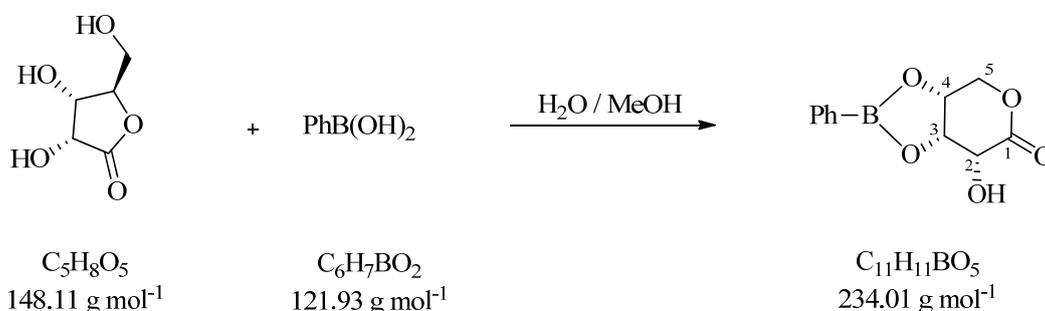
Gef. (%): C 33.91 H 5.56 N 14.09.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 7.32(\text{s}, 2\text{H}, \text{NH})$, $7.27(\text{s}, 2\text{H}, \text{NH})$, $5.37(\text{d}, 2\text{H}, \text{OH}_2/\text{OH}_5)$, $4.81(\text{d}, 2\text{H}, \text{OH}_3/\text{OH}_4)$, $3.85(\text{dd}, 2\text{H}, \text{H}_2/\text{H}_5)$, $3.67(\text{dd}, 2\text{H}, \text{H}_3/\text{H}_4)$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (68 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 176.4(\text{C}_1/\text{C}_6)$, $71.5(\text{C}_2/\text{C}_5)$, $71.2(\text{C}_3/\text{C}_4)$.

5.5 Darstellung und Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen

5.5.1 Darstellung von PhB(D-Rib1A₅/3,4H₋₂) (1)



In einem Rundkolben wird D-Ribonsäure-1,4-lacton (0.148 g, 1.00 mmol) in Wasser (1 mL) und Methanol (5 mL) gelöst und anschließend Phenylboronsäure (0.122 g, 1.00 mmol) zugegeben. Nach 60 Minuten Rühren wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff. Durch Umkristallisieren aus Methanol und langsames Einengen bei Raumtemperatur erhält man innerhalb von drei Tagen farblose Kristalle von **1**.

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 171.6 (C1), 77.8 (C3), 74.6 (C4), 68.6 (C5), 68.3 (C2).

Elementaranalyse: C₁₁H₁₁BO₅ (234.01 g mol⁻¹)

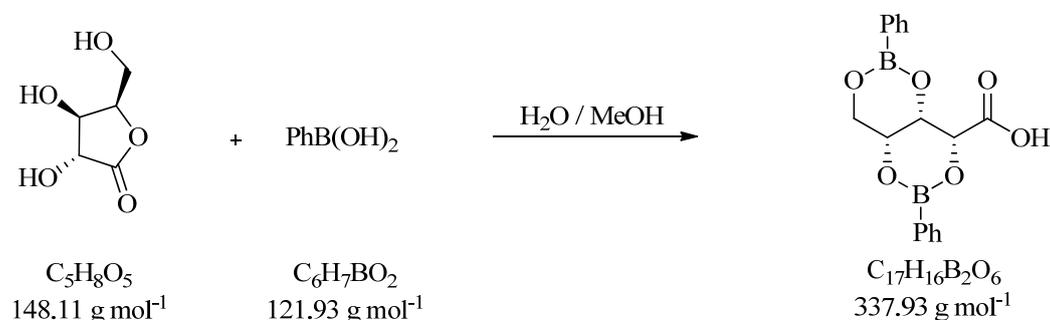
Ber. (%): C 56.46 H 4.74

Gef. (%): C 56.39 H 4.76.

MS (FAB⁺) *m/z* = 235.0 [M + H]⁺.

MS (FAB⁻) *m/z* = 233.0 [M - H]⁻.

5.5.2 Darstellung von (PhB)₂(D-Xyl1A₂/3,4,5H₋₄) · C₃H₆O (2)



EXPERIMENTELLER TEIL

In einem Rundkolben wird D-Xylonsäure-1,4-lacton (0.148 g, 1.00 mmol) in Wasser (1 mL) und Methanol (5 mL) gelöst und anschließend Phenylboronsäure (0.122 g, 1.00 mmol) zugegeben. Nach 60 Minuten Rühren wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff. Durch Umkristallisieren aus Aceton und langsames Einengen bei Raumtemperatur erhält man innerhalb von zwei Tagen farblose Kristalle von **2**.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 173.2$ (C1), 80.8 (C2), 74.3 (C3), 73.5 (C4), 68.4 (C5).

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{O}_6$ ($337.93 \text{ g mol}^{-1}$)

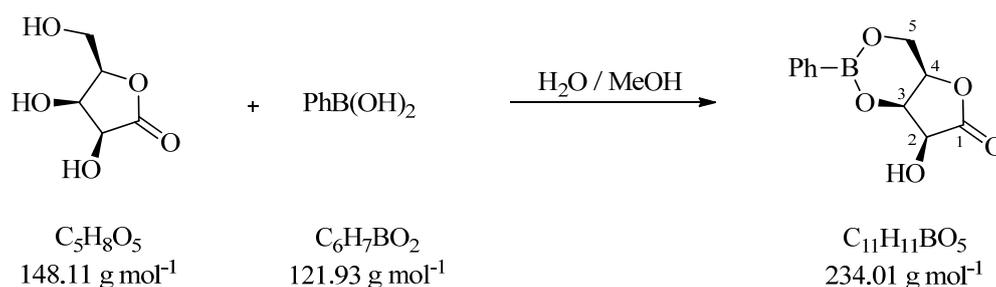
Ber. (%): C 60.42 H 4.77

Gef. (%): C 58.39 H 5.56.

MS (FAB⁺) $m/z = 339.1$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS (FAB⁻) $m/z = 336.9$ $[\text{M} - \text{H}]^-$.

5.5.3 Darstellung von PhB(D-Lyx1A₄3,5H₋₂) (**3**)



In einem Rundkolben wird D-Lyxonsäure-1,4-lacton (0.148 g, 1.00 mmol) in Wasser (1 mL) und Methanol (5 mL) gelöst und anschließend Phenylboronsäure (0.122 g, 1.00 mmol) dazugegeben. Nach 1 h Rühren wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff. Durch Umkristallisieren aus Methanol und langsames Einengen über einige Tage erhält man farblose Kristalle von **3**.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 175.7$ (C1), 73.7 (C4), 73.5 (C2), 71.8 (C3), 61.6 (C5).

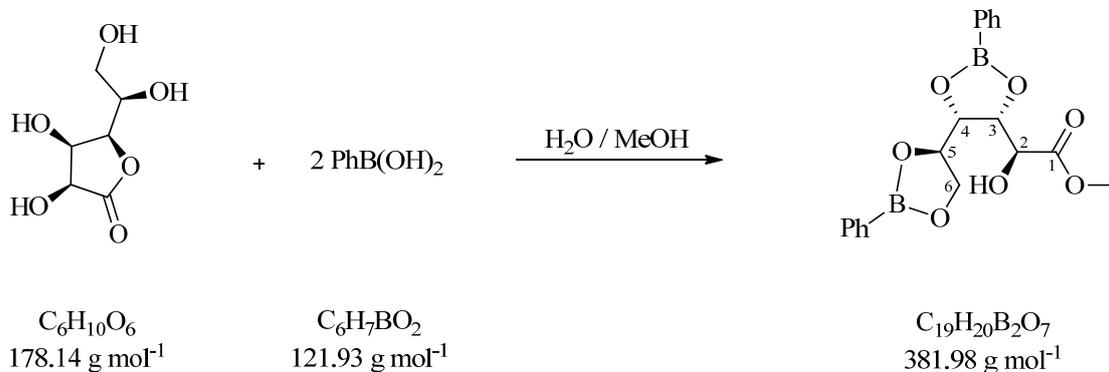
Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BO}_5$ ($234.01 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. (%): C 56.46 H 4.74

Gef. (%): C 56.06 H 4.73.

MS (FAB⁺) $m/z = 235.1$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS (FAB⁻) $m/z = 233.0$ $[\text{M} - \text{H}]^-$.

5.5.4 Darstellung von $(\text{PhB})_2(1\text{-O-Me-D-Man1A3,4,5,6H-4})$ (4)


In einem Rundkolben wird D-Mannonsäure-1,4-lacton (0.178 g, 1.00 mmol) in Wasser (1 mL) und Methanol (5 mL) gelöst und anschließend Phenylboronsäure (0.244 g, 2.00 mmol) zugegeben. Nach 60 Minuten Rühren wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff. Durch Umkristallisieren aus Methanol und langsames Einengen bei Raumtemperatur erhält man innerhalb von vier Tagen farblose Kristalle von **4**.

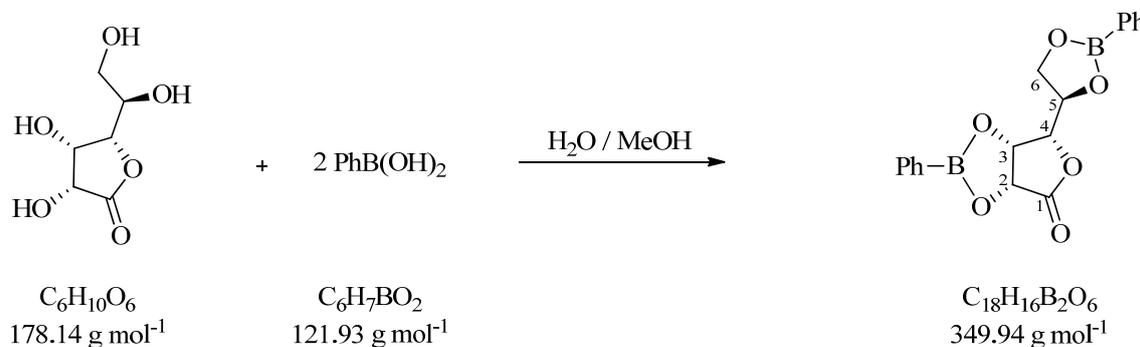
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 171.9$ (C1), 81.7 (C3), 79.6 (C4), 73.0 (C2), 78.5 (C5), 68.9 (C6), 52.4 (C7).

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{O}_7$ ($381.98 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. (%): C 59.74 H 5.28
 Gef. (%): C 59.72 H 5.27.

MS (FAB⁺) $m/z = 383.1$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

MS (FAB⁻) $m/z = 381.0$ $[\text{M} - \text{H}]^-$.

 5.5.5 Darstellung von $(\text{PhB})_2(\text{L-Gul1A}_{4l}2,3,5,6\text{H-4})$ (5)


EXPERIMENTELLER TEIL

In einem Rundkolben wird L-Gulonsäure-1,4-lacton (0.178 g, 1.00 mmol) in Wasser (1 mL) und Methanol (5 mL) gelöst und anschließend Phenylboronsäure (0.244 g, 2.00 mmol) zugegeben. Nach 60 Minuten Rühren wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff. Durch Umkristallisieren aus Aceton und langsames Einengen bei Raumtemperatur erhält man innerhalb von drei Tagen farblose Kristalle von **5**.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 172.9$ (C1), 84.0 (C4), 77.4 (C2), 77.0 (C3), 73.1 (C5), 68.7 (C6).

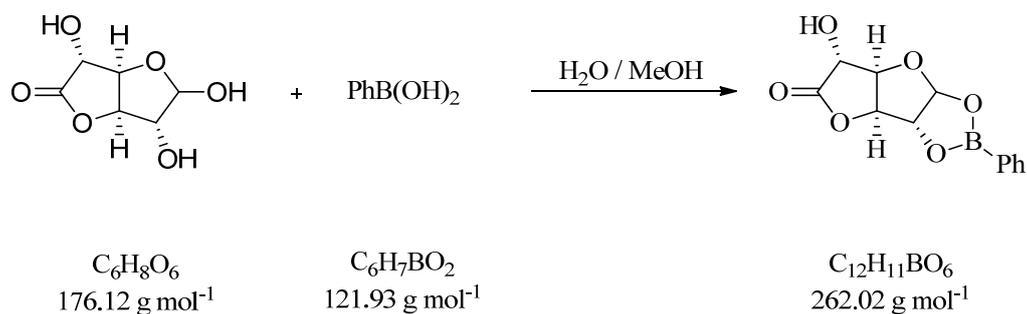
Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{O}_6$ ($349.94 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. (%): C 61.78 H 4.61

Gef. (%): C 61.57 H 4.62.

MS (FAB $^+$) $m/z = 351.1$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

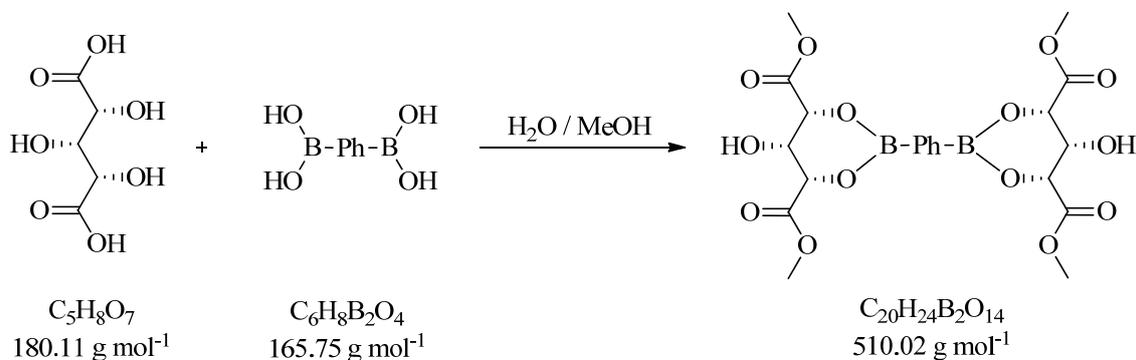
5.5.6 Darstellung von PhB(D-Glc6A $_{4/1,2\text{H}-2}$) (**6**)



In einem Rundkolben wird D-Glucuronsäure-3,6-lacton (0.176 g, 1.00 mmol) in Wasser (1 mL) und Methanol (5 mL) gelöst und anschließend Phenylboronsäure (0.122 g, 1.00 mmol) dazugegeben. Nach 1 h Rühren wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 174.7$ (C6), 108.3 (C1), 84.9 (C2), 82.6 (C3), 79.4 (C4), 71.3 (C5).

MS (FAB $^-$) $m/z = 261.0$ $[\text{M} - \text{H}]^-$.

5.5.7 Darstellung von 1,4-BzB₂(1,5-O-Me-Xyl1,5A₂2,4H₋₂)₂ · 2 CH₃OH (7)


In einem Rundkolben wird eine Lösung aus Xylarsäure (0.180 g, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) vorgelegt und 30 min gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus Phenylboronsäure (0.083 g, 0.50 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff. Durch Umkristallisieren aus Methanol und langsames Einengen bei Raumtemperatur erhält man innerhalb von vier Tagen farblose Kristalle von 7.

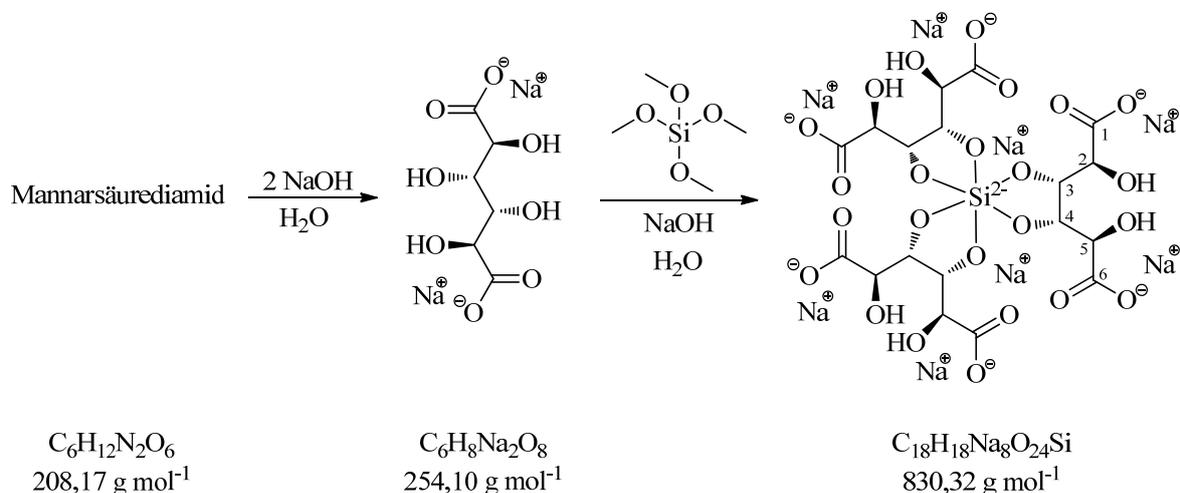
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 172.5 (C1/C5), 72.9 (C2/C4), 70.7 (C3), 51.4 (C6/C7).

Elementaranalyse: berechnet für C₂₀H₂₄B₂O₁₄ · 1.5 CH₃OH

Ber. (%): C 46.27 H 5.42
 Gef. (%): C 45.52 H 4.75.

MS (FAB⁺) *m/z* = 511.2 [M + H]⁺.

MS (FAB⁻) *m/z* = 509.3 [M - H]⁻.

5.5.8 Synthese von $\text{Na}_8[\text{Si}(\text{D-Man1,6A}_2\text{1,3,4,6H}_4)_3] \cdot 17.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**8**)


In einem Rundkolben wird Mannarsäurediamid (0.625 g, 3.00 mmol) in Wasser (5 mL) gelöst und Natriumhydroxid (0.240 g, 6.00 mmol) zugegeben. Die Lösung wird am Gefriertrockner vom Lösemittel befreit und der farblose Feststoff anschließend in Wasser (2 mL) gelöst und Natriumhydroxid (0.120 g, 3.00 mmol) zugegeben. Unter Rühren wird in die Lösung langsam Tetramethoxysilan (0.230 g, 1.50 mmol) getropft, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird kurz erhitzt, dabei entsteht eine farblose Lösung, aus der sich durch langsames Einengen über KOH bei Raumtemperatur farblose Kristalle von **8** bilden.

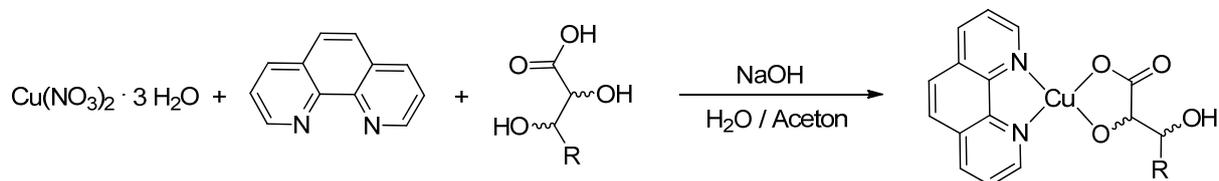
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, H_2O): $\delta = 179.0$ (C1/C6), 78.9 (C3/C4), 71.0 (C2/C5).

^{29}Si -NMR (79 MHz, H_2O): $\delta = -142.4$ [$\text{Si}(\text{Man1,6A}_2\text{1,3,4,6H}_4)_3$].

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Na}_8\text{O}_{24}\text{Si} \cdot 17.5 \text{ H}_2\text{O}$

| | | |
|-----------|---------|---------|
| Ber. (%): | C 18.87 | H 4.66 |
| Gef. (%): | C 18.69 | H 4.40. |

5.5.9 Synthese von Kupfer(II)-Komplexen mit 1,10-Phenanthrolin als Hilfsligand



Zu einer Lösung von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat (0.242 g, 1.00 mmol) in deionisiertem Wasser (5 mL) wird unter Rühren eine Lösung von 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat (0.198 g, 1.00 mmol) in Aceton (2 mL) zugetropft. Zu der tiefblauen Lösung gibt man die entsprechende Zuckersäure (1.00 mmol). Unter starkem Rühren und Eisbadkühlung wird Natriumhydroxid (0.080 g, 2.00 mmol) zugegeben. Die so erhaltene blaue Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Kristallisation der Verbindungen wird bei 4 °C langsam Aceton über die Gasphase in die Reaktionslösung eindiffundiert.

Eingesetzte Zuckersäuren

| Zuckersäure | n [mmol] | M [g/mol] | m [g] |
|-----------------------------------|----------|-----------|-------|
| D-Erythronsäure- γ -lacton | 1.000 | 118.09 | 0.118 |
| D-Ribonsäure- γ -lacton | 1.000 | 148.12 | 0.148 |
| D-Arabinonsäure- γ -lacton | 1.000 | 148.12 | 0.148 |
| D-Lyxonsäure- γ -lacton | 1.000 | 148.12 | 0.148 |
| D-Galactonsäure- γ -lacton | 1.000 | 178.14 | 0.178 |
| D-Mannonsäure- γ -lacton | 1.000 | 178.14 | 0.178 |
| L-Gulonsäure- γ -lacton | 1.000 | 178.14 | 0.178 |
| D-Gluconsäure- δ -lacton | 1.000 | 178.14 | 0.178 |

[Cu(phen)(D-Ery1A1,2H₂- κ^2 O^{1,2})] · 3 H₂O (9)

Elementaranalyse: berechnet für C₁₆H₁₄CuN₂O₅ · 3.5 H₂O

Ber. (%): C 43.59 H 4.80 N 6.35

Gef. (%): C 43.43 H 4.55 N 6.55.

MS (FAB⁺) $m/z = 377.9$ [M + H]⁺.

[Cu(phen)(D-Rib1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · H₂O (10)**Elementaranalyse:** berechnet für C₁₇H₁₆CuN₂O₆ · 1.25 H₂O

Ber. (%): C 47.44 H 4.33 N 6.51

Gef. (%): C 47.39 H 4.29 N 6.65.

MS (FAB⁺) *m/z* = 408.0 [M + H]⁺.**[Cu(phen)(D-Ara1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 3 H₂O (11)****Elementaranalyse:** berechnet für C₁₇H₁₆CuN₂O₆ · 3 H₂O

Ber. (%): C 44.20 H 4.80 N 6.06

Gef. (%): C 43.99 H 4.77 N 6.12.

MS (FAB⁺) *m/z* = 408.2 [M + H]⁺.**[Cu(phen)(D-Lyx1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 3 H₂O (12)****Elementaranalyse:** berechnet für C₁₇H₁₆CuN₂O₆ · 3 H₂O

Ber. (%): C 44.20 H 4.80 N 6.06

Gef. (%): C 43.58 H 4.66 N 6.30.

MS (FAB⁺) *m/z* = 408.1 [M + H]⁺.**[Cu(phen)(D-Gal1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 2 H₂O (13)****Elementaranalyse:** berechnet für C₁₈H₁₈CuN₂O₇ · 2 H₂O

Ber. (%): C 45.62 H 4.68 N 5.91

Gef. (%): C 45.05 H 4.65 N 5.88.

MS (FAB⁺) *m/z* = 438.0 [M + H]⁺.**[Cu(phen)(D-Man1A1,2H₂-κ²O^{1,2})(H₂O)] (14)****Elementaranalyse:** berechnet für C₁₈H₁₈CuN₂O₇ · 1.5 H₂O

Ber. (%): C 46.50 H 4.55 N 6.03

Gef. (%): C 46.11 H 4.36 N 6.10.

MS (FAB⁺) *m/z* = 438.2 [M + H]⁺.

[Cu(phen)(L-Glc1A1,2H₂-κ²O^{1,2})(H₂O)] (15)

Elementaranalyse: berechnet für C₁₈H₁₈CuN₂O₇ · 2.75 H₂O

Ber. (%): C 44.35 H 4.86 N 5.75

Gef. (%): C 44.33 H 4.84 N 5.72.

MS (FAB⁺) *m/z* = 438.0 [M + H]⁺.

[Cu₂(phen)₂(D-Glc1A1,2,3,4H₄-1κ²O^{1,2}:2κ²O^{3,4})(H₂O)] · 9 H₂O (16)

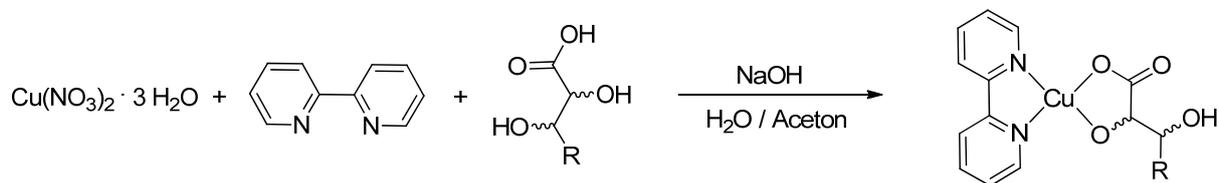
Elementaranalyse: berechnet für C₃₀H₂₄Cu₂N₄O₇ · 12 H₂O

Ber. (%): C 40.22 H 5.40 N 6.25

Gef. (%): C 39.55 H 4.81 N 6.07.

MS (FAB⁺) *m/z* = 680.8 [M + H]⁺.

5.5.10 Synthese von Kupfer(II)-Komplexen mit 2,2'-Bipyridyl als Hilfsligand



Zu einer Lösung von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat (0.242 g, 1.00 mmol) in deionisiertem Wasser (5 mL) wird unter Rühren eine Lösung von 2,2'-Bipyridyl (0.156 g, 1.00 mmol) in Aceton (2 mL) zugetropft. Zu der tiefblauen Lösung gibt man die entsprechende Zuckersäure (1.00 mmol). Unter starkem Rühren und Eisbadkühlung wird Natriumhydroxid (0.080 g, 2.00 mmol) zugegeben. Die so erhaltene blaue Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Kristallisation der Verbindungen wird bei 4 °C langsam Aceton über die Gasphase in die Reaktionslösung eindiffundiert.

Eingesetzte Zuckersäuren

| Zuckersäure | n [mmol] | M [g/mol] | m [g] |
|--------------------------------------|----------|-----------|-------|
| D-Erythronsäure- γ -lacton | 1.000 | 118.1 | 0.118 |
| D-Threonsäure- γ -lacton | 1.000 | 118.1 | 0.118 |
| D-Ribonsäure- γ -lacton | 1.000 | 148.1 | 0.148 |
| D-Arabinonsäure- γ -lacton | 1.000 | 148.1 | 0.148 |
| D-Xylonsäure- γ -lacton | 1.000 | 148.1 | 0.148 |
| D-Lyxonsäure- γ -lacton | 1.000 | 148.1 | 0.148 |
| D-Galactonsäure- γ -lacton | 1.000 | 178.1 | 0.178 |
| D-Mannonsäure- γ -lacton | 1.000 | 178.1 | 0.178 |
| D-Gluconsäure- δ -lacton | 1.000 | 178.1 | 0.178 |
| D-Glucoheptonsäure- γ -lacton | 1.000 | 208.2 | 0.208 |

[Cu(bpy)(D-Ery1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 2.25 H₂O (17)**Elementaranalyse:** berechnet für C₁₄H₁₄CuN₂O₅ · 3 H₂O

Ber. (%): C 41.23 H 4.94 N 6.87

Gef. (%): C 41.89 H 4.67 N 6.98.

MS (FAB⁺) $m/z = 353.98$ [M + H]⁺.**[Cu(bpy)(D-Thr1A1,2H₂-κ²O^{1,2})(H₂O)] · 2.5 H₂O (18)****Elementaranalyse:** berechnet für C₁₄H₁₄CuN₂O₅ · 1.5 H₂O

Ber. (%): C 44.15 H 4.50 N 7.36

Gef. (%): C 43.66 H 4.23 N 7.34.

MS (FAB⁺) $m/z = 354.1$ [M + H]⁺.**[Cu(bpy)(D-Rib1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · H₂O (19)****Elementaranalyse:** berechnet für C₁₅H₁₆CuN₂O₆ · 1.5 H₂O

Ber. (%): C 43.85 H 4.66 N 6.82

Gef. (%): C 43.66 H 4.42 N 6.87.

MS (FAB⁺) $m/z = 384.0$ [M + H]⁺.**[Cu(bpy)(D-Ara1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 2.24 H₂O (20)****Elementaranalyse:** berechnet für C₁₅H₁₆CuN₂O₆ · 2.25 H₂O

Ber. (%): C 42.45 H 4.87 N 6.60

Gef. (%): C 42.43 H 4.77 N 6.66.

MS (FAB⁺) $m/z = 384.1$ [M + H]⁺.**[Cu(bpy)(D-Xyl1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 3 H₂O (21)****Elementaranalyse:** berechnet für C₁₅H₁₆CuN₂O₆ · 3 H₂O

Ber. (%): C 41.14 H 5.06 N 6.40

Gef. (%): C 41.41 H 4.80 N 6.66.

MS (FAB⁺) $m/z = 384.0$ [M + H]⁺.

[Cu(bpy)(D-Lyx1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 1.625 H₂O (22)

Elementaranalyse: berechnet für C₁₅H₁₆CuN₂O₆ · H₂O

Ber. (%): C 44.83 H 4.51 N 6.97

Gef. (%): C 44.90 H 4.38 N 7.04.

MS (FAB⁺) *m/z* = 384.1 [M + H]⁺.

[Cu(bpy)(D-Gal1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 2 H₂O (23)

Elementaranalyse: berechnet für C₁₆H₁₈CuN₂O₇ · 2 H₂O

Ber. (%): C 42.71 H 4.93 N 6.23

Gef. (%): C 42.52 H 4.92 N 6.27.

MS (FAB⁺) *m/z* = 413.99 [M + H]⁺.

[Cu(bpy)(D-Man1A1,2H₂-κ²O^{1,2})(H₂O)] (24)

Elementaranalyse: berechnet für C₁₆H₁₈CuN₂O₇ · 1.5 H₂O

Ber. (%): C 43.59 H 4.80 N 6.35

Gef. (%): C 43.73 H 4.64 N 6.57.

MS (FAB⁺) *m/z* = 414.0 [M + H]⁺.

[Cu₂(bpy)₂(D-Glc1A1,2,3,4H₄-1κ²O^{1,2}:2κ²O^{3,4})] · 9 H₂O (25)

Elementaranalyse: berechnet für C₂₆H₂₄Cu₂N₄O₇ · 6 H₂O

Ber. (%): C 42.22 H 4.91 N 7.57

Gef. (%): C 41.89 H 4.35 N 7.77.

MS (FAB⁺) *m/z* = 632.1.0 [M + H]⁺.

[Cu(bpy)(D-Glchept1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 1.5 H₂O (26)

Elementaranalyse: berechnet für C₁₇H₂₀CuN₂O₈ · 1.5 H₂O

Ber. (%): C 43.36 H 4.92 N 5.95

Gef. (%): C 43.61 H 4.82 N 6.10.

MS (FAB⁺) *m/z* = 444.2 [M + H]⁺.

5.5.11 Synthese von $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{D-Man1,6A}_2\text{1,2,5,6H-}_4\text{-1}\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.33 \text{ H}_2\text{O}$ (27)

Zu einer Lösung von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat (0.242 g, 1.00 mmol) in deionisiertem Wasser (5 mL) wird unter Rühren eine Lösung von 2,2'-Bipyridyl (0.156 g, 1.00 mmol) in Aceton (2 mL) zugetropft. Zu der tiefblauen Lösung gibt man Mannarsäurediamid (0.104 g, 0.500 mmol). Unter Rühren wird Natriumhydroxid (0.080 g, 2.00 mmol) zugegeben. Die so erhaltene blaue Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Blaue Kristalle von **27** werden durch Überschichten der Reaktionslösung mit Aceton bei 4 °C innerhalb von zwei Tagen erhalten.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_8 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

Ber. (%): C 43.52 H 4.21 N 7.81

Gef. (%): C 43.48 H 4.32 N 7.65.

MS (FAB⁺) $m/z = 647.3$ [M + H]⁺.

5.5.12 Synthese von $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{D-Xyl1A1,2H-}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (28)

Zu einer Lösung von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat (0.242 g, 1.00 mmol) in deionisiertem Wasser (5 mL) wird unter Rühren eine Lösung von 2,2'-Dipyridylamin (0.171 g, 1.00 mmol) in Aceton (2 mL) zugetropft. Zu der grünen Lösung gibt man D-Xylonsäure- γ -lacton (0.148 g, 1.00 mmol). Anschließend wird Natriumhydroxid (0.080 g, 2.00 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Aceton überschichtet. Man erhält bei 4 °C innerhalb von 48 Stunden blaue Kristalle von **28**.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{CuN}_3\text{O}_6 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$

Ber. (%): C 42.30 H 4.73 N 9.87

Gef. (%): C 42.20 H 4.71 N 9.18.

MS (FAB⁺) $m/z = 399.1$ [M + H]⁺.

5.5.13 Synthese von $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{D-Gal1A1,2H-}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (29)

Zu einer Lösung von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat (0.242 g, 1.00 mmol) in deionisiertem Wasser (5 mL) wird unter Rühren eine Lösung von 2,2'-Dipyridylamin (0.171 g, 1.00 mmol) in Aceton (2 mL) zugetropft. Zu der entstehenden grünen Lösung gibt man D-Galactonsäure- γ -lacton (0.178 g, 1.00 mmol). Anschließend wird Natriumhydroxid (0.080 g, 2.00 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei ausgefallene blaue

Niederschlag wird abfiltriert und aus einem Wasser/Methanol-Gemisch (1:1) umkristallisiert. Nach drei Stunden Lagerung bei 4 °C erhält man blaue Kristalle von **29**.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{16}H_{19}CuN_3O_7 \cdot 4 H_2O$

Ber. (%): C 38.36 H 5.43 N 8.39

Gef. (%): C 38.21 H 5.39 N 8.42.

MS (FAB⁺) $m/z = 429.1 [M + H]^+$.

5.5.14 Synthese von $[Cu(bpa)(L-Gul1A1,2H_{-2}-\kappa^2O^{1,2})(H_2O)] \cdot 3 H_2O$ (**30**)

Zu einer Lösung von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat (0.242 g, 1.00 mmol) in deionisiertem Wasser (5 mL) wird unter Rühren eine Lösung von 2,2'-Dipyridylamin (0.171 g, 1.00 mmol) in Aceton (2 mL) zugetropft. Zu der entstehenden grünen Lösung gibt man L-Gulonsäure- γ -lacton (0.178 g, 1.00 mmol). Anschließend wird Natriumhydroxid (0.080 g, 2.00 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Aceton überschichtet und bei 4 °C gelagert. Es fällt ein blauer Niederschlag aus, der abfiltriert und aus einem Wasser/Methanol-Gemisch umkristallisiert wird. Nach 48 Stunden bei 4 °C erhält man blaue Kristalle von **30**.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{16}H_{19}CuN_3O_7 \cdot 3.5 H_2O$

Ber. (%): C 39.06 H 5.33 N 8.54

Gef. (%): C 38.83 H 5.10 N 8.62.

MS (FAB⁺) $m/z = 429.1 [M + H]^+$.

5.5.15 Synthese von $Na_3[Cu_3(D-Mal1A1,2,3H_{-3})] \cdot 12 H_2O$ (**31**)

Zu einer Lösung von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat (0.484 g, 2.00 mmol) in deionisiertem Wasser (6 mL) und Aceton (2 mL) wird unter Rühren Natrium-D-maltobionat (0.760 g, 2.00 mmol) gegeben. Anschließend wird der blauen Lösung portionsweise Natriumhydroxid (0.160 g, 4.00 mmol) zugefügt. Es wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit Aceton überschichtet. Innerhalb von 48 Stunden bei 4 °C können blaue Kristalle von **31** isoliert werden.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{36}H_{57}Cu_3Na_3O_{36} \cdot 13.5 H_2O$

Ber. (%): C 27.57 H 5.40

Gef. (%): C 27.54 H 5.33.

5.5.16 Synthese von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\beta\text{-D-Galf6A5,6H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{5,6})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (32)

Zu einer Lösung von Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat (0.242 g, 1.00 mmol) in deionisiertem Wasser (5 mL) wird unter Rühren eine Lösung von 2,2'-Bipyridyl (0.156 g, 1.00 mmol) in Aceton (2 mL) zugetropft. Zu der dunkelblauen Lösung gibt man unter Eiskühlung D-Galacturonsäure-Monohydrat (0.212 g, 1.00 mmol). Anschließend wird Natriumhydroxid (0.080 g, 2.00 mmol) zugegeben. Sobald das Natriumhydroxid komplett gelöst ist wird die Reaktionslösung in ein Schnappdeckelglas überführt, mit Aceton überschichtet und bei 4 °C gelagert. Kristalle von **32** können innerhalb von 24 Stunden isoliert werden.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{CuN}_2\text{O}_7 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$

Ber. (%): C 40.47 H 4.88 N 5.90

Gef. (%): C 40.53 H 4.76 N 5.97.

MS (FAB⁺) $m/z = 412.032$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

5.5.17 Synthese von $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galf6A1,3,5,6H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,3}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (33)

In einer 0.45 M Lösung von Pd-en in D_2O (2.00 mL, 0.900 mmol) löst man unter Eiskühlung D-Galacturonsäure-Monohydrat (0.095 g, 0.450 mmol) und lässt zwei Stunden unter Schutzgas rühren. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die auch bei 4 °C nur wenige Stunden stabil ist.

¹H-NMR (400 MHz, D_2O): $\delta = 4.71$ (s, 1H, H1), 4.34 (s, 1H, H4), 3.99 (s, 1H, H5), 3.35 (s, 1H, H2) 3.16 (s, 1H, H3).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D_2O): $\delta = 190.2$ (C6), 106.3 (C1), 91.8 (C4), 81.3 (C2), 78.7 (C5), 78.4 (C3).

5.5.18 Synthese weiterer Pd(en)-Galacturonsäure Spezies (34)

In einer 0.45 M Lösung von Pd-en in D_2O (2.00 mL, 0.900 mmol) löst man unter Eiskühlung D-Galacturonsäure-Monohydrat (0.063 g, 0.300 mmol) und NaOH (0.012 g, 0.300 mmol) und lässt zwei Stunden unter Schutzgas rühren. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die auch bei 4 °C nur wenige Stunden stabil ist.

$[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galf6A1,3;5,6H}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,3}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (33)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D_2O): $\delta = 190.2$ (C6), 106.3 (C1), 91.8 (C4), 81.3 (C2), 78.7 (C5), 78.4 (C3).

[(en)₂Pd₂(β-D-Galp6A1,2;3,4H₋₄-1κ²O^{1,2}:2κ²O^{3,4})] (34a)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 176.4 (C6), 104.5 (C1), 84.5 (C3) 84.3 (C2) 80.2 (C4), 76.5 (C5).

[(en)₂Pd₂(α-D-Galp6A1,2;3,4H₋₄-1κ²O^{1,2}:2κ²O^{3,4})] (34b)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 177.6 (C6), 102.1 (C1), 83.2 (C2) 80.8 (C3) 80.3 (C4), 70.6 (C5).

5.5.19 Synthese von [Co(tren)(D-Glc1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})]PF₆ · H₂O (35)

[Co(tren)Cl₂]Cl (0.312 g, 1.00 mmol) wird in Wasser (8 mL) gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren D-Gluconsäure-δ-lacton (0.178 g, 1.00 mmol), NaOH (0.080 g, 2.00 mmol) und Aktivkohle (0.800 g) gegeben. Die dunkelrote Lösung wird eine Stunde bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF₆-Lösung und Aufbewahrung bei 4 °C bilden sich innerhalb von sechs Wochen rote Kristalle von **35**.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 191.3 (C1), 80.9 (C2), 75.4 (C3), 71.5 (C4), 69.4 (C5), 63.3 (C6).

Elementaranalyse: berechnet für C₁₂H₂₆CoF₆N₄O₇P · H₂O

| | | | |
|-----------|---------|--------|----------|
| Ber. (%): | C 25.73 | H 5.04 | N 10.00 |
| Gef. (%): | C 25.50 | H 5.23 | N 10.01. |

5.5.20 Synthese von Na₂K₂[Mn(D-Glc1A1,3,4,6H₋₄-κ³O^{3,4,6})₂] · 10 H₂O (36)

Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat (0.301 g, 1.20 mmol) und D-Gluconsäure-δ-lacton (0.267 g, 1.50 mmol) werden in deionisiertem, entgastem Wasser (7 mL) gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von D-Gluconsäure-δ-lacton (0.267 g, 1.50 mmol) und Natriumhydroxid (0.480 g, 12.0 mmol) in deionisiertem, entgastem Wasser (13 mL) gegeben. Es bildet sich eine klare, farblose Lösung. Unter Rühren gibt man langsam eine Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) (0.790 g, 2.40 mmol) in deionisiertem, entgastem Wasser (10 mL) zu. Es resultiert eine braunrote Lösung, in der sich etwas brauner Niederschlag bildet, der mittels Zentrifugation abgetrennt wird. Man erhält eine dunkelrote Lösung, aus der sich durch Überschichten mit Aceton bei 4 °C innerhalb von zwei Wochen rote Kristalle von **36** bilden.

Elementaranalyse: berechnet für C₁₂H₁₆K₂MnNa₂O₁₄ · 13 H₂O · 0.5 K₃[Fe(CN)₆]

| | | | |
|-----------|---------|--------|---------|
| Ber. (%): | C 18.72 | H 4.40 | N 4.37 |
| Gef. (%): | C 18.88 | H 4.34 | N 4.26. |

5.5.21 Synthese von $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{D-Lac1A1,2,3,5H-4-}\kappa^3\text{O}^{2,3,5})_2] \cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$ (37)

Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat (0.301 g, 1.20 mmol) und D-Lactobionsäure (0.537 g, 1.50 mmol) werden in deionisiertem, entgastem Wasser (7 mL) gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von D-Lactobionsäure (0.537 g, 1.50 mmol) und Natriumhydroxid (0.480 g, 12.0 mmol) in deionisiertem, entgastem Wasser (13 mL) gegeben. Es bildet sich eine klare, farblose Lösung. Unter Rühren gibt man langsam eine Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) (0.790 g, 2.40 mmol) in deionisiertem, entgastem Wasser (10 mL) zu. Es resultiert eine braunrote Lösung, in der sich etwas brauner Niederschlag bildet, der mittels Zentrifugation abgetrennt wird. Man erhält eine dunkelrote Lösung, aus der sich durch Überschichten mit Aceton bei 4 °C innerhalb von zwei Monaten rote Kristalle von **37** in Form von Blöcken bilden.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{MnNa}_4\text{O}_{24} \cdot 22 \text{ H}_2\text{O} \cdot 0.3 \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

| | | | |
|-----------|---------|--------|---------|
| Ber. (%): | C 22.91 | H 6.11 | N 1.86 |
| Gef. (%): | C 22.80 | H 5.89 | N 1.71. |

5.5.22 Synthese von $\text{Na}_6\text{K}_2[\text{Mn}(\text{D-Man1,6A}_2\text{1,3,4,6H-4-}\kappa^2\text{O}^{3,4})_3] \cdot 21 \text{ H}_2\text{O}$ (38)

Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat (0.301 g, 1.20 mmol) und D-Mannarsäurediamid (0.312 g, 1.50 mmol) werden in deionisiertem, entgastem Wasser (7 mL) gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von D-Mannarsäurediamid (0.312 g, 1.50 mmol) und Natriumhydroxid (0.480 g, 12.0 mmol) in deionisiertem, entgastem Wasser (13 mL) gegeben. Es bildet sich eine klare, farblose Lösung. Unter Rühren gibt man langsam eine Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) (0.790 g, 2.40 mmol) in deionisiertem, entgastem Wasser (10 mL) zu. Es resultiert eine braunrote Lösung, in der sich etwas brauner Niederschlag bildet, der mittels Zentrifugation abgetrennt wird. Man erhält eine dunkelrote Lösung, aus der sich durch Überschichten mit Aceton bei 4 °C innerhalb von drei Monaten rote Kristalle von **38** in Form von Blöcken isolieren lassen.

5.5.23 Synthese von [ReO(tpb)(D-Ery1A₄2,3H₋₂-κ²O^{2,3})] (39)

Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V) (0.243 g, 0.500 mmol) wird mit D-Erythronsäure-γ-lacton (0.118 g, 1.00 mmol) und Triethylamin (0.101 g, 1.00 mmol) in einem Rundkolben in Methanol (20 mL) suspendiert und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es entsteht eine dunkelblaue Lösung. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der so erhaltene blaue Rückstand in Dichlormethan (3 mL) aufgenommen. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisieren des blauen Feststoffs aus einer 1:1 Chloroform/*n*-Pentan-Mischung erhält man innerhalb einer Woche blaue Kristalle von **39**.

¹³C{¹H}-NMR (68 MHz, CHCl₃): *syn*-Produkt: δ = 174.9 (C1), 92.9 (C2), 92.6 (C3) 74.1 (C4).
anti-Produkt: δ = 173.8 (C1), 92.7 (C2), 92.4 (C3) 73.2 (C4).

Elementaranalyse: berechnet für C₁₃H₁₄BN₆O₅Re · 1.3 CHCl₃ · 0.2 C₅H₁₂

| | | | |
|-----------|---------|--------|----------|
| Ber. (%): | C 29.47 | H 3.28 | N 13.48 |
| Gef. (%): | C 29.60 | H 3.44 | N 13.48. |

MS (FAB⁺) *m/z* = 531.25 [M]⁺.

5.5.24 Synthese von [ReO(tpb)(D-Rib1A₄2,3H₋₂-κ²O^{2,3})] · CHCl₃ (40)

Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V) (0.243 g, 0.500 mmol) wird mit D-Ribonsäure-γ-lacton (0.148 g, 1.00 mmol) und Triethylamin (0.101 g, 1.00 mmol) in einem Rundkolben in Methanol (20 mL) suspendiert und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es entsteht eine dunkelblaue Lösung. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der so erhaltene blaue Rückstand in Dichlormethan (3 mL) aufgenommen. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisieren des blauen Feststoffs aus einer 1:1 Chloroform/*n*-Pentan-Mischung erhält man innerhalb einer Woche blaue Kristalle von **40**.

¹³C{¹H}-NMR (68 MHz, CHCl₃): *syn*: δ = 175.7 (C1), 95.4 (C2), 94.0 (C3), 86.7 (C4), 62.6 (C5).
anti: δ = 176.9 (C1), 95.2 (C2), 93.7 (C3), 87.1 (C4), 62.8 (C5).

Elementaranalyse: berechnet für C₁₄H₁₆BN₆O₆Re · 2 CHCl₃ · 0.1 C₅H₁₂

| | | | |
|-----------|---------|--------|----------|
| Ber. (%): | C 27.82 | H 2.86 | N 11.80 |
| Gef. (%): | C 27.63 | H 3.18 | N 11.60. |

MS (FAB⁺) *m/z* = 562.31 [M]⁺.

5.5.25 Synthese von $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Lyx1A}_4\text{2,3H-}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot \text{CHCl}_3$ (41)

Dichlorido[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxidorhenium(V) (0.243 g, 0.500 mmol) wird mit D-Lyxonsäure- γ -lacton (0.148 g, 1.00 mmol) und Triethylamin (0.101 g, 1.00 mmol) in einem Rundkolben in Methanol (20 mL) suspendiert und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es entsteht eine dunkelblaue Lösung. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der so erhaltene blaue Rückstand in Dichlormethan (3 mL) aufgenommen. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisieren des blauen Feststoffs aus einer 1:1 Chloroform/*n*-Pentan-Mischung erhält man innerhalb einer Woche blaue Kristalle von **41**.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (68 MHz, DMSO-*d*₆): *syn*: $\delta = 175.2$ (C1), 93.8 (C2), 93.3 (C3), 83.9 (C4), 60.4 (C5).
anti: $\delta = 174.4$ (C1), 94.0 (C2), 93.5 (C3), 83.8 (C4), 60.3 (C5).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BN}_6\text{O}_6\text{Re}$

Ber. (%): C 29.96 H 2.87 N 14.97

Gef. (%): C 30.29 H 2.87 N 15.43.

MS (FAB⁺) $m/z = 561.9$ [M]⁺.

5.5.26 Synthese von $[\text{ReO}(\text{L-His})(\text{D-Ery1A}_4\text{2,3H-}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ (42)

In einem 250-mL-Rundkolben werden *trans*-Oxotrichloro-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) (0.420 g, 0.500 mmol), L-Histidin (0.078 g, 0.500 mmol) und Erythronsäure- γ -lacton (0.118 g, 1.00 mmol) in Methanol (150 mL) suspendiert. Unter Rühren gibt man Triethylamin (0.152 g, 1.50 mmol) zu und erwärmt die gelbe Suspension im Wasserbad für zwei Stunden auf 50 °C. Anschließend wird noch zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene violette Lösung wird filtriert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der so erhaltene violette Feststoff in wenig deionisiertem Wasser (10 mL) gelöst. Der dabei ausfallende farblose Niederschlag wird abfiltriert und das Lösemittel erneut im Vakuum entfernt. Man erhält einen violetten Feststoff, der aus einer 1:1 Wasser/Methanol-Mischung umkristallisiert wird. Violette Kristalle von **42** werden nach einer Woche bei 4 °C durch Überschichten mit *iso*-Propanol erhalten.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (68 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 175.2$ (C1), 92.8 (C2), 91.6 (C3), 72.8 (C4).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{Re} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ber. (%): C 24.49 H 2.88 N 8.57

Gef. (%): C 24.50 H 2.82 N 8.61.

MS (FAB⁻) $m/z = 472.2$ [M]⁻.

5.5.27 Synthese von $[(\text{ReO})_2(\text{L-His})_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H-}_4\text{-1}\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{5,6})] \cdot 4.81 \text{ H}_2\text{O}$ (**43**)

In einem 250-mL-Rundkolben werden *trans*-Oxotrichloro-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) (0.420 g, 0.500 mmol), L-Histidin (0.078 g, 0.500 mmol) und Galactarsäure (0.210 g, 1.00 mmol) in Methanol (150 mL) suspendiert. Unter Rühren gibt man Triethylamin (0.152 g, 1.50 mmol) zu und erwärmt die gelbe Suspension im Wasserbad für zwei Stunden auf 50 °C. Anschließend wird noch zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene dunkelblaue Lösung wird filtriert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der so erhaltene blaue Feststoff in wenig deionisiertem Wasser (10 mL) gelöst. Der dabei ausfallende farblose Niederschlag wird abfiltriert und das Lösemittel erneut im Vakuum entfernt. Man erhält einen dunkelblauen Feststoff, der aus einer 1:1 Wasser/Methanol-Mischung umkristallisiert wird. Blaue Kristalle von **43** werden nach 24 Stunden bei 4 °C durch Überschichten mit *iso*-Propanol erhalten.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (68 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 186.2$ (C1), 185.3 (C6), 86.2 (C2) 85.9 (C5), 74.0 (C3), 72.5 (C4).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Re}_2 \cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$

Ber. (%): C 21.62 H 3.12 N 8.40

Gef. (%): C 21.81 H 3.35 N 8.08.

MS (FAB⁻) $m/z = 918.5$ [M]⁻.

5.5.28 Synthese von $\text{Na}[\text{ReO}(\text{gly-L-HisH-}_1)(\text{D-Xyl1A1,2H-}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**44**)

In einem 250-mL-Rundkolben werden *trans*-Oxotrichloro-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) (0.420 g, 0.500 mmol), Glycyl-L-histidin-hydrochlorid-Hydrat (0.124 g, 0.500 mmol) und Natriumxylylonat (0.188 g, 1.00 mmol) in Methanol (150 mL) suspendiert. Unter Rühren gibt man Triethylamin (0.152 g, 1.50 mmol) zu und erwärmt die gelbe Suspension im Wasserbad für zwei Stunden auf 50 °C. Anschließend wird noch zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene dunkelblaue Lösung wird filtriert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der so erhaltene blaue Feststoff je zweimal mit Aceton und Diethylether gewaschen. Man erhält einen dunkelblauen Feststoff, der aus einer 1:1 Wasser/Methanol-Mischung umkristallisiert wird. Blaue Kristalle von **44** werden nach zwei Wochen bei 4 °C durch Überschichten mit *iso*-Propanol erhalten.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (68 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 192.8$ (C1), 81.9 (C2), 72.7 (C3) 71.1 (C4) 62.8 (C5).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{NaO}_{10}\text{Re} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

Ber. (%): C 23.25 H 3.90 N 8.34

Gef. (%): C 23.40 H 3.90 N 8.26.

MS (FAB⁻) $m/z = 577.2$ [M - Na]⁻.

5.5.29 Synthese von $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})(\text{D-Lyx1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (45)

In einem 250-mL-Rundkolben werden *trans*-Oxotrichloro-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) (0.420 g, 0.500 mmol), Glycyl-L-histidin-hydrochlorid-Hydrat (0.124 g, 0.500 mmol) und Natriumlyxonat (0.188 g, 1.00 mmol) in Methanol (150 mL) suspendiert. Unter Rühren gibt man Triethylamin (0.152 g, 1.50 mmol) zu und erwärmt die gelbe Suspension im Wasserbad für zwei Stunden auf 50 °C. Anschließend wird noch zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene dunkelblaue Lösung wird filtriert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der so erhaltene blaue Feststoff je zweimal mit Aceton und Diethylether gewaschen. Man erhält einen dunkelblauen Feststoff, der aus einer 1:1 Wasser/Methanol-Mischung umkristallisiert wird. Blaue Kristalle von **45** werden nach einer Woche bei 4 °C durch Überschichten mit *iso*-Propanol erhalten.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (68 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 190.9$ (C1), 84.7 (C2), 71.6 (C3) 69.6 (C4) 62.6 (C5).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Re} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Ber. (%): C 23.39 H 4.38 N 8.39

Gef. (%): C 23.73 H 4.31 N 8.03.

MS (FAB⁻) $m/z = 576.9$ [M]⁻.

5.5.30 Synthese von $[\text{ReO}(\text{gly-L-His})(\text{D-Glc1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (46)

In einem 250-mL-Rundkolben werden *trans*-Oxotrichloro-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) (0.420 g, 0.500 mmol), Glycyl-L-histidin-hydrochlorid-Hydrat (0.124 g, 0.500 mmol) und Natriumgluconat (0.218 g, 1.00 mmol) in Methanol (150 mL) suspendiert. Unter Rühren gibt man Triethylamin (0.152 g, 1.50 mmol) zu und erwärmt die gelbe Suspension im Wasserbad für zwei Stunden auf 50 °C. Anschließend wird noch zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene dunkelblaue Lösung wird filtriert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der so erhaltene blaue Feststoff je zweimal mit Aceton und Diethylether gewaschen. Man erhält einen dunkelblauen Feststoff, der aus einer 1:1 Wasser/Methanol-Mischung umkristallisiert wird. Blaue Kristalle von **46** werden nach zwei Wochen bei 4 °C durch Überschichten mit *iso*-Propanol erhalten.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 192.5$ (C1), 84.3 (C2), 73.3 (C3) 71.1 (C4) 69.3 (C5)
62.7 (C6).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{Re} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$

Ber. (%): C 26.50 H 3.81 N 8.83

Gef. (%): C 26.33 H 3.69 N 8.76.

MS (FAB⁻) $m/z = 607.09$ [M]⁻.

5.5.31 Synthese von $\text{Na}[\text{ReO}(\text{gly-L-HisH}_{-1})(\text{D-Gal1A1,2H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**47**)

In einem 250-mL-Rundkolben werden *trans*-Oxotrichloro-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) (0.420 g, 0.500 mmol), Glycyl-L-histidin-hydrochlorid-Hydrat (0.124 g, 0.500 mmol) und Natriumgalactonat (0.218 g, 1.00 mmol) in Methanol (150 mL) suspendiert. Unter Rühren gibt man Triethylamin (0.152 g, 1.50 mmol) zu und erwärmt die gelbe Suspension im Wasserbad für zwei Stunden auf 50 °C. Anschließend wird noch zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene dunkelblaue Lösung wird filtriert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der so erhaltene blaue Feststoff je zweimal mit Aceton und Diethylether gewaschen. Man erhält einen dunkelblauen Feststoff, der aus einer 1:1 Wasser/Methanol-Mischung umkristallisiert wird. Blaue Kristalle von **47** werden nach zwei Wochen bei 4 °C durch Überschichten mit *iso*-Propanol erhalten.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (68 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 192.6$ (C1), 81.8 (C2), 70.5 (C3), 69.9 (C4), 69.6 (C5), 62.9 (C6).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{NaO}_{11}\text{Re} \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$

Ber. (%): C 25.62 H 4.41 N 5.97

Gef. (%): C 25.57 H 4.40 N 6.17.

MS (FAB⁻) $m/z = 607.1$ $[\text{M} - \text{Na}]^-$.

5.5.32 Synthese von $[(\text{ReO})_2(\text{gly-L-His})_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_{-4}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^{5,6})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**48**)

In einem 250-mL-Rundkolben werden *trans*-Oxotrichloro-bis(triphenylphosphan)rhenium(V) (0.420 g, 0.500 mmol), Glycyl-L-histidin-hydrochlorid-Hydrat (0.124 g, 0.500 mmol) und Galactarsäure (0.210 g, 1.00 mmol) in Methanol (150 mL) suspendiert. Unter Rühren gibt man Triethylamin (0.152 g, 1.50 mmol) zu und erwärmt die gelbe Suspension im Wasserbad für zwei Stunden auf 50 °C. Anschließend wird noch zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene dunkelblaue Lösung wird filtriert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der so erhaltene blaue Feststoff je zweimal mit Aceton und Diethylether gewaschen. Man erhält einen dunkelblauen Feststoff, der aus einer 1:1 Wasser/Methanol-Mischung umkristallisiert wird. Blaue Kristalle von **48** werden nach drei Stunden bei 4 °C durch Überschichten mit *iso*-Propanol erhalten.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (68 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 191.9$ (C1), 82.6 (C2), 70.8 (C3), 70.5 (C4), 81.3 (C5), 190.8 (C6).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Re}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Ber. (%): C 23.53 H 3.41 N 9.98

Gef. (%): C 23.78 H 3.56 N 9.80.

MS (FAB⁺) $m/z = 1033.25$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

6 Anhang

6.1 Projektionen der Elementarzellen

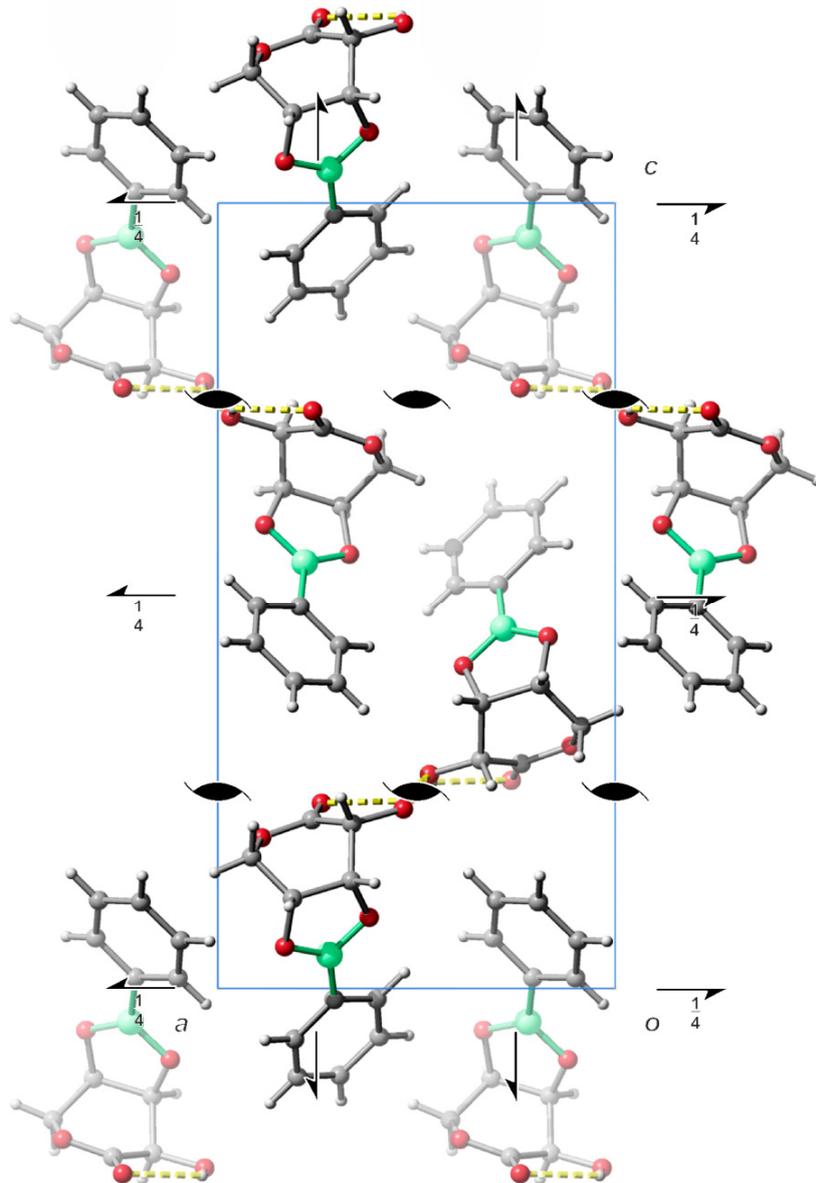


Abbildung 118: Die Kristallstruktur von **1** in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (grün) und Sauerstoff (rot).

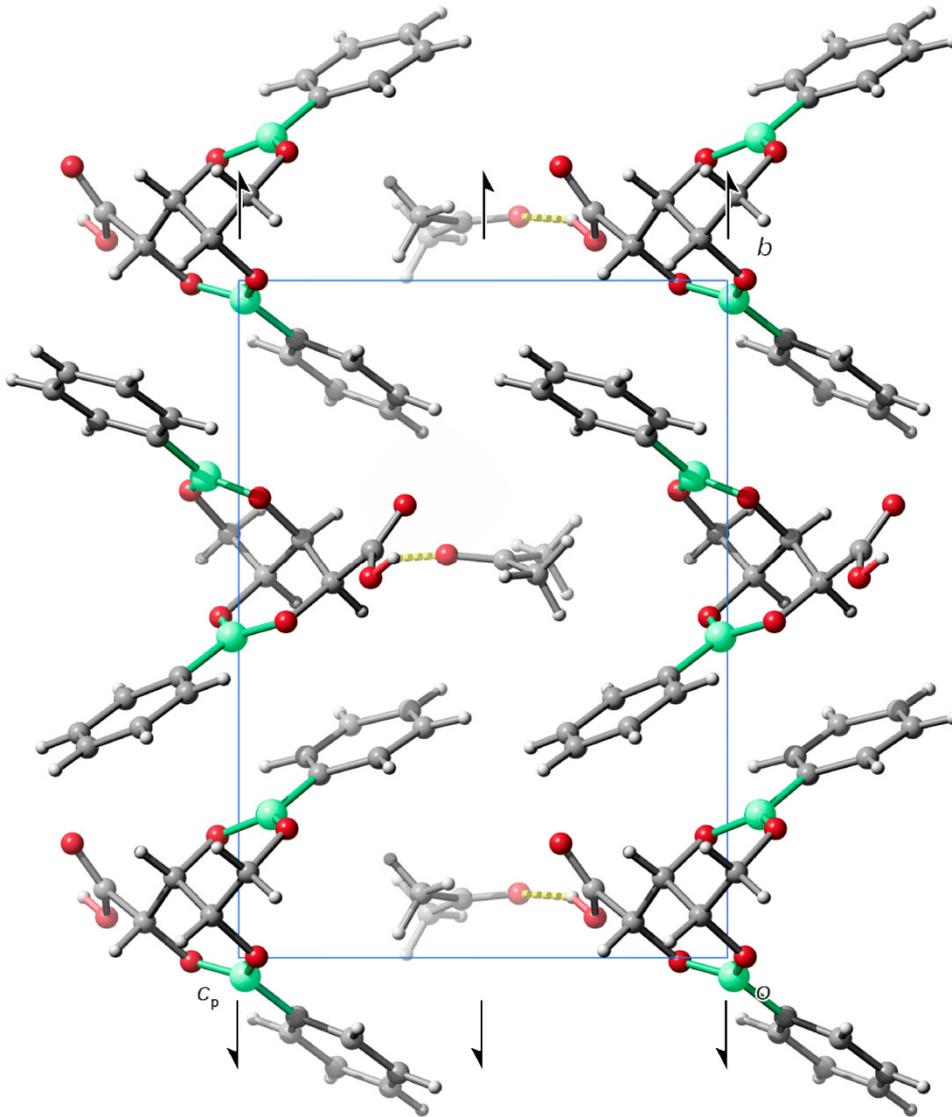


Abbildung 119: Die Kristallstruktur von **2** in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (grün) und Sauerstoff (rot).

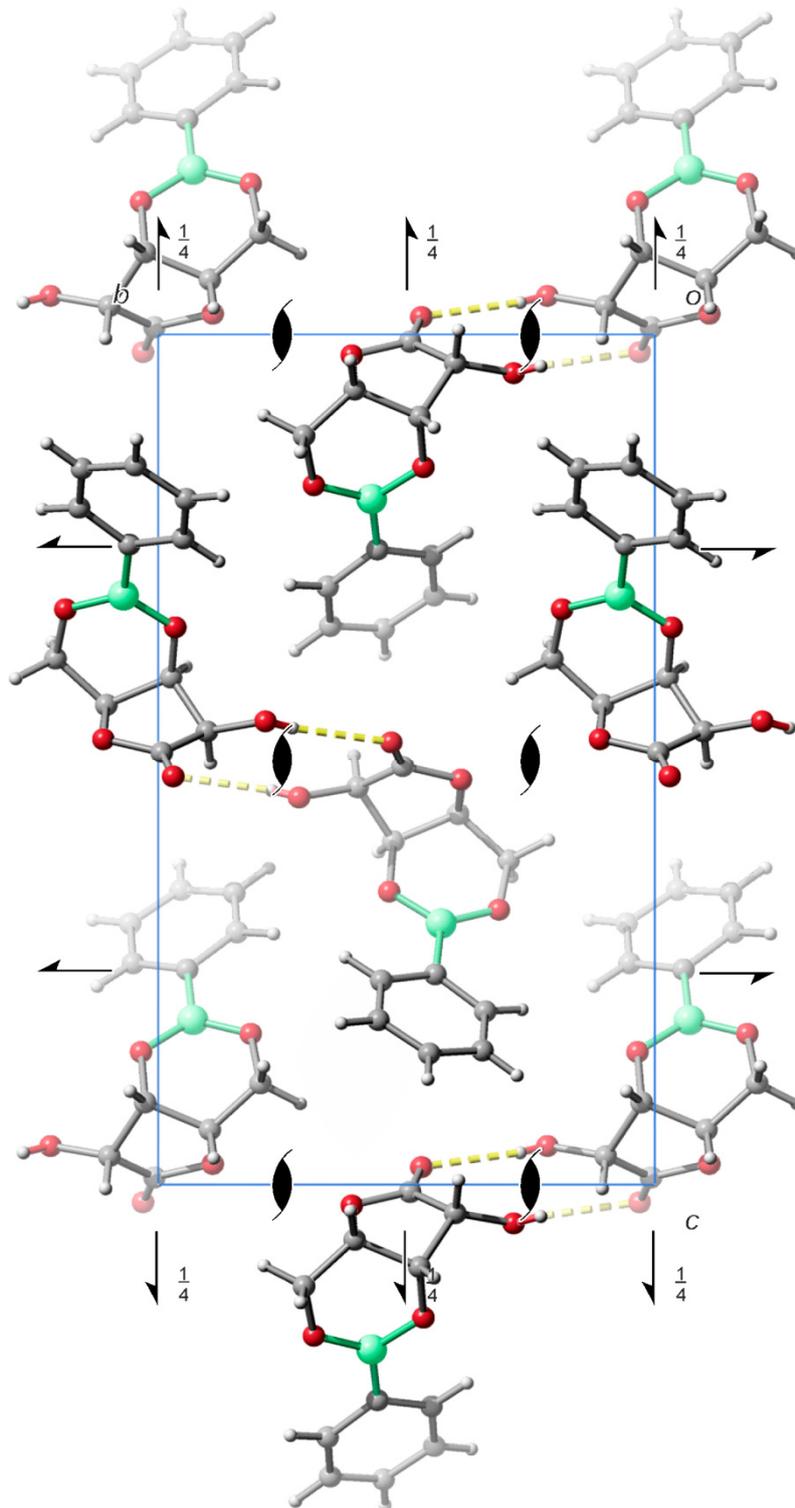


Abbildung 120: Die Kristallstruktur von **3** in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[1\bar{1}00]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (grün) und Sauerstoff (rot).

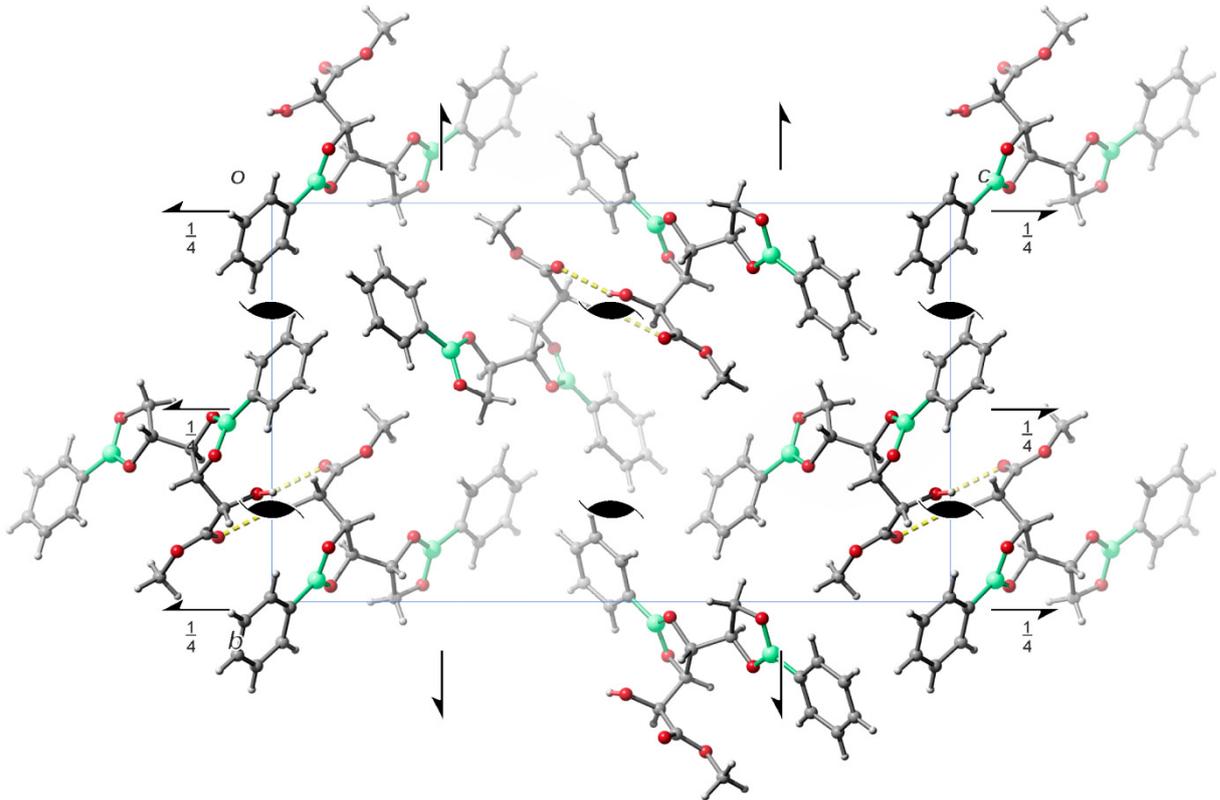


Abbildung 121: Die Kristallstruktur von **4** in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (grün) und Sauerstoff (rot).

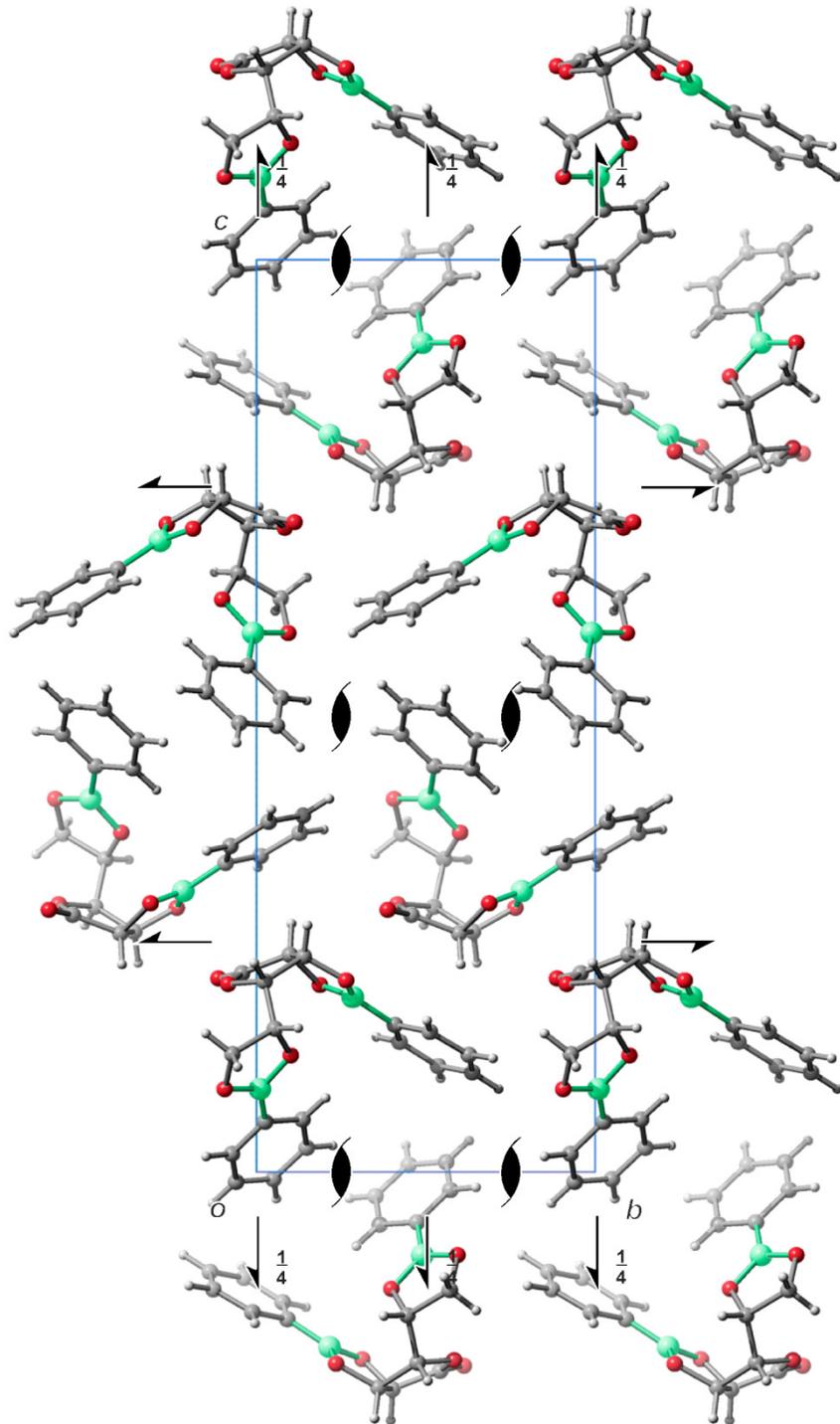


Abbildung 122: Die Kristallstruktur von **5** in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (grün) und Sauerstoff (rot).

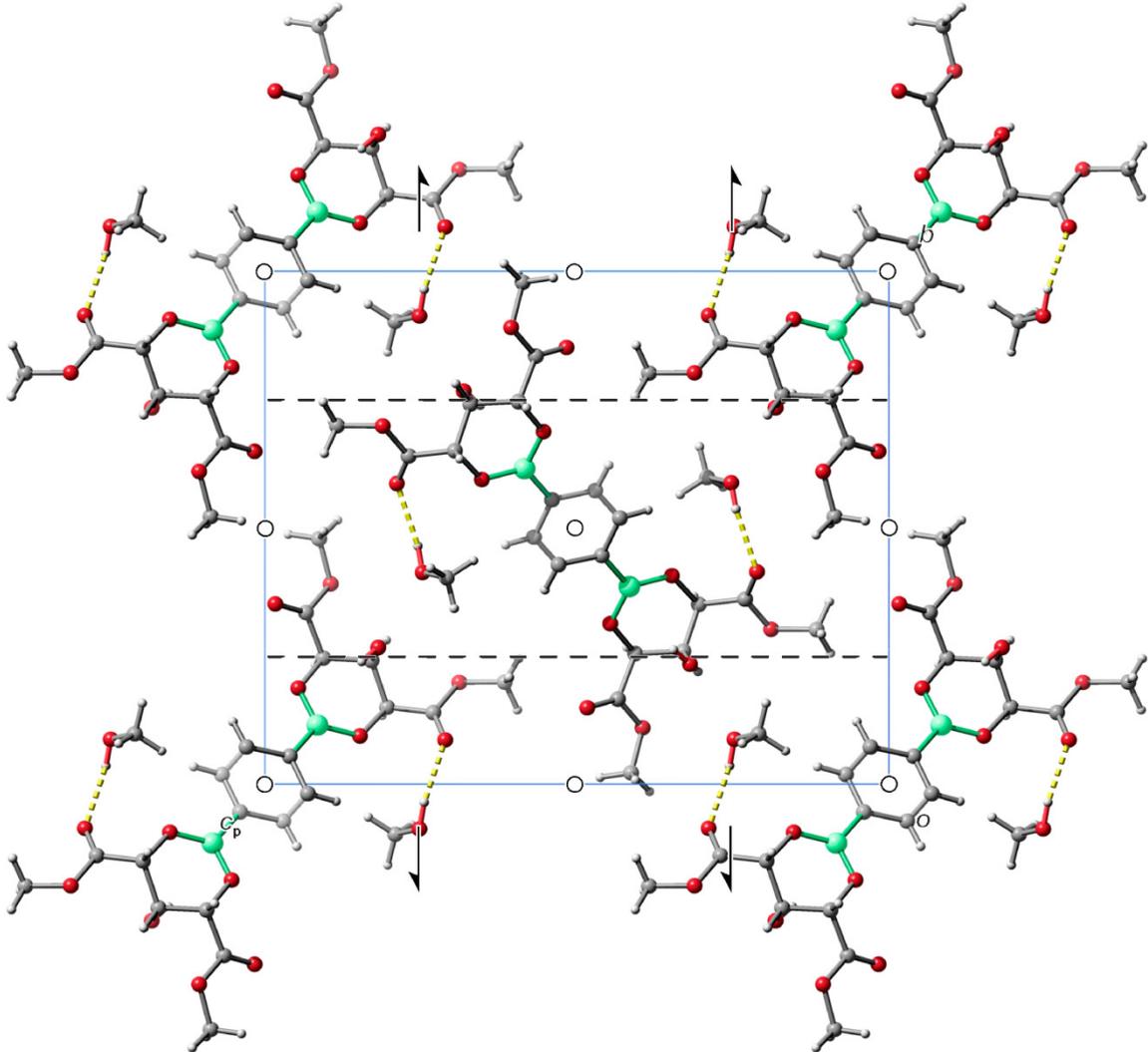


Abbildung 123: Die Kristallstruktur von **7** in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Bor (grün) und Sauerstoff (rot).

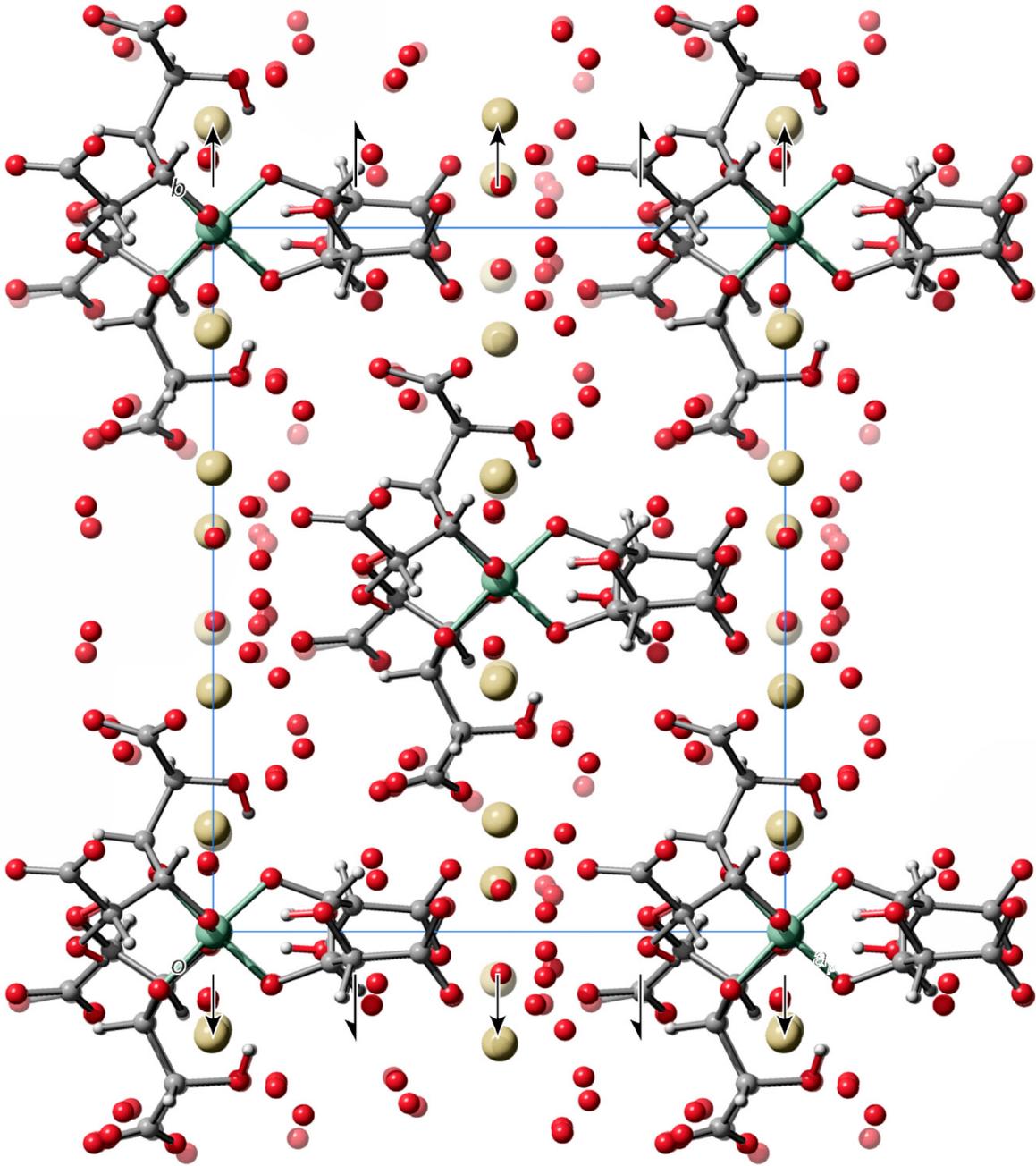


Abbildung 124: Die Kristallstruktur von **8** in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit Blickrichtung entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Silicium (graugrün), Natrium (graugelb) und Sauerstoff (rot).

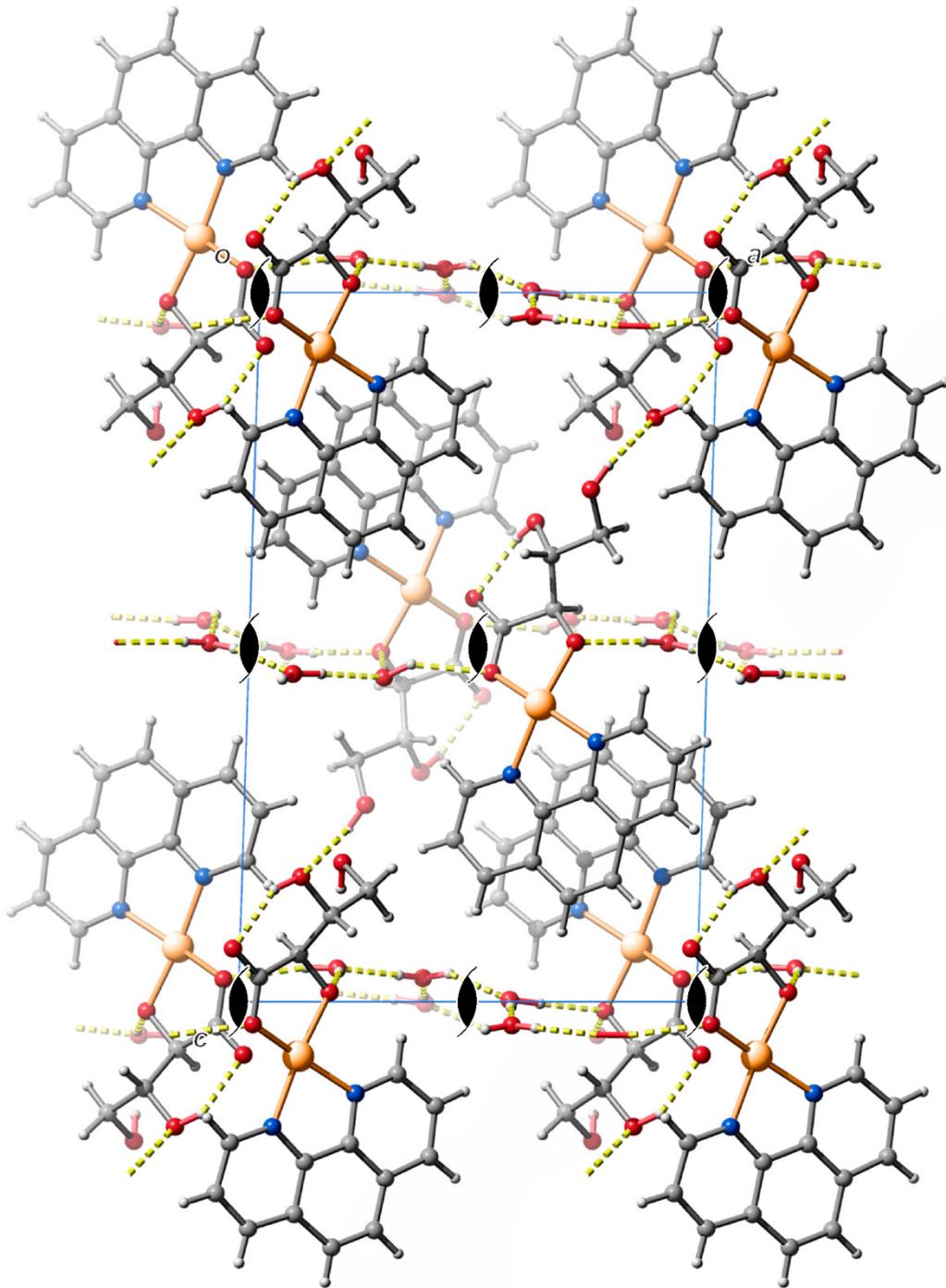


Abbildung 125: Die Kristallstruktur von **9** in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

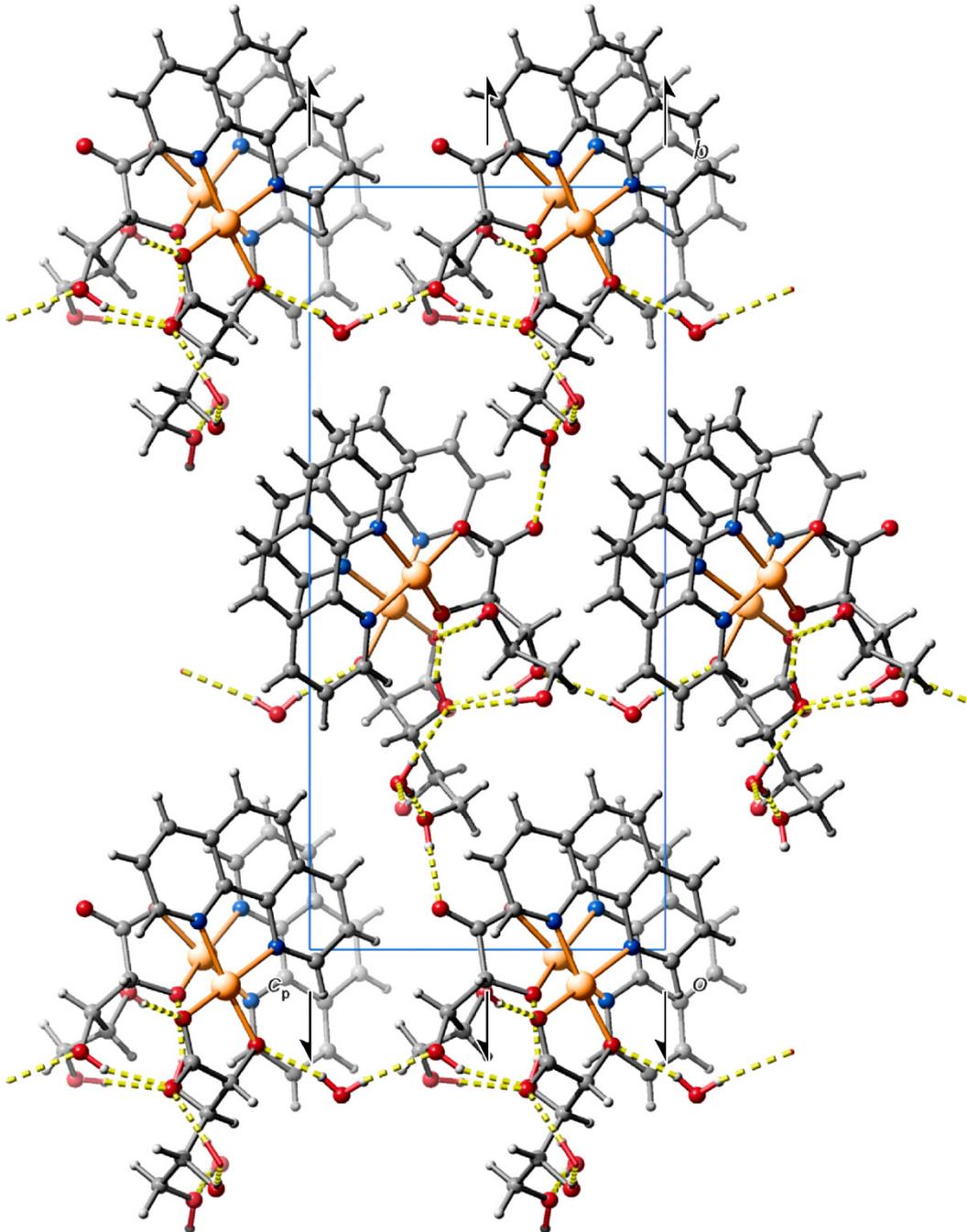


Abbildung 126: Die Kristallstruktur von **10** in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[1\ 0\ 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

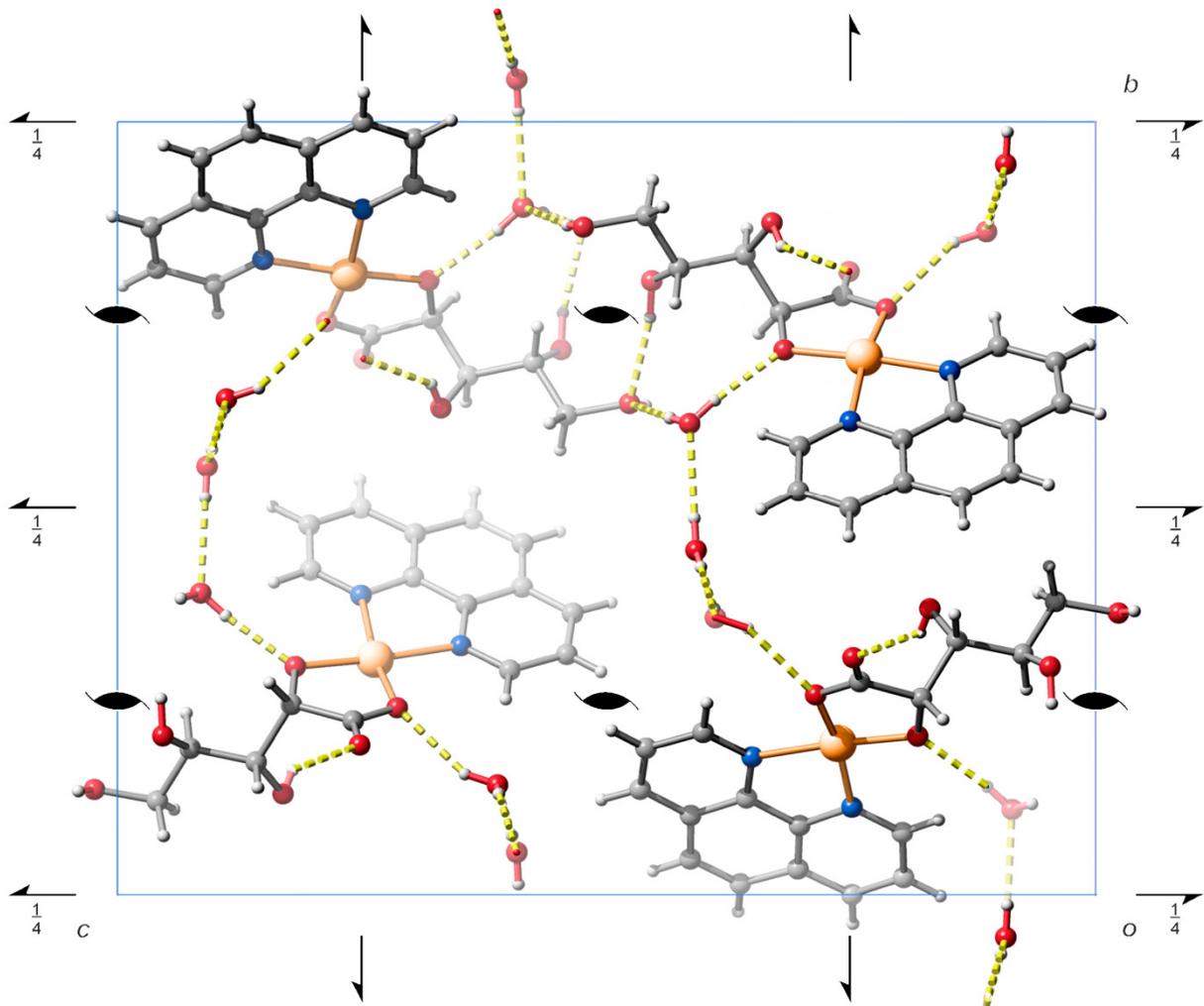


Abbildung 127: Die Kristallstruktur von **11** in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

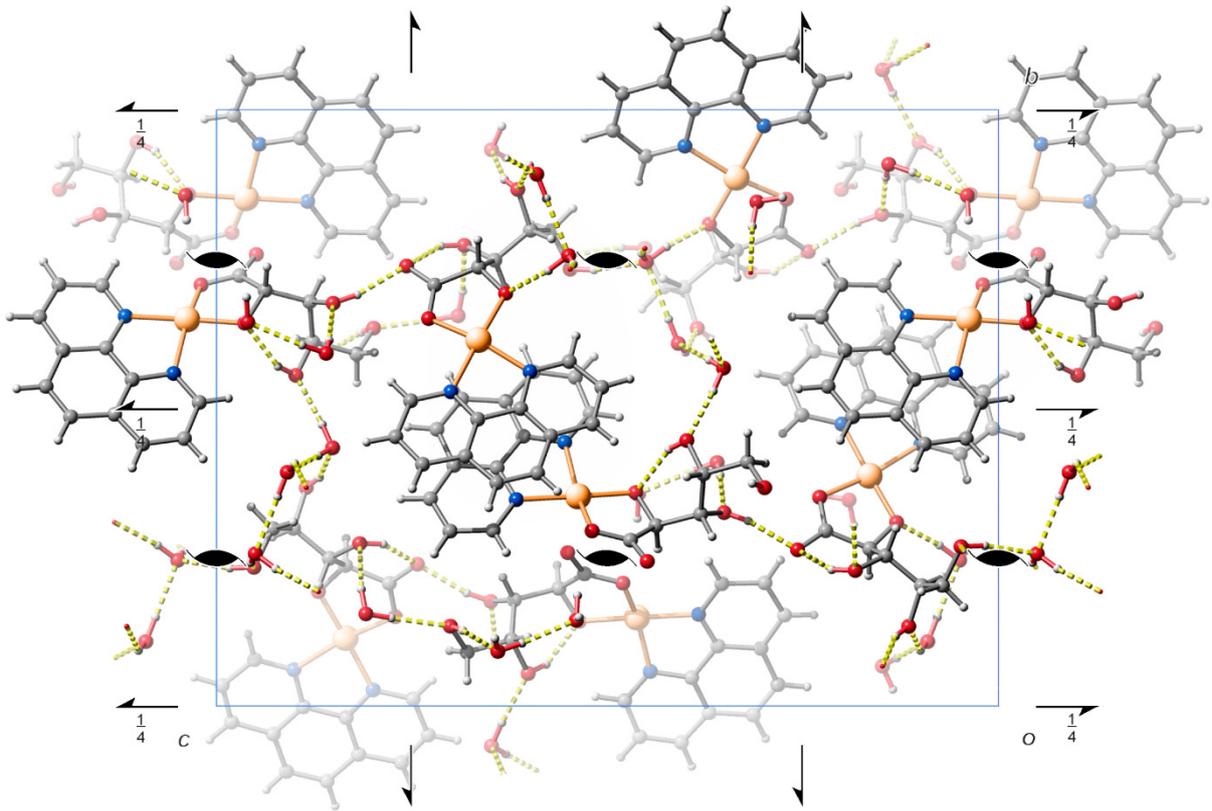


Abbildung 128: Die Kristallstruktur von **12** in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

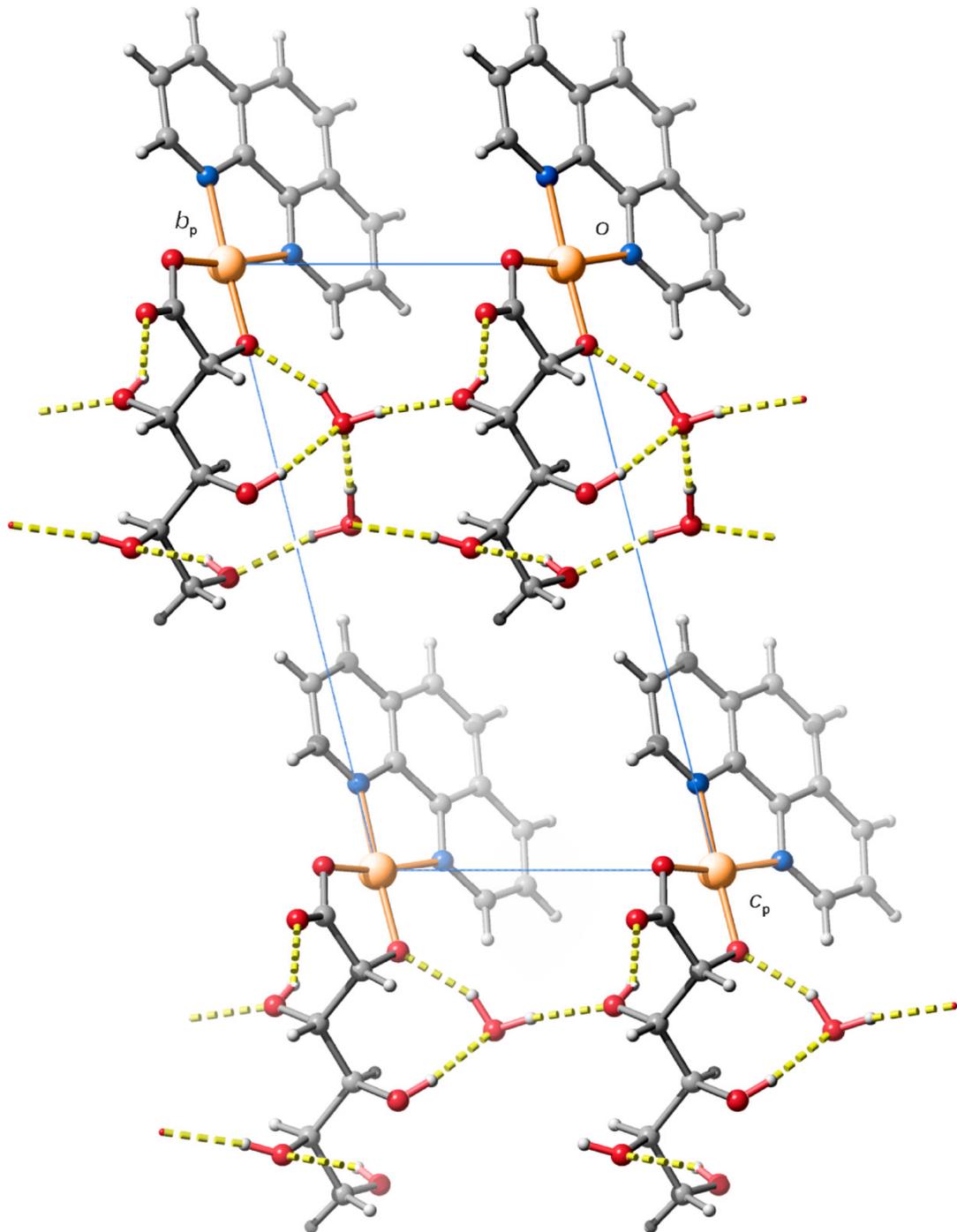


Abbildung 129: Die Kristallstruktur von **13** in der triklinen Raumgruppe $P 1$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$.
Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

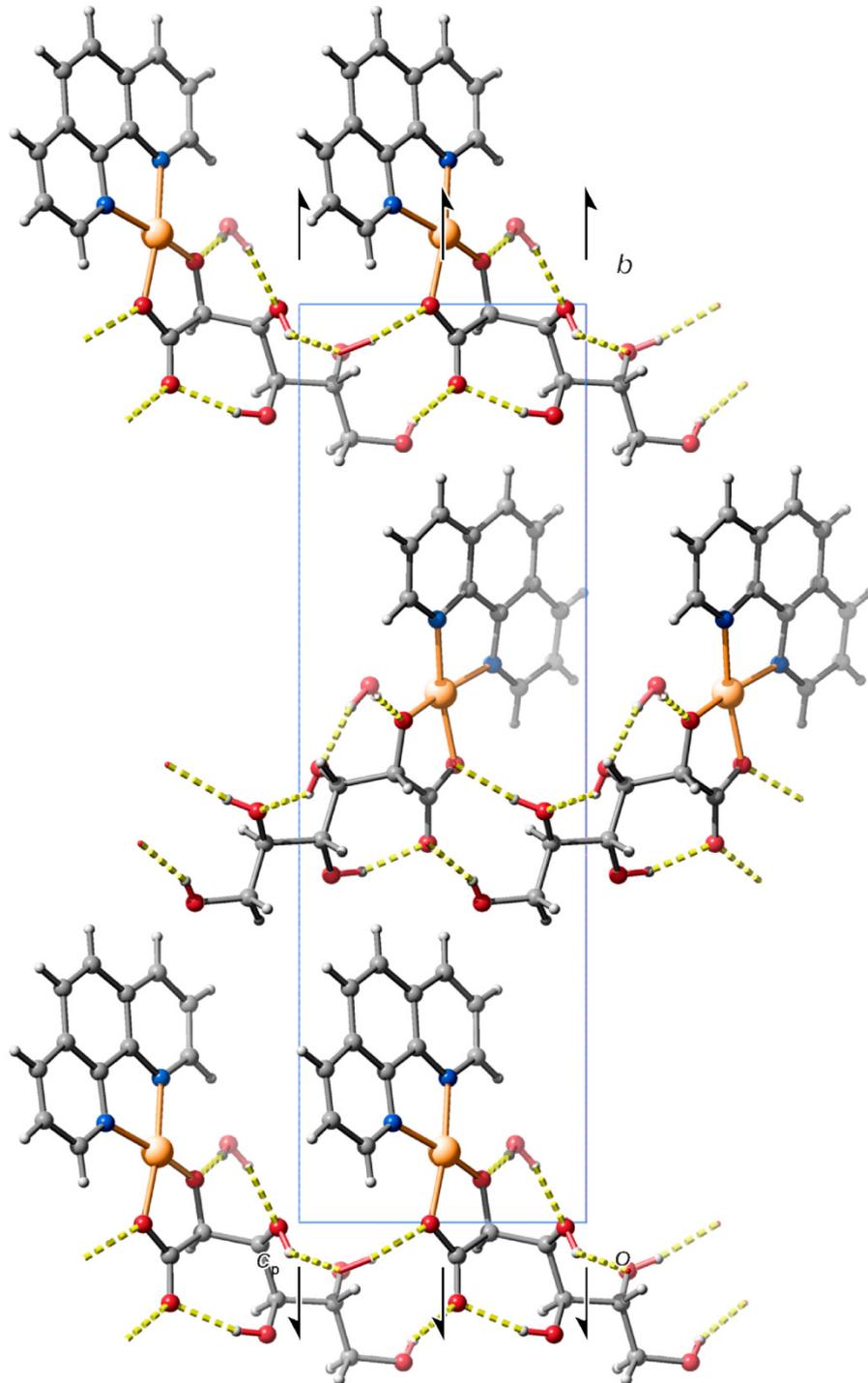


Abbildung 130: Die Kristallstruktur von **14** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

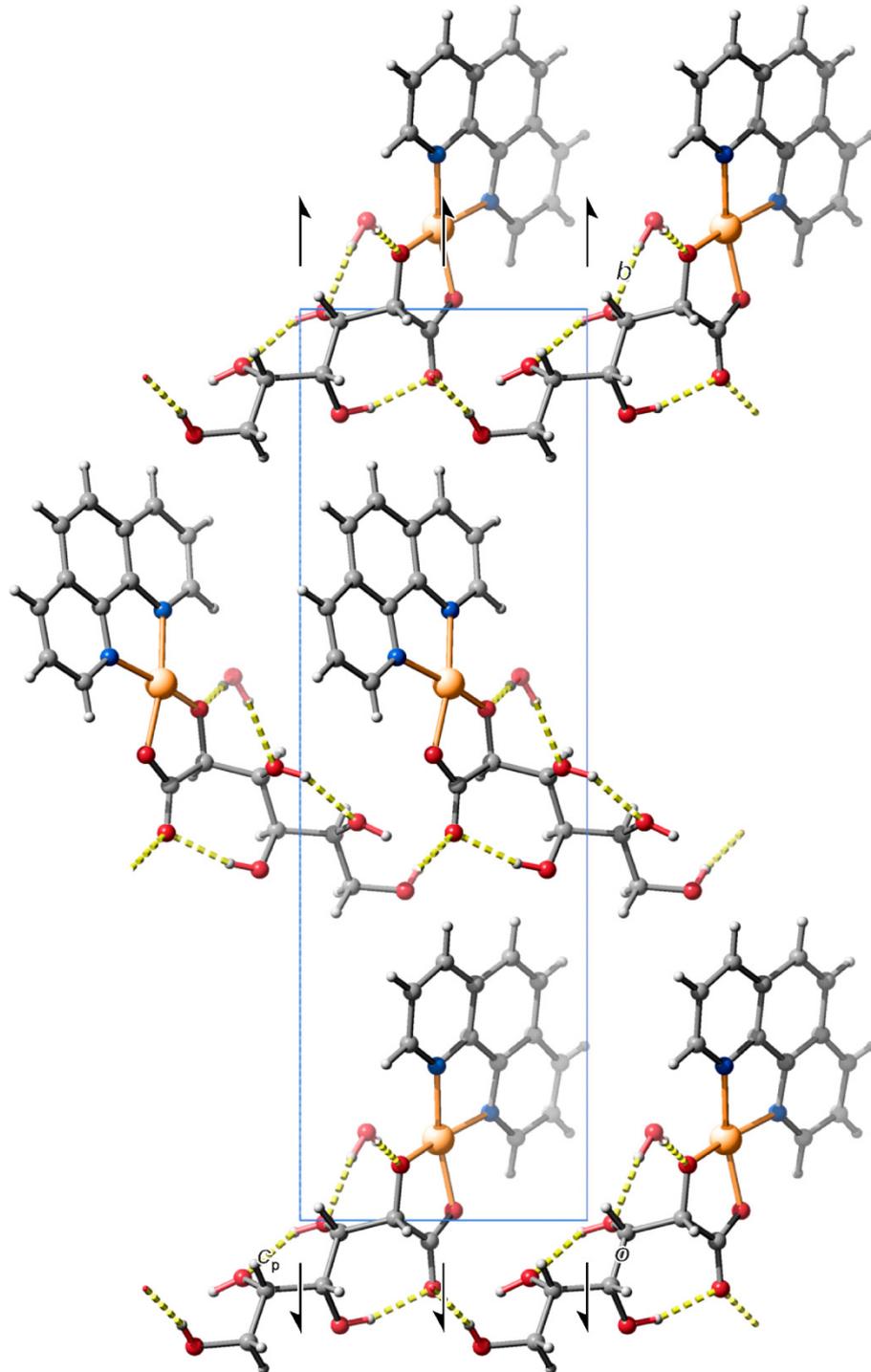


Abbildung 131: Die Kristallstruktur von **15** in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[1\ 0\ 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

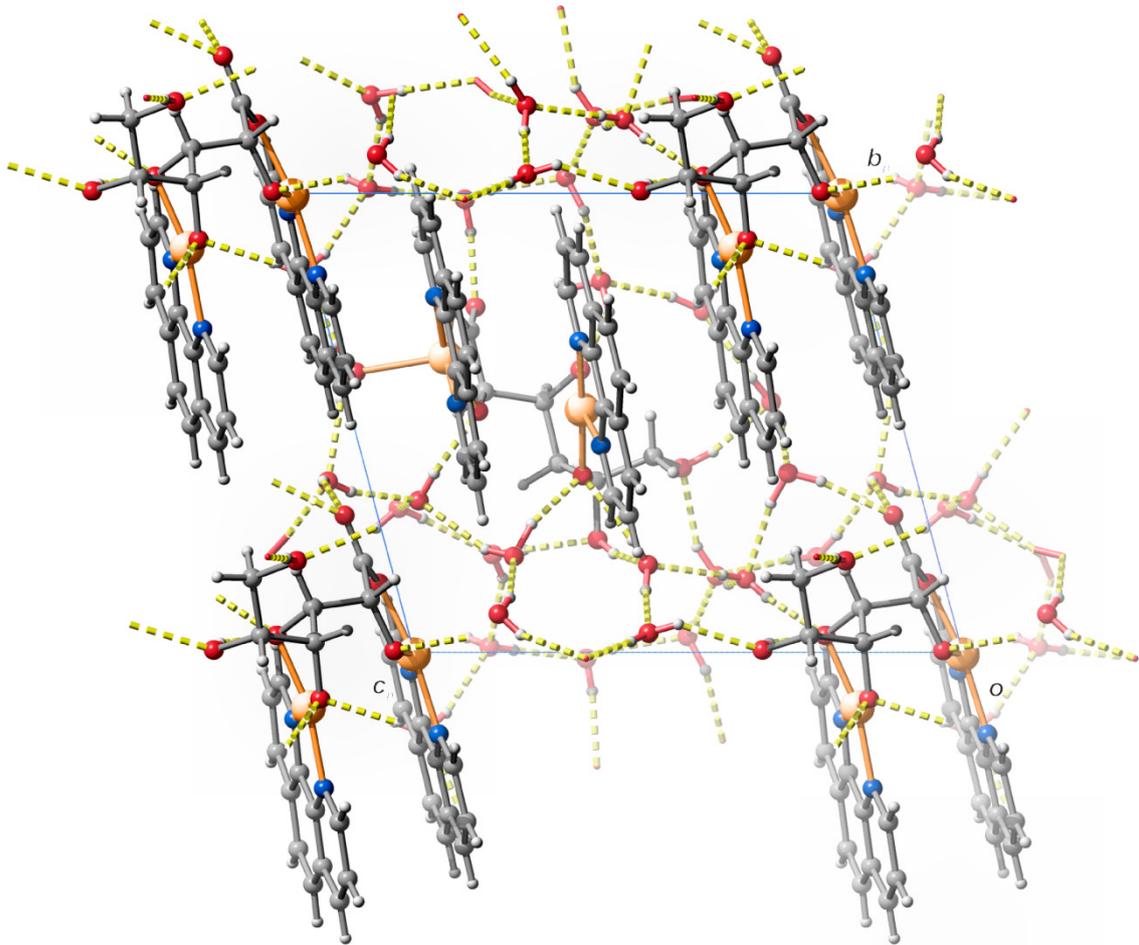


Abbildung 132: Die Kristallstruktur von **16** in der triklinen Raumgruppe $P 1$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$.
Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

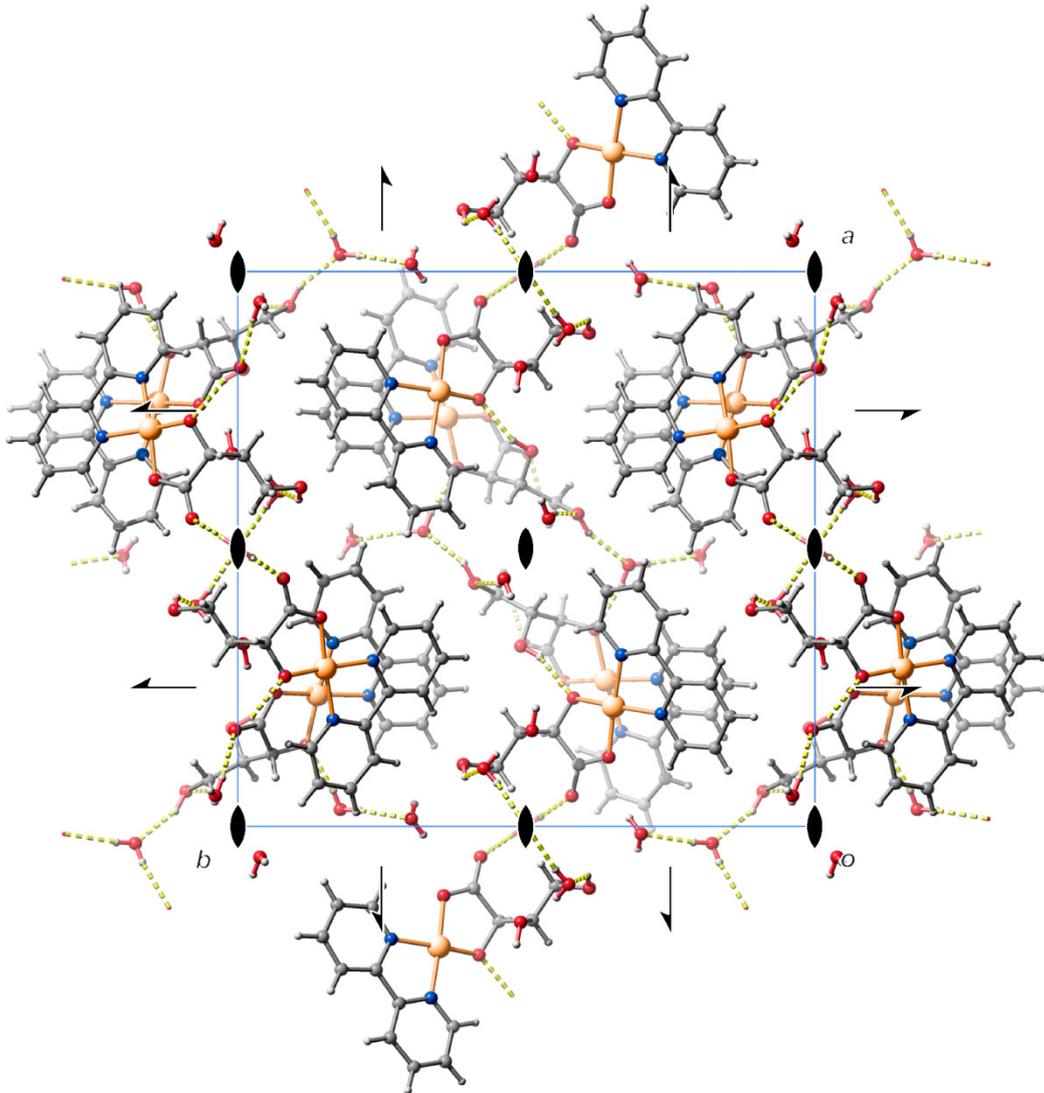


Abbildung 133: Die Kristallstruktur von **17** in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2$ mit Blickrichtung entlang $[0 0 \bar{1}]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

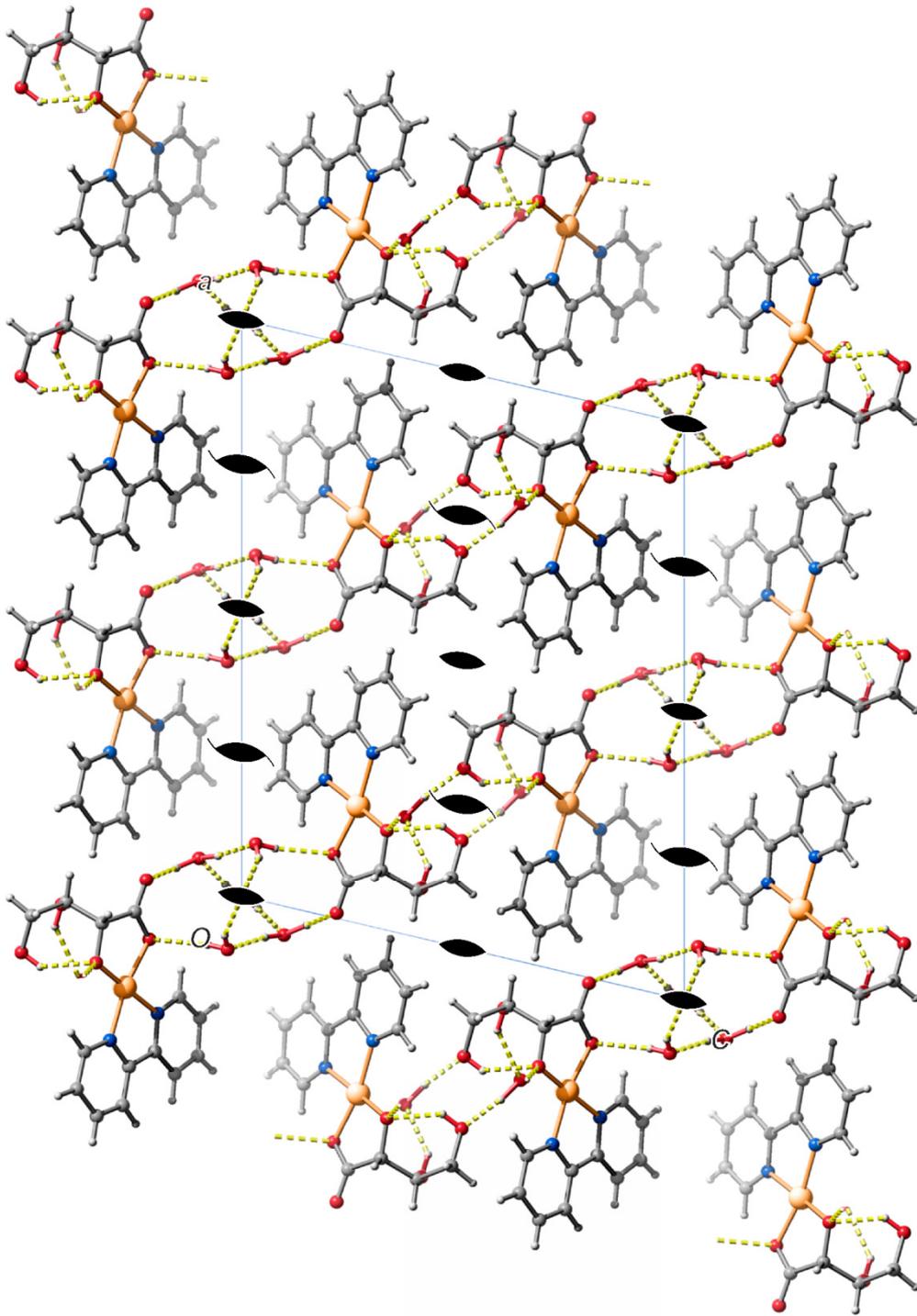


Abbildung 134: Die Kristallstruktur von **18** in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

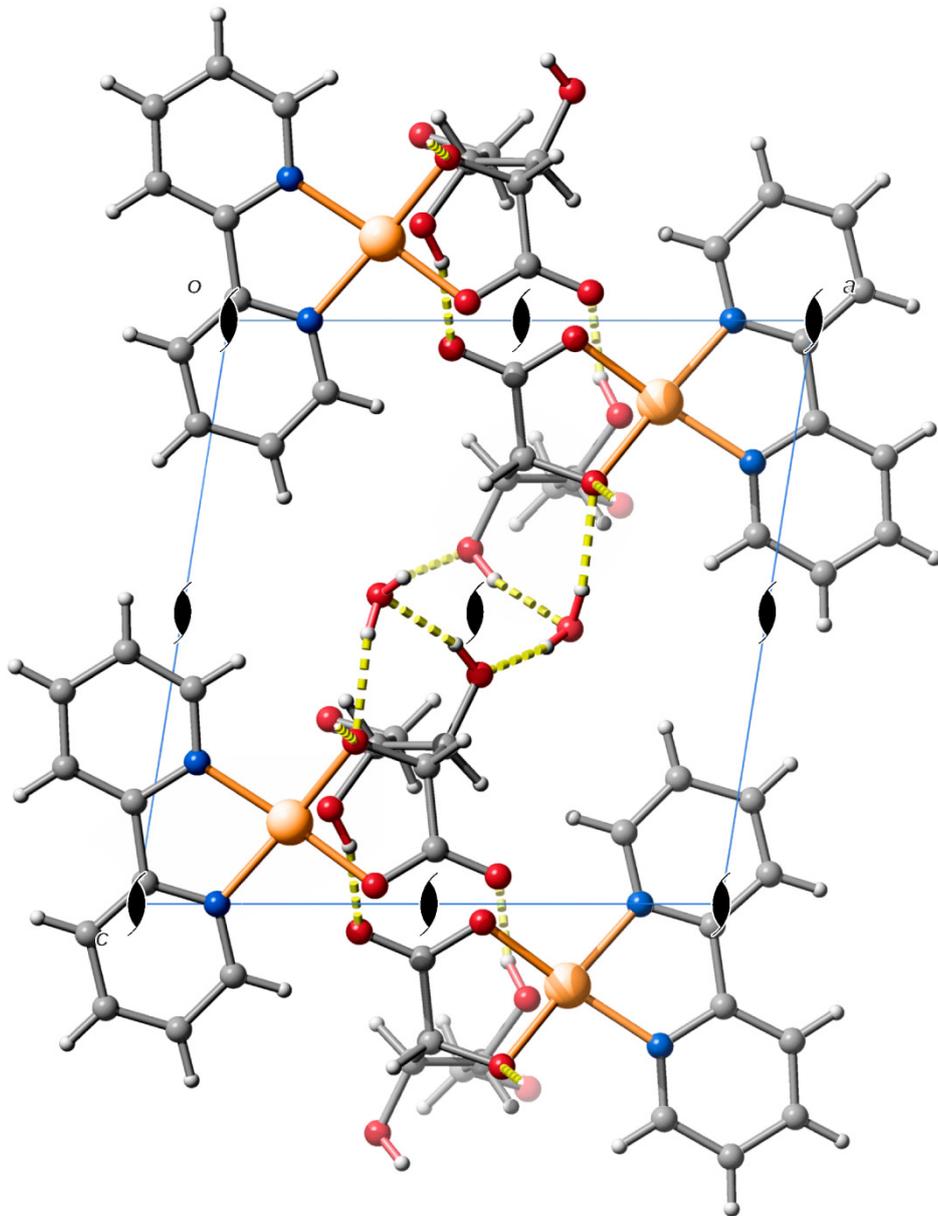


Abbildung 135: Die Kristallstruktur von **19** in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

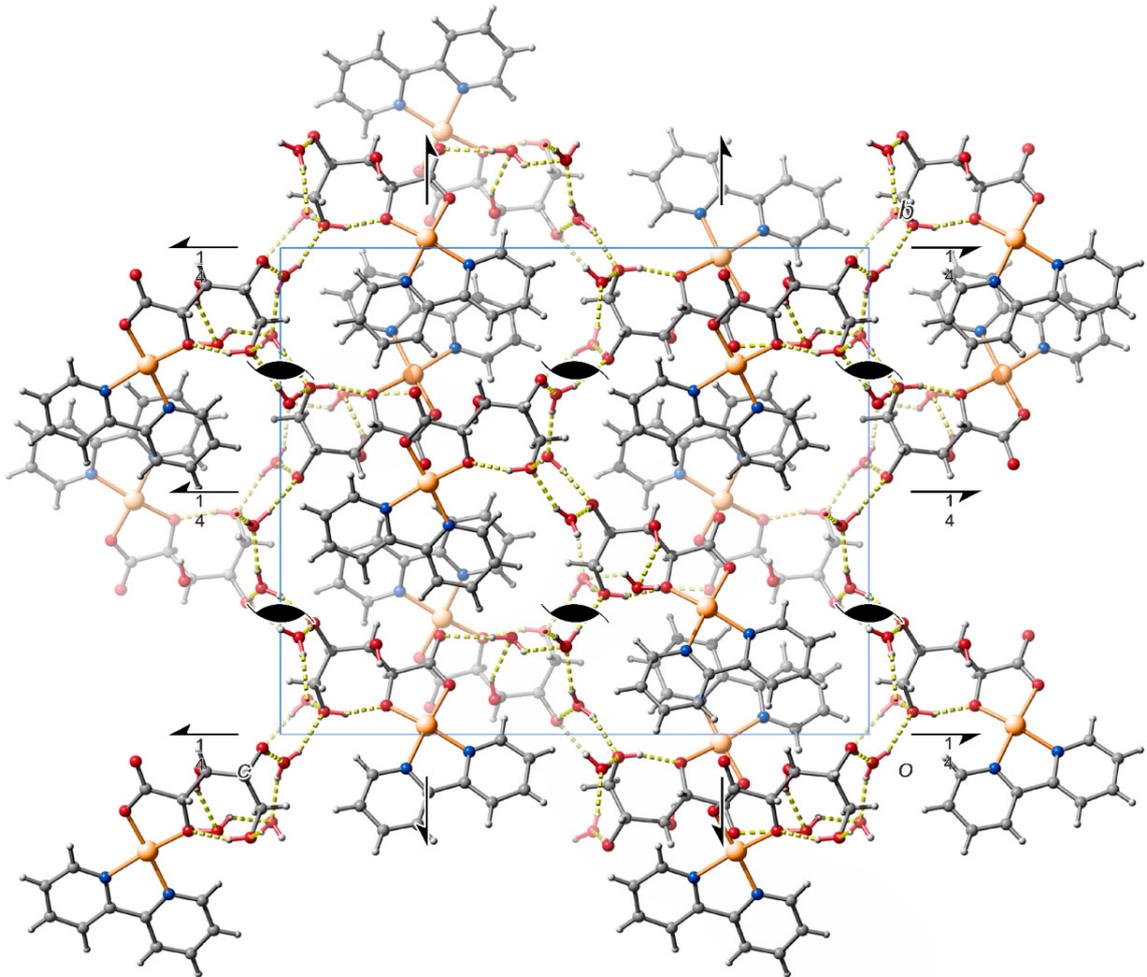


Abbildung 136: Die Kristallstruktur von **20** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

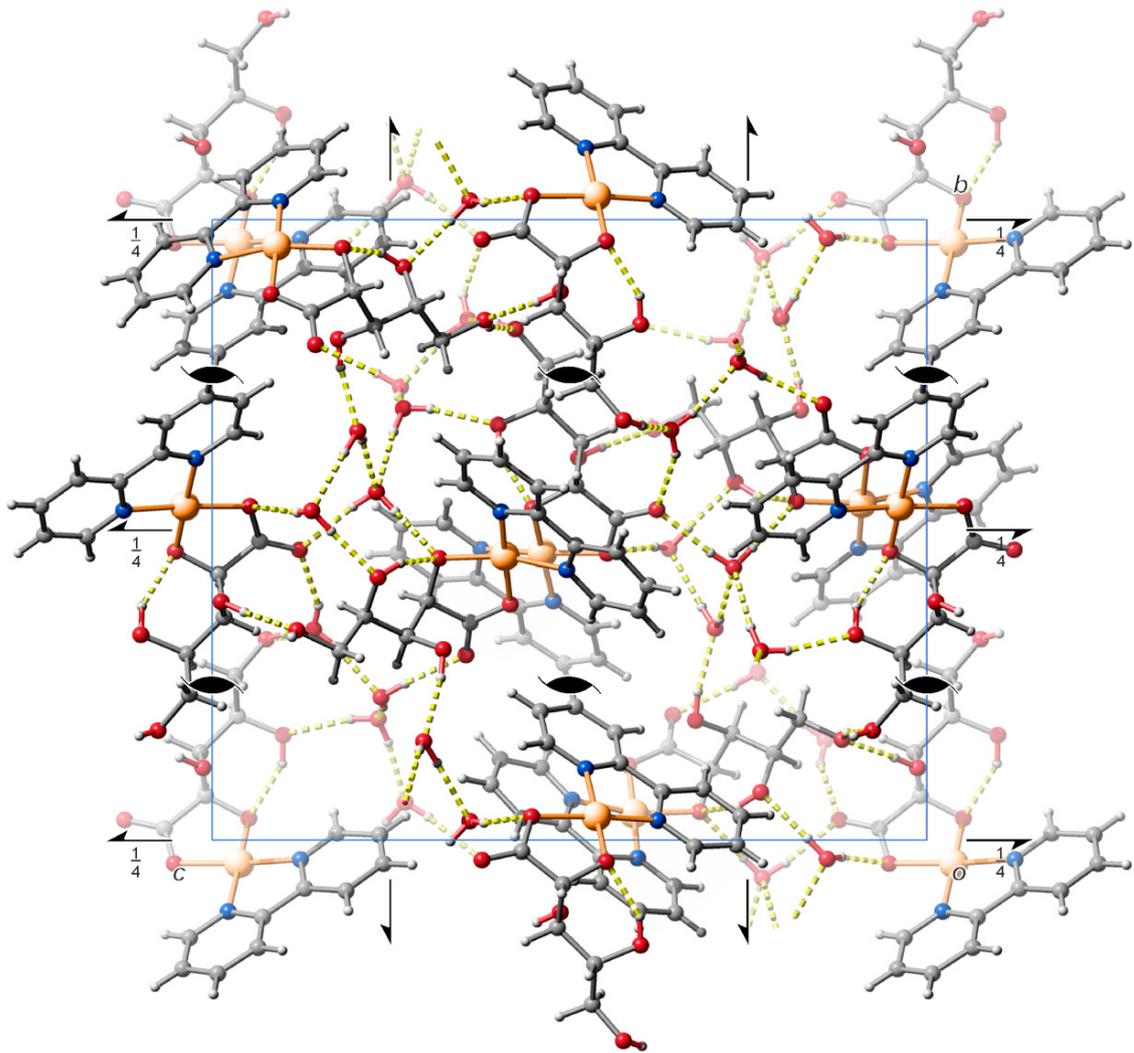


Abbildung 137: Die Kristallstruktur von **21** in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

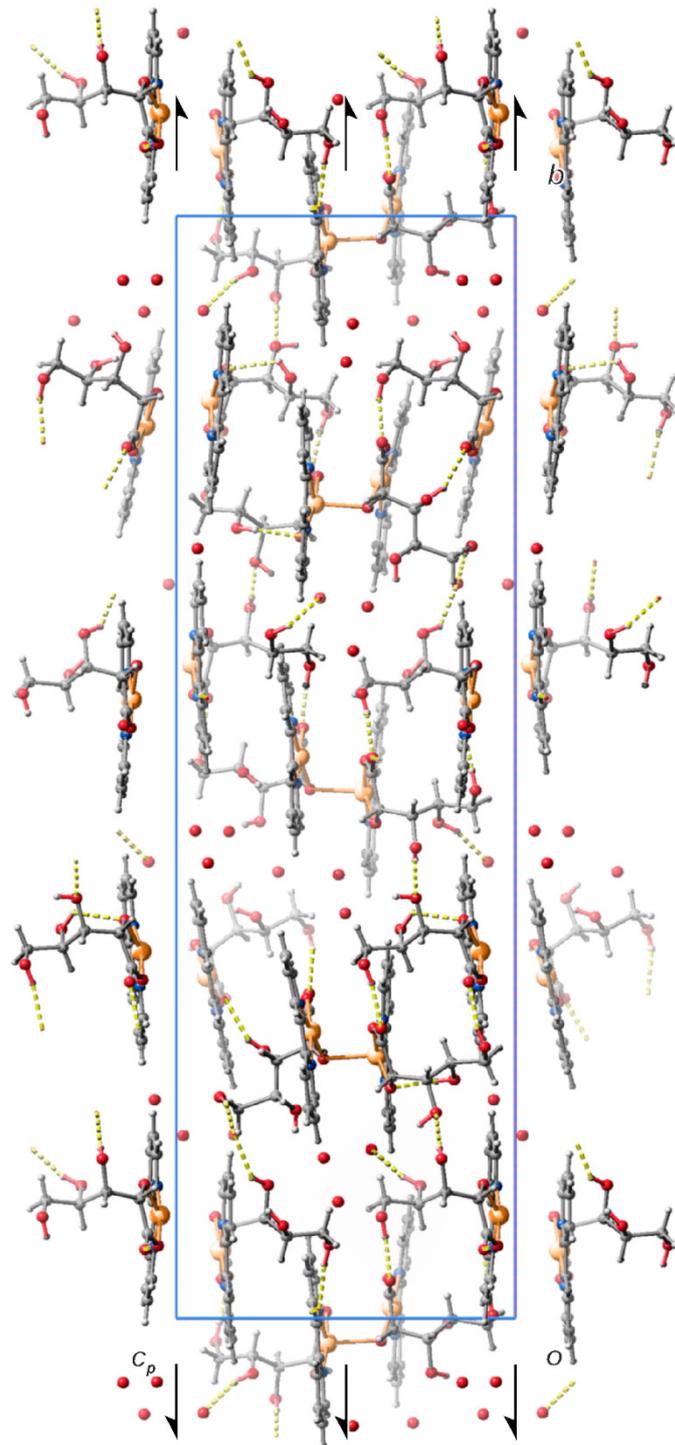


Abbildung 138: Die Kristallstruktur von **22** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[1\ 0\ 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

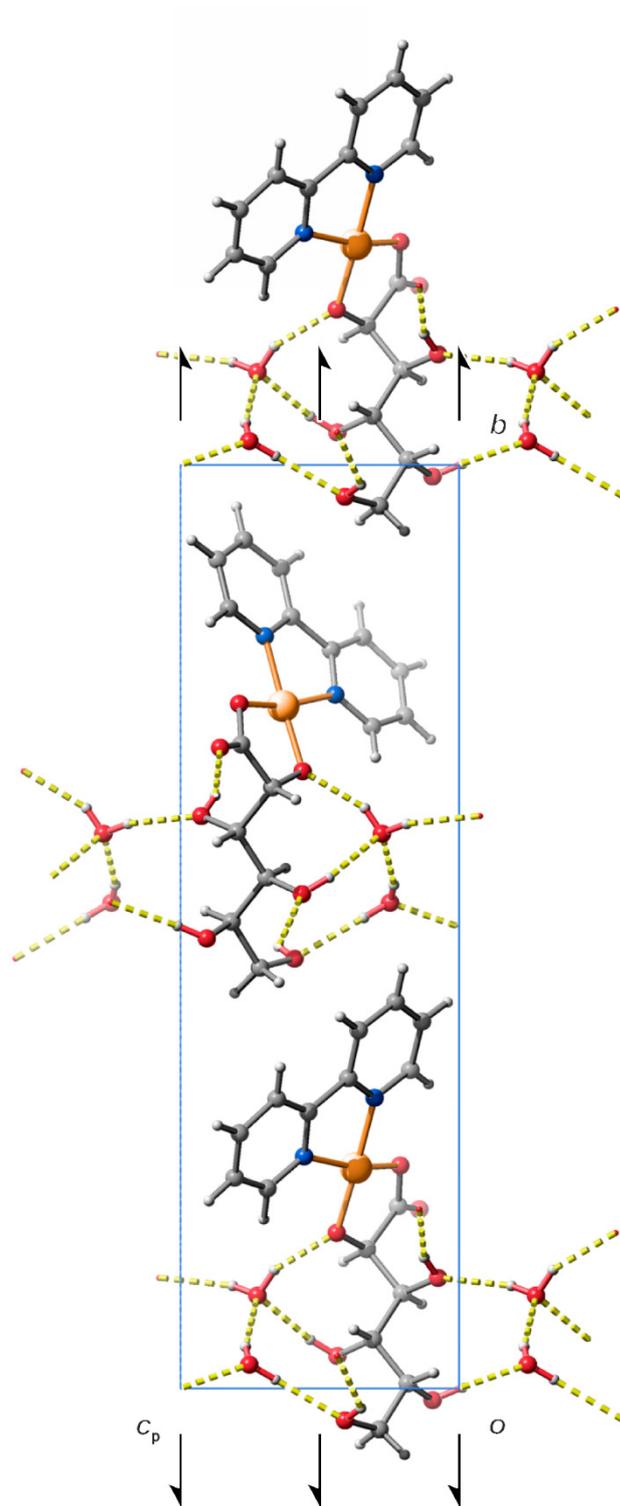


Abbildung 139: Die Kristallstruktur von **23** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

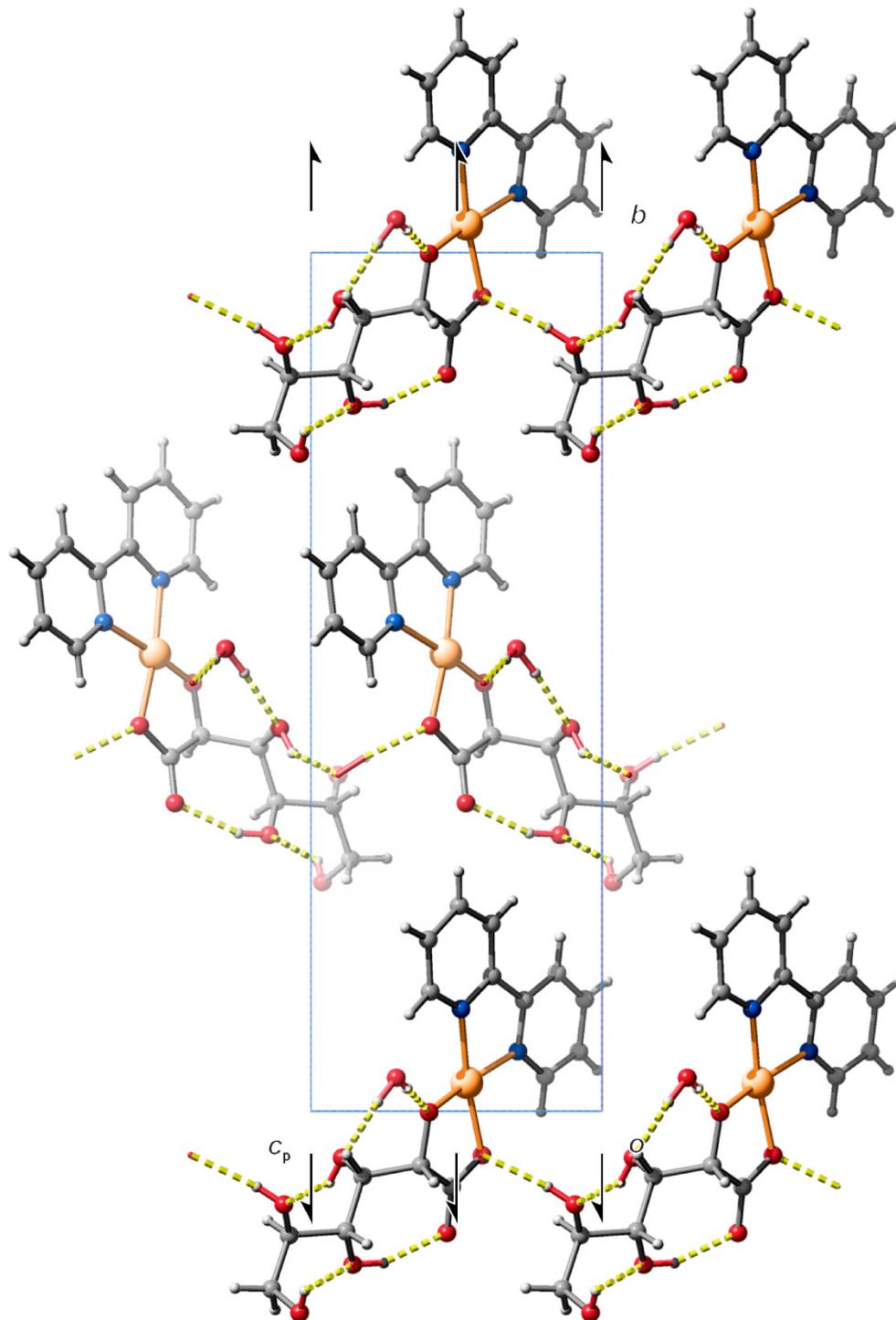


Abbildung 140: Die Kristallstruktur von **24** in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

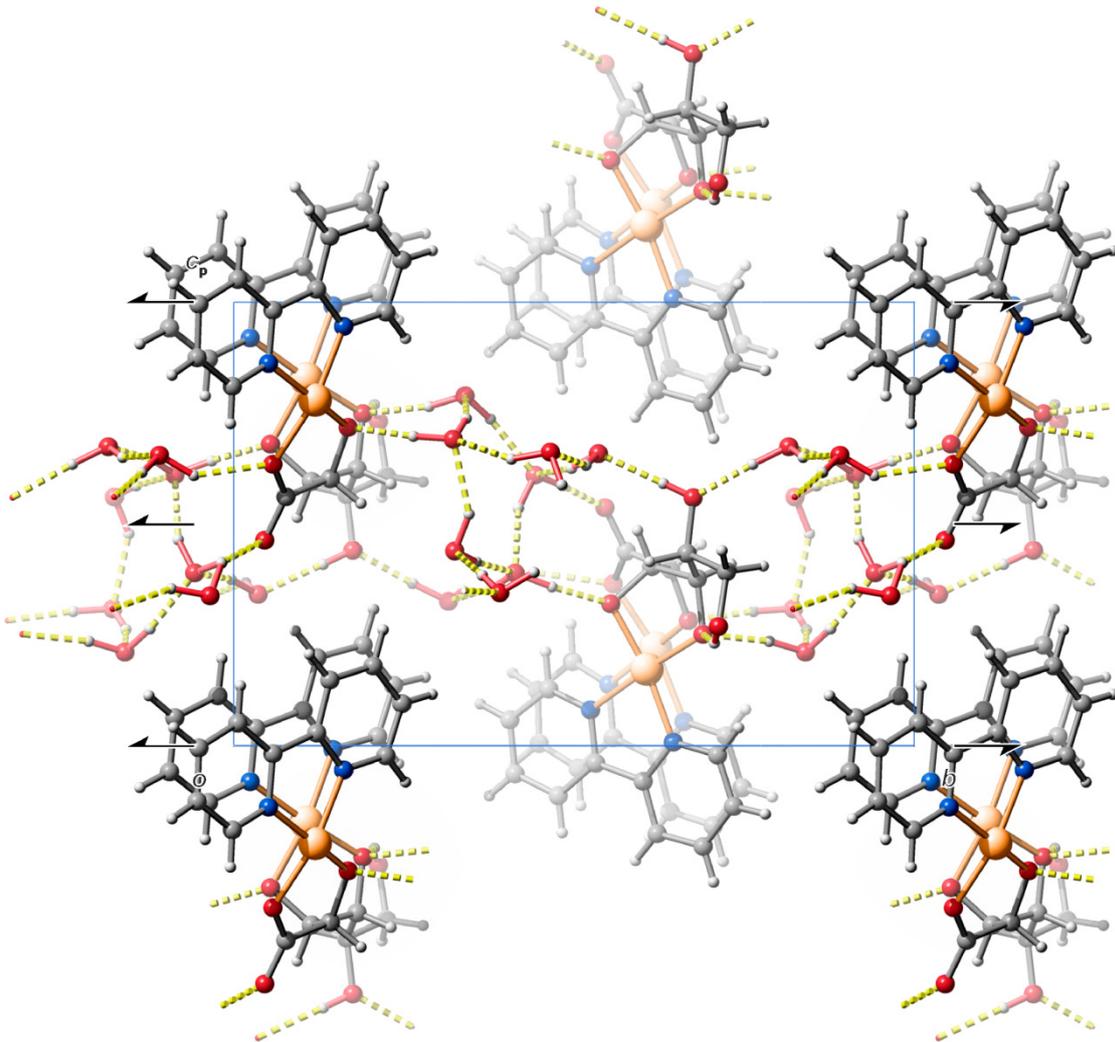


Abbildung 141: Die Kristallstruktur von **25** in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[1 \ 0 \ 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

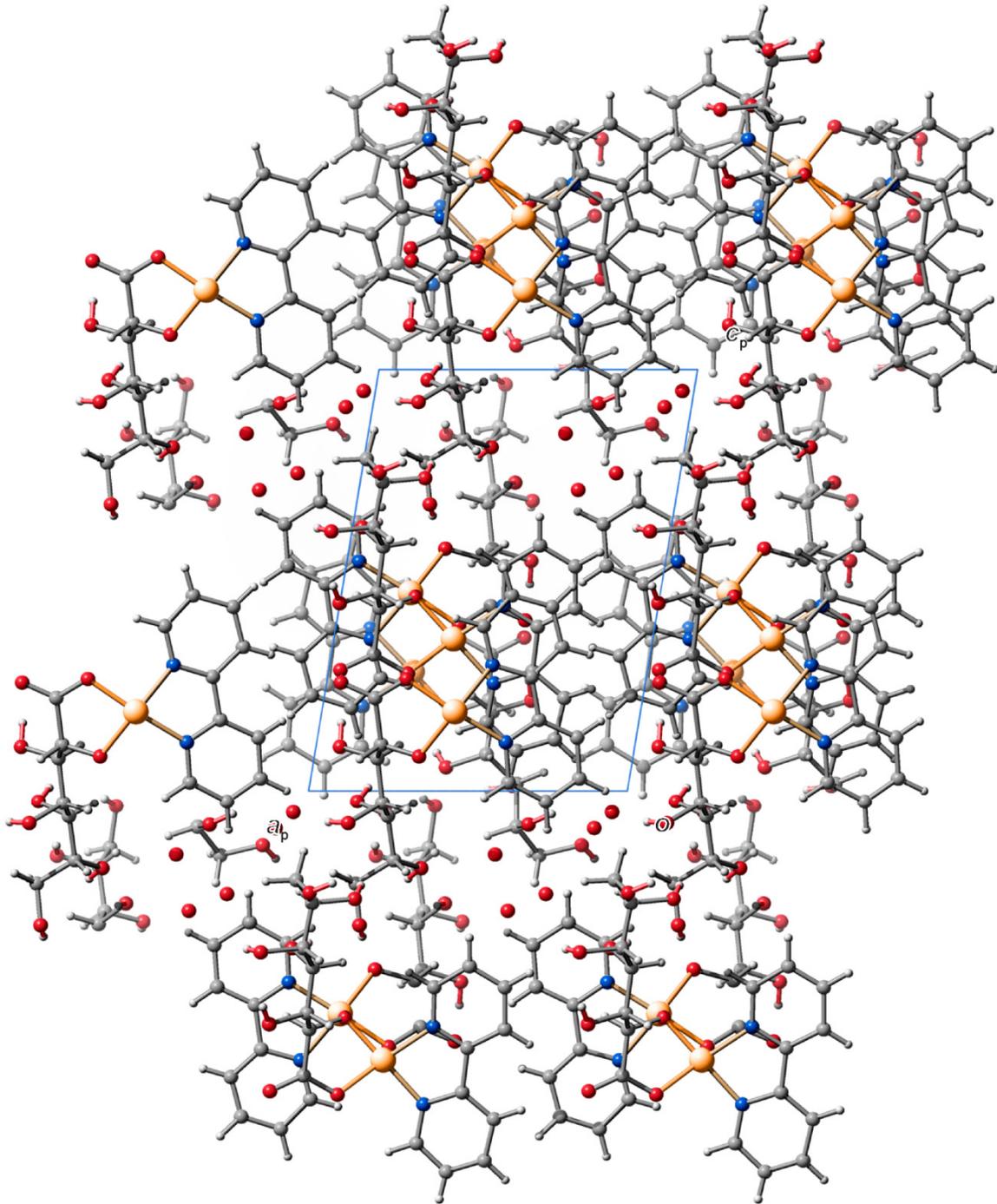


Abbildung 142: Die Kristallstruktur von **26** in der triklinen Raumgruppe $P 1$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$.
Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

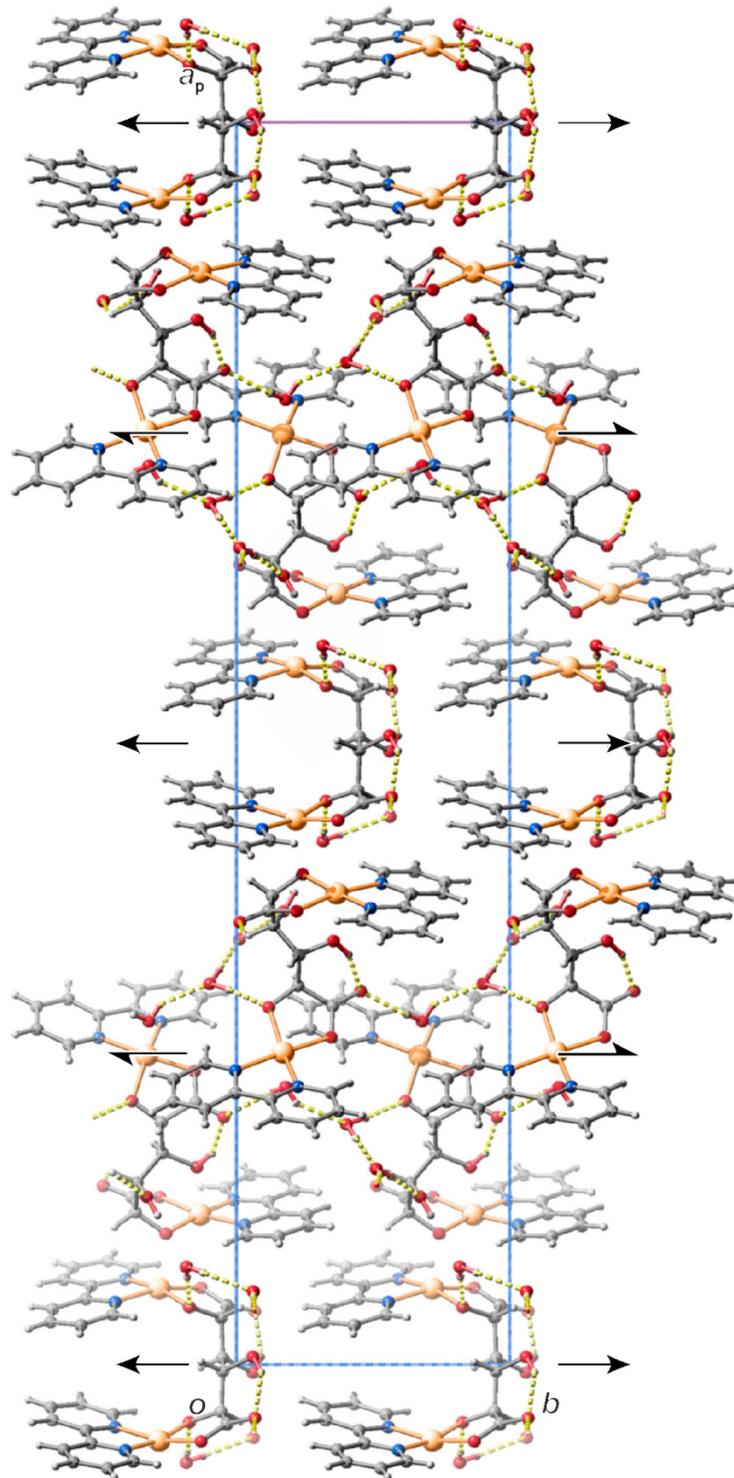


Abbildung 143: Die Kristallstruktur von **27** in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit Blickrichtung entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

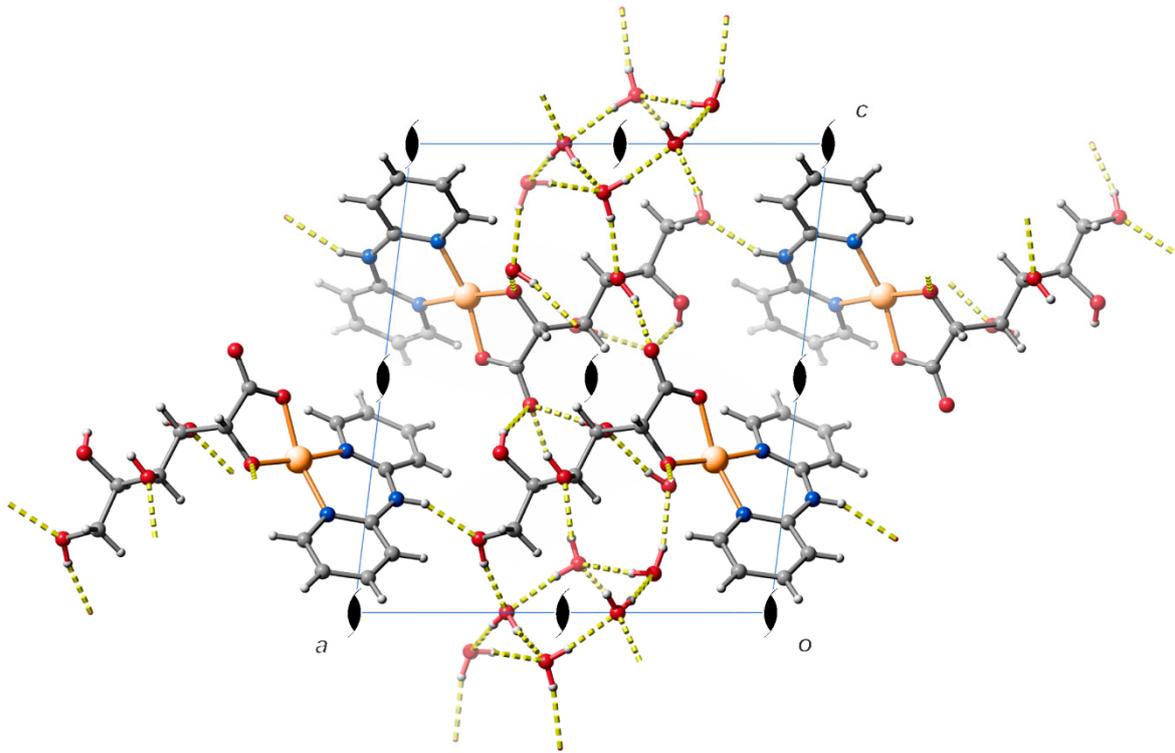


Abbildung 145: Die Kristallstruktur von **29** in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

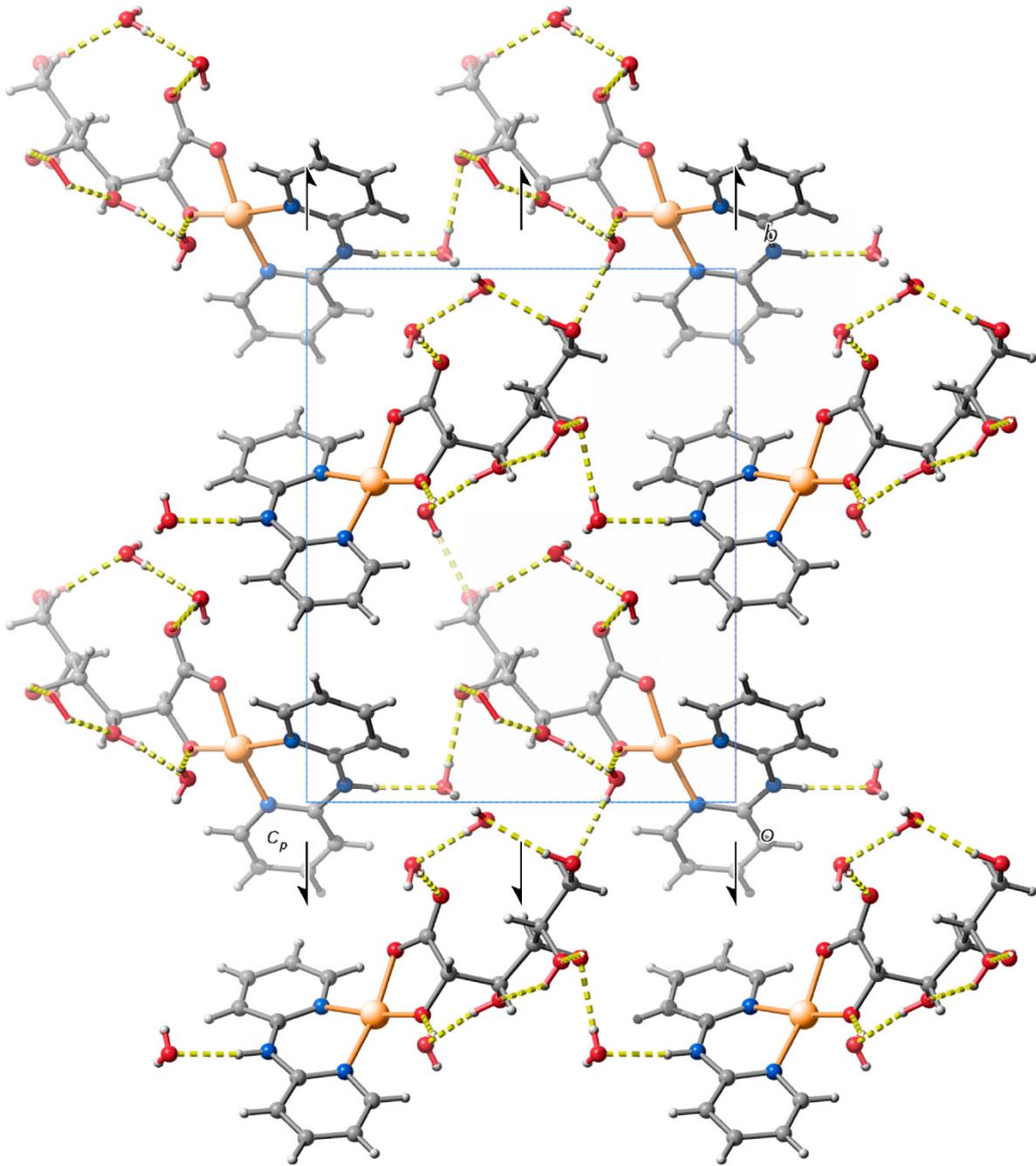


Abbildung 146: Die Kristallstruktur von **30** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

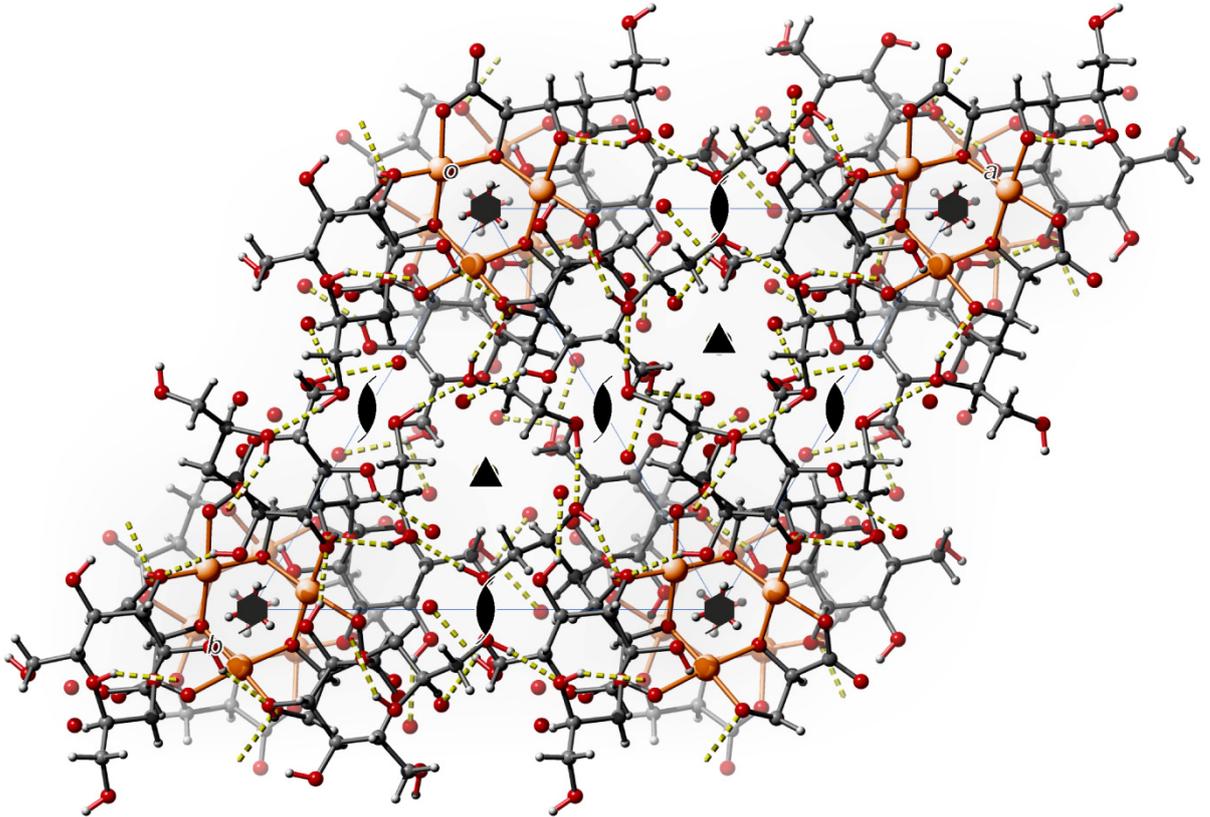


Abbildung 147: Die Kristallstruktur von **31** in der hexagonalen Raumgruppe $P 6_3$ mit Blickrichtung entlang $[0 0 \bar{1}]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

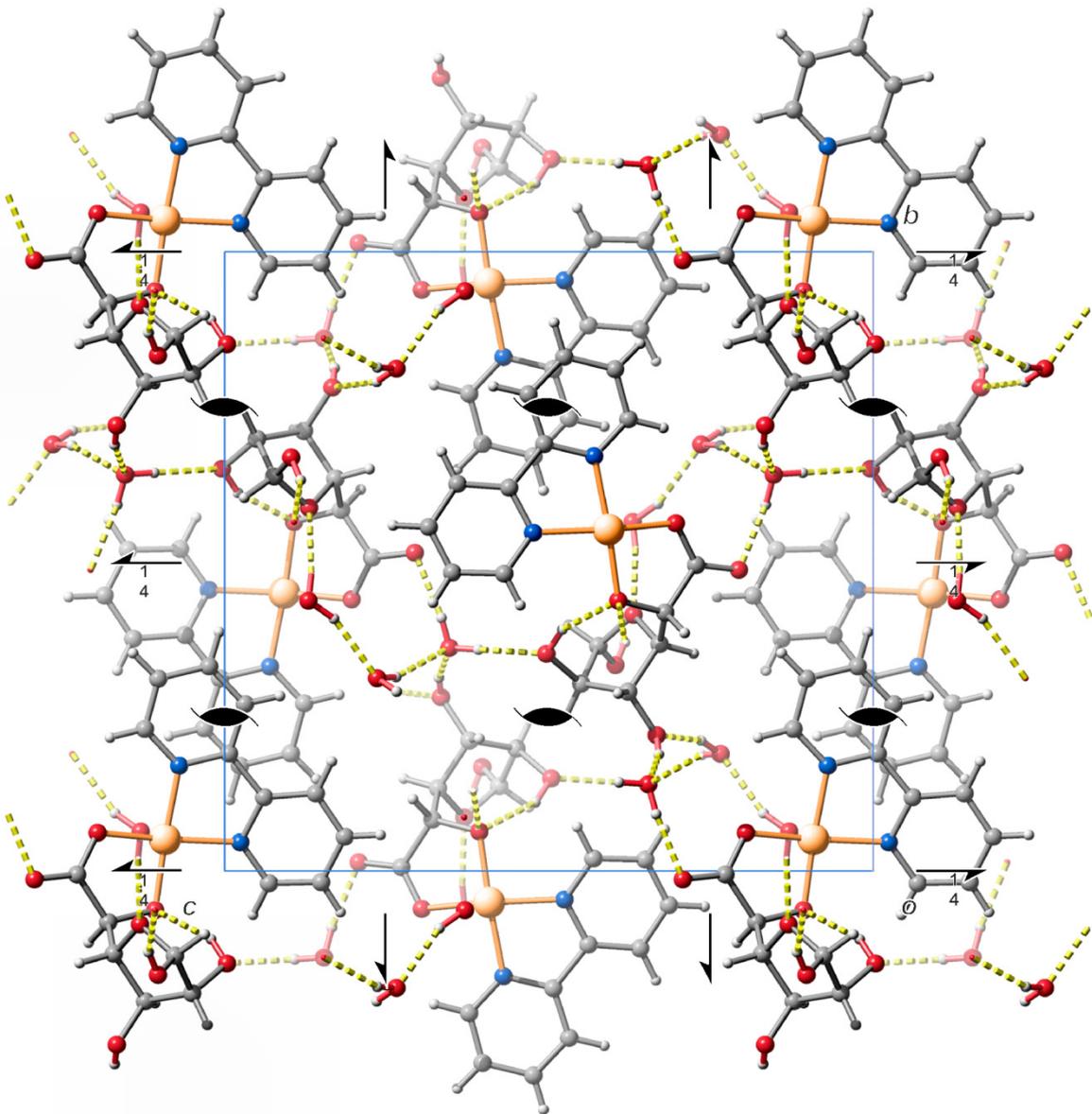


Abbildung 148: Die Kristallstruktur von **32** in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[1\ 0\ 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Kupfer (orange) und Sauerstoff (rot).

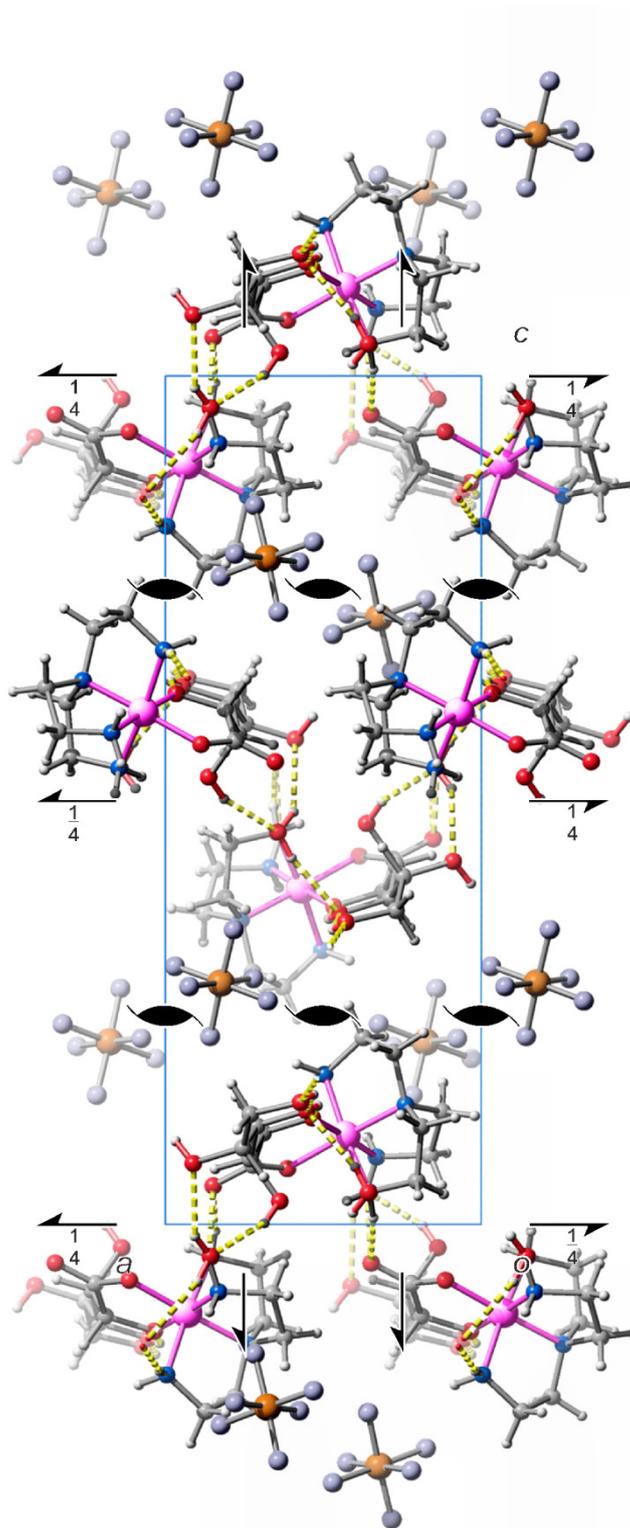


Abbildung 149: Die Kristallstruktur von **35** in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Cobalt (violett), Phosphor (orange) und Fluor (graublau).

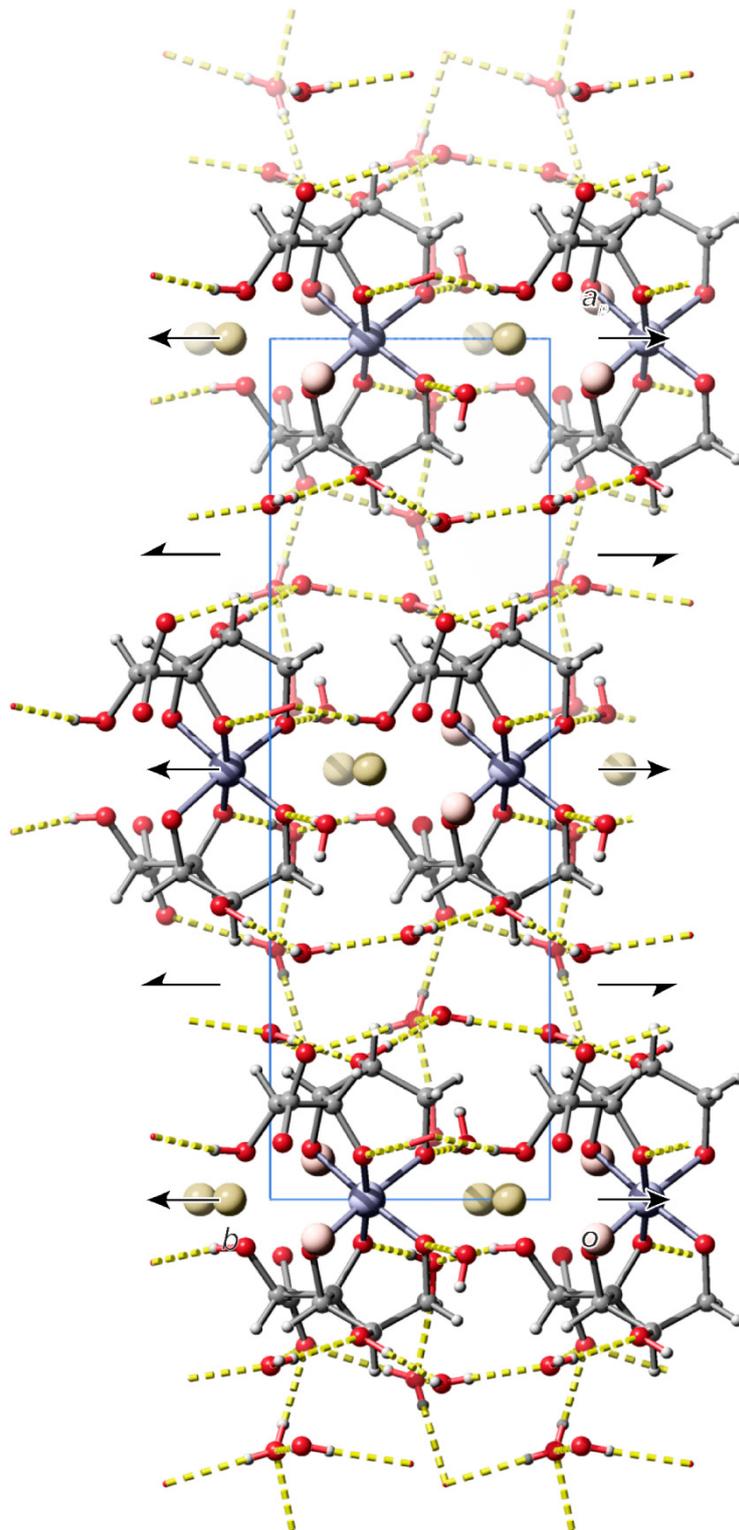


Abbildung 150: Die Kristallstruktur von **36** in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit Blickrichtung entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Mangan (graublau), Natrium (graugelb), Kalium (graurot) und Sauerstoff (rot).

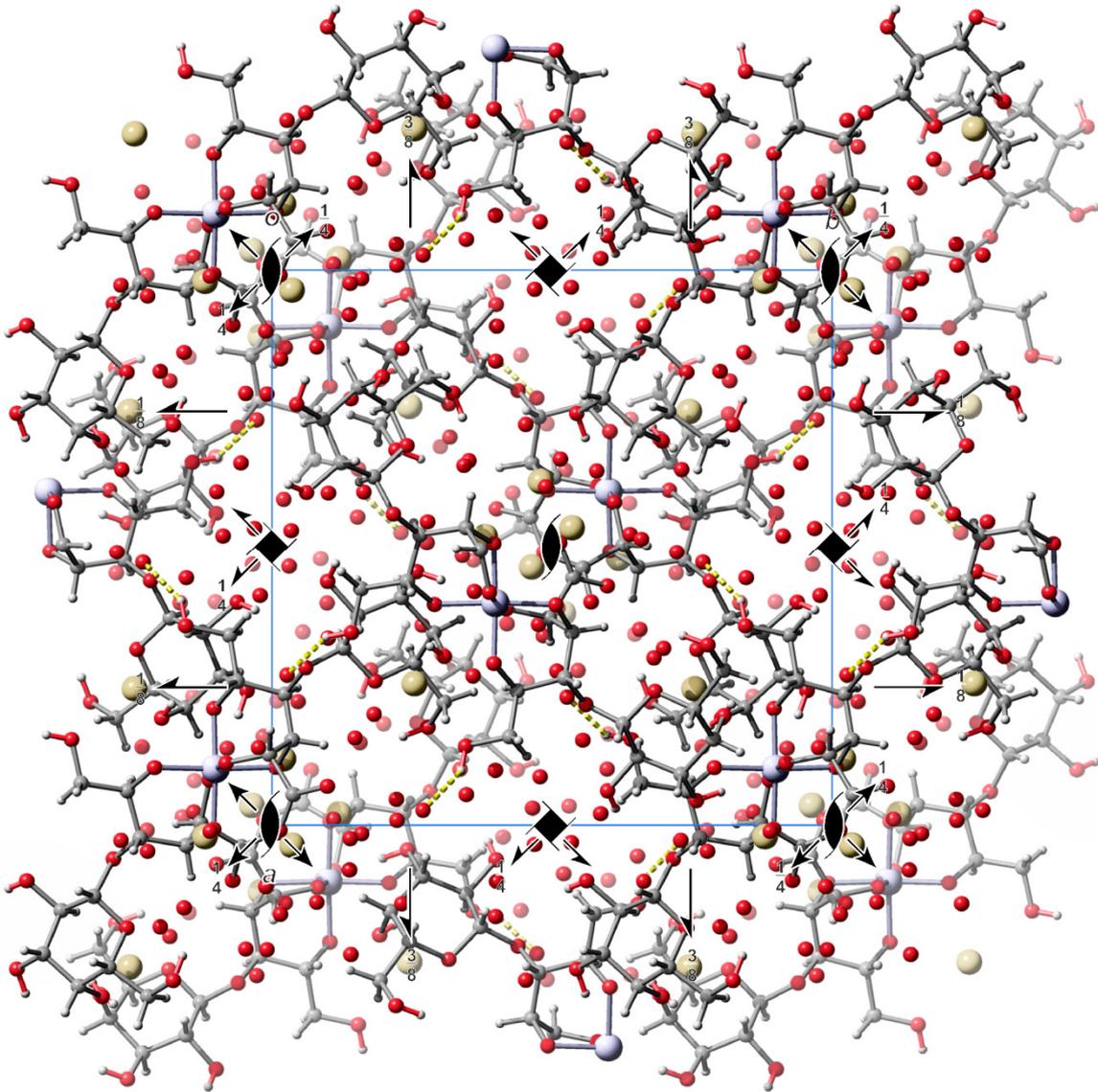


Abbildung 151: Die Kristallstruktur von **37** in der tetragonalen Raumgruppe $P 4_1 2_1 2$ mit Blickrichtung entlang $[0 0 \bar{1}]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Mangan (graublau), Natrium (graugelb), und Sauerstoff (rot).

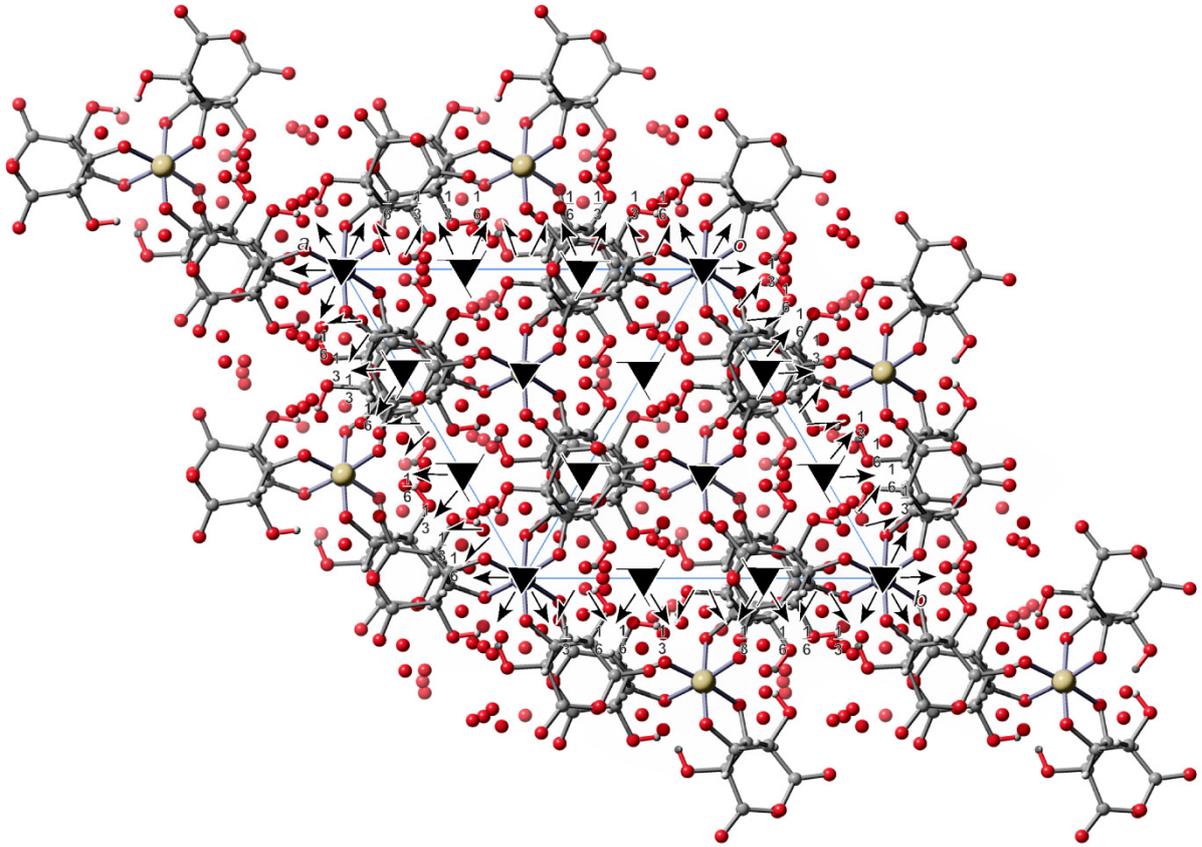


Abbildung 152: Die Kristallstruktur von **38** in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}2$ mit Blickrichtung entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Mangan (graublau), Natrium (graugelb), und Sauerstoff (rot).

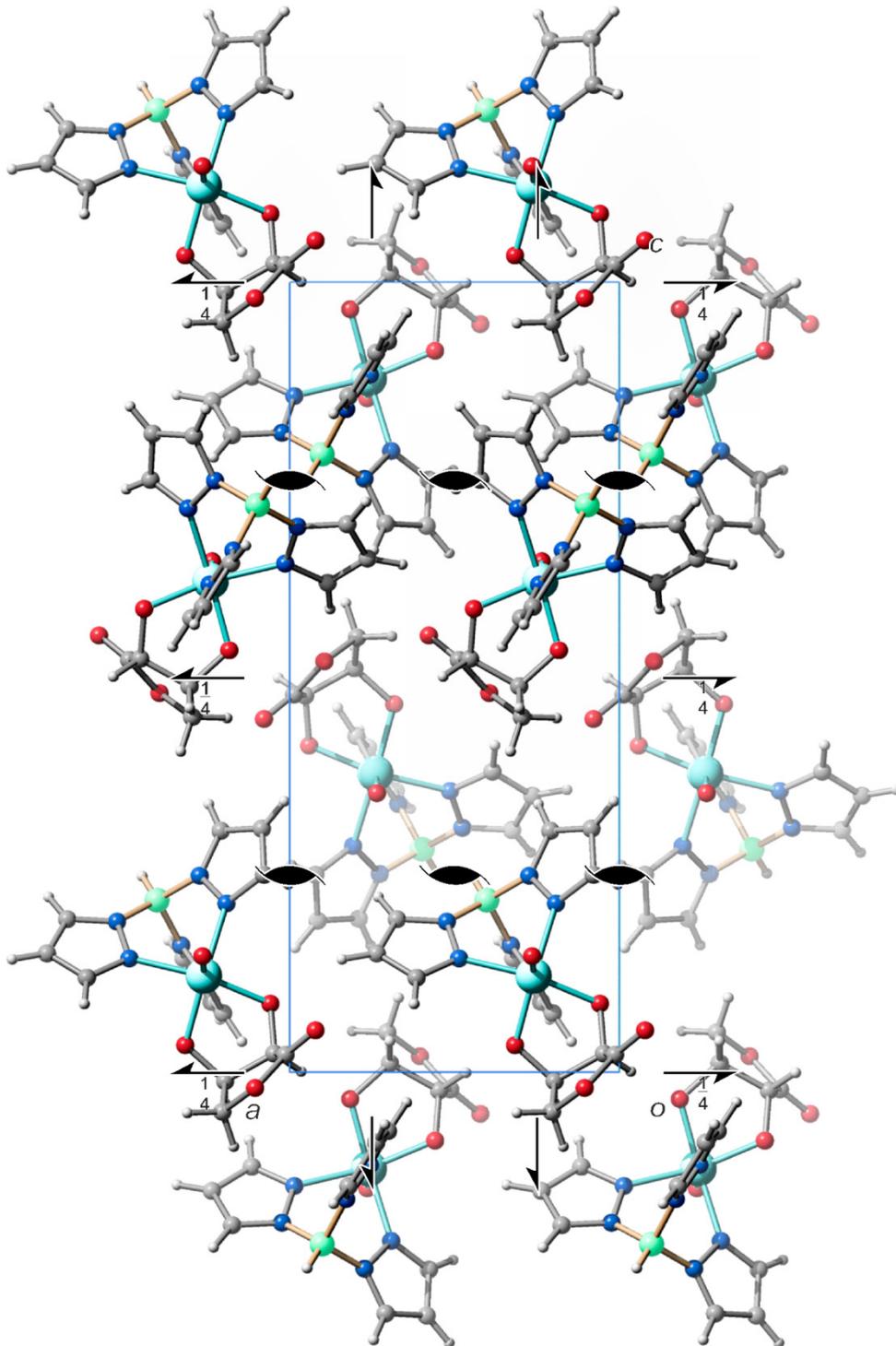


Abbildung 153: Die Kristallstruktur von **39** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Bor (grün), und Rhenium (cyan).

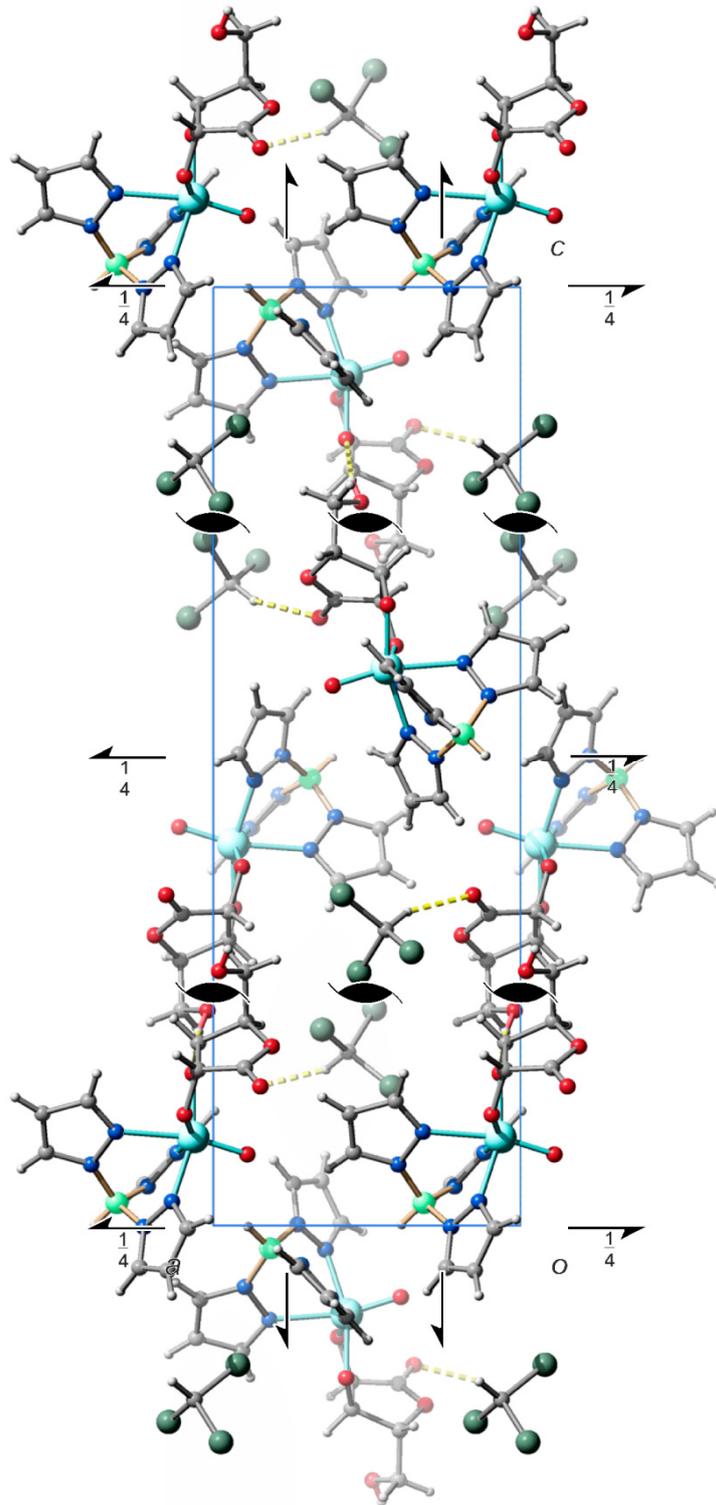


Abbildung 154: Die Kristallstruktur von **40** in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Bor (grün), Chlor (graugrün) und Rhenium (cyan).

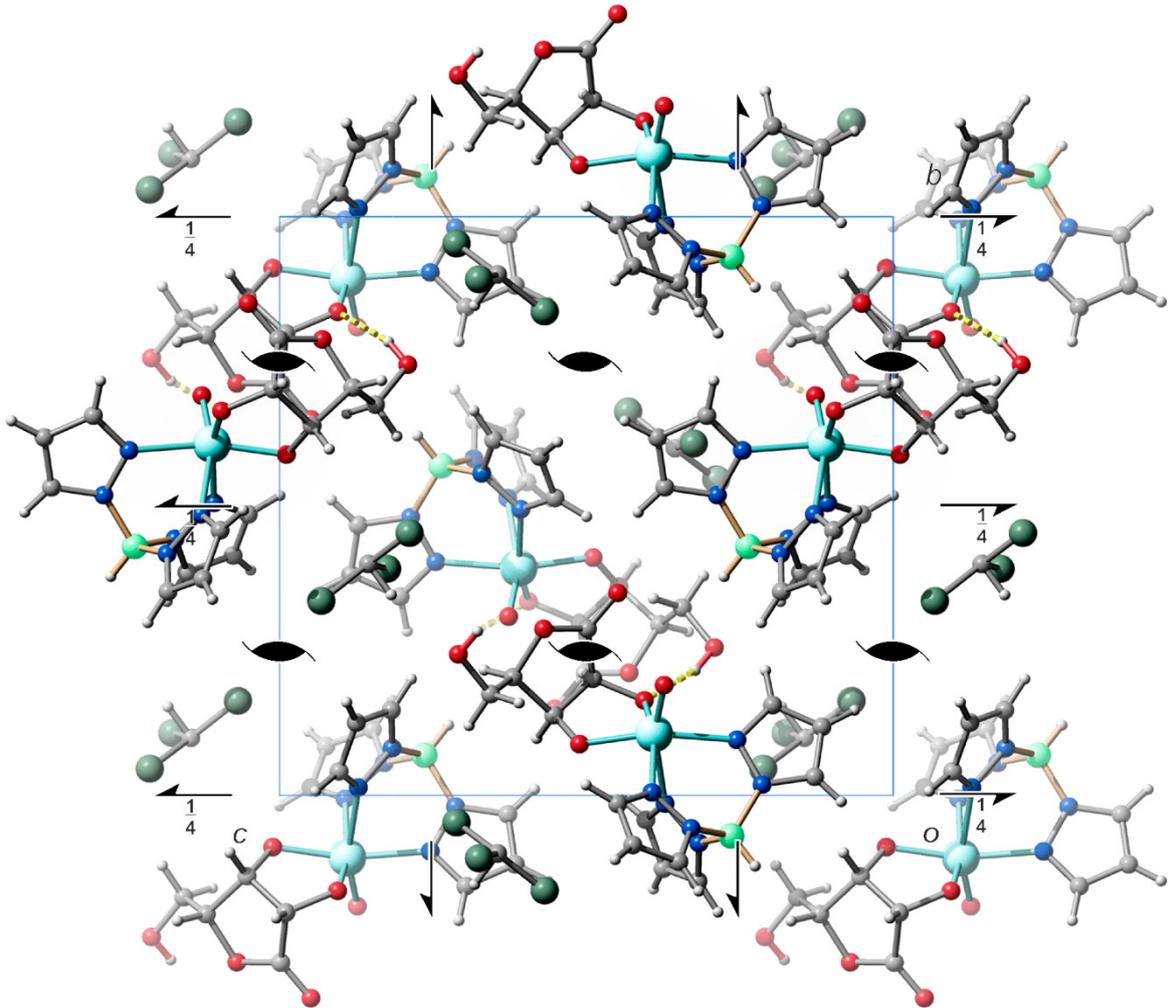


Abbildung 155: Die Kristallstruktur von **41** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Bor (grün), Chlor (graugrün) und Rhenium (cyan).

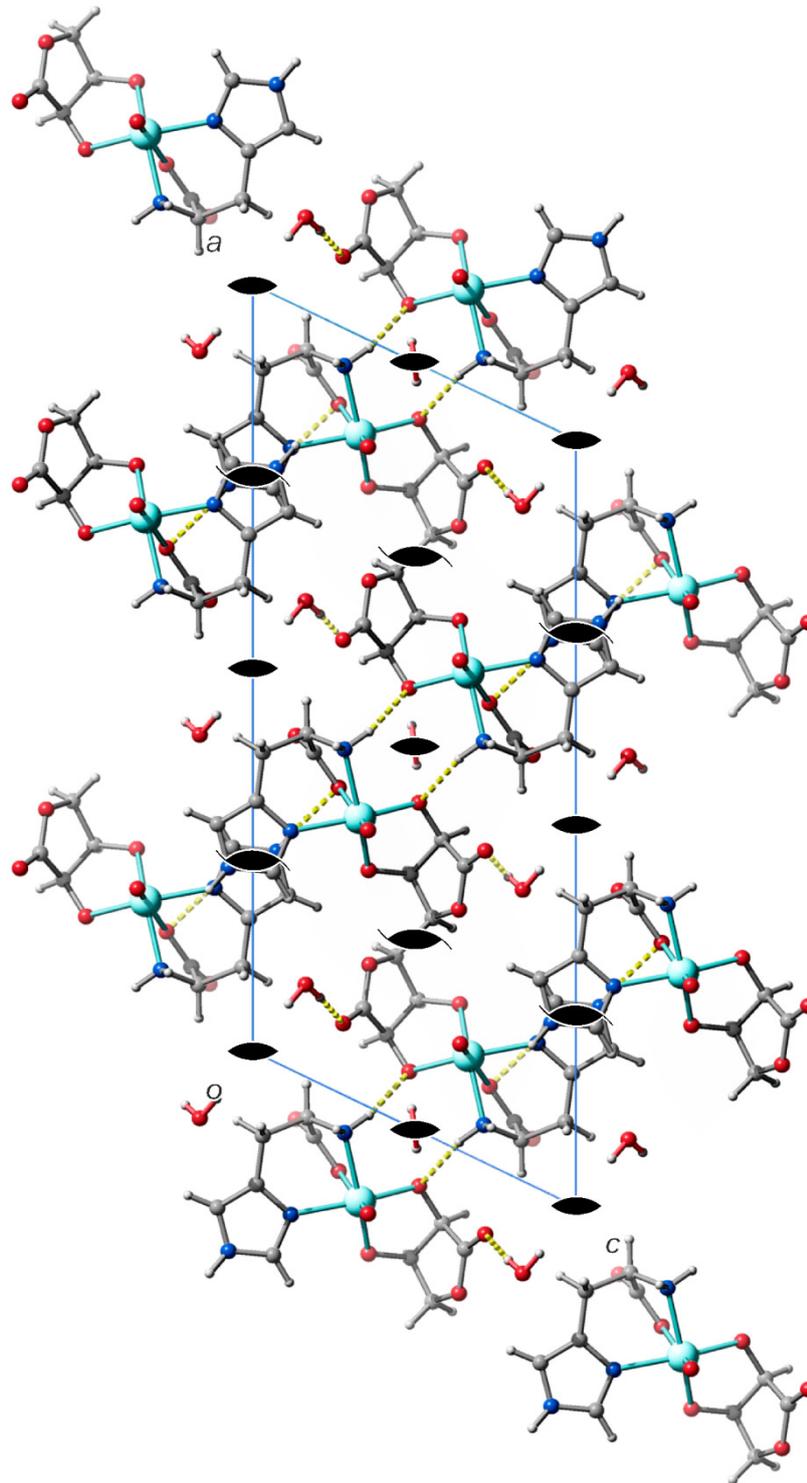


Abbildung 156: Die Kristallstruktur von **42** in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), und Rhenium (cyan).

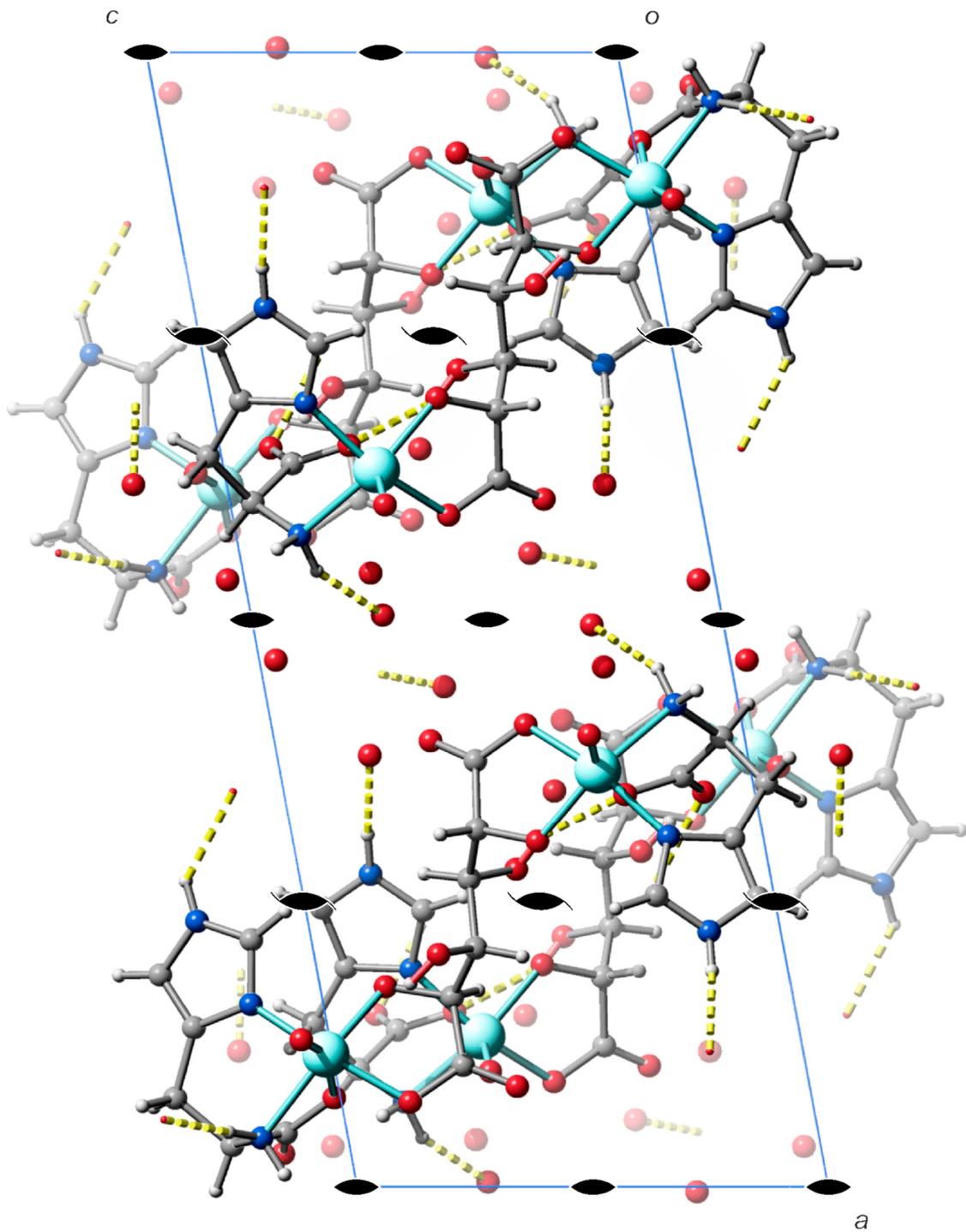


Abbildung 157: Die Kristallstruktur von **43** in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), und Rhenium (cyan).

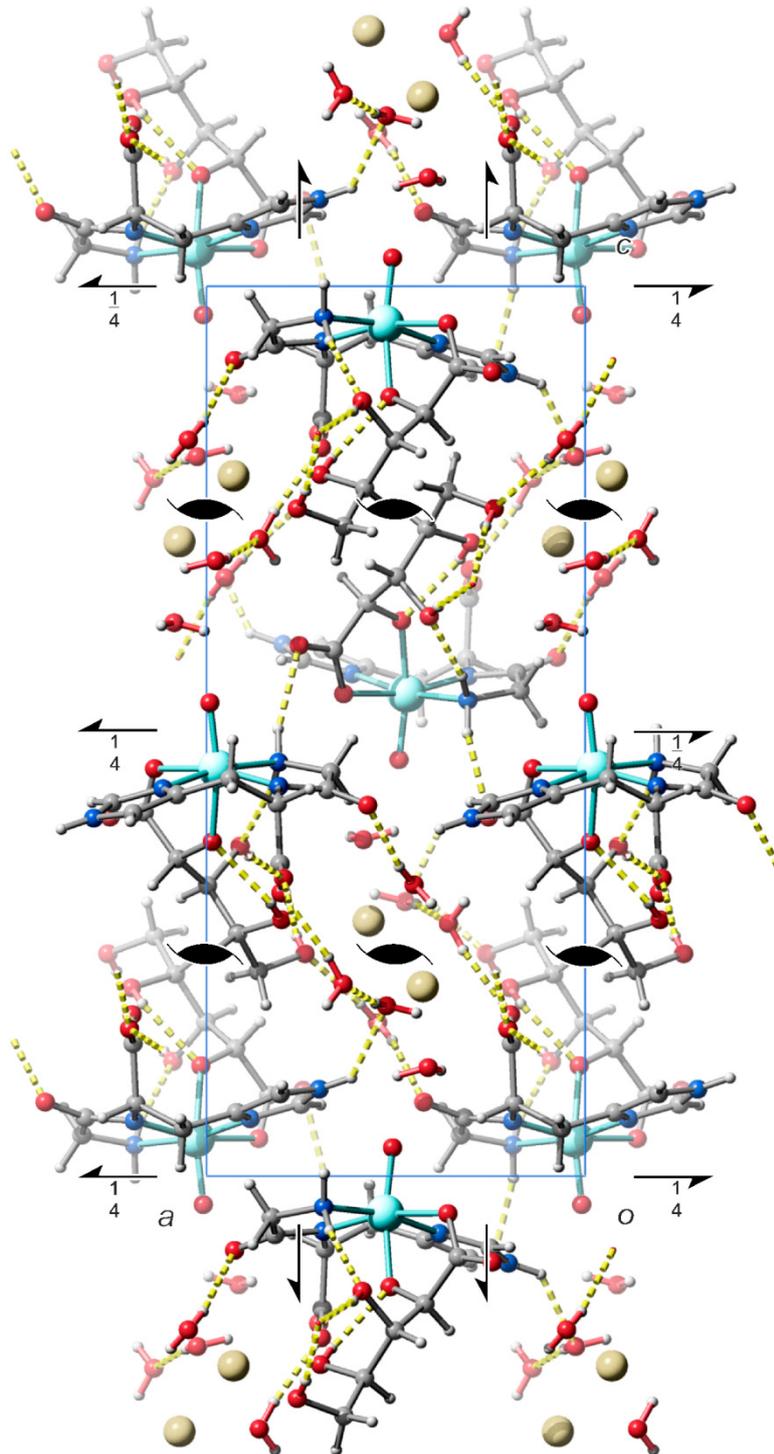


Abbildung 158: Die Kristallstruktur von **44** in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Natrium (graugelb) und Rhenium (cyan).

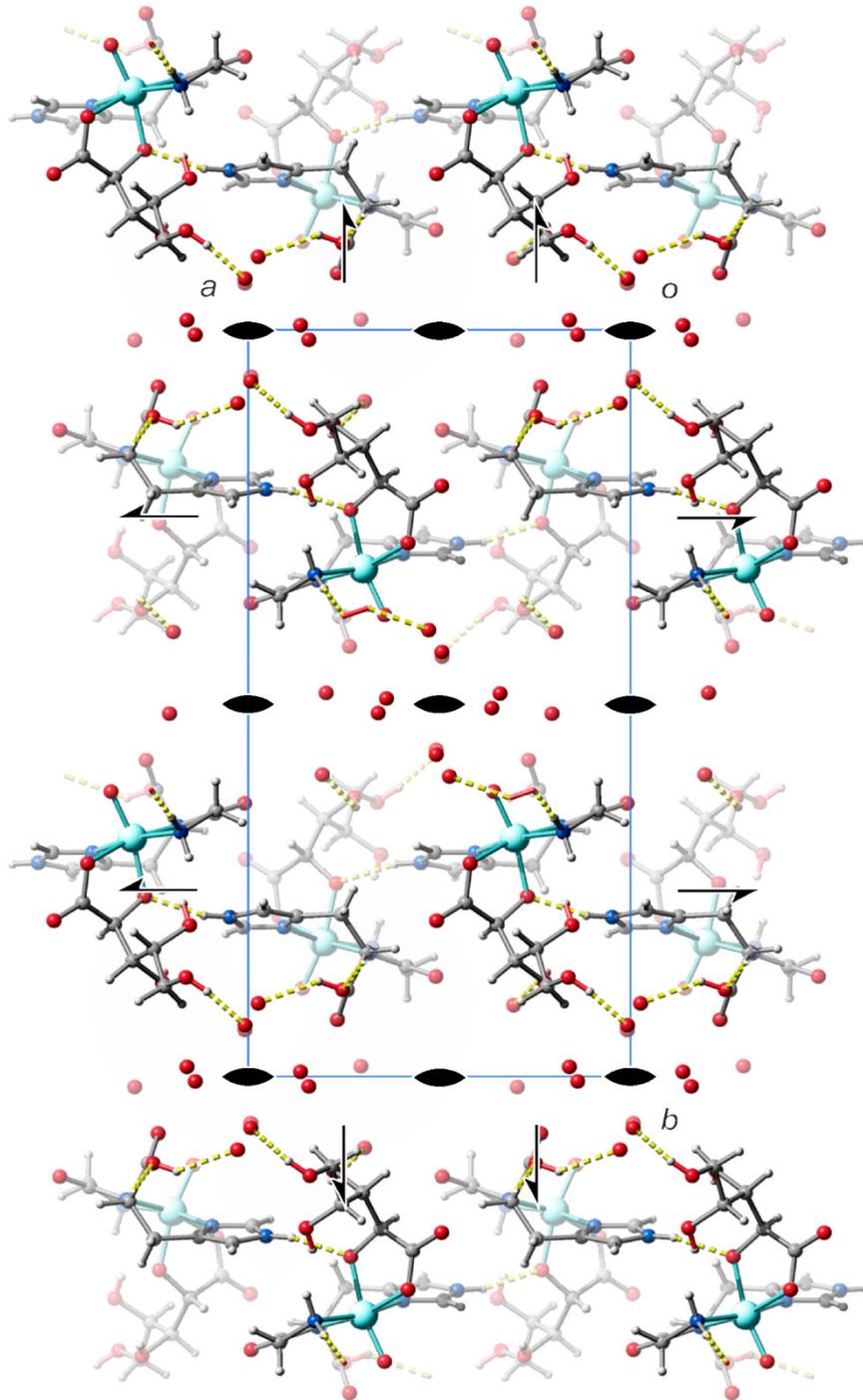


Abbildung 159: Die Kristallstruktur von **45** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12$ mit Blickrichtung entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot) und Rhenium (cyan).

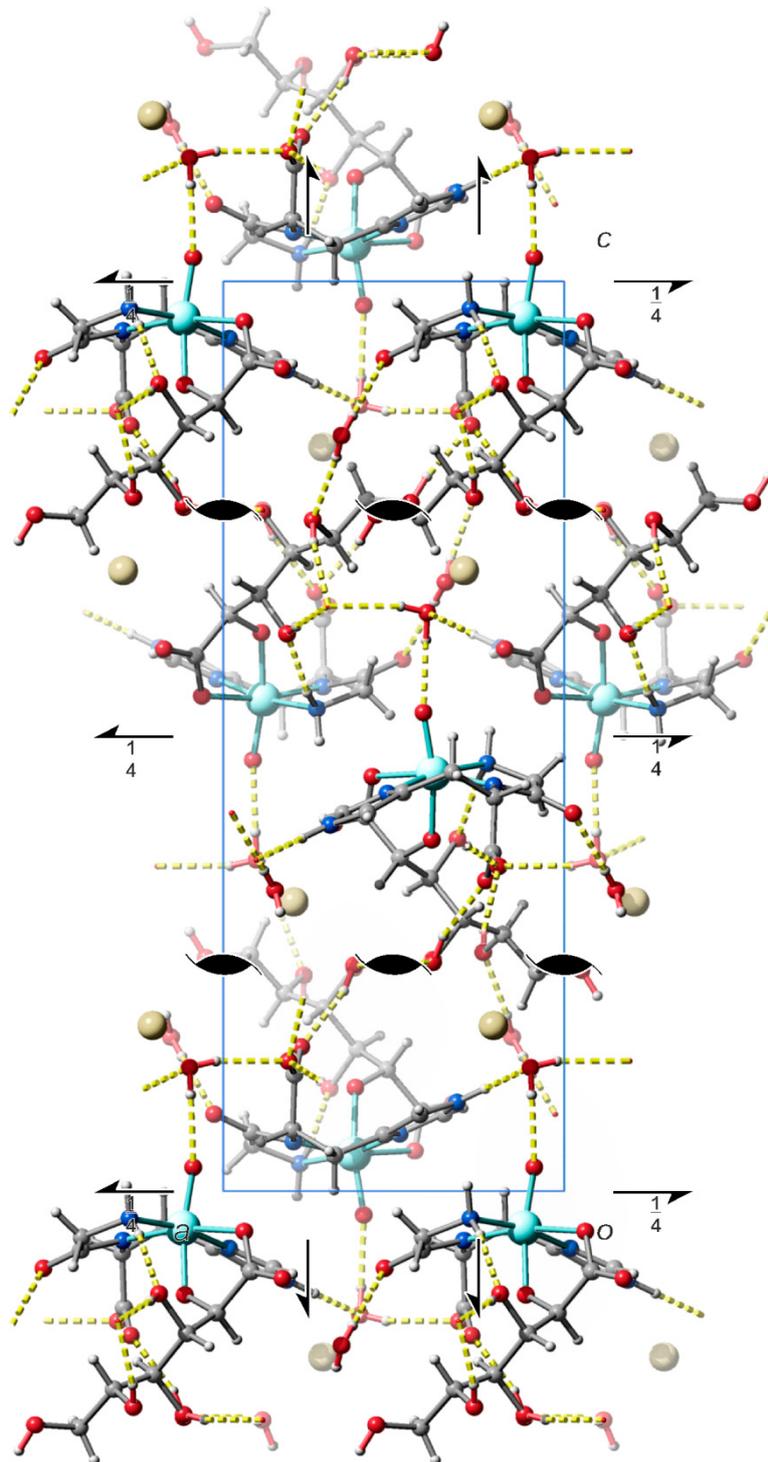


Abbildung 161: Die Kristallstruktur von **47** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Natrium (graugelb) und Rhenium (cyan).

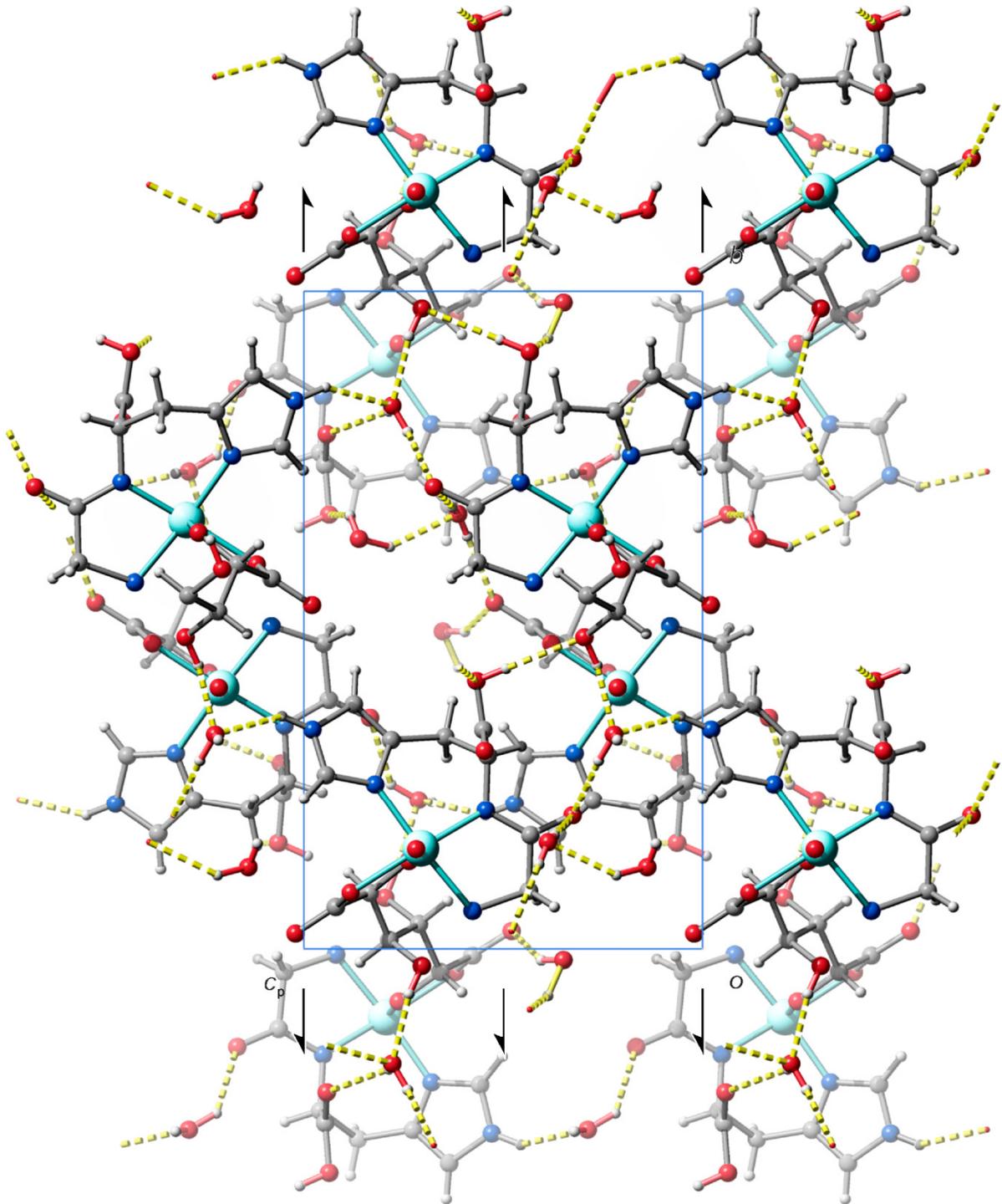


Abbildung 162: Die Kristallstruktur von **48** in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit Blickrichtung entlang $[1\ 0\ 0]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot) und Rhenium (cyan).

6.2 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 59: Kristallographische Daten von PhB(D-Rib1A_{5,3,4}H₋₂) (**1**), (PhB)₂(D-Xyl1A_{2,3,4,5}H₋₄) · C₃H₆O (**2**) und PhB(D-Lyx1A_{4,3,5}H₋₂) (**3**).

| | 1 | 2 | 3 |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₁ H ₁₁ BO ₅ | C ₂₀ H ₂₂ B ₂ O ₇ | C ₁₁ H ₁₁ BO ₅ |
| <i>M_r</i> /g mol ⁻¹ | 234.01 | 396.00 | 234.01 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| <i>a</i> / Å | 9.8252(4) | 6.6801(3) | 5.2231(3) |
| <i>b</i> / Å | 5.2934(2) | 14.3361(5) | 10.7218(7) |
| <i>c</i> / Å | 19.6040(8) | 10.3523(4) | 18.5982(12) |
| <i>α</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>β</i> / ° | 90 | 97.377(2) | 90 |
| <i>γ</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 1019.58(7) | 983.20(7) | 1041.52(11) |
| <i>Z</i> | 4 | 2 | 4 |
| <i>ρ</i> / g cm ⁻³ | 1.524 | 1.338 | 1.492 |
| <i>μ</i> / mm ⁻¹ | 0.119 | 0.099 | 0.116 |
| Kristallgröße / mm | 0.296 × 0.099 × 0.073 | 0.45 × 0.07 × 0.06 | 0.197 × 0.063 × 0.031 |
| Temperatur / K | 173(2) | 173(2) | 173(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD | KappaCCD |
| Strahlung | MoK α | MoK α | MoK α |
| Anode | Drehanode | Drehanode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung / kW | 3.025 | 3.025 | 3.025 |
| θ -Bereich / ° | 3.74–27.52 | 3.39–27.52 | 3.80–27.54 |
| Reflexe für Metrik | 4141 | 4245 | 3592 |
| Absorptionskorrektur | keine | keine | keine |
| Reflexe gemessen | 7648 | 8063 | 6844 |
| unabh. Reflexe | 1387 | 4425 | 1410 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0470 | 0.0409 | 0.1346 |
| Mittelwert $\sigma(I) / I$ | 0.0301 | 0.0597 | 0.0920 |
| Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ | 1171 | 3131 | 867 |
| <i>x, y</i> (Wichtung) | 0.0648, 0.2065 | 0.0390, 0.1632 | 0.0657, 0.2673 |
| Verfeinerung | ^a | ^a | ^a |
| Flack-Parameter | b | b | b |
| Parameter | 154 | 262 | 155 |
| <i>restraints</i> | 0 | 1 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0411 | 0.0473 | 0.0704 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.1118 | 0.1061 | 0.1525 |
| <i>S</i> | 1.094 | 1.032 | 1.065 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0.410 | 0.169 | 0.267 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -0.355 | -0.178 | -0.235 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Leichtatomstruktur mit schwacher anomaler Dispersion, der Flack-Parameter ist daher bedeutungslos.^[203] Stereozentren wurden anhand der bekannten Chiralität der Ausgangsverbindungen bestimmt.

ANHANG

Tabelle 60: Kristallographische Daten von (PhB)₂(1-*O*-Me-D-Man1A3,4;5,6H₋₄) (**4**), (PhB)₂(L-Gull1A₄2,3;5,6H₋₄) (**5**) und 1,4-BzB₂(1,5-*O*-Me₂-Xyl1,5A₂2,4H₋₂)₂ · 2 CH₃OH (**7**).

| | 4 | 5 | 7 |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₉ H ₂₀ B ₂ O ₇ | C ₁₈ H ₁₆ B ₂ O ₆ | C ₂₂ H ₃₂ B ₂ O ₁₆ |
| <i>M_r</i> /g mol ⁻¹ | 381.97 | 349.93 | 574.10 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> / Å | 5.45340(10) | 6.18790(10) | 4.46570(10) |
| <i>b</i> / Å | 14.4535(3) | 9.9949(2) | 15.8311(4) |
| <i>c</i> / Å | 24.3976(6) | 27.1110(5) | 19.1353(4) |
| <i>α</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>β</i> / ° | 90 | 90 | 92.449(2) |
| <i>γ</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 1923.04(7) | 1676.75(5) | 1351.57(5) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 2 |
| <i>ρ</i> / g cm ⁻³ | 1.319 | 1.386 | 1.411 |
| <i>μ</i> / mm ⁻¹ | 0.098 | 0.101 | 0.119 |
| Kristallgröße / mm | 0.36 × 0.13 × 0.09 | 0.33 × 0.07 × 0.06 | 0.17 × 0.06 × 0.04 |
| Temperatur / K | 173(2) | 173(2) | 173(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD | KappaCCD |
| Strahlung | MoKα | MoKα | MoKα |
| Anode | Drehanode | Drehanode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung / kW | 3.025 | 3.025 | 3.025 |
| <i>θ</i> -Bereich / ° | 3.28–27.44 | 3.38–27.47 | 3.34–25.25 |
| Reflexe für Metrik | 7674 | 6380 | 5978 |
| Absorptionskorrektur | keine | keine | keine |
| Transmissionsfaktoren | – | – | – |
| Reflexe gemessen | 15518 | 12867 | 9164 |
| unabh. Reflexe | 2530 | 2215 | 2444 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0410 | 0.0609 | 0.0424 |
| Mittelwert <i>σ</i> (<i>I</i>) / <i>I</i> | 0.0247 | 0.0332 | 0.0318 |
| Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ</i> (<i>I</i>) | 2213 | 1841 | 1957 |
| <i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung) | 0.0472, 0.3499 | 0.0353, 0.3080 | 0.1142, 3.4312 |
| Verfeinerung | ^a | ^a | ^a |
| Flack-Parameter | ^b | ^b | ^b |
| Parameter | 254 | 235 | 186 |
| <i>restraints</i> | 0 | 0 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0360 | 0.0371 | 0.0883 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0914 | 0.0848 | 0.2440 |
| <i>S</i> | 1.061 | 1.096 | 1.096 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0.144 | 0.167 | 0.518 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -0.164 | -0.172 | -0.362 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist

^b Leichtatomstruktur mit schwacher anomaler Dispersion, der Flack-Parameter ist daher bedeutungslos.^[203] Stereozentren wurden anhand der bekannten Chiralität der Ausgangsverbindungen bestimmt.

Tabelle 61: Kristallographische Daten von $\text{Na}_8[\text{Si}(\text{D-Man}1,6\text{A}_21,3,4,6\text{H}_4)_3] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ (**8**), $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Ery}1\text{A}1,2\text{H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**9**) und $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{D-Rib}1\text{A}1,2\text{H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**10**)

| | 8 | 9 | 10 |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Summenformel | $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Na}_4\text{O}_{44}\text{Si}$ | $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{O}_8$ | $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{CuN}_2\text{O}_7$ |
| $M_r/\text{g mol}^{-1}$ | 1052.33 | 431.88 | 425.89 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | $C2$ | $P2_1$ | $P2_1$ |
| $a/\text{Å}$ | 16.6907(3) | 12.1325(2) | 7.91680(10) |
| $b/\text{Å}$ | 12.6811(2) | 7.72460(10) | 21.5890(5) |
| $c/\text{Å}$ | 20.9591(4) | 18.8666(3) | 10.0883(2) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 | 90 | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 109.6670(10) | 91.7476(10) | 98.2376(12) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 | 90 | 90 |
| $V/\text{Å}^3$ | 4177.34(13) | 1767.33(5) | 1706.46(6) |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| $\rho/\text{g cm}^{-3}$ | 1.673 | 1.623 | 1.658 |
| μ/mm^{-1} | 0.232 | 1.285 | 1.325 |
| Kristallgröße / mm | $0.15 \times 0.08 \times 0.03$ | $0.29 \times 0.10 \times 0.07$ | $0.60 \times 0.04 \times 0.04$ |
| Temperatur / K | 173(2) | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD | KappaCCD |
| Strahlung | MoK α | MoK α | MoK α |
| Anode | Drehanode | Drehanode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung / kW | 3.025 | 3.025 | 3.025 |
| θ -Bereich / $^\circ$ | 3.21–27.49 | 3.24–27.47 | 3.21–25.02 |
| Reflexe für Metrik | 9457 | 7782 | 5963 |
| Absorptionskorrektur | keine | keine | keine |
| Transmissionsfaktoren | – | – | – |
| Reflexe gemessen | 18436 | 14839 | 11475 |
| unabh. Reflexe | 9577 | 8037 | 5993 |
| R_{int} | 0.0205 | 0.0238 | 0.0300 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0.0321 | 0.0380 | 0.0429 |
| Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ | 6898 | 6923 | 5555 |
| x, y (Wichtung) | 0.2000, 0 | 0.0621, 1.5963 | 0.0303, 0.3300 |
| Verfeinerung | ^a | ^b | ^b |
| Flack-Parameter | 0.4(3) | 0.019(15) | –0.013(8) |
| Parameter | 605 | 532 | 510 |
| <i>restraints</i> | 1 | 16 | 7 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.1391 | 0.0424 | 0.0276 |
| $R_w(F^2)$ | 0.4164 | 0.1182 | 0.0641 |
| S | 1.728 | 1.040 | 1.029 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.024 | 0.002 | 0.001 |
| max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$ | 2.149 | 1.743 | 0.349 |
| min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$ | –1.371 | –0.634 | –0.229 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwasser gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

Tabelle 62: Kristallographische Daten von [Cu(phen)(D-Ara1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 3 H₂O (**11**), [Cu(phen)(D-Lyx1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 3 H₂O (**12**) und [Cu(phen)(D-Gal1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 2 H₂O (**13**).

| | 11 | 12 | 13 |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₇ H ₂₂ CuN ₂ O ₉ | C ₁₇ H ₂₂ CuN ₂ O ₉ | C ₁₈ H ₂₂ CuN ₂ O ₉ |
| <i>M_r</i> /g mol ⁻¹ | 461.91 | 461.91 | 473.92 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 1 |
| <i>a</i> / Å | 4.8971(8) | 7.60400(10) | 4.9475(2) |
| <i>b</i> / Å | 17.463(2) | 19.3888(2) | 7.4418(2) |
| <i>c</i> / Å | 21.918(3) | 25.2549(4) | 13.7260(4) |
| <i>α</i> / ° | 90 | 90 | 101.394(2) |
| <i>β</i> / ° | 90 | 90 | 99.612(2) |
| <i>γ</i> / ° | 90 | 90 | 101.613(2) |
| <i>V</i> / Å ³ | 1874.4(5) | 3723.39(9) | 473.89(3) |
| <i>Z</i> | 4 | 8 | 1 |
| <i>ρ</i> / g cm ⁻³ | 1.637 | 1.648 | 1.661 |
| <i>μ</i> / mm ⁻¹ | 1.221 | 1.229 | 1.210 |
| Kristallgröße / mm | 0.38 × 0.07 × 0.06 | 0.39 × 0.03 × 0.02 | 0.32 × 0.08 × 0.05 |
| Temperatur / K | 200(2) | 173(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | Oxford XCalibur | KappaCCD | KappaCCD |
| Strahlung | MoKα | MoKα | MoKα |
| Anode | Feinfokusröhre | Drehanode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung / kW | 2.48 | 3.025 | 3.025 |
| <i>θ</i> -Bereich / ° | 4.26–26.25 | 3.20–27.50 | 3.58–27.46 |
| Reflexe für Metrik | 3041 | 15658 | 2120 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan | keine | keine |
| Transmissionsfaktoren | 0.98359–1.00000 | – | – |
| Reflexe gemessen | 7842 | 27940 | 4110 |
| unabh. Reflexe | 3433 | 8515 | 4110 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0362 | 0.0491 | 0.0000 |
| Mittelwert <i>σ(I)</i> / <i>I</i> | 0.0698 | 0.0454 | 0.0500 |
| Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ(I)</i> | 2785 | 7455 | 3923 |
| <i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung) | 0.0367, 0 | 0.0352, 1.1133 | 0.0101, 0.2404 |
| Verfeinerung | ^a | ^a | ^a |
| Flack-Parameter | 0.007(16) | –0.003(8) | 0.002(9) |
| Parameter | 282 | 570 | 289 |
| <i>restraints</i> | 6 | 15 | 9 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0367 | 0.0339 | 0.0329 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0785 | 0.0760 | 0.0622 |
| <i>S</i> | 0.945 | 1.039 | 1.055 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0.825 | 0.528 | 0.263 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0.433 | –0.309 | –0.318 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwasser gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

Tabelle 63: Kristallographische Daten von [Cu(phen)(D-Man1A1,2H₂-κ²O^{1,2})(H₂O)] (**14**), [Cu(phen)(L-Gul1A1,2H₂-κ²O^{1,2})(H₂O)] (**15**) [Cu₂(phen)₂(D-Glc1A1,2;3,4H₄-1κ²O^{1,2}:2κ²O^{3,4})(H₂O)] · 9 H₂O (**16**).

| | 14 | 15 | 16 |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₈ H ₂₀ CuN ₂ O ₈ | C ₁₈ H ₂₀ CuN ₂ O ₈ | C ₃₀ H ₄₄ Cu ₂ N ₄ O ₁₇ |
| <i>M_r</i> /g mol ⁻¹ | 455.90 | 455.90 | 859.77 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 1 |
| <i>a</i> / Å | 5.0255(4) | 5.0177(18) | 11.9777(7) |
| <i>b</i> / Å | 24.013(3) | 23.9764(19) | 12.7076(7) |
| <i>c</i> / Å | 7.5001(7) | 7.576(2) | 14.3409(4) |
| <i>α</i> / ° | 90 | 90 | 68.098(5) |
| <i>β</i> / ° | 95.994(7) | 98.22(3) | 67.569(5) |
| <i>γ</i> / ° | 90 | 90 | 65.307(6) |
| <i>V</i> / Å ³ | 900.14(16) | 902.1(4) | 1772.86(18) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 | 2 |
| <i>ρ</i> / g cm ⁻³ | 1.682 | 1.678 | 1.611 |
| <i>μ</i> / mm ⁻¹ | 1.266 | 1.263 | 1.282 |
| Kristallgröße / mm | 0.50 × 0.11 × 0.07 | 0.33 × 0.17 × 0.15 | 0.40 × 0.31 × 0.24 |
| Temperatur / K | 200(2) | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | Oxford XCalibur | Oxford XCalibur | Oxford XCalibur |
| Strahlung | MoKα | MoKα | MoKα |
| Anode | Feinfokusröhre | Feinfokusröhre | Feinfokusröhre |
| Aufnahmeleistung / kW | 2.48 | 2.00 | 2.48 |
| <i>θ</i> -Bereich / ° | 4.35–26.30 | 4.10–26.29 | 3.78–26.39 |
| Reflexe für Metrik | 1810 | 4930 | 11222 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan | multi-scan | multi-scan |
| Transmissionsfaktoren | 0.90940–1.00000 | 0.98230–1.00000 | 0.72501–1.00000 |
| Reflexe gemessen | 3306 | 6107 | 14412 |
| unabh. Reflexe | 2821 | 3204 | 10199 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0282 | 0.0184 | 0.0225 |
| Mittelwert <i>σ(I)</i> / <i>I</i> | 0.0662 | 0.0305 | 0.0374 |
| Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ(I)</i> | 2399 | 3031 | 9243 |
| <i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung) | 0.0293, 0 | 0.0278, 0 | 0.0956, 0 |
| Verfeinerung | ^a | ^a | ^a |
| Flack-Parameter | 0.059(16) | 0.018(9) | 0.032(10) |
| Parameter | 275 | 273 | 1100 |
| <i>restraints</i> | 4 | 4 | 57 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0338 | 0.0221 | 0.0410 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0670 | 0.0499 | 0.1210 |
| <i>S</i> | 0.910 | 1.002 | 1.015 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0.390 | 0.230 | 0.846 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -0.503 | -0.264 | -0.578 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwasser gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

Tabelle 64: Kristallographische Daten von [Cu(bpy)(D-Ery1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 2.25 H₂O (**17**), [Cu(bpy)(D-Thr1A1,2H₂-κ²O^{1,2})(H₂O)] · 2.5 H₂O (**18**) und [Cu(bpy)(D-Rib1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · H₂O (**19**).

| | 17 | 18 | 19 |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₄ H _{18.5} CuN ₂ O _{7.25} | C ₁₄ H ₂₁ CuN ₂ O _{8.5} | C ₁₅ H ₁₈ CuN ₂ O ₇ |
| <i>M_r</i> /g mol ⁻¹ | 394.35 | 416.87 | 401.85 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 | <i>C</i> 2 | <i>P</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> / Å | 20.144(6) | 20.374(6) | 10.533(5) |
| <i>b</i> / Å | 20.777(5) | 5.4506(6) | 7.465(2) |
| <i>c</i> / Å | 7.4435(4) | 15.929(6) | 10.728(4) |
| <i>α</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>β</i> / ° | 90 | 103.30(3) | 98.94(4) |
| <i>γ</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 3115.3(12) | 1721.5(8) | 833.3(6) |
| <i>Z</i> | 8 | 4 | 2 |
| <i>ρ</i> / g cm ⁻³ | 1.682 | 1.608 | 1.602 |
| <i>μ</i> / mm ⁻¹ | 1.445 | 1.317 | 1.351 |
| Kristallgröße / mm | 0.44 × 0.10 × 0.06 | 0.44 × 0.09 × 0.03 | 0.33 × 0.29 × 0.08 |
| Temperatur / K | 200(2) | 173(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | Oxford XCalibur | Oxford XCalibur | Oxford XCalibur |
| Strahlung | MoKα | MoKα | MoKα |
| Anode | Feinfokusröhre | Feinfokusröhre | Feinfokusröhre |
| Aufnahmeleistung / kW | 2.48 | 2.48 | 2.48 |
| <i>θ</i> -Bereich / ° | 3.92–26.31 | 4.33–26.38 | 3.91–26.25 |
| Reflexe für Metrik | 5060 | 1610 | 3732 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan | multi-scan | multi-scan |
| Transmissionsfaktoren | 0.92184–1.00000 | 0.67126–1.00000 | 0.84559–1.00000 |
| Reflexe gemessen | 14312 | 3744 | 5898 |
| unabh. Reflexe | 6290 | 2960 | 3381 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0447 | 0.0482 | 0.0240 |
| Mittelwert <i>σ(I)</i> / <i>I</i> | 0.1044 | 0.1061 | 0.0491 |
| Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ(I)</i> | 4348 | 2172 | 2967 |
| <i>x, y</i> (Wichtung) | 0.0084, 0 | 0.0567, 0 | 0.0234, 0 |
| Verfeinerung | ^a | ^a | ^a |
| Flack-Parameter | −0.002(8) | 0.02(3) | −0.028(11) |
| Parameter | 469 | 250 | 236 |
| <i>restraints</i> | 15 | 7 | 4 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0363 | 0.0516 | 0.0270 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0437 | 0.1168 | 0.0548 |
| <i>S</i> | 0.823 | 0.919 | 0.966 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.050 | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0.480 | 0.971 | 0.296 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | −0.435 | −0.578 | −0.248 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwasser gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

Tabelle 65: Kristallographische Daten von [Cu(bpy)(D-Ara1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 2.24 H₂O (**20**), [Cu(bpy)(D-Xyl1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 3 H₂O (**21**) und [Cu(bpy)(D-Lyx1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 1.625 H₂O (**22**).

| | 20 | 21 | 22 |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₅ H _{20.48} Cu ₂ N ₂ O _{8.24} | C ₁₅ H ₂₂ CuN ₂ O ₉ | C ₁₅ H ₁₆ CuN ₂ O _{7.625} |
| <i>M_r</i> /g mol ⁻¹ | 424.24 | 437.89 | 409.83 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> / Å | 7.6155(5) | 10.0635(5) | 10.4848(4) |
| <i>b</i> / Å | 19.2416(5) | 17.8141(11) | 46.1270(19) |
| <i>c</i> / Å | 23.0999(15) | 20.3580(12) | 14.1120(6) |
| <i>α</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>β</i> / ° | 90 | 90 | 92.1460(10) |
| <i>γ</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 3384.9(3) | 3649.6(4) | 6820.2(5) |
| <i>Z</i> | 8 | 8 | 16 |
| <i>ρ</i> / g cm ⁻³ | 1.665 | 1.594 | 1.597 |
| <i>μ</i> / mm ⁻¹ | 1.341 | 1.249 | 1.325 |
| Kristallgröße / mm | 0.37 × 0.22 × 0.07 | 0.29 × 0.17 × 0.12 | 0.120 × 0.057 × 0.054 |
| Temperatur / K | 200(2) | 173(2) | 173(2) |
| Diffraktometer | Oxford XCalibur | Oxford XCalibur | KappaCCD |
| Strahlung | MoKα | MoKα | MoKα |
| Anode | Feinfokusröhre | Feinfokusröhre | Drehanode |
| Aufnahmeleistung / kW | 2.48 | 2.48 | 3.025 |
| <i>θ</i> -Bereich / ° | 4.15–26.28 | 4.16–26.29 | 3.18–22.98 |
| Reflexe für Metrik | 4383 | 8253 | 12718 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan | multi-scan | keine |
| Transmissionsfaktoren | 0.90693–1.00000 | 0.96609–1.00000 | – |
| Reflexe gemessen | 9701 | 16512 | 29096 |
| unabh. Reflexe | 6447 | 7387 | 17822 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0296 | 0.0287 | 0.0457 |
| Mittelwert <i>σ(I)</i> / <i>I</i> | 0.0750 | 0.0577 | 0.0744 |
| Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ(I)</i> | 4621 | 5858 | 14479 |
| <i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung) | 0.0226, 0 | 0.0198, 0 | 0.0654, 23.6858 |
| Verfeinerung | ^a | ^a | ^b |
| Flack-Parameter | −0.017(10) | −0.004(7) | 0.017(13) |
| Parameter | 517 | 542 | 1842 |
| <i>restraints</i> | 12 | 18 | 1 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0330 | 0.0270 | 0.0612 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0621 | 0.0495 | 0.1528 |
| <i>S</i> | 0.867 | 0.881 | 1.061 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0.627 | 0.262 | 1.600 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | −0.292 | −0.275 | −0.497 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwasser gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 66: Kristallographische Daten von [Cu(bpy)(D-Gal1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 2 H₂O (**23**), [Cu(bpy)(D-Man1A1,2H₂-κ²O^{1,2})(H₂O)] (**24**) und [Cu₂(bpy)₂(D-Glc1A1,2,3,4H₄-1κ²O^{1,2}: 2κ²O^{3,4})] · 9 H₂O (**25**).

| | 23 | 24 | 25 |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₆ H ₂₂ CuN ₂ O ₉ | C ₁₆ H ₂₀ CuN ₂ O ₈ | C ₂₆ H ₄₂ Cu ₂ N ₄ O ₁₆ |
| <i>M_r</i> /g mol ⁻¹ | 449.90 | 431.88 | 793.72 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> / Å | 4.9942(11) | 5.0536(5) | 8.5872(2) |
| <i>b</i> / Å | 24.508(3) | 22.352(14) | 17.1513(5) |
| <i>c</i> / Å | 7.5352(17) | 7.628(4) | 11.3006(3) |
| <i>α</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>β</i> / ° | 103.474(20) | 99.18(2) | 94.724(2) |
| <i>γ</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 896.9(3) | 850.6(7) | 1658.72(8) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 | 2 |
| <i>ρ</i> / g cm ⁻³ | 1.666 | 1.686 | 1.589 |
| <i>μ</i> / mm ⁻¹ | 1.273 | 1.334 | 1.361 |
| Kristallgröße / mm | 0.22 × 0.17 × 0.08 | 0.48 × 0.14 × 0.08 | 0.27 × 0.08 × 0.02 |
| Temperatur / K | 200(2) | 173(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | Oxford XCalibur | Oxford XCalibur | KappaCCD |
| Strahlung | MoKα | MoKα | MoKα |
| Anode | Feinfokusröhre | Feinfokusröhre | Drehanode |
| Aufnahmeleistung / kW | 2.48 | 2.48 | 3.025 |
| <i>θ</i> -Bereich / ° | 4.19–26.25 | 4.18–26.27 | 3.33–27.49 |
| Reflexe für Metrik | 4603 | 1791 | 6993 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan | multi-scan | keine |
| Transmissionsfaktoren | 0.91100–1.00000 | 0.89479–1.00000 | – |
| Reflexe gemessen | 7572 | 3311 | 13220 |
| unabh. Reflexe | 3582 | 2480 | 7561 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0272 | 0.0229 | 0.0344 |
| Mittelwert <i>σ(I)</i> / <i>I</i> | 0.0503 | 0.0590 | 0.0752 |
| Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ(I)</i> | 3154 | 2167 | 6211 |
| <i>x, y</i> (Wichtung) | 0.0201, 0 | 0.0179, 0 | 0.0167, 0 |
| Verfeinerung | ^a | ^a | ^a |
| Flack-Parameter | −0.005(9) | −0.004(13) | 0.001(9) |
| Parameter | 274 | 257 | 491 |
| <i>restraints</i> | 7 | 4 | 28 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0272 | 0.0303 | 0.0362 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0490 | 0.0529 | 0.0652 |
| <i>S</i> | 0.941 | 0.921 | 0.972 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0.309 | 0.351 | 0.308 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | −0.272 | −0.367 | −0.372 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwasser gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

Tabelle 67: Kristallographische Daten von [Cu(bpy)(D-Glchept1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 1.5 H₂O (**26**), [Cu₂(bpy)₂(D-Man1,6A₂1,2,5,6H₄-1κ²O^{1,2}:2κ²O^{5,6})(H₂O)] · 2.33 H₂O (**27**) und [Cu(bpa)(D-Xyl1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · H₂O · C₃H₆O (**28**).

| | 26 | 27 | 28 |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₇ H ₂₀ CuN ₂ O _{9,5} | C ₇₈ H ₈₆ Cu ₆ N ₁₂ O ₃₄ | C ₁₈ H ₂₅ CuN ₃ O ₈ |
| <i>M_r</i> /g mol ⁻¹ | 467.89 | 2116.83 | 474.95 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> 1 | <i>C</i> 2 | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| <i>a</i> / Å | 10.5628(3) | 48.0161(13) | 5.05280(10) |
| <i>b</i> / Å | 12.6453(2) | 10.3898(3) | 16.0984(2) |
| <i>c</i> / Å | 14.2773(4) | 8.7923(2) | 26.0052(4) |
| <i>α</i> / ° | 92.229(2) | 90 | 90 |
| <i>β</i> / ° | 99.4040(10) | 97.446(2) | 90 |
| <i>γ</i> / ° | 89.962(2) | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 1879.93(8) | 4349.3(2) | 2115.31(6) |
| <i>Z</i> | 4 | 2 | 4 |
| <i>ρ</i> / g cm ⁻³ | 1.653 | 1.616 | 1.491 |
| <i>μ</i> / mm ⁻¹ | 1.220 | 1.535 | 1.082 |
| Kristallgröße / mm | 0.23 × 0.12 × 0.04 | 0.18 × 0.15 × 0.06 | 0.22 × 0.10 × 0.04 |
| Temperatur / K | 173(2) | 173(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | Oxford XCalibur | KappaCCD |
| Strahlung | MoK α | MoK α | MoK α |
| Anode | Feinfokusröhre | Feinfokusröhre | Drehanode |
| Aufnahmeleistung / kW | 2.00 | 2.48 | 3.025 |
| <i>θ</i> -Bereich / ° | 4.21–28.90 | 4.27–26.26 | 3.38–27.49 |
| Reflexe für Metrik | 5926 | 11073 | 7717 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan | multi-scan | keine |
| Transmissionsfaktoren | 0.89527–1.00000 | 0.98413–1.00000 | – |
| Reflexe gemessen | 9557 | 17877 | 15975 |
| unabh. Reflexe | 9557 | 7565 | 4831 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0000 | 0.0282 | 0.0300 |
| Mittelwert <i>σ(I)</i> / <i>I</i> | 0.1346 | 0.0477 | 0.0291 |
| Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ(I)</i> | 6990 | 6597 | 4398 |
| <i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung) | 0.0300, 0 | 0.0732, 0 | 0.0308, 0.6734 |
| Verfeinerung | ^b | ^a | ^a |
| Flack-Parameter | 0.069(13) | –0.030(12) | –0.005(10) |
| Parameter | 1084 | 604 | 282 |
| <i>restraints</i> | 3 | 7 | 3 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0467 | 0.0380 | 0.0286 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0928 | 0.1070 | 0.0674 |
| <i>S</i> | 0.894 | 1.001 | 1.065 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 1.573 | 0.002 | 0.002 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0.638 | 1.907 | 0.285 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0.795 | –0.462 | –0.411 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwasser gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

ANHANG

Tabelle 68: Kristallographische Daten von [Cu(bpa)(D-Gal1A1,2H₂-κ²O^{1,2})(H₂O)] · 3 H₂O (**29**), [Cu(bpa)(L-Gul1A1,2H₂-κ²O^{1,2})(H₂O)] · 3 H₂O (**30**) und Na₃[Cu₃(D-Mal1A1,2,3H₃)(H₂O)] · 12 H₂O (**31**)

| | 29 | 30 | 31 |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₆ H ₂₇ CuN ₃ O ₁₁ | C ₁₆ H ₂₇ CuN ₃ O ₁₁ | C ₃₆ H ₅₉ Cu ₃ Na ₃ O ₄₉ |
| <i>M_r</i> /g mol ⁻¹ | 500.95 | 500.95 | 1535.42 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | hexagonal |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 6 ₃ |
| <i>a</i> / Å | 12.6318(4) | 5.35020(10) | 14.576(5) |
| <i>b</i> / Å | 5.6758(2) | 15.3711(4) | 14.576(5) |
| <i>c</i> / Å | 14.4591(4) | 12.2549(3) | 16.102(5) |
| <i>α</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>β</i> / ° | 96.953(2) | 90.998(2) | 90 |
| <i>γ</i> / ° | 90 | 90 | 120 |
| <i>V</i> / Å ³ | 1029.03(6) | 1007.67(4) | 2962.7(17) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 | 2 |
| <i>ρ</i> / g cm ⁻³ | 1.617 | 1.651 | 1.721 |
| <i>μ</i> / mm ⁻¹ | 1.127 | 1.151 | 1.210 |
| Kristallgröße / mm | 0.27 × 0.03 × 0.025 | 0.202 × 0.121 × 0.089 | 0.48 × 0.30 × 0.21 |
| Temperatur / K | 200(2) | 200(2) | 173(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD | Oxford XCalibur |
| Strahlung | MoKα | MoKα | MoKα |
| Anode | Drehanode | Drehanode | Feinfokusröhre |
| Aufnahmeleistung / kW | 3.025 | 3.025 | 2.00 |
| <i>θ</i> -Bereich / ° | 3.25–25.03 | 3.13–27.50 | 3.77–26.11 |
| Reflexe für Metrik | 3282 | 2384 | – |
| Absorptionskorrektur | keine | keine | multi-scan |
| Transmissionsfaktoren | – | – | 0.654–0.776 |
| Reflexe gemessen | 6039 | 4520 | 9611 |
| unabh. Reflexe | 3388 | 4520 | 2516 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0211 | 0.0000 | 0.0250 |
| Mittelwert <i>σ(I)</i> / <i>I</i> | 0.0369 | 0.0248 | 0.0359 |
| Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ(I)</i> | 3226 | 4353 | 1913 |
| <i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung) | 0, 0.5158 | 0.0468, 0.4777 | 0.1511, 0 |
| Verfeinerung | ^a | ^a | ^b |
| Flack-Parameter | 0.003(10) | 0.009(10) | 0.08(4) |
| Parameter | 317 | 283 | 275 |
| <i>restraints</i> | 13 | 1 | 1 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0236 | 0.0299 | 0.0662 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0542 | 0.0793 | 0.1951 |
| <i>S</i> | 1.080 | 1.055 | 1.037 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0.196 | 0.467 | 0.937 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0.273 | –0.534 | –0.639 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwasser gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 69: Kristallographische Daten von [Cu(bpy)(β -D-Gal/6A5,6H₂- κ^2 O^{5,6})(H₂O)] · 2 H₂O (**32**), [Co(tren)(D-Glc1A1,2H₂- κ^2 O^{1,2})]PF₆ · H₂O (**35**) und Na₂K₂[Mn(D-Glc1A1,3,4,6H₄- κ^3 O^{3,4,6})₂] · 10 H₂O (**36**).

| | 32 | 35 | 36 |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₆ H ₂₂ CuN ₂ O ₁₀ | C ₁₂ H ₃₀ CoF ₆ N ₄ O ₈ P | C ₁₂ H ₃₆ K ₂ MnNa ₂ O ₂₄ |
| M_r /g mol ⁻¹ | 465.90 | 562.30 | 743.53 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ | $C2$ |
| a / Å | 6.6038(3) | 8.7147(5) | 21.4134(6) |
| b / Å | 16.4760(8) | 10.1638(5) | 6.6521(2) |
| c / Å | 17.1411(8) | 23.5678(10) | 10.3847(3) |
| α / ° | 90 | 90 | 90 |
| β / ° | 90 | 90 | 105.201 (2) |
| γ / ° | 90 | 90 | 90 |
| V / Å ³ | 1865.02(15) | 2087.50(18) | 1427.48(7) |
| Z | 4 | 4 | 2 |
| ρ / g cm ⁻³ | 1.659 | 1.789 | 1.730 |
| μ / mm ⁻¹ | 1.231 | 1.001 | 0.882 |
| Kristallgröße / mm | 0.06 × 0.05 × 0.04 | 0.31 × 0.25 × 0.12 | 0.60 × 0.06 × 0.03 |
| Temperatur / K | 200(2) | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | Oxford XCalibur | KappaCCD |
| Strahlung | MoK α | MoK α | MoK α |
| Anode | Drehanode | Feinfokusröhre | Drehanode |
| Aufnahmeleistung / kW | 3.025 | 2.00 | 3.025 |
| θ -Bereich / ° | 3.31–24.97 | 3.99–26.37 | 3.22–27.46 |
| Reflexe für Metrik | 6231 | – | 3051 |
| Absorptionskorrektur | keine | keine | keine |
| Transmissionsfaktoren | – | – | – |
| Reflexe gemessen | 11921 | 10236 | 5738 |
| unabh. Reflexe | 3253 | 3582 | 3161 |
| R_{int} | 0.0667 | 0.0371 | 0.0420 |
| Mittelwert $\sigma(I) / I$ | 0.0450 | 0.0670 | 0.0523 |
| Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ | 2829 | 2865 | 2973 |
| x, y (Wichtung) | 0.0423, 1.7210 | 0.0315, 0 | 0.0524, 1.6797 |
| Verfeinerung | ^a | ^a | ^a |
| Flack-Parameter | 0.03(2) | 0.005(16) | –0.01(2) |
| Parameter | 304 | 300 | 195 |
| <i>restraints</i> | 14 | 3 | 4 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.0437 | 0.0350 | 0.0401 |
| $R_w(F^2)$ | 0.1075 | 0.0662 | 0.1013 |
| S | 1.139 | 0.937 | 1.086 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0.254 | 0.373 | 0.820 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0.544 | –0.294 | –0.537 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwasser gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

ANHANG

Tabelle 70: Kristallographische Daten von $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{D-Lac}1\text{A}1,2,3,5\text{H}_{-4}\text{-}\kappa^3\text{O}^{2,3,5})_2] \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$ (**37**), $\text{Na}_6\text{K}_2[\text{Mn}(\text{D-Man}1,6\text{A}_21,3,4,6\text{H}_{-4}\text{-}\kappa^2\text{O}^{3,4})_3] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ (**38**) und $[\text{ReO}(\text{tpb})(\text{D-Ery}1\text{A}_72,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})]$ (**39**).

| | 37 | 38 | 39 |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Summenformel | $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{MnNa}_4\text{O}_{54}$ | $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{KMnNa}_4\text{O}_{45}$ | $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{BN}_6\text{O}_5\text{Re}$ |
| $M_r/\text{g mol}^{-1}$ | 1335.43 | 1140.32 | 531.31 |
| Kristallsystem | tetragonal | trigonal | orthorhombisch |
| Raumgruppe | $P4_12_12$ | $R32$ | $P2_12_12_1$ |
| $a/\text{Å}$ | 17.4380(10) | 12.782(3) | 8.7880(2) |
| $b/\text{Å}$ | 17.4380(10) | 12.782(3) | 9.0473(2) |
| $c/\text{Å}$ | 22.5491(13) | 22.415(6) | 21.2136(5) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 | 90 | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 90 | 90 | 90 |
| $\gamma/^\circ$ | 90 | 120 | 90 |
| $V/\text{Å}^3$ | 6856.8(7) | 3171.5(14) | 1686.64(7) |
| Z | 4 | 3 | 4 |
| $\rho/\text{g cm}^{-3}$ | 1.294 | 1.791 | 2.092 |
| μ/mm^{-1} | 0.323 | 0.588 | 7.244 |
| Kristallgröße / mm | $0.41 \times 0.38 \times 0.36$ | $0.13 \times 0.06 \times 0.04$ | $0.22 \times 0.22 \times 0.20$ |
| Temperatur / K | 200(2) | 173(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | Oxford XCalibur | KappaCCD | KappaCCD |
| Strahlung | MoK α | MoK α | MoK α |
| Anode | Feinfokusröhre | Drehanode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung / kW | 2.48 | 3.025 | 3.025 |
| θ -Bereich / ° | 3.80–26.30 | 3.19–27.69 | 3.23–27.52 |
| Reflexe für Metrik | 15495 | 3035 | 2204 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan | keine | multi-scan |
| Transmissionsfaktoren | 0.95629–1.00000 | – | 0.187–0.275 |
| Reflexe gemessen | 55249 | 6471 | 19346 |
| unabh. Reflexe | 6978 | 1633 | 3859 |
| R_{int} | 0.0575 | 0.1056 | 0.0418 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0.0630 | 0.0761 | 0.0374 |
| Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ | 4701 | 1217 | 3599 |
| x, y (Wichtung) | 0.1240, 0 | 0.1502, 28.6517 | 0, 3.3013 |
| Verfeinerung | ^a | ^a | ^a |
| Flack-Parameter | 0.03(3) | 0.05(9) | 0.048(11) |
| Parameter | 376 | 107 | 235 |
| <i>restraints</i> | 3 | 0 | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.0684 | 0.0997 | 0.0268 |
| $R_w(F^2)$ | 0.1909 | 0.2762 | 0.0569 |
| S | 0.989 | 1.038 | 1.133 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å^{-3} | 0.821 | 1.815 | 1.102 |
| min. Restdichte/e Å^{-3} | –0.405 | –0.940 | –1.311 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 71: Kristallographische Daten von [ReO(tpb)(D-Rib1A₄2,3H₋₂-κ²O^{2,3})] · CHCl₃ (**40**), [ReO(tpb)(D-Lyx1A₄2,3H₋₂-κ²O^{2,3})] · CHCl₃ (**41**), und [ReO(L-His)(D-Ery1A₄2,3H₋₂-κ²O^{2,3})] · 1.5 H₂O (**42**).

| | 40 | 41 | 42 |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₅ H ₁₇ BCl ₃ N ₆ O ₆ Re | C ₁₅ H ₁₇ BCl ₃ N ₆ O ₆ Re | C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O _{8.5} Re |
| <i>M_r</i> /g mol ⁻¹ | 680.71 | 680.71 | 499.45 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>C</i> 2 |
| <i>a</i> / Å | 9.0480(5) | 9.5540(3) | 23.1181(10) |
| <i>b</i> / Å | 9.0925(5) | 14.9032(6) | 6.2231(3) |
| <i>c</i> / Å | 27.9179(16) | 15.6881(7) | 10.7547(4) |
| <i>α</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>β</i> / ° | 90 | 90 | 115.759(2) |
| <i>γ</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 2296.8(2) | 2233.75(15) | 1393.49(10) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 |
| <i>ρ</i> / g cm ⁻³ | 1.969 | 2.024 | 2.381 |
| <i>μ</i> / mm ⁻¹ | 5.684 | 5.844 | 8.772 |
| Kristallgröße / mm | 0.25 × 0.17 × 0.09 | 0.12 × 0.02 × 0.01 | 0.144 × 0.126 × 0.042 |
| Temperatur / K | 200(2) | 173(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | Oxford XCalibur | KappaCCD | KappaCCD |
| Strahlung | MoK α | MoK α | MoK α |
| Anode | Feinfokusröhre | Drehanode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung / kW | 2.00 | 3.025 | 3.025 |
| <i>θ</i> -Bereich / ° | 4.27–26.31 | 3.36–27.58 | 3.42–27.75 |
| Reflexe für Metrik | – | 9249 | 3086 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan | multi-scan | multi-scan |
| Transmissionsfaktoren | 0.232–0.326 | 0.869–0.943 | 0.294–0.692 |
| Reflexe gemessen | 4654 | 33018 | 16129 |
| unabh. Reflexe | 3237 | 5107 | 3194 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0767 | 0.1294 | 0.0672 |
| Mittelwert <i>σ(I)</i> / <i>I</i> | 0.0878 | 0.0925 | 0.0489 |
| Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ(I)</i> | 2429 | 4455 | 2948 |
| <i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung) | 0.1057, 0 | 0.0997, 0 | 0.0463, 4.3552 |
| Verfeinerung | ^a | ^a | ^b |
| Flack-Parameter | –0.01(3) | 0.070(19) | –0.046(17) |
| Parameter | 317 | 300 | 215 |
| <i>restraints</i> | 0 | 0 | 7 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0678 | 0.0692 | 0.0351 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.1706 | 0.1545 | 0.0864 |
| <i>S</i> | 1.017 | 1.077 | 1.107 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.004 | 0.001 | 0.021 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 4.550 | 4.848 | 1.594 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –1.896 | –2.781 | –0.755 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwasser gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

Tabelle 72: Kristallographische Daten von [(ReO)₂(L-His)₂(Gal1,6A₂1,2,5,6H₋₄-1κ²O^{1,2}:2κ²O^{5,6})] · 4.81 H₂O (**43**), Na[ReO(gly-L-HisH₋₁)(D-Xyl1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · 4 H₂O (**44**) und [ReO(gly-L-His)(D-Lyx1A1,2H₋₂-κ²O^{1,2})] · 3 H₂O (**45**).

| | 43 | 44 | 45 |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₈ H ₂₂ N ₆ O _{18.81} Re ₂ | C ₁₃ H ₂₆ N ₄ NaO ₁₄ Re | C ₁₃ H ₁₉ N ₄ O ₁₈ Re |
| <i>M_r</i> /g mol ⁻¹ | 995.75 | 671.57 | 705.52 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>C</i> 2 | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 |
| <i>a</i> / Å | 23.8307(4) | 9.5530(2) | 12.4562(3) |
| <i>b</i> / Å | 13.2901(3) | 9.6081(2) | 24.5232(7) |
| <i>c</i> / Å | 9.6569(2) | 22.6316(4) | 8.3267(2) |
| <i>α</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>β</i> / ° | 100.4460(10) | 90 | 90 |
| <i>γ</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 3007.77(11) | 2077.27(7) | 2543.52(11) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 |
| <i>ρ</i> / g cm ⁻³ | 2.200 | 2.147 | 1.842 |
| <i>μ</i> / mm ⁻¹ | 8.132 | 5.953 | 4.863 |
| Kristallgröße / mm | 0.14 × 0.10 × 0.07 | 0.149 × 0.040 × 0.037 | 0.10 × 0.08 × 0.01 |
| Temperatur / K | 173(2) | 200(2) | 173(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD | KappaCCD |
| Strahlung | MoKα | MoKα | MoKα |
| Anode | Drehanode | Drehanode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung / kW | 3.025 | 3.025 | 3.025 |
| <i>θ</i> -Bereich / ° | 3.42–27.49 | 3.01–27.54 | 3.27–27.53 |
| Reflexe für Metrik | 12237 | 8001 | 8261 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan | multi-scan | multi-scan |
| Transmissionsfaktoren | 0.392–0.566 | 0.751–0.802 | 0.633–0.953 |
| Reflexe gemessen | 24962 | 27591 | 33950 |
| unabh. Reflexe | 6667 | 4765 | 5824 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0273 | 0.0488 | 0.0612 |
| Mittelwert <i>σ</i> (<i>I</i>) / <i>I</i> | 0.0371 | 0.0409 | 0.0480 |
| Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ</i> (<i>I</i>) | 6416 | 4538 | 5197 |
| <i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung) | 0.0029, 7.0170 | 0, 0.7955 | 0.0647, 5.9144 |
| Verfeinerung | ^b | ^a | ^a |
| Flack-Parameter | 0.003(6) | 0.001(6) | 0.024(13) |
| Parameter | 416 | 331 | 327 |
| <i>restraints</i> | 1 | 13 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0197 | 0.0215 | 0.0446 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0431 | 0.0449 | 0.1135 |
| <i>S</i> | 1.044 | 1.072 | 1.088 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.002 | 0.003 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0.828 | 1.026 | 2.129 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -0.644 | -0.809 | -1.661 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwasser gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

Tabelle 73: Kristallographische Daten von [ReO(gly-L-His)(D-Glc1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · H₂O (**46**), Na[ReO(gly-L-HisL₁)(D-Gal1A1,2H₂-κ²O^{1,2})] · 3 H₂O (**47**) und [(ReO)₂(gly-L-His)₂(Gall,6A₂1,2,5,6H₄-1κ²O^{1,2}:2κ²O^{5,6})] · 5 H₂O (**48**).

| | 46 | 47 | 48 |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₄ H ₂₃ N ₄ O ₁₂ Re | C ₁₄ H ₂₆ N ₄ NaO ₁₄ Re | C ₂₂ H ₃₄ N ₈ O ₂₁ Re ₂ |
| <i>M_r</i> /g mol ⁻¹ | 625.56 | 683.58 | 1118.97 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> / Å | 10.9783(2) | 9.30100(10) | 9.7126(3) |
| <i>b</i> / Å | 11.5039(3) | 9.59000(10) | 17.3355(6) |
| <i>c</i> / Å | 15.2890(3) | 25.0191(4) | 10.4361(3) |
| <i>α</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>β</i> / ° | 90 | 90 | 91.0494(19) |
| <i>γ</i> / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 1930.90(7) | 2231.62(5) | 1756.86(9) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 2 |
| <i>ρ</i> / g cm ⁻³ | 2.152 | 2.035 | 2.115 |
| <i>μ</i> / mm ⁻¹ | 6.369 | 5.543 | 6.980 |
| Kristallgröße / mm | 0.418 × 0.141 × 0.090 | 0.18 × 0.15 × 0.12 | 0.11 × 0.07 × 0.02 |
| Temperatur / K | 200(2) | 173(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD | KappaCCD |
| Strahlung | MoKα | MoKα | MoKα |
| Anode | Drehanode | Drehanode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung / kW | 3.025 | 3.025 | 3.025 |
| <i>θ</i> -Bereich / ° | 3.20–27.50 | 3.16–27.49 | 3.15–26.40 |
| Reflexe für Metrik | 7417 | 8879 | 6328 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan | multi-scan | multi-scan |
| Transmissionsfaktoren | 0.219–0.384 | 0.383–0.514 | 0.562–0.870 |
| Reflexe gemessen | 27125 | 30480 | 23079 |
| unabh. Reflexe | 4403 | 5111 | 6853 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0322 | 0.0425 | 0.0537 |
| Mittelwert <i>σ</i> (<i>I</i>) / <i>I</i> | 0.0302 | 0.0375 | 0.0590 |
| Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ</i> (<i>I</i>) | 4193 | 4587 | 5930 |
| <i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung) | 0.0176, 1.2368 | 0.0138, 0.4376 | 0.0645, 5.9545 |
| Verfeinerung | ^a | ^a | ^a |
| Flack-Parameter | 0.023(7) | 0.006(6) | 0.047(16) |
| Parameter | 291 | 330 | 505 |
| <i>restraints</i> | 3 | 9 | 16 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0.0211 | 0.0224 | 0.0480 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0.0460 | 0.0467 | 0.1224 |
| <i>S</i> | 1.038 | 1.076 | 1.073 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.001 | 0.004 | 0.001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0.600 | 1.695 | 2.322 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -1.604 | -1.191 | -1.284 |

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwasser gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

7 Literatur

- [1] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555–1573.
- [2] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1990**, *46*, 256–262.
- [3] J. Lehmann, *Kohlenhydrate*, 2. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [4] D. M. Gates, *Scientific American* **1971**, *225*, 88–100.
- [5] M. Sznajdman, *Bioorganic Chemistry: Carbohydrates*, Oxford University Press, New York, **1999**, 1–55.
- [6] F. W. Lichtenthaler, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 4095–4122.
- [7] H. Kunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4439–4451.
- [8] E. O. Lippmann, *Die Chemie der Zuckerarten*, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, **1904**.
- [9] B. Gyurcsik, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 81–149.
- [10] J. W. Green, in *The Carbohydrates - Chemistry, Biochemistry, Physiology*, W. Pigman, Academic Press, **1957**, 1–76.
- [11] O. Theander, in *The Carbohydrates - Chemistry and Biochemistry*, W. Pigman, Academic Press, **1980**, 1013–1099.
- [12] E. Breitmeier, G. Jung, *Organische Chemie II*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [13] T. Allscher, P. Klüfers, P. Mayer, in *Glycoscience* (Eds.: B. Fraser-Reid, K. Tatsuta, J. Thiem), **2008**, 1077–1139.
- [14] R. V. Stick, S. J. Williams, *Carbohydrates: The Essential Molecules of Life*, Elsevier, Oxford, **2009**.
- [15] R. V. Stick, in *Carbohydrates: The Sweet Molecules of Life*, Academic Press, London, **2001**.
- [16] K. Heyns, J. Lenz, H. Paulsen, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2964–2975.
- [17] K. Heyns, J. Lenz, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 348–352.
- [18] C. G. Francisco, C. C. González, E. Suárez, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1687–1690.
- [19] C. G. Francisco, C. G. Martín, E. Suárez, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2099–2109.
- [20] M. Sutter, T. Relchstein, *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 1210–1218.
- [21] E. Fischer, O. Piloty, *Chem. Ber.* **1891**, *24*, 521–523.
- [22] M. J. Fay, M. J. Bush, A. J. Verlangieri, *Gen. Pharmacol.* **1994**, *25*, 1465–1469.
- [23] R. J. Klauser, W. Raake, E. Meinetsberger, P. Zeiller, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1991**, *259*, 8–14.
- [24] G. Habermehl, P. E. Hammann, H. C. Krebs, W. Ternes, *Naturstoffchemie*, Springer Verlag, Berlin, **2008**.
- [25] H. Hustede, H. Haberstroh, E. Schinzig, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, **2002**.

LITERATUR

- [26] T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, *35*, 1699–1701.
- [27] T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1984**, *40*, 374–376.
- [28] T. Tsubomura, S. Yano, S. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3497–3501.
- [29] H. A. Tajmir-Riahi, *J. Inorg. Biochem.* **1990**, *39*, 33–41.
- [30] T. Gajda, B. Gyurcsik, T. Jakusch, K. Burger, B. Henry, J. J. Delpuech, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *275–276*, 130–140.
- [31] A. Szorcik, L. Nagy, B. Gyurcsik, G. Vankó, R. Krämer, A. Vértes, T. Yamaguchi, K. Yoshida, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2004**, *260*, 459–469.
- [32] S. Giroux, P. Rubini, B. Henry, S. Aury, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1567–1574.
- [33] H. Junicke, Y. Arendt, D. Steinborn, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 224–229.
- [34] G. M. Escandar, J. M. Salas Peregrin, M. Gonzalez Sierra, D. b. Martino, M. Santoro, A. A. Frutos, S. I. Garcí'a, G. Labadie', L. F. Sala, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2251–2261.
- [35] G. M. Escandar, A. C. Olivieri, M. Gonzalez-Sierra, A. A. Frutos, L. F. Sala, *J. Chem. Soc.* **1995**, 799–804.
- [36] A. A. Frutos, L. F. Sala, G. M. Escandar, M. Devillers, J. M. Salas Peregrín, M. González Sierra, *Polyhedron* **1999**, *18*, 989–994.
- [37] M. Kato, A. K. Sah, T. Tanase, M. Mikuriya, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6646–6660.
- [38] E. Llopis, J. A. Ramirez, A. Cervilla, *Transition Met. Chem.* **1986**, *11*, 489–494.
- [39] M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, *Dalton Trans.* **2000**, 2099–2103.
- [40] M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, *Carbohydr. Res.* **1997**, *297*, 191–200.
- [41] M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, *Carbohydr. Res.* **1997**, *299*, 209–220.
- [42] M. Van Duin, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom, H. Van Bekkum, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3411–3421.
- [43] M. Van Duin, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom, H. Van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 488–491.
- [44] R. C. Bott, D. S. Sagatys, G. Smith, K. A. Byriel, C. H. L. Kennard, *Polyhedron* **1994**, *13*, 3135–3141.
- [45] T. Gelbrich, T. L. Threlfall, S. Huth, E. Seeger, M. B. Hursthouse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1451–1458.
- [46] R. C. Palenik, K. A. Abboud, G. J. Palenik, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1034–1040.
- [47] W. A. Herrmann, E. Herdtweck, W. Scherer, P. Kiprof, L. Pajdla, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 51.
- [48] J. Gáliková, J. Tatierysky, E. Rakovský, P. Schwendt, *Transition Met. Chem.*, *35*, 751–756.
- [49] P. Schwendt, P. Švančárek, L. Kuchta, J. Marek, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2161–2166.
- [50] M. T. M. Al-Dajani, H. H. Abdallah, N. Mohamed, M. Hemamalini, H.-K. Fun, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2010**, *66*, m774–m775.
- [51] C.-J. Du, Q.-A. Zhang, L.-S. Wang, C.-L. Du, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2012**, *68*, m99–m100.
- [52] C.-D. Wu, X.-P. Zhan, C.-Z. Lu, H.-H. Zhuang, J.-S. Huang, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2002**, *58*, m228–m230.

LITERATUR

- [53] A. Lakatos, R. Bertani, T. Kiss, A. Venzo, M. Casarin, F. Benetollo, P. Ganis, D. Favretto, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1281–1290.
- [54] F. Ferrier, A. Avezou, G. Terzian, D. Benlian, *J. Mol. Struct.* **1998**, *442*, 281–284.
- [55] B. F. Abrahams, M. Moylan, S. D. Orchard, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1848–1851.
- [56] B. Sheldrick, W. Mackie, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1989**, *45*, 1072–1073.
- [57] P. Klüfers, G. Kramer, H. Piotrowski, J. Senker, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1446–1453.
- [58] M. Saladini, M. Candini, D. Iacopino, L. Menabue, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *292*, 189–197.
- [59] M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *180*, 219–224.
- [60] M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, H. Van Bekkum, J. A. Peters, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1825–1833.
- [61] M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, H. van Bekkum, J. A. Peters, *J. Coord. Chem.* **1994**, *33*, 319–329.
- [62] F. R. Venema, J. A. Peters, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1993**, *112*, 445–450.
- [63] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, 6. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2007**.
- [64] P. Nuhn, *Naturstoffchemie: mikrobielle, pflanzliche und tierische Naturstoffe*, S. Hierzel Verlag, Stuttgart, **1997**.
- [65] M. Ebermann, I. Elmadfa, *Lehrbuch Lebensmittelchemie und Ernährung*, Springer Verlag, Wien, **2008**.
- [66] M. P. Filippov, R. Kohn, *Chem. zvesti* **1974**, *28*, 817–819.
- [67] J. Staněk, J. Cerny, J. Kocourek, J. Pacák, *The Monosaccharides*, Academic Press New York and London **1963**.
- [68] K. Kondo, M. Ameyama, *Chem. Soc. Jpn* **1958**, *22*, 380–386.
- [69] D. Grant, W. F. Long, F. B. Williamson, *Biochem. J.* **1989**, *259*, 41–45.
- [70] S. J. Angyal, D. Greeves, L. Littlemore, *Carbohydr. Res.* **1988**, *174*, 121–131.
- [71] T. Anthonsen, B. Larsen, O. Smidsrød, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 2671–2673.
- [72] S. Stojkovski, D. M. Whitfield, B. Sarkar, R. J. Magee, B. D. James, *J. Inorg. Biochem.* **1990**, *39*, 125–136.
- [73] M. Luisa, D. Ramos, M. Madalena, M. Caldeira, V. M. S. Gil, *Carbohydr. Res.* **1996**, *286*, 1–15.
- [74] M. Branca, G. Micera, D. Sanna, A. Dessi, H. Kozłowski, *J. Chem. Soc.* **1990**, 1997–1999.
- [75] M. Branca, G. Micera, A. Dessi, H. Kozłowski, *J. Chem. Soc.* **1989**, 1283–1287.
- [76] G. Micera, S. Deiana, A. Dessi, A. Pusino, C. Gessa, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *120*, 49–51.
- [77] G. Micera, A. Dessi, H. Kozłowski, B. Radomska, J. Urbanska, P. Decock, B. Dubois, I. Olivier, *Carbohydr. Res.* **1989**, *188*, 25–34.
- [78] M. Branca, G. Micera, A. Dessi, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *153*, 61–65.
- [79] C. P. Rao, S. P. Kaiwar, M. S. S. Raghavan, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1895–1906.
- [80] D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 171–225.

LITERATUR

- [81] K. Burger, *Biocoordination Chemistry. Coordination Chemistry in Biologically Active Systems*, Ellis Horwood, Chichester, **1990**.
- [82] H. A. Tajmir-Riahi, *J. Inorg. Biochem.* **1988**, *32*, 79–87.
- [83] G. M. Escandar, L. F. Sala, M. Gonzalez Sierra, *Polyhedron* **1994**, *13*, 143–150.
- [84] D. M. Whitfield, B. Sarkar, *J. Inorg. Biochem.* **1991**, *41*, 157–170.
- [85] H.-A. Tajmir-Riahi, *J. Inorg. Biochem.* **1986**, *26*, 23–33.
- [86] H. A. Tajmir-Riahi, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *125*, 43–47.
- [87] M. Tonković, H. Bilinski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1025–1030.
- [88] J. Hickman, G. Ashwell, *J. Biol. Chem.* **1960**, *235*, 1566–1570.
- [89] G. Ashwell, A. J. Wahba, J. Hickman, *J. Biol. Chem.* **1960**, *235*, 1559–1565.
- [90] T. T. Nguyen, A. A. Fedorov, L. Williams, E. V. Fedorov, Y. Li, C. Xu, S. C. Almo, F. M. Raushel, *Biochemistry* **2009**, *48*, 8879–8890.
- [91] T. T. Nguyen, S. Brown, A. A. Fedorov, E. V. Fedorov, P. C. Babbitt, S. C. Almo, F. M. Raushel, *Biochemistry* **2008**, *47*, 1194–1206.
- [92] K. N. Allen, A. Lavie, G. K. Farber, A. Glasfeld, G. A. Petsko, D. Ringe, *Biochemistry* **1994**, *33*, 1481–1487.
- [93] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* **2002**, *206*, 242–247.
- [94] G. Kramer, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2000**.
- [95] H. G. Kuivila, A. H. Keough, E. J. Soboczinski, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 780–783.
- [96] J. M. Sugihara, C. M. Bowman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2443–2446.
- [97] N. Christinat, E. Croisier, R. Scopelliti, M. Cascella, U. Röthlisberger, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 5177–5181.
- [98] M. Sánchez, H. Höpfl, M.-E. Ochoa, N. Farfán, R. Santillan, S. Rojas-Lima, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 612–621.
- [99] H. Katagiri, T. Miyagawa, Y. Furusho, E. Yashima, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1773–1776.
- [100] M. Albrecht, M. Fiege, M. Baumert, M. de Groot, R. Fröhlich, L. Russo, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 609–616.
- [101] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268–272.
- [102] R. W. Tilford, W. R. Gemmill, H.-C. zur Loye, J. J. Lavigne, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5296–5301.
- [103] A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F.-G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1515–1562.
- [104] S.-Y. Han, M. M. Joullié, V. V. Fokin, N. A. Petasis, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 2535–2562.
- [105] S.-Y. Han, M. M. Joullié, N. A. Petasis, J. Bigorra, J. Corbera, J. Font, R. M. Ortuño, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 349–362.
- [106] M. M. Sá, G. P. Silveira, M. S. B. Caro, J. Ellena, *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19* 18–23.
- [107] J. A. Boeyens, *J. Chem. Crystallogr.* **1978**, *8*, 317–320.

LITERATUR

- [108] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [109] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. V. Jr., K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, in *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [110] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, in *GaussView*, Version 5.0 ed., Semichem Inc, Shawnee Mission KS, **2009**.
- [111] B. F. Matzanke, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Vol. 4*, John Wiley & Sons, Ltd, **1994**, 1915–1932.
- [112] G. Bavestrello, A. Arillo, U. Benatti, C. Cerrano, R. Cattaneo-Vietti, L. Cortesogno, L. Gaggero, M. Giovine, M. Tonetti, M. Sara, *Nature* **1995**, *378*, 374–376.
- [113] J. D. Birchall, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 351–357.
- [114] T. Schmiederer, S. Rausch, M. Valdebenito, Y. Mantri, E. Mösker, T. Baramov, K. Stelmaszyk, P. Schmieder, D. Butz, S. I. Müller, K. Schneider, M.-H. Baik, K. Hantke, R. D. Süssmuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4230–4233.
- [115] S. D. Kinrade, A. S. Schach, R. J. Hamilton, C. T. G. Knight, *Chem. Commun.* **2001**, 1564–1565.
- [116] S. D. Kinrade, J. W. Del Nin, A. S. Schach, T. A. Sloan, K. L. Wilson, C. T. G. Knight, *Science* **1999**, *285*, 1542–1545.
- [117] K. Benner, P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 541–543.
- [118] K. Benner, P. Klüfers, M. Vogt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1088–1093.
- [119] R. L. Pecsok, R. S. Juvet, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 202–206.
- [120] A. D. Toy, T. D. Smith, J. R. Pilbrow, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2925–2929.
- [121] G. M. Escandar, L. F. Sala, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2053–2057.
- [122] M. Vicedomini, *J. Coord. Chem.* **1983**, *12*, 307–312.
- [123] N. V. D. Y. D. Fridman, A. G. Rustemova, *Zh. Neorg. Khim* **1981**, 2775–2780.
- [124] R. K. P. C. Panda, *Indian J. Chem. A* **1976**, 446–448.
- [125] M. Pfister, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- [126] M. Odoko, M. Yodoshi, N. Okabe, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2006**, *62*, m2021–m2023.
- [127] Y. Arendt, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.

LITERATUR

- [128] P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013–2018.
- [129] X. Kästele, P. Klüfers, T. Kunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2042–2044.
- [130] P. Klüfers, T. Kunte, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4356–4358.
- [131] M. Achternbosch, P. Klüfers, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1994**, *50*, 175–178.
- [132] P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1285–1289.
- [133] T. Kunte, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2002**.
- [134] G. Kramer, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [135] T. Kunte, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1999**.
- [136] G. Kettenbach, Universität Karlsruhe (TH), **1997**.
- [137] Y. Arendt, O. Labisch, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 1213–1224.
- [138] S. J. Angyal, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1991**, *49*, 19–35.
- [139] W. H. Brown, C. S. Foot, *Organic Chemistry*, 2 ed., Saunders College Publishing, Orlando, Florida, USA, **1998**.
- [140] S. Ramamoorthy, G. G. Leppard, *J. Theor. Biol.* **1977**, *66*, 527–540.
- [141] H.-R. Tang, P. S. Belton, S. C. Davies, D. L. Hughes, *Carbohydr. Res.* **2001**, *330*, 391–399.
- [142] C. T. Brett, K. W. Waldron, *Physiology and Biochemistry of Plant Cell Walls*, Chapman & Hall, London, **1990**.
- [143] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage ed., Walter de Gruyter, Berlin New York, **1999**.
- [144] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin New York, **1995**.
- [145] E. Önem-Siakou, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [146] C. E. Holloway, M. Melnik, *Rev. Inorg. Chem.* **1996**, *22*, 101–314.
- [147] D. T. Richens, C. G. Smith, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 706–712.
- [148] K. D. Magers, C. G. Smith, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 515–523.
- [149] M. E. Bodini, L. A. Willis, T. L. Riechel, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1538–1543.
- [150] D. T. Richens, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3681–3683.
- [151] A. Geißelmann, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1998**.
- [152] D. Marinov, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.
- [153] P. J. Blower, S. Prakash, *Perspectives on Bioinorganic Chemistry* **1999**, *4*, 91–143.
- [154] U. Abram, *Compr. Coord. Chem. II* **2004**, *5*, 271–402.
- [155] B. Nock, T. Maina, F. Tisato, M. Papadopoulos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Chiotellis, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2178–2184.
- [156] B. Nock, T. Maina, F. Tisato, M. Papadopoulos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Chiotellis, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4197–4202.
- [157] O. Labisch, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- [158] M. Oßberger, Dissertation, Ludwig-Maximilians Universität München, **2003**.
- [159] P. Grimminger, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- [160] T. I. A. Gerber, D. Luzipo, P. Mayer, *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 1521–1526.

LITERATUR

- [161] M. Porchia, G. Papini, C. Santini, G. G. Lobbia, M. Pellei, F. Tisato, G. Bandoli, A. Dolmella, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4045–4054.
- [162] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4242–4249.
- [163] U. Krämer, J. D. Cotter-Howells, J. M. Charnock, A. J. M. Baker, J. A. C. Smith, *Nature* **1996**, *379*, 638–638.
- [164] P. Deschamps, P. P. Kulkarni, M. Gautam-Basak, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 895–909.
- [165] L. Wang, X.-L. Feng, J. Cai, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2002**, *58*, m209–m211.
- [166] T. Sakurai, H. Iwasaki, T. Katano, Y. Nakahashi, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 660–662.
- [167] W. T. Pennington, A. W. Cordes, D. Kyle, E. W. Wilson, Jr, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1984**, *40*, 1322–1324.
- [168] R. Herak, B. Prelesnik, B. Kamberi, M. B. Celap, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1981**, *37*, 1989–1992.
- [169] P.-F. Wu, D.-S. Li, X.-G. Meng, X.-L. Zhong, C. Jiang, Y.-L. Zhu, Y.-G. Wei, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2005**, *61*, m1553–m1555.
- [170] C. Tessier, F. D. Rochon, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6527–6536.
- [171] R. Alberto, R. Schibli, R. Waibel, U. Abram, A. P. Schubiger, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 901–919.
- [172] Tremaggi, Zulassungsarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- [173] H. Sigel, R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 385–426.
- [174] D. L. Rabenstein, S. A. Daignault, A. A. Isab, A. P. Arnold, M. M. Shoukry, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6435–6439.
- [175] J. M. Rifkind, *Met. Ions Biol. Syst.* **1983**, *15*, 275.
- [176] H. Preut, M. Vornefeld, F. Huber, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1991**, *47*, 264–267.
- [177] Korth, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2007**.
- [178] M. M. Reichvilser, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2010**.
- [179] T. Allscher, X. Kästele, G. Kettenbach, P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1037–1045.
- [180] J. Schulten, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2011**, *346*, 1767–1775.
- [181] D. Heß, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2012**.
- [182] 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.
- [183] P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 191–199.
- [184] M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 661–668.
- [185] N. Ghaschghaie, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2010**.
- [186] JEOL USA, Delta NMR Processing and Control Software, **1990–2006**.

LITERATUR

- [187] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [188] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [189] A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [190] E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* **1980**, *14*, 56–60.
- [191] C. Barnes, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 568.
- [192] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453–457.
- [193] A. Gutbier, M. Woernle, *Ber. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 2716–2720.
- [194] R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835–844.
- [195] J. Chatt, G. A. Rowe, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4019–4033.
- [196] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170–3177.
- [197] S. N. Brown, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4091–4100.
- [198] N. V. Chalov, *Zhur. Priklad. Khim.* **1948**, *21*, 486–495.
- [199] C. E. Cantrell, D. E. Kiely, G. J. Abruscato, J. M. Riordan, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3562–3567.
- [200] M. L. Wolfrom, E. Usdin, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4318–4320.
- [201] R. P. Linstead, L. N. Owen, R. F. Webb, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1225–1231.
- [202] H. Kiliani, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 2710–2716.
- [203] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 1143–1148.

DANKSAGUNG

Danksagung

Ich danke allen (Familie, Freunden, dem Arbeitskreis und dem Analytikteam), die mich in den letzten 4½ Jahren unterstützt, motiviert und angetrieben haben.