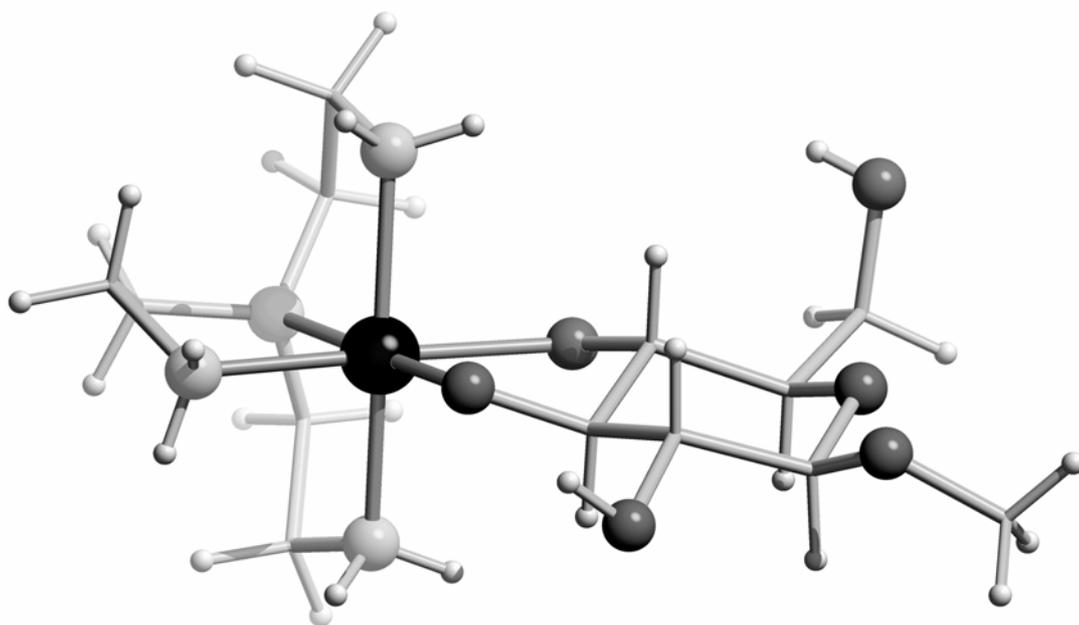


# Heteroleptische Nickel(II)- und Zink(II)-Polyolato-Komplexe

röntgenstrukturanalytische  
und  
spektralphotometrische  
Untersuchungen



Dissertation  
von  
Sven Herdin  
2004



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

# **Heteroleptische Nickel(II)- und Zink(II)-Polyolato-Komplexe**

röntgenstrukturanalytische  
und  
spektralphotometrische  
Untersuchungen

von  
Diplom-Chemiker  
Sven Herdin  
aus München

**2004**



Erklärung:

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

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 05.02.2004



.....

Dissertation eingereicht am: 05.02.2004  
1. Gutachter: Prof. Dr. P. Klüfers  
2. Gutachter: Prof. Dr. T. M. Klapötke  
Tag der mündlichen Prüfung: 29.03.04

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2001 bis März 2004 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Komplexchemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	1
1.1	Lösungsmittel für Polysaccharide.....	1
1.2	Kohlenhydrat-Komplexe von Nickel(II).....	3
1.3	Kohlenhydrat-Komplexe von Zink(II).....	4
1.4	Zielsetzung dieser Arbeit.....	5
<b>2</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	6
2.1	Ni <sup>II</sup> -Polyolato-Komplexe mit den Hilfsliganden tren, tpa und Me <sub>3</sub> tren.....	6
2.1.1	Die Kristallstruktur von [Ni <sub>2</sub> (tren) <sub>2</sub> (Ribt1,2,4,5H <sub>-4</sub> )] · 12 H <sub>2</sub> O ( <b>1</b> ).....	7
2.1.2	Die Kristallstruktur von [Ni <sub>2</sub> (tren) <sub>2</sub> (D-Mann1,2,3,4H <sub>-4</sub> )] · 11 H <sub>2</sub> O ( <b>2</b> ).....	9
2.1.3	Die Kristallstruktur von [Ni(tren)(Me-β-D-Glcp3,4H <sub>-2</sub> )] · 5.5 H <sub>2</sub> O ( <b>3</b> )...	11
2.1.4	Die Kristallstruktur von [Ni(tren)(Cyt2',3'H <sub>-2</sub> )] · 4 H <sub>2</sub> O ( <b>4</b> ).....	13
2.1.5	Die Kristallstruktur von [Ni <sub>2</sub> (tren) <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ](OH) <sub>2</sub> · 10 H <sub>2</sub> O ( <b>5</b> ).....	16
2.1.6	Die Kristallstruktur von [Ni(tpa)(AnErytH <sub>-2</sub> )] · 10.5 H <sub>2</sub> O ( <b>6</b> ).....	19
2.1.7	Die Kristallstruktur von [Ni(Me <sub>3</sub> tren)(AnErytH <sub>-2</sub> )] · 4 H <sub>2</sub> O ( <b>7</b> ).....	21
2.1.8	Die Kristallstruktur von [Ni <sub>2</sub> (Me <sub>3</sub> tren) <sub>2</sub> (Dulc2,3,4,5H <sub>-4</sub> )] · 16 H <sub>2</sub> O ( <b>8</b> )..	23
2.1.9	Die Kristallstruktur von [Ni(Me <sub>3</sub> tren)(α,α-D-Tre2,3H <sub>-2</sub> )] · 5 H <sub>2</sub> O ( <b>9</b> )....	26
2.1.10	Die Kristallstruktur von [Ni <sub>3</sub> (Me <sub>3</sub> tren) <sub>3</sub> (α-CD2,2',2'',3,3',3''H <sub>-6</sub> )] · C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O · 33.77 H <sub>2</sub> O ( <b>10</b> ).....	29
2.2	UV/VIS-spektroskopische Analyse von Lösungsgleichgewichten.....	32
2.2.1	Komplexbildungskonstanten im binären System Ni <sup>II</sup> /tren.....	34
2.2.2	Komplexbildungskonstanten im ternären System Ni <sup>II</sup> /tren/AnEryt.....	38
2.3	Zn <sup>II</sup> -Polyolato-Komplexe mit den Hilfsliganden dien und bpma.....	42
2.3.1	Kristallstruktur von [Zn(dien)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )] · 1.5 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ( <b>11</b> ).....	42
2.3.2	Kristallstruktur von [Zn(dien)(cis-CptdH <sub>-2</sub> )] · cis-Cptd · 1.5 H <sub>2</sub> O ( <b>12</b> )...	45
2.3.3	Kristallstruktur von [Zn(dien)(R,R-trans-ChxdH <sub>-2</sub> )] · R,R-trans-Chxd · 0.96 H <sub>2</sub> O ( <b>13</b> ).....	47
2.3.4	Kristallstruktur von [Zn(dien)(AnErytH <sub>-2</sub> )] · 3 H <sub>2</sub> O ( <b>14</b> ).....	48
2.3.5	Kristallstruktur von [Zn(bpma)(Cyt2',3'H <sub>-2</sub> )] · 5.5 H <sub>2</sub> O ( <b>15</b> ).....	51
2.4	NMR-spektroskopische Untersuchung von Zn <sup>II</sup> -Polyolato-Komplexen.....	52
<b>3</b>	<b>Diskussion</b> .....	54
3.1	Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Ni <sup>II</sup> (amin)/Polyolato-Systeme.....	54
3.1.1	Vergleich der Bindungslängen und -winkel der Nickel(II)-Komplexe.....	57
3.2	Schwierigkeiten bei der Synthese von Zn <sup>II</sup> -Polyolato-Komplexen.....	58
3.2.1	Vergleich der Bindungslängen und -winkel der Zink(II)-Komplexe.....	59
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	60
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	63

---

5.1	Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik.....	63
5.2	Eingesetzte Geräte.....	63
5.3	Edukte, Reagenzien und Lösungsmittel.....	64
5.4	Darstellung der Edukte.....	65
5.4.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tris(2-pyridylmethyl)amin (tpa) .	65
5.4.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2,2',2''-Tris(methylamino)triethylamin (Me <sub>3</sub> tren).....	66
5.4.3	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Bis(2-pyridylmethyl)amin (bpma) ..	67
5.4.4	Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer 1 M wässrigen Lösung von Dihydroxo-tris(2-aminoethyl)amin-nickel(II), Ni-tren.....	69
5.4.5	Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer 1 M wässrigen Lösung von Dihydroxo-2,2',2''-tris(methylamino)triethylamin-nickel(II), Ni-3Me <sub>3</sub> tren.....	70
5.4.6	Darstellung von frisch gefälltem Zinkhydroxid.....	70
5.5	Darstellung der kristallinen Verbindungen.....	71
5.5.1	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [Ni <sub>2</sub> (tren) <sub>2</sub> (Ribt1,2,4,5H <sub>4</sub> )] · 12 H <sub>2</sub> O (1).....	71
5.5.2	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [Ni <sub>2</sub> (tren) <sub>2</sub> (D-Mann1,2,3,4H <sub>4</sub> )] · 11 H <sub>2</sub> O (2).....	71
5.5.3	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [Ni(tren)(Me-β-D-Glcp3,4H <sub>2</sub> )] · 5.5 H <sub>2</sub> O (3).....	72
5.5.4	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [Ni(tren)(Cyt2',3'H <sub>2</sub> )] · 4 H <sub>2</sub> O (4).....	72
5.5.5	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [Ni <sub>2</sub> (tren) <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ](OH) <sub>2</sub> · 10 H <sub>2</sub> O (5).....	73
5.5.6	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [Ni(tpa)(AnErytH <sub>2</sub> )] · 10.5 H <sub>2</sub> O (6).....	73
5.5.7	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [Ni(Me <sub>3</sub> tren)(AnErytH <sub>2</sub> )] · 4 H <sub>2</sub> O (7).....	74
5.5.8	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [Ni <sub>2</sub> (Me <sub>3</sub> tren) <sub>2</sub> (Dulc2,3,4,5H <sub>4</sub> )] · 16 H <sub>2</sub> O (8).....	74
5.5.9	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [Ni(Me <sub>3</sub> tren)(α,α-D-Tre2,3H <sub>2</sub> )] · 5 H <sub>2</sub> O (9).....	75
5.5.10	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [Ni <sub>3</sub> (Me <sub>3</sub> tren) <sub>3</sub> (α-CD- 2,2',2'', 3,3',3''H <sub>6</sub> )] · C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O · 33.77 H <sub>2</sub> O (10).....	75
5.5.11	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [Zn(dien)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )] · 1.5 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (11).....	75

---

5.5.12	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{cis-CptdH}_{-2})] \cdot \text{cis-Cptd} \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>12</b> ) .....	76
5.5.13	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{R,R-trans-ChxdH}_{-2})] \cdot \text{R,R-trans-Chxd} \cdot 0.96 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>13</b> ) .....	76
5.5.14	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{AnErytH}_{-2})] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>14</b> ) .....	77
5.5.15	Arbeitsvorschrift zur Herstellung $[\text{Zn}(\text{bpma})(\text{Cyt}2',3'\text{H}_{-2})] \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>15</b> ) .....	77
5.6	Bestimmung von Komplexbildungskonstanten durch spektralphotometrische Titration .....	78
5.6.1	Durchführung der Messungen .....	78
5.6.2	Auswertung der Messreihen .....	79
5.7	UV/VIS-spektroskopische und chiroptische Untersuchungen .....	80
5.8	Kristallstrukturbestimmung .....	81
5.9	NMR-Spektroskopie .....	82
<b>6</b>	<b>Anhang</b> .....	83
6.1	Angaben zu den Strukturbestimmungen .....	83
6.2	Abbildungen der Kristallstrukturen .....	90
6.3	Messkurven spektralphotometrischer Messreihen .....	105
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	108

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1.1:</b>	Komplexierter Cellulose-Strang. ....	3
<b>Abbildung 2.1:</b>	Darstellung und Strukturformel von $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2]$ . ....	7
<b>Abbildung 2.2:</b>	Reaktionsschema der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{amin})(\text{OH})_2$ -Systemen und Polyolen. ....	7
<b>Abbildung 2.3:</b>	Fischer-Projektion von Ribitol und Riboflavin. ....	8
<b>Abbildung 2.4:</b>	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{Ribt}1,2,4,5\text{H}_{-4})]$ in Kristallen von <b>1</b> . ....	9
<b>Abbildung 2.5:</b>	Fischer-Projektion von D-Arabitol und D-Mannitol. ....	10
<b>Abbildung 2.6:</b>	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{D-Mann}1,2,3,4\text{H}_{-4})]$ in Kristallen von <b>2</b> . ....	11
<b>Abbildung 2.7:</b>	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp}3,4\text{H}_{-2})]$ in Kristallen von <b>3</b> . ....	12
<b>Abbildung 2.8:</b>	Koordinationsmöglichkeiten des Methyl- $\beta$ -D-glucoopyranosids an ein Ni-tren-Fragment. ....	13
<b>Abbildung 2.9:</b>	Nucleoside der Ribonucleinsäure. ....	14
<b>Abbildung 2.10:</b>	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{Cyt}2',3'\text{H}_{-2})]$ in Kristallen von <b>4</b> . ....	15
<b>Abbildung 2.11:</b>	Konformationen der Strukturelemente im Komplex $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{Cyt}2',3'\text{H}_{-2})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>4</b> ). ....	16
<b>Abbildung 2.12:</b>	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{OH})_2$ in Kristallen von <b>5</b> . ....	17
<b>Abbildung 2.13:</b>	Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems der asymmetrischen Einheit von <b>5</b> . ....	18
<b>Abbildung 2.14:</b>	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[\text{Ni}(\text{tpa})(\text{AnErytH}_{-2})]$ in Kristallen von <b>6</b> . ....	20
<b>Abbildung 2.15:</b>	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\text{AnErytH}_{-2})]$ in Kristallen von <b>7</b> . ....	21
<b>Abbildung 2.16:</b>	Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems der asymmetrischen Einheit von <b>7</b> . ....	22
<b>Abbildung 2.17:</b>	Alternative Methode zur Darstellung einer wässrigen $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Me}_3\text{tren})$ -Lösung. ....	23
<b>Abbildung 2.18:</b>	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[\text{Ni}_2(\text{Me}_3\text{tren})_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_{-4})]$ in Kristallen von <b>8</b> . ....	24
<b>Abbildung 2.19:</b>	Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems der asymmetrischen Einheit von <b>8</b> . ....	25
<b>Abbildung 2.20:</b>	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\alpha, \alpha\text{-D-Tre}2,3\text{H}_{-2})]$ in Kristallen von <b>9</b> . ....	27

<b>Abbildung 2.21:</b> Schematische Darstellung der komplexierten $\alpha,\alpha$ -D-Trehalose in Verbindung <b>9</b> .....	28
<b>Abbildung 2.22:</b> Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems der asymmetrischen Einheit von <b>9</b> .....	28
<b>Abbildung 2.23:</b> Schakal-Darstellung des Moleküls $[\text{Ni}_3(\text{Me}_3\text{tren})_3(\alpha\text{-CD-2,2',2'',3,3',3''H-6})] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ in Kristallen von <b>10</b> .....	31
<b>Abbildung 2.24:</b> Schakal-Darstellung der Verbindung <b>10</b> in der Draufsicht.....	32
<b>Abbildung 2.25:</b> FIT/EFA-Vergleich des Modells A.....	35
<b>Abbildung 2.26:</b> Absorptionsspektrum von Kristallen des Zweikernkomplexes $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ .....	36
<b>Abbildung 2.27:</b> FIT/EFA-Vergleich des Modells B.....	36
<b>Abbildung 2.28:</b> FIT/EFA-Vergleich des Modells C.....	37
<b>Abbildung 2.29:</b> Teilchenverteilung für das binäre System $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}$ als Funktion des pH-Wertes.....	38
<b>Abbildung 2.30:</b> Vergleich der Absorptionsspektren des binären $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}$ - und des ternären $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}/\text{AnEryt}$ - Systems bei pH 13.....	39
<b>Abbildung 2.31:</b> CD-Spektren des Systems $\text{Ni-tren}/\text{Cytidin}$ .....	40
<b>Abbildung 2.32:</b> Teilchenverteilung für das ternäre System $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}/\text{AnEryt}$ als Funktion des pH-Wertes.....	41
<b>Abbildung 2.33:</b> Berechnete Absorptionsspektren signifikanter Komplexe im ternären System $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}/\text{AnEryt}$ .....	41
<b>Abbildung 2.34:</b> Reaktionsschema der Umsetzung von $\text{Zn}(\text{amin})(\text{OH})_2$ -Systemen und Polyolen.....	42
<b>Abbildung 2.35:</b> Reaktionsschema der Umsetzung einer wässrigen dien/Polyol-Lösung mit Dimethylzink.....	42
<b>Abbildung 2.36:</b> ORTEP-Darstellung des Moleküls $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)]$ in Kristallen von <b>11</b> .....	43
<b>Abbildung 2.37:</b> Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in <b>11</b> .....	44
<b>Abbildung 2.38:</b> ORTEP-Darstellung von $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{cis-CptdH-}_2)]$ in Kristallen von <b>12</b> .....	45
<b>Abbildung 2.39:</b> Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems der asymmetrischen Einheit von <b>12</b> .....	46
<b>Abbildung 2.40:</b> ORTEP-Darstellung von $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{R,R-trans-ChxdH-}_2)]$ in Kristallen von <b>13</b> .....	48
<b>Abbildung 2.41:</b> ORTEP-Darstellung des Moleküls $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{AnErytH-}_2)]$ in Kristallen von <b>14</b> .....	49
<b>Abbildung 2.42:</b> Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems der asymmetrischen Einheit von <b>14</b> .....	50

---

<b>Abbildung 2.43:</b>	ORTEP-Darstellung von [Zn(dien)(Cyt2',3'H <sub>2</sub> )] in Kristallen von <b>15</b> .	52
<b>Abbildung 2.44:</b>	<sup>13</sup> C-NMR-Vergleich des Zn/dien/1,4-Anhydroerythritol-Systems bei pH 12.	53
<b>Abbildung 3.1:</b>	Topologie tripodaler Tetraamin-Liganden und deren Ni <sup>II</sup> -Komplexe mit NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Ionen.	56
<b>Abbildung 3.2:</b>	Ringkonformation von Tetraamin-Liganden.	58
<b>Abbildung 4.1:</b>	Bindungsmodus in heteroleptischen Ni <sup>II</sup> -Polyolato-Komplexen.	60
<b>Abbildung 4.2:</b>	Strukturformeln der in Ni <sup>II</sup> (amin)-Systemen verwendeten Polyole.	61
<b>Abbildung 4.3:</b>	Bindungsmodus in heteroleptischen Zn <sup>II</sup> -Polyolato-Komplexen.	62
<b>Abbildung 6.1:</b>	Die Kristallstruktur von <b>1</b> mit Blickrichtung entlang [0 $\bar{1}$ 0].	90
<b>Abbildung 6.2:</b>	Die Kristallstruktur von <b>2</b> mit Blickrichtung entlang [ $\bar{1}$ 00].	91
<b>Abbildung 6.3:</b>	Die Kristallstruktur von <b>3</b> mit Blickrichtung entlang [0 $\bar{1}$ 0].	92
<b>Abbildung 6.4:</b>	Die Kristallstruktur von <b>4</b> mit Blickrichtung entlang [0 $\bar{1}$ 0].	93
<b>Abbildung 6.5:</b>	Die Kristallstruktur von <b>5</b> mit Blickrichtung entlang [0 $\bar{1}$ 0].	94
<b>Abbildung 6.6:</b>	Die Kristallstruktur von <b>6</b> mit Blickrichtung entlang [ $\bar{1}$ 00].	95
<b>Abbildung 6.7:</b>	Die Kristallstruktur von <b>7</b> mit Blickrichtung entlang [00 $\bar{1}$ ].	96
<b>Abbildung 6.8:</b>	Die Kristallstruktur von <b>8</b> mit Blickrichtung entlang [ $\bar{1}$ 00].	97
<b>Abbildung 6.9:</b>	Die Kristallstruktur von <b>9</b> mit Blickrichtung entlang [ $\bar{1}$ 00].	98
<b>Abbildung 6.10:</b>	Die Kristallstruktur von <b>10</b> mit Blickrichtung entlang [ $\bar{1}$ 00].	99
<b>Abbildung 6.11:</b>	Die Kristallstruktur von <b>11</b> mit Blickrichtung entlang [ $\bar{1}$ 00].	100
<b>Abbildung 6.12:</b>	Die Kristallstruktur von <b>12</b> mit Blickrichtung entlang [ $\bar{1}$ 00].	101
<b>Abbildung 6.13:</b>	Die Kristallstruktur von <b>13</b> mit Blickrichtung entlang [0 $\bar{1}$ 0].	102
<b>Abbildung 6.14:</b>	Die Kristallstruktur von <b>14</b> mit Blickrichtung entlang [00 $\bar{1}$ ].	103
<b>Abbildung 6.15:</b>	Die Kristallstruktur von <b>15</b> mit Blickrichtung entlang [ $\bar{1}$ 00].	104
<b>Abbildung 6.16:</b>	Messung 1 (binäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 1.88–6.62.	105
<b>Abbildung 6.17:</b>	Messung 2 (binäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 1.98–7.49.	105
<b>Abbildung 6.18:</b>	Messung 3 (binäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 6.30–12.03.	106
<b>Abbildung 6.19:</b>	Messung 4 (binäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 1.85–6.88.	106
<b>Abbildung 6.20:</b>	Messung 5 (binäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 2.13–8.50.	106
<b>Abbildung 6.21:</b>	Messung 6 (binäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 7.82–12.04.	107
<b>Abbildung 6.22:</b>	Messung 7 (ternäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 1.95–12.06.	107

<b>Abbildung 6.23:</b> Messung 8 (ternäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 7.95–12.10. ....	107
---	-----

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1.1:</b>	Beispiele wässriger Cellulose-Lösungsmittel. ....	2
<b>Tabelle 2.1:</b>	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{OH})_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>5</b> ). ....	18
<b>Tabelle 2.2:</b>	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\text{AnErytH}_{-2})] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>7</b> ). ....	22
<b>Tabelle 2.3:</b>	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ni}_2(\text{Me}_3\text{tren})_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_{-4})] \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>8</b> ). ....	25
<b>Tabelle 2.4:</b>	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\alpha, \alpha\text{-D-Tre}2,3\text{H}_{-2})] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>9</b> ). ....	29
<b>Tabelle 2.5:</b>	Komplexbildungskonstanten und berechnete Wellenlängen des Systems $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}$ . ....	38
<b>Tabelle 2.6:</b>	Komplexbildungskonstanten und berechnete Wellenlängen des Systems $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}/\text{AnEryt}$ . ....	40
<b>Tabelle 2.7:</b>	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot 1.5 \text{ C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ( <b>11</b> ). ....	44
<b>Tabelle 2.8:</b>	Wasserstoffbrückenbindungen der asymmetrischen Einheit in <b>12</b> . ....	47
<b>Tabelle 2.9:</b>	Wasserstoffbrückenbindungen der asymmetrischen Einheit in <b>14</b> . ....	50
<b>Tabelle 3.1:</b>	Nickel-Sauerstoff-Bindungslängen und -winkel von $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Polyolato-Komplexen. ....	57
<b>Tabelle 3.2:</b>	Zink-Sauerstoff-Bindungslängen und -winkel von $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Polyolato-Komplexen. ....	59
<b>Tabelle 5.1:</b>	Scan-Parameter für die UV/VIS-Absorptionsmessungen. ....	79
<b>Tabelle 5.2:</b>	Experimentelle Parameter der spektralphotometrischen Titrationsen und Gütefaktoren bei der Berechnung der Komplexbildungskonstanten. ....	80
<b>Tabelle 6.1:</b>	Kristallographische Daten der Verbindung <b>1</b> und <b>2</b> . ....	83
<b>Tabelle 6.2:</b>	Kristallographische Daten der Verbindung <b>3</b> und <b>4</b> . ....	84
<b>Tabelle 6.3:</b>	Kristallographische Daten der Verbindung <b>5</b> und <b>6</b> . ....	85
<b>Tabelle 6.4:</b>	Kristallographische Daten der Verbindung <b>7</b> und <b>8</b> . ....	86
<b>Tabelle 6.5:</b>	Kristallographische Daten der Verbindung <b>9</b> und <b>10</b> . ....	87
<b>Tabelle 6.6:</b>	Kristallographische Daten der Verbindung <b>11</b> und <b>12</b> . ....	88
<b>Tabelle 6.7:</b>	Kristallographische Daten der Verbindung <b>13</b> , <b>14</b> , und <b>15</b> . ....	89

## Verbindungsverzeichnis

- 1 [Ni<sub>2</sub>(tren)<sub>2</sub>(Ribt1,2,4,5H<sub>-4</sub>)] · 12 H<sub>2</sub>O
- 2 [Ni<sub>2</sub>(tren)<sub>2</sub>(D-Mann1,2,3,4H<sub>-4</sub>)] · 11 H<sub>2</sub>O
- 3 [Ni(tren)(Me-β-D-Glcp3,4H<sub>-2</sub>)] · 5.5 H<sub>2</sub>O
- 4 [Ni(tren)(Cyt2',3'H<sub>-2</sub>)] · 4 H<sub>2</sub>O
- 5 [Ni<sub>2</sub>(tren)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>](OH)<sub>2</sub> · 10 H<sub>2</sub>O
- 6 [Ni(tpa)(AnErytH<sub>-2</sub>)] · 10.5 H<sub>2</sub>O
- 7 [Ni(Me<sub>3</sub>tren)(AnErytH<sub>-2</sub>)] · 4 H<sub>2</sub>O
- 8 [Ni<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>tren)<sub>2</sub>(Dulc2,3,4,5H<sub>-4</sub>)] · 16 H<sub>2</sub>O
- 9 [Ni(Me<sub>3</sub>tren)(α,α-D-Tre2,3H<sub>-2</sub>)] · 5 H<sub>2</sub>O
- 10 [Ni<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>tren)<sub>3</sub>(α-CD-2,2',2'',3,3',3''H<sub>-6</sub>)] · C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O · 33.77 H<sub>2</sub>O
- 11 [Zn(dien)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)] · 1.5 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>
- 12 [Zn(dien)(cis-CptdH<sub>-2</sub>)] · cis-Cptd · 1.5 H<sub>2</sub>O
- 13 [Zn(dien)(R,R-trans-ChxdH<sub>-2</sub>)] · R,R-trans-Chxd · 0.96 H<sub>2</sub>O
- 14 [Zn(dien)(AnErytH<sub>-2</sub>)] · 3 H<sub>2</sub>O
- 15 [Zn(bpma)(Cyt2',3'H<sub>-2</sub>)] · 5.5 H<sub>2</sub>O

## Abkürzungen

Å	Ångström [ $10^{-10}$ m]
abap	<i>N</i> -(2-aminoethyl)- <i>N,N'</i> -bis(3-aminopropyl)amin
Ribt	Ribitol (Adonitol)
aepd	<i>N</i> -(2-aminoethyl)pyrrolidin-3,4-diamin
AGU	Anhydroglucose-Einheit
AnEryt	1,4-Anhydroerythritol
baep	<i>N,N'</i> -bis(2-aminoethyl)-1,3-propanediamin
bpma	Bis(2-pyridylmethyl)amin
CD	Cyclodextrin
Chxd	1,2-Cyclohexandiol
CIS	<i>coordination induced shift</i>
Cptd	1,2-Cyclopentandiol
Cyt	Cytidin
chxn	1,2-Diaminocyclohexan
dien	Diethylentriamin
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonucleinsäure
Dulc	Dulcitol (Galactitol)
EA	Elementaranalyse
EFA	<i>evolving factor analysis</i>
en	Ethylendiamin
eq	Äquivalente
FAB	<i>fast atom bombardment</i>
Glcp	Glucopyranosid
M	molar
<i>m/z</i>	Masse-Ladungs-Verhältnis
M <sup>+</sup>	Molekülion
Mann	Mannitol
Me	Methyl
Me <sub>3</sub> tren	2,2',2''-Tris(methylamino)triethylamin
Me <sub>6</sub> tren	Tris{2-(dimethylamino)ethyl}amin
MS	<i>mass spectroscopy</i> (Massenspektroskopie)
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Magnetische Kernresonanz)
RNA	Ribonucleinsäure
tacn	1,4,7-Triazacyclononan

tn	Trimethylendiamin
tpa	Tris(2-pyridylmethyl)amin
Tre	Trehalose
tren	Tris(2-aminoethyl)amin
trpn	Tris(3-aminopropyl)amin
UV/VIS	<i>ultraviolet/visible</i>

# 1 Einleitung

Als eine der vier großen Naturstoffklassen sind Kohlenhydrate neben Nucleinsäuren, Proteinen und Lipiden ein essentieller Bestandteil lebender Organismen. Sie besitzen den größten Gewichtsanteil aller Substanzklassen in der Biosphäre und kommen in allen Lebewesen vor. Die Hauptmenge an Kohlenhydraten ist aber sicherlich im Pflanzenreich zu finden. Die *de-novo*-Biosynthese organischer Materie in grünen Landpflanzen produziert unmittelbar etwa  $2 \cdot 10^{11}$  Tonnen Kohlenhydrate im Jahr<sup>[1]</sup>. Der weitaus größte Teil aller in der Natur vorkommenden Kohlenhydrate besteht nicht aus freien Monosacchariden, sondern aus deren Kondensationsprodukten, Oligo- und Polysacchariden.

## 1.1 Lösungsmittel für Polysaccharide

Das in der Natur am häufigsten vorkommende und technisch wichtigste Polysaccharid ist die Cellulose. Cellulose bildet als Gerüstsubstanz den Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände. Hauptquelle für Cellulose ist Holz, das je nach Sorte zwischen 40 und 50 % dieses Polysaccharids enthält. Baumwollfasern, Jute, Flachs oder Hanf bestehen aus nahezu reiner Cellulose. Die als Homopolysaccharid bezeichnete Cellulose ist ausschließlich aus  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpften Anhydroglucose-Molekülen aufgebaut. Der bandartige Aufbau wird in sich durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Des Weiteren kommt es zu einer intermolekularen Stabilisierung von Cellulose-Molekülen durch Wasserstoffbrückenbindungen. Die entscheidende Eigenschaft dieser Makromolekülstruktur liegt darin, dass Cellulose weder in Wasser noch in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln aufgelöst und dadurch industriell nutzbar gemacht werden kann. Ein wichtiger Schritt zur Verwertbarkeit dieses nachwachsenden Rohstoffs liegt in seiner Derivatisierung.<sup>[2]</sup> Das Natriumsalz der Carboxymethylcellulose (CMC), noch heute der wichtigste ionische Cellulose-Ether (weltweit: 300 000 t/a) wurde bereits Anfang des 20. Jahrhunderts in Deutschland kommerziell produziert. Weitere Cellulose-Derivate wie Cellulose-Acetat (weltweit: 900 000 t/a), Cellulose-Nitrat (weltweit: 200 000 t/a) oder Cellulose-Xanthogenat (weltweit: 3 200 000 t/a) sind, Jahrzehnte nach ihrer Entdeckung<sup>[3]</sup>, immer noch von wirtschaftlichem Interesse. Jüngste Forschungs- und Entwicklungsarbeiten konzentrieren sich auf Polymere – basierend auf Cellulose – mit verschiedenen funktionellen Gruppen. Funktionelle Gruppen wie Chromophore, Fluorophore, redox-aktive Gruppen oder Substituenten mit magnetischen, optischen oder biologisch-aktiven Eigenschaften stehen hierbei im Mittelpunkt. Der Ansporn für die Entwicklung neuer Methoden zur Funktionalisierung von Cellulose war sicherlich die Entwicklung einer Vielfalt neuer Lösungsmittel für Polysaccharide. Aufgrund der Vielzahl

der Cellulose-Lösungsmittel wird im Folgenden nur auf Systeme im wässrigen Medium näher eingegangen. Trotzdem sei erwähnt, dass organische wie auch so genannte derivatisierende Cellulose-Lösungsmittel bei der Funktionalisierung von Polysacchariden eine wichtige Rolle spielen<sup>[4]</sup>. Derivatisierende Lösungsmittel wie z. B.  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3/\text{DMF}$  oder  $\text{DMF}/\text{N}_2\text{O}_4$  bilden durch Einführung neuer funktioneller Gruppen hydrolyseinstabile, in organischen Lösungsmitteln lösliche Cellulose-Intermediate. Organische Cellulose-Lösungsmittel sind überwiegend Ein-, Zwei- oder Drei-Komponenten-Systeme, die sich sehr gut für partielle Substitutionsreaktionen eignen. Beispiele hierfür sind *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid, Triethylamin-*N*-oxid,  $\text{DMA}/\text{LiCl}$ ,  $\text{NH}_3/\text{NaCl}/\text{DMSO}$  oder Diethylamin/ $\text{SO}_2/\text{DMSO}$ .

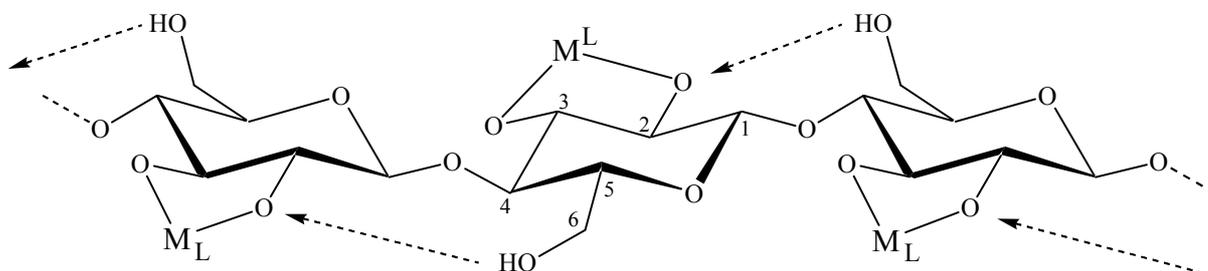
Zu den Cellulose-Lösungsmitteln im wässrigen Medium gehören Übergangsmetall-Komplexe, wässrige Basen oder Schmelzen<sup>[5]</sup> aus anorganischen Salzen wie zum Beispiel  $\text{LiX} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $2 \leq n \leq 5$ ),  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , oder  $\text{NaSCN}/\text{KSCN}/\text{LiSCN}/\text{H}_2\text{O}$ . Wässrige Lösungsmittel für Polysaccharide werden weitgehend in der Regeneration von Cellulose eingesetzt. Hierzu zählen vor allem Lösungen von anorganischen Salzen oder Komplexverbindungen. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über wässrige Cellulose-Lösungsmittel.

**Tabelle 1.1:** Beispiele wässriger Cellulose-Lösungsmittel.

Verbindungs-Typ	Abkürzung	Aktive Spezies
Übergangsmetall-Komplexe mit Aminen <sup>[7]</sup>	Cd-en <sup>[6]</sup>	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2)_3](\text{OH})_2$
	Cd-tren <sup>[8]</sup>	$[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}](\text{OH})_2$
	Co-en <sup>[9]</sup>	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2)_3](\text{OH})_2$
	Cu-pren <sup>[10]</sup>	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$
	Cu-NH <sub>3</sub> <sup>[11]</sup>	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
	Cu-en <sup>[12]</sup>	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$
	Ni-NH <sub>3</sub> <sup>[13]</sup>	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$
	Ni-en <sup>[13]</sup>	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2)_3](\text{OH})_2$
	Ni-tren <sup>[14]</sup>	$[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}](\text{OH})_2$
	Pd-en <sup>[14]</sup>	$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2)](\text{OH})_2$
Übergangsmetall-Komplexe mit Weinsäure	Zn-en <sup>[15]</sup>	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2)_3](\text{OH})_2$
	Fe-tart <sup>[16]</sup>	$\text{Na}_6[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3]$
Ammoniumhydroxide <sup>[17]</sup>	Triton B	Trimethylbenzylammoniumhydroxid
	TEOH	Tetraethylammoniumhydroxid
	Triton F	Dimethyldibenzylammoniumhydroxid
	GuOH	Guanidiniumhydroxid
Alkali-Hydroxide		$\text{NaOH}^{[18]}$
		$\text{LiOH}^{[19]}$

Das bekannteste wässrige Cellulose-Lösungsmittel ist zweifellos Schweizer Reagenz, welches immer noch von großem industriellen Nutzen ist. Es dient zur Herstellung von Dialysemembranen aus Regeneratcellulose.<sup>[20]</sup> Metallhaltige Lösungsmittel lassen sich aufgrund zweier unterschiedlicher Lösungsmechanismen von Cellulose in koordinierende und nichtkoordinierende Lösungsmittel einteilen. Homoleptische Amin-Komplexe, wie z. B. Cd-en, Co-en, Ni-NH<sub>3</sub>, Ni-en oder Zn-en, sind nichtkoordinierende Lösungsmittel. Sie enthalten große Kationen und bewirken bei Anwesenheit hoher Hydroxidkonzentrationen eine Separation der Cellulose-Stränge. In ihrer Wirkungsweise sind sie mit sperrigen Kationen wie etwa Triton B oder Triton F zu vergleichen.

Durch koordinierende Lösungsmittel werden die Hydroxylgruppen an C2 und C3 der Anhydroglucose-Einheit (AGU) spezifisch deprotoniert. Die Komplexbildung der Diolat-Einheit führt zur Spaltung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Cellulose-Strängen (Abbildung 1.1). Da die koordinierenden Cellulose-Lösungsmittel wie Cu-NH<sub>3</sub>, Cd-tren, Pd-en oder Ni-tren derzeit die einzigen nicht-derivatisierenden Lösungsmittel sind, die Cellulose molekulardispers auflösen, gab es Untersuchungen zur Koordinationschemie vor allem von Kupfer(II) und Palladium(II) mit verschiedenen Polyolatomliganden.<sup>[21]</sup> Des Weiteren wurden von *Sallwächter* und *Burchard*<sup>[22]</sup> Streuexperimente und rheologische Untersuchungen am System Cd-tren durchgeführt.



**Abbildung 1.1:** Komplexierter Cellulose-Strang; M = Cd, Cu, Ni, Pd; L = en, NH<sub>3</sub>, pren, tren. Die Pfeile deuten intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen an.

## 1.2 Kohlenhydrat-Komplexe von Nickel(II)

Das koordinierende Cellulose-Lösungsmittel Ni-tren vermag Baumwollinters mit einem Polymerisationsgrad DP < 6300 aufzulösen.<sup>[23]</sup> Bei einem patentierten Verfahren wird Ni-tren für die Abtrennung von Hemicellulosen aus hemicellulosehaltiger Biomasse verwendet.<sup>[24]</sup> Außerdem konnte gezeigt werden, dass unter Verwendung von Ni-tren eine vollständig homogene Carboxymethylierung von Cellulose möglich ist.<sup>[25]</sup>

Strukturelle Erkenntnisse über Nickel(II)-Kohlenhydrat-Komplexe sind in der Literatur allerdings stark limitiert. So wurden in den letzten Jahren vor allem geladene Ni<sup>II</sup>-Komplexe mit *N*-Glycosiden untersucht und charakterisiert. Durch Umsetzung von Nickel(II)halogeniden mit tren<sup>[26]</sup>, tn<sup>[27]</sup> oder en<sup>[28]</sup> und Aldosen bilden sich durch Refluxieren Glycosylamin-Komplexe des Typs [Ni(aldosyl)(amin)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, [Ni(aldosyl)<sub>2</sub>(amin)]<sup>2+</sup> oder [Ni(aldosyl)<sub>3</sub>(amin)]<sup>2+</sup>. Nickel(II)-Komplexe von D-Glucosamin-Derivaten sind unter anderem von medizinischem Interesse. Zum Beispiel wurde festgestellt, dass die Komplexe [Ni(D-GlcN-en)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O und [Ni(D-GlcN-tn)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O antimykotische Aktivität gegenüber dem krankheitserregenden Hefepilz *Candida albicans* zeigen.<sup>[29]</sup>

Durch Umsetzen einer wässrigen Ni-tren-Lösung mit 1,4-Anhydroerythritol, Methyl-β-D-ribofuranosid oder Saccharose konnte *Kettenbach* die ersten neutralen Nickel(II)-Kohlenhydrat-Komplexe in kristalliner Form isolieren und röntgenographisch charakterisieren.<sup>[30]</sup>

### 1.3 Kohlenhydrat-Komplexe von Zink(II)

Zink ist nach Eisen das zweithäufigste Übergangsmetall im Organismus. Heutzutage sind bereits mehrere hundert Zinkproteine bekannt und obwohl die biologische Funktion von Zink bereits Ende des 19. Jahrhunderts durch *Raulin*<sup>[31]</sup> erkannt wurde, sind zinkhaltige Proteine erst spät entdeckt worden. Die biologische Funktionsvielfalt von Zn<sup>II</sup> ist beträchtlich und reicht von katalytischer Wirkung (Hydrolasen, Synthasen, Isomerasen oder Ligasen), hormoneller Regulation bis hin zur Stabilisierung von Protein-Tertiärstrukturen (Zinkfinger). Um strukturelle und mechanistische Informationen über die biologische Funktionsweise von Zink(II) zu sammeln, wurden zahlreiche Untersuchungen mit Zinkkomplexen, die als Modell-Verbindungen für Enzyme dienen, durchgeführt. So ist z. B. [Zn(tren)(OH)]<sup>+</sup> ein hervorragender Katalysator für die Hydratation von Acetaldehyd (wird im Organismus von der Carboanhydrase katalysiert).<sup>[32]</sup>

In den letzten Jahren war ein Schwerpunkt der bioanorganischen Chemie, in Hinblick auf zuckermetabolisierende Enzyme oder zuckerbindende Proteine, die Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Kohlenhydraten und redox-inaktiven Metallzentren wie z. B. Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup>.<sup>[33]</sup> Auf niedermolekularer Ebene werden in der Literatur vor allem geladene Zink(II)-Komplexe mit *N*-Glycosiden wie z. B. [Zn(D-GlcN-en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup><sup>[34]</sup> oder [Zn{(D-Glc)<sub>2</sub>-tacn}Cl]<sup>+</sup><sup>[35]</sup> beschrieben. Durch das Auflösen von frisch gefälltem Zinkhydroxid in Gegenwart von Kohlenhydraten und Diethylentriamin konnte *Mayer*<sup>[36]</sup> erstmals zeigen, dass die Entstehung neutraler Zn<sup>II</sup>-Polyolato-Komplexe in wässriger Lösung möglich ist.

## 1.4 Zielsetzung dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, neue Polyolato-Komplexe mit Nickel(II) und Zink(II) herzustellen, um strukturelle Erkenntnisse über diese Verbindungsklasse zu erzielen und Aussagen über die Komplexbereitschaft der jeweiligen Polyole treffen zu können. Durch Verwendung von Aminen als Chelathilfsliganden soll die Koordinationsvielfalt der polyfunktionellen Kohlenhydrate bzw. deren Derivate reduziert werden. Kristallin erhaltene Verbindungen werden mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Aufgrund der Tatsache, dass oktaedrisch koordiniertes Nickel(II) keine aussagekräftige NMR-spektroskopische Untersuchung zulässt, soll mit Hilfe von spektralphotometrischer Titration das Lösungsgleichgewicht im System  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}$  untersucht werden. Im Allgemeinen sind für die Untersuchung von Protolyse- und Komplexgleichgewichten in Lösung die Potentiometrie und die Spektralphotometrie die am häufigsten verwendeten Methoden. Die elektrochemischen Methoden haben allerdings ihre Grenzen<sup>[37]</sup>, falls die Systeme mehrstufig dissoziieren oder die pK-Werte nahe beieinander liegen. Außerdem können bei der Potentiometrie Komplexe, deren Protonenbilanz sich nicht ändert leichter übersehen werden. Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie können auch Komplexe in geringerer Konzentration analysiert werden wodurch sie gegenüber der Potentiometrie im Vorteil ist.

## 2 Ergebnisse

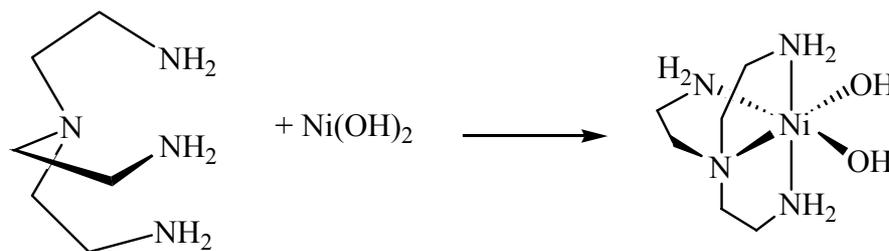
Im ersten Teil werden neue heteroleptische Nickel(II)-Polyolato-Komplexe vorgestellt. Zur Stabilisierung der Nickel(II)-Kohlenhydrat-Verbindungen wurden die vierzähligen Chelatliganden tren, tpa und Me<sub>3</sub>tren verwendet. Durch den Einsatz dieser als Hilfsliganden bezeichneten Amine, können die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Ni<sup>II</sup>(amin)/Polyol-Systeme herausgearbeitet werden. Die Modifikation des Hilfsliganden tren durch Einführen von Methylgruppen bzw. aromatischen Komponenten soll dazu beitragen, dass einerseits die Beständigkeit (Ni-tren-Lösungen färben sich in Gegenwart von Aceton braun) der wässrigen Reaktionslösungen gegenüber unpolareneren Lösungsmitteln (z. B. Aceton, *iso*-Propanol) erhöht und andererseits die Kristallisationsneigung der Ni<sup>II</sup>-Komplexe gesteigert wird. Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaft der Nickel(II)-Polyolato-Komplexe können keine NMR-spektroskopischen Aussagen über konkurrierende Spezies in Lösung gemacht werden, und man ist auf die Isolierung der Verbindungen in kristalliner Form angewiesen. Aufgrund dessen erfolgt die Charakterisierung aller Verbindungen durch die Kristallstrukturanalyse. Im zweiten Teil wird auf das Lösungsgleichgewicht der Systeme Ni<sup>II</sup>/tren und Ni<sup>II</sup>/tren/AnEryt mittels spektralphotometrischer Titration eingegangen.

Abschließend werden im dritten Teil neue heteroleptische Zink(II)-Polyolato-Komplexe vorgestellt. Zur Stabilisierung der Zink(II)-Komplexe wurden die dreizähligen Chelatliganden dien und bpma verwendet.

### 2.1 Ni<sup>II</sup>-Polyolato-Komplexe mit den Hilfsliganden tren, tpa und Me<sub>3</sub>tren

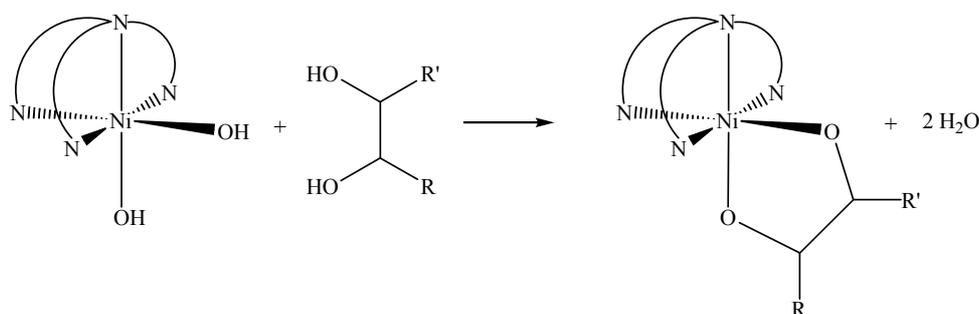
Durch Einsatz des Cellulose-Lösungsmittels Ni-tren konnten bereits Ni<sup>II</sup>(tren)-Polyolato-Komplexe mit den Diolen Ethylenglykol und (*R,R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol sowie mit den Zuckeralkoholen Erythritol, D-Arabitol und Dulcitol in kristalliner Form isoliert werden.<sup>[38]</sup>

Die wässrige [Ni(tren)(OH)<sub>2</sub>]-Lösung (siehe Tabelle 1.1) ist ein koordinierendes Lösungsmittel für Polyole. Durch die Komplexierung des vierzähligen Chelatliganden tren verbleiben zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen an Ni<sup>2+</sup>, an die Diolate angreifen können.



**Abbildung 2.1:** Darstellung und Strukturformel von  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2]$ .

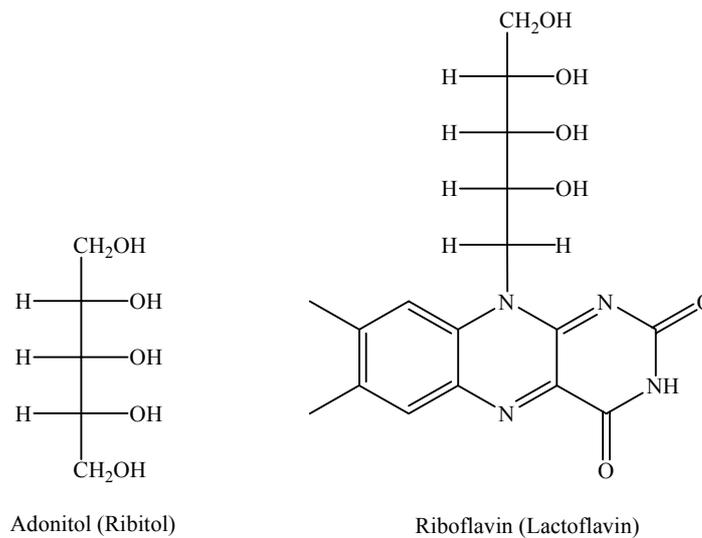
Wässrige Systeme, die man durch Umsetzung von Nickelhydroxid und tpa bzw.  $\text{Me}_3\text{tren}$  erhält, können durch das gleiche Komplexierungsmuster beschrieben werden. Die Komplexierung der vorgestellten  $\text{Ni}^{\text{II}}$ (amin)-Polyolato-Komplexe basiert, unabhängig vom verwendeten Hilfsliganden, auf der in Abbildung 2.2 dargestellten Reaktionsgleichung.



**Abbildung 2.2:** Reaktionsschema der Umsetzung von  $\text{Ni}(\text{amin})(\text{OH})_2$ -Systemen und Polyolen.

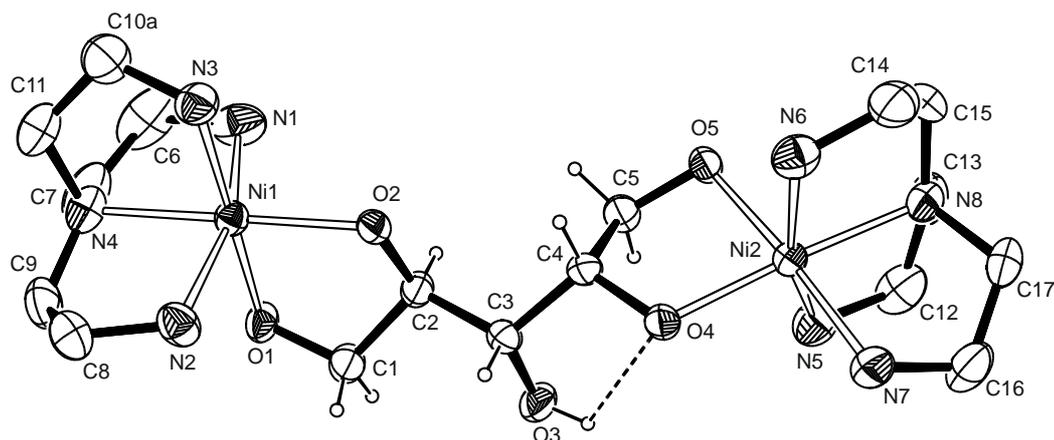
### 2.1.1 Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{Ribt}1,2,4,5\text{H}_{-4})] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (1)

Der fünfwertige Alkohol Ribitol (Adonitol) ist das Reduktionsprodukt der Ribose. Ribitol kommt in freier Form z. B. im Hahnenfußgewächs Adonisröschen (*Adonis vernalis L.*) oder im Doldengewächs sichelblättriges Hasenohr (*Bupleurum falcatum L.*) vor. In gebundener Form ist Ribitol z. B. Bestandteil des gelben Farbstoffs Riboflavin (Lactoflavin).<sup>[39]</sup> Durch das Molekül Ribitol lässt sich eine Symmetrie-Ebene legen, die durch das pseudoasymmetrische C3-Atom verläuft (*meso*-Form).



**Abbildung 2.3:** Fischer-Projektion von Ribitol und Riboflavin.

Um eine vollständige Komplexierung des Liganden mit Ni-tren zu erreichen, wird der Pentitol mit 2.5 Äquivalenten Ni-tren umgesetzt. Durch langsames Einengen einer wässrigen Lösung von  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2]$  und Ribitol im Exsikkator erhält man verwachsene, blaue Kristalle.  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{Ribt}_{1,2,4,5\text{H}-4})] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  (**1**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die zwei Ni-tren-Einheiten koordinieren an die  $O^1, O^2$ - und  $O^4, O^5$ -Position des Zuckeralkohols. Eine Konformationsanalyse nach *Cremer* und *Pople*<sup>[40]</sup> ergibt für die Chelatfünfringe Ni1-O1-C1-C2-O2 und Ni2-O4-C4-C5-O5 eine  $E_{C1}$ - bzw.  $E_{C5}$ -Briefumschlagkonformation. Die Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 und O4-C4-C5-O5 betragen  $47.7(4)^\circ$  und  $-46.9(5)^\circ$  (d. h. die jeweiligen Sauerstoffatome stehen (+)-*syn*-klinal bzw. (-)-*syn*-klinal zueinander). Die dazugehörigen Faltungparameter werden unterhalb der Abbildung 2.4 angegeben. Das Kohlenstoffatom C10 einer tren-Einheit ist fehlgeordnet. Die Verfeinerung in einem Splitlagenmodell ergibt für die beiden Lagen die Besetzungsfaktoren 0.52 und 0.48. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Formeleinheiten. Die nicht deprotonierte O3H-Hydroxylgruppe bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zu O4. Zusätzlich dient das Wasserstoffatom dieser Hydroxylgruppe als Donor für ein Wasser-O-Atom. Die H-Atome der Aminogruppen sättigen die Sauerstoffatome von Wassermolekülen ab. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden bei der Strukturverfeinerung nicht berücksichtigt.



**Abbildung 2.4:** ORTEP-Darstellung des Moleküls  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{Ribt}1,2,4,5\text{H}_-4)]$  in Kristallen von **1**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome der tren-Einheiten sind nicht dargestellt. Abstände/Å von Ni1 und Ni2 zu: O1 2.041(3), O2 2.047(3), O4 2.014(3), O5 2.075(3), N1 2.175(4), N2 2.139(3), N3 2.096(4), N4 2.120(4), N5 2.197(4), N6 2.140(4), N7 2.093(3), N8 2.093(4); Winkel/°: O1-Ni1-O2 83.55(11), O1-Ni1-N1 87.52(14), O1-Ni1-N2 89.35(14), O1-Ni1-N3 179.10(13), O1-Ni1-N4 96.50(13), O2-Ni1-N1 99.35(15), O2-Ni1-N2 98.24(12), O2-Ni1-N3 97.19(13), O2-Ni1-N4 179.83(14), N1-Ni1-N2 161.66(16), N1-Ni1-N3 91.85(15), N1-Ni1-N4 80.81(16), N2-Ni1-N3 91.06(15), N2-Ni1-N4 81.60(14), N3-Ni1-N4 82.77(15), O4-Ni2-O5 83.34(10), O4-Ni2-N5 99.31(14), O4-Ni2-N6 97.91(14), O4-Ni2-N7 93.40(13), O4-Ni2-N8 176.59(12), O5-Ni2-N5 85.59(13), O5-Ni2-N6 89.64(13), O5-Ni2-N7 175.67(13), O5-Ni2-N8 99.96(12), N5-Ni2-N6 161.46(15), N5-Ni2-N7 92.16(15), N5-Ni2-N8 80.18(15), N6-Ni2-N7 93.64(15), N6-Ni2-N8 83.03(15), N7-Ni2-N8 83.27(14); Faltungsparameter Ni1-O1-C1-C2-O2:  $Q = 0.3892(42)$  Å,  $\varphi = 257.0(4)^\circ$ ; Faltungsparameter Ni2-O4-C4-C5-O5:  $Q = 0.4017(41)$  Å,  $\varphi = 111.1(4)^\circ$ .

### 2.1.2 Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{D-Mann}1,2,3,4\text{H}_-4)] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (**2**)

D-Mannitol ist vor allem in Pflanzen oder ihrem Exsud zu finden (z. B. in Olivenbäumen, im Seetang oder im Saft der Manna-Esche).<sup>[41]</sup> Die industrielle Herstellung des sechswertigen Alkohols gelingt durch katalytische Reduktion eines Glucose/Fructose-Gemisches (1:1).<sup>[42]</sup>

Wie bereits erwähnt, konnte ein Nickel(II)-Zweikernkomplex mit D-Arabitols in kristalliner Form isoliert werden.<sup>[38]</sup> Hierbei koordinieren zwei Ni-tren-Einheiten an die  $O^2, O^3$ - und  $O^4, O^5$ -Position des D-Arabitols. Die nicht deprotonierte O1H-Hydroxylgruppe bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zu O4. D-Mannitol enthält das Strukturelement des D-Arabitols (siehe Abbildung 2.5). Aufgrund dessen ist eine enge Beziehung zwischen den  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tren})$ -Komplexen zu erwarten.

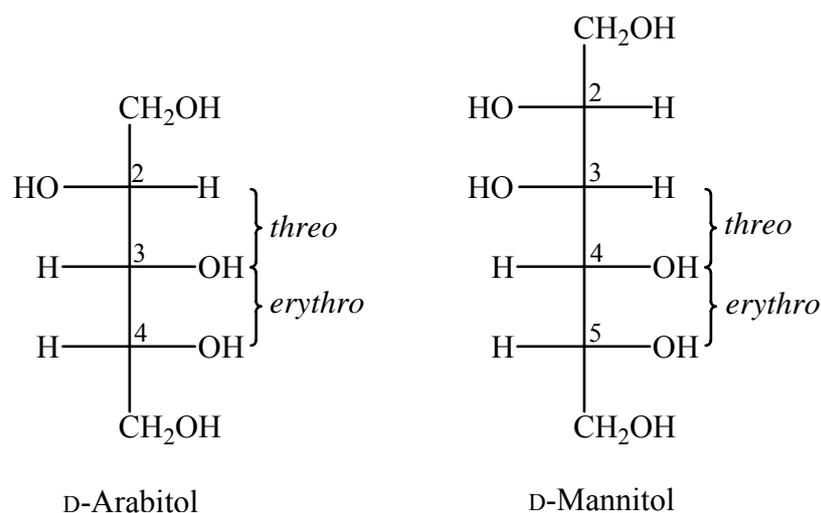
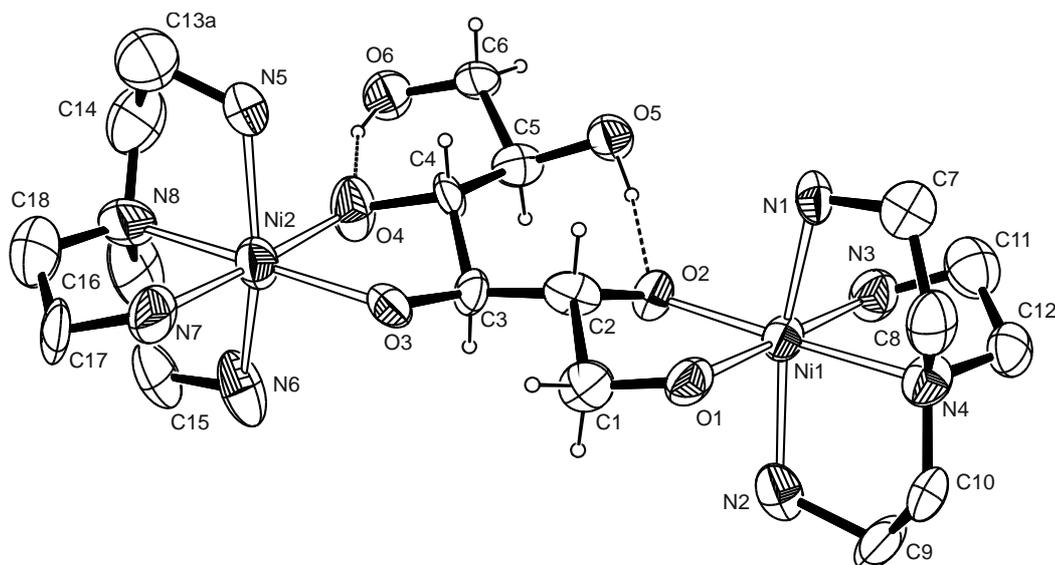


Abbildung 2.5: Fischer-Projektion von D-Arabitol und D-Mannitol.

Durch Einengen einer wässrigen Lösung von D-Mannitol und  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2]$  im Exsikator erhält man kleine, blaue Kristalle von  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{D-Mann1,2,3,4H-4})] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$  (**2**). Da während der röntgenographischen Messung (CCD-Flächendetektor) das Filament brach, stand nur ein unvollständiger Datensatz für die Strukturlösung zur Verfügung. Leider konnten keine weiteren messbaren Kristalle isoliert werden. Somit muss die Einkristallstrukturanalyse von **2** als vorläufig angesehen werden. Sie gelingt in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Der Chelatfünfring Ni1-O1-C1-C2-O2 liegt in der  ${}^{\text{C}2}\text{T}_{\text{C}1}\text{-twist}$ -Konformation vor. Für den Chelatfünfring Ni2-O3-C3-C4-O4 wird eine Konformation, die zwischen den Idealgeometrien von  ${}^{\text{C}3}\text{T}_{\text{C}4}$  und  $\text{E}_{\text{C}4}$  liegt, bestimmt. Die Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 und O3-C3-C4-O4 sind mit  $54.3(14)^\circ$  und  $-57.2(13)^\circ$  deutlich größer als in **1**. Die Faltungparameter<sup>[40]</sup> werden unterhalb der Abbildung 2.6 angegeben. Das Kohlenstoffatom C13 wird durch ein Splitlagenmodell auf die zwei Lagen C13A und C13B gesetzt (Besetzungsfaktoren: 0.54 und 0.46). In der asymmetrischen Einheit liegt 1 Formeleinheit vor. Aus Abbildung 2.6 ist ersichtlich, dass sich im Falle des D-Mannitols zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen O5-H $\cdots$ O2 (1.701(10) Å) und O6-H $\cdots$ O4 (1.69(2) Å) ausbilden können und so zur Stabilisierung des Komplexes beitragen. Die sechs Aminogruppen des Neutralkomplexes **2** fungieren als Donoren für sieben Wasser-O-Atome. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden bei der Strukturverfeinerung nicht berücksichtigt.



**Abbildung 2.6:** ORTEP-Darstellung des Moleküls  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{D-Mann1,2,3,4H-4})]$  in Kristallen von **2**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome der tren-Einheiten sind nicht dargestellt. Abstände/Å von Ni1 und Ni2 zu: O1 2.071(9), O2 2.013(8), O3 2.042(9), O4 2.050(10), N1 2.145(11), N2 2.137(12), N3 2.133(12), N4 2.095(11), N5 2.144(12), N6 2.125(13), N7 2.056(14), N8 2.121(14); Winkel/°: O1-Ni1-O2 84.3(3), O1-Ni1-N1 87.0(4), O1-Ni1-N2 85.6(4), O1-Ni1-N3 179.3(5), O1-Ni1-N4 96.8(4), O2-Ni1-N1 97.1(4), O2-Ni1-N2 98.9(4), O2-Ni1-N3 96.0(4), O2-Ni1-N4 178.2(4), N1-Ni1-N2 161.6(4), N1-Ni1-N3 92.4(5), N1-Ni1-N4 81.6(5), N2-Ni1-N3 94.9(5), N2-Ni1-N4 82.6(5), N3-Ni1-N4 82.9(5), O3-Ni2-O4 82.2(4), O3-Ni2-N5 100.3(5), O3-Ni2-N6 96.5(5), O3-Ni2-N7 98.4(4), O3-Ni2-N8 177.1(7), O4-Ni2-N5 84.7(5), O4-Ni2-N6 88.4(5), O4-Ni2-N7 177.3(5), O4-Ni2-N8 95.8(5), N5-Ni2-N6 160.8(6), N5-Ni2-N7 92.5(6), N5-Ni2-N8 81.5(6), N6-Ni2-N7 94.2(5), N6-Ni2-N8 81.4(7), N7-Ni2-N8 83.8(6); Faltungswinkelparameter Ni1-O1-C1-C2-O2:  $Q = 0.4425(136)$  Å,  $\varphi = 264.9(11)^\circ$ ; Faltungswinkelparameter Ni2-O3-C3-C4-O4:  $Q = 0.4928(136)$  Å,  $\varphi = 99.2(11)^\circ$ .

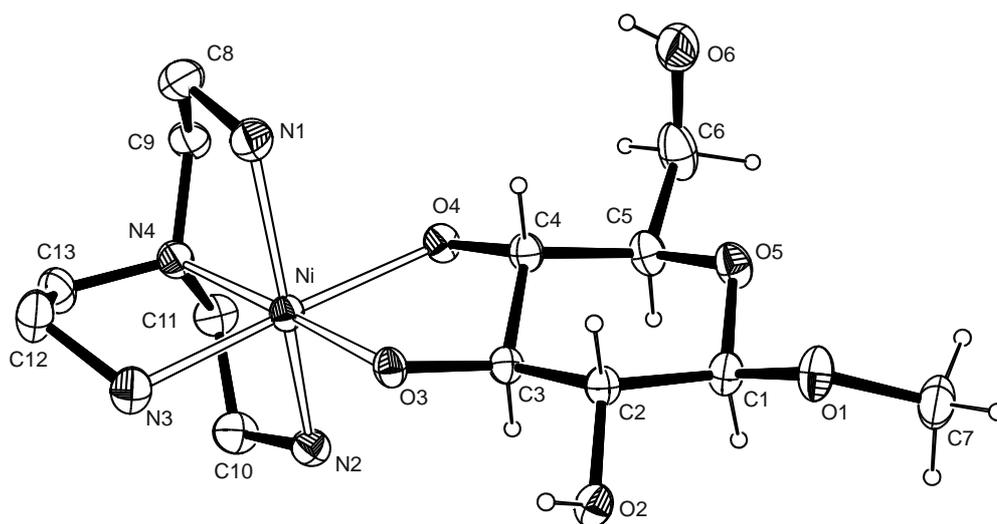
Bei Betrachtung der Kristallstrukturen  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{Arab1,2,3,4H-4})] \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[38]</sup> und  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{D-Mann1,2,3,4H-4})] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$  (**2**) wird deutlich, dass zwei  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tren})$ -Fragmente bevorzugt über eine Erythritol-Teilstruktur und nicht über die vorhandene Threit-Teilstruktur koordinieren. Durch Zuhilfenahme von dreidimensionalen Strukturmodellen kann die Bevorzugung bestimmter Koordinationsmuster veranschaulicht werden. Würden z. B. im Falle des D-Mannitols die  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tren})$ -Einheiten über  $\text{O}^2, \text{O}^3$  und  $\text{O}^4, \text{O}^5$  koordinieren, käme es intramolekular zu sterisch ungünstigeren Wechselwirkungen.

### 2.1.3 Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3,4H-2})] \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ (**3**)

Glycoside haben große biochemische Bedeutung und kommen in sehr vielen Naturstoffen vor. Die meisten Heteroside (Glycon glycosidisch mit einer Nicht-Kohlenhydrat-

Komponente verbunden) sind Stoffwechselprodukte höherer Pflanzen oder Mikroorganismen und enthalten meist seltene Glyca wie Amino- oder Desoxyzucker.<sup>[43]</sup>

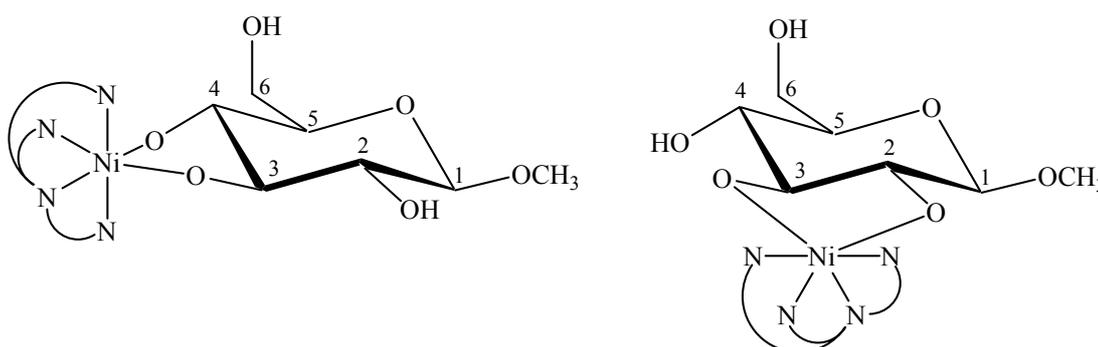
Kristalle von  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3,4H-}_2)] \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$  (**3**) entstehen aus einer stark eingeeengten, wässrigen Lösung von  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2]$  und Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid. **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2$ . Der Torsionswinkel O3-C3-C4-O4 beträgt  $-57.1(4)^\circ$ . Laut der Kristallstrukturanalyse des freien Zuckerderivats Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid  $\cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ <sup>[44]</sup> beträgt dieser Torsionswinkel  $52^\circ$ , d. h. durch die Metallkomplexierung erfolgt eine Aufweitung des Torsionswinkels von etwa  $5^\circ$ . Der Pyranosering liegt in einer nahezu idealen  ${}^4C_1$ -Sesselkonformation vor. Die Faltungsparameter<sup>[40]</sup> sind unter der Abbildung 2.7 angegeben. In der asymmetrischen Einheit liegt 1 Formeleinheit vor. Ein Wassermolekül liegt auf einer speziellen Lage. Zwei der drei Aminogruppen sowie die Hydroxylgruppe HO6 sind H-Donoren für jeweils zwei Wassermoleküle. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden bei der Strukturverfeinerung nicht berücksichtigt.



**Abbildung 2.7:** ORTEP-Darstellung des Moleküls  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3,4H-}_2)]$  in Kristallen von **3**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome der tren-Einheit sind nicht dargestellt. Abstände/Å von Ni zu: O3 2.006(2), O4 2.155(2), N1 2.114(3), N2 2.160(3), N3 2.110(3), N4 2.122(3); Winkel/ $^\circ$ : O3-Ni-O4 83.17(9), O3-Ni-N1 98.88(12), O3-Ni-N2 97.51(12), O3-Ni-N3 95.02(11), O3-Ni-N4 175.81(12), O4-Ni-N1 88.59(13), O4-Ni-N2 84.89(13), O4-Ni-N3 177.83(14), O4-Ni-N4 100.47(11), N1-Ni-N2 161.49(14) N1-Ni-N3 90.52(15), N1-Ni-N4 83.36(13), N2-Ni-N3 96.54(16), N2-Ni-N4 80.84(13), N3-Ni-N4 81.38(12); Faltungsparameter Ni-O3-C3-C4-O4:  $Q = 0.4480(35) \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 80.8(3)^\circ$ ; Faltungsparameter O5-C1-C2-C3-C4-C5:  $Q = 0.5711(38) \text{ \AA}$ ,  $\theta = 4.76(40)$ ,  $\varphi = 280(5)$ .

${}^1\text{H}$ - und  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen einer Reaktionslösung von  $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{OD})_2]$ <sup>[45]</sup> und Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid zeigen, dass in Lösung zwei  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Komplexe als Hauptspezies vorliegen. Das  $\text{Pd}(\text{chxn})$ -Fragment kann entweder über die bevorzugtere Diolat-Einheit

$O^3,O^4$  oder über  $O^2,O^3$  koordinieren (Isomerenverhältnis 60:40). Das Komplexierungsverhalten wässrig basischer Lösungen von Pd<sup>II</sup> und (*R,R*)-(-)-1,2-Diaminocyclohexan ähnelt sehr stark dem des koordinierenden Cellulose-Lösungsmittels Pd-en (siehe Tabelle 1.1). Da Ni<sup>II</sup>(tren)-Polyolato-Komplexe den Pd<sup>II</sup>(en)-Polyolato-Komplexen oft strukturell gleichen und eine gewisse Analogie in der Koordinationsart beider Systeme besteht, wird vermutet, dass auch in einer wässrigen Ni-tren-Lösung ein entsprechendes Isomerenverhältnis der Glucopyranosid-Komplexe, wie es im Falle von Pd(chxn) beobachtet wird, vorliegt. Allerdings konnte nur das  $O^3,O^4$ -koordinierende Isomer kristallin isoliert werden.



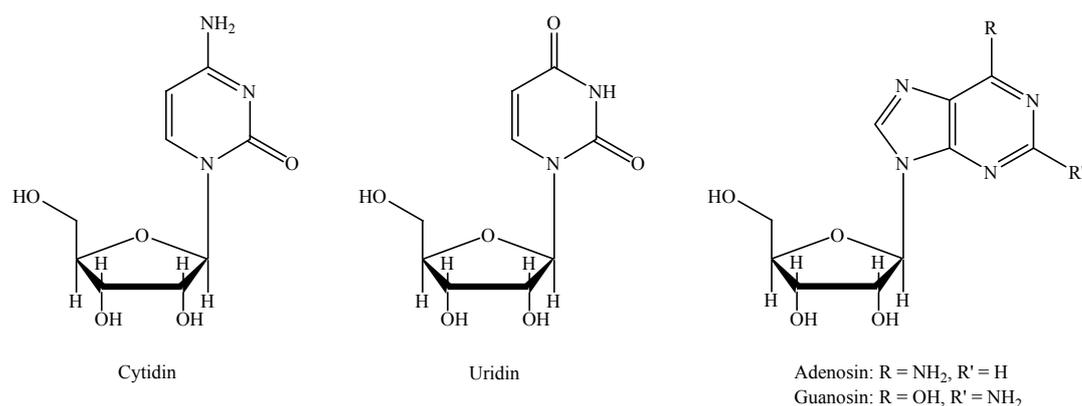
**Abbildung 2.8:** Mögliche Koordination des Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosids an ein Ni-tren-Fragment. Methylengruppen der tren-Einheit am Nickelatom sind durch Kreisbögen dargestellt.

Die Isolierung der  $O^3,O^4$ -koordinierten Spezies **3** basiert vermutlich auf der schlechteren Löslichkeit gegenüber dem  $O^2,O^3$ -koordinierten Diastereomer. Eine Bevorzugung der  $O^3,O^4$ -Koordination kann durch sterische Wechselwirkungen der Methylgruppe nicht erklärt werden. Zahlreiche Versuche, die  $O^2,O^3$ -koordinierte Spezies auszukristallisieren, waren erfolglos.

#### 2.1.4 Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{Cyt}2',3'\text{H}_2)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**4**)

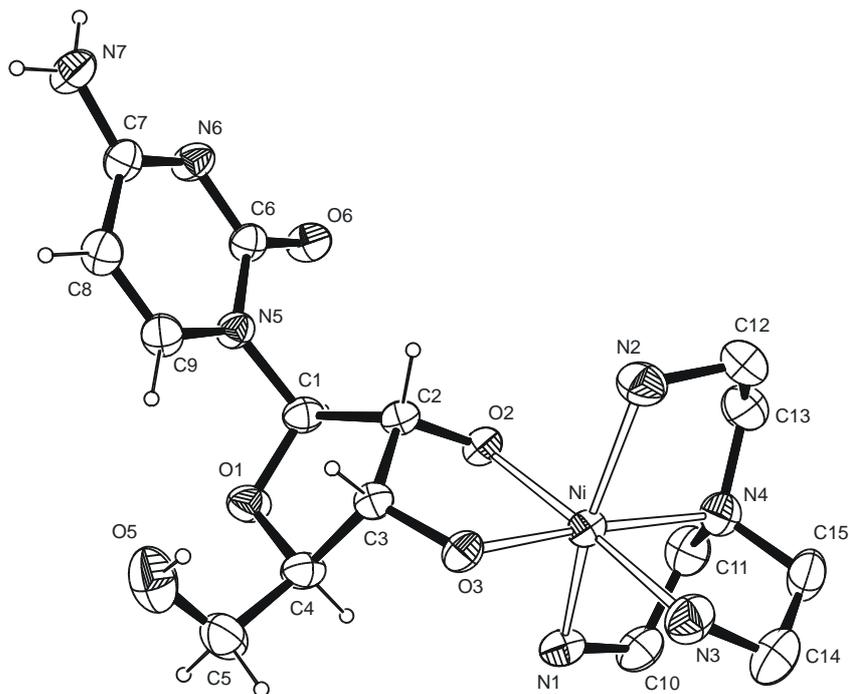
Im Nucleosid Cytidin ist das Pyrimidinderivat Cytosin *N*-glycosidisch mit dem Zucker D-Ribose verknüpft. Nucleoside (siehe Abbildung 2.9) sind Bestandteil der Nucleotide, die als „Bausteine“ der Nucleinsäuren (RNA bzw. DNA) anzusehen sind. Es ist seit längerem bekannt, dass Wechselwirkungen zwischen Metallionen und Nucleinsäuren sowie deren Bausteinen in vielen biochemischen Prozessen eine wichtige Rolle spielen. Untersuchungen<sup>[46]</sup> der Wechselwirkung zwischen Metallionen und Nucleosiden bzw. Nucleotiden konzentrieren sich in erster Linie auf die Donor-N-Atome der Purin- und Pyrimidinbasen bzw. Donor-O-Atome der Phosphatgruppen. Eine Wechselwirkung oder Komplexierung über die Ribose-Einheit wird nur bei hohen pH-Werten beobachtet.

So vermag eine wässrige Ni-tren-Lösung die Hydroxylgruppen der Ribose-Einheit ( $pK_S > 12.4$ )<sup>[47]</sup> von Cytidin zu deprotonieren. Aufgrund der Basizität von Ni-tren müssten auch die Nucleoside Adenosin, Guanosen und Uridin vollständig deprotoniert in Lösung vorliegen. Uridin und Guanosen lägen dann allerdings dreifach deprotoniert vor (Lactim-Lactam-Tautomerie) und man würde einfach negativ geladene  $Ni^{II}$ -Komplexe erwarten. Hingegen ist beim Cytidin und Adenosin nur eine zweifache Deprotonierung (Ribose-Einheit) möglich. Leider konnte nur der Cytidinkomplex  $[Ni(tren)(Cyt2',3'H_2)] \cdot 4 H_2O$  (**4**) kristallin isoliert werden.



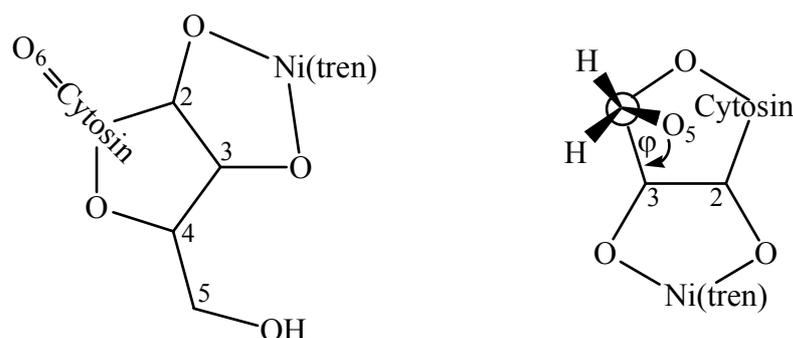
**Abbildung 2.9:** Nucleoside der Ribonucleinsäure.

$[Ni(tren)(Cyt2',3'H_2)] \cdot 4 H_2O$  (**4**) kristallisiert aus einer stark eingegengten, wässrigen Lösung aus  $[Ni(tren)(OH)_2]$  und Cytidin. Durch langsames Eindiffundieren eines Diethylether/Ethanol-Gemisches (1:2) in eine Reaktionslösung entstehen ebenfalls Kristalle. Die Strukturlösung gelingt in der trigonalen Raumgruppe  $P3_1$ . Der O2-C2-C3-O3-Torsionswinkel beträgt  $35.4(3)^\circ$ . Die Faltungparameter<sup>[40]</sup> sind unter Abbildung 2.10 dargestellt. Zwei der vier Wassermoleküle sind fehlgeordnet und wurden durch ein Splitlagenmodell verfeinert. Als H-Donoren dienen die Aminogruppen des Hilfsliganden, die N7H<sub>2</sub>-Aminogruppe sowie die Hydroxylgruppe O5H. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden bei der Strukturverfeinerung nicht berücksichtigt.



**Abbildung 2.10:** ORTEP-Darstellung des Moleküls  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{Cyt}2',3'\text{H}_2)]$  in Kristallen von **4**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome der tren-Einheit sind nicht dargestellt. Abstände/Å von Ni zu: O2 2.0837(17), O3 2.0269(17), N1 2.136(2), N2 2.153(2), N3 2.117(2), N4 2.141(2); Winkel°: O2-Ni-O3 83.19(6), O2-Ni-N1 88.26(8), O2-Ni-N2 88.08(8), O2-Ni-N3 175.08(9), O2-Ni-N4 103.34(8), O3-Ni-N1 99.52(8), O3-Ni-N2 97.75(9), O3-Ni-N3 91.90(9), O3-Ni-N4 173.45(8), N1-Ni-N2 161.79(9), N1-Ni-N3 92.92(9), N1-Ni-N4 81.40(9), N2-Ni-N3 92.26(10), N2-Ni-N4 82.11(10), N3-Ni-N4 81.57(10); Faltungsparameter Ni-O2-C2-C3-O3:  $Q = 0.3147(26)$  Å,  $\varphi = 241.9(4)^\circ$ ; Faltungsparameter O1-C1-C2-C3-C4:  $Q = 0.3522(30)$  Å,  $\varphi = 289.8(5)^\circ$ .

Das C3-Atom des Riboserings liegt 0.55 Å oberhalb der von C4, O1, C1 und C2 aufgestellten Ebene. Die Ribose im Cytidin liegt somit in einer C3-*endo*-Briefumschlagkonformation ( ${}^3E$ ) vor. Nach Saenger<sup>[48]</sup> kann die Pyrimidinbase Cytosin relativ zur Zucker-Einheit *anti* oder *syn* ausgerichtet sein. In **4** zeigt der Carbonylsauerstoff O6 des Cytosins weg von der Ribose. Dies wird als *anti*-Konformation des Nucleosids mit einem Torsionswinkel C9-N5-C1-O1 von 33.6(3)° angesehen. Entlang der exozyklischen C4-C5-Bindung wird eine +*sc*-Konformation (*gauche, gauche*) mit einem Torsionswinkel  $\varphi_{\text{OC}}(\text{O5-C5-C4-C3}) = 56.6(3)^\circ$  festgestellt. Der Öffnungswinkel zwischen der Cytosinebene und der Ebene des Riboserings (einschließlich C3) beträgt 84.88(12)°.



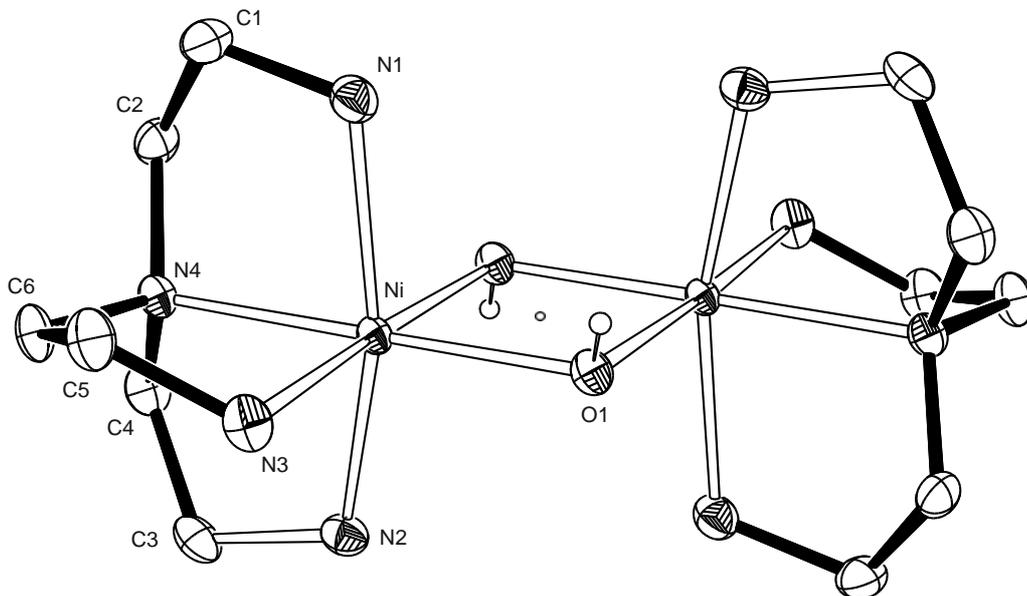
**Abbildung 2.11:** Konformationen der Strukturelemente im Komplex  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{Cyt}2',3'\text{H}_2)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (**4**); links: Blickrichtung entlang der N-Glycosid-Bindung C1-N5 (*anti*-Konformation); rechts: Blickrichtung entlang der C4-C5-Bindung (*+sc*-Konformation).

### 2.1.5 Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{OH})_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (**5**)

Der hydroxoverbrückte Zweikernkomplex  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$  wurde bereits von *Burger*<sup>[49]</sup> als Nitratsalz in kristalliner Form isoliert. Lässt man wässrige Ni-tren-Lösungen an Luft stehen, wird  $\text{CO}_2$  aus der Luft absorbiert und der Zweikernkomplex kristallisiert als Carbonatsalz aus. Falls die Ni-tren-Lösungen Spuren von Chlorid oder Perchlorat, aufgrund unzureichender Reinigung von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  bei der Ni-tren-Darstellung, enthalten, kristallisiert aus Reaktionslösungen bevorzugt dieser Zweikernkomplex aus.

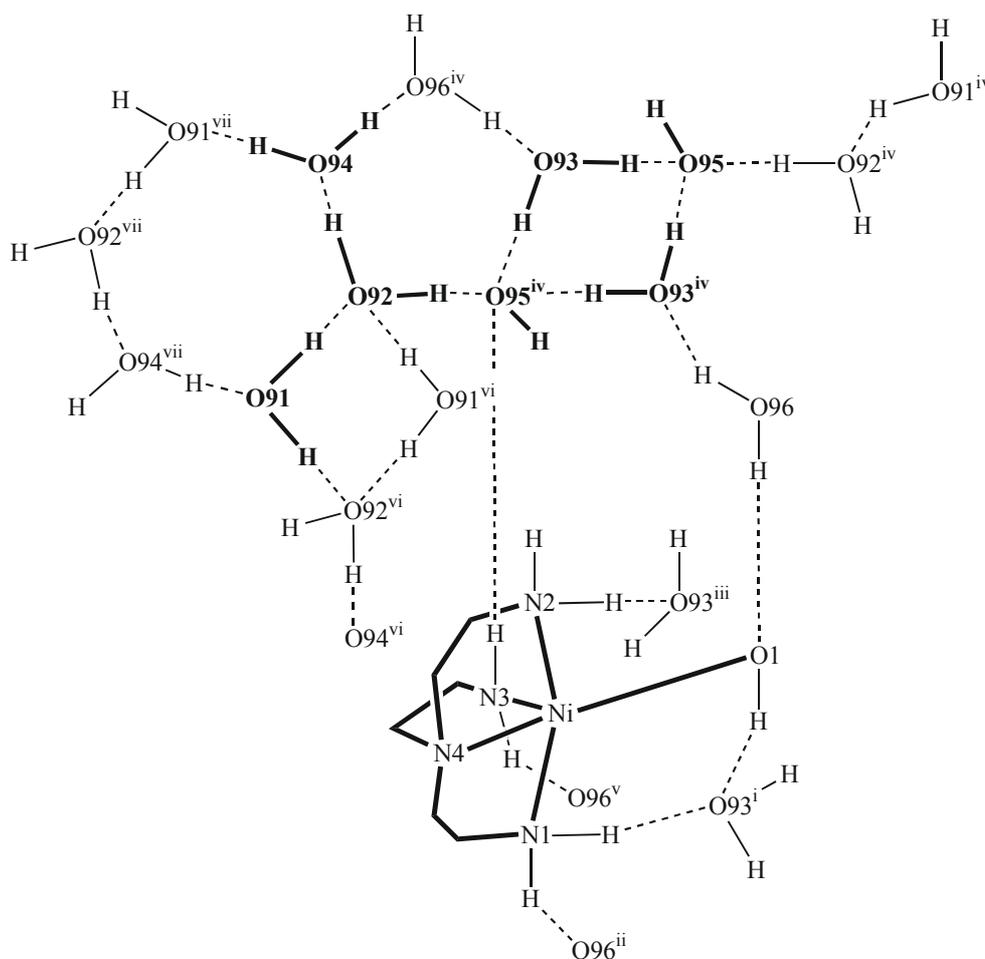
Da das Cellulose-Lösungsmittel Ni-tren über die aktive Spezies  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2]$  (siehe Tabelle 1.1) beschrieben wird, ist es erstaunlich, dass unter Inertbedingungen und Ausschluss von Fremdionen, der hydroxoverbrückte Zweikernkomplex  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{OH})_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (**5**) aus stark eingeeengten Ni-tren-Lösungen kristallin isoliert werden kann. Durch die Isolierung des  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{OH})_2$ -Komplexes unter stark alkalischen Reaktionsbedingungen und der Tatsache, dass der Neutralkomplex  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2]$  noch nicht kristallin isoliert werden konnte, wurde die Frage aufgeworfen, ob das Cellulose-Lösungsmittel Ni-tren in Zukunft nicht über den Zweikernkomplex formuliert werden muss. Auf diese Fragestellung wird im Kapitel 2.2 näher eingegangen.

**5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der asymmetrischen Einheit liegt eine halbe Formeleinheit vor.



**Abbildung 2.12:** ORTEP-Darstellung des Moleküls  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{OH})_2$  in Kristallen von **5**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome der tren-Einheit sind nicht dargestellt. Das Inversionszentrum ist durch einen Kreis angedeutet. Abstände/Å von Ni zu: O1 2.0566(13), O1<sup>i</sup> 2.1071(12), N1 2.1557(16), N2 2.1319(17), N3 2.1279(14), N4 2.1171(15); Winkel/°: O1-Ni-O1<sup>i</sup> 81.34(5), O1-Ni-N1 97.62(6), O1-Ni-N1<sup>i</sup> 86.37(6), O1-Ni-N2 99.17(6), O1-Ni-N2<sup>i</sup> 88.67(6), O1-Ni-N3 95.89(5), O1-Ni-N3<sup>i</sup> 177.07(6), O1-Ni-N4 177.43(6), O1-Ni-N4 100.80(5), N1-Ni-N2 161.56(6) N1-Ni-N3 94.96(6), N1-Ni-N4 81.15(6), N2-Ni-N3 90.85(6), N2-Ni-N4 82.36(6), N3-Ni-N4 81.99(6). Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup> $-x, -y, -z$ .

Die verbrückenden Hydroxygruppen und alle Wassermoleküle fungieren sowohl als H-Donoren als auch als O-Akzeptoren. Die Hydroxygruppe O95H dient nur als O-Akzeptor und sättigt zwei Wassermoleküle und eine Aminogruppe ab. Aus dem Ausschnitt eines Wasserstoffbrückenbindungssystems der asymmetrischen Einheit (siehe Abbildung 2.13) geht hervor, dass die Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen Vier-, Fünf- und Sechsringe ausbilden.



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems der asymmetrischen Einheit von **5**. Wassermoleküle mit vollständiger Umgebung sind fett dargestellt. Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $x, -1+y, z$ ; <sup>ii</sup>  $-x, -y, -z$ ; <sup>iii</sup>  $x, 1-y, z$ ; <sup>iv</sup>  $-1-x, 1-y, -z$ ; <sup>v</sup>  $-1-x, -y, -z$ ; <sup>vi</sup>  $-x, 1-y, 1-z$ ; <sup>vii</sup>  $-1-x, 1-y, 1-z$ .

**Tabelle 2.1:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{OH})_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (**5**). Abstände/Å und Winkel/°. Die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle wird jeweils in Klammern angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom. H-Lagen wurden mit *restraints* verfeinert (1 gemeinsamer O-H-Abstand,  $\sigma = 0.01$ , Mittelwert 0.7947, 0.0089; 1 gemeinsamer H-O-H-Winkel,  $\sigma = 0.01$ ).

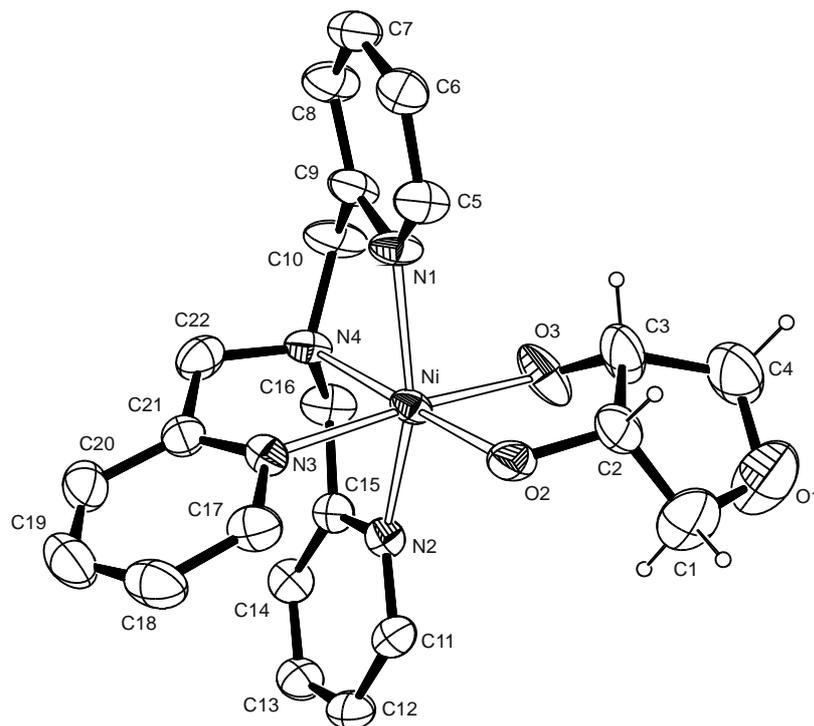
D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1	H711	O93 <sup>i</sup>	0.92	2.54	3.180(2)	127
N1	H212	O96 <sup>ii</sup>	0.92	2.39	3.094(2)	134
N2	H721	O93 <sup>iii</sup>	0.92	2.17	3.023(2)	153
N3	H731	O95 <sup>iv</sup>	0.92	2.29	3.206(3)	171
N3	H732	O96 <sup>v</sup>	0.92	2.57	3.423(3)	155
O1	H61	O93 <sup>i</sup>	0.72	2.41	3.110(2)	165
O91	H911	O92	0.79	1.98	2.764(2)	171
O91	H912	O92 <sup>vi</sup>	0.79	2.03	2.820(2)	175
O92	H921	O95 <sup>iv</sup>	0.80	1.82	2.612(2)	179

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O92	H922	O94	0.79	2.00	2.788(2)	172
O93	H931	O95	0.81	1.76	2.564(2)	175
O93	H932	O95 <sup>iv</sup>	0.80	1.96	2.756(2)	174
O94	H941	O96 <sup>iv</sup>	0.80	1.98	2.768(2)	176
O94	H942	O91 <sup>vii</sup>	0.79	2.00	2.790(2)	176
O96	H961	O93 <sup>iv</sup>	0.79	1.93	2.717(2)	174
O96	H962	O1	0.79	1.83	2.606(2)	165

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

### 2.1.6 Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{tpa})(\text{AnErytH}_{-2})] \cdot 10.5 \text{H}_2\text{O}$ (6)

Es zeigt sich bei Kristallisationsversuchen von  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tren})$ -Polyolato-Komplexen, dass bei längeren Kristallisationszeiten die Bildung des Zweikernkomplexes  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$  bevorzugt ist und sich für die Isolierung der Polyolato-Komplexe als störend erweist. Demzufolge wurde der Hilfsligand tren durch den aromatischen Amin-Liganden tpa ersetzt, um die Bildung des hydroxoverbrückenden Zweikernkomplexes zu reduzieren. Durch langsames Einengen einer wässrigen Lösung aus 1,4-Anhydroerythritol, Nickelhydroxid und tpa im Exsikkator erhält man verwachsene Kristalle von  $[\text{Ni}(\text{tpa})(\text{AnErytH}_{-2})] \cdot 10.5 \text{H}_2\text{O}$  (6). Die Strukturlösung gelingt in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der asymmetrischen Einheit liegt 1 Formeleinheit vor. Der Chelatfünfring Ni-O2-C2-C3-O3 liegt in einer <sup>03</sup>E-Briefumschlagkonformation vor. Außerdem ergibt sich für den Oxolanring O1-C1-C2-C3-C4 eine <sup>C2</sup>T<sub>C3</sub>-Konformation. Der Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheit O2-C2-C3-O3 beträgt  $-35.3(9)^\circ$ . Die Faltungsparameter<sup>[40]</sup> werden unterhalb der Abbildung 2.14 angegeben. Der „Biss“ des tpa-Chelatliganden entspricht nahezu dem des vierzähligen Chelatliganden tren. So sind die Bindungsabstände und -winkel ähnlich der im  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplex  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{AnErytH}_{-2})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[30]</sup>. Die Bindungswinkel des verzerrten Oktaeders um das Nickelatom weichen bis zu 12 % von den Idealwerten ab. Ein Wasser-O-Atom wurde aufgrund seiner Fehlordnung in einem Splitlagenmodell verfeinert. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden bei der Strukturverfeinerung nicht berücksichtigt.



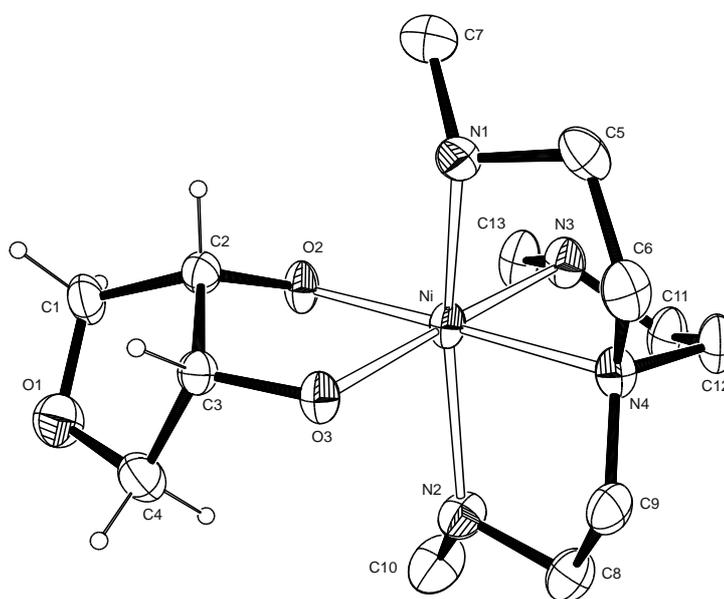
**Abbildung 2.14:** ORTEP-Darstellung des Moleküls  $[\text{Ni}(\text{tpa})(\text{AnErytH}_2)]$  in Kristallen von **6**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome der tpa-Einheit sind nicht dargestellt. Abstände/Å von Ni zu: O2 2.010(4), O3 2.037(4), N1 2.119(5), N2 2.142(5), N3 2.092(4), N4 2.119(5); Winkel/°: O2-Ni-O3 83.9(2), O2-Ni-N1 97.52(19), O2-Ni-N2 103.54(18), O2-Ni-N3 97.02(19), O2-Ni-N4 175.85(19), O3-Ni-N1 92.4(2), O3-Ni-N2 91.68(19), O3-Ni-N3 174.0(2), O3-Ni-N4 98.4(2), N1-Ni-N2 158.8(2), N1-Ni-N3 93.29(19), N1-Ni-N4 78.98(19), N2-Ni-N3 82.38(17), N2-Ni-N4 79.89(18), N3-Ni-N4 81.03(19); Faltungswinkelparameter Ni-O2-C2-C3-O3:  $Q = 0.3978(65)$  Å,  $\varphi = 137.4(10)^\circ$ ; Faltungswinkelparameter O1-C1-C2-C3-C4:  $Q = 0.3304(84)$  Å,  $\varphi = 83.5(13)^\circ$ .

Die Pyridyl-Ringe des Hilfsliganden tpa zeigen keinen sterisch positiven Einfluss auf die reduzierte Ausbildung von hydroxoverbrückenden Zweikernkomplexen. Vielmehr wird, hervorgerufen durch die aromatischen Pyridyl-Einheiten, eine erhöhte Kristallisationsneigung des Zweikernkomplexes  $[\text{Ni}_2(\text{tpa})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$  beobachtet. So reichen bereits Spuren von Fremdionen wie z. B.  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{ClO}_4^-$ <sup>[50]</sup> aus, um diesen Zweikernkomplex aus wässrigen oder methanolischen Lösungen kristallin zu isolieren. Aufgrund der zusätzlichen, hohen Affinität der Reaktionslösungen Kohlendioxid zu absorbieren, wurde auf das  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Me}_3\text{tren})$ -System ausgewichen.

### 2.1.7 Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\text{AnErytH}_2)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (7)

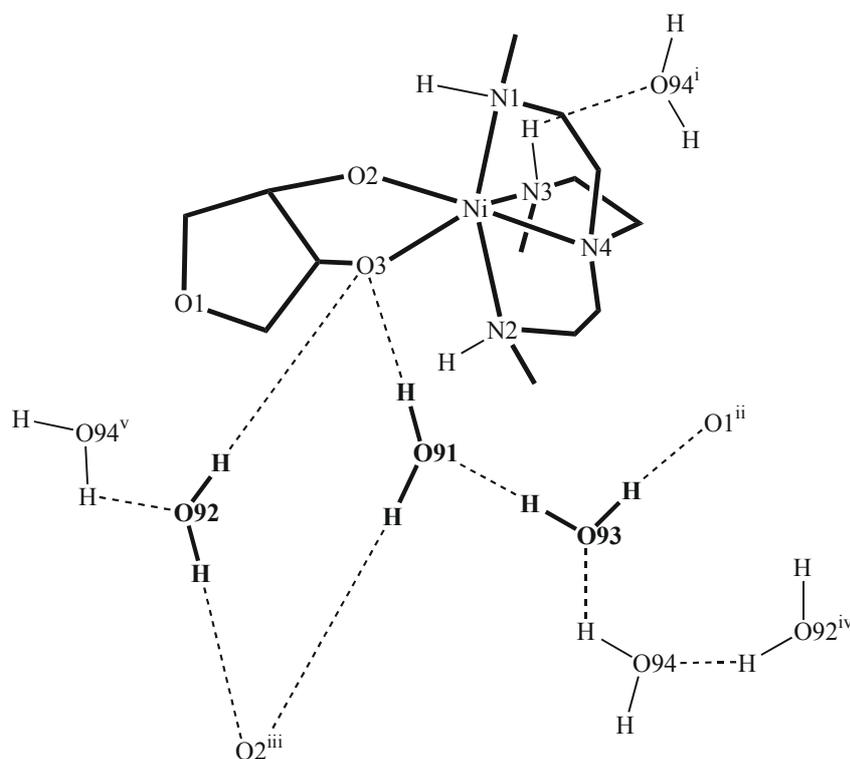
Wässrige  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Me}_3\text{tren})$ -Lösungen können analog zur Synthese von Ni-tren aus frisch gefälltem und mehrfach gewaschenem Nickelhydroxid und  $\text{Me}_3\text{tren}$  hergestellt werden. Dabei zeigt sich jedoch, dass sich nur 38 % des eingesetzten  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  umsetzen. Durch den erhöhten Amin-Anteil können Reaktionslösungen mit  $c_{\text{Ni}} \leq 1 \text{ M}$  hergestellt werden. Aufgrund des Amin-Überschusses in der wässrigen Nickel(II)-Lösung, wird diese als Ni-3 $\text{Me}_3\text{tren}$  bezeichnet. Diese stark konzentrierten, tiefgrünen Lösungen sind nur kurze Zeit haltbar.

Lässt man eine wässrige Ni-3 $\text{Me}_3\text{tren}$ -Reaktionslösung mit 1,4-Anhydroerythritol fast bis zur Trockene einengen, erhält man wenige Kristalle von  $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\text{AnErytH}_2)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (7). Die Strukturlösung gelingt in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . In der asymmetrischen Einheit liegt 1 Formeleinheit vor. Der Chelatfünfring Ni-O2-C2-C3-O3 liegt in der *twist*-Konformation  ${}^{\text{O}_2}\text{T}_{\text{C}_2}$  vor und weicht nur  $3^\circ$  vom Idealwinkel ( $\varphi = 234^\circ$ ) ab. Der Torsionswinkel  $\varphi_{\text{O}_2\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-O}_3} = 40.0(4)^\circ$  ist im Vergleich zum 1,4-Anhydroerythritol-Komplex **6** um  $4.7^\circ$  aufgeweitet. Für den Oxolanring O1-C1-C2-C3-C4 ergibt sich eine  ${}^{\text{C}_3}\text{E}$ -Briefumschlag-konformation. Die Faltungsparameter<sup>[40]</sup> werden unterhalb der Abbildung 2.15 angegeben.



**Abbildung 2.15:** ORTEP-Darstellung des Moleküls  $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\text{AnErytH}_2)]$  in Kristallen von **7**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome der  $\text{Me}_3\text{tren}$ -Einheit sind nicht dargestellt. Abstände/Å von Ni zu: O2 2.006(2), O3 2.094(2), N1 2.155(3), N2 2.237(3), N3 2.117(3), N4 2.126(3); Winkel/°: O2-Ni-O3 83.86(8), O2-Ni-N1 98.24(12), O2-Ni-N2 99.43(12), O2-Ni-N3 96.95(10), O2-Ni-N4 178.87(13), O3-Ni-N1 87.18(11), O3-Ni-N2 81.23(11), O3-Ni-N3 178.69(12), O3-Ni-N4 96.67(9), N1-Ni-N2 157.65(11), N1-Ni-N3 93.71(13), N1-Ni-N4 82.79(13), N2-Ni-N3 97.61(13), N2-Ni-N4 79.68(12), N3-Ni-N4 82.51(11); Faltungsparameter Ni-O2-C2-C3-O3:  $Q = 0.3746(32) \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 237.0(4)^\circ$ ; Faltungsparameter O1-C1-C2-C3-C4:  $Q = 0.3734(41) \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 279.8(6)^\circ$ .

Alle Wassermoleküle fungieren sowohl als H-Donoren als auch als O-Akzeptoren. Allerdings dient nur eine der drei sekundären Aminogruppen des Hilfsliganden Me<sub>3</sub>tren als H-Donor. Die drei Sauerstoffatome des Oxolandiolsrings sind O-Akzeptoren für drei Wassermoleküle. Bei Betrachtung der schematischen Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in Abbildung 2.16 wird deutlich, dass die einzelnen Komplex-Einheiten über jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen unter Ausbildung eines Vierrings verknüpft sind. Dieses Verknüpfungsmuster verläuft im Kristall entlang [010].



**Abbildung 2.16:** Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems der asymmetrischen Einheit von **7**. Wassermoleküle mit vollständiger Umgebung sind fett dargestellt. Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $2-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; <sup>ii</sup>  $0.5+x, 0.5-y, -z$ ; <sup>iii</sup>  $1-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; <sup>iv</sup>  $1.5-x, -y, -0.5+z$ ; <sup>v</sup>  $1.5-x, -y, 0.5+z$ .

**Tabelle 2.2:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\text{AnErytH}_2)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (**7**). Abstände/Å und Winkel/°. Die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle wird jeweils in Klammern angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom. H-Lagen wurden mit *restraints* verfeinert (1 gemeinsamer O-H-Abstand,  $\sigma = 0.02$  für O93  $\sigma = 0.01$ , 1 gemeinsamer H-O-H-Winkel,  $\sigma = 0.02$  für O93  $\sigma = 0.01$ ).

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3	H731	O94 <sup>i</sup>	0.93	2.42	3.225(5)	144
O91	H911	O2 <sup>iii</sup>	0.82	1.94	2.748(4)	170
O91	H912	O3	0.83	2.01	2.833(4)	171
O92	H921	O3	0.83	1.86	2.687(3)	177
O92	H922	O2 <sup>iii</sup>	0.83	1.91	2.742(4)	177

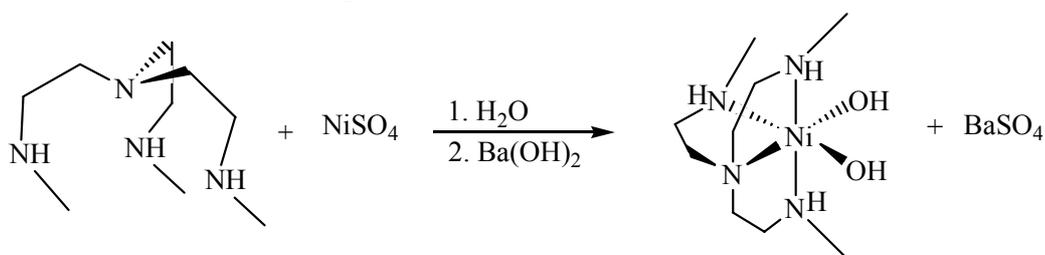
D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O93	H931	O1 <sup>ii</sup>	0.84	2.13	2.974(4)	177
O93	H932	O91	0.84	2.03	2.803(4)	152
O94	H941	O92 <sup>iv</sup>	0.83	1.85	2.670(4)	170
O94	H942	O93	0.88	1.85	2.910(5)	163

Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $2 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$ ; <sup>ii</sup>  $0.5 + x, 0.5 - y, -z$ ; <sup>iii</sup>  $1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$ ; <sup>iv</sup>  $1.5 - x, -y, -0.5 + z$ .

### 2.1.8 Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{Me}_3\text{tren})_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_-4)] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (**8**)

Dulcitol (Galactitol) kommt in verschiedenen Manna, wie z. B. das aus Hain-Wachtelweizen gewonnene Madagaskar-Manna (*Melampyrum nemorosum* L.) vor. Ferner ist dieser Zuckeralkohol in Seegras oder in der Hefe *Torula utilis*, die in der Nahrungsmittel- und Futtermittelindustrie zum Einsatz kommt, anzutreffen.<sup>[51]</sup>

Eine alternative Methode Ni-Me<sub>3</sub>tren herzustellen besteht darin, wässrige Lösungen aus Nickelsulfat und Me<sub>3</sub>tren herzustellen, um anschließend das unerwünschte Sulfat stöchiometrisch mit einer Ba(OH)<sub>2</sub>-Maßlösung zu fällen (siehe Abbildung 2.17). Diese Lösungen können dann auf Konzentrationen bis 0.25 M eingeeengt werden. Eine weitere Reduzierung des Lösungsvolumens würde zur langsamen Ausfällung von Nickelhydroxid führen. Die für eine anschließende Umsetzung mit Dulcitol benötigte Ni<sup>II</sup>(Me<sub>3</sub>tren)-Lösung wurde nach dieser Methode hergestellt.

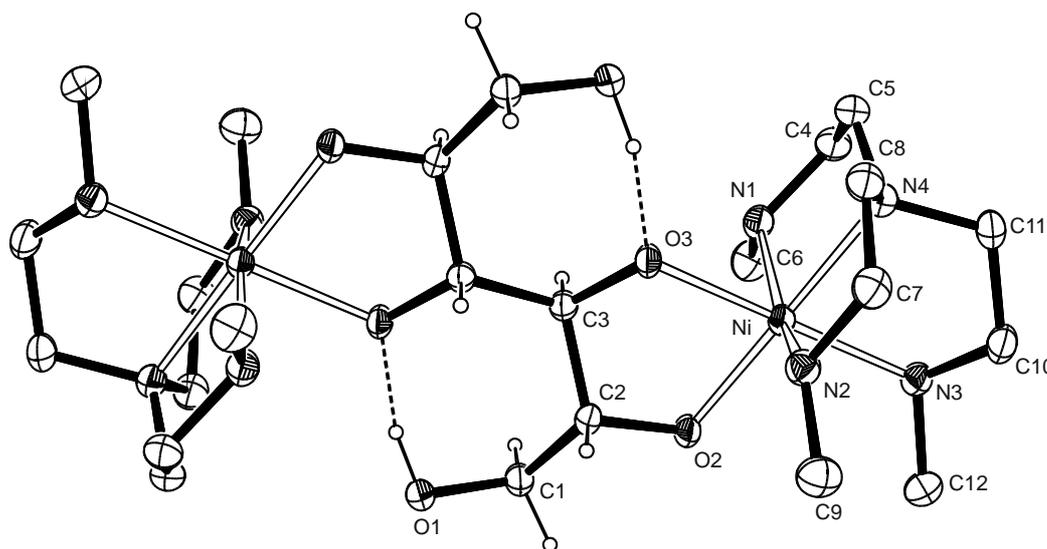


**Abbildung 2.17:** Alternative Methode zur Darstellung einer wässrigen Ni<sup>II</sup>(Me<sub>3</sub>tren)-Lösung.

Blaue Kristalle von  $[\text{Ni}_2(\text{Me}_3\text{tren})_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_-4)] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  (**8**) erhält man aus einer stark eingeeengten, wässrigen Reaktionslösung im Verhältnis Ni<sup>II</sup>(Me<sub>3</sub>tren)/Dulcitol 2:1. **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . In der asymmetrischen Einheit (siehe Abbildung 2.18) befindet sich eine halbe Formeleinheit. Der Torsionswinkel O2-C2-C3-O3 beträgt  $-50.11(16)^\circ$ . Der Chelatfünfring Ni-O2-C2-C3-O3 weicht nur  $6^\circ$  von der idealen  $E_{C_3}$ -Konformation ab. Die Faltungparameter<sup>[40]</sup> sind unter Abbildung 2.18 dargestellt. Unter Verwendung des Hilfsliganden tren konnte bereits der wasserreiche

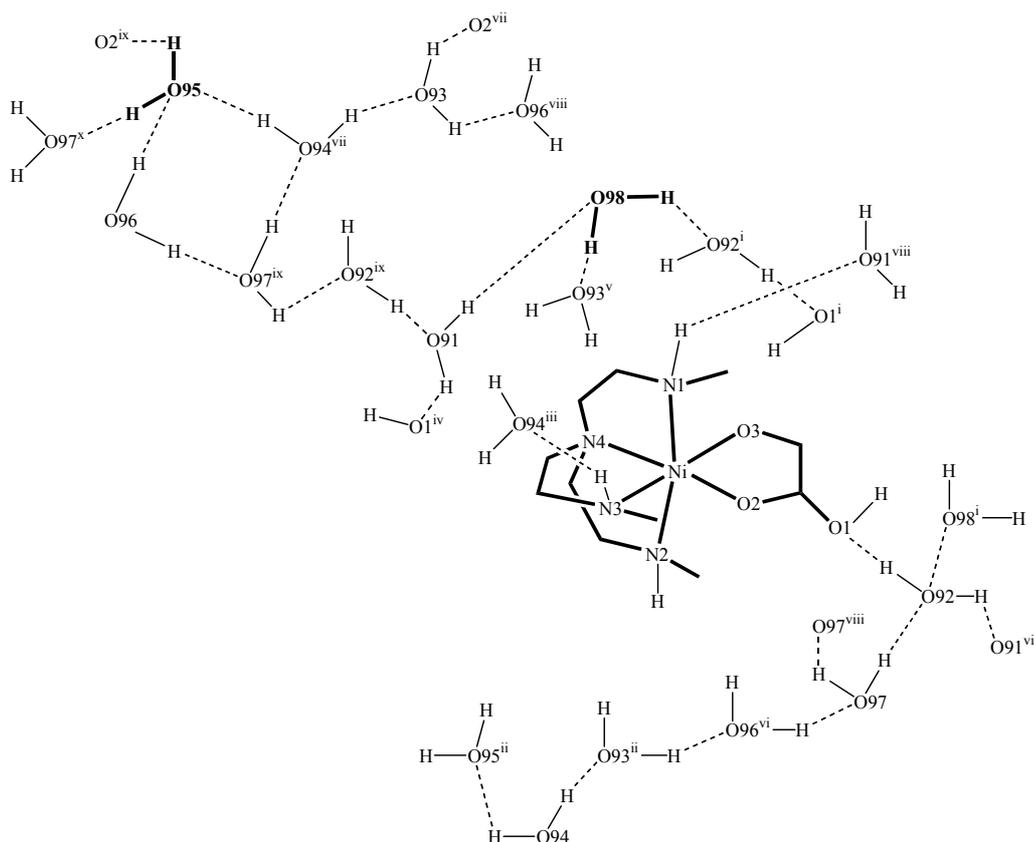
Komplex  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[38]</sup> isoliert werden. **8** zeigt trotz Einführung von drei Methylgruppen am Hilfsliganden das gleiche Koordinationsmuster wie im entsprechenden tren-Komplex.

Aus Reaktionslösungen der Zusammensetzung  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Me}_3\text{tren})/\text{Dulcitol}$  1:1 wird das Ausfallen des reinen Zuckeralkohols beobachtet, was die bevorzugte Ausbildung des Zweikernkomplexes widerspiegelt.



**Abbildung 2.18:** ORTEP-Darstellung des Moleküls  $[\text{Ni}_2(\text{Me}_3\text{tren})_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)]$  in Kristallen von **8**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome der  $\text{Me}_3\text{tren}$ -Einheit sind nicht dargestellt. Abstände/Å von Ni zu: O2 2.0180(12), O3 2.0499(12), N1 2.1620(15), N2 2.2196(14), N3 2.1100(14), N4 2.1278(15); Winkel/°: O2-Ni-O3 81.83(5), O2-Ni-N1 99.82(5), O2-Ni-N2 96.96(5), O2-Ni-N3 99.05(5), O2-Ni-N4 177.16(5), O3-Ni-N1 86.94(5), O3-Ni-N2 80.07(5), O3-Ni-N3 178.22(5), O3-Ni-N4 96.56(5), N1-Ni-N2 157.07(6), N1-Ni-N3 94.42(6), N1-Ni-N4 82.40(6), N2-Ni-N3 98.27(6), N2-Ni-N4 80.42(6), N3-Ni-N4 82.50(6); Faltungsparameter Ni-O2-C2-C3-O3:  $Q = 0.4275(17)$  Å,  $\varphi = 102.37(16)^\circ$ .

Vergleicht man den tren- mit dem  $\text{Me}_3\text{tren}$ -Komplex, so ist der geringere Wasseranteil der Verbindung **8** vermutlich auf das Einführen der sekundären Aminogruppen (weniger H-Donoren) zurückzuführen. Außerdem reduziert sich die Absättigung von Wassermolekülen durch Aminogruppen um die Hälfte. Die sperrigen Methylgruppen behindern das Annähern von Wasser, so dass O3 nicht mehr als Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptor fungieren kann. Eine Folge davon ist, dass sich die Akzeptorfähigkeit von O3 verstärkt in der intramolekularen H-Brücke äußert. Der O1-O3-Abstand der intramolekularen Wasserstoffbrücke verkleinert sich, verglichen mit dem tren-Komplex, um 0.033 Å auf 2.421(2) Å. Alle Wassermoleküle fungieren sowohl als H-Donoren als auch als O-Akzeptoren.



**Abbildung 2.19:** Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems der asymmetrischen Einheit von **8**. Wassermoleküle mit vollständiger Umgebung sind fett dargestellt. Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup> 2 - x, -y, -z; <sup>ii</sup> x, -1 + y, z; <sup>iii</sup> 1.5 - x, 0.5 + y, 0.5 - z; <sup>iv</sup> 1 - x, -y, -z; <sup>v</sup> 1 - x, 1 - y, -z; <sup>vi</sup> 1 + x, -1 + y, z; <sup>vii</sup> x, 1 + y, z; <sup>viii</sup> 1 + x, y, z; <sup>ix</sup> -1 + x, 1 + y, z; <sup>x</sup> 1.5 - x, 1.5 + y, 0.5 - z.

**Tabelle 2.3:** Wasserstoffbrückenbindungen in [Ni<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>tren)<sub>2</sub>(Dulc2,3,4,5H<sub>-4</sub>)] · 16 H<sub>2</sub>O (**8**). Abstände/Å und Winkel/°. Die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle wird jeweils in Klammern angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1	H711	O91 <sup>viii</sup>	0.93	2.65	3.450(2)	145
N3	H731	O94 <sup>iii</sup>	0.93	2.20	3.049(2)	152
O1	H811	O3 <sup>i</sup>	0.93	1.54	2.421(2)	169
O91	H911	O1 <sup>iv</sup>	0.80	1.95	2.749(2)	172
O91	H912	O98	0.77	2.02	2.792(2)	177
O92	H921	O91 <sup>vi</sup>	0.86	1.89	2.748(2)	179
O92	H922	O1	0.84	1.86	2.699(2)	177
O93	H931	O96 <sup>viii</sup>	0.81	2.08	2.858(2)	163
O93	H932	O2 <sup>vii</sup>	0.81	1.90	2.698(2)	170
O94	H941	O95 <sup>ii</sup>	0.73	2.22	2.920(2)	160
O94	H942	O93 <sup>ii</sup>	0.87	2.04	2.893(2)	167

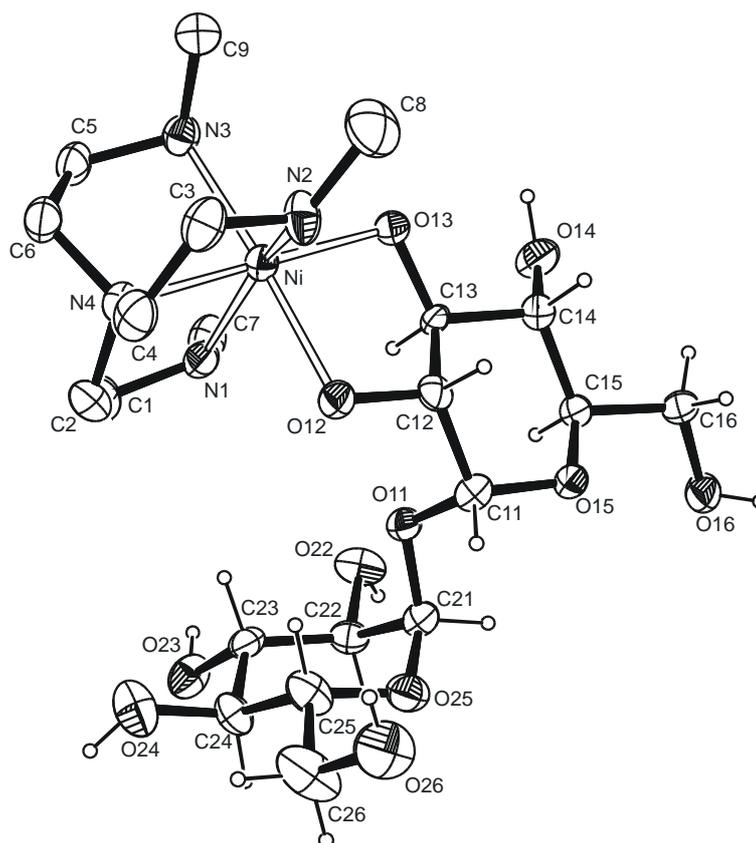
D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O95	H951	O2 <sup>ix</sup>	0.88	1.89	2.756(2)	167
O95	H952	O97 <sup>x</sup>	0.81	2.17	2.979(2)	177
O96	H961	O97 <sup>ix</sup>	0.91	2.00	2.887(2)	164
O96	H962	O95	0.85	2.02	2.858(2)	168
O97	H971	O94 <sup>viii</sup>	0.86	1.98	2.838(2)	173
O97	H972	O92	0.82	1.98	2.798(2)	174
O98	H981	O92 <sup>i</sup>	0.75	2.07	2.821(2)	173
O98	H982	O93 <sup>v</sup>	0.83	1.99	2.812(2)	173

Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $2 - x, -y, -z$ ; <sup>ii</sup>  $x, -1 + y, z$ ; <sup>iii</sup>  $1.5 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$ ; <sup>iv</sup>  $1 - x, -y, -z$ ; <sup>v</sup>  $1 - x, 1 - y, -z$ ; <sup>vi</sup>  $1 + x, -1 + y, z$ ; <sup>vii</sup>  $x, 1 + y, z$ ; <sup>viii</sup>  $1 + x, y, z$ ; <sup>ix</sup>  $-1 + x, 1 + y, z$ ; <sup>x</sup>  $1.5 - x, 1.5 + y, 0.5 - z$ .

### 2.1.9 Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\alpha, \alpha\text{-D-Tre2,3H}_2)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**9**)

Trehalose ist ein nichtreduzierendes Disaccharid und kommt in Pilzen<sup>[52]</sup> sowie anderen Pflanzen vor. Trehalose unterstützt die Stabilität von Biomolekülen wie Lipiden oder Enzymen bei jenen Organismen, die harten Umweltbedingungen ausgesetzt sind. Bei Wüstenpflanzen ist der Zucker vermutlich für die Widerstandsfähigkeit in Trockenphasen verantwortlich. So kann z. B. durch Akkumulation von Trehalose in Reispflanzen die Widerstandskraft gegenüber abiotischem Stress erhöht werden.<sup>[53]</sup>

Kristalle von  $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\alpha, \alpha\text{-D-Tre2,3H}_2)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (**9**) entstehen bei 4° C durch Eindiffundieren von Aceton in eine Reaktionslösung aus  $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\text{OH})_2]$  und D-Trehalose-Dihydrat. **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ . Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 2.20) enthält 1 Formeleinheit. Der Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheit O12-C12-C13-O13 beträgt 50.9(4)°. Der Chelatfünfring Ni-O12-C12-C13-O13 liegt in einer <sup>C13</sup>E-Briefumschlagkonformation vor. Die Faltungparameter<sup>[40]</sup> werden unterhalb der Abbildung 2.20 angegeben.



**Abbildung 2.20:** ORTEP-Darstellung des Moleküls  $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\alpha,\alpha\text{-D-Tre}_{2,3}\text{H}_2)]$  in Kristallen von **9**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome der  $\text{Me}_3\text{tren}$ -Einheit sind nicht dargestellt. Abstände/Å von Ni zu: O12 2.089(3), O13 2.036(3), N1 2.228(4), N2 2.160(4), N3 2.113(4), N4 2.083(4); Winkel/°: O12-Ni-O13 83.98(13), O12-Ni-N1 79.58(15), O12-Ni-N2 84.85(16), O12-Ni-N3 173.44(16), O12-Ni-N4 95.80(15), O13-Ni-N1 97.05(14), O13-Ni-N2 99.72(14), O13-Ni-N3 95.92(15), O13-Ni-N4 177.83(16), N1-Ni-N2 155.73(17), N1-Ni-N3 93.93(17), N1-Ni-N4 80.79(16), N2-Ni-N3 101.61(18), N2-Ni-N4 82.40(16), N3-Ni-N4 84.06(16); Faltungswinkel Ni-O12-C12-C13-O13:  $\varphi = 0.4313(45) \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 292.6(5)^\circ$ .

Laut Konformationsanalyse nach *Cremer* und *Pople*<sup>[40]</sup> liegen beide Pyranosylringe in einer Sesselkonformation vor und weichen  $5.0(5)^\circ$  bzw.  $6.2(5)^\circ$  vom Idealwinkel  $\theta = 0$  ab. Die Torsionswinkel entlang C11-O11 und C21-O11, welche in Abbildung 2.21 dargestellt sind, beschreiben für jede Glucopyranosyl-O11-Gruppierung das stereoelektronisch (anomereffekt) begünstigte A1-Konformer<sup>[54]</sup>. Die Torsionswinkel  $67.9(5)^\circ$  und  $63.8(5)^\circ$  stellen eine *gauche*-, die Torsionswinkel  $-171.3(4)^\circ$  und  $-176.2(4)^\circ$  eine *trans*-Konformation dar. Ein Blick entlang C15-C16 bzw. C25-C26 ergibt für die Hydroxygruppen O16H und O26H bezüglich O15 bzw. O25 und C14 bzw. C24 jeweils eine *gauche-trans*-Anordnung. In der Kristallstruktur des freien Disaccharids  $\alpha,\alpha\text{-D-Treha-lose} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ <sup>[55]</sup> hingegen liegt entlang der entsprechenden Blickrichtungen eine *gauche-gauche*- und eine *gauche-trans*-Konformation vor. Der Öffnungswinkel der Glucopyranosylebenen C11-C12-C14-C15 und C21-C22-C24-C25 beträgt  $79.6(3)^\circ$ .



**Tabelle 2.4:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\alpha, \alpha\text{-D-Tre2,3H}_2)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (**9**). Abstände/Å und Winkel/°. Die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle wird jeweils in Klammern angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom. H-Lagen wurden mit *restraints* verfeinert (1 gemeinsamer O-H-Abstand,  $\sigma = 0.02$ , 1 gemeinsamer H-O-H-Winkel,  $\sigma = 0.02$ ).

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2	H721	O94 <sup>i</sup>	0.93	2.47	3.334(8)	155
N3	H731	O22 <sup>ii</sup>	0.93	2.14	2.914(6)	140
O14	H614	O23 <sup>ii</sup>	0.97	1.82	2.732(5)	155
O16	H616	O13 <sup>iii</sup>	0.83	1.86	2.671(5)	166
O22	H622	O13 <sup>iv</sup>	0.82	1.94	2.619(5)	140
O23	H623	O15 <sup>v</sup>	0.86	2.14	2.752(5)	128
O24	H624	O93 <sup>vi</sup>	0.73	2.15	2.781(7)	146
O26	H626	O91	0.84	2.05	2.863(7)	164
O91	H911	O12	0.83	1.72	2.549(5)	170
O91	H912	O95 <sup>xi</sup>	0.85	1.97	2.775(7)	159
O92	H921	O94	0.83	2.05	2.826(8)	155
O92	H922	O24 <sup>vii</sup>	0.86	2.13	2.929(7)	159
O93	H931	O26 <sup>viii</sup>	0.85	2.04	2.821(8)	152
O93	H932	O24 <sup>ix</sup>	0.84	2.02	2.781(7)	150
O94	H941	O91 <sup>x</sup>	0.85	1.88	2.688(7)	159
O94	H942	O26 <sup>ix</sup>	0.84	2.01	2.805(7)	156
O95	H951	O93	0.83	2.11	2.939(8)	174
O95	H952	O92	0.82	2.32	2.834(8)	121

Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $2 - x, y - 0.5, 2 - z$ ; <sup>ii</sup>  $1 - x, y + 0.5, 1 - z$ ; <sup>iii</sup>  $2 - x, 0.5 - y, 1 - z$ ; <sup>iv</sup>  $1 - x, y - 0.5, 1 - z$ ; <sup>v</sup>  $x - 1, y, z$ ; <sup>vi</sup>  $x, y - 1, z$ ; <sup>vii</sup>  $1 - x, y + 0.5, 2 - z$ ; <sup>viii</sup>  $x - 1, y + 1, z$ ; <sup>ix</sup>  $x, y + 1, z$ ; <sup>x</sup>  $2 - x, y + 0.5, 2 - z$ ; <sup>xi</sup>  $1 - x, y - 0.5, 2 - z$ .

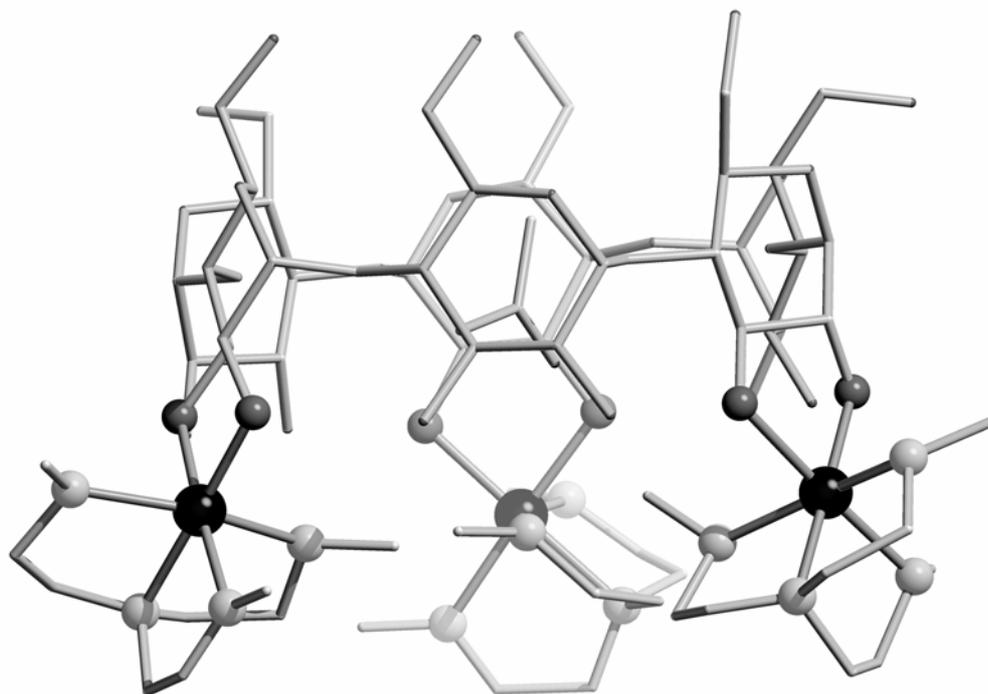
### 2.1.10 Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}_3(\text{Me}_3\text{tren})_3(\alpha\text{-CD-2,2',2'',3,3',3''H-6})] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 33.77 \text{H}_2\text{O}$ (**10**)

Cyclodextrine sind ringförmige Abbauprodukte der Stärke und setzen sich aus  $\alpha$ -1,4-verknüpften Anhydroglucose-Einheiten zusammen. Die kommerziell erhältlichen Cyclo-oligomere,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrin enthalten sechs, sieben oder acht  $\alpha$ -1,4-verknüpfte Glucosebausteine. Cyclodextrine und ihre Derivate werden industriell stark genutzt und sind in sehr vielen Anwendungsbereichen<sup>[56]</sup> (z. B. Pharmazie, Landwirtschaft, Haushalt, Textilien, Nahrungsmittel) zu finden.

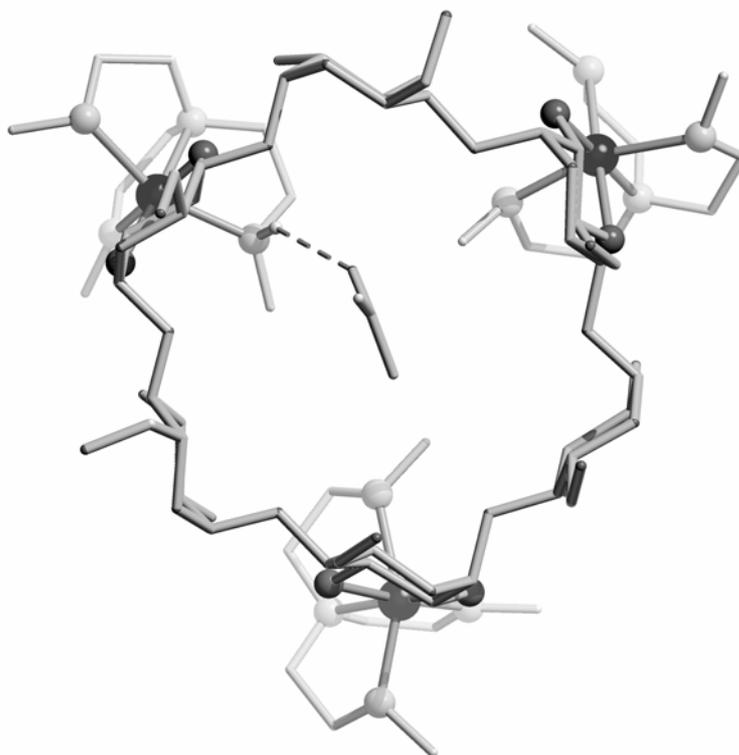
Ähnlich wie bei Cellulose ist auch bei den Cyclodextrinen eine Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3 möglich. Heteroleptisch koordinierte Cyclodextrine mit Palla-

dium(II) und Rhodium(III) wurden bereits von *Kunte*<sup>[57]</sup> und *Handwerk*<sup>[58]</sup> NMR-spektroskopisch und röntgenographisch untersucht.

Kristalle von  $[\text{Ni}_3(\text{Me}_3\text{tren})_3(\alpha\text{-CD-}2,2',2'',3,3',3''\text{H-}_6)] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 33.77 \text{ H}_2\text{O}$  (**10**) entstehen durch Eindiffundieren von Aceton in die Reaktionslösung bei 4° C. Die Strukturlösung gelang in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ . In der asymmetrischen Einheit befindet sich 1 Formeleinheit. Die Struktur wurde abgesehen von den Nickelatomen isotrop verfeinert. Bei den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle treten zahlreiche Fehlordnungen auf. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden bei der Strukturverfeinerung nicht berücksichtigt. Wie aus Abbildung 2.23 ersichtlich ist, bindet jede zweite Anhydroglucose-Einheit des  $\alpha$ -Cyclodextrins an ein  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Me}_3\text{tren})$ -Fragment. Die Torsionswinkel  $\text{O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$  ( $n = 1\text{--}6$ ) betragen annähernd 60°. Für die komplexierten Diolato-Einheiten gilt  $\varphi_{(n=2,4,6)} = 59.8(8)$ ,  $54.4(9)$  und  $52.6(9)^\circ$ . Die nichtkoordinierten Diolato-Einheiten besitzen Torsionswinkel von  $\varphi_{(n=1,3,5)} = 63.1(9)$ ,  $64.3(10)$  und  $59.5(10)^\circ$ . In den Cyclodextrin-Torus ist ein Acetonmolekül eingelagert. Der Einlagerungsprozess von Aceton<sup>[59]</sup> oder anderen „Gastmolekülen“ in Cyclodextrine wird durch intermolekulare, hydrophobe Wirt-Gast-Wechselwirkungen, Form und Größe des Gastmoleküls sowie seine Fähigkeit H-Brücken auszubilden beeinflusst. Die Carbonylgruppe des Acetons fungiert als O-Akzeptor und bildet mit N22-H eine schwache Wasserstoffbrückenbindung mit einem Donor-Akzeptor-Abstand von 3.35(2) Å. In der Draufsicht (siehe Abbildung 2.24) wird deutlich, dass jeweils eine Methylgruppe der sekundären Aminogruppen in Richtung Torusmitte zeigt und dadurch als eine Art „einseitiger Stopper“ für die Einlagerungsverbindung dient. Die Wasserstoffatome dieser Methylgruppen, die den geringsten Abstand zueinander besitzen, spannen ein Dreieck mit H-H-Abständen von 2.440(1), 2.620(0) und 2.818(0) Å auf und blockieren einseitig das Austreten der Einlagerungsverbindung.



**Abbildung 2.23:** Schakal-Darstellung des Moleküls  $[\text{Ni}_3(\text{Me}_3\text{tren})_3(\alpha\text{-CD-2,2',2'',3,3',3''H-6})] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  in Kristallen von **10**. H-Atome sind nicht dargestellt. Nickel (schwarz), Sauerstoff (dunkelgrau), Stickstoff (hellgrau), Kohlenstoff (als Verbindungspunkte). Abstände/Å von Ni1 zu: O22 2.085(6), O32 2.107(6), N11 2.134(8), N21 2.209(8), N31 2.134(8), N41 2.142(9); Winkel/°: O22-Ni1-O32 84.7(2), O22-Ni1-N11 96.4(3), O22-Ni1-N21 101.7(3), O22-Ni1-N31 96.6(3), O22-Ni1-N41 176.9(3), O32-Ni1-N11 86.6(3), O32-Ni1-N21 81.7(3), O32-Ni1-N31 175.3(3), O32-Ni1-N41 97.1(3), N11-Ni1-N21 157.3(3) N11-Ni1-N31 97.8(4), N11-Ni1-N41 81.2(3), N21-Ni1-N31 93.6(4), N21-Ni1-N41 81.0(3), N31-Ni1-N41 81.8(4); Abstände/Å von Ni2 zu: O24 2.038(6), O34 2.170(7), N12 2.168(10), N22 2.188(13), N32 2.114(12), N42 2.091(12); Winkel/°: O24-Ni2-O34 82.5(2), O24-Ni2-N12 96.9(3), O24-Ni2-N22 98.2(4), O24-Ni2-N32 96.9(4), O24-Ni2-N42 179.1(4), O34-Ni2-N12 82.4(3), O34-Ni2-N22 89.0(4), O34-Ni2-N32 177.3(4), O34-Ni2-N42 97.5(4), N12-Ni2-N22 161.5(4) N12-Ni2-N32 95.1(4), N12-Ni2-N42 84.0(4), N22-Ni2-N32 93.7(5), N22-Ni2-N42 80.9(5), N32-Ni2-N42 83.2(5); Abstände/Å von Ni3 zu: O26 2.064(6), O36 2.071(6), N13 2.156(9), N23 2.162(10), N33 2.102(15), N43 2.139(10); Winkel/°: O26-Ni3-O36 83.6(2), O26-Ni3-N13 97.1(3), O26-Ni3-N23 99.3(3), O26-Ni3-N33 99.0(4), O26-Ni3-N43 177.3(3), O36-Ni3-N13 83.2(3), O36-Ni3-N23 84.2(3), O36-Ni3-N33 177.3(4), O36-Ni3-N43 95.9(3), N13-Ni3-N23 158.1(4) N13-Ni3-N33 97.1(5), N13-Ni3-N43 80.3(4), N23-Ni3-N33 94.6(5), N23-Ni3-N43 83.3(4), N33-Ni3-N43 81.5(5).



**Abbildung 2.24:** Schakal-Darstellung der Verbindung **10** in der Draufsicht. Die schwache Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Carbonylgruppe und der sekundären Aminogruppe ist als gestrichelte Linie dargestellt. Die restlichen H-Atome sind nicht dargestellt. Nickel (schwarz), Sauerstoff (dunkelgrau), Stickstoff (hellgrau), Kohlenstoff (als Verbindungspunkte).

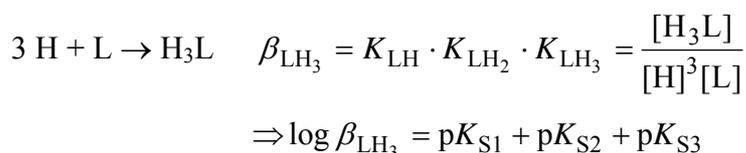
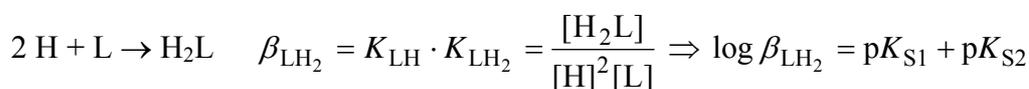
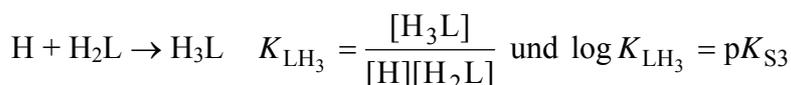
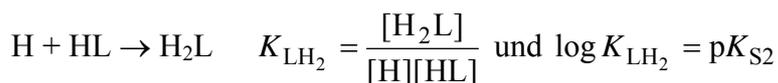
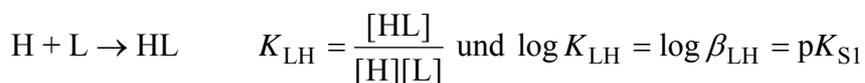
## 2.2 UV/VIS-spektroskopische Analyse von Lösungsgleichgewichten

In der Regel werden Gleichgewichte durch *stöchiometrische* oder *gemischte* Stabilitätskonstanten beschrieben. *Thermodynamische* Stabilitätskonstanten sind durch die Aktivitäten der einzelnen Spezies definiert und können, vorausgesetzt, dass die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies bekannt oder kalkulierbar sind, aus den entsprechenden *stöchiometrischen* Konstanten berechnet werden.<sup>[60]</sup> Im vorliegenden Fall kann man von gemischten Konstanten sprechen, da statt der Protonenkonzentration  $[H^+]$  der gemessene pH-Wert als  $10^{-pH}$  in die Konstante eingeht. Im Allgemeinen sollten für die Analyse von Lösungsgleichgewichten folgende Bedingungen beachtet werden:<sup>[37]</sup>

- Durchführung der Messungen bei niedrigen Konzentrationen, da die Aktivitätskoeffizienten bei hoher Verdünnung etwa 1 sind.
- Durch einen hohen Überschuss eines Inertelektrolyten können die Aktivitätskoeffizienten konstant gehalten werden.

- Es muss stets die Ionenstärke und der Inertelektrolyt angegeben werden, da die Aktivitätskoeffizienten vom Elektrolyten abhängig sind.

Ferner sind die Protolysekonstanten von Liganden (ohne Ladungen dargestellt) wie folgt definiert:



Die Gesamtkomplexbildungskonstante  $\beta_{mlh}$  eines Komplexes  $\text{M}_m\text{L}_l\text{H}_h$  ist wie folgt definiert:

$$\beta_{mlh} = \frac{[\text{M}_m\text{L}_l\text{H}_h]}{[\text{M}]^m[\text{L}]^l[\text{H}]^h}$$

Zahlreiche Untersuchungen von Nickel(II)-amin-Komplexen<sup>[61]</sup> durch Elektronenspektroskopie zeigen, dass oktaedrisch koordiniertes, paramagnetisches  $\text{Ni}^{\text{II}}$  durch die charakteristischen Absorptionsbanden I:  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ , II:  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$  und III:  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$  beschrieben wird. Von einer Aufspaltung der Banden I–III, wie sie im Falle von  $D_{4h}$ -Symmetrie bzw. bei *trans*-tetragonalen Strukturen<sup>[62]</sup> vorkommt, wurde abgesehen und das untersuchte  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -System als nahezu  $O_h$ -symmetrisch beschrieben.

Das ternäre System  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}/\text{AnEryt}$  wurde erstmals von *Kettenbach*<sup>[30]</sup> untersucht und durch ein Vierspeziesmodell charakterisiert. Für das binäre System  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}$  wurde bei pH-Werten  $> 11.5$  folgende Gleichgewichtsverschiebung formuliert:

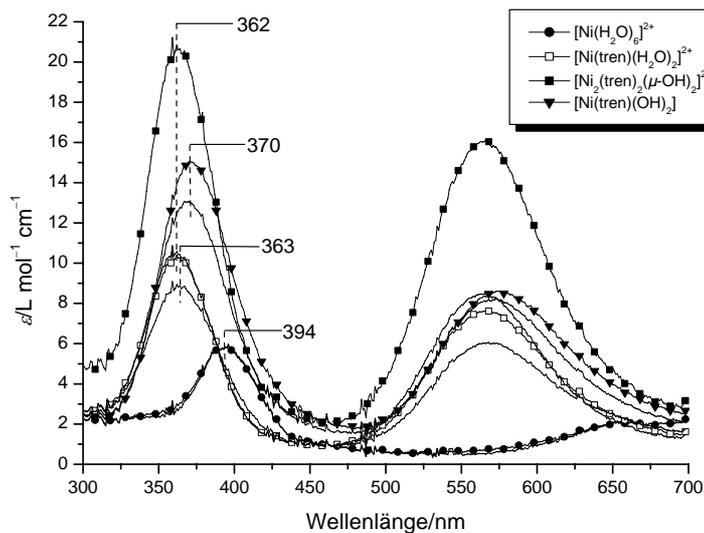


Durch die überraschende Isolierung des Zweikernkomplexes **5** (siehe Kapitel 2.1.5) in stark basischen Lösungen, stellte sich die Frage, ob eine wässrige Ni-tren-Lösung in Form des Zweikernkomplexes  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{OH})_2$  beschrieben werden muss und gab Grund zur Veranlassung, das wässrige Cellulose-Lösungsmittel Ni-tren erneut spektralphotometrisch zu untersuchen. Um diese Frage zu klären, wurde zunächst erneut das binäre System durch spektralphotometrische Titration untersucht. Die pH-abhängigen Gleichgewichte wurden mit Hilfe des Computerprogramms SPECFIT/32 ausgewertet (Vorgehensweise siehe Kapitel 5.6.2). Hierbei ist die Aufstellung eines chemisch sinnvollen Modells mit Startwerten für die Komplexbildungskonstanten von Nöten. Bei richtigem Modell stimmen die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Berücksichtigung der Stoffbilanz erhaltenen Teilchenverteilungskurven in der Regel mit den durch EFA (modellfrei) erhaltenen Konzentrationsprofilen überein. Zur Kontrolle der Ergebnisse werden *Residuals* – die Differenz zwischen berechneten und gemessenen Extinktionen – verwendet. Da die Software SPECFIT/32 Konstanten mit den Aktivitäten von  $\text{H}^+$  an Stelle der Konzentrationen liefert, handelt es sich bei allen gemessenen Komplexbildungskonstanten um *gemischte* Konstanten.

### 2.2.1 Komplexbildungskonstanten im binären System $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}$

Im ersten Schritt erfolgte die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten heteroleptischer Aqua- und Hydroxokomplexe im polyolfreien, binären System  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}$ . Das binäre System  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}$  wurde auf folgende Spezies untersucht:  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{Htren})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ ,  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2]$ .

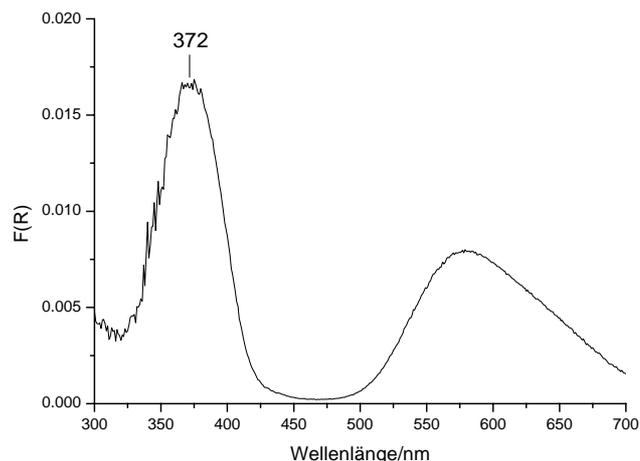
Um die Aktivitätskoeffizienten konstant zu halten, erfolgte die Bestimmung der Teilchenverteilung im binären System  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}$  in Gegenwart des Inertelektrolyten  $\text{NaClO}_4$ . Es ist darauf zu achten, dass das Metall/Ligand-Verhältnis exakt 1:1 eingesetzt wird. Bei einem Amin-Überschuss in Anwesenheit hoher Perchloratkonzentrationen kommt es bei  $\text{pH} > 9$  zum Ausfallen eines violetten Niederschlags. Durch Umkristallisieren des Niederschlags in Methanol konnten Kristalle der bereits publizierten Komplexe  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]^{4+}$  und  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{aepd})]^{4+}$  isoliert werden.<sup>[63]</sup> Ebenso wäre die Ausbildung homoleptischer  $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Komplexe<sup>[64]</sup> denkbar. In Abbildung 2.25, 2.27 und 2.28 werden drei verschiedene Modelle in einem FIT/EFA-Vergleich (*Residuals*) gegenüber gestellt. Modell A beschreibt ein Vierspezies-, Modell B und C jeweils ein Dreispeziesystem. Die berechneten Absorptionskurven sind als Linien/Symbol-Plot, die modellfreien Absorptionskurven als Linien-Plot dargestellt.



**Abbildung 2.25:** FIT/EFA-Vergleich des Modells A.

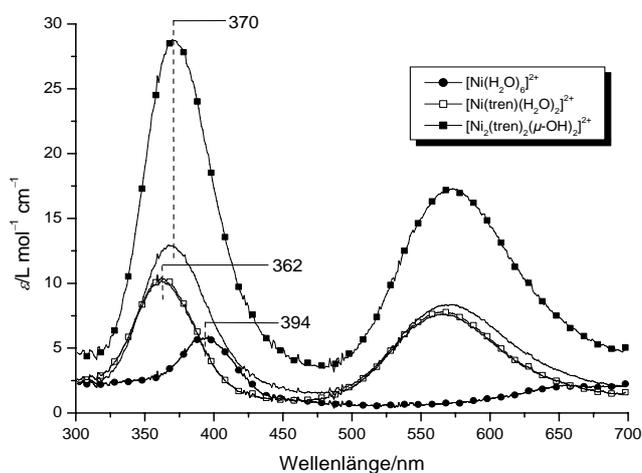
Bei der Betrachtung des Modells A wird deutlich, dass die berechneten Extinktionswerte stark von den gemessenen abweichen. Das Absorptionsmaximum des Zweikernkomplexes  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$  liegt im Wellenlängenbereich  $\lambda = 362$  nm. Da oft zwischen monomeren und dimeren Komplexen nur durch Messungen bei verschiedenen Totalkonzentrationen unterschieden werden kann, wurden für das Modell A zusätzlich Messungen bei Anfangskonzentrationen von 0.002 und 0.050 mol/L durchgeführt. Die weiteren Messungen brachten aber keine neuen Erkenntnisse. Es sei noch erwähnt, dass sich bei zu geringen Anfangskonzentrationen ( $< 0.002$  mol/L) unter Verwendung einer Stahl-Tauchsonde mit 10 mm Schichtdicke das Signal/Rausch-Verhältnis stark verschlechtert. Bei zu hohem Rauschen könnte dann eventuell ein Datenvektor im Rauschen „untergehen“.

Zur Überprüfung des Absorptionsbereichs des Zweikernkomplexes wurden Reflexionsspektren von isolierten Kristallen der Verbindung **5** aufgenommen. Die dazugehörigen Absorptionsspektren (siehe Abbildung 2.26) erhält man mit Hilfe der *Kubelka-Munk*-Funktion.



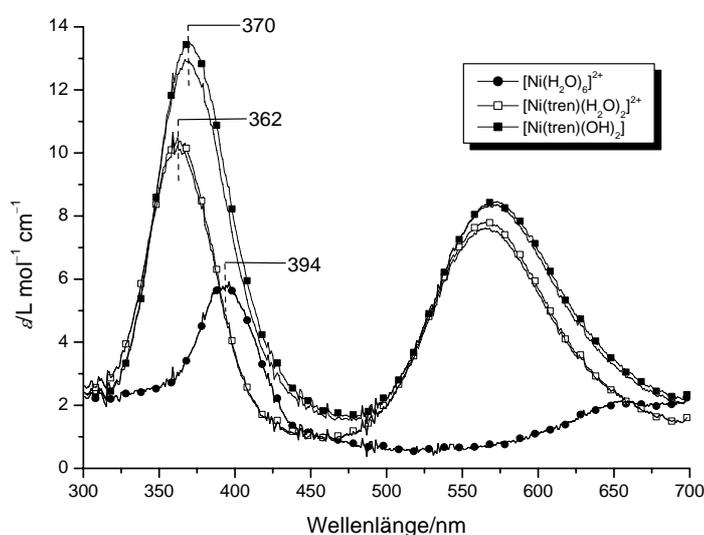
**Abbildung 2.26:** Absorptionsspektrum von Kristallen des Zweikernkomplexes  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ .

Durch das abgebildete Absorptionsspektrum wird deutlich, dass der Zweikernkomplex bei höherer Wellenlänge absorbiert als im Vierspeziesmodell berechnet wurde. Somit sprechen der hohe Extinktionsunterschied zwischen berechneten und gemessenen Absorptionsspektren, sowie der abweichende Absorptionsbereich des  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ -Komplexes gegen das von *Kettenbach* publizierte Vierspeziesmodell im binären  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}$ -System. Im Modell B wird angenommen, dass im stark alkalischen Bereich ausschließlich der Zweikernkomplex vorliegt. Die Absorptionskurven des Hexaqua-Komplexes  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  und Bisaqua-Komplexes  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  stimmen gut überein. Zwar bestätigt der Absorptionsbereich des Zweikernkomplexes die Festkörper-UV-Spektren, doch der hohe Extinktionsanstieg korreliert nicht mit der modellfreien Berechnung bzw. mit dem experimentell beobachteten Kurvenverlauf im basischen Milieu.



**Abbildung 2.27:** FIT/EFA-Vergleich des Modells B.

Modell C (siehe Abbildung 2.28) zeigt, dass sich das binäre System Ni<sup>II</sup>/tren am besten durch ein Dreispeziesystem mit den Komplexen [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, [Ni(tren)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und [Ni(tren)(OH)<sub>2</sub>] beschreiben lässt. Die berechneten und gemessenen Extinktionen stimmen gut überein. Zwar erhält man durch Miteinbeziehen des Hydrogenkomplexes [Ni(Htren)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> etwas bessere Gütefaktoren, doch die Komplexbildungskonstante dieses Komplexes mit  $\log\beta > 19$  erscheint viel zu hoch. Da die Signifikanz der vierten Spezies, welche aus der Faktoranalyse hervorgeht, sehr gering ist, erscheint es sinnvoll eine ungefähre Partikelverteilung von Metall und Metall/Ligand in Kauf zu nehmen, und das binäre System Ni<sup>II</sup>/tren mit drei Spezies zu beschreiben. Dennoch ist die Bildung von Hydrogenkomplexen<sup>[65]</sup> nicht vollständig auszuschließen.



**Abbildung 2.28:** FIT/EFA-Vergleich des Modells C.

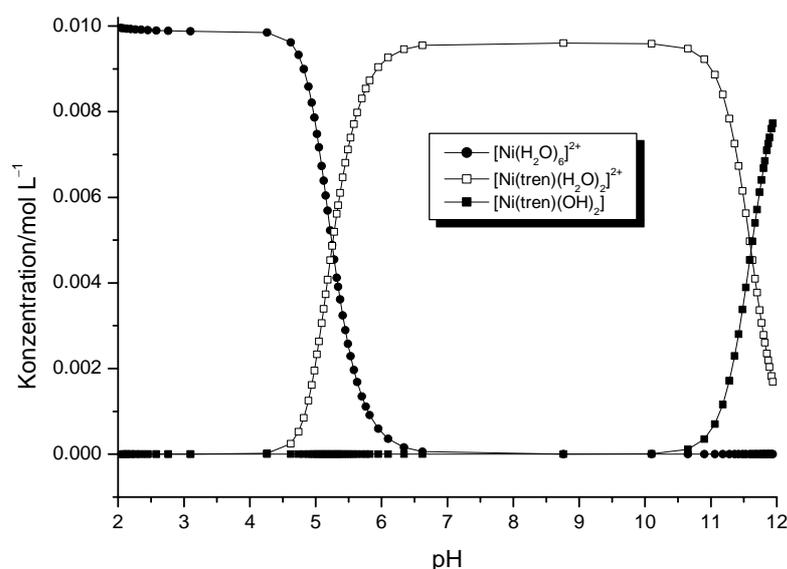
Die Auswertung zeigt, dass bei pH-Werten  $< 4$  ausschließlich der Hexaquaakomplex [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> existiert. Ab etwa pH 4.5 beobachtet man einen Farbumschlag von blassgrün nach blau. Der Farbumschlag spiegelt die Entstehung des [Ni(tren)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexes wider. Dieser ist über einen weiten pH-Bereich die dominierende Spezies. Erst ab etwa pH 10 werden die Aqualiganden durch die erhöhte OH<sup>-</sup>-Konzentration unter Ausbildung des Neutralkomplexes [Ni(tren)(OH)<sub>2</sub>] verdrängt.

Die Messungen wurden zuerst im niedrigeren pH-Bereich (Messung 1, 2, 4, 5) und anschließend im stark alkalischen Bereich (Messung 3 und 6) durchgeführt. Die im niedrigeren pH-Bereich berechnete Komplexbildungskonstante des [Ni(tren)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexes wurde in die Berechnung des Dihydroxokomplexes mit einbezogen (wird durch *fixed* gekennzeichnet). Die, für die Berechnung der Komplexbildungskonstanten, benötigten pK<sub>S</sub>-Werte von tren wurden der Literatur<sup>[66]</sup> entnommen.

**Tabelle 2.5:** Durch spektralphotometrische Titration erhaltene Komplexbildungskonstanten  $\beta$  und die berechneten Wellenlängen  $\lambda$  (nm) maximaler Absorption des Systems Ni<sup>II</sup>/tren. T = 25 °C, Fremdelektrolyt: NaClO<sub>4</sub>.

Messung	$I$	pH-Bereich	$\lg\beta_{110}$	$\lambda_{\max,110}$ ( $\epsilon$ )	$\lg\beta_{11-2}$	$\lambda_{\max,11-2}$ ( $\epsilon$ )
1	0.1	1.88–6.62	14.4	362 (10)		
2	0.1	1.98–7.49	14.4	362 (10)		
	0.1		14.6 <sup>[67]</sup>			
3	0.1	6.30–12.03	14.4 ( <i>fixed</i> )	362 (10)	–8.9	370 (14)
4	1	1.85–6.88	15.6	362 (9)		
5	1	2.13–8.50	15.6	362 (9)		
	1		14.95(4) <sup>[68]</sup>			
6	1	7.82–12.04	15.6 ( <i>fixed</i> )	362 (10)	–7.7	370 (14)

Bezeichnung der Komplexe: 110 [Ni(tren)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>; 11–2 [Ni(tren)(OH)<sub>2</sub>].

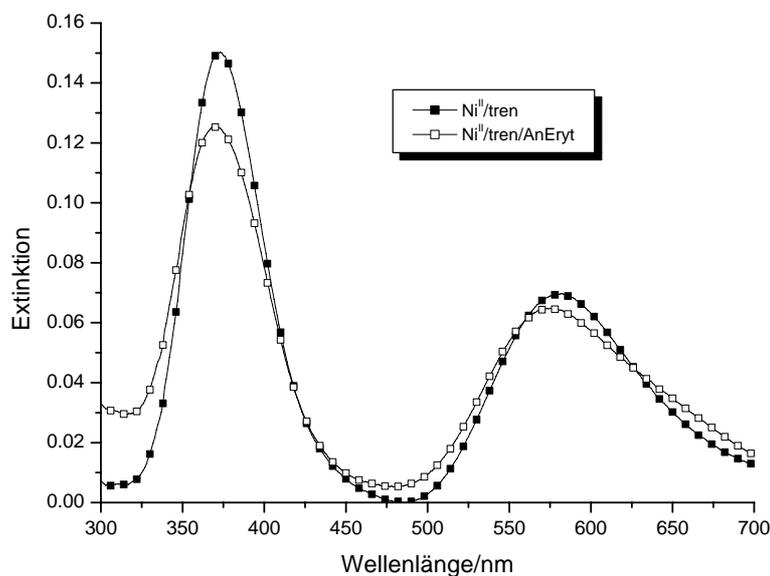


**Abbildung 2.29:** Teilchenverteilung für das binäre System Ni<sup>II</sup>/tren (Molverhältnis 1:1) als Funktion des pH-Wertes.

## 2.2.2 Komplexbildungskonstanten im ternären System Ni<sup>II</sup>/tren/AnEryt

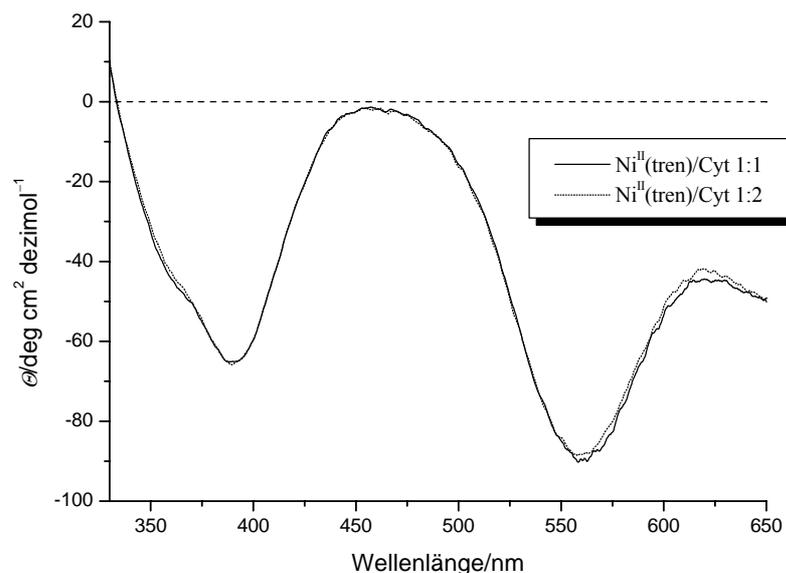
Es stellte sich zunächst die Frage, ob in verdünnter Lösung überhaupt der Diolatokomplex vorliegt und er sich nicht erst durch drastische Wasserentfernung ausbildet. Dies würde aber den Lösungsmechanismus von Cellulose durch das koordinierende Lösungsmittel Ni-tren in Frage stellen. Aufgrund dessen wurden separate UV/VIS-Spektren (Carry 500) von äquimolaren Ni<sup>II</sup>/tren- und Ni<sup>II</sup>/tren/AnEryt-Lösungen aufgenommen. Hierzu wurde

zuerst ein Absorptionsspektrum einer  $\text{Ni}^{\text{II}}$ /tren-Lösung bei  $\text{pH} = 13$  aufgenommen. Diese Lösung wurde anschließend mit 1,4-Anhydroerythritol versetzt, um davon wiederum ein Absorptionsspektrum aufzunehmen. In Abbildung 2.30 ist zu erkennen, dass sich die Absorptionskurven deutlich unterscheiden und somit eine Koordination des Oxolandiols an das  $\text{Ni}^{\text{II}}$ (tren)-Fragment im stark Basischen vorliegt.



**Abbildung 2.30:** Vergleich der Absorptionsspektren des binären  $\text{Ni}^{\text{II}}$ /tren- (Verhältnis 1:1) und des ternären  $\text{Ni}^{\text{II}}$ /tren/AnEryt- Systems (Verhältnis 1:1:1) bei  $\text{pH} 13$ .

Um eine qualitative Aussage über die Dominanz des  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{AnErytH}_2)]$ -Komplexes im stark alkalischen Milieu machen zu können, wurden CD-Spektren von Ni-tren/Polyol Reaktionslösungen unterschiedlicher Stöchiometrie aufgenommen. Da aufgrund der fehlenden Chiralität des 1,4-Anhydroerythritol-Komplexes keine chiroptischen Messungen möglich sind, wurde an Stelle des 1,4-Anhydroerythritols das Nucleosid Cytidin verwendet. Die koordinierende Zuckerkomponente im Cytidin liegt wie das 1,4-Anhydroerythritol in der furanoiden Form vor. Die Durchführung der CD-Messungen erfolgte bei den  $\text{Ni}^{\text{II}}$ (tren)/Cytidin-Verhältnissen 1:1 und 1:2. Läge der Polyolato-Komplex bei einem äquimolaren Metall/Polyol-Verhältnis neben unkomplexiertem Ni-tren nur zu einem geringen Prozentsatz vor, sollte bei einem Zuckerüberschuss das CD-Signal ansteigen. In Abbildung 2.31 sieht man, dass der Cotton-Effekt bei beiden Stöchiometrie-Verhältnissen gleich stark ausgeprägt ist und somit der Polyolato-Komplex als dominierende Spezies vorliegt.



**Abbildung 2.31:** CD-Spektren des Systems Ni-tren/Cytidin im Verhältnis 1:1 und 1:2;  $c_{\text{Ni}} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

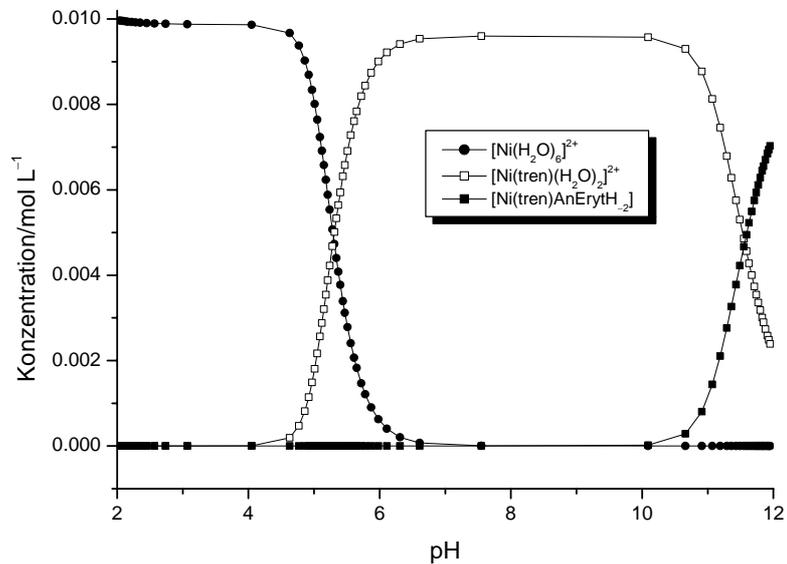
Für die Auswertung des ternären Systems  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}/\text{AnEryt}$  wurde die verfeinerte Komplexbildungskonstante des Diaquakomplexes  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  eingesetzt. Die benötigten  $\text{pK}_\text{S}$ -Werte von 1,4-Anhydroerythritol wurden der Literatur<sup>[69]</sup> entnommen. Wie aus Tabelle 2.6 ersichtlich ist, wurde das ternäre System über den gesamten pH-Bereich 1.95–12.06 (Messung 7) und speziell im alkalischen Milieu (Messung 8) untersucht. Bei pH-Werten  $< 10$  macht sich die Anwesenheit des 1,4-Anhydroerythritols nicht bemerkbar. Ab etwa pH 10 wird der Diolatokomplex  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{AnErytH}_{-2})]$  zur Hauptspezies. Der im binären System vorkommende Dihydroxokomplex konnte unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Diolatokomplexes nicht verfeinert werden. Daraus ist zu schließen, dass in stark alkalischer Lösung der  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2]$ -Komplex nicht in Konkurrenz zum Diolatokomplex stehen kann.

**Tabelle 2.6:** Durch spektralphotometrische Titration erhaltene Komplexbildungskonstanten  $\beta$  und die berechneten Wellenlängen  $\lambda$  (nm) maximaler Absorption des Systems  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{tren}/\text{AnEryt}$ .  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Fremdelektrolyt:  $\text{NaClO}_4$ .

Messung	$I$	pH-Bereich	$\lg\beta_{1100}$	$\lambda_{\text{max},1100} (\epsilon)$	$\lg\beta_{1110}$	$\lambda_{\text{max},1110} (\epsilon)$
7	0.1	1.95–12.06	14.4 ( <i>fixed</i> )	362 (10)	20.6	370(13)
8	0.1	7.95–12.10	14.4 ( <i>fixed</i> )	362 (10)	20.4	370(13)

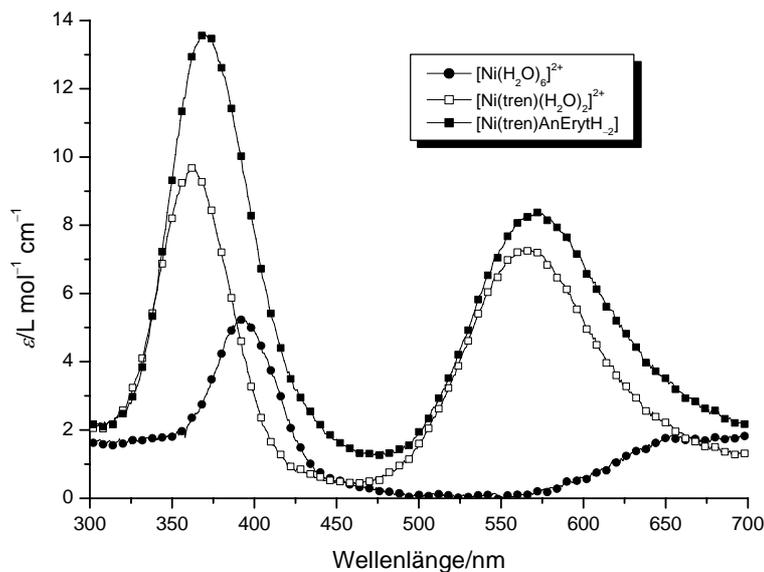
Bezeichnung der Komplexe: 1100  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ; 1110  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{AnErytH}_{-2})]$ .

Da im ternären System im pH-Bereich 2–12 nur drei signifikante Spezies vorliegen, ähnelt die Teilchenverteilung der des binären Systems.



**Abbildung 2.32:** Teilchenverteilung für das ternäre System Ni<sup>II</sup>/tren/AnEryt (Molverhältnis 1:1:1) als Funktion des pH-Wertes.

In Abbildung 2.33 sind die durch das Computerprogramm SPECFIT/32 berechneten Absorptionsspektren der drei signifikanten Spezies im ternären System Ni<sup>II</sup>/tren/AnEryt dargestellt.



**Abbildung 2.33:** Berechnete Absorptionsspektren signifikanter Komplexe im ternären System Ni<sup>II</sup>/tren/AnEryt (Molverhältnis 1:1:1).

## 2.3 Zn<sup>II</sup>-Polyolato-Komplexe mit den Hilfsliganden dien und bpma

Die Löslichkeit von Polysacchariden, wie z. B. Cellulose in wässrigen Zinkchlorid-, Natriumzinkat- oder Zn-dien-Lösungen, ist seit längerem bekannt.<sup>[36, 70]</sup> Die folgenden Kristallstrukturen zeigen, dass man frisch gefälltes oder *in situ* erzeugtes Zinkhydroxid durch wässrige Lösungen aus Diethylentriamin bzw. Bis(2-pyridylmethyl)amin und bestimmten Polyolen zu lösen vermag. Durch die Komplexierung des dreizähligen Chelatliganden dien bzw. bpma verbleiben zwei Koordinationsstellen an Zn<sup>2+</sup>, an die Diolate angreifen können. Die Komplexierung der mehrwertigen Alkohole an ein Zn<sup>II</sup>(amin)-Fragment wird durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben.

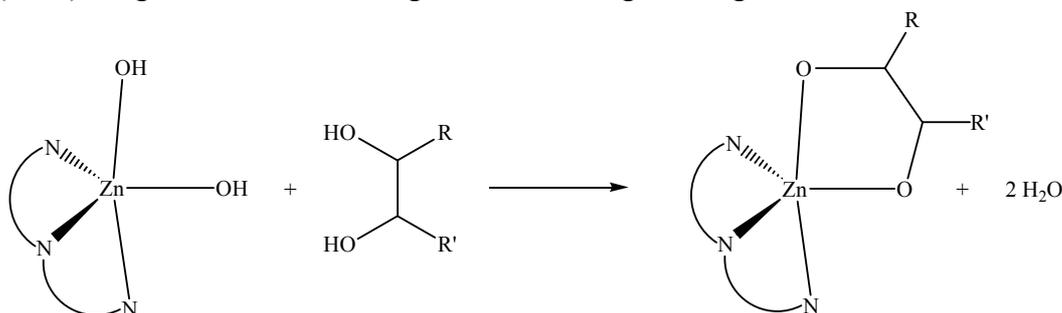


Abbildung 2.34: Reaktionsschema der Umsetzung von Zn(amin)(OH)<sub>2</sub>-Systemen und Polyolen.

### 2.3.1 Kristallstruktur von [Zn(dien)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)] · 1.5 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (11)

Durch das Eintropfen einer toluolischen Dimethylzinklösung in wässrige Reaktionslösungen, kann Zinkhydroxid *in situ* erzeugt und das „Altern“ und die daraus resultierende Abnahme der Reaktivität von frisch gefälltem Zinkhydroxid reduziert werden. Da das Zinkorganyl Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in protischen Lösungsmitteln unter sofortiger Methanentwicklung reagiert, wird das Reaktionsgleichgewicht in Richtung Produktseite verschoben. In Abbildung 2.35 wird das Reaktionsschema am Beispiel eines Zn<sup>II</sup>/dien/Polyol-Systems veranschaulicht. Liegt das Polyol als Flüssigkeit vor, ist der Verzicht auf Lösungsmittel möglich und die Hydroxylgruppen der Alkohole können direkt durch Zugabe von Dimethylzink deprotoniert werden.

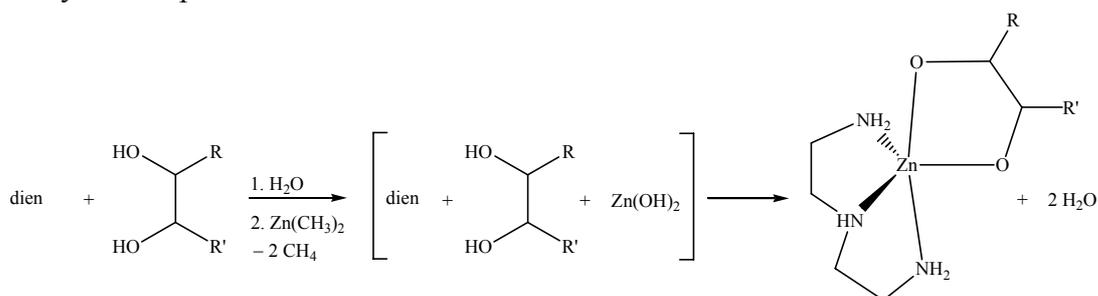
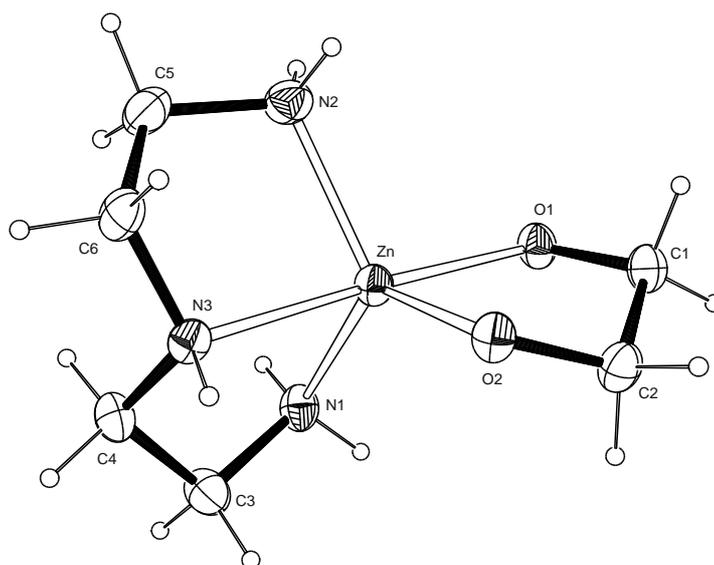


Abbildung 2.35: Reaktionsschema der Umsetzung einer wässrigen dien/Polyol-Lösung mit Dimethylzink.

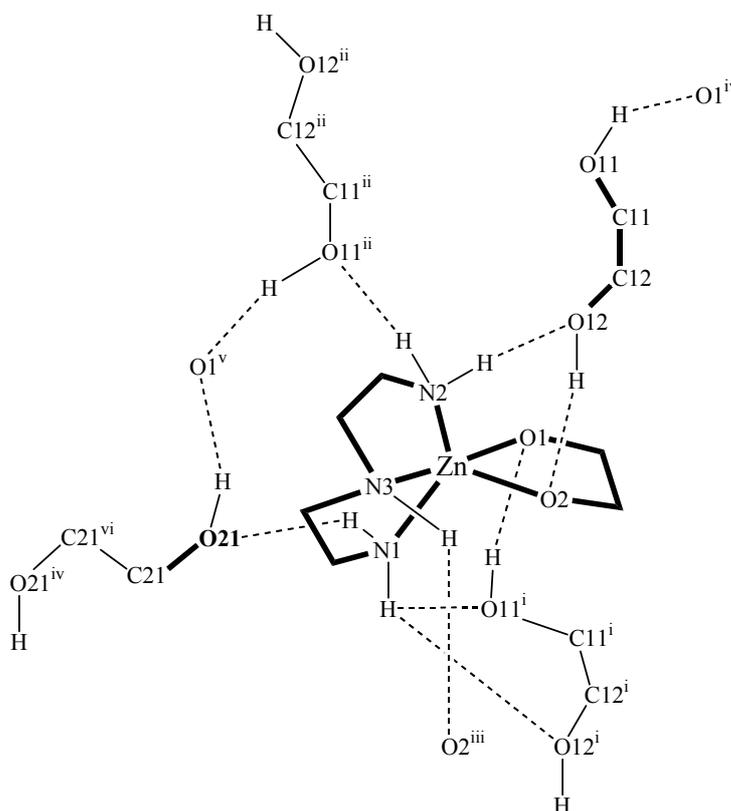
Tropft man zu einer eisgekühlten, toluolischen Lösung aus Ethylenglykol und dien langsam eine Dimethylzink-Lösung, erhält man unter Methanentwicklung eine klare Reaktionslösung. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels Toluol lässt sich der Rückstand in Wasser bedingt wieder auflösen. Farblose Kristalle von  $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot 1.5 \text{ C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (**11**) bilden sich durch Einengen der wässrigen Lösung. Interessant bei dieser Struktur ist, dass ausschließlich unkomplexiertes Ethylenglykol anstelle von Kristallwasser mit auskristallisiert. Der erhöhte Anteil an „freiem“ Ethylenglykol hat zur Folge, dass die Kristalle an Luft sehr schnell zerfließen. **11** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die asymmetrische Einheit enthält 1 Formeleinheit. Der Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheit O1-C1-C2-O2 beträgt  $-44.0(2)^\circ$ . Der Chelatfünfring Zn-O1-C1-C2-O2 liegt in einer  $E_{C_2}$ -Briefumschlag-konformation vor. Die Faltungsparameter<sup>[40]</sup> werden unterhalb der Abbildung 2.36 angegeben. Das Koordinationspolyeder um das  $\text{Zn}^{2+}$ -Ion beschreibt eine leicht verzerrte, trigonale Bipyramide. Die axialen Positionen werden durch das Sauerstoffatom O1 und durch das sekundäre Stickstoffatom N3 belegt. O2, N1 und N2 befinden sich in äquatorialer Lage. Die Abstände des  $\text{Zn}^{2+}$ -Ions zu den axialen Positionen sind merklich größer als die zu den äquatorialen Atomen.



**Abbildung 2.36:** ORTEP-Darstellung des Moleküls  $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)]$  in Kristallen von **11**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å von Zn zu: O1 2.0483(12), O2 1.9789(12), N1 2.0957(15), N2 2.0924(15), N3 2.2106(15); Winkel/°: O1-Zn-O2 85.43(5), O1-Zn-N1 98.69(5), O1-Zn-N2 101.49(6), O1-Zn-N3 176.08(5), O2-Zn-N1 124.44(6), O2-Zn-N2 115.47(6), O2-Zn-N3 91.08(5), N1-Zn-N2 117.71(6) N1-Zn-N3 81.81(6), N2-Zn-N3 81.62(6); Faltungsparameter Zn-O1-C1-C2-O2:  $Q = 0.3715(19) \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 112.8(2)^\circ$ .

Wie aus Abbildung 2.37 ersichtlich ist, dienen die primären Aminogruppen N1H<sub>2</sub> und N2H<sub>2</sub> als H-Donoren für jeweils zwei weitere Ethylenglykol-Einheiten. Die sekundäre

N3H-Gruppe bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoffatom O2 einer benachbarten Komplex-Einheit. Alle Hydroxylgruppen der „freien“ Ethylenglykol-Einheiten fungieren als H-Donoren und sättigen die Sauerstoffatome der komplexierten Diolato-Einheiten ab. Durch das ausgedehnte Wasserstoffbrückenbindungssystem liegen im Kristall Bänder aus Komplex-Einheiten vor. Diese sind wiederum über die Ethylenglykol-Einheit O21-C21-C21-O21 entlang [010] verknüpft.



**Abbildung 2.37:** Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **11**. Asymmetrische Einheit und Sauerstoffatom mit vollständiger Umgebung sind fett dargestellt. Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $x - 1, y, z$ ; <sup>ii</sup>  $-x + 2, -y, -z + 2$ ; <sup>iii</sup>  $-x + 2, -y, -z + 1$ ; <sup>iv</sup>  $x + 1, y, z$ ; <sup>v</sup>  $-x + 1, -y, -z + 2$ ; <sup>vi</sup>  $1 - x, -1 - y, 2 - z$ .

**Tabelle 2.7:** Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot 1.5 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (**11**). Abstände/Å und Winkel/°. Die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle wird jeweils in Klammern angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

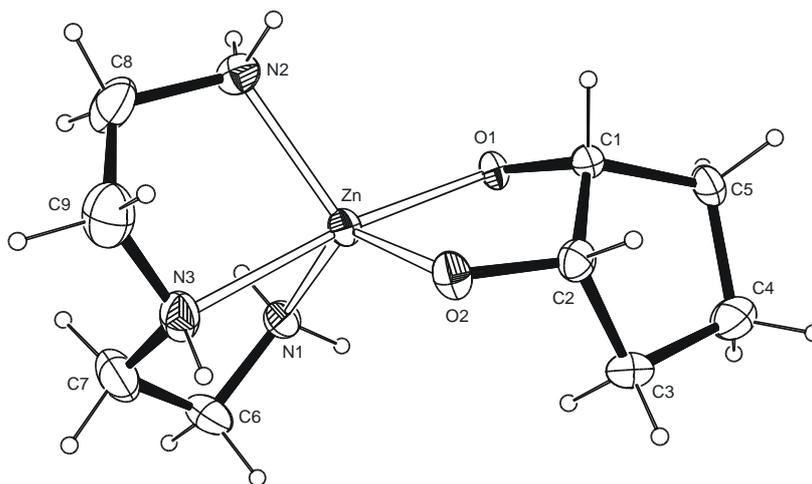
D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1	H711	O21	0.92	2.10	3.014(2)	172
N1	H712	O12 <sup>i</sup>	0.92	2.25	3.168(2)	172
N1	H712	O11 <sup>i</sup>	0.92	2.64	3.169(2)	117
N2	H721	O12	0.92	2.62	3.283(2)	129
N2	H722	O11 <sup>ii</sup>	0.92	2.07	2.916(2)	152
N3	H73	O2 <sup>iii</sup>	0.93	1.99	2.866(2)	156

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O11	H811	O1 <sup>iv</sup>	0.73	1.91	2.637(2)	177
O11	H811	O1 <sup>iv</sup>	0.73	1.91	2.637(2)	177
O12	H812	O2	0.77	1.84	2.612(2)	177
O21	H821	O1 <sup>v</sup>	0.77	1.88	2.641(2)	173

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

### 2.3.2 Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{cis-CptdH}_2)] \cdot \text{cis-Cptd} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ (**12**)

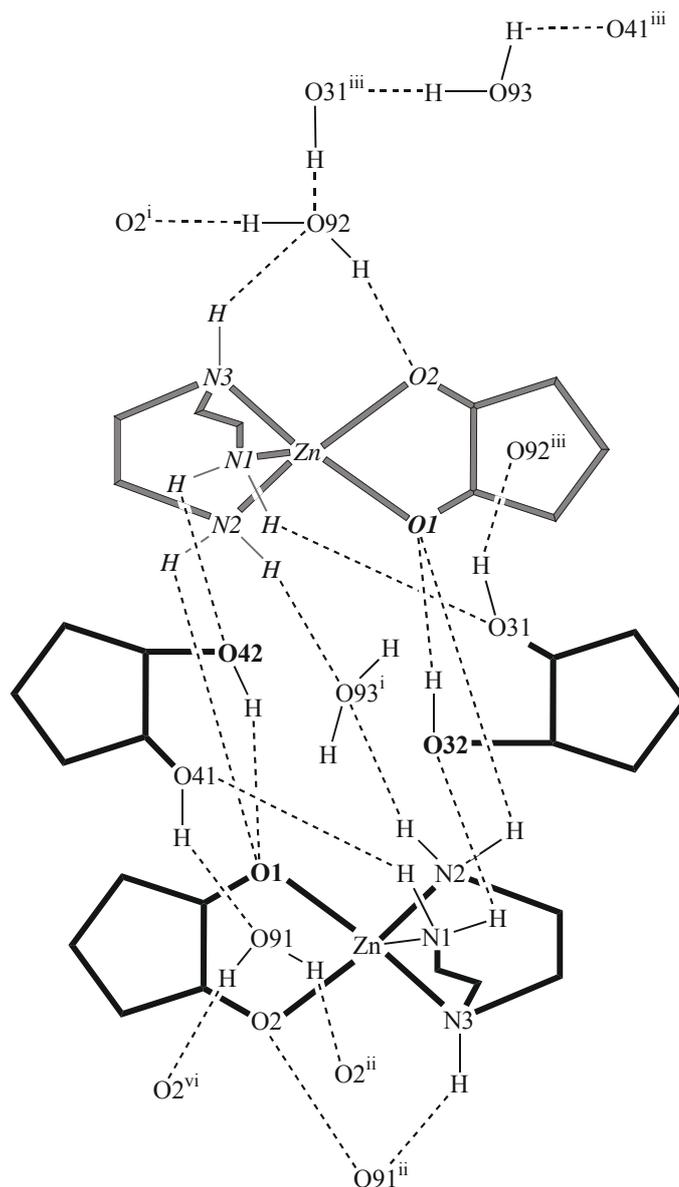
Unter Eiskühlung lässt sich frisch gefälltes Zinkhydroxid in einer wässrigen Lösung aus dien und *cis*-1,2-Cyclopentandiol in Lösung bringen. Durch Eindampfen der Reaktionslösung über Kaliumhydroxid erhält man farblose Kristalle von  $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{cis-CptdH}_2)] \cdot \text{cis-Cptd} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  (**12**). Die Strukturlösung gelang in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Analog der Verbindung **11** koordinieren die Liganden leicht verzerrt trigonal bipyrimidal an das  $\text{Zn}^{2+}$ -Ion. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei Formeleinheiten vor. Der Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 der Komplex-Einheit beträgt  $-42.6(4)^\circ$ . Der Chelatfünfring Zn-O1-C1-C2-O2 liegt in der Komplex-Einheit in einer *twist*-<sup>C1</sup> $T_{C2}$ -Konformation (leicht verzerrt nach <sup>C1</sup> $E$ ) vor. Die Faltungparameter<sup>[40]</sup> werden unterhalb der Abbildung 2.38 angegeben.



**Abbildung 2.38:** ORTEP-Darstellung von  $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{cis-CptdH}_2)]$  in Kristallen von **12**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Formeleinheit 1: Abstände/Å von Zn zu: O1 2.012(3), O2 1.995(2), N1 2.102(3), N2 2.096(3), N3 2.242(4); Winkel/°: O1-Zn-O2 85.33(11), O1-Zn-N1 98.85(12), O1-Zn-N2 105.22(12), O1-Zn-N3 172.98(11), O2-Zn-N1 132.24(12), O2-Zn-N2 115.30(11), O2-Zn-N3 90.20(12), N1-Zn-N2 109.37(12), N1-Zn-N3 80.19(13), N2-Zn-N3 81.58(13); Faltungsparameter Zn-O1-C1-C2-O2:  $Q = 0.3337(41)$  Å,  $\varphi = 83.3(5)^\circ$ ; Formeleinheit 2: Abstände/Å von Zn zu: O1 2.007(3), O2 2.004(2), N1 2.105(3), N2 2.086(3), N3 2.221(4); Winkel/°: O1-Zn-O2 85.55(10), O1-Zn-N1 97.81(12), O1-Zn-N2 106.66(12), O1-Zn-N3 171.34(12), O2-Zn-N1 135.77(12), O2-Zn-N2

112.60(11), O2-Zn-N3 90.02(11), N1-Zn-N2 108.55(12) N1-Zn-N3 80.22(13), N2-Zn-N3 81.91(13);  
 Faltungswinkelparameter Zn-O1-C1-C2-O2:  $Q = 0.3418(41) \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 84.3(5)^\circ$ .

Im Gegensatz zu **11** sind am Wasserstoffbrückenbindungssystem unkomplexiertes *cis*-1,2-Cyclopentandiol und Kristallwasser beteiligt (siehe Abbildung 2.39). Die Hydroxylgruppen der „freien“ Diolen sättigen als starke H-Donoren jeweils ein Wasser-O-Atom und das deprotonierte O1-Atom ab. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle bilden untereinander keine Wasserstoffbrückenbindungen aus, sondern dienen ausschließlich für Cyclopentandiol-Einheiten als H-Donoren.



**Abbildung 2.39:** Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems der asymmetrischen Einheit von **12**. Die Komplex-Einheiten werden durch verschiedene Grautöne und *kursiv*-Darstellung der Atome unterschieden. Sauerstoffatome mit vollständiger Umgebung sind fett dargestellt. Symmetriechlüssel: <sup>i</sup>  $2 - x, -y, 2 - z$ ; <sup>ii</sup>  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; <sup>iii</sup>  $1 - x, -y, 2 - z$ ; <sup>iv</sup>  $-1 + x, y, z$ .

**Tabelle 2.8:** Wasserstoffbrückenbindungen der asymmetrischen Einheit in **12**. Abstände/Å und Winkel/°. Die Komplex-Einheiten werden durch *kursiv*-Darstellung der Atome unterschieden. Die Standardabweichung bezogen auf die letzten zwei Dezimalstellen wird jeweils in Klammern angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom. H-Lagen wurden mit *restraints* verfeinert (1 gemeinsamer O-H-Abstand,  $\sigma = 0.001$  für O31, O32, O41, O42  $\sigma = 0.01$ ; 1 gemeinsamer H-O-H-Winkel,  $\sigma = 0.001$ ).

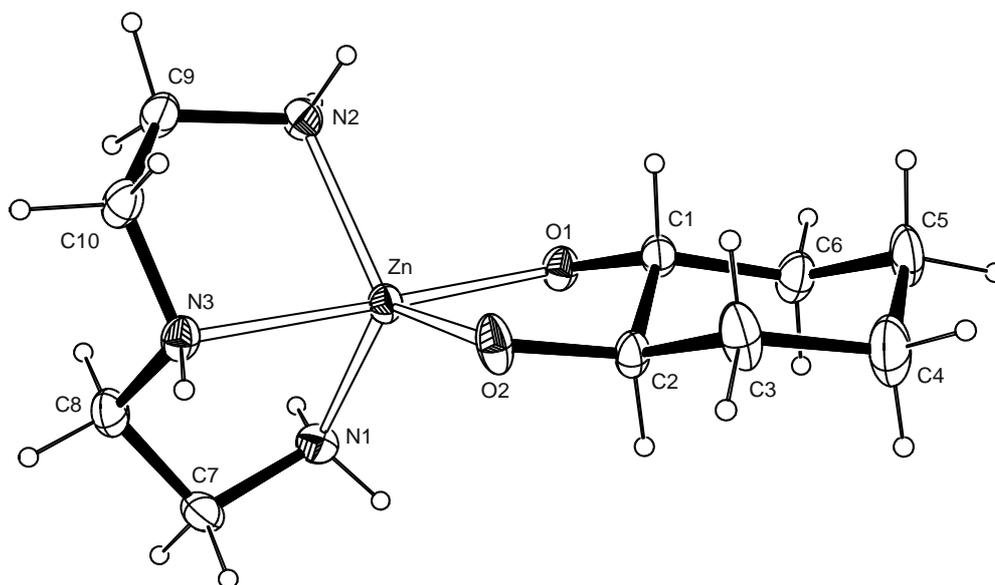
D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
<i>N1</i>	<i>H711</i>	O42	0.92	2.02	2.913(4)	163
<i>N1</i>	<i>H712</i>	O31	0.92	2.17	3.045(4)	160
<i>N2</i>	<i>H721</i>	O93 <sup>i</sup>	0.92	2.19	3.034(4)	152
<i>N2</i>	<i>H722</i>	O1	0.92	1.97	2.875(4)	166
<i>N3</i>	<i>H73</i>	O92	0.93	2.24	3.074(5)	149
N1	H711	O32	0.92	1.98	2.876(4)	166
N1	H712	O41	0.92	2.16	3.042(4)	160
N2	H721	O93 <sup>i</sup>	0.92	2.27	3.094(4)	149
N2	H722	O1	0.92	1.98	2.882(4)	167
N3	H73	O91 <sup>ii</sup>	0.93	2.26	3.072(5)	145
O31	H831	O92 <sup>iii</sup>	0.82	1.90	2.675(4)	157
O32	H832	O1	0.83	1.75	2.555(4)	164
O41	H841	O91	0.82	1.94	2.669(4)	147
O42	H842	O1	0.82	1.74	2.553(4)	169
O91	H911	O2 <sup>iv</sup>	0.70	2.12	2.707(4)	142
O91	H912	O2 <sup>ii</sup>	0.82	1.91	2.671(4)	155
O92	H921	O2	0.83	1.84	2.658(4)	167
O92	H922	O2 <sup>i</sup>	0.83	2.06	2.723(4)	136
O93	H931	O31 <sup>iii</sup>	0.83	2.00	2.817(4)	168
O93	H932	O41 <sup>iii</sup>	0.83	2.01	2.804(4)	160

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

### 2.3.3 Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{dien})(R,R\text{-trans-}\text{ChxdH}_2)] \cdot R,R\text{-trans-}\text{Chxd} \cdot 0.96 \text{ H}_2\text{O}$ (**13**)

Aus einer fast bis zur Trockene eingeeengten wässrigen Lösung aus (*R,R-trans*-1,2-Cyclohexandiol, dien und Zinkhydroxid können farblose Kristalle von  $[\text{Zn}(\text{dien})(R,R\text{-trans-}\text{ChxdH}_2)] \cdot R,R\text{-trans-}\text{Chxd} \cdot 0.96 \text{ H}_2\text{O}$  (**13**) isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ . Analog der Verbindung **12** befinden sich in der asymmetrischen Einheit zwei Formeleinheiten. Der Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheit O1-C1-C2-O2 beträgt  $-50.8(3)^\circ$ . Das Cyclohexandiol liegt nahezu in einer idealen Sesselkonformation vor. Die Faltungparameter<sup>[40]</sup> sind unter

Abbildung 2.40 dargestellt. Die Wassermoleküle sind fehlgeordnet und liegen im Kristall auf einem durchgehenden Pfad entlang  $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$ . Aufgrund der Fehlordnung der Wassermoleküle wurden die Wasserstoffatome der Wassermoleküle bei der Strukturverfeinerung nicht berücksichtigt.

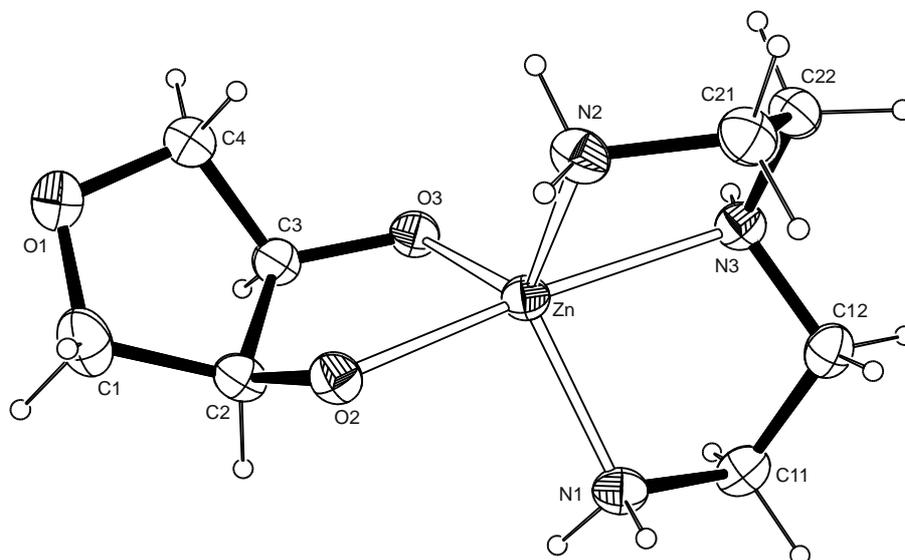


**Abbildung 2.40:** ORTEP-Darstellung von  $[\text{Zn}(\text{dien})(R,R\text{-trans-ChxdH}_2)]$  in Kristallen von **13**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Formeleinheit 1: Abstände/Å von Zn zu: O1 2.0826(18), O2 1.9583(19), N1 2.087(2), N2 2.101(2), N3 2.236(2); Winkel/°: O1-Zn-O2 86.12(7), O1-Zn-N1 98.70(8), O1-Zn-N2 97.18(8), O1-Zn-N3 177.20(9), O2-Zn-N1 122.95(9), O2-Zn-N2 121.26(9), O2-Zn-N3 96.58(8), N1-Zn-N2 114.46(9) N1-Zn-N3 80.47(8), N2-Zn-N3 80.79(9); Faltungsparameter Zn-O1-C1-C2-O2:  $Q = 0.3958(32)$  Å,  $\varphi = 93.7(3)^\circ$ ; Faltungsparameter C1-C2-C3-C4-C5-C6:  $Q = 0.5867(38)$  Å,  $\theta = 176.28(38)^\circ$ ,  $\varphi = 249(6)^\circ$ . Formeleinheit 2: Abstände/Å von Zn zu: O1 2.0781(18), O2 1.9596(19), N1 2.092(2), N2 2.096(2), N3 2.221(2); Winkel/°: O1-Zn-O2 86.16(7), O1-Zn-N1 96.73(8), O1-Zn-N2 98.97(8), O1-Zn-N3 177.14(8), O2-Zn-N1 123.65(9), O2-Zn-N2 120.49(9), O2-Zn-N3 96.29(8), N1-Zn-N2 114.57(9) N1-Zn-N3 80.68(8), N2-Zn-N3 81.09(9); Faltungsparameter Zn-O1-C1-C2-O2:  $Q = 0.3885(30)$  Å,  $\varphi = 79.4(3)^\circ$ ; Faltungsparameter C1-C2-C3-C4-C5-C6:  $Q = 0.5744(35)$  Å,  $\theta = 175.23(36)^\circ$ ,  $\varphi = 165(4)^\circ$

### 2.3.4 Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{AnErytH}_2)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**14**)

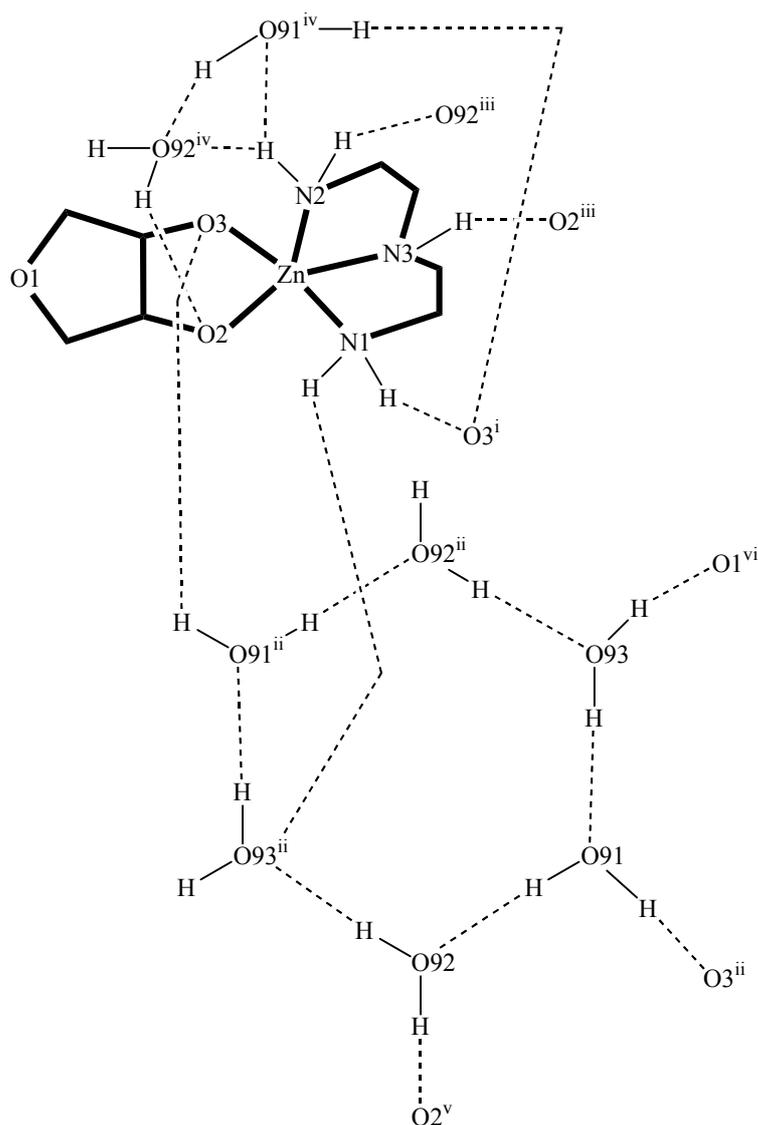
1,4-Anhydroerythritol lässt sich durch Wasserabspaltung aus Erythritol herstellen.<sup>[71]</sup> Das Oxolan-3,4-diol kann als eine Modellverbindung für die Furanoseform in Kohlenhydraten angesehen werden. Lässt man eine Lösung aus 1,4-Anhydroerythritol, dien und frisch gefälltem Zinkhydroxid über Kaliumhydroxid eindampfen, entstehen farblose Kristalle von  $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{AnErytH}_2)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (**14**). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . In der asymmetrischen Einheit befindet sich 1 Formeleinheit. Der

Torsionswinkel der koordinierenden Diolato-Einheit O2-C2-C3-O3 beträgt  $33.5(2)^\circ$ . Der Furanosering liegt in der nahezu idealen  ${}^3T_{C_4}$ -*twist*-Konformation vor. Die Faltungsparameter<sup>[40]</sup> werden unterhalb der Abbildung 2.41 dargestellt.



**Abbildung 2.41:** ORTEP-Darstellung des Moleküls  $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{AnErytH}_2)]$  in Kristallen von **14**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å von Zn zu: O2 2.0313(14), O3 1.9703(14), N1 2.0767(17), N2 2.0879(18), N3 2.2700(17); Winkel/°: O2-Zn-O3 86.01(6), O2-Zn-N1 95.96(6), O2-Zn-N2 97.36(6), O2-Zn-N3 173.12(6), O3-Zn-N1 114.09(6), O3-Zn-N2 121.13(7), O3-Zn-N3 100.81(6), N1-Zn-N2 123.79(7), N1-Zn-N3 80.55(7), N2-Zn-N3 79.90(7); Faltungsparameter Zn-O2-C2-C3-O3:  $Q = 0.2755(20)$  Å,  $\varphi = 252.4(3)^\circ$ ; Faltungsparameter O1-C1-C2-C3-C4:  $Q = 0.3741(23)$  Å,  $\varphi = 302.4(3)^\circ$  (Idealwinkel für  ${}^3T_{C_4}$ :  $\varphi = 306^\circ$ ).

Alle Protonen der Aminogruppen dienen im Wasserstoffbrückenbindungssystem als H-Donoren. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle sättigen jeweils ein Wasserstoffatom und ein Sauerstoffatom eines Oxolan-3,4-diols ab. Aus Abbildung 2.42 wird deutlich, dass sich im Kristall homodrome  $(\text{H}_2\text{O})_6$ -Ringe, an die O-Akzeptorfunktionen anknüpfen, ausbilden.



**Abbildung 2.42:** Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems der asymmetrischen Einheit von **14**. Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $0.5 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$ ; <sup>ii</sup>  $-x, -y, -z$ ; <sup>iii</sup>  $0.5 - x, y - 0.5, 0.5 - z$ ; <sup>iv</sup>  $0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$ ; <sup>v</sup>  $0.5 - x, 0.5 - y, 0.5 - z$ ; <sup>vi</sup>  $x - 1, y, z$ .

**Tabelle 2.9:** Wasserstoffbrückenbindungen der asymmetrischen Einheit in **14**. Abstände/Å und Winkel/°. Die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle wird jeweils in Klammern angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom. H-Lagen wurden mit *restraints* verfeinert (1 gemeinsamer O-H-Abstand,  $\sigma = 0.01$ , 1 gemeinsamer H-O-H-Winkel,  $\sigma = 0.01$ )

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1	H711	O3 <sup>i</sup>	0.92	1.93	2.847(2)	176
N1	H712	O93 <sup>ii</sup>	0.92	2.31	3.157(2)	154
N2	H721	O92 <sup>iii</sup>	0.92	2.15	3.065(3)	170
N2	H722	O92 <sup>iv</sup>	0.92	2.32	3.058(2)	138
N2	H722	O91 <sup>iv</sup>	0.92	2.52	3.250(2)	137
N3	H73	O2 <sup>iii</sup>	0.93	2.04	2.946(2)	164

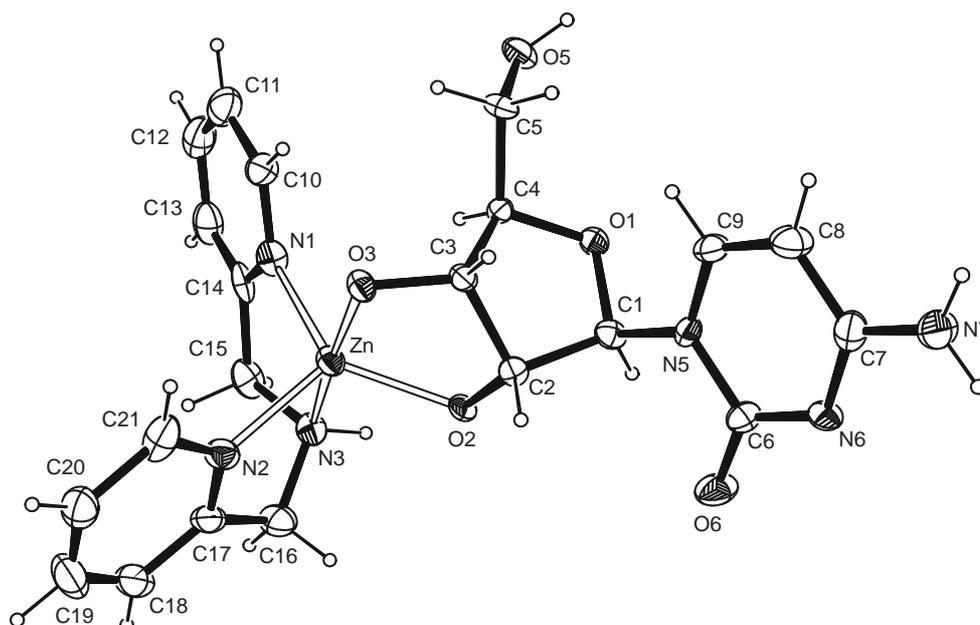
D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O91	H911	O92	0.83	2.040	2.851(2)	166
O91	H912	O3 <sup>ii</sup>	0.83	1.838	2.663(2)	174
O92	H921	O93 <sup>ii</sup>	0.83	1.952	2.771(2)	171
O92	H922	O2 <sup>v</sup>	0.83	1.762	2.585(2)	169
O93	H931	O1 <sup>vi</sup>	0.83	1.963	2.779(2)	167
O93	H932	O91	0.83	1.928	2.755(2)	176

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

### 2.3.5 Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{bpma})(\text{Cyt}2',3'\text{H}_2)] \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ (**15**)

Durch die Verwendung des aromatischen, dreizähligen Hilfsliganden bpma wurde versucht die Kristallisationsneigung der  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexe zu steigern. Stickstoff-Donoren, wie Pyridin- oder Pyrazol-Derivate, weisen ähnliche  $\text{pK}_\text{S}$ -Werte auf wie die der in vielen Enzymen vorliegenden Histidyl-Einheiten. Demzufolge werden solche Donoren oft für Enzym-Modellierungen verwendet.<sup>[72]</sup>

Lässt man eine wässrige Lösung aus Cytidin, bpma und frisch gefälltem Zinkhydroxid in der Kälte langsam über Kaliumhydroxid eindampfen, entstehen nach einigen Wochen farblose Kristalle von  $[\text{Zn}(\text{bpma})(\text{Cyt}2',3'\text{H}_2)] \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$  (**15**). Die Strukturlösung des Cytidinkomplexes gelang in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ . In der asymmetrischen Einheit liegen zwei Formeleinheiten vor. Der Torsionswinkel O2-C2-C3-O3 ist im Vergleich zum  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Cytidinkomplex **4** mit  $39.5(4)^\circ$  etwas aufgeweitet. Der Ribofuranosylring liegt analog zu **4** in einer C3-*endo*-Konformation vor. Ebenso ist die Pyrimidinbase Cytosin relativ zur Zuckereinheit *anti* ausgerichtet. Abweichend zu **4** ist die Orientierung der Hydroxylgruppe O5H entlang der C4-C5-Bindung. Mit einem Torsionswinkel  $\varphi_{\text{OC}}(\text{O5-C5-C4-C3}) = -176.0(3)^\circ$  liegt entlang der exozyklischen C4-C5-Bindung eine *ap*-Konformation (*gauche, trans*) vor. Die Faltungparameter<sup>[40]</sup> werden unterhalb der Abbildung 2.37 angegeben. Die primäre Aminogruppe des Cytosins sowie die sekundäre Aminogruppe des Hilfsliganden fungieren als H-Donoren für drei Wassermoleküle. Die Hydroxylgruppe O5H sättigt ein koordinierendes Sauerstoffatom der zweiten Komplexeinheit in der asymmetrischen Einheit ab. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden bei der Strukturverfeinerung nicht berücksichtigt.

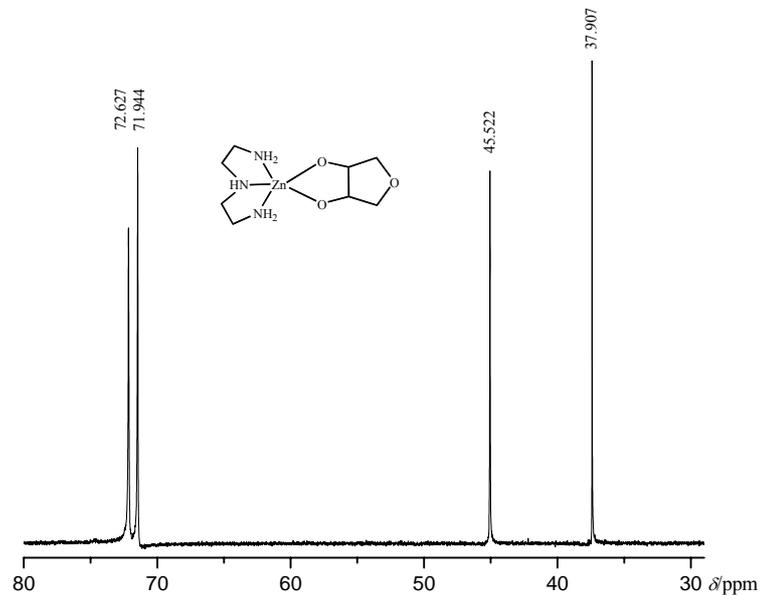
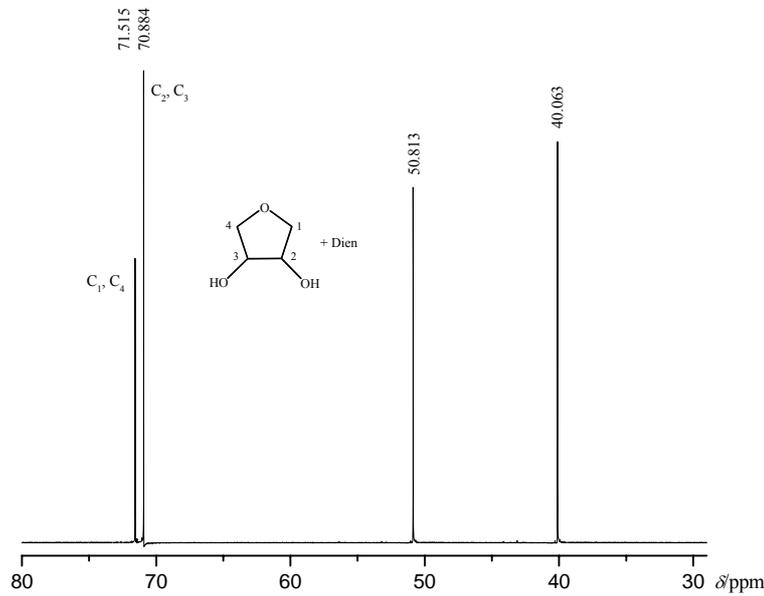


**Abbildung 2.43:** ORTEP-Darstellung von  $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{Cyt}2',3'\text{H}_2)]$  in Kristallen von **15**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Formeleinheit 1: Abstände/Å von Zn zu: O2 1.999(3), O3 2.004(3), N1 2.084(3), N2 2.076(4), N3 2.199(4); Winkel/°: O2-Zn-O3 85.72(11), O2-Zn-N1 131.63(12), O2-Zn-N2 117.66(12), O2-Zn-N3 91.07(13), O3-Zn-N1 99.53(13), O3-Zn-N2 107.87(14), O3-Zn-N3 173.79(12), N1-Zn-N2 106.38(14) N1-Zn-N3 78.65(14), N2-Zn-N3 78.33(15); Faltungparameter Zn-O2-C2-C3-O3:  $Q = 0.3663(36)$  Å,  $\varphi = 294.1(4)^\circ$ ; Faltungparameter O1-C1-C2-C3-C4:  $Q = 0.3823(41)$  Å,  $\varphi = 275.2(6)^\circ$ . Formeleinheit 2: Abstände/Å von Zn zu: O2 1.996(2), O3 1.971(3), N1 2.075(4), N2 2.067(4), N3 2.209(4); Winkel/°: O2-Zn-O3 85.54(12), O2-Zn-N1 118.84(13), O2-Zn-N2 133.06(13), O2-Zn-N3 90.34(12), O3-Zn-N1 109.78(16), O3-Zn-N2 97.39(15), O3-Zn-N3 171.59(16), N1-Zn-N2 104.21(14) N1-Zn-N3 78.63(16), N2-Zn-N3 80.10(16); Faltungparameter Zn-O2-C2-C3-O3:  $Q = 0.3240(40)$  Å,  $\varphi = 254.2(5)^\circ$ ; Faltungparameter O1-C1-C2-C3-C4:  $Q = 0.3788(44)$  Å,  $\varphi = 284.1(6)^\circ$ .

## 2.4 NMR-spektroskopische Untersuchung von $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Polyolato-Komplexen

Ein Problem stellt die stark begrenzte Analytik der  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Reaktionslösungen dar. Zink ist angesichts seiner Elektronenkonfiguration nicht durch UV/VIS-Spektroskopie detektierbar. Ebenso führen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen der Reaktionslösungen zu keiner Aussage über die Komplexbildung bzw. Koordinationsart. Aufgrund des schnellen Metall-Ligand-Austausches handelt es sich bei den NMR-Spektren ausschließlich um gemittelte Signale. Auch unter Verwendung eines Zuckerüberschusses (bis zu acht Äquivalente) wird keine Separation der Signale beobachtet. Tieftemperatur-NMR-Messungen sowie die Variation von deuterierten Lösungsmitteln blieben ebenso erfolglos. Die Abbildung 2.44 zeigt einen Vergleich von NMR-Spektren einer metallfreien und einer zinkhaltigen Reaktionslösung an Hand des Beispiels 1,4-Anhydroerythritol und dien. Im NMR-

Spektrum der zinkhaltigen Reaktionslösung ist die Linienverbreiterung der Signale, welche auf Austauschphänomene der labilen Komplexe beruht, sichtbar. Ferner wird kein CIS für die Zuckersignale beobachtet. Aufgrund dessen ist die Analytik, wie im Falle der paramagnetischen Ni<sup>II</sup>-Verbindungen, auf die Röntgenstrukturanalyse beschränkt.



**Abbildung 2.44** <sup>13</sup>C-NMR-Vergleich. Oben: Lösung aus 1,4-Anhydroerythritol und dien (1:1) bei pH 12. Unten: Lösung aus 1,4-Anhydroerythritol, Zn(OH)<sub>2</sub> und dien (1.5:1:1) bei pH 12.

### 3 Diskussion

#### 3.1 Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Ni<sup>II</sup>(amin)/Polyolato-Systeme

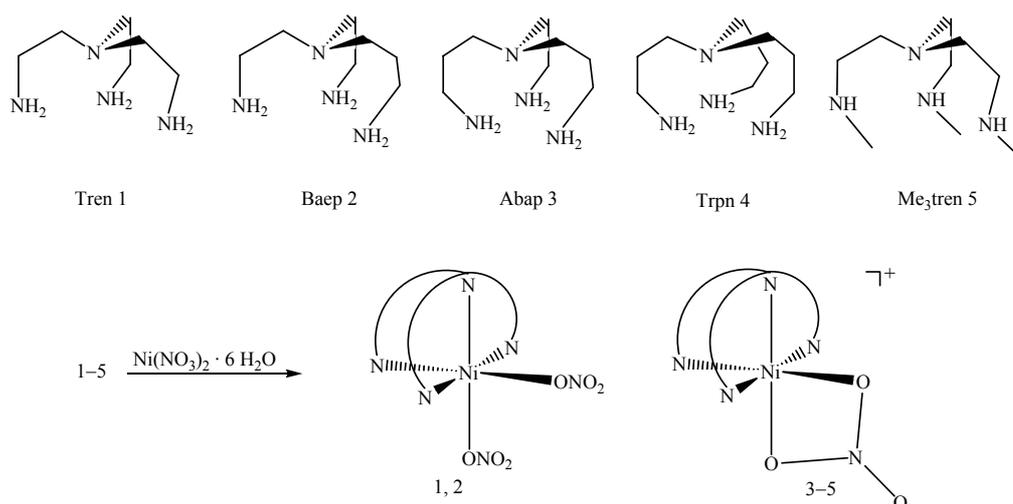
Das Cellulose-Lösungsmittel Ni-tren erweist sich als geeignetes Edukt zur Synthese heteroleptischer Ni<sup>II</sup>-Polyolato-Komplexe. Vor allem kurze Reaktionszeiten verdeutlichen die große Reaktivität der tiefblauen, wässrigen [Ni(tren)(OH)<sub>2</sub>]-Lösung gegenüber zahlreichen Polyolen. Alle bisher untersuchten Ni<sup>II</sup>(tren)-Polyolato-Komplexe zeigen ausschließlich einen 1,2-Bindungsmodus. Zahlreiche Versuche, Diolato-Komplexe mit 1,3-Diolen wie z. B. 1,3-Propandiol oder Pentaerythrit zu isolieren, schlugen fehl. Durch die Isolierung des Zweikernkomplexes [Ni<sub>2</sub>(tren)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>] · 6 H<sub>2</sub>O<sup>[38]</sup> konnte zwar gezeigt werden, dass die Deprotonierung des 1,3-Diols möglich ist, die Metallkoordination jedoch nicht eingegangen wird. Obwohl 1,3-Diole als schwache Liganden gelten, zeigen Untersuchungen von Pd-en mit Pentaerythrit<sup>[30]</sup>, 1,3-Propandiol<sup>[73]</sup> oder Tartronsäure<sup>[74]</sup>, dass eine 1,3-Koordination unter Ausbildung eines Chelatsechsrings dennoch möglich ist. Die Betrachtung der Kristallstrukturen von Zuckeralkoholen an Ni<sup>II</sup>(amin)-Fragmenten macht deutlich, dass unter Berücksichtigung sterischer Wechselwirkungen die Koordination an so vielen 1,2-Diolato-Gruppen wie möglich erfolgt. Trotz Variation der Ni<sup>II</sup>(amin)/Polyol-Stöchiometrie wurden mit Zuckeralkoholen ausschließlich Zweikernkomplexe kristallin isoliert, was aber das Vorliegen von Einkernkomplexen in Lösung nicht in Frage stellen sollte. Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaft der Ni<sup>II</sup>(amin)-Polyolato-Komplexe können keine NMR-spektroskopischen Aussagen über konkurrierende Spezies in Lösung gemacht werden und man ist auf die Isolierung der Verbindungen in kristalliner Form angewiesen.

Die Schwierigkeit ohne NMR-spektroskopische Analytik Vorhersagen von Bindungsmodi und Koordinationsmustern zu treffen, zeigt der Ribitol-Komplex **1**. Untersuchungen von Pt<sup>II</sup>(dppp)-Diolaten<sup>[75]</sup> ergeben, dass bei einem äquimolaren Metall/Ribitol-Verhältnis eine O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>-Koordination gegenüber der O<sup>2</sup>,O<sup>3</sup>-Koordination bevorzugt ist. <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen von *Handwerk*<sup>[58]</sup> am Rh<sup>III</sup>(phen)<sub>2</sub>- bzw. Rh<sup>III</sup>(bipy)<sub>2</sub>-System bestätigen dies. Ebenso konnte von *Kunte*<sup>[57]</sup> gezeigt werden, dass bei einem Metallüberschuss Ribitol O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>,O<sup>3</sup>,O<sup>4</sup>- bzw. O<sup>2</sup>,O<sup>3</sup>,O<sup>4</sup>,O<sup>5</sup>-koordiniert vorliegt. Eine Koordination über O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup> und O<sup>4</sup>,O<sup>5</sup> ist in der Literatur nicht bekannt. Umso überraschender ist die Isolierung des Zweikernkomplexes [Ni<sub>2</sub>(tren)<sub>2</sub>(Ribt1,2,4,5H<sub>4</sub>)] · 12 H<sub>2</sub>O (**1**).

Am schwierigsten erweist sich die Umsetzung von Ni<sup>II</sup>(amin)-Systemen mit reduzierenden Zuckern. Die Schwierigkeit, Übergangsmetallkomplexe mit reduzierenden Sacchariden zu synthetisieren, liegt vor allem in der hohen Reaktivität dieser Kohlenhydrate. Abgesehen von ihrer Oxidierbarkeit sind sie instabil gegenüber alkalischen Lösungen. Lässt man

wässrige Ni<sup>II</sup>(tren)-Saccharid-Lösungen bei Raumtemperatur stehen, verfärben sich diese binnen Stunden bzw. Tagen braun. Die *Maillard*-Reaktion, d. h. die Kondensationsreaktion von reduzierenden Zuckern mit Aminen, und Umlagerungsreaktionen, wie z. B. die *Amadori*-Umlagerung, dürften hierbei eine Rolle spielen. Außerdem liegen die Saccharide in Lösung als Gemische aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Pyranosen bzw. -Furanosen (ebenso eine geringe Konzentration an acyclischer Form) vor, was wiederum eine Komplexvielfalt in Lösung hervorrufen kann. Es zeigt sich, dass Ni<sup>II</sup>(tren)-Saccharid-Lösungen bei tieferen Temperaturen (0–4° C) zwar relativ stabil sind, doch leider führen auch weitere Änderungen der Reaktionsbedingungen wie z. B. die Reduzierung der Base auf die stöchiometrisch notwendige Menge oder Variation der Lösungsmittel zu keinem wünschenswerten Ergebnis.

Wie bereits im Ergebnis-Teil erwähnt, sollte durch die Modifikation des Hilfsliganden tren die Bildung hydroxoverbrückender Zweikernkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{Ni}_2(\text{amin})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$  verhindert, die Beständigkeit der wässrigen Reaktionslösungen gegenüber unpolareren Lösungsmitteln (z. B. Aceton, *iso*-Propanol) erhöht und die Kristallisationsneigung der Ni<sup>II</sup>-Komplexe gesteigert werden. Es stellte sich heraus, dass wässrige Ni<sup>II</sup>(tpa)-Lösungen ähnliche Eigenschaften aufweisen wie Ni-tren. Dies zeigt sich einerseits in der hohen Affinität Kohlendioxid zu absorbieren, andererseits wird eine hohe Kristallisationsneigung des Zweikernkomplexes  $[\text{Ni}_2(\text{tpa})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$  beobachtet. Der Hilfsligand Me<sub>3</sub>tren hat hingegen in Bezug auf tren bzw. tpa einige Vorteile. Durch die Methylierung der primären Aminogruppen des trens wird die Ausbildung eines Zweikernkomplexes  $[\text{Ni}_2(\text{Me}_3\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$  stark vermindert. Hinzu kommt, dass wässrige Ni<sup>II</sup>(Me<sub>3</sub>tren)-Lösungen nur sehr langsam CO<sub>2</sub> absorbieren. Erst nach mehreren Wochen konnten wenige Kristalle des Carbonatkomplexes  $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\eta^2\text{-CO}_3)] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}^{[76]}$  aus einer wässrigen Reaktionslösung isoliert werden. Lässt man hingegen eine wässrige Ni-tren-Lösung an Luft stehen, entstehen bereits nach einigen Tagen eine Vielzahl von blauen, triklinen Kristallen der Zusammensetzung  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2] \text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}^{[76]}$ . Der Vergleich beider Carbonatstrukturen zeigt, dass durch die dreifache Methylierung des tren-Liganden, die Ausbildung eines Zweikernkomplexes entsprechend der Kristallstruktur **5** unterdrückt wird. Der sterische Einfluss der Methylgruppen wird deutlich, wenn man einige Nickelnitrat-Komplexe von tripodalen Tetraamin-Liganden vergleicht (siehe Abbildung 3.1). Die schrittweise Insertion von Methylengruppen an den „Seitenarmen“ des trens führt zu den Liganden baep, abap und trpn.<sup>[77]</sup> In Nickelnitrat-Komplexen mit den Liganden tren und baep liegt eine  $\eta^1$ -Koordination von jeweils zwei, über ein Sauerstoffatom gebundene, Nitrat-Ionen vor. Hingegen im Ni<sup>II</sup>(abap)- bzw. Ni<sup>II</sup>(trpn)-Komplex koordiniert das Nitrat-Ion, aufgrund der sterisch anspruchsvolleren Hilfsliganden, über zwei Sauerstoffatome ( $\eta^2$ -Koordination).<sup>[78]</sup> Die gleiche Komplexbildung liegt im isolierten Komplex  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Me}_3\text{tren})(\eta^2\text{-NO}_3)]\text{NO}_3^{[76]}$  vor.



**Abbildung 3.1:** Topologie tripodaler Tetraamin-Liganden und deren Ni<sup>II</sup>-Komplexe mit NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen.

Eine vollständige Methylierung des trens zum Liganden Me<sub>6</sub>tren<sup>[79]</sup> würde zur Folge haben, dass das Ni<sup>2+</sup>-Ion durch die sterische Abschirmung der Methylgruppen nur noch eine trigonal bipyrimidale Koordination eingehen kann.

In Hinblick auf Kristallisationsversuche von Ni<sup>II</sup>(Me<sub>3</sub>tren)-Lösungen mit reduzierenden Zuckern oder Oligosacchariden liegt ein weiterer Vorteil darin, dass die wässrigen Reaktionslösungen stabiler gegenüber Fällungsreagenzien wie z. B. Aceton sind. So können durch Eindiffundieren von Aceton in die entsprechenden Reaktionslösungen Kristalle von heteroleptischen Ni<sup>II</sup>-Komplexen mit dem Disaccharid  $\alpha,\alpha$ -Trehalose und dem Cyclooligomer  $\alpha$ -Cyclodextrin isoliert werden. Die Methylierung des trens hat aber auch den Nachteil der geringeren Stabilität der Ni<sup>II</sup>(Me<sub>3</sub>tren)-Polyolato-Komplexe und der daraus folgenden Schwierigkeit, die Komplexe kristallin isolieren zu können. Außerdem sind im Vergleich zu Ni-tren die wässrigen Ni<sup>II</sup>(Me<sub>3</sub>tren)-Lösungen nur bedingt haltbar, da nach einigen Tagen Nickelhydroxid ausfällt und stöchiometrisches Arbeiten erschwert wird. Die geringere Komplexbereitschaft von Ni(Me<sub>3</sub>tren)<sup>2+</sup> zeigt sich auch im Lösungsverhalten gegenüber Cellulose. So vermag eine wässrige 0.5 M Ni<sup>II</sup>(Me<sub>3</sub>tren)-Lösung ( $c_{\text{Ni}/\text{Amin}} \sim 1:3$ ) lediglich Cellulose mit Polymerisationsgraden  $\leq 200$  zu lösen. Eine geeignete Modellsubstanz für die Koordination von Cellulose an Ni<sup>II</sup>(Me<sub>3</sub>tren)-Liganden stellt die Cyclodextrinverbindung **10** dar. Bei Cyclodextrinen ist analog zur Cellulose lediglich eine Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3 möglich. Durch die  $\beta$ -1,4-verknüpften AGUs kann Cellulose intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O6H und dem Alkoxy-Sauerstoffatom O2 ausbilden (siehe Abbildung 1.1). In Cyclodextrinen liegt eine  $\alpha$ -1,4-Verknüpfung der AGUs vor. Die Cyclisierung bewirkt, dass alle Diolato-Einheiten gleich ausgerichtet sind. Durch Komplexbildung jeder zweiten AGU des  $\alpha$ -Cyclodextrins in **10** sind intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen nur noch über die nicht komplexierten Hydroxylgruppen O2H und O3H möglich.

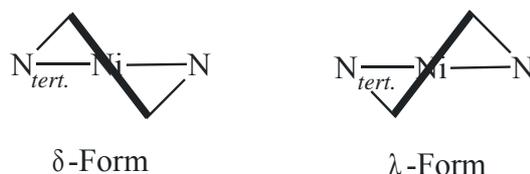
### 3.1.1 Vergleich der Bindungslängen und –winkel der Nickel(II)-Komplexe

Die heteroleptischen Nickel(II)-Polyolato-Komplexe **1–10** weisen unabhängig vom tripodalen Tetraamin-Liganden ein ähnliches Strukturmuster auf. Die Ni-O-Bindungslängen liegen zwischen 2.006 Å und 2.170 Å. In Tabelle 3.1 ist erkennbar, dass der kürzere Ni-O-Abstand überwiegend derjenige ist, bei dem das O-Atom *trans* zum tertiären N-Atom des Amin-Liganden steht. Die O-Ni-O-Winkel der Ni<sup>II</sup>-Komplexe liegen zwischen 81.34° und 84.70°.

**Tabelle 3.1:** Nickel-Sauerstoff-Bindungslängen und –winkel von Ni<sup>II</sup>-Polyolato-Komplexen. In Klammern ist jeweils die Standardabweichung angegeben. <sup>[a]</sup> Alle Atome außer Nickel wurden isotrop verfeinert.

Verbindung	Hilfsligand	Ni-O-Abstand/Å		O-Ni-O-Winkel/°
		O <i>trans</i> zu N <sub>tert.</sub>	O <i>trans</i> zu N <sub>pri.</sub>	
<b>1</b>	tren	2.047(3)	2.041(3)	83.55(11)
		2.014(3)	2.075(3)	83.34(10)
<b>2</b>	tren	2.013(8)	2.071(9)	84.3(3)
		2.042(9)	2.050(10)	82.2(4)
<b>3</b>	tren	2.006(2)	2.155(2)	83.17(9)
<b>4</b>	tren	2.027(2)	2.084(2)	83.19(6)
<b>5</b>	tren	2.057(2)	2.107(2)	81.34(5)
<b>6</b>	tpa	2.010(4)	2.037(4)	83.9(2)
<b>7</b>	Me <sub>3</sub> tren	2.006(2)	2.094(2)	83.86(8)
<b>8</b>	Me <sub>3</sub> tren	2.018(2)	2.050(2)	81.83(5)
<b>9</b>	Me <sub>3</sub> tren	2.036(3)	2.089(3)	83.98(13)
<b>10</b> <sup>[a]</sup>	Me <sub>3</sub> tren	2.038(6)	2.170(7)	82.5(2)
		2.058(6)	2.107(6)	84.7(2)
		2.064(6)	2.071(6)	83.6(2)

Die Ni-N-Bindungsabstände variieren in den Ni<sup>II</sup>-Komplexen **1–10** von 2.056 Å bis 2.241 Å. Die geringsten Abweichungen ( $\Delta_{\max} = 5.8$  pm) der Ni-N-Abstände werden bei den tertiären Stickstoffatomen beobachtet. Legt man für die vierzähligen Amin-Liganden das tertiäre Stickstoffatom als Drehpunkt fest, lassen sich für die Hilfsliganden Ringkonformationen definieren (siehe Abbildung 3.2). Vergleicht man die Ringkonformation der Hilfsliganden aller Ni<sup>II</sup>-Komplexe, so kann kein einheitliches Schema festgestellt werden. Die Chelatliganden liegen zu zwei Dritteln in einer  $\delta\lambda\lambda$ - und zu einem Drittel in einer  $\delta\lambda\delta$ -Konformation vor.



**Abbildung 3.2:** Ringkonformation von Tetraamin-Liganden; das tertiäre Stickstoffatom ist als  $N_{tert.}$ , primäre Stickstoffatome sind als N dargestellt; Ringkonformation bezogen auf  $N_{tert.}$  in der Reihenfolge N1, N2, N3.

### 3.2 Schwierigkeiten bei der Synthese von $Zn^{II}$ -Polyolato-Komplexen

Mit Hilfe des basischen  $Zn^{II}$ (dien)- oder  $Zn^{II}$ (bpma)-Systems ist es möglich, bestimmte Dirole zu komplexieren und in kristalliner Form zu isolieren. In den Verbindungen **11–15** liegt das  $Zn^{2+}$ -Ion unter Ausbildung eines trigonal bipyrimidalen Polyeders fünffach koordiniert vor. Da Zink(II) eine  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration aufweist und daher mit Hilfe der Ligandenfeldstabilisierungsenergie keine Aussagen über das Koordinationsverhalten zu machen sind, gehört  $Zn^{2+}$  zweifellos zu den Metallionen, die eine hoch flexible und anpassungsfähige Koordinationssphäre besitzen. Betrachtet man die Koordinationszahlen (CN) von mehreren hundert niedermolekularen  $Zn^{II}$ -Komplexen, so ist in etwa ein Verhältnis  $CN4:C�5:C�6 = 4.5:1:2$  festzustellen.<sup>[80]</sup> Es ist aber zu erwähnen, dass sich dieses Koordinations-Verhältnis nicht allein auf N- und O-Donoren bezieht. Durch die Wahl der dreizähligen Chelatliganden dien bzw. bpma wird in Gegenwart von Diolen allerdings die Koordinationszahl Fünf bevorzugt. Um die Bildung von stabilen  $[Zn(dien)_2]^{2+}$ - bzw.  $[Zn(bpma)_2]^{2+}$ -Komplexen zu vermeiden, wurden äquimolare Mengen an Zinkhydroxid und dem entsprechenden Amin eingesetzt. Die Löslichkeit von Zinkhydroxid in Gegenwart von Aminen und Polyolen kann durch Senkung der Reaktionstemperatur ( $0-4^\circ C$ ) verbessert werden. Ebenso ist durch Erhöhung der Basenkonzentration eine Steigerung der Löslichkeit aufgrund des amphoteren Verhaltens von  $Zn(OH)_2$  möglich. Dies würde aber die Bildung von unerwünschten Zinkaten stark begünstigen. Durch das Eintropfen einer toluolischen Dimethylzinklösung in wässrige Reaktionslösungen kann Zinkhydroxid *in situ* erzeugt sowie das „Altern“ und die daraus resultierende Abnahme der Reaktivität von frisch gefälltem Zinkhydroxid reduziert werden. Im Allgemeinen handelt es sich aber meist um Suspensionen, die für nachfolgende Kristallisationsansätze von überschüssigem  $Zn(OH)_2$  befreit werden müssen. Die Schwerlöslichkeit des Zinkhydroxids (Löslichkeitsprodukt:  $L = 1.8 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$ ) macht daher das stöchiometrische Arbeiten fast unmöglich. Durch den daraus folgenden Aminüberschuss reichen bereits Spuren von Fremdionen wie  $Cl^-$  oder  $NO_3^-$  aus, um die stabilen, homoleptischen  $[Zn(amin)_2]^{2+}$ -Komplexe bevorzugt auszukristallisieren. Kristalle der Verbindungen **11–15** entstanden ausschließlich durch langsames Entfernen des

Lösungsmittels Wasser. Sämtliche Versuche unpolarere Lösungsmittel einzusetzen, hatten zur Folge, dass Zinkhydroxid ausfiel bzw. auskristallisierte.

### 3.2.1 Vergleich der Bindungslängen und –winkel der Zink(II)-Komplexe

Die Zn<sup>II</sup>-Polyolato-Komplexe **11–15** liegen in einer verzerrt trigonalen Bipyramide vor. Die axialen Positionen werden durch ein Sauerstoffatom und dem sekundären Stickstoffatom belegt. Die weiteren Stickstoffatome (primär bzw. aromatisch) und das zweite Sauerstoffatom befinden sich in äquatorialer Lage. Die Abstände des Zn<sup>2+</sup>-Ions zu den axialen Positionen sind merklich größer als die zu den äquatorialen Atomen. Der Zn-N-Abstand des sekundären Stickstoffatoms liegt zwischen 2.199(4) und 2.270(2) Å. Die Zn-N-Abstände, der äquatorial angeordneten Stickstoffatome variieren von 2.076(4) bis 2.101(11) Å.

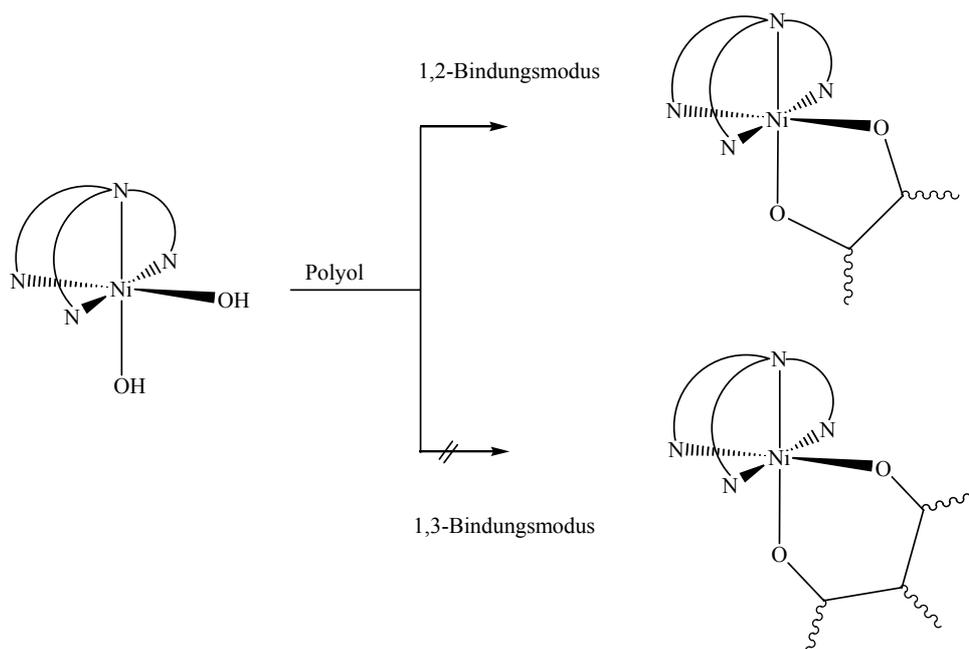
**Tabelle 3.2:** Zink-Sauerstoff-Bindungslängen und –winkel von Zn<sup>II</sup>-Polyolato-Komplexen. In Klammern ist jeweils die Standardabweichung angegeben.

Verbindung	Hilfsligand	Zn-O-Abstand/Å O (axial)	Zn-O-Abstand/Å O (äquatorial)	O-Zn-O-Winkel/°
<b>11</b>	dien	2.048(2)	1.979(2)	85.43(5)
<b>12</b>	dien	2.012(3)	1.995(2)	85.33(11)
<b>13</b>	dien	2.083(2)	1.958(2)	86.12(7)
<b>14</b>	dien	2.031(2)	1.970(2)	86.01(6)
<b>15</b>	bpma	2.004(3)	1.999(3)	85.72(11)

## 4 Zusammenfassung

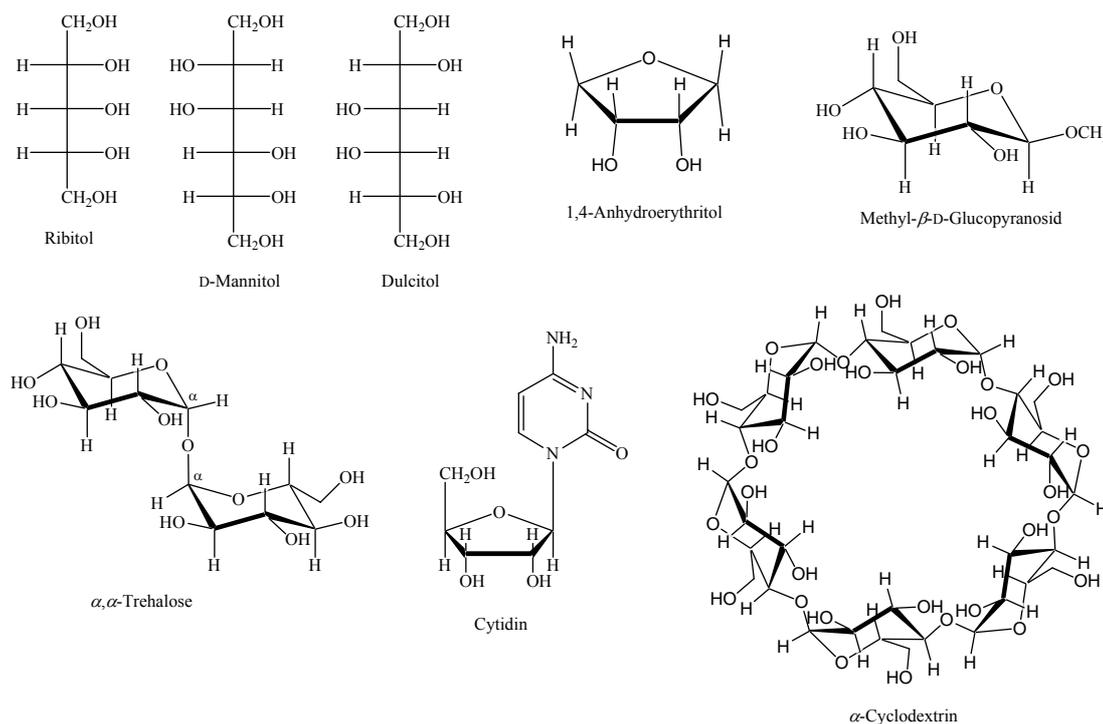
Durch die Ergebnisse dieser Arbeit wird erneut die Komplexbereitschaft von Polyolen an die Metallionen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  in wässrige Lösung hervorgehoben. Abgesehen von  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{OH})_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (**5**) handelt es sich bei allen vorgestellten Verbindungen um Neutralkomplexe, die durch Ausbildung eines Chelatfünfrings an deprotonierte Polyolliganden entstehen. Um einerseits die Deprotonierung der polyfunktionellen Kohlenhydrate und deren Derivate zu verwirklichen und andererseits die Löslichkeit der Polyole zu gewährleisten, wurden stark basische, wässrige  $\text{Ni}^{\text{II}}$ - und  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Systeme untersucht.

In allen vorgestellten heteroleptischen Nickel(II)-Komplexen des  $[\text{N}_4\text{Ni}(\text{PolyolH}_{-2})]$ -,  $[\text{N}_8\text{Ni}_2(\text{PolyolH}_{-4})]$ - oder  $[\text{N}_{12}\text{Ni}_3(\text{PolyolH}_{-6})]$ -Typs liegt der 1,2-Bindungsmodus (siehe Abbildung 4.1) vor. Der kürzere Ni-O-Abstand ist immer der, bei dem das O-Atom *trans* zum tertiären N-Atom des Amin-Liganden steht. Aufgrund der leicht verzerrt oktaedrischen Umgebung des Nickelatoms weicht der O-Ni-O-Abstand maximal  $8.7^\circ$  von  $90^\circ$  ab.



**Abbildung 4.1:** 1,2-Bindungsmodus in heteroleptischen  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Polyolato-Komplexen. Tripodale Hilfsliganden: tren, tpa oder  $\text{Me}_3\text{tren}$  sind mit Kreisbögen dargestellt. Der 1,3-Bindungsmodus wird nicht beobachtet.

Zur Stabilisierung der Nickel(II)-Kohlenhydrat-Verbindungen wurden die vierzähligen Chelatliganden tren, tpa und  $\text{Me}_3\text{tren}$  verwendet. Durch die Komplexbildung der vierzähligen Chelatliganden verbleiben zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen an  $\text{Ni}^{2+}$ , an die Diolate angreifen können. Die eingesetzten Polyole sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

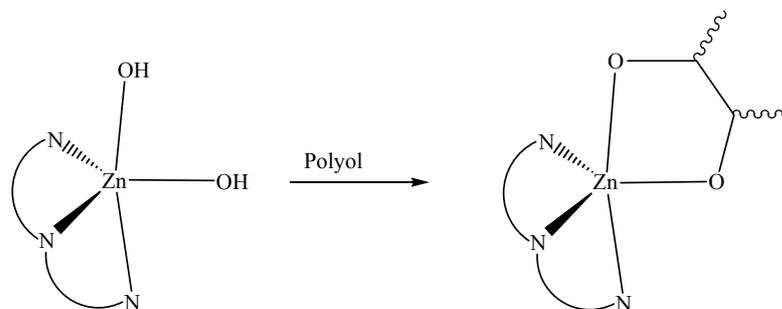


**Abbildung 4.2:** Strukturformeln der in Ni<sup>II</sup>(amin)-Systemen verwendeten Polyole.

Durch die Isolierung der Neutralkomplexe  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{Ribt}1,2,4,5\text{H}_{-4})] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{D-Mann}1,2,3,4\text{H}_{-4})] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp}3,4\text{H}_{-2})] \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$  (**3**) und  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{Cyt}2',3'\text{H}_{-2})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (**4**) wird deutlich, dass das Cellulose-Lösungsmittel Ni-tren, eine wässrige Lösung aus Tris(2-aminoethyl)amin und Nickelhydroxid, sich als Edukt zur Synthese heteroleptischer Ni<sup>II</sup>-Polyolato-Komplexe eignet. Bei zahlreichen Kristallisationsversuchen stellte sich aber heraus, dass sich die stark alkalischen Ni-tren-Reaktionslösungen in Gegenwart von Aceton (aber auch anderen Lösungsmitteln wie z. B. *iso*-Propanol) bereits nach einigen Stunden verfärben (Braunfärbung). Alle Ni<sup>II</sup>(tren)-Polyolato-Komplexe erhält man durch starkes Einengen der wässrigen Reaktionslösungen. Da sich in Kristallisationsansätzen von stark eingengten Reaktionslösungen das Auskristallisieren des Zweikernkomplexes  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$  als störend erwies, wurde versucht dies durch Modifikation des Hilfsliganden tren zu vermeiden. Aus der Kristallstrukturanalyse der Verbindung  $[\text{Ni}(\text{tpa})(\text{AnErytH}_{-2})] \cdot 10.5 \text{H}_2\text{O}$  (**6**) ist ersichtlich, dass der Hilfsligand tpa dem tren sterisch sehr ähnlich ist und keinen Einfluss auf die verminderte Ausbildung von hydroxoverbrückenden Zweikernkomplexen hat. Der Hilfsligand Me<sub>3</sub>tren hingegen ist sterisch anspruchsvoller und verhindert die Bildung dieser Zweikernkomplexe. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass wässrige Ni<sup>II</sup>(Me<sub>3</sub>tren)-Lösungen nur sehr langsam Kohlendioxid aus der Luft absorbieren und gegenüber Aceton oder *iso*-Propanol längere Zeit stabil sind. So konnten durch Eindiffundieren von Aceton in die entsprechenden Reaktionslösungen die heteroleptischen Neutralkomplexe  $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})$

(AnErytH<sub>-2</sub>)] · 4 H<sub>2</sub>O (**7**), [Ni<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>tren)<sub>2</sub>(Dulc2,3,4,5H<sub>-4</sub>)] · 16 H<sub>2</sub>O (**8**), [Ni(Me<sub>3</sub>tren)( $\alpha,\alpha$ -D-Tre2,3H<sub>-2</sub>)] · 5 H<sub>2</sub>O (**9**) und [Ni<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>tren)<sub>3</sub>( $\alpha$ -CD-2,2',2'',3,3',3''H<sub>-6</sub>)] · C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O · 33.77 (**10**) mit Hilfe des dreifach methylierten trens kristallin isoliert werden.

Aufgrund der Isolierung des Zweikernkomplexes [Ni<sub>2</sub>(tren)<sub>2</sub>( $\mu$ -OH)<sub>2</sub>](OH)<sub>2</sub> · 10 H<sub>2</sub>O (**5**) wurden das binäre System Ni<sup>II</sup>/tren und das ternäre System Ni<sup>II</sup>/tren/AnEryt durch spektralphotometrische Titration untersucht. Das von *Kettenbach*<sup>[30]</sup> publizierte Ni-tren-Lösungsgleichgewicht zwischen den Komplexen [Ni<sub>2</sub>(tren)<sub>2</sub>( $\mu$ -OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und [Ni(tren)(OH)<sub>2</sub>] im stark basischen Bereich kann vor allem durch Einbeziehen der Festkörper-UV/VIS-Spektren von **5** widerlegt werden. Somit lässt sich das binäre System Ni<sup>II</sup>/tren innerhalb eines pH-Bereichs von 2–12 am Besten durch ein Dreispeziesystem mit den Komplexen [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, [Ni(tren)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und [Ni(tren)(OH)<sub>2</sub>] beschreiben. Im ternären System Ni<sup>II</sup>/tren/AnEryt liegt in stark alkalischer Lösung (pH > 10) an Stelle des [Ni(tren)(OH)<sub>2</sub>]-Komplexes ausschließlich der Diolatokomplex [Ni(tren)(AnErytH<sub>-2</sub>)] vor. Die Vorhersage über das Koordinationsverhalten, sowie die Isolierung kristalliner Verbindungen von Zink(II) mit Kohlenhydraten erweist sich als eine schwierige Aufgabe. Unter Verwendung der Hilfsliganden dien und bpma gelang es dennoch fünf neue heteroleptische Zink(II)-Polyolato-Komplexe in kristalliner Form zu isolieren. [Zn(dien)(AnErytH<sub>-2</sub>)] · 3 H<sub>2</sub>O (**14**) und [Zn(bpma)(Cyt2',3'H<sub>-2</sub>)] · 5.5 H<sub>2</sub>O (**15**) zeigen das gleiche Koordinationsmuster und liegen in einer verzerrt trigonalen Bipyramide vor. Die Abstände des Zn<sup>2+</sup>-Ions zu den axialen Positionen sind größer als die zu den äquatorialen Atomen. Der axiale N-Zn-O-Winkel weicht um 3–7° von 180° ab.



**Abbildung 4.3:** Bindungsmodus in heteroleptischen Zn<sup>II</sup>-Polyolato-Komplexen

Alle Verbindungen erhält man durch Entfernen des Lösungsmittels über Kaliumhydroxid. Das Hauptproblem der Zn<sup>II</sup>-Polyolato-Chemie stellt die Schwerlöslichkeit von Zn(OH)<sub>2</sub> sowie die hohe Affinität zur Ausbildung homoleptischer [Zn(dien)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>- bzw. [Zn(bpma)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexe dar. So ist im basischen Milieu, trotz Variation der Reaktionsbedingungen, kaum ein stöchiometrisches Arbeiten möglich. Hinzu kommt, dass auch über NMR-spektroskopische Untersuchungen aufgrund des zu schnellen Metall-Ligand-Austausches keine Aussagen über die Komplexbildung bzw. Koordinationsart getroffen werden können.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Die Versuche mit Nickel(II) und Zink(II) wurden mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Ausschluss von Luft in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Hierfür diente Stickstoff aus der Hausleitung ohne weitere Reinigung. Die Vakuumanlage erreichte einen Druck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar. Als Reaktionsgefäße wurden Reaktionsrohre und Einhalsrundkolben mit Schliff und seitlichem Ansatz mit Hahn eingesetzt. Für die spektralphotometrische Titration diente ein speziell dafür angefertigter 250-mL-Vierhalsrundkolben mit Schliff, seitlichem Ansatz und Hahn. Das als Lösungsmittel verwendete deionisierte Wasser der Hausleitung wurde durch 30-minütiges Durchleiten von Stickstoff entgast.

Die Kristallisationsversuche liefen über das Eindiffundieren von Fällungsmitteln in gesättigte Reaktionslösungen. Hierzu wurden Glaspilze, die mit entsprechenden Fällungsreagenzien gefüllt sind, auf Schlenkgefäße aufgesetzt. Ebenso wurden die Reaktionslösungen in einem Exsikkator, in H-Rohre oder Schlenkkolben mit Trennglasplatte über Kaliumhydroxid eingeeengt.

### 5.2 Eingesetzte Geräte

- Elementaranalyse: vario el (*Elementar*).
- Kristallauswahl: MZ6- und MZ12-Mikroskop mit Polarisierungseinrichtung (*Leica*).
- Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente: Flächendetektor IPDS (*Stoe*) mit Kühlanlage (*Oxford-Kryostream*) und Kappa-CCD (*Enraf-Nonius*) mit Drehanode und Kühlanlage (*Oxford-Kryostream*).
- NMR-Spektroskopie: Eclipse 270, EX 400, Eclipse 400 (*Jeol*).
- Schmelzpunktbestimmung: B-540 (*Büchi*).
- Strukturberechnung: PC (*AMD Athlon 550*).
- Thermostat: C40/F6 (*Haake*).
- UV/VIS-Spektroskopie: Cary 50 UV/VIS-Spektralphotometer (*Varian*) mit Ganz-Stahl-Tauchsonde 661.702-UV, 10 mm Schichtdicke (*Hellma*), sowie Cary 500 UV/VIS/NIR-Spektralphotometer (*Varian*).
- Chiroptische Messung: Spektralarimeter J-810 (*Jasco*).
- Reflexionsmessungen: Ulbrichtkugel DRA-CA3300 (*Labsphere*).
- Titrierautomat: 716 DMS Tetrino (*Metrohm*).
- pH-Elektrode: Metrosensor-Unitrode 6.0259.100 (pH: 0–14, 0–100 °C; 3 M KCl) (*Metrohm*).

### 5.3 Edukte, Reagenzien und Lösungsmittel

Aceton,  $\geq 99.5\%$  (*Fluka*)

Ameisensäure, 85 % (*Merck-Schuchardt*)

1,4-Anhydroerythritol rein<sup>[81]</sup>

0.05 M Bariumhydroxid-Maßlösung (*Riedel-de Haën*)

Benzol  $\geq 99\%$  (*Merck-Schuchardt*)

Chlorameisensäure-ethylester, purum  $\geq 98\%$  (*Fluka*)

2-Chlormethyl-pyridin-hydrochlorid, purum  $\geq 98\%$  (*Fluka*)

Chloroform,  $\geq 99.5\%$  (*Fluka*)

[D<sub>1</sub>]Chloroform, 99,8 % (*Deutero*)

$\alpha$ -Cyclodextrin, (*Wacker*)

(*R,R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol, puriss. > 99:1 (*Fluka*)

*cis*-1,2-Cyclopentandiol, purum > 98 % (*Fluka*)

Cytidin,  $\geq 99\%$  (*Fluka*)

Dimethylzink-Lösung, purum  $\approx 2$  M in Toluol (*Fluka*)

Diethylentriamin,  $\geq 97\%$  (*Fluka*)

Diethylether, puriss.  $\geq 99.8\%$  (*Fluka*)

Dulcitol,  $\geq 99\%$  (*Fluka*)

Ethylenglykol, puriss.  $\geq 99.5\%$  (*Fluka*)

Kaliumhydroxid-Plätzchen (*Merck*)

Lithiumaluminiumhydrid-Lösung, purum  $\approx 1$  M in THF (*Fluka*)

Magnesiumsulfat reinst, 99 % (*Grüssing*)

D-Mannitol, min. 98 % (*Riedel-de Haën*)

[D<sub>4</sub>]Methanol, 99.8 % (*Deutero*)

Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid, > 99 % (*Fluka*)

Molekularsieb (3 Å) (*Merck*)

Natriumborhydrid,  $\geq 96\%$  (*Fluka*)

Natriumperchlorat rein (*Riedel-de Haën*)

Natronlauge, Maßlösung 1 M (*Merck*)

Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat, purum  $\geq 98\%$  (*Fluka*)

Nickel(II)-perchlorat-Hexahydrat, purum  $\geq 98\%$  (*Fluka*)

Nickel(II)-sulfat-Hexahydrat, purum  $\geq 99\%$  (*Fluka*)

Perchlorsäure 20 % (*Fluka*)

2-Picolylamin, purum  $\geq 98\%$  (*Fluka*)

Puffer-Konzentrat, Titrisol<sup>®</sup> pH 12.00 (20 °C, *Merck*)

Pufferlösung, CertiPur<sup>®</sup> pH 4.01, 7.00, 9.00 (25 °C, *Merck*)

Pyridin-2-carbaldehyd, purum  $\geq 98\%$  (*Fluka*)

Ribitol (Adonitol),  $\geq 99\%$  (*Fluka*)

Salzsäure konz.

Tetrahydrofuran, puriss.  $\geq 99.5\%$  (*Fluka*)

Toluol,  $\geq 99.5\%$  (*Fluka*)

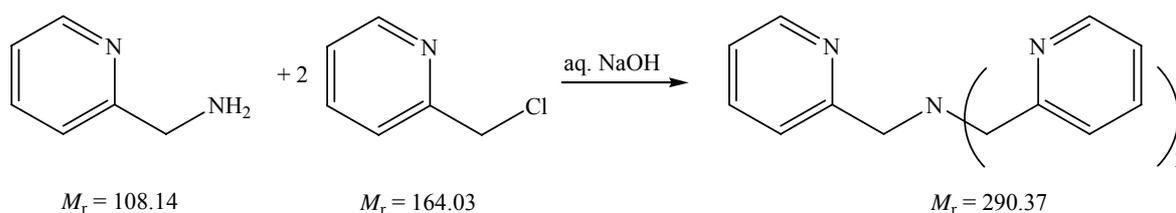
D-Trehalose-Dihydrat,  $> 99\%$  (*Fluka*)

Tris(2-aminoethyl)amin, pract.  $\approx 95\%$  (*Fluka*)

Zinkchlorid, purum  $> 98\%$  (*Fluka*)

## 5.4 Darstellung der Edukte

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



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

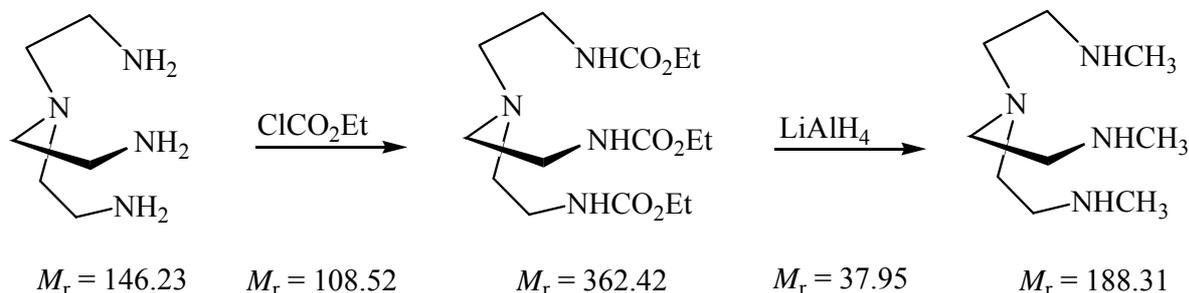
**Ausgangsstoffe:** 2-Chlormethyl-pyridin-hydrochlorid, 2-Picolylamin, deionisiertes Wasser, 10 M Natronlauge, Chloroform Magnesiumsulfat, Benzol (auch Toluol verwendbar).

**Durchführung:** Zu einer Lösung aus 24.20 g (148.0 mmol) 2-Chlormethyl-pyridin-hydrochlorid in 40 mL Wasser werden 7.57 mL (8.00 g, 74.0 mmol) 2-Picolylamin zugetropft. Anschließend tropft man zu dieser Reaktionslösung sehr langsam 29.60 mL einer 10 M Natriumhydroxid-Lösung (2–3 Tropfen/min, pH-Wert darf nicht über 9.5 steigen). Danach wird die tiefrote Reaktionslösung 30 min lang auf 70 °C erwärmt. Nach Abkühlen der Lösung, wird diese viermal mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand über eine mit Glaswolle und Alufolie umwickelte Destillationsbrücke (220 °C Sandbad,  $1.0 \times 10^{-1}$  mbar) destilliert. Zur weiteren Reinigung wird das erhaltene Rohprodukt aus Benzol umkristallisiert.

TPA

Summenformel:	$C_{18}N_4H_{18}$
Ausbeute Rohprodukt:	18.41 g, 86 % der Theorie, brauner Feststoff.
Ausbeute Produkt:	12.08 g, 56 % der Theorie, farblose Kristalle.
Schmelzpunkt:	84.0–85.6 °C (84.5–86.5 °C) <sup>[82]</sup> .
$^1H$ -NMR (270 MHz, $CDCl_3$ ):	$\delta$ = 8.53–8.50 (m, 3 H), 7.67 (ddd, $^3J$ = 7.4 Hz, $^4J$ = 1.9 Hz, 3 H), 7.57 (dt, $^3J$ = 7.7 Hz, $^4J$ = 1.2 Hz 3 H), 7.15–7.10 (m, 3 H), 3.87 (s, 6 H).
$^{13}C$ -NMR (68 MHz, $CDCl_3$ ):	$\delta$ = 159.51 (quart. C), 149.21 (CH), 136.47 (CH), 123.02 (CH), 122.05 (CH), 60.26 ( $CH_2$ ).
EA:	ber.: C 74.45, N 19.30, H 6.25. gef.: C 74.30, N 19.23, H 6.12.

#### 5.4.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2,2',2''-Tris(methylamino)triethylamin (Me<sub>3</sub>tren)



**Literatur:** H. Schmidt, C. Lensink, S. K. Xi, J. G. Verkade, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1989**, 578, 75–80.

**Ausgangsstoffe:** Chlorameisensäure-ethylester, Tris(2-aminoethyl)amin (tren), Lithiumaluminiumhydrid-Lösung, Tetrahydrofuran, Kaliumhydroxid, Chloroform Magnesiumsulfat, Benzol (auch Toluol verwendbar), deionisiertes Wasser.

**Durchführung:** 17.00 mL (19.36 g, 178.0 mmol) Chlorameisensäure-Ethylester werden unter Stickstoffatmosphäre bei Eiskühlung zu einer Lösung aus 16.40 mL (16.04 g, 110.0 mmol) Tris(2-aminoethyl)amin in 110 mL Benzol und 50 mL Wasser getropft. Zur Reaktionslösung tropft man anschließend gleichzeitig 21.32 g (380.0 mmol) KOH in 30 mL Wasser und nochmals 17.00 mL (19.36 g, 178.0 mmol) Chlorameisensäure-ethylester. Die Lösung lässt man zwei Stunden lang bei 4 °C und weitere acht Stunden

lang bei Raumtemperatur rühren. Danach wird die Benzolphase von der wässrigen Phase getrennt. Die wässrige Phase wird anschließend dreimal mit 50 mL Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. 31.10 g (85.8 mmol) des erhaltenen öligen Rohprodukts werden ohne weitere Reinigung in 100 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Diese Lösung tropft man anschließend unter Eiskühlung zu 400 mL einer 1 M Lithiumaluminiumhydrid-Lösung (400.0 mmol). Die Reaktionslösung wird für acht Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt. Im Anschluss tropft man vorsichtig zur abgekühlten Reaktionslösung eine Lösung aus 25.0 g Kaliumhydroxid in 25 mL Wasser. Nach der Filtration der Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch eine Vakuumdestillation (57 °C,  $1 \times 10^{-1}$  mbar) erhält man eine farblose Flüssigkeit. Das Produkt enthält auch nach mehrmaliger Vakuumdestillation eine leichte Verunreinigung.

Me<sub>3</sub>tren

Summenformel: C<sub>9</sub>N<sub>4</sub>H<sub>24</sub>

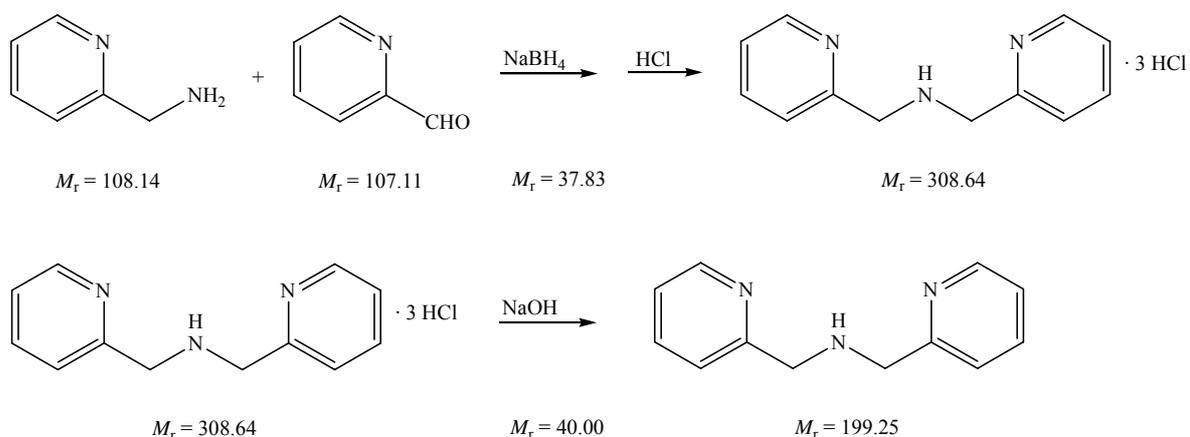
Ausbeute Rohprodukt: 31.10 g, 78 % der Theorie, gelbbraunes Öl.

Ausbeute Produkt: 9.41 g, 45 % der Theorie (bezogen auf tren), farblose Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.43–2.38 (m, 6 H), 2.37–2.34 (m, 6 H), 2.22 (s, 9 H), 1.04 (br, 3 H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 53.96 (CH<sub>2</sub>), 49.54 (CH<sub>2</sub>), 36.22 (CH<sub>3</sub>).

### 5.4.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Bis(2-pyridylmethyl)amin (bpma)



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

**Ausgangsstoffe:** Pyridin-2-carbaldehyd, 2-Picolylamin, Natriumborhydrid, Kaliumhydroxid, Ethanol (Trockenmittel: Molekularsieb/3 Å), konz. Salzsäure, Diethylether.

**Durchführung:** Zu einer Lösung aus 4.79 mL (5.36 g, 50.0 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd in 50 mL absolutem Ethanol tropft man langsam eine Lösung aus 5.12 mL (5.41 g, 50.0 mmol) 2-Picolylamin in 15 mL absolutem Ethanol. Die Reaktionslösung lässt man 15 min lang bei Raumtemperatur rühren. Anschließend gibt man portionsweise 3.78 g (0.10 mol) Natriumborhydrid zu und erhitzt die rotbraune Lösung eine Stunde lang unter Rückfluss. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird sie unter Eiskühlung mit konzentrierter Salzsäure auf pH 2 angesäuert. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und das gelbliche Filtrat im Vakuum eingeeengt. Das erhaltene gelbe Öl wird mit 80 mL Ethanol aufgenommen und mit 20 mL konzentrierter Salzsäure angesäuert. Danach wird die Lösung mit 50 mL Diethylether versetzt und über Nacht gekühlt. Das weiße kristalline Zwischenprodukt  $\text{bpma} \cdot 3 \text{HCl}$  wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Bis(2-pyridylmethyl)amin-hydrochlorid wird in etwas Wasser gelöst und mit Natriumhydroxid versetzt. Man lässt die wässrige Lösung 30 min lang bei Raumtemperatur rühren und entfernt anschließend das Wasser im Vakuum. Die ölige Substanz wird mit 20 mL Ethanol aufgenommen und 15 min lang bei 60 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag Natriumchlorid wird durch Filtration abgetrennt und das Filtrat vom Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Reinigung mittels Vakuumdestillation (123 °C,  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar) erhält man ein gelbliches Öl.

$\text{bpma} \cdot 3 \text{HCl}$

Summenformel:



Ausbeute:

9.98 g, 65 % der Theorie, weiße Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):

$\delta = 8.92\text{--}8.89$  (m, 2 H), 8.58 (ddd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 2 H), 8.27 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H); 8.05–7.99 (m, 2 H), 5.04 (s, 4 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):

$\delta = 149.84$  (quart. C), 147.61 (CH), 144.93 (CH), 129.28 (CH), 128.55 (CH), 49.82 ( $\text{CH}_2$ ).

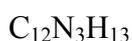
EA:

ber.: C 44.12, N 12.86, H 5.55, Cl 32.56.

gef.: C 44.22, N 12.89, H 5.42, Cl 32.44.

$\text{bpma}$

Summenformel:

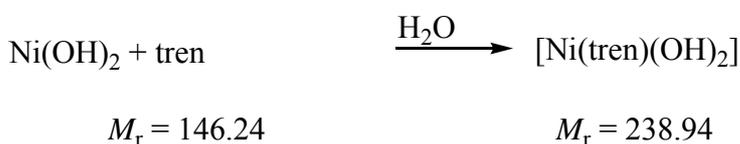
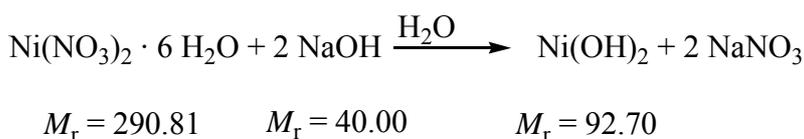


$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 8.47\text{--}8.44$  (m, 2 H), 7.53 (ddd,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 2 H), 7.25 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H); 7.07–7.02 (m, 2 H), 3.88 (s, 4 H), 2.61 (s, 1 H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 159.52$  (quart. C), 149.07 (CH), 136.19 (CH), 122.02 (CH), 121.68 (CH), 54.54 ( $\text{CH}_2$ ).  
 EA: ber.: C 72.33, N 21.09, H 6.57.  
 gef.: C 72.21, N 21.12, H 6.67.

#### 5.4.4 Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer 1 M wässrigen Lösung von Dihydroxotris(2-aminoethyl)amin-nickel(II), Ni-tren



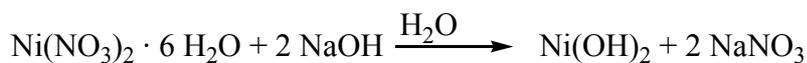
**Ausgangsstoffe:** Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat, Natriumhydroxid, Tris(2-aminoethyl)amin (tren), deionisiertes Wasser.

**Durchführung:** 9.27 g (0.10 mol) Nickelhydroxid, das durch Fällung von Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat mit Natriumhydroxid und anschließendem mehrmaligen Waschen mit Wasser erhältlich ist, wird in einer Lösung aus 15.70 mL (15.36 g, 105.0 mmol) Tris(2-aminoethyl)amin in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  aufgeschlämmt und unter Stickstoffatmosphäre fünf Stunden lang bei 50 °C gerührt. Die tiefblaue Reaktionslösung lässt man weitere 24 Stunden lang bei Raumtemperatur rühren und filtriert im Anschluss das ungelöste Nickelhydroxid ab. Danach wird gravimetrisch bestimmt, wie viel Nickelhydroxid sich umgesetzt hat (96–98 %). Anschließend wird, je nach Umsetzung, mit soviel Wasser aufgefüllt, um eine 1 M Lösung zu erhalten.

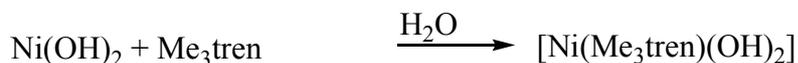
Nach *Kettenbach*<sup>[30]</sup> ist auch das direkte Umsetzen von frisch gefälltem und gereinigtem Nickelhydroxid mit dem Amin möglich. Hier kann aber nur eine ungefähre Molarität von eins angenommen werden.

**Eigenschaften:** Die tiefblaue Lösung reagiert stark alkalisch und absorbiert  $\text{CO}_2$ . Sie ist im Kühlschrank längere Zeit haltbar.

### 5.4.5 Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer 1 M wässrigen Lösung von Dihydroxo-2,2',2''-tris(methylamino)triethylamin-nickel(II), Ni-3Me<sub>3</sub>tren



$$M_r = 290.81 \quad M_r = 40.00 \quad M_r = 92.70$$



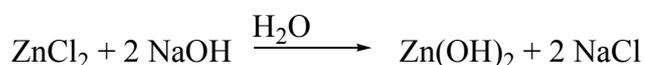
$$M_r = 188.31 \quad M_r = 281.02$$

**Ausgangsstoffe:** Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat, Natriumhydroxid, 2,2',2''-Tris-(methylamino)triethylamin (Me<sub>3</sub>tren, siehe Kapitel 5.4.2), deionisiertes Wasser.

**Durchführung:** 0.49 g (5.3 mmol) Nickelhydroxid, das durch Fällung von Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat mit Natriumhydroxid und anschließendem mehrmaligen Waschen mit Wasser erhältlich ist, wird in einer Lösung aus 1.0 g (5.3 mmol) 2,2',2''-Tris-(methylamino)triethylamin in 1.5 mL H<sub>2</sub>O aufgeschlämmt und unter Stickstoffatmosphäre 24 Stunden lang bei 50 °C gerührt. Die tiefgrüne Reaktionslösung lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert im Anschluss das ungelöste Nickelhydroxid ab. Danach wird gravimetrisch bestimmt, wie viel Nickelhydroxid sich umgesetzt hat (36–38 %). Anschließend wird, je nach Umsetzung, mit soviel Wasser aufgefüllt, um eine 1 M Lösung zu erhalten.

**Eigenschaften:** Die tiefgrüne Lösung reagiert stark alkalisch. Sie ist im Kühlschrank einige Tage haltbar.

### 5.4.6 Darstellung von frisch gefälltem Zinkhydroxid



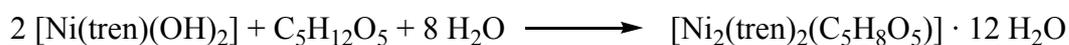
$$M_r = 136.29 \quad M_r = 40.00 \quad M_r = 99.39$$

**Ausgangsstoffe:** Zinkchlorid, Natriumhydroxid, deionisiertes Wasser.

**Durchführung:** Eine Lösung von 83.0 mg (2.08 mmol) Natriumhydroxid in 5 mL Wasser wird unter Rühren zu einer Lösung von 0.14 g (1.03 mmol) Zinkchlorid in 10 mL Wasser gegeben. Der Niederschlag wird anschließend abfiltriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis kein Chlorid mehr nachzuweisen ist.

## 5.5 Darstellung der kristallinen Verbindungen

### 5.5.1 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{Ribit1,2,4,5H}_4)] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (1)



$$M_r = 238.94$$

$$M_r = 152.15$$

$$M_r = 774.15$$

**Ausgangsstoffe:** 1 M Ni-tren-Lösung (siehe Kapitel 5.4.4), Ribitol, Kaliumhydroxid.

**Durchführung:** Zu 0.15 g (1.0 mmol) Ribitol gibt man 2.5 mL einer 1 M Ni-tren-Lösung (2.5 mmol). Die blaue Reaktionslösung lässt man 24 Stunden lang bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre rühren. Anschließend wird die Lösung am Rotationsverdampfer auf 1/3 eingengt und in einen Exsikkator über festes Kaliumhydroxid gestellt. Nach fünf Tagen erhält man wenige, verwachsene, blaue Kristalle.

### 5.5.2 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{D-Mann1,2,3,4H}_4)] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ (2)



$$M_r = 238.94$$

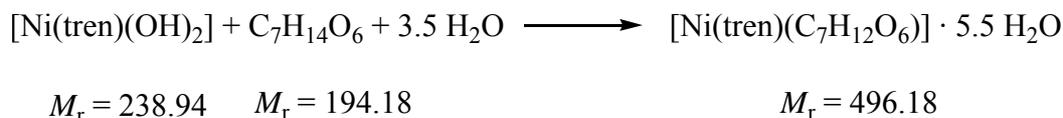
$$M_r = 182.17$$

$$M_r = 786.16$$

**Ausgangsstoffe:** 1 M Ni-tren-Lösung (siehe Kapitel 5.4.4), D-Mannitol, Kaliumhydroxid.

**Durchführung:** Zu 0.10 g (0.55 mmol) D-Mannitol gibt man 1.9 mL einer 1 M Ni-tren-Lösung (2.5 mmol). Die blaue Reaktionslösung lässt man eineinhalb Stunden lang bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre rühren. Anschließend wird die Lösung am Rotationsverdampfer auf 1/3 eingengt und in einen Exsikkator über festes Kaliumhydroxid gestellt. Nach einigen Tagen erhält man wenige, blaue Kristalle.

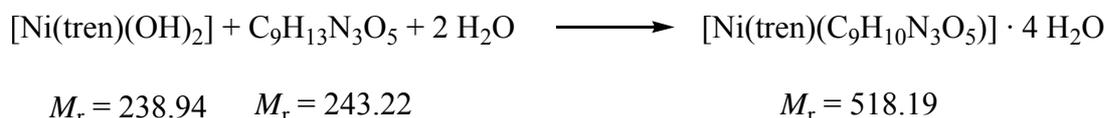
### 5.5.3 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3,4H}_2)] \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ (3)



**Ausgangsstoffe:** 1 M Ni-tren-Lösung (siehe Kapitel 5.4.4), Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid, Kaliumhydroxid.

**Durchführung:** Zu 0.19 g (1.0 mmol) Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid gibt man 2.5 mL einer 1 M Ni-tren-Lösung (2.5 mmol). Die tiefblaue Lösung wird eine Stunde lang unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung gerührt. Anschließend engt man die wässrige Reaktionslösung am Rotationsverdampfer bis zur ölartigen Konsistenz ein und lässt das Produkt im Exsikkator über festem Kaliumhydroxid stehen. Nach einer Woche wird das stark eingeeengte Produkt aus dem Exsikkator genommen und im verschlossenen Zustand bei Raumtemperatur liegengelassen. Nach weiteren zwei Wochen erhält man kleine, verwachsene, schwach blaue Kristalle.

### 5.5.4 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{Cyt2',3'H}_2)] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (4)



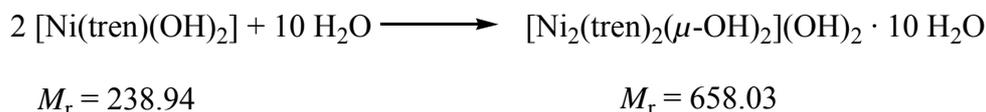
**Ausgangsstoffe:** 1 M Ni-tren-Lösung (siehe Kapitel 5.4.4), Cytidin, Kaliumhydroxid.

**Durchführung:** Zu 0.24 g (1.0 mmol) Cytidin gibt man 2.5 mL einer 1 M Ni-tren-Lösung (2.5 mmol). Nachdem die blaue Lösung eineinhalb Stunden lang unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung gerührt wurde, engt man die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer auf 1/3 ein. Anschließend wird das ölartige, blaue Produkt in einem Exsikkator über festem Kaliumhydroxid weiter eingeeengt. Bereits nach einem Tag erhält man kleine blaue Kristalle.

Durch langsames Eindiffundieren eines Ethylether/Ethanol-Gemisches im Verhältnis 1:2 in die blaue Reaktionslösung entstehen ebenfalls kleine nadelförmige Kristalle.

**EA:** ber.: C = 34.77, H = 7.20, N = 18.92.  
gef.: C = 34.99, H = 7.12, N = 18.74.

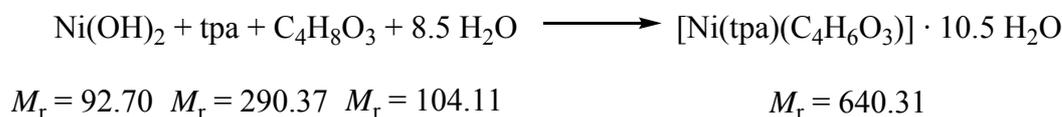
### 5.5.5 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{OH})_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (5)



**Ausgangsstoffe:** 1 M Ni-tren-Lösung (siehe Kapitel 5.4.4), Kaliumhydroxid.

**Durchführung:** 2.5 mL einer 1 M Ni-tren-Lösung werden unter Stickstoffatmosphäre langsam über festem Kaliumhydroxid bis zu einer dickflüssigen Lösung eingengt. Anschließend lässt man diese Lösung unter Stickstoff bei Raumtemperatur stehen. Nach etwa zwei Wochen erhält man blaue Kristalle.

### 5.5.6 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Ni}(\text{tpa})(\text{AnErytH}_2)] 10.5 \text{ H}_2\text{O}$ (6)



**Ausgangsstoffe:** 1,4-Anhydroerythritol, Tris(2-pyridylmethyl)amin (tpa, siehe Kapitel 5.4.1), Nickelhydroxid, Kaliumhydroxid.

**Durchführung:** Zu 0.13 g (1.25 mmol) 1,4-Anhydroerythritol gibt man eine wässrige Lösung aus 0.36 g (1.24 mmol) Tris(2-pyridylmethyl)amin und 0.11 g Nickelhydroxid (1.19 mmol) in 2.5 mL Wasser. Die tiefblaue Lösung wird eine Stunde lang unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend filtriert man das ungelöste Nickelhydroxid ab und lässt die Reaktionslösung über festem Kaliumhydroxid langsam zur Trockene eindunsten. Nach einigen Tagen erhält man blaue, verwachsene Kristalle.

### 5.5.7 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\text{AnErytH}_2)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (7)



$$M_r = 281.02$$

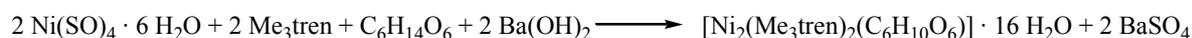
$$M_r = 104.11$$

$$M_r = 421.16$$

**Ausgangsstoffe:** 0.085 M Ni-3Me<sub>3</sub>tren-Lösung (durch Verdünnen der 1 M Lösung aus Kapitel 5.4.5), 1,4-Anhydroerythritol, Kaliumhydroxid.

**Durchführung:** Zu 40 mg (0.39 mmol) 1,4-Anhydroerythritol gibt man 5.9 mL einer 0.085 M Ni-3Me<sub>3</sub>tren-Lösung (0.50 mmol). Die tiefblaue Lösung wird eine Stunde lang unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend gibt man die Reaktionslösung in ein stickstoffgeflutetes H-Rohr und lässt über festem Kaliumhydroxid langsam zur Trockene eindunsten. Nach etwa zwei Wochen erhält man aus der zähen Masse wenige, blaue Kristalle.

### 5.5.8 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Ni}_2(\text{Me}_3\text{tren})_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (8)



$$M_r = 262.86$$

$$M_r = 188.31$$

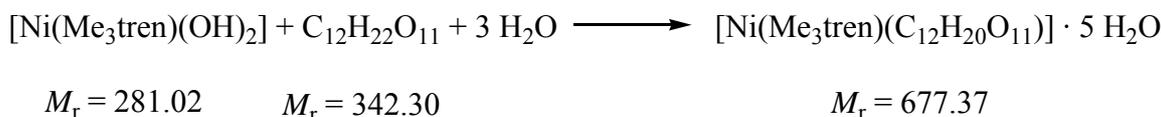
$$M_r = 188.31$$

$$M_r = 960.40$$

**Ausgangsstoffe:** Nickel(II)-sulfat-Hexahydrat, 2,2',2''-Tris(methylamino)triethylamin (siehe Kapitel 5.4.2), Dulcitol, 0.05 M Bariumhydroxid-Maßlösung, Kaliumhydroxid.

**Durchführung:** Zu einer Lösung aus 0.13 g (0.5 mmol) Nickel(II)-sulfat-Hexahydrat in 10 mL Wasser werden unter Stickstoffatmosphäre 94 mg (0.5 mmol) 2,2',2''-Tris(methylamino)triethylamin getropft. Anschließend gibt man zur blaugrünen Reaktionslösung 41 mg (0.23 mmol) Dulcitol und lässt 10 min lang bei Raumtemperatur rühren. Danach werden 10 mL einer 0.05 M Bariumhydroxid-Maßlösung (0.5 mmol) zugesetzt und weitere 10 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag Bariumsulfat wird abfiltriert und die Reaktionslösung auf etwa 1.0 mL Gesamtvolumen am Rotationsverdampfer eingengt. Durch weiteres, langsames Einengen der Reaktionslösung über festem Kaliumhydroxid erhält man nach zwei Wochen blaue Kristalle.

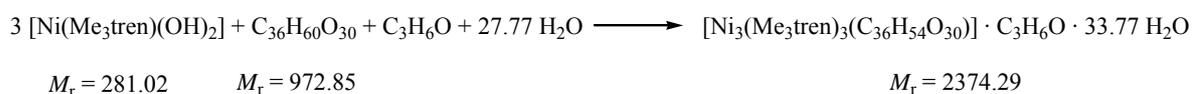
### 5.5.9 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tren})(\alpha,\alpha\text{-D-Tre2,3H}_2)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (9)



**Ausgangsstoffe:** 0.5 M Ni-3Me<sub>3</sub>tren-Lösung (durch Verdünnen der 1 M Lösung aus Kapitel 5.4.5), D-Trehalose-Dihydrat, Aceton.

**Durchführung:** Zu 0.17 g (0.45 mmol) D-Trehalose-Dihydrat gibt man 2.25 mL einer 0.5 M Ni-3Me<sub>3</sub>tren-Lösung (1.13 mmol). Die blaugrüne Reaktionslösung lässt man eine Stunde lang bei Raumtemperatur rühren. Durch langsames Eindiffundieren von Aceton bei 4 °C in die Reaktionslösung entstehen nach fünf Tagen blaue Kristalle.

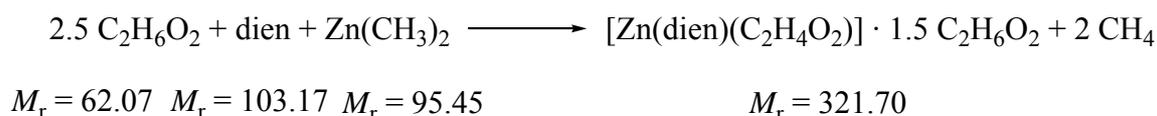
### 5.5.10 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Ni}_3(\text{Me}_3\text{tren})_3(\alpha\text{-CD-2,2',2'',3,3',3''H}_6)] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 33.77 \text{H}_2\text{O}$ (10)



**Ausgangsstoffe:** 1 M Ni-3Me<sub>3</sub>tren-Lösung (siehe Kapitel 5.4.5),  $\alpha$ -Cyclodextrin, Aceton.

**Durchführung:** Zu 0.28 g (0.28 mmol)  $\alpha$ -Cyclodextrin gibt man 1.0 mL einer 1 M Ni-3Me<sub>3</sub>tren-Lösung (1.0 mmol). Die blaue Reaktionslösung lässt man eineinhalb Stunden lang bei Raumtemperatur rühren. Durch langsames Eindiffundieren von Aceton bei 4 °C in die Reaktionslösung bilden sich dünne, schwachblaue Kristalle in Form von Plättchen.

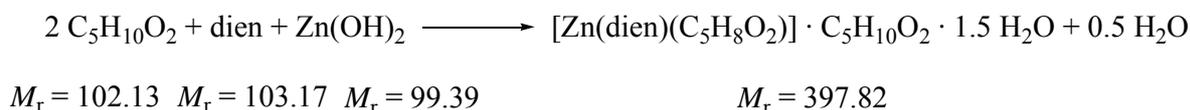
### 5.5.11 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot 1.5 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (11)



**Ausgangsstoffe:** Ethylenglykol, Diethylentriamin (dien), Dimethylzink-Lösung, deionisiertes Wasser, Kaliumhydroxid, Toluol.

**Durchführung:** Zu einer Lösung aus 0.11 mL (0.12 g, 2.0 mmol) Ethylenglykol und 0.21 mL (206 mg, 2.0 mmol) Diethylentriamin in 1.0 mL Toluol tropft man unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung langsam 1.0 mL (2.0 mmol) Dimethylzink-Lösung (CH<sub>4</sub>-Entwicklung!). Nachdem keine Gasentwicklung mehr stattfindet, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der weiße Rückstand wird anschließend in 2.0 mL Wasser aufgenommen, der restliche Niederschlag abzentrifugiert und das Filtrat unter leichtem Unterdruck über festem Kaliumhydroxid eingeeengt. Nach fünf Tagen bilden sich farblose Kristalle, die an Luft sehr schnell zerfließen.

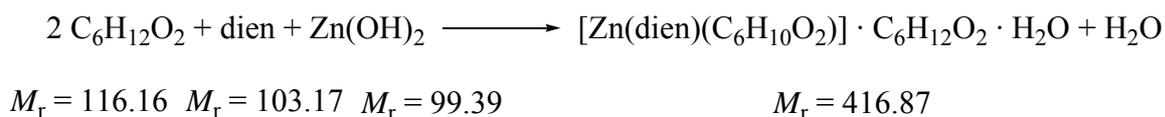
### 5.5.12 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [Zn(dien)(*cis*-CptdH<sub>2</sub>)] · *cis*-Cptd · 1.5 H<sub>2</sub>O (12)



**Ausgangsstoffe:** Frisch gefälltes Zinkhydroxid (siehe Kapitel 5.4.6), Diethylentriamin (dien), deionisiertes Wasser, *cis*-1,2-Cyclopentandiol, Kaliumhydroxid.

**Durchführung:** Zu einer Lösung aus 0.34 g (3.33 mmol) *cis*-1,2-Cyclopentandiol und 0.55 mL (0.52 g, 5.04 mmol) Diethylentriamin in 10 mL Wasser gibt man unter Eiskühlung 0.50 g (5.03 mmol) frisch gefälltes Zinkhydroxid. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden lang unter Eiskühlung gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat lässt man langsam unter leichtem Unterdruck über Kaliumhydroxid eindampfen. Aus einer fast bis zur Trockene eingeeengten Lösung erhält man farblose Kristalle.

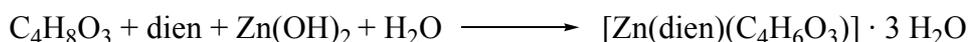
### 5.5.13 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [Zn(dien)(*R,R-trans*-ChxdH<sub>2</sub>)] · *R,R-trans*-Chxd · 0.96 H<sub>2</sub>O (13)



**Ausgangsstoffe:** Frisch gefälltes Zinkhydroxid (siehe Kapitel 5.4.6), Diethylentriamin (dien), deionisiertes Wasser, (*R,R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol, Kaliumhydroxid.

**Durchführung:** Zu einer Lösung aus 0.12 g (1.03 mmol) (*R,R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol und 0.16 g (0.17 mL, 1.55 mmol) Diethylentriamin in 5 mL Wasser gibt man unter Eiskühlung 154 mg (1.55 mmol) frisch gefälltes Zinkhydroxid. Die Reaktionslösung wird 30 min lang unter Eiskühlung gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat lässt man langsam unter leichtem Unterdruck über Kaliumhydroxid eindampfen. Aus einer fast bis zur Trockene eingeeengten Lösung erhält man farblose Kristalle.

#### 5.5.14 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Zn}(\text{dien})(\text{AnErytH}_2)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (14)



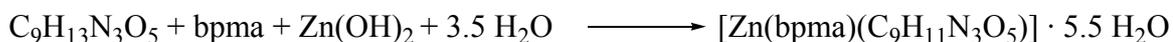
$$M_r = 104.11 \quad M_r = 103.17 \quad M_r = 99.39$$

$$M_r = 324.68$$

**Ausgangsstoffe:** Frisch gefälltes Zinkhydroxid (siehe Kapitel 5.4.6), Diethylentriamin (dien), deionisiertes Wasser, 1,4-Anhydroerythritol, Kaliumhydroxid.

**Durchführung:** Zu einer Lösung aus 1.04 g (9.99 mmol) 1,4-Anhydroerythritol und 1.08 mL (1.03 g, 9.98 mmol) Diethylentriamin in 40 mL Wasser gibt man unter Eiskühlung 1.0 g (10.00 mmol) frisch gefälltes Zinkhydroxid. Die Reaktionslösung wird 40 min lang unter Eiskühlung gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat lässt man langsam unter leichtem Unterdruck über Kaliumhydroxid eindampfen. Aus einer fast bis zur Trockene eingeeengten Lösung erhält man farblose Kristalle.

#### 5.5.15 Arbeitsvorschrift zur Herstellung $[\text{Zn}(\text{bpma})(\text{Cyt}2',3'\text{H}_2)] \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ (15)



$$M_r = 243.22 \quad M_r = 199.26 \quad M_r = 99.39$$

$$M_r = 604.92$$

**Ausgangsstoffe:** frisch gefälltes Zinkhydroxid (siehe Kapitel 5.4.6), Bis(2-pyridylmethyl)amin (bpma, siehe Kapitel 5.4.3), deionisiertes Wasser, Cytidin, Kaliumhydroxid.

**Durchführung:** Zu einer Lösung aus 0.24 g (1.0 mmol) Cytidin und 0.20 g (1.0 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin in 3 mL Wasser gibt man unter Eiskühlung 0.1 g (1.0 mmol) frisch gefälltes Zinkhydroxid. Die Reaktionslösung wird 40 min lang unter Eiskühlung

gerührt. Die klare Lösung lässt man anschließend langsam unter leichtem Unterdruck über KOH eindampfen. Nach einigen Wochen erhält man farblose Kristalle.

FAB MS:  $m/z$  (%) = 504.11 [ $M^+ + H$ ], 262.91 [ $M^+ - C_9H_{11}N_3O_5$ ].

## 5.6 Bestimmung von Komplexbildungskonstanten durch spektralphotometrische Titration

### 5.6.1 Durchführung der Messungen

Die spektralphotometrische Titration wurde in einem geschlossenen System unter Stickstoffatmosphäre und einer konstanten Temperatur von 25 °C durchgeführt. Der Ablauf der Messreihen erfolgte durch einen kontinuierlichen Wechsel zwischen einer Absorptionsmessung mittels einer Stahl-Tauchsonde (Cary 50, Varian) und einer Basenzugabe über einen Titrierautomaten (Metrohm). Die Reaktionslösung wurde nach jeder pH-Änderung zwei Minuten lang bis zur Gleichgewichtseinstellung gerührt.

Vor jeder Messreihe wurde die pH-Elektrode (Metrohm) einer Fünfpunktkalibrierung mit Pufferlösungen pH 4.01, 7.00, 9.00, 9.98 und 11.88 unterzogen.

Für das Einstellen der Ionenstärken wurden 1 M- und 0.1 M-Natriumperchlorat-Maßlösungen hergestellt. Hierzu wurde entgastes, deionisiertes Wasser verwendet. Aufgrund der vorgegebenen Länge der Tauchsonde bzw. des Messkopfes wurde das Anfangsvolumen der Reaktionslösungen auf 170 mL festgelegt. Die Anfangskonzentration der Reaktionslösungen betrug 0.01 mol/L.

**Ausgangsstoffe (binäres System):** Nickel(II)-perchlorat-Hexahydrat ( $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ ), frisch destilliertes Tris(2-aminoethyl)amin (tren), Natriumperchlorat-Lösung.

**Ausgangsstoffe (ternäres System):** Nickel(II)-perchlorat-Hexahydrat ( $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ ), frisch destilliertes Tris(2-aminoethyl)amin (tren), Natriumperchlorat-Lösung, 1,4-Anhydroerythritol.

**Durchführung:** 170.0 mL einer 1 M- (für Ionenstärke  $I = 1$ ) bzw. 0.1 M- $NaClO_4$ -Maßlösung (für Ionenstärke  $I = 0.1$ ) werden unter Stickstoffatmosphäre in einem Vierhalsrundkolben mit Schliff und Hahn vorgelegt. Anschließend wird von der auf 25 °C temperierten Lösung eine Basislinie aufgenommen. Danach gibt man zur Natriumperchlorat-Lösung 0.622 g (1.70 mmol)  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  und 0.248 g (0.254 mL, 1.70 mmol) tren. Im Falle des ternären Systems werden zusätzlich 0.177 g (1.70 mmol) 1,4-Anhydroerythritol zugegeben. Der Anfangs-pH-Wert wird durch Zugabe von 1 M

Perchlorsäure eingestellt. Anschließend lässt man die Reaktionslösung 20 min lang bei 25 °C rühren. Die anschließende Titration erfolgt mit 1 M Natronlauge.

Mit Hilfe des Titrierautomaten kann mit sehr kleinen Volumeninkrementen gearbeitet werden. Die Dosierung der 1 M Natronlauge belief sich auf 0.08–0.15 mL. Somit konnten pH-Änderungen von 0.04–0.30 Einheiten erreicht werden.

Der Messbereich für die Absorptionsmessungen betrug 250–700 nm. Weitere Scan-Parameter sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

**Tabelle 5.1:** Scan-Parameter für die UV/VIS-Absorptionsmessungen.

Integrationszeit (s)	Messpunktsabstand (nm)	Messgeschwindigkeit (nm/min)	Strahl-Modus	Grundlinie
1.00	0.10	600.00	Dual Beam	Baseline correction

## 5.6.2 Auswertung der Messreihen

Nach jeder Messreihe werden alle Spektren (DSW-Format) als „Spreadsheet Ascii (CSV)-Format“ abgespeichert. Die Auswertung der Messreihen erfolgt mit dem Programm SPECFIT/32<sup>[83]</sup> in mehreren Schritten.

Nachdem die Daten als „Multiscan Data File“ in das Programm SPECFIT/32 importiert wurden, muss der „data type“ angegeben werden (*complexation [H+] titration*). Anschließend werden im Informations-File „*complexation/pH titration file*“ sämtliche Parameter, wie z. B. Konzentrationseinstellungen (Metall/Ligand Konzentration, Basenkonzentration, Anfangs-pH-Wert), Volumeneinstellungen (Anfangs-Volumen, aliquotes Basenvolumen), Metall/Ligand-Verhältnis, Titrationstyp, Zelldaten (Schichtdicke, Temperatur), oder der Messbereich, festgelegt. Zusätzlich werden im Fenster „*sample concentration*“ die pH-Werte, die während der Messreihe bei jeder pH-Änderung notiert wurden, eingetragen.

Durch eine anschließende Faktoranalyse kann die Anzahl linear unabhängig absorbierender Teilchen abgeschätzt werden (*calculate/model-free EFA*). Im nächsten Schritt erfolgt das Aufstellen eines chemisch sinnvollen Modells mit Startwerten für die Komplexbildungskonstanten (global model). Diese werden anschließend nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (*least squares*) iterativ verfeinert.

Das Programm SPECFIT/32 ist ebenso in der Lage, die Messdaten modellfrei zu analysieren und, ohne Definition der Stöchiometrie einzelner Komplexe, Extinktionsprofile in Abhängigkeit der Wellenlänge und Konzentrationsprofile relativ zum pH-Wert aufzustellen. Für diese modellfreie Analyse („*Evolving Factor Analysis*“, EFA) wird jede einzelne Messkurve einer Faktoranalyse unterzogen und iterativ verfeinert.

Die mit dem aufgestellten Modell berechneten Ergebnisse werden schließlich mit der modellfreien *EFA* verglichen (*model-free results/spectra-FIT/EFA*). Als weitere Kontrolle dient die Betrachtung der berechneten und gemessenen Extinktionswerte sowie der optische Verlauf der UV/VIS-Spektren.

**Tabelle 5.2:** Experimentelle Parameter der spektralphotometrischen Titrationen und Gütefaktoren bei der Berechnung der Komplexbildungskonstanten mit SPECFIT/32 (*I*: Ionenstärke/NaClO<sub>4</sub>,  $\sigma(\varepsilon)$ : Gesamtstandardabweichung bei der Verfeinerung der Komplexbildungskonstanten, SQ: Summe der Fehlerquadrate)

Messung	Liganden	$c_{\text{Ni}} [10^{-3} \text{ mol L}^{-1}]$	M:tren:L	pH-Bereich	<i>I</i>	$\sigma(\varepsilon)$	SQ
1	tren	10	1:1:0	1.88–6.62	0.1	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$
2				1.98–7.49	0.1	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
3				6.30–12.03	0.1	$7.1 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
4				1.85–6.88	1.0	$9.8 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
5				2.13–8.50	1.0	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$
6				7.82–12.04	1.0	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-2}$
7	tren/AnEryt		1:1:1	1.95–12.06	0.1	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$
8				7.95–12.10	0.1	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$

## 5.7 UV/VIS-spektroskopische und chiroptische Untersuchungen

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren wurden 1-cm-Quarzglasküvetten verwendet. Zur Basislinienkorrektur wurde zuvor mit der mit reinem Lösungsmittel befüllten Probenküvette ein Vergleichsspektrum aufgenommen.

Für die Aufnahme der Absorptionsspektren während der spektralphotometrischen Titration diente eine Stahl-Tauchsonde mit 10 mm Schichtdicke (siehe Kapitel 5.2 und 5.6.1).

Die Messung der Reflexionsspektren erfolgte mit Hilfe einer Photometerkugel (siehe Kapitel 5.2). Als Probenbehälter wurde ein Metallzylinder mit einer Teflon-Einlage verwendet, der auf einer Seite mit einer Glasplatte abgeschlossen war. Die Teflon-Einlage des Probenbehälters diente als Basislinie. Die Proben wurden mit einem Mörser fein zerrieben und möglichst homogen auf die Teflon-Oberfläche aufgetragen.

Es wurde der Remissionsgrad *R* gemessen, der mit Hilfe der *Kubelka-Munk*-Funktion in das Verhältnis von Absorptions- zu Streukoeffizient umgerechnet wird.

$$\text{Kubelka-Munk-Funktion:} \quad \frac{k}{s} \equiv \frac{(1-R)^2}{2R}$$

*R* = Remissionsgrad, *k* = Absorptionskoeffizient, *s* = Streukoeffizient

Zur Aufnahme der CD-Spektren wurden 1-cm-Quarzglasküvetten verwendet. Zur Basislinienkorrektur wurde zuvor mit der mit reinem Lösungsmittel befüllten Probenküvette ein Vergleichsspektrum aufgenommen.

## 5.8 Kristallstrukturbestimmung

Die röntgenographischen Messungen wurden an einem IPDS-Flächendetektor (*Stoe*) bzw. CCD-Flächendetektor (*Enraf-Nonius*) durchgeführt (Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.073$  pm). Die Kristalle wurden in Paraffinöl polarisationsoptisch geprüft und für Tieftemperaturmessungen mit Lithelen<sup>®</sup>-Schliff fett, bzw. für Raumtemperaturmessungen mit einem Zweikomponentenkleber an einen Glasfaden fixiert. Die Temperaturregelung wurde durch einen kalten Stickstoffstrom gewährleistet.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97<sup>[84]</sup>, SIR 97<sup>[85]</sup>). Mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97<sup>[86]</sup>) wurden die Strukturen mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_o^2 - F_c^2$  verfeinert.

Zur Berechnung der Abstände und Winkel diente das Programm PLATON<sup>[87]</sup>, zur graphischen Darstellung der Kristallstrukturen die Programme ORTEP<sup>[88]</sup> und SCHAKAL<sup>[89]</sup>. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind den entsprechenden Tabellen im Anhang zu entnehmen. Die dort angegebenen Güteparameter der Strukturverfeinerung sind wie folgt definiert:

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

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

Der Wichtungsfaktor  $w$  wird folgendermaßen beschrieben:

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

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

Die in den CIFs (*crystallographic information files*) angegebenen  $U_{\text{iso}}$ - und  $U_{ij}$ -Werte sind definiert über die isotropen Auslenkungsparameter beziehungsweise anisotropen Auslenkungstensoren der allgemeinen Form  $T = -(\ln(f) - \ln(f_0))$  ( $f$ : Atomformfaktor,  $f_0$ : Atomformfaktor bezogen auf ruhende Atome) mit:

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

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

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

$\text{shift/error}_{\text{max}}$  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.

## 5.9 NMR-Spektroskopie

Geräte:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: JEOL GSX-270, JEOL EX-400 und JEOL eclipse-400. Die NMR-Spektren wurden in 5-mm-Röhrchen aufgenommen. Die Auswertung der eindimensionalen NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm NUTS<sup>[90]</sup>.

## 6 Anhang

### 6.1 Angaben zu den Strukturbestimmungen

**Tabelle 6.1:** Kristallographische Daten der Verbindung **1** und **2**.

	<b>1</b>	<b>2</b>
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>68</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>17</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>68</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>17</sub>
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	774.152	786.163
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$
$a/\text{Å}$	27.6901(3)	9.8879(6)
$b/\text{Å}$	16.1048(2)	14.8519(8)
$c/\text{Å}$	16.0299(2)	23.9380(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	100.5240(5)	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	7028.18(14)	3515.4(4)
$Z$	8	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.46328(3)	1.48544(15)
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.148	1.149
Kristallgröße/mm	0.15 × 0.1 × 0.05	0.37 × 0.17 × 0.14
Temperatur/K	200(2)	200
Diffraktometer	'KappaCCD'	'KappaCCD'
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.22–27.39	1.61–22.17
Reflexe für Metrik	52153	111454
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9968–0.9990	0.5375–0.8405
Reflexe gemessen	76282	11333
unabh. Reflexe	15849	4234
$R_{\text{int}}$	0.0966	0.1404
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0844	0.1333
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	10016	2783
$x, y$ (Wichtung)	0.0606, 11.3697	0.0641, 12.1180
Verfeinerung	[a, b, c]	[a, b, c, d]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	0.05(6)
Parameter	798	413
<i>restraints</i>	0	3
$R(F_{\text{obs}})$	0.0603	0.0829
$R_w(F^2)$	0.1589	0.2019
$S$	1.027	1.077
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/e $\text{Å}^{-3}$	0.929	0.443
min. Restdichte/e $\text{Å}^{-3}$	–0.595	–0.457

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gebunden ist. [b] Fehlgeordnete Atome wurden isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. [c] Die Summe der Besetzungsfaktoren eines fehlgeordneten Kohlenstoffatoms der tren-Einheit wurde auf eins verfeinert. [d] Der Atomabstand zwischen O2 und H85 wurde auf 1.70 Å, der zwischen C6 und H86 auf 1.85 Å fixiert. Der O-H-Abstand von O6-H86 wurde auf 0.83 Å verfeinert.

**Tabelle 6.2:** Kristallographische Daten der Verbindung **3** und **4**.

	<b>3</b>	<b>4</b>
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>41</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>11.50</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>37</sub> N <sub>7</sub> NiO <sub>9</sub>
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	496.178	518.189
Kristallsystem	monoklin	trigonal
Raumgruppe	<i>C</i> 2	<i>P</i> 3 <sub>1</sub>
$a/\text{Å}$	18.7475(12)	10.08610(10)
$b/\text{Å}$	8.2647(5)	10.08610(10)
$c/\text{Å}$	14.3246(10)	19.4822(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	101.192(8)	90
$\gamma/^\circ$	90	120
$V/\text{Å}^3$	2177.3(2)	1716.39(3)
<i>Z</i>	4	3
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.51368(14)	1.50400(3)
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.955	0.908
Kristallgröße/mm	0.30 × 0.19 × 0.13	0.35 × 0.25 × 0.20
Temperatur/K	200(3)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.75	4.125
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	2.70–25.88	3.13–27.48
Reflexe für Metrik	5000	29743
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8321–0.9171	0.8243–0.8929
Reflexe gemessen	7672	30158
unabh. Reflexe	4172	5158
$R_{\text{int}}$	0.0295	0.0489
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0505	0.0279
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3718	4908
$x, y$ (Wichtung)	0.0692, 0	0.0540, 0.5506
Verfeinerung	[a, b]	[a, b, c]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0.011(16)	–0.016(10)
Parameter	260	300
<i>restraints</i>	1	2
$R(F_{\text{obs}})$	0.0402	0.0335
$R_w(F^2)$	0.1019	0.0889
<i>S</i>	0.999	1.049
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å <sup>–3</sup>	1.034	0.588
min. Restdichte/e Å <sup>–3</sup>	–0.398	–0.356

<sup>[a]</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gebunden ist. <sup>[b]</sup> Die an Sauerstoff von Wassermolekülen gebundenen Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. <sup>[c]</sup> Fehlgeordnete Sauerstoffatome von Wassermolekülen wurden isotrop verfeinert. Das Wasserstoffatom der O5-H851-Gruppe wurde mit festem O-H-Abstand (0.83 Å) verfeinert.

**Tabelle 6.3:** Kristallographische Daten der Verbindung **5** und **6**.

	<b>5</b>	<b>6</b>
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>60</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>13.50</sub>
$M_r/g\ mol^{-1}$	658.037	640.305
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	7.0508(6)	10.2711(14)
$b/\text{\AA}$	9.3897(8)	10.8830(14)
$c/\text{\AA}$	11.6928(11)	14.1092(19)
$\alpha/^\circ$	91.327(11)	99.746(15)
$\beta/^\circ$	104.671(11)	97.535(16)
$\gamma/^\circ$	104.923(10)	99.848(16)
$V/\text{\AA}^3$	720.38(11)	1510.5(3)
Z	1	2
$\rho/g\ cm^{-3}$	1.5169(2)	1.4078(3)
$\mu/mm^{-1}$	1.378	0.711
Kristallgröße/mm	$0.41 \times 0.33 \times 0.15$	$0.40 \times 0.30 \times 0.15$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	Stoe IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	2.75	2.75
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	2.75–28.06	2.04–25.81
Reflexe für Metrik	5000	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9951–0.9978	0.7920–0.9569
Reflexe gemessen	6290	10530
unabh. Reflexe	3209	5407
$R_{int}$	0.0326	0.0593
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0462	0.0980
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2700	3542
$x, y$ (Wichtung)	0.0326, 0	0.1581, 0
Verfeinerung	[a, b]	[a, c]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	213	339
<i>restraints</i>	16	0
$R(F_{obs})$	0.0276	0.0811
$R_w(F^2)$	0.0620	0.2376
S	0.950	0.984
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/e $\text{\AA}^{-3}$	0.391	1.547
min. Restdichte/e $\text{\AA}^{-3}$	–0.694	–0.790

<sup>[a]</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{iso}$  an das jeweilige Trägeratom gebunden ist. <sup>[b]</sup> Bei den Wassermolekülen wurden die Wasserstoffatome mit gemeinsamem O-H-Abstand und einem festen H-H-Abstand (1.59-facher O-H-Abstand) verfeinert. <sup>[c]</sup> Die an Sauerstoff von Wassermolekülen gebundenen Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Fehlgeordnete Sauerstoffatome von Wassermolekülen wurden isotrop verfeinert.

**Tabelle 6.4:** Kristallographische Daten der Verbindung **7** und **8**.

	<b>7</b>	<b>8</b>
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>7</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>90</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>22</sub>
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	421.157	960.399
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	10.2238(3)	8.46880(10)
$b/\text{Å}$	13.8698(4)	11.0145(10)
$c/\text{Å}$	13.9940(5)	24.53250(3)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	99.7046(6)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	1984.38(11)	2255.63(4)
$Z$	4	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.40973(8)	1.41406(3)
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.018	0.917
Kristallgröße/mm	$0.25 \times 0.06 \times 0.035$	$0.14 \times 0.11 \times 0.09$
Temperatur/K	200	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.53–27.49	3.20–27.48
Reflexe für Metrik	8937	75513
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8807–0.9656	0.9991–0.9996
Reflexe gemessen	15331	49751
unabh. Reflexe	4514	5145
$R_{\text{int}}$	0.0638	0.0625
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0871	0.0419
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3308	4157
$x, y$ (Wichtung)	0.0456, 0.1659	0.0319, 1.0229
Verfeinerung	[a, b]	[a, c]
Extinktionsparameter	–	0.0042(6)
Flack-Parameter	–	–
Parameter	218	320
<i>restraints</i>	12	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0489	0.0330
$R_w(F^2)$	0.1061	0.0781
$S$	1.030	1.055
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	1.223	0.608
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	–0.392	–0.712

<sup>[a]</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gebunden ist. <sup>[b]</sup> Die an Sauerstoff von Wassermolekülen gebundenen Wasserstoffatome wurden mit einem gemeinsamen  $U_{\text{iso}}$  verfeinert. Die O-H- und H-H-Abstände der an Wassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0.83 bzw. 1.31 Å verfeinert. <sup>[c]</sup> Die an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert.

Tabelle 6.5: Kristallographische Daten der Verbindung 9 und 10.

	9	10
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>16</sub>	C <sub>66</sub> H <sub>162.77</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>62.77</sub>
$M_r$ /g mol <sup>-1</sup>	677.364	2305.212
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> /Å	8.4812(3)	16.3084(2)
<i>b</i> /Å	12.8301(5)	11.8429(2)
<i>c</i> /Å	14.7282(5)	28.7171(5)
$\alpha$ /°	90	90
$\beta$ /°	100.9445(19)	92.1041(5)
$\gamma$ /°	90	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1573.49(10)	5542.65(15)
<i>Z</i>	2	2
$\rho$ /g cm <sup>-3</sup>	1.42970(9)	1.38127(4)
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.692	0.608
Kristallgröße/mm	0.08 × 0.06 × 0.02	0.58 × 0.30 × 0.04
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
$\theta$ -Bereich/°	3.72–27.49	3.44–24.00
Reflexe für Metrik	14706	184811
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9973–0.9994	0.9955–0.9994
Reflexe gemessen	17746	37022
unabh. Reflexe	7024	16787
$R_{\text{int}}$	0.0911	0.0828
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1171	0.0938
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4920	12422
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0396, 1.5259	0.1696, 7.6048
Verfeinerung	[ <i>a</i> , <i>b</i> ]	[ <i>a</i> , <i>c</i> ]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0.002(18)	0.02(2)
Parameter	431	623
<i>restraints</i>	19	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0647	0.0990
$R_w(F^2)$	0.1340	0.2802
<i>S</i>	1.032	1.066
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	0.665	1.279
min. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	–0.344	–0.602

<sup>[a]</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gebunden ist. <sup>[b]</sup> Wasserstoffatome, die an Sauerstoffatomen gebunden sind, wurden mit gemeinsamen  $U_{\text{iso}}$  verfeinert. Die O-H- und H-H-Abstände der an Wassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0.83 bzw. 1.31 Å verfeinert. Die Wasserstoffatome der Hydroxogruppen wurden mit festem O-H-Abstand (0.83 Å) verfeinert. Atomabstand zwischen C23 und H623 wurde mit –1.89 Å fixiert. <sup>[c]</sup> Abgesehen von den Nickelatomen wurden alle Atome isotrop verfeinert. Sechs Sauerstoffatome der Wassermoleküle sind fehlgeordnet. Die Summe der Besetzungsfaktoren dieser Atome beträgt 3.75.

**Tabelle 6.6:** Kristallographische Daten der Verbindung **11** und **12**.

	<b>11</b>	<b>12</b>
Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Zn	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5.50</sub> Zn
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	321.71	397.83
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	7.4401(2)	9.4879(11)
$b/\text{Å}$	9.1527(2)	13.5866(14)
$c/\text{Å}$	11.5385(4)	15.4552(14)
$\alpha/^\circ$	77.4990(10)	84.347(12)
$\beta/^\circ$	75.0120(10)	80.408(12)
$\gamma/^\circ$	72.874(2)	77.587(13)
$V/\text{Å}^3$	716.93(4)	1914.5(3)
$Z$	2	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.49030(8)	1.3802(2)
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.730	1.312
Kristallgröße/mm	$0.36 \times 0.25 \times 0.06$	$0.34 \times 0.27 \times 0.10$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4.125	2.75
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.21–27.51	2.10–27.97
Reflexe für Metrik	6853	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9922–0.9982	0.9924–0.9968
Reflexe gemessen	8660	17265
unabh. Reflexe	3223	8427
$R_{\text{int}}$	0.0474	0.0832
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0467	0.1615
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2829	4271
$x, y$ (Wichtung)	0.0146, 0.2268	0.0270, 0
Verfeinerung	[a]	[a, b, c]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	175	432
<i>restraints</i>	0	10
$R(F_{\text{obs}})$	0.0271	0.0444
$R_w(F^2)$	0.0627	0.0912
$S$	1.052	0.779
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	0.327	0.593
min. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	-0.374	-0.753

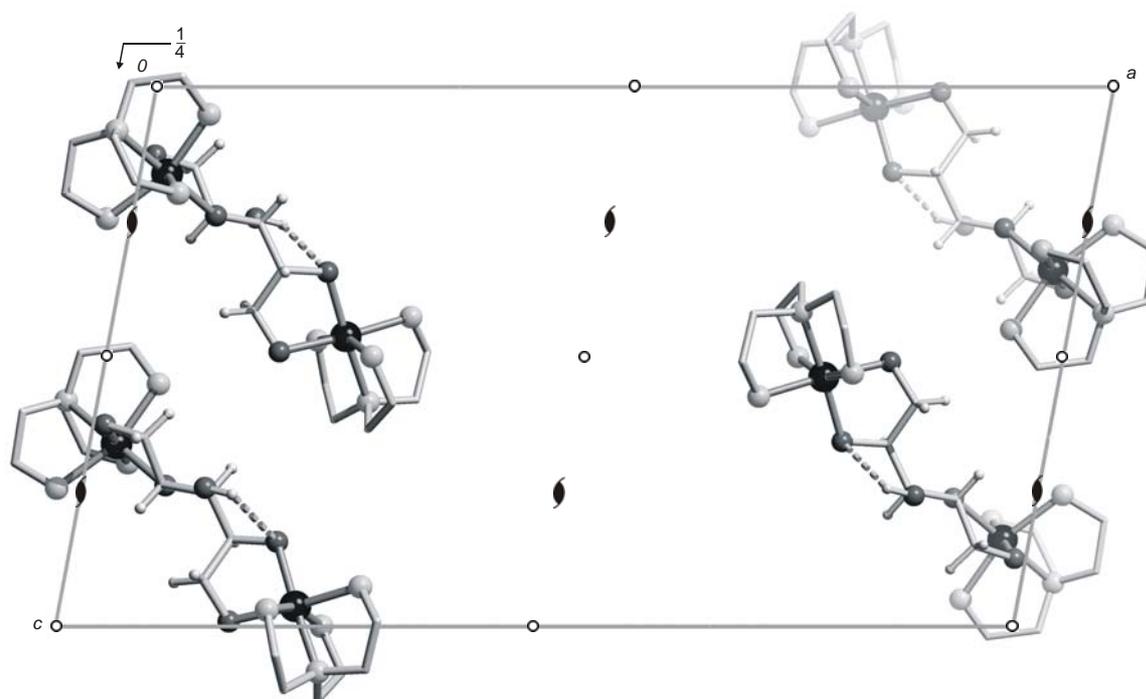
<sup>[a]</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gebunden ist. <sup>[b]</sup> Wasserstoffatome der O-H-Gruppen des freien Cyclopentandiols wurden mit festem O-H-Abstand (0.83 Å) verfeinert. <sup>[c]</sup> Die O-H- und H-H-Abstände der an Wassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0.83 bzw. 1.31 Å verfeinert.

**Tabelle 6.7:** Kristallographische Daten der Verbindung **13**, **14** und **15**.

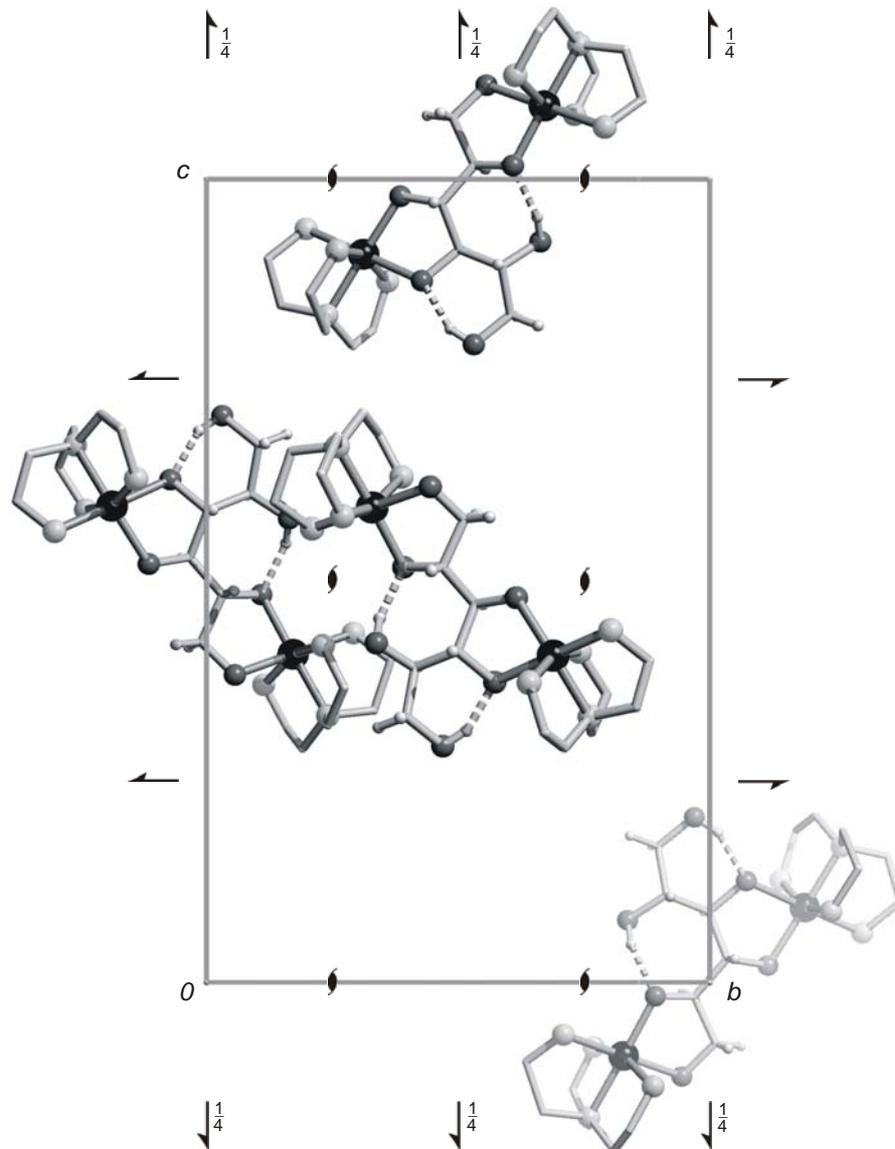
	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>36.92</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4.96</sub> Zn	C <sub>8</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Zn	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10.50</sub> Zn
$M_r$ /g mol <sup>-1</sup>	416.15	324.69	604.93
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> /Å	11.3958(9)	11.1536(2)	12.0048(7)
<i>b</i> /Å	10.5081(5)	10.0263(2)	22.4986(17)
<i>c</i> /Å	17.5589(15)	12.4794(2)	9.6434(5)
$\alpha$ /°	90	90	90
$\beta$ /°	105.134(9)	97.8150(9)	98.020(7)
$\gamma$ /°	90	90	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2029.7(3)	1382.60(4)	2579.1(3)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho$ /g cm <sup>-3</sup>	1.3587(2)	1.55987(5)	1.55794(18)
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	1.239	1.800	1.021
Kristallgröße/mm	0.22 × 0.12 × 0.03	0.44 × 0.16 × 0.02	0.30 × 0.10 × 0.075
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	2.75	4.125	2.75
$\theta$ -Bereich/°	2.68–30.31	3.69–27.47	2.13–25.91
Reflexe für Metrik	5000	44638	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8242–0.9622	0.9905–0.9994	0.8641–0.9344
Reflexe gemessen	21746	23561	18324
unabh. Reflexe	11095	3153	9675
$R_{\text{int}}$	0.0337	0.0793	0.0419
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0640	0.0393	0.0880
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	7691	2616	7516
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0339, 0	0.0318, 0.7425	0.0360, 0
Verfeinerung	[ <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , <i>d</i> ]	[ <i>a</i> , <i>e</i> ]	[ <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> ]
Extinktionsparameter	–	–	–
Flack-Parameter	0.001(9)	–	–0.004(9)
Parameter	461	187	682
<i>restraints</i>	3	9	3
$R(F_{\text{obs}})$	0.0332	0.0320	0.0405
$R_w(F^2)$	0.0705	0.0761	0.0832
<i>S</i>	0.870	1.047	0.904
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	0.687	0.361	0.800
min. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	–0.468	–0.598	–0.698

<sup>[a]</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gebunden ist. <sup>[b]</sup> Wasserstoffatome der Hydroxogruppen wurden mit festem O-H-Abstand (0.83 Å) verfeinert. <sup>[c]</sup> Fehlgeordnete Sauerstoffatome der Wassermoleküle wurden isotrop verfeinert. <sup>[d]</sup> Die Summe der Besetzungsfaktoren der sechs fehlgeordneten Sauerstoffatome beträgt 3.84. <sup>[e]</sup> Die O-H- und H-H-Abstände der an Wassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0.83 bzw. 1.31 Å verfeinert.

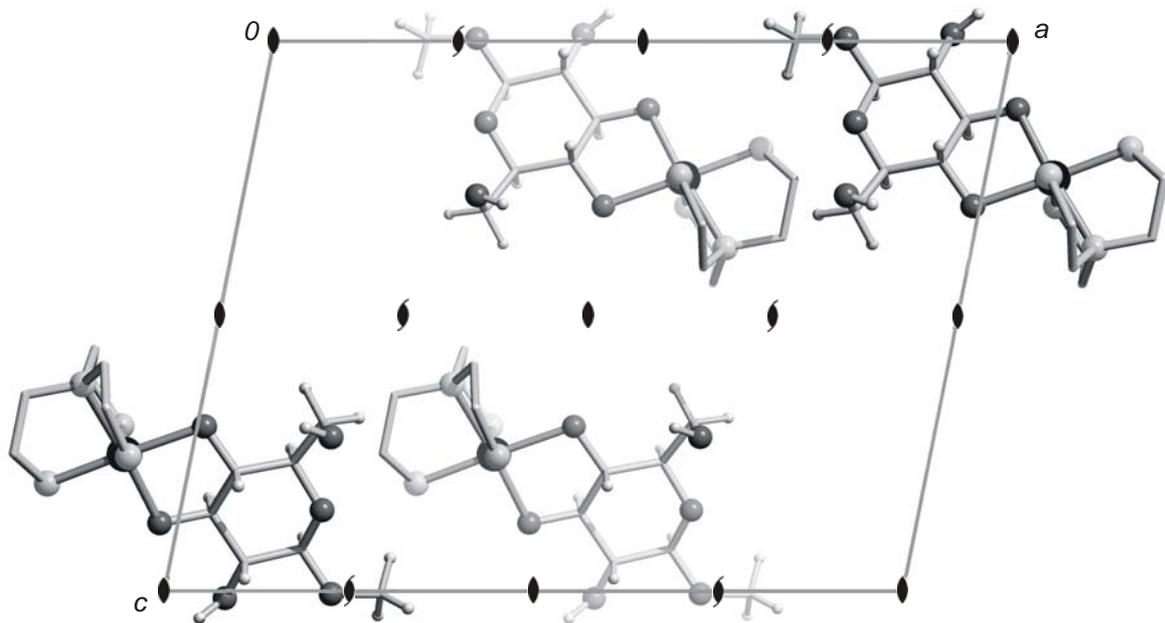
## 6.2 Abbildungen der Kristallstrukturen



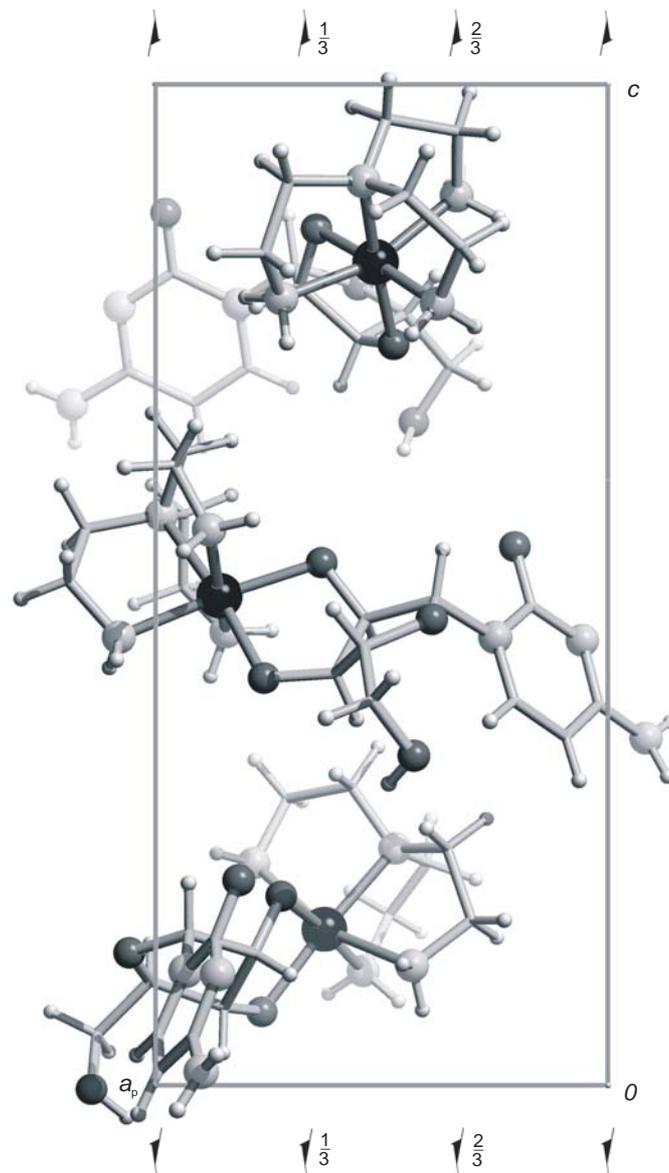
**Abbildung 6.1:** Die Kristallstruktur von **1** mit Blickrichtung entlang  $[0\bar{1}0]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P2_1/c$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Nickel (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein). Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt. Wasserstoffatome am Hilfsliganden tren sowie Kristallwasser wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



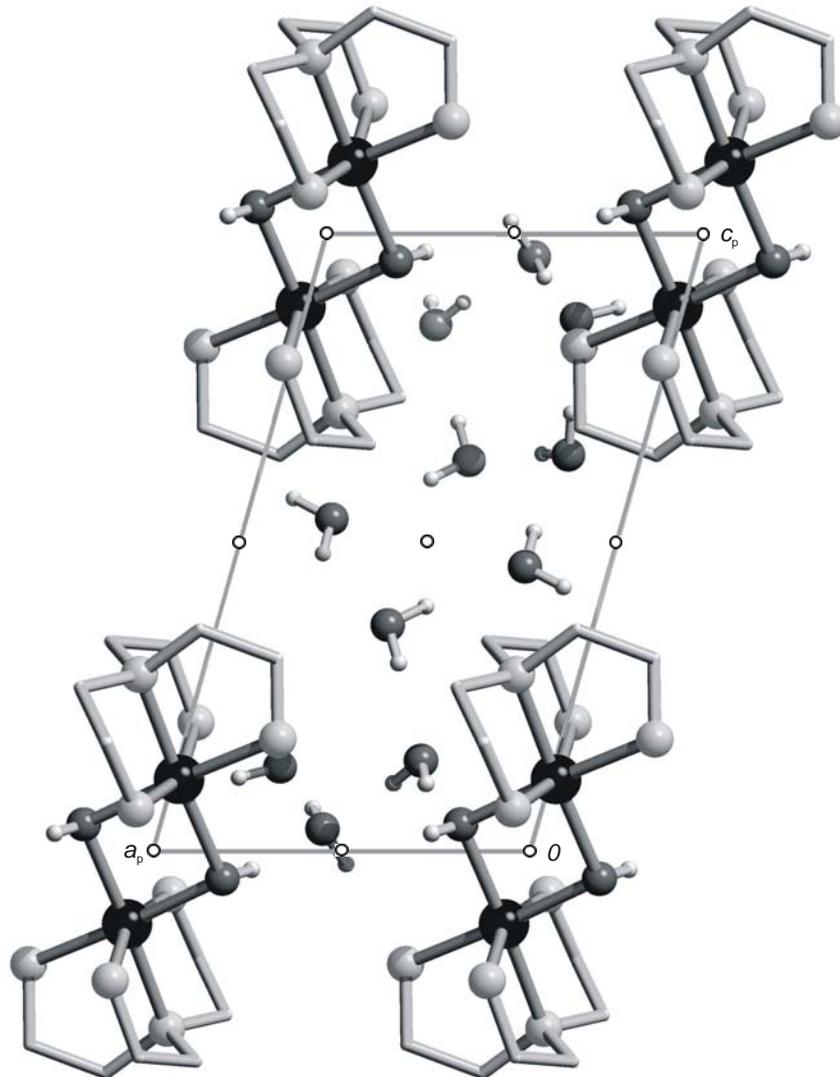
**Abbildung 6.2:** Die Kristallstruktur von **2** mit Blickrichtung entlang  $[100]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Nickel (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein). Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt. Wasserstoffatome am Hilfs-liganden tren sowie Kristallwasser wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



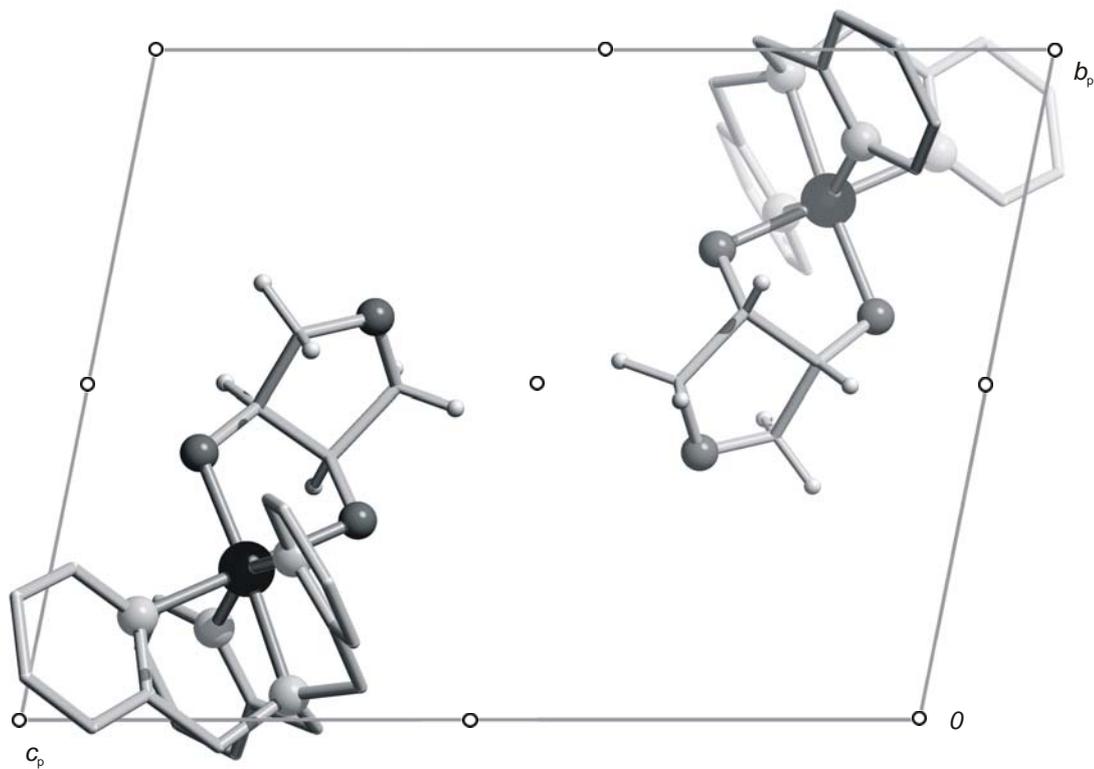
**Abbildung 6.3:** Die Kristallstruktur von **3** mit Blickrichtung entlang  $[0\bar{1}0]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $C2$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Nickel (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein). Wasserstoffatome am Hilfsliganden tren sowie Kristallwasser wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



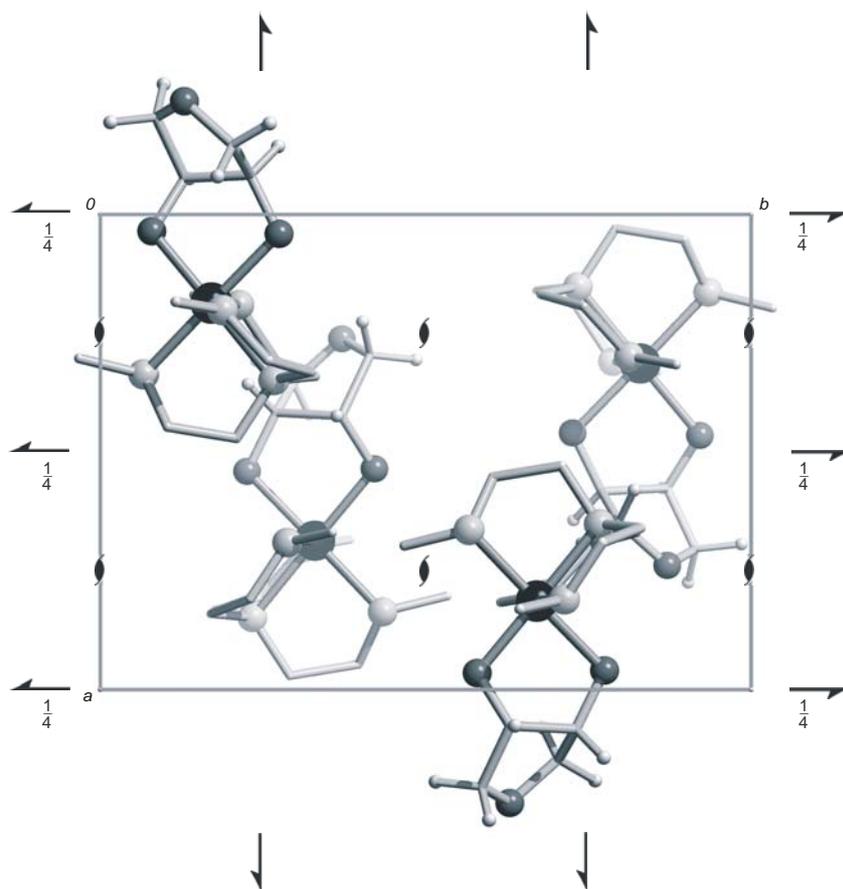
**Abbildung 6.4:** Die Kristallstruktur von **4** mit Blickrichtung entlang  $[0\bar{1}0]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P3_1$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Nickel (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein). Wasserstoffatome am Hilfsliganden tren sowie Kristallwasser wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



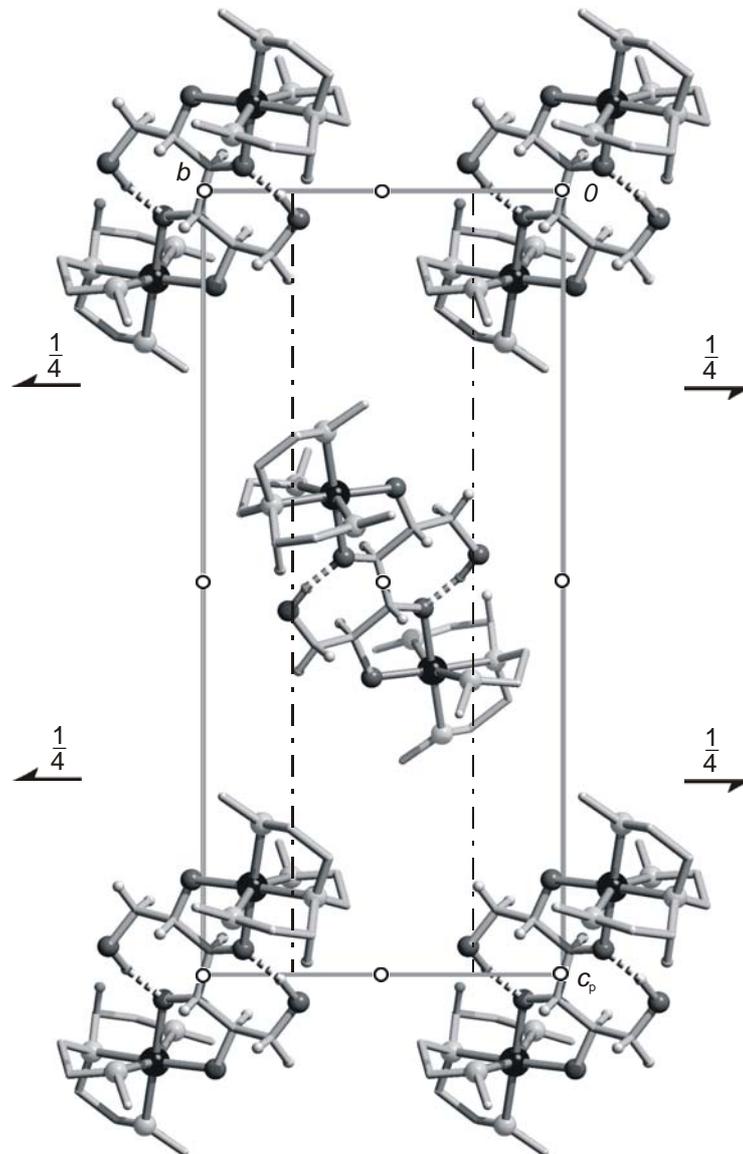
**Abbildung 6.5:** Die Kristallstruktur von **5** mit Blickrichtung entlang  $[0\bar{1}0]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P\bar{1}$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Nickel (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein). Wasserstoffatome am Hilfsliganden tren wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



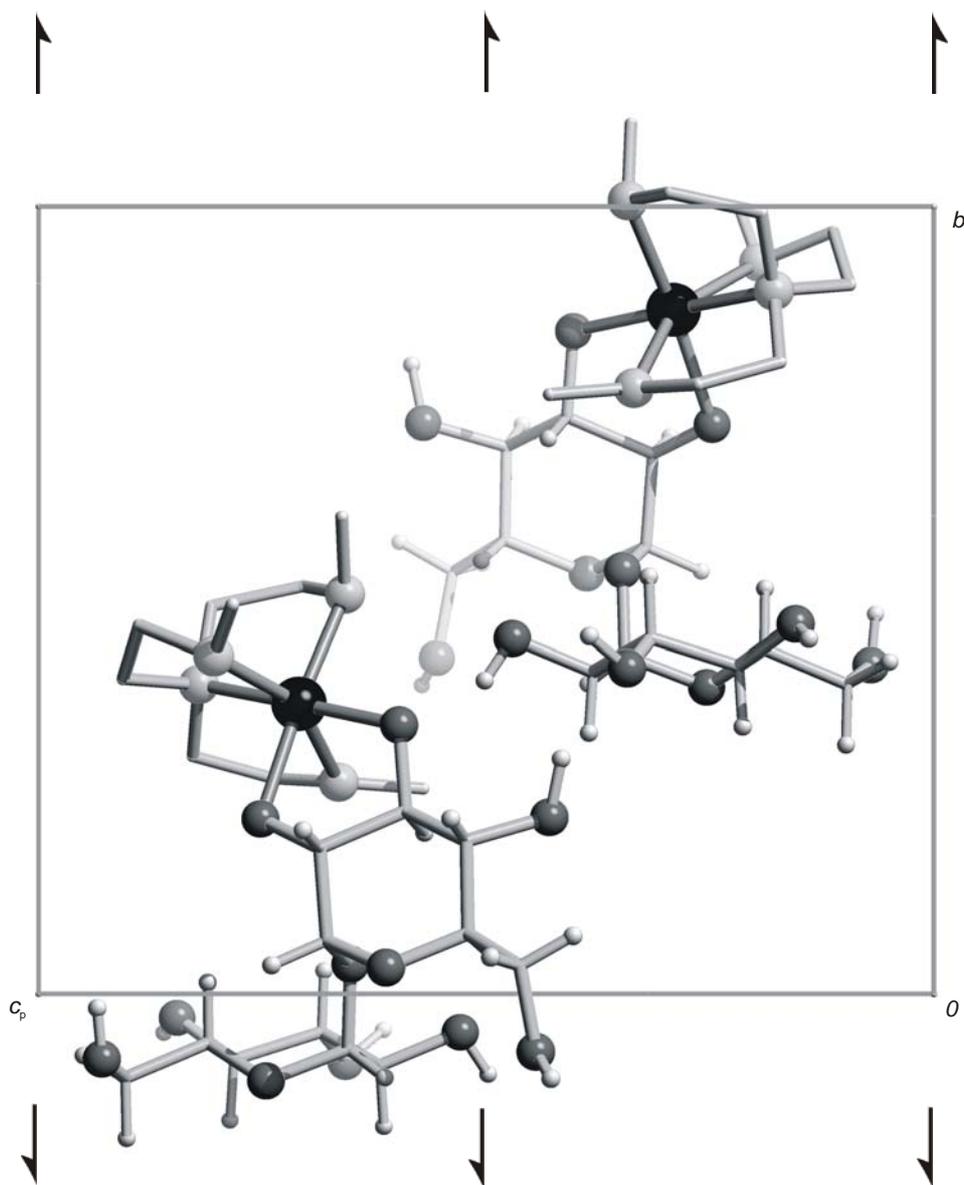
**Abbildung 6.6:** Die Kristallstruktur von **6** mit Blickrichtung entlang  $[100]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P\bar{1}$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Nickel (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein). Wasserstoffatome am Hilfsliganden trenn sowie Kristallwasser wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



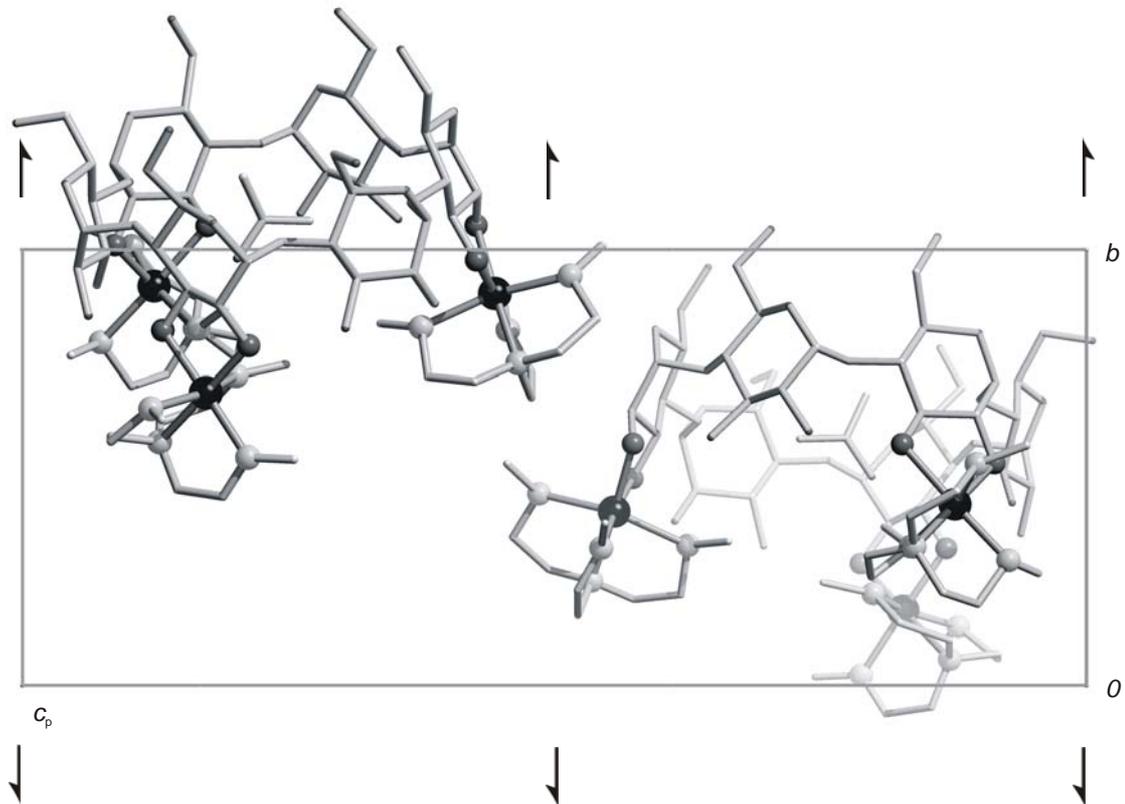
**Abbildung 6.7:** Die Kristallstruktur von **7** mit Blickrichtung entlang  $[00\bar{1}]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Nickel (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein). Wasserstoffatome am Hilfsliganden  $\text{Me}_3\text{tren}$  sowie Kristallwasser wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



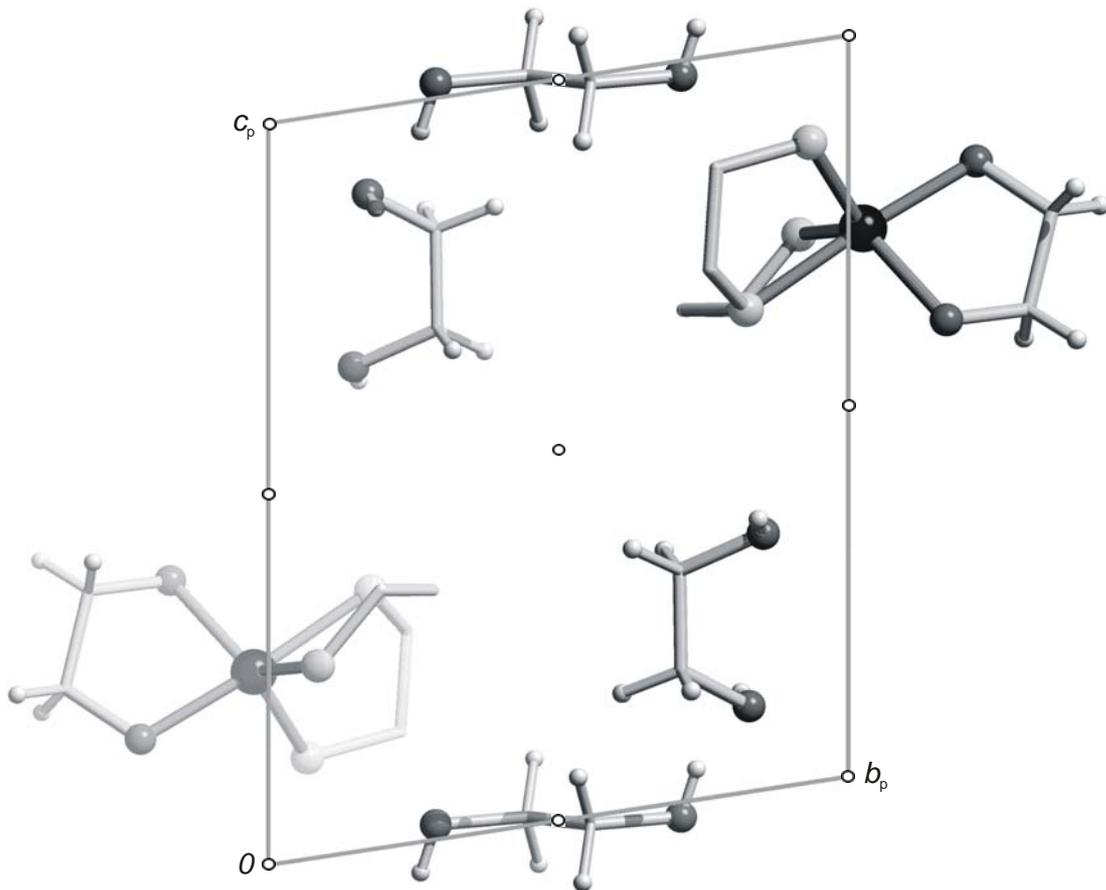
**Abbildung 6.8:** Die Kristallstruktur von **8** mit Blickrichtung entlang  $[100]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P2_1/n$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Nickel (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein). Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt. Wasserstoffatome am Hilfsliganden  $\text{Me}_3\text{tren}$  sowie Kristallwasser wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



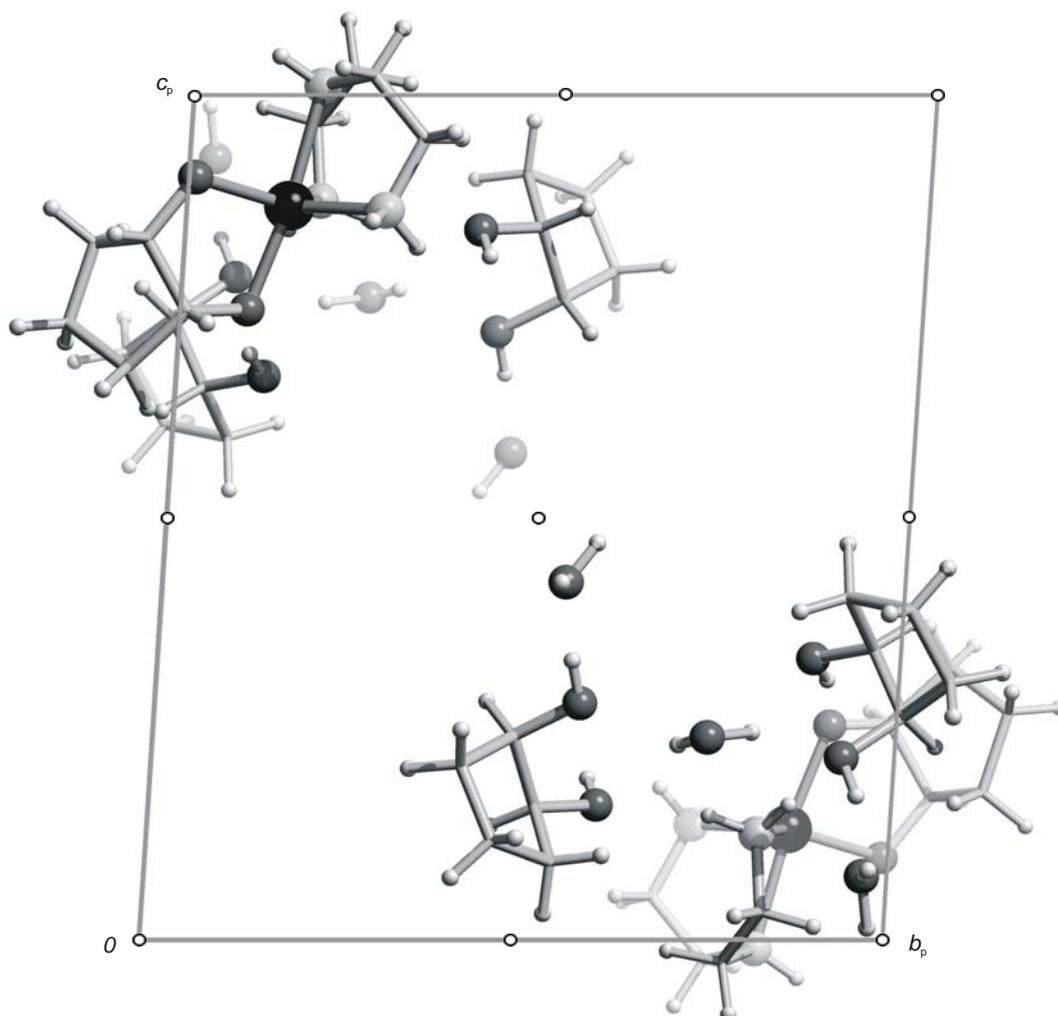
**Abbildung 6.9:** Die Kristallstruktur von **9** mit Blickrichtung entlang  $[100]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P2_1$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Nickel (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein). Wasserstoffatome am Hilfsliganden  $\text{Me}_3\text{tren}$  sowie Kristallwasser wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



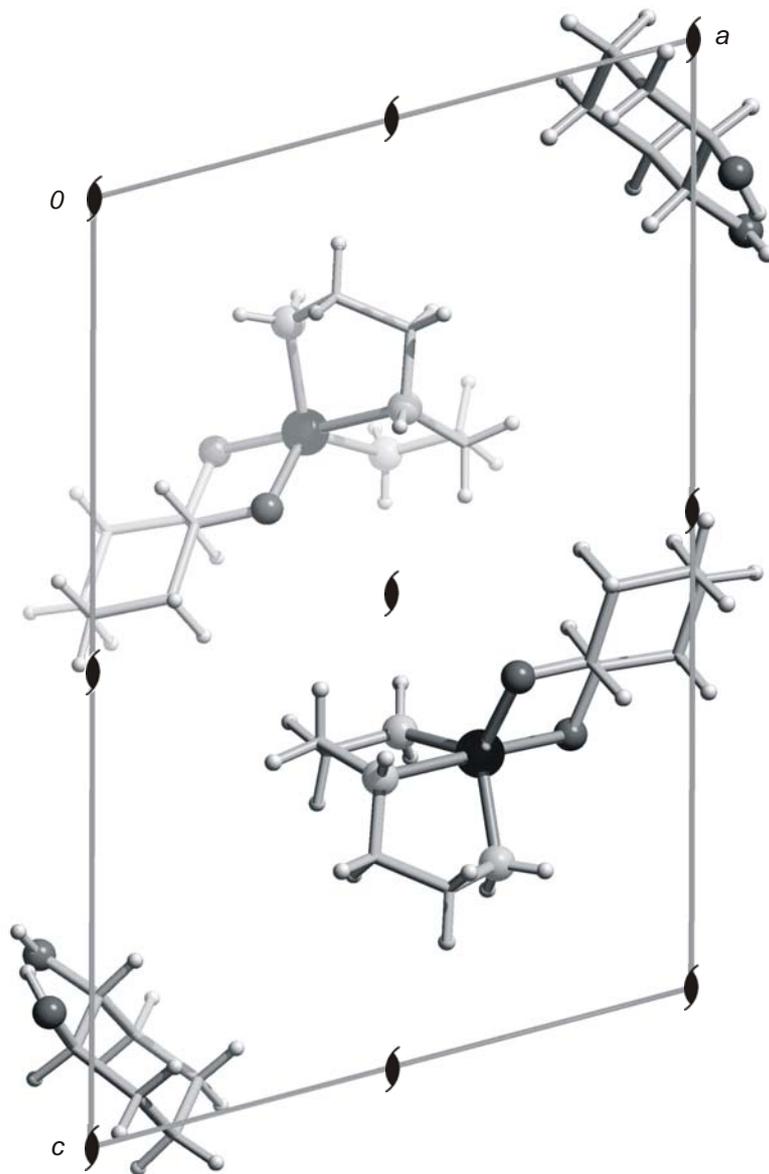
**Abbildung 6.10:** Die Kristallstruktur von **10** mit Blickrichtung entlang  $[100]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P2_1$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Nickel (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein). Wasserstoffatome am Hilfsliganden  $\text{Me}_3\text{tren}$  sowie Kristallwasser wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



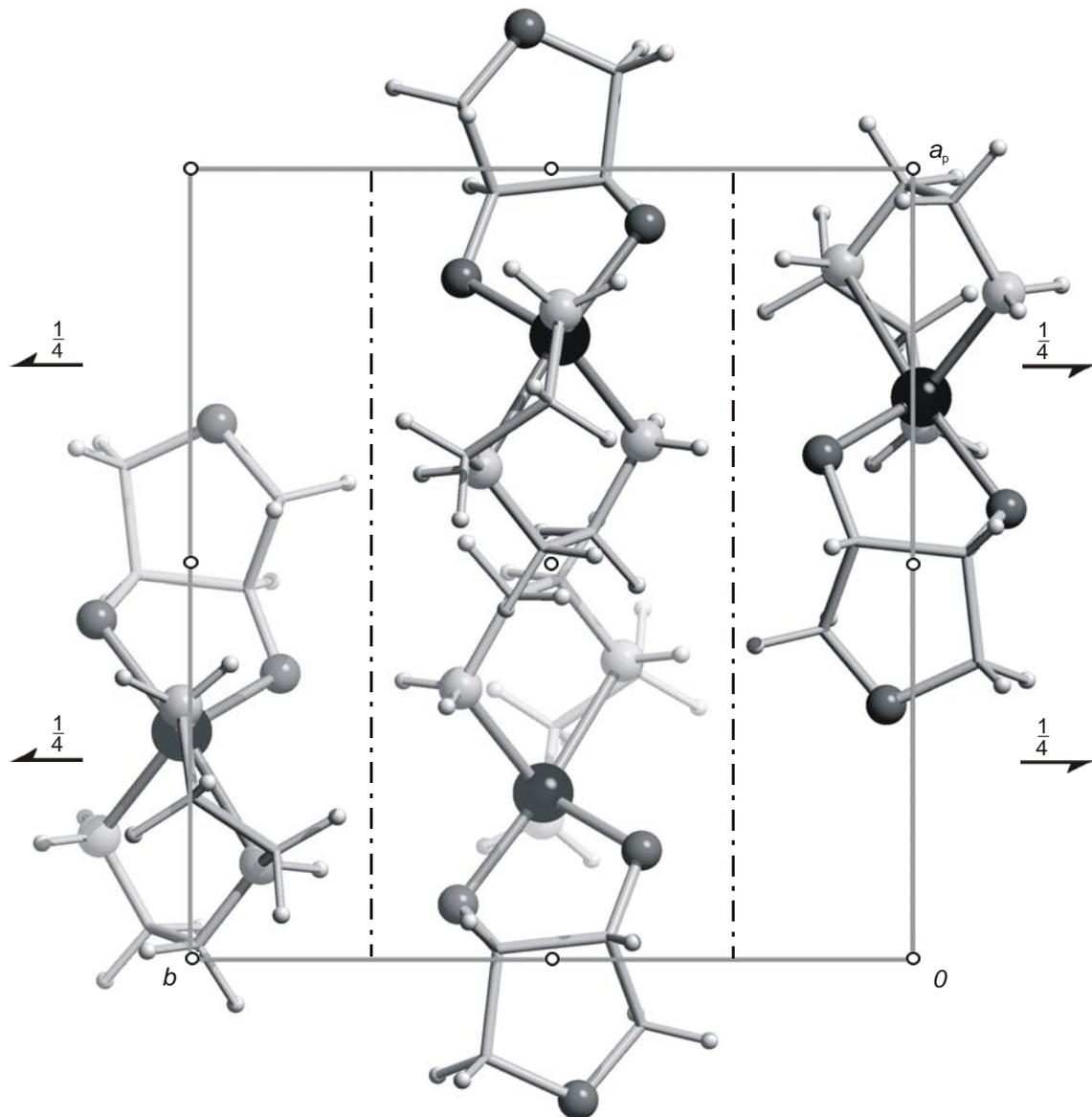
**Abbildung 6.11:** Die Kristallstruktur von **11** mit Blickrichtung entlang  $[\bar{1}00]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P\bar{1}$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Zink (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein). Wasserstoffatome am Hilfsliganden dien wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



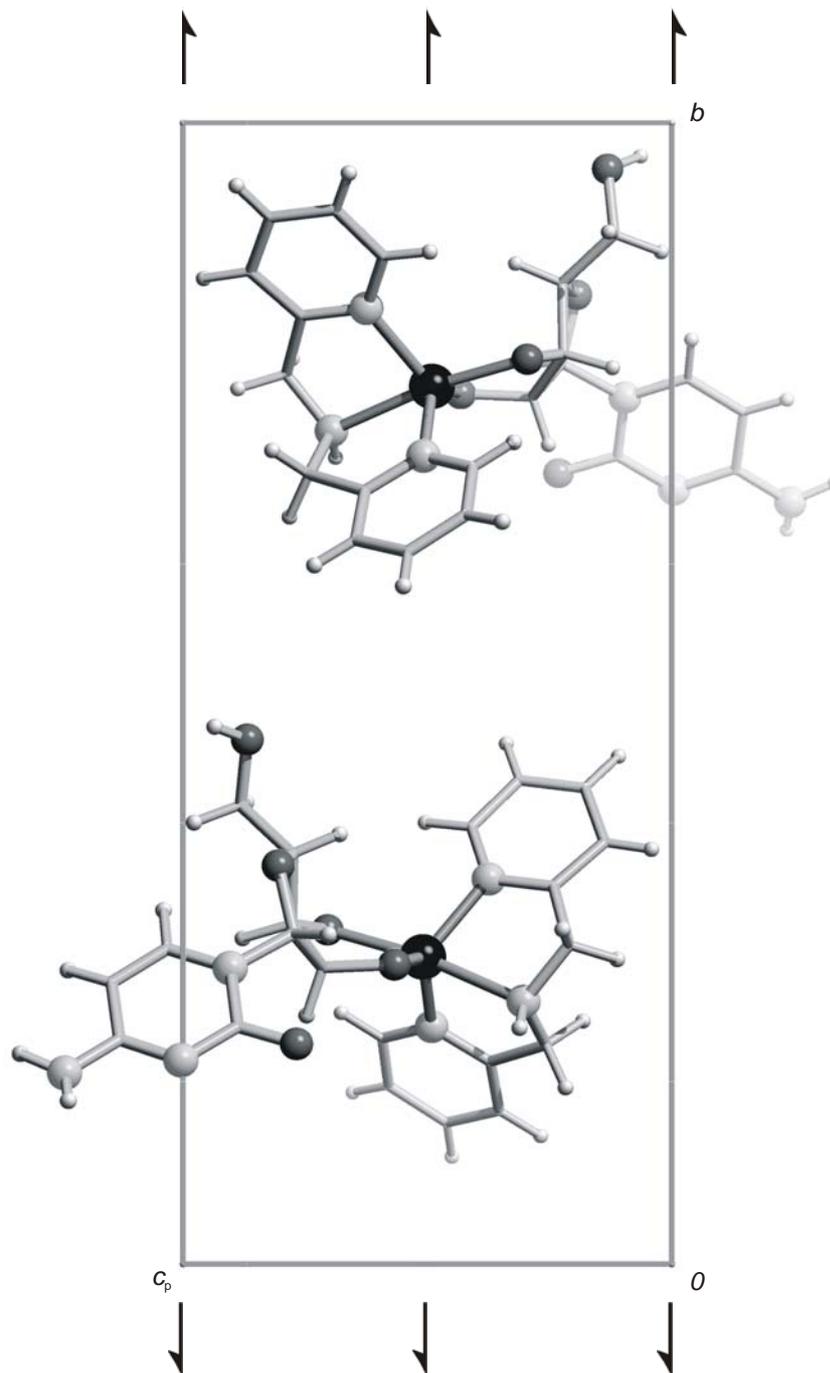
**Abbildung 6.12:** Die Kristallstruktur von **12** mit Blickrichtung entlang  $[100]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P\bar{1}$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Zink (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein).



**Abbildung 6.13:** Die Kristallstruktur von **13** mit Blickrichtung entlang  $[0\bar{1}0]$ . Es sind die Symmetrie-symbole der Raumgruppe  $P2_1$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Zink (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein). Kristallwasser wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

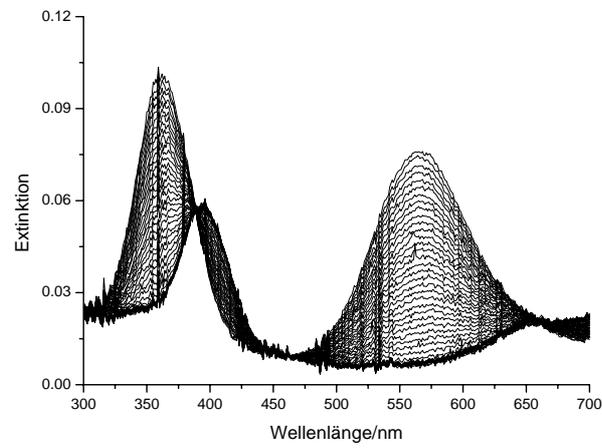


**Abbildung 6.14:** Die Kristallstruktur von **14** mit Blickrichtung entlang  $[00\bar{1}]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P2_1/n$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Zink (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein). Kristallwasser wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

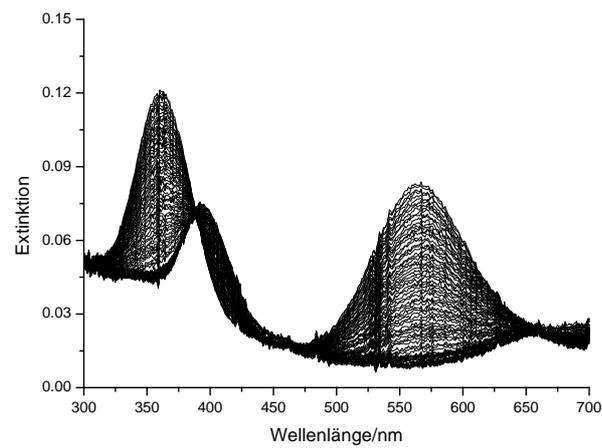


**Abbildung 6.15:** Die Kristallstruktur von **15** mit Blickrichtung entlang  $[\bar{1}00]$ . Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe  $P2_1$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Zink (schwarz), Stickstoff (hellgrau), Sauerstoff (dunkelgrau), Kohlenstoff (nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (weiß, klein). Kristallwasser wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

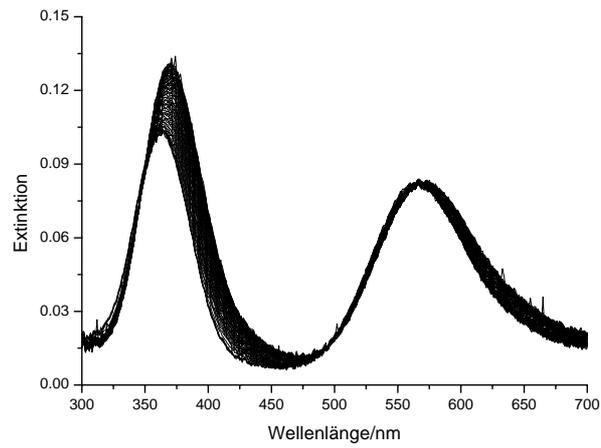
### 6.3 Messkurven spektralphotometrischer Messreihen



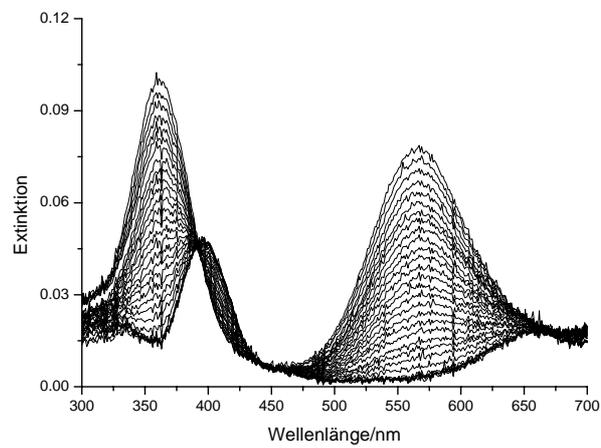
**Abbildung 6.16:** Messung 1 (binäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 1.88–6.62.



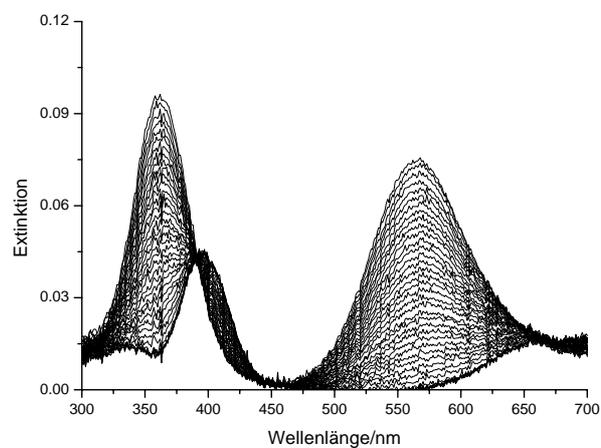
**Abbildung 6.17:** Messung 2 (binäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 1.98–7.49.



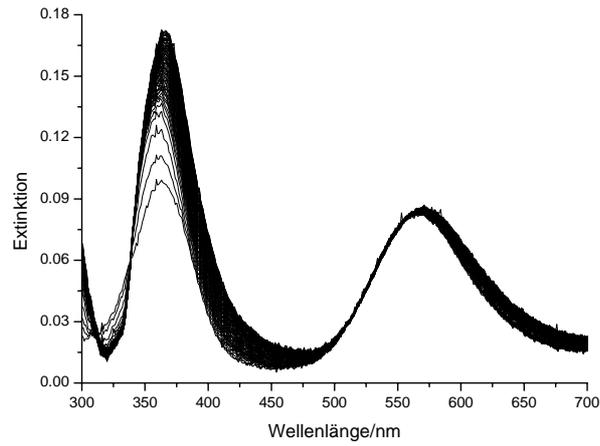
**Abbildung 6.18:** Messung 3 (binäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 6.30–12.03.



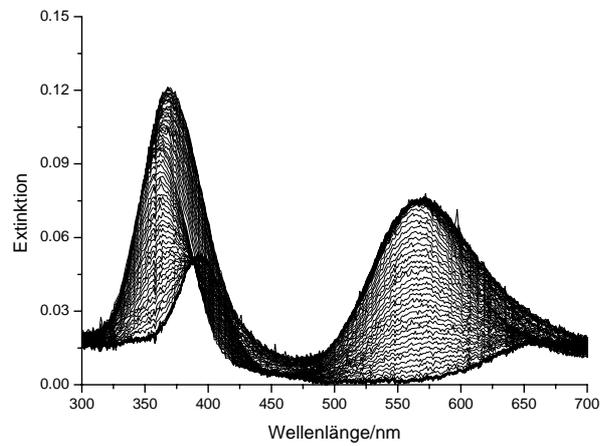
**Abbildung 6.19:** Messung 4 (binäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 1.85–6.88.



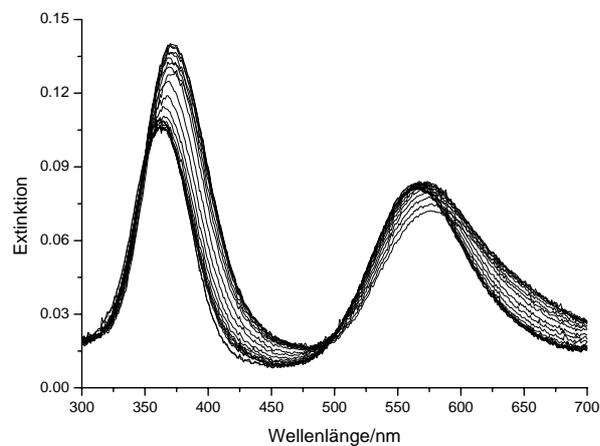
**Abbildung 6.20:** Messung 5 (binäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 2.13–8.50.



**Abbildung 6.21:** Messung 6 (binäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 7.82–12.04.



**Abbildung 6.22:** Messung 7 (ternäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 1.95–12.06.



**Abbildung 6.23:** Messung 8 (ternäres System): Spektralphotometrische Titration im pH-Bereich 7.95–12.10.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Lehmann, *Kohlenhydrate, Chemie und Biologie*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1996**.
- [2] T. Heinze, T. Liebert, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1689–1762.
- [3] L. Brandt (Hoechst AG), *7th ed. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A5, Wiley-VCH Verlag, **2002**, 461.
- [4] W. Berger, V. Kabrelian, M. Keck, *Acta Polymerica* **1990**, *41*, 81–86; T. Heinze, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2341–2364; T. Heinze, J. Schaller, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1214–1218.
- [5] S. Fischer, W. Voigt, K. Fischer, *Cellulose* **1999**, *6*, 213–219; H. Leipner, S. Fischer, E. Brendler, W. Voigt, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2041–2049.
- [6] G. Jayme, K. Neuschäffer, *Naturwissenschaften* **1957**, *44*, 62–63.
- [7] G. Jayme, F. Lang, *Methods in Carbohydrate Chem.* **1963**, *3*, 75–83.
- [8] G. Kettenbach, P. Klüfers, P. Mayer, *Macromol. Symp.* **1997**, *120*, 291–301.
- [9] G. Jayme, *Das Papier* **1951**, *5*, 244–251.
- [10] K. F. Gadd, *Polymer Communications* **1986**, *27*, 274–278.
- [11] E. Schweizer, *J. Prakt. Chem.* **1857**, *72*, 109–111.
- [12] W. Traube, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 3319–3324.
- [13] G. Jayme, K. Neuschäffer, *Das Papier* **1955**, *9*, 563–574.
- [14] J. Burger, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Macromol. Symp.* **1995**, *99*, 113–126.
- [15] G. Jayme, K. Neuschäffer, *Naturwissenschaften* **1955**, *42*, 536.
- [16] G. Jayme, W. Bergmann, *Naturwissenschaften* **1956**, *43*, 300.
- [17] J. Engelhardt, W. Koch, C. Michels, F. Meister, H. Kramer (Wolff Walsrode AG, Germany), *Ger. Offen.* **1996**, DE 19515439 A1.
- [18] A. Isogai, R. H. Atalla, *Cellulose* **1998**, *5*, 309–319.
- [19] L. Brandt, U. H. Felcht (Hoechst AG, Germany), *Ger. Offen.* **1984**, DE 3247776 A1.
- [20] N. A. Hoenich, C. Woffindin, S. Stamp, S. J. Roberts, J. Turnbull, *Biomaterials* **1997**, *18*, 1299–1303; M. Diamantoglou, E. Richter, T. Rintelen, G. Dünweg, A. Reiche, R. Tatas (AKZO N. V.), *Eur. Pat. Appl.* **1993**, EP 0550879 A1.
- [21] Ausgewählte Artikel über Polyolato-Komplexe mit Kupfer(II): J. Habermann, G. Jung, M. Klaassen, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 809–814; M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, *619*, 661–668; M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, *620*, 1631–1634; W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 936–939; P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2290–2292; C. Gack, P. Klüfers, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1996**, *52*, 2972–2975. Ausgewählte Artikel über Polyolato-

- Komplexe mit Palladium(II): R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835–844; P. Klüfers, T. Kunte, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4365–4358; X. Kästele, P. Klüfers, T. Kunte, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 2042–2044; P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1285–1289; P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013–2018.
- [22] K. Saalwächter, W. Burchard, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5587–5598.
- [23] K. Saalwächter, W. Burchard, P. Klüfers, G. Kettenbach, P. Mayer, D. Klemm, S. Dugarmaa, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4094–4107.
- [24] G. Kettenbach (Rhodia Acetow GmbH, Germany), *Ger. Offen.* **2002**, DE 10109502 A1.
- [25] T. Liebert, T. Heinze, *Macromol. Symp.* **1998**, *130*, 271–283; T. Heinze, T. Liebert, P. Klüfers, F. Meister, *Cellulose* **1999**, *6*, 153–165; T. F. Liebert, T. J. Heinze, *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 1124–1132.
- [26] S. Yano, T. Takahashi, Y. Sato, K. Ishida, T. Tanase, M. Hidai, K. Kobayashi, T. Sakurai, *Chem. Letters* **1987**, 2153–2156; S. Yano, M. Doi, M. Kato, I. Okura, T. Nagano, Y. Yamamoto, T. Tanase, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *249*, 1–3; T. Tanase, M. Doi, R. Nouchi, M. Kato, Y. Sato, K. Ishida, K. Kobayashi, T. Sakurai, Y. Yamamoto, S. Yano, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4848–4857; S. Yano, *Chinese Journal of Polymer Science* **1998**, *16*, 193–206.
- [27] S. Yano, M. Kato, H. Shioi, T. Takahashi, T. Tsubomura, K. Toriumi, T. Ito, M. Hidai, S. Yoshikawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1699–1706; T. Tanase, R. Nouchi, Y. Oka, M. Kato, N. Nakamura, T. Yamamura, Y. Yamamoto, S. Yano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2645–2652.
- [28] S. Takizawa, H. Sugita, S. Yano, S. Yoshikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7971–7972.
- [29] S. Yano, S. Inoue, R. Nouchi, K. Mogami, Y. Shinohara, Y. Yasuda, M. Kato, T. Tanase, T. Kakuchi, Y. Mikata, T. Suzuki, Y. Yamamoto, *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *69*, 15–23.
- [30] G. Kettenbach, Dissertation **1997**, Universität Karlsruhe (TH).
- [31] J. Raulin, *Ann. Sci. Bot. Biol. Veg.* **1869**, *11*, 93.
- [32] X. Xu, A. R. Lajmi, J. W. Canary, *Chem. Commun.* **1998**, 2701–2702; J. W. Canary, J. Xu, J. M. Castagnetto, D. Rentzeperis, L. A. Marky, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11545–11547.
- [33] G. K. Farber, A. Glasfeld, F. Tiraby, D. Ringe, G. A. Petsko, *Biochemistry* **1989**, *28*, 7289–7297; J. Jenkins, J. Janin, F. Rey, M. Chiadmi, H. van Tilbeurgh, I. Lasters, M. de Maeyer, D. van Belle, S. J. Wodak, M. Lauwereys, P. Stanssens, N. T. Mrabet, J. Snauwaert, G. Matthyssens, A. M. Lambeir, *Biochemistry* **1992**, *31*, 5449–5458; A. Lavie, K. N. Allen, G. A. Petsko, D. Ringe, *Biochemistry* **1994**, *33*, 5469–5480.

- [34] S. Yano, S. Inoue, Y. Yasuda, T. Tanase, Y. Mikata, T. Kakuchi, T. Tsubomura, M. Yamasaki, I. Kinoshita, M. Doe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1851–1855.
- [35] T. Tanase, H. Inukai, T. Onaka, M. Kato, S. Yano, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3943–3953.
- [36] P. Mayer, *Dissertation* **1997**, Universität Karlsruhe (TH).
- [37] M. T. Beck, I. Nagypal, *Chemistry of complex equilibria*, Ellis Horwood, Chichester, **1990**.
- [38] S. Herdin, *Diplomarbeit* **2001**, Universität München (LMU).
- [39] Chapman & Hall, *Dictionary of organic compounds*, 6. Edition, **1996**, *6*, 5613.
- [40] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [41] Chapman & Hall, *Dictionary of organic compounds*, 6. Edition, **1996**, *4*, 4107.
- [42] M. Makkee, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Starch/Stärke* **1985**, *37*, 136–41.
- [43] Übersichtsartikel: *4. Kohlenhydrate*, <http://www.organik.uni-erlangen.de/vostrowsky/natstoff/4nazucker.pdf>.
- [44] G. A. Jeffrey, S. Takagi, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, *33*, 738–742.
- [45] Arendt, Arbeitskreis Prof. Dr. P. Klüfers, unveröffentlicht.
- [46] R. B. Martin, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 32–38; A. Gasowska, L. Lomozik, *Monatsheft für Chemie* **1995**, *126*, 13–22; B. Knobloch, C. P. Da Costa, W. Linert, H. Sigel, *Inorg. Chem. Communications*. **2003**, *6* 90–93; L. Lomozik, R. Jastrzab, *J. Inorg. Chem. Biochem.* **2003**, *93*, 132–140.
- [47] S. Ganguly, K. K. Kundu, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 70–78.
- [48] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer Verlag **1984**, 21–23.
- [49] J. Burger, P. Klüfers, unveröffentlicht.
- [50] M. Ito, Y. Takita, *Chem. Lett.* **1996**, 929–930.
- [51] Chapman & Hall, *Dictionary of organic compounds*, 6. Edition, **1996**, *4*, 3283.
- [52] R. G. Benedict, V. E. Tyler, L. R. Brady, D. E. Stuntz, *Nature* **1961**, *192*, 1080–1081.
- [53] A. K. Garg, J. K. Kim, T. G. Owens, A. P. Ranwala, Y. D. Choi, L. V. Kochian, R. J. Wu, *Proceedings of the national academy of sciences (PNAS)* **2002**, *99*, 15898–15903.
- [54] A. J. de Hoog, H. R. Buys, C. Altona, E. Havinga, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 3365–3375.
- [55] G. M. Brown, D. C. Rohrer, B. Berking, C. A. Beevers, R. O. Gould, R. Simpson, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1972**, *28*, 3145–3158.
- [56] M. Gröger, E. K. Kretzer, A. Woyke, *Cyclodextrine*, *Science Forum* **2001** (Universität Siegen), 1–48.
- [57] T. Kunte, *Dissertation* **2002**, Universität München (LMU).
- [58] M. Handwerk, *Dissertation* **2003**, Universität München (LMU).

- [59] I. Nicolis, F. Villain, A. W. Coleman, C. de Rango, *Supramol. Chem.* **1994**, *3*, 251–259.
- [60] A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *Determination and use of stability constants*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [61] S. P. Roe, J. O. Hill, R. J. Magee, *Monatshefte für Chemie* **1991**, *122*, 467–478.
- [62] M. E. Farago, J. M. James, V. C. G. Trew, *J. Chem. Soc.* **1967** (A), 820–824.
- [63] V. M. Masters, P. V. Bernhardt, L. R. Gahan, B. Moubaraki, K. S. Murray, K. J. Berry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2323–2328.
- [64] J. Ellermeier, R. Stähler, W. Bensch, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2001**, *57*, 70–73.
- [65] J. E. Prue, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1950**, *33*, 963–974.
- [66] F. Thaler, C. D. Hubbard, F. W. Heinemann, R. van Eldik, S. Schindler, I. Fábíán, A. M. Dittler-Klingemann, F. E. Hahn, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4022–4029; R. M. Smith, A. E. Martell, *Critical Stability Constants*, Vol 2, »Amines«, Plenum Press, New York **1977**, 137.
- [67] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, J. M. Lehn, E. I. Watanabe, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4253–4257.
- [68] G. Anderegg, V. Gramlich, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 685–690.
- [69] W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 936–939.
- [70] K. Garves, *Holzforschung* **1974**, *28*, 168–171.
- [71] F. H. Otey, C. L. Mehlretter, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1673.
- [72] Y. Gultneh, A. R. Khan, D. Blaise, S. Chaudhry, B. Ahvazi, B. B. Marvey, R. J. Butcher, *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *75*, 7–18; Y. Mito-oka, S. Tsukiji, T. Hiraoka, N. Kasagi, S. Shinkai, I. Hamachi, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 7059–7062.
- [73] T. Kunte, *Diplomarbeit* **1999**, Universität München (LMU).
- [74] G. Kramer, *Dissertation* **2003**, Universität München (LMU).
- [75] M. A. Andrews, E. J. Voss, G. L. Gould, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5730–5740.
- [76] S. Herdin, P. Klüfers unveröffentlicht.
- [77] R. L. Fanshawe, A. Blackman, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 421–423; A. M. Dittler-Klingemann, F. E. Hahn, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1996–1999.
- [78] C. Ochs, F. E. Hahn, T. Lügger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1279–1285.
- [79] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 41–44.
- [80] J. P. Glusker, *Adv. Protein Chem.* **1991**, *42*, 1–76.
- [81] F. H. Otey, C. L. Mehlretter, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1673.
- [82] G. Anderegg, F. Wenk, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 2330–2332.
- [83] R. A. Binstead, A. D. Zuberbühler, B. Jung, *SPECFIT/32 Global Analysis System*, Version 3.0.32 for 32-bit windows systems.

- [84] G. M. Sheldrick, SHELXS-97: "A program for the solution of crystal structures from diffraction data", Universität Göttingen, **1997**.
- [85] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna: SIR97: "A new tool for crystal structure determination and refinement", *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115–119.
- [86] G. M. Sheldrick, SHELXL-97: „A program for crystal structure determination“, Universität Göttingen, **1997**.
- [87] A. L. Spek, PLATON: "A multipurpose crystallographic tool", Utrecht University, Utrecht, the Netherlands, 2002; A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, 46, C34.
- [88] C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III: "Thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations", Oak-Ridge National Laboratory, Oak-Ridge, **1996**; L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- [89] E. Keller, SCHAKAL-99, "a fortran program for the graphical representation of molecular and crystallographic models", Universität Freiburg, **1999**.
- [90] Nuts "NMR data processing program", Version 5.097, **1995**.

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, für nützliche Anregungen und den geschätzten wissenschaftlichen Freiraum.

Mein Dank gilt auch der Röntgenabteilung Dr. Peter Mayer, Dr. Holger Piotrowski, Dr. Gernot Kramer, Dr. Martin Vogt, Michael Barth und Florian Kopp. Sie alle waren stets bereit mir bei messtechnischen Problemen sowie bei Fragen zur Kristallstrukturlösung weiterzuhelfen.

Allen Mitarbeitern der Analytik danke ich für das sorgfältige Messen meiner Proben. Mein besonderer Dank geht an Herrn Dr. habil. Konstantin Karaghiosoff, der für nicht-Routine-NMR-Messungen von z. B. paramagnetischen Proben seine Wochenenden opferte.

Dr. Nicholas Schramek danke ich für den „Schnupperkurs“ in SPECFIT und Herrn Prof. Dr. Zuberbühler für die Beantwortung meiner Fragen, die sich auf die SPECFIT-Software bezogen haben.

Frau Christine Neumann danke ich herzlich für die große Unterstützung, ohne die oft kein sinnvolles Arbeiten möglich gewesen wäre. Ein Dankeschön geht auch an Sandra Albrecht für das schnelle Bestellen von Chemikalien.

Frau Singer-Schülmers danke ich für die Bewältigung des Papierkriegs und die zahlreichen Mittagessen. Ebenso danke ich Frau Lidia Holowatyj-den Toom für die Hilfe im Papierkrieg.

Herrn Xaver Kästele danke ich für zahlreiche Antworten auf Fragen, die sich auf UV/VIS-spektroskopische Probleme bezogen haben.

Martin Handwerk danke ich für seine Hilfe bei NMR-spektroskopischen Fragen und für seine meist zutreffenden Kinofilmkritiken.

Herrn Dr. Michael Bootz gilt ein besonderer Dank für die professionelle Computerbetreuung und das gewissenhafte Durchschauen meiner Doktorarbeit. Die Kombination aus seiner charakterfesten Einstellung und seinem trockenen Humor findet man heutzutage selten.

Großen Dank auch an *Globe-trotter* Dr. Martin Oßberger für die Mühe bei der Durchsicht meiner Arbeit.

*Monsieur Bocuse* alias Thomas Hoffmann danke ich für die Computerbetreuung und die abendlichen Gaumengenüsse par excellence.

Allen Mitarbeitern des AK Klüfers danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit und für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Meinen F-Praktikanten Heiner Meister, Christian Cervino und Sergej Poliski danke ich für ihre Mitarbeit. Ihre Ergebnisse trugen zum Erkenntnisstand dieser Doktorarbeit bei.

Ein großer Dank geht an meine Laborkollegen Constance Vogler (*Stance*), *Master of Glühwein* Oliver Labisch, Johannes Ihringer-*san* und Dr. Max Suter für das angenehme und humorvolle Arbeitsklima und ihre innenarchitektonische Kreativität und Schöpferkraft bei der Modernisierung unseres Labors.

Meinen Eltern möchte ich von Herzen danken, dass sie den „Bub“ so lange finanziell unterstützt haben und mir bei Problemen jeglicher Art immer zur Seite stehen.

Meiner Freundin Diana danke ich vor allem für das Aufbringen an Geduld und Verständnis für mein Studium und für die schönen gemeinsamen Erlebnisse.

Ein Dankeschön an Frau Anita Wagner für die Unterstützung und die erholsamen Urlaube in der Alpenrose, die für neue schöpferische Kraft gesorgt haben.

# Lebenslauf

## PERSÖNLICHE ANGABEN

Name/Vorname: Herdin Sven  
Geburtsdatum/-ort: 18.06.1971 in München  
Familienstand: ledig

## WERDEGANG

1983–1987 Realschule, München

1987–1988 Berufsgrundschuljahr, München

1988–1990 Schreinerlehre bei den Vereinigten Werkstätten, München.  
Abschluss: Geselle im Handwerk

Dez. 1990–Feb. 1992 Zivildienst in Lebenshilfe Werkstätte, München

März 1992–Juli 1992 Schreinergeselle in Lebenshilfe Werkstätte, München

Okt. 1992–Juli 1993 Schreinergeselle in Möbelschreinerei Neuberger, München

Sep. 1993–Juli 1995 Berufsoberschule, München  
Abschluss: Fachgebundene Hochschulreife

Nov. 1995–Juli 2001 Diplomstudiengang Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität, München.  
Abschluss: Diplomchemiker

Aug. 2001–März 2004 Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers, Ludwig-Maximilians-Universität, München