

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

Speziesverteilungen in wässrigen Kupfer(II)-
Zuckersäure-Systemen und
Gallium(III)-Komplexe mit Polyolato-Liganden

Thomas Gregor Hörner

aus

Kösching, Deutschland

2017

Erklärung

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

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 13.10.2017

.....
Thomas Gregor Hörner

Dissertation eingereicht am 13.10.2017

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Klüfers

2. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher

Mündliche Prüfung am 01.12.2017

Für meine Eltern

Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 2013 bis Oktober 2017 an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Koordinationschemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

0	Verzeichnisse und Konventionen.....	vii
0.1	Abkürzungsverzeichnis	vii
0.2	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen.....	ix
0.3	Chemische Nomenklatur	xi
0.3.1	Allgemeines	xi
0.3.2	Nomenklatur der Stabilitätskonstanten	xii
0.3.3	Nomenklatur der Zuckersäuren	xv
1	Einführung	1
1.1	Zuckersäuren	2
1.1.1	Grundlagen	2
1.1.2	Bedeutung von Weinsäure	3
1.1.3	Allgemeines zur Koordinationschemie der Weinsäureisomere	4
1.1.4	Tartratocuprate und Fehlings Lösung	6
1.1.5	Tartrato-Komplexe in Lösung	8
1.1.6	Kristalline homoleptoide Tartrato-Komplexe.....	9
1.1.7	Koordinationschemie der Xylarsäure	11
1.1.8	Koordinationschemie der D-Glucarsäure	13
1.1.9	Ternäre Systeme Kupfer(II)/Aldarsäure/NH ₃ und Ammin-Komplexe	15
1.2	Chemie des dreiwertigen Galliums	16
1.2.1	Allgemeines zu Gallium	17
1.2.2	Gallium(III) in wässriger Lösung.....	18
1.2.3	Literaturbekannte Daten zu kristallinen homoleptischen Gallium(III)-Komplexen	20
2	Zielsetzung	23
3	Ergebnisse	24
3.1	Das System Kupfer(II)/L-(+)-Weinsäure	24
3.1.1	Kombinierte potentiometrische und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen.....	24
3.1.2	Theoretische Annäherung an die Konkurrenz von Cu ₂ L ₂ H ₋₄ und CuL ₂ H ₋₄	30
3.1.3	CuL ₂ H ₋₄ versus CuLH ₋₄ versus CuH ₋₄	31
3.1.4	Kristallstruktur von [Co(NH ₃) ₆] ₂ [Cu ₈ (L-tarH ₋₂ -κ ⁴ O ¹ ,O ² ,O ³ ,O ⁴) ₄ - (L-tarH ₋₁ -κ ³ O ¹ ,O ² ,O ⁴) ₂ (H ₂ O) ₇]·xH ₂ O	32
3.1.5	Kristallstruktur von Li ₇ [Cu ₈ (L-tarH ₋₂ -κ ⁴ O ¹ ,O ² ,O ³ ,O ⁴) ₄ - (L-tarH ₋₁ -κ ³ O ¹ ,O ² ,O ⁴) ₂ (H ₂ O) ₆]NO ₃ ·19H ₂ O.....	33

3.1.6	Kristallstruktur von $\text{Na}_7[\text{Cu}_8(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)\text{-}(\text{L-tartH}_{-1}\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O} \cdot 0.66\text{CH}_3\text{OH}$	40
3.1.7	Magnetische und UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften des $[\text{Cu}_8(\text{L-tartH}_{-2})_4(\text{L-tartH}_{-1})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$ -Anions.....	45
3.1.8	Kristallstruktur der $[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2]^{6-}$ -Salze.....	46
3.1.9	Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen und Gegenionen in Salzen des $[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2]^{6-}$ -Ions	50
3.1.10	UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften des $[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2})_2]^{6-}$ -Anions.....	55
3.2	Das ternäre System Kupfer(II)/Weinsäure/ NH_3	56
3.2.1	Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{L-tartH}_{-2})(\text{NH}_3)_4]$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L-tart})_2$	56
3.2.2	Kristallstruktur von Kupfer(II)- <i>rac</i> -tartrat.....	62
3.2.3	Umsetzung von Kupfer(II)- <i>rac</i> -tartrat mit Ammoniak.....	65
3.3	Umsetzung von Nickel(II) mit Tartrat im Alkalischen	74
3.4	Umsetzung von Nickel(II)-tartraten mit NH_3	79
3.5	Das System Eisen(II)/Weinsäure.....	83
3.5.1	Kristallstruktur von Eisen(II)-L-tartrat.....	83
3.5.2	Kristallstruktur von Eisen(II)- <i>rac</i> -tartrat	85
3.6	Das System Kupfer(II)/Xylarsäure.....	88
3.6.1	Kombinierte potentiometrische und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen.....	88
3.6.2	Synthese kristalliner Xylaratocuprate	91
3.7	Das System Kupfer(II)/ <i>rac</i> -Glucarsäure	94
3.7.1	Synthese von L-Glucarat	94
3.7.2	Kristallstruktur von Kupfer(II)- <i>rac</i> -glucarat	95
3.7.3	Kristallstruktur von $\text{KNa}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,6H}_{-3})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	97
3.7.4	Magnetische Eigenschaften von $\text{KNa}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,6H}_{-3})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	102
3.7.5	Kristallstruktur von $\text{K}_{0.58}\text{Li}_{7.42}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,3,4,5,6H}_{-6})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 17.2$).....	104
3.8	Heteroleptische Kupfer(II)-Komplexe mit <i>rac</i> -Glucarat	107
3.8.1	Synthese des Vorläufers	107
3.8.2	Kristallstruktur von $[\text{Cu}_6(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,3,4,5,6H}_{-6})_2(\text{NH}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	108
3.8.3	Umsetzung des Vorläufers mit Ethylendiamin	112
3.9	Gallium(III)-Komplexe mit deprotonierten Zuckersäuren	115
3.9.1	Allgemeines	115
3.9.2	Umsetzung von Gallium(III) mit L-Tartrat	116
3.9.3	Umsetzung von Gallium(III) mit Xylarat	120
3.9.4	NMR-spektroskopische Studien	130
3.10	Gallium(III)-Komplexe mit Diolaten.....	138
3.10.1	Umsetzung von Gallium(III) mit Ethylenglycol	139
3.10.2	Umsetzung von Gallium(III) mit Perfluorpinakol.....	142

3.10.3	Umsetzung von Gallium(III) mit <i>cis</i> -Cyclopentan-1,2-diol.....	144
3.10.4	Umsetzung von Gallium(III) mit Anhydroerythrit.....	147
3.11	Homo- und heteronukleare Komplexe mit deprotonierter 2-Amino-2-deoxy-D-mannose	150
3.11.1	D-Mannosamin in Lösung und im Festkörper.....	151
3.11.2	Umsetzung von Gallium(III) mit D-Mannosamin	154
3.11.3	Umsetzung von Chrom(III) mit D-Mannosamin	157
3.11.4	Umsetzung von Nickel(II) und Germanium(IV) mit D-Mannosamin	160
4	Diskussion	164
4.1	Lösungsuntersuchungen zum System Kupfer(II)/L-Weinsäure	164
4.1.1	Das Speziesmodell im Vergleich mit der Literatur	164
4.1.2	Rolle der Ionenstärke und mögliche Fehlerquellen	167
4.2	Trends in Kupfer(II)-Aldarsäure-Systemen	171
4.2.1	Allgemeine Tendenzen	171
4.2.2	Gemeinsame Trends in ausgewählten pH-Bereichen	172
4.2.3	Kristallisationsbedingungen und Konkurrenz NH ₃ vs. deprotonierte Aldarsäure	176
4.3	Antiferromagnetische Kopplung in Aldaratocupraten	178
4.4	Das Ni ₃ O ₄ -Motiv im [Ni ₃ (μ ₃ -OH)(tartH ₋₂) ₃] ⁷⁻ -Ion.....	180
4.5	Gallium(III)-Komplexe.....	182
4.5.1	Rolle von Hydroxido- und Oxido-Spezies bei der Komplexbildung	182
4.5.2	Deprotonierte Zuckersäuren als Liganden	182
4.5.3	NMR-Spektroskopie an Gallium(III)-Komplexen mit Oxoliganden	184
4.5.4	Pentakoordination in Bis(diolato)gallaten(III)	186
4.6	Homo- und heteronukleare Komplexe mit deprotonierter 2-Amino-2-deoxy-D-mannose	188
5	Zusammenfassung	189
6	Experimenteller Teil	194
6.1	Kombinierte potentiometrische und UV/Vis-Titration.....	194
6.1.1	Allgemeines	194
6.1.2	Auswertung der Daten	196
6.2	Weitere analytische Methoden und Datenverarbeitung	197
6.3	Reagenzien	202
6.4	Arbeitstechniken	204
6.4.1	Allgemeines	204
6.4.2	Präparation der Lösungsmittel	204
6.4.3	Kristallisation	204

6.5	Synthese der Edukte und Liganden	206
6.5.1	Darstellung von Zinkxylylat-Trihydrat	206
6.5.2	Darstellung von Xylarsäure	208
6.5.3	Darstellung von Kaliumhydrogen-L-glucarat	209
6.5.4	Darstellung von Ammonium-L-tartrat	210
6.5.5	Darstellung von Kupfer(II)-hydroxid	211
6.5.6	Darstellung von Hexaaquanickel(II)-trifluormethansulfonat-Hexahydrat, [Ni(H ₂ O) ₆](OTf) ₂ ·6H ₂ O	212
6.6	Synthese der Kupfer(II)-Komplexe	213
6.6.1	Darstellung von [Cu(L-tart-κ ² O ¹ ,O ² :κ ² O ³ ,O ⁴)] _{n/n}	213
6.6.2	Darstellung von [Cu ₂ (L-tart-κ ² O ¹ ,O ² :κ ² O ³ ,O ⁴) ₂ (H ₂ O) ₂] _{n/n} ·4H ₂ O	214
6.6.3	Darstellung von [Cu ₂ (rac-tart-κ ² O ¹ ,O ² :κ ² O ³ ,O ⁴) ₂ (H ₂ O) ₂] _{n/n} ·2.5H ₂ O	215
6.6.4	Darstellung von Kupfer(II)-rac-tartrat-Hydrat, [Cu(rac-tart)]·xH ₂ O	216
6.6.5	Darstellung von [Co(NH ₃) ₆] ₂ [Cu ₈ (L-tartH ₋₂ -κ ⁴ O ¹ ,O ² ,O ³ ,O ⁴) ₄ (L-tartH ₋₁ - κ ³ O ¹ ,O ² ,O ⁴) ₂ (H ₂ O) ₇] ₇ ·xH ₂ O (1 : x = 3, 2 : x = 9)	217
6.6.6	Darstellung von Li ₇ [Cu ₈ (L-tartH ₋₂ -κ ⁴ O ¹ ,O ² ,O ³ ,O ⁴) ₄ - (L-tartH ₋₁ -κ ³ O ¹ ,O ² ,O ⁴) ₂ (H ₂ O) ₆]NO ₃ ·19H ₂ O	218
6.6.7	Darstellung von Na ₇ [Cu ₈ (L-tartH ₋₂ -κ ⁴ O ¹ ,O ² ,O ³ ,O ⁴) ₄ - (L-tartH ₋₁ -κ ³ O ¹ ,O ² ,O ⁴) ₂ (H ₂ O) ₆]NO ₃ ·20H ₂ O·0.66CH ₃ OH	219
6.6.8	Darstellung von K ₂ Na ₄ [Cu(L-tartH ₋₂ -κ ² O ² ,O ³) ₂]·12H ₂ O	220
6.6.9	Darstellung von Na ₆ [Cu(L-tartH ₋₂ -κ ² O ² ,O ³) ₂]·9H ₂ O	221
6.6.10	Darstellung von Na ₆ [Cu(L-tartH ₋₂ -κ ² O ² ,O ³) ₂]·14H ₂ O	222
6.6.11	Darstellung von Cs ₆ [Cu(L-tartH ₋₂ -κ ² O ² ,O ³) ₂]·8H ₂ O	223
6.6.12	Darstellung von [Cu ₂ (L-tartH ₋₂ -κ ² O ¹ ,O ² :κ ² O ³ ,O ⁴)(NH ₃) ₄]	224
6.6.13	Darstellung von [Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O)][Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂](L-tart) ₂	225
6.6.14	Darstellung von [Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂][Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O)] ₃ [Cu(NH ₃) ₅] ₂ (rac-tart) ₆	225
6.6.15	Darstellung von [Cu(Xyl1,5A ₂ 1,5H ₋₂ -κ ² O ¹ ,O ² :κ ² O ³ ,O ⁴)(H ₂ O)] _{n/n} ·H ₂ O	226
6.6.16	Darstellung von [Cu(rac-Glc1,6A ₂ 1,6H ₋₂ -κ ² O ¹ ,O ² :κ ² O ⁵ ,O ⁶)(H ₂ O) ₂] _{n/n} ·2H ₂ O	227
6.6.17	Darstellung von KNa[Cu ₂ (rac-Glc1,6A ₂ 1,2,6H ₋₃ -κ ² O ¹ ,O ² :κ ² O ⁵ ,O ⁶) ₂ (H ₂ O)]·4H ₂ O	228
6.6.18	Darstellung von K _{0.58} Li _{7.42} [Cu ₂ (rac-Glc1,6A ₂ 1,2,3,4,5,6H ₋₆ -κ ² O ² ,O ³ :κ ² O ⁴ ,O ⁵) ₂]·xH ₂ O (x ≈ 17.2)	229
6.6.19	Darstellung von [Cu ₆ (rac-Glc1,6A ₂ H ₋₃) ₄]·5H ₂ O	230
6.6.20	Darstellung von [Cu ₆ (rac-Glc1,6A ₂ 1,2,3,4,5,6H ₋₆ -κ ⁶ O ^{1,2,3,4,5,6}) ₂ (NH ₃) ₈ (H ₂ O) ₂]·10H ₂ O ...	231
6.6.21	Darstellung von [Cu(en) ₂ (H ₂ O) ₂]C ₂ O ₄ ·H ₂ O	231
6.7	Synthese der Nickel(II)-Komplexe	232
6.7.1	Darstellung von [Ni(L-tart-κ ² O ¹ ,O ² :κ ² O ³ ,O ⁴)] _{n/n}	232
6.7.2	Darstellung von [Ni ₂ (L-tart-κ ² O ¹ ,O ² :κ ² O ³ ,O ⁴) ₂ (H ₂ O) ₄]{Ni ₂ (D-tart-κ ² O ¹ ,O ² :κ ² O ³ ,O ⁴) ₂ (H ₂ O) ₄ }]·12H ₂ O	233
6.7.3	Darstellung von Li ₁₄ [{Ni ₃ (μ ₃ -OH)(L-tartH ₋₂ -κ ⁴ O ^{1,2,3,4}) ₃]{Ni ₃ (μ ₃ -OH)(D-tartH ₋₂ -κ ⁴ O ^{1,2,3,4}) ₃ }]·45H ₂ O	234

6.7.4	Darstellung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{L-tart})$	235
6.7.5	Darstellung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{rac-tart})$	235
6.8	Synthese der Eisen(II)-Komplexe.....	236
6.8.1	Darstellung von $[\{\text{Fe}_2(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	236
6.8.2	Darstellung von $[\{\text{Fe}(\text{rac-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}]$	237
6.9	Synthese der Gallium(III)-Komplexe mit Zuckersäuren.....	238
6.9.1	Darstellung von $\text{Na}_4[\text{Ga}_2(\text{L-tarth}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)_2(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	238
6.9.2	Darstellung von $\text{Li}_6[\text{Ga}(\text{L-tarth}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2\text{OH}] \cdot 11.67\text{H}_2\text{O}$	239
6.9.3	Darstellung von $\text{Li}_7[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5}\text{-}\kappa^3\text{O}^3, \text{O}^4, \text{O}^5)_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	240
6.9.4	Darstellung von $\text{Na}_7[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5}\text{-}\kappa^3\text{O}^3, \text{O}^4, \text{O}^5)_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	241
6.9.5	Darstellung von $\text{K}_{24}[\{\text{Ga}_6(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5}\text{-}\kappa^5\text{O}^{1,2,3,4,5})_6\}_2] \cdot 132\text{H}_2\text{O}$	242
6.10	Synthese der Gallium(III)-Komplexe mit Diolaten.....	243
6.10.1	Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{EthdH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2)_2(\text{EthdH}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1)] \cdot 5\text{Ethd}$	243
6.10.2	Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{FpinH}_{-2})_2\text{OH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	244
6.10.3	Darstellung von $\text{Na}_4[\{\text{Ga}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\text{OMe}\}_2] \cdot 5\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	245
6.10.4	Darstellung von $\text{Li}_2[\text{Ga}(\text{AnErytH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2\text{OMe}] \cdot 2\text{MeOH}$	246
6.11	Synthese der Komplexe mit 2-Amino-2-deoxy-D-mannose	247
6.11.1	Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Ga}_2(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH}_{-4}\text{-}\kappa^3\text{N}^2, \text{O}^1, \text{O}^3:\kappa^3\text{O}^4, \text{O}^5, \text{O}^6)_2] \cdot 12.33\text{H}_2\text{O}$	247
6.11.2	Darstellung von $\text{Na}_{1.75}[\text{Cr}(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH}_{-2}\text{-}\kappa^3\text{N}^2, \text{O}^1, \text{O}^3)_2]\text{Cl}_{0.75} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	248
6.11.3	Darstellung von $\text{Na}_2[\text{NiGe}(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH}_{-4}\text{-}\kappa^3\text{N}^2, \text{O}^1, \text{O}^3:\kappa^3\text{O}^4, \text{O}^5, \text{O}^6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	249
6.12	NMR-spektroskopische Untersuchungen in Systemen Gallium(III)/Zuckersäure	250
6.12.1	L-Tartrat als Ligand	250
6.12.2	Xylarat als Ligand.....	251
6.13	Lösungsuntersuchungen im System Kupfer(II)/Xylarsäure	252
6.13.1	Studie bei niedriger Kupfer(II)-Konzentration	252
6.13.2	Studie bei hoher Kupfer(II)-Konzentration.....	252
6.14	Löslichkeitsstudien	253
6.14.1	CuH_{-4}	253
6.14.2	CuLH_{-4}	253
6.14.3	$\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$	253
6.15	Methoden zur Beschreibung von Strukturparametern.....	254
6.16	Computerchemische Methoden und Programme	257
6.16.1	Strukturoptimierung und Frequenzrechnung	257
6.16.2	<i>Broken-symmetry</i> -Rechnungen	258
7	Anhang.....	259
7.1	Ergebnisse der <i>shape</i> -Rechnungen zu 3.....	259
7.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	260

7.3	Projektionen der Elementarzellen.....	263
7.4	Kristallographische Daten.....	298
8	Literaturverzeichnis.....	312
	Danksagung	325

0 Verzeichnisse und Konventionen

0.1 Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor in Wasserstoffbrückenbindungen
Ac	Acetyl
AnEryt	Anhydroerythritol; <i>meso</i> -Oxolan-3,4-diol
Äq.	Äquivalent
ber.	berechnet
CIS	<i>coordination-induced shift</i>
Cptd	Cyclopentan-1,2-diol
cit	Citrat(3-)
KZ	Koordinationszahl
D	Donor in Wasserstoffbrückenbindungen
d	Dublett (NMR)
dam	Diantiprylmethan; 4,4'-Methylenbis(1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-on)
dd	dublettirtes Dublett (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalytik
en	Ethylen-1,2-diamin
Et	Ethyl
Ethd	Ethylenglycol, Ethan-1,2-diol
<i>f</i>	Furanose (in Formeln)
FAB	<i>fast atomic bombardment</i>
Fpin	Perfluorpinakol; 1,1,1,4,4,4-hexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)butan-2,3-diol
gef.	gefunden
hs	<i>high spin</i>
ICP/AES	<i>inductively coupled plasma/atomic emission spectroscopy</i>
Glc1,6A ₂	Offenkettige Form der Glucarsäure
Xyl1,5A ₂	Offenkettige Form der Xylarsäure

ls	<i>low spin</i>
m	Multipllett (NMR)
Me	Methyl
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
o.	oben
OC-6	Oktaeder (IUPAC-Polyedersymbol)
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
ox	Oxalat(2-)
Ph	Phenyl
POV-Ray	<i>Persistence of Vision Raytracer</i>
ppm	<i>parts per million</i> (NMR)
q	Quartett (NMR)
s	Singulett (NMR)
sh	Schulter (UV/Vis-Spektroskopie)
SP-4	Quadratisch-planare Koordinationssphäre (IUPAC-Polyedersymbol)
SPY-5	Quadratische Pyramide (IUPAC-Polyedersymbol)
SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i>
SS-4	<i>seesaw</i> (Wippe, Sägebock; IUPAC-Polyedersymbol))
t	Triplett (NMR)
T-4	Tetraeder (IUPAC-Polyedersymbol)
TAP	Trigonales Antiprisma
TBPY-5	Trigonale Bipyramide (IUPAC-Polyedersymbol)
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
TPR-6	Trigonales Prisma
vOC-5	Vakantes Oktaeder (Polyedersymbol nach Alvarez) ^[1]

0.2 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}_8(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)_4(\text{L-tartH}_{-1}\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 2 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}_8(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)_4(\text{L-tartH}_{-1}\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- 3 $\text{Li}_7[\text{Cu}_8(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)_4(\text{L-tartH}_{-1}\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_6] \text{NO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
- 4 $\text{Na}_7[\text{Cu}_8(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)_4(\text{L-tartH}_{-1}\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_6] \text{NO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O} \cdot 0.66\text{CH}_3\text{OH}$
- 5 $\text{K}_2\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- 6 $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- 7 $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
- 8 $\text{Cs}_6[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- 9 $[\text{Cu}_2(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)(\text{NH}_3)_4]$
- 10 $\{[\text{Cu}(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)]_{n/n}\}$
- 11 $\{[\text{Cu}_2(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{n/n}\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 12 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L-tart})_2$
- 13 $\{[\text{Cu}_2(\text{rac-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{n/n}\} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$
- 14 $[\text{Cu}(\text{rac-tart})] \cdot x\text{H}_2\text{O} (x \approx 1.3)$
- 15 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\}_3][\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\}_2](\text{rac-tart})_6$
- 16 $\text{Li}_{14}\{[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^{1,2,3,4})_3][\text{Ni}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{D-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^{1,2,3,4})_3]\} \cdot 45\text{H}_2\text{O}$
- 17 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OTf})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 18 $\{[\text{Ni}(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)]_{n/n}\}$
- 19 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{L-tart})$
- 20 $\{[\text{Ni}_2(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ni}_2(\text{D-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- 21 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{rac-tart})$
- 22 $\{[\text{Fe}_2(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{n/n}\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 23 $\{[\text{Fe}(\text{rac-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)(\text{H}_2\text{O})_2]_{n/n}\}$
- 24 $\{[\text{Cu}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,5\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)(\text{H}_2\text{O})]_{n/n}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 25 $\{[\text{Cu}(\text{rac-Glc}1,6\text{A}_21,6\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^5, \text{O}^6)(\text{H}_2\text{O})_2]_{n/n}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 26 $\text{KNa}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc}1,6\text{A}_21,2,6\text{H}_{-3}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^5, \text{O}^6)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 27 $\text{K}_{0.58}\text{Li}_{7.42}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc}1,6\text{A}_21,2,3,4,5,6\text{H}_{-6}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3: \kappa^2\text{O}^4, \text{O}^5)_2] \cdot 17.21\text{H}_2\text{O}$
- 28 $[\text{Cu}_6(\text{rac-Glc}1,6\text{A}_2\text{H}_{-3})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 29 $[\text{Cu}_6(\text{rac-Glc}1,6\text{A}_21,2,3,4,5,6\text{H}_{-6}\text{-}\kappa^6\text{O}^{1,2,3,4,5,6})_2(\text{NH}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- 30 $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 31 $\text{Na}_4[\text{Ga}_2(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)_2(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 32 $\text{Li}_6[\text{Ga}(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2\text{OH}] \cdot 11.67\text{H}_2\text{O}$
- 33 $\text{Li}_7[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5}\text{-}\kappa^3\text{O}^3, \text{O}^4, \text{O}^5)_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

- 34 $\text{Na}_7[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5}\text{-}\kappa^3\text{O}^3,\text{O}^4,\text{O}^5)_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$
- 35 $\text{K}_{24}[\{\text{Ga}_6(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5}\text{-}\kappa^5\text{O}^{1,2,3,4,5})_6\}_2]\cdot 132\text{H}_2\text{O}$
- 36 $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{EthdH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1,\text{O}^2)_2(\text{EthdH}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1)]\cdot 5\text{Ethd}$
- 37 $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{FpinH}_{-2})_2\text{OH}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 38 $\text{Na}_4[\{\text{Ga}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\text{OMe}\}_2]\cdot 5\text{MeOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$
- 39 $\text{Li}_2[\text{Ga}(\text{AnErytH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2,\text{O}^3)_2\text{OMe}]\cdot 2\text{MeOH}$
- 40 $\text{Na}_2[\text{Ga}_2(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH}_{-4}\text{-}\kappa^3\text{N}^2,\text{O}^1,\text{O}^3:\kappa^3\text{O}^4,\text{O}^5,\text{O}^6)_2]\cdot 12.33\text{H}_2\text{O}$
- 41 $\text{Na}_{1.75}[\text{Cr}(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH}_{-2}\text{-}\kappa^3\text{N}^2,\text{O}^1,\text{O}^3)_2]\text{Cl}_{0.75}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 42 $\text{Na}_2[\text{NiGe}(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH}_{-4}\text{-}\kappa^3\text{N}^2,\text{O}^1,\text{O}^3:\kappa^3\text{O}^4,\text{O}^5,\text{O}^6)_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

0.3 Chemische Nomenklatur

0.3.1 Allgemeines

- Die topographische Umgebung eines Zentralatoms wird Koordinationsfigur oder Koordinationsstruktur genannt. Der Begriff „Koordinationsgeometrie“ wird in diesem Zusammenhang nicht benutzt. In gleicher Weise wird bei quantenchemischen Rechnungen von einer Strukturoptimierung und nicht von einer „Geometrieoptimierung“ gesprochen.
- Da die verwendeten Liganden oftmals mehrere funktionelle Gruppen aufweisen, die unterschiedlich an das Zentralatom binden können, ist eine eindeutige Beschreibung des Bindungsmusters in der Summenformel notwendig. Dies wird durch die κ -Nomenklatur erzielt, die sowohl Auskunft über die Zähigkeit als auch über die Art der Atome, die an das Zentralatom gebunden sind, eine Aussage trifft. Verbrückende einzählige Liganden werden durch das Präfix „ μ -“ gekennzeichnet. Wenn Mehrdeutigkeit ausgeschlossen ist, wird zur Übersicht auf erstere Nomenklatur, vor allem im Ergebnis- und Diskussionsteil, verzichtet; beispielsweise wird aus $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ die vereinfachte Summenformel $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
- Die IUPAC differenziert zwischen homoleptischen und heteroleptischen Koordinationsverbindungen. In dieser Arbeit wurde zusätzlich der Begriff *homoleptoid* eingeführt, der eine Koordinationsumgebung beschreibt, bei der die Liganden mit Ausnahme von (deprotonierten) Lösungsmittelmolekülen gleichen Typs sind. Diese Bezeichnung wird hier insbesondere auf Chelatkomplexe mit deprotonierten Zuckersäuren angewendet und soll diese von heteroleptischen Verbindungen mit Hilfsliganden abgrenzen.
- Durch Symmetrieoperationen erzeugte gleiche Atome werden mit kleinen römischen Zahlen versehen, z. B. O1 und O1ⁱ. Diese Kürzel werden zur Übersicht innerhalb einer kristallinen Verbindung einheitlich vergeben. Als Bezugspunkt zur Nummerierung wird die Tabelle für die Parameter der Wasserstoffbrücken verwendet.
- Zur graphensatztheoretischen Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungsmotiven dienen Deskriptoren $G_d^a(n)$. Grundlegende Strukturelemente sind Ringe (R), Ketten (C), intramolekulare Ringe (S) und diskrete bzw. finite Muster (D). Tiefgestellt hinter dem Typ-Buchstaben erscheint die Zahl der Wasserstoffatome im Motiv (d), hochgestellt die Zahl der Atome, die als Akzeptoren auftreten (a). Anschließend folgt in Klammern der Grad des Musters, also die Zahl der Atome im jeweiligen Motiv, wobei Wasserstoffatome mitgezählt werden. Der Ring $R_4^2(8)$ wird beispielsweise aus acht Atomen gebildet. Vier dieser Atome sind H-Atome – daher die tiefgestellte vier, zwei der Sauerstoffatome sind Akzeptoren, daher eine hochgestellte zwei.^[2]

0.3.2 Nomenklatur der Stabilitätskonstanten

- Die Benennung von Gleichgewichtskonstanten ist in der Literatur uneinheitlich. Meist wird jedoch der Begriff (*Schritt-*)*Protonierungskonstante* für Liganden und *Metallkomplexbildungskonstante* für Koordinationsverbindungen verwendet.^[3] Im englischsprachigen Raum wird meist von *stability constants* gesprochen, die häufig die Bruttobeständigkeitskonstante der betreffenden Spezies bezeichnen. Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Komplexe stets die *Bruttobeständigkeitskonstante* angegeben, das Produkt der Schrittkonstanten. Die Begriffe Protonierungskonstante und Säurekonstante werden synonym gebraucht. Um den Umgang mit sehr großen oder sehr kleinen Zahlen zu vermeiden, wird hier der dekadische Logarithmus der Konstanten betrachtet ($\lg \beta$). Die Kalibrierung der pH-Elektrode bei allen potentiometrischen Studien erfolgte auf Grundlage von Standardpuffern, aus denen mittels der Titrationssoftware TIAMO 2.0 (s. Kap. 6.1.1, S. 195) das Standardelektrodenpotenzial, die Steilheit der Elektrode sowie der Steilheitsfaktor ermittelt wurden.^[3] Somit wurden gemessene Elektrodenpotenziale bestimmten pH-Werten gleichgesetzt und diese dann ausgegeben; daher sind die hier abgeschätzten Konstanten *gemischte Stabilitätskonstanten* (*mixed stability constants*) und nicht kritisch (*critical stability constants*), die eine Elektrodenkalibrierung nach dem Verfahren nach Gran verlangen. Details zur Definition von unterschiedlichen pH-Skalen, zu *critical stability constants* und den Voraussetzungen dafür finden sich bei Martell.^[3]
- Ähnlich zur Benennung der Stabilitätskonstanten wird auch die Definition unterschiedlich in der Literatur gehandhabt. So kann die logarithmierte Beständigkeitskonstante einer Spezies, vor allem Chelatkomplexe mit mehrfach deprotonierbaren Liganden, auch einen negativen Wert aufweisen, aus der die hohe thermodynamische Stabilität nicht sofort ersichtlich ist. Das Auftreten negativer Werte ist auf die IUPAC-Formulierung zurückzuführen, Spezies in protonendefizienter Form anzugeben. Die Umrechnung in geläufige Beständigkeitskonstanten sei am Beispiel CuH_{-4} gezeigt. Koordinierende Lösungsmittelmoleküle werden bei dieser Schreibweise nicht berücksichtigt und die Bezeichnung H_{-1} steht lediglich für ein abstrahiertes Proton. In gleicher Weise wird auf die Angabe von Ladungen verzichtet. Da bei CuH_{-4} kein weiterer Ligand vertreten ist, darf diese Spezies mit dem literaturbekannten $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Ion gleichgesetzt werden, welches aus Deprotonierung von vier Wassermolekülen eines hydratisierten Kupfer(II)-Ions hervorgeht. Es ist zu beachten, dass ein CuH_{-4} auch etwa durch jeweilige doppelte Deprotonierung zweier Wassermoleküle entstehen kann. Die hypothetische Möglichkeit eines Oxidoliganden kann allerdings aufgrund der geringen Lewis-Acidität des betrachteten Metall-Ions ausgeschlossen werden. Die Bildung des Tetrahydroxidocuprat-Ions wird durch folgende Reaktion beschrieben:

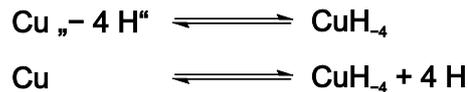


Unter dem Gesichtspunkt, dass die Ionenstärke in den betrachteten Lösungen konstant ist und die Konzentration der Spezies in Lösung bei ca. $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ liegt, also in stark verdünnten

Lösungen gearbeitet wurde, ist die Konzentration näherungsweise identisch mit der Aktivität. Demnach ergibt sich für die Beständigkeitskonstante:

$$\beta_{\text{Cu(OH)}_4^{2-}} = \frac{[\text{Cu(OH)}_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^4}$$

Die für Komplexverbindungen üblichen eckigen Klammern wurden zur Übersicht weggelassen. Ähnlich dazu lässt sich die Entstehung eines CuH_{-4} durch folgende Reaktionen beschreiben:



„Cu“ bezeichnet Kupfer(II) im Standardzustand und „H“ steht für ein Proton. Es gilt dann für die Beständigkeitskonstante unter Berücksichtigung der entsprechenden Ladungen:

$$\beta_{\text{CuH}_{-4}^{2-}} = \frac{[\text{CuH}_{-4}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^4} = \frac{[\text{CuH}_{-4}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Da außerdem für das Ionenprodukt des Wassers gilt

$$K_w = \beta_{\text{H}_{-1}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

und $\text{CuH}_{-4} \equiv [\text{Cu(OH)}_4]^{2-}$ ist, folgt nun:

$$\beta_{\text{CuH}_{-4}^{2-}} = \frac{[\text{CuH}_{-4}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{[\text{Cu(OH)}_4^{2-}] K_w^4}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^4} = \beta_{\text{Cu(OH)}_4^{2-}} \cdot K_w^4$$

Oder:

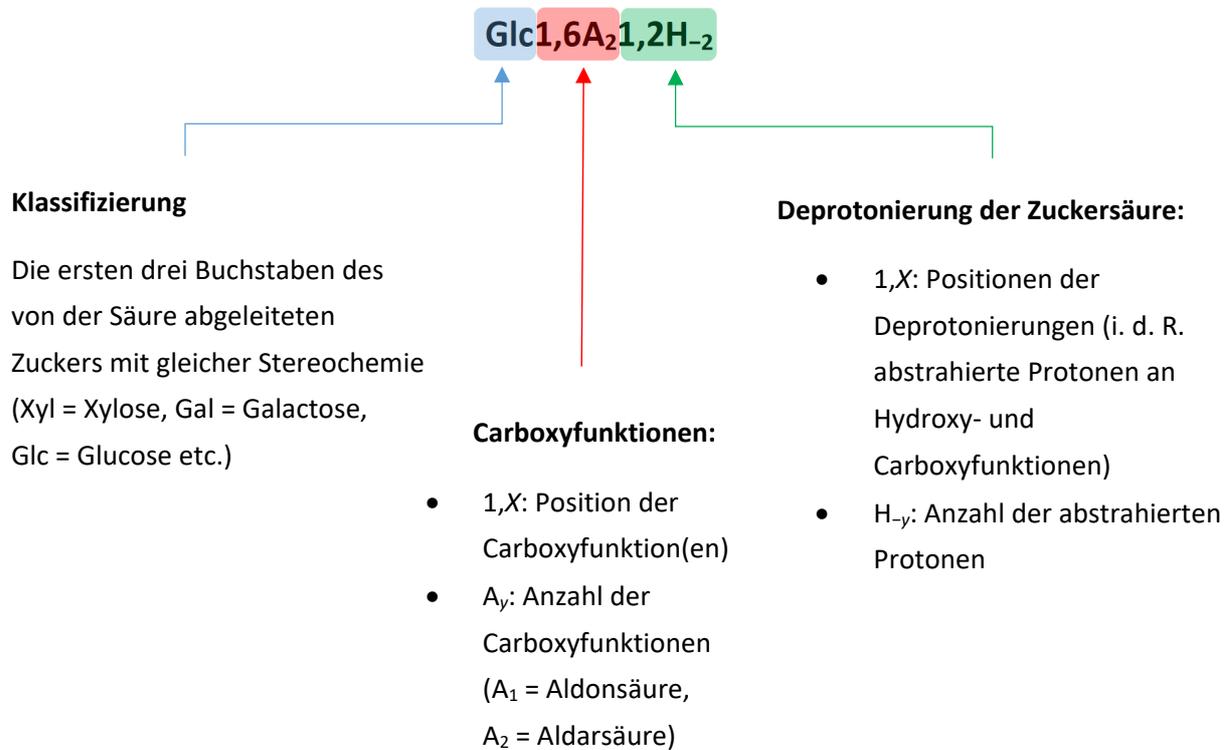
$$\lg \beta_{\text{Cu(OH)}_4^{2-}} = \lg \beta_{\text{CuH}_{-4}^{2-}} + 4pK_w$$

Es ergibt sich somit, dass lediglich durch Addition des entsprechenden pK_w -Wertes die gewünschten logarithmierten Beständigkeitskonstanten erhalten werden können. Bei z abstrahierten Protonen muss z-mal der pK_w -Wert aufsummiert werden, der u. a. von der Art und Konzentration des Elektrolyten sowie der Temperatur abhängt und somit von 14 abweichen kann. Enthält die Spezies zusätzlich einen deprotonierbaren Liganden der Form LH_2 mit zwei aciden Carboxyfunktionen wie im Falle der Weinsäure, kann bei der Umrechnung ähnlich verfahren werden. Demnach kann die Beständigkeitskonstante einer Spezies der allgemeinen Form $\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_{-z}$ durch z-malige Addition des pK_w -Wertes ermittelt werden. In Anwesenheit solcher Liganden ist allerdings zu beachten, dass ein H_{-1} sowohl für ein deprotoniertes Lösungsmittelmolekül als auch für ein weiter deprotoniertes Ligandmolekül stehen könnte. Die in dieser Arbeit betrachteten Zuckersäuren weisen neben den

Carboxyfunktionen auch schwach acide Hydroxyfunktionen auf, deren Säurekonstanten durch reine Potentiometrie in Abwesenheit von Metallionen aufgrund Protolysegleichgewichte nicht zugänglich sind. So könnte ein H_{-1} sowohl einen Hydroxidoliganden als auch einen Zuckersäureliganden repräsentieren, bei dem die Carboxyfunktionen und eine Hydroxyfunktion deprotoniert vorliegen. Da außerdem die Position der Deprotonierung im Falle mehrerer schwach acider OH-Funktionen unbekannt ist, werden die verfeinerten Beständigkeitskonstanten als *Makrokonstanten* bezeichnet. Entsprechende *Mikrokonstanten* sind durch potentiometrische Methoden allein nicht zugänglich. Analog zu einer dominierenden Anzahl von Literaturstellen werden in dieser Arbeit „fehlende“ Protonen (H_{-z}) in die logarithmierte Konstante miteinbezogen, sodass auch negative Werte resultieren können.

0.3.3 Nomenklatur der Zuckersäuren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insbesondere Aldarsäuren als Liganden betrachtet. In Summenformeln folgen diese der bereits von Oliver Labisch^[4] und Gernot Kramer^[5] eingeführten Nomenklatur. Diese sei am Beispiel der Glucarsäure erklärt:



Einzigste Ausnahme dieser Nomenklatur ist Weinsäure. Alle Stereoisomere werden mit tartH₂ abgekürzt, die Stereoinformation wird als Präfix vor dem Liganden angegeben (z. B. L-tartH₂ anstatt L-Thr1,4A₂ und *meso*-tartH₂ anstatt Ery1,4A₂). Zur Übersicht wird häufig auf die Angabe der Drehrichtung der Polarisationssebene des linear polarisierten Lichts (+ oder -) verzichtet. Die Bezeichnung tart steht für die zweifach negativ geladenen Salze der Weinsäure, die **Tartrate**. Weitere, von den Hydroxyfunktionen, abstrahierte Protonen werden wie oben als H_{-x} mit x = 1,2 angegeben.

1 Einführung

Ein Großteil der in dieser Arbeit verwendeten Liganden zur Synthese von Koordinationsverbindungen lässt sich von Kohlenhydraten ableiten. Als Produkt des Calvin-Zyklus der Photosynthese dienen Saccharide als chemische Energiespeicher, stabile Schütz- und Gerüstelemente und sichern somit die Existenz von Prokaryonten und Eukaryonten.^[6] Die Kohlenhydratsynthese sowie der Abbau sind darüber hinaus die bedeutsamsten Bestandteile des primären Metabolismus. So lassen sich auch Beziehungen zu anderen Biosynthesewegen, beispielsweise zum Lipidstoffwechsel oder zur Nukleotidbiosynthese herstellen. Viele Metabolite enthalten zudem Kohlenhydrateinheiten, wie etwa Glykoproteine oder Glykolipide, in denen sie die Struktur und Funktion dieser Stoffe beeinflussen.^[6,7] Glucose stellt dabei aufgrund seiner chemischen Stabilität den mit Abstand am häufigsten in der Natur vorkommende Vertreter (99.9 % aller Kohlenhydrate) dar; dieser Zucker findet sich zwar auch als einzelner C₆-Baustein, häufiger aber verknüpft mit anderen Sacchariden. Als Beispiel hierfür ist Cellulose zu nennen, ein aus 10⁶–10⁸ Glucopyranoseeinheiten aufgebautes Polykondensat, das einen wesentlichen Bestandteil aller Zellwände von an Land lebenden Pflanzen darstellt.^[8,9]

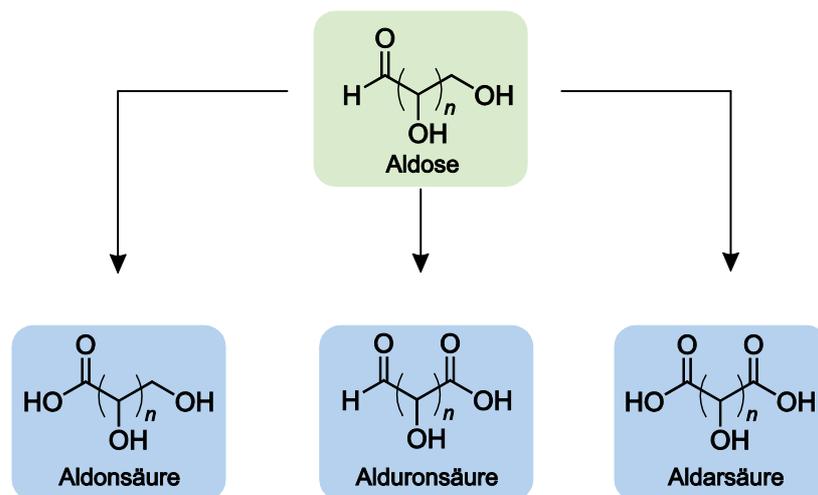
Bereits im 19. Jahrhundert wurden Zucker aufgrund ihrer biologischen Relevanz strukturell untersucht. Herausragende Arbeiten wurden dabei von Emil Fischer veröffentlicht, der dann im Jahre 1902 für sein Gesamtwerk auf dem Gebiet der Zucker (und Purine) mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde.^[10] Heute zeigen Zucker ein weites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten: Das aus Zuckerrüben und Zuckerrohr gewonnene Disaccharid Saccharose ist ein Standardsüßungsmittel in der Lebensmittel- und Arzneimittelindustrie.^[7] Lactose wird als Verdünnungsmittel bei der Herstellung von Tabletten verwendet und Cellulose ist ein wichtiger Rohstoff zur Papierherstellung.^[7,9]

Koordinationsverbindungen von Metallionen mit Kohlenhydraten und deren Derivate wurden bereits Anfang des 20. Jahrhunderts intensiv studiert, wie das von Lippmann verfasste Lehrbuch über die Zuckerchemie aus dem Jahre 1904 zeigt.^[11] Aufgrund der Vielzahl an möglichen Isomeren der Zucker und der Instabilität der entstehenden Komplexe blieb das Gebiet lange Zeit nur zu einem geringen Teil erforscht, es lagen lediglich einige Untersuchungen in Lösung vor.^[12] Zudem gelang es erst Ende des 20. Jahrhunderts, die Struktur homoleptischer Komplexe mit Zuckern und deren Derivaten mit verschiedenen Metallionen aufzuklären.^[13–15] Dabei ist es durchaus von Interesse, die Interaktion von Metallionen mit Kohlenhydraten zu untersuchen, um etwa neue Materialien mit definierten Metall-Sauerstoff-Kohlenhydrat-Strukturmustern aufzubauen oder neue metallkatalysierte Reaktionen zur stereoselektiven Synthese von polyfunktionalen Sacchariden zu entwickeln.^[16]

1.1 Zuckersäuren

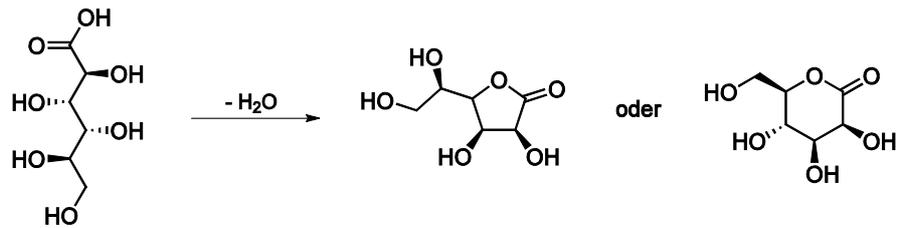
1.1.1 Grundlagen

Werden Kohlenhydrate an einem terminalen Kohlenstoffatom oder zwei terminalen Kohlenstoffatomen zur Carbonsäure oxidiert, gelangt man zu Zuckersäuren. Die α -Hydroxyfunktion einer Zuckersäure zeigt aufgrund des elektronenziehenden $-I$ -Effekts der Säuregruppen eine höhere Acidität, sodass im schwach Sauren und im Neutralen vor allem Carboxylatfunktion und (deprotonierte) Hydroxyfunktion an ein Metallzentrum koordinieren.^[14] Schon früh wurde erkannt, dass in Anwesenheit von Zuckersäuren wie Weinsäure die Bildung undefinierter (Hydr)oxid-Spezies Lewis-saurer Ionen, wie Kupfer(II) ausbleibt und stattdessen Verbindungen dieses Zuckerderivats mit dem Metall gebildet werden.^[17] Aufgrund ihrer chelatierenden Eigenschaft werden Zuckersäuren als biologisch abbaubare Komplexreagenzien in der Medizin (z. B. Chemotherapie)^[18] oder als Calciumbindemittel verwendet.^[19] Daneben werden sie in der Lebensmittelindustrie als pH-Regulatoren eingesetzt oder dienen als Edukt synthetischer Polymere (v. a. Polyamide).^[19-21] Von Aldosen abgeleitete Zuckersäuren lassen sich grundsätzlich in drei Gruppen einteilen: Aldonsäure, Alduronsäuren und Aldarsäuren (s. Schema 1.1). Aldonsäuren, die sich durch eine einzige



Schema 1.1: Einteilung der Zuckersäuren.

Carboxyfunktion auszeichnen, können durch milde Oxidationsmittel, wie Chlor, Brom oder Iod gewonnen werden. Infolge ihrer Neigung zur Bildung von Lactonen im Sauren werden sie häufig als Salze isoliert. Dabei ist die Entstehung von fünfgliedrigen γ -Lactonen (1,4-Lacton) gegenüber sechsgliedrigen δ -Lactonen (1,5-Lacton) aufgrund der Ähnlichkeit der Bindungslängen und Bindungswinkel zur offenkettigen Form meist energetisch begünstigt. Die verschiedenen Formen sind anhand von Mannonsäure in Schema 1.2 (S. 3) illustriert.^[22] Uronsäuren zeichnen sich dagegen durch eine Aldehydgruppe und eine Säurefunktion aus. Diese können durch Oxidation von Kohlenhydraten mit Sauerstoff in Anwesenheit von Platin als Katalysator isoliert werden, wobei zuvor das anomere Kohlenstoffatom geschützt wird.^[22]



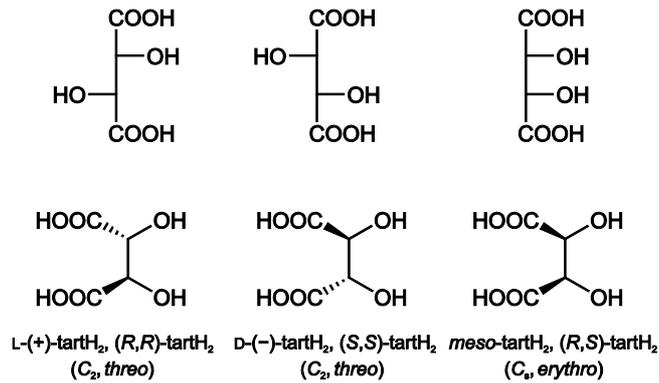
Schema 1.2: Bildung des D-Mannonsäure- γ -lactons (auf Produktseite links, bevorzugt) bzw. des D-Mannonsäure- δ -lactons (rechts) ausgehend von D-Mannonsäure.

Harschere oxidative Bedingungen, wie konzentrierte Salpetersäure, führen schließlich zu Aldarsäuren.^[23,24] Obwohl diese Reaktion seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannt ist,^[23,24] ist der Mechanismus dahinter noch nicht völlig verstanden. In der Literatur werden verschiedene Reaktionswege vorgeschlagen, etwa über die Bildung von Nitrat- und Nitritestern, wobei das Zwischenprodukt HNO_2 das eigentliche Oxidationsmittel darstellt. Dabei werden Stickstoffoxide unterschiedlicher Stöchiometrie erzeugt, die im Wässrigen miteinander im Gleichgewicht stehen und das Oxidationsmittel regenerieren.^[20] Diese Reaktion wurde in den 1950er Jahren zwar schon im technischen Maßstab durchgeführt,^[25] war aber aufgrund vieler Nachteile (Bildung toxischer Stickstoffoxide, hohe Exothermie, geringe Ausbeute) in der Industrie vergleichsweise selten. Erst Anfang des 21. Jahrhunderts wurde diese Methode weiterentwickelt, sodass sie Eingang in die Industrie gefunden hat.^[26] Die Zuckeroxidation mittels konzentrierter HNO_3 lässt sich so beispielsweise kontrolliert in einem Reaktor durchführen, bei dem Druck und Temperatur reguliert werden können.^[26–28] Brückner *et al.* konnten vergleichsweise mild die Zuckersäuren D-Glucarsäure, *meso*-Galactarsäure und D-Mannarsäure aus den Kohlenhydraten unter Verwendung eines Überschusses an Brom oder Chlor in Anwesenheit von 4-AcNH-TEMPO als Katalysator herstellen. Vorteile dieser Reaktion sind hohe Ausbeuten (70–85 %), eine einfache Aufarbeitung und nur ein geringer Teil an Nebenprodukten (vorwiegend Alkalihalogenide).^[29] Da die Aldarsäuren Weinsäure, Xylarsäure und Glucarsäure im Fokus dieser Arbeit stehen, werden im Folgenden die biologische und industrielle Bedeutung sowie der bisherige Stand der Koordinationschemie zu diesen Zuckersäuren näher erläutert.

1.1.2 Bedeutung von Weinsäure

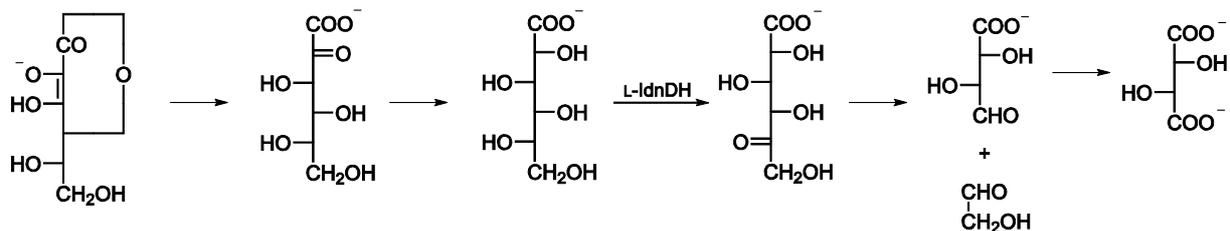
Weinsäure eine C_4 -Aldarsäure und existiert in Form drei verschiedener Isomere (s. Schema 1.3, S. 4). Das in der Natur am häufigsten anzutreffende Isomer ist das L-(+)-Enantiomer. Das D-(-)-Enantiomer wird nur von einigen mikrobiellen Organismen produziert und die *meso*-Form hat keine biologische Bedeutung.^[30] In der Industrie wird L-Weinsäure primär als Geschmacksstoff für eine Reihe von Lebensmitteln und Getränken verwendet.^[31]

Botanisch betrachtet ist L-Weinsäure eher selten und lediglich in wenigen Pflanzenspezies zu finden, darunter in ungewöhnlich hoher Konzentration (7.5 g L^{-1}) in *Vitis vinifera* (Weinrebe).^[30] Der Ursprungsmetabolit dieser Verbindung ist L-Ascorbat, das über 2-Keto-L-Gulonat, L-Idonat, 5-Keto-



Schema 1.3: Die verschiedenen Isomere der Weinsäure, jeweils als Fischer-Projektionsformel (oben) und stereochemisch (unten, zur Nomenklatur siehe Konventionen und Abkürzungen).

D-Gluconat und L-threo-Tetruronat zum Zielmolekül abgebaut wird (s. Schema 1.4). Damit liegt die Weinsäurebiosynthese außerhalb des oxidativen Metabolismus von Kohlenhydraten. Der Mechanismus hinter der Bildung der Intermediate sowie die beteiligten Enzyme konnten allerdings noch nicht aufgeklärt werden. Erst kürzlich identifizierten Ford *et al.* die Gene in *Vitaceae*, die die an der Biosynthese von L-Weinsäure beteiligten Proteine codieren.^[31] Welche Funktionen diese Proteine haben, wird noch diskutiert.



Schema 1.4: Vermuteter Stoffwechselweg für die Synthese von L-Tartrat. Verbindungen von links: L-Ascorbat, 2-Keto-L-gulonat, L-Idonat, 5-Keto-D-gluconat, L-threo-Tetruronat (oben) und Glycolaldehyd (unten), L-Tartrat. Einziges bereits identifiziertes Enzym ist L-Idonat-Dehydrogenase (L-IdnDH), das den wohl geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Synthese katalysiert. Reaktionspfeile sind nur formal, Reversibilität ist nicht ausgeschlossen.^[31]

1.1.3 Allgemeines zur Koordinationschemie der Weinsäureisomere

Die Komplexchemie von Weinsäure, vor allem der enantiomeren D- oder L-Weinsäure mit Metallionen, ist sehr umfangreich. Es wurden bereits mindestens 355 Arbeiten publiziert, in denen die Wechselwirkung dieses Liganden mit Metallionen in Lösung untersucht wurde, darunter zu einem großen Teil pH-potentiometrische (≥ 130), spektroskopische (≥ 31) und Verteilungsstudien (≥ 53 , Stand: SCDBase 2005). Darüber hinaus wurden bis Ende des Jahres 2015 bereits 592 Kristallstrukturen veröffentlicht, in denen Weinsäure zusammen mit einem Metallion auftritt. Abb. 1.1 (S. 5) gibt einen Überblick über den Anteil der Elemente der Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems in Kristallstrukturen mit Weinsäure. Daraus ist zu entnehmen, dass die erste Übergangsmetallreihe mit 220 Kristallstrukturen dominierend ist, wobei in mindestens 137 dieser Verbindungen eine direkte

Komplexierung eines Metallions angezeigt wird. Diese Eingrenzung ist jedoch unsicher, da von der Kristallstrukturdatenbank CSD (*Cambridge Structural Database*) aufgrund des Alters mancher Publikationen nicht immer eine Koordination zuverlässig erkannt wird, die tatsächliche Zahl dürfte daher höher sein.

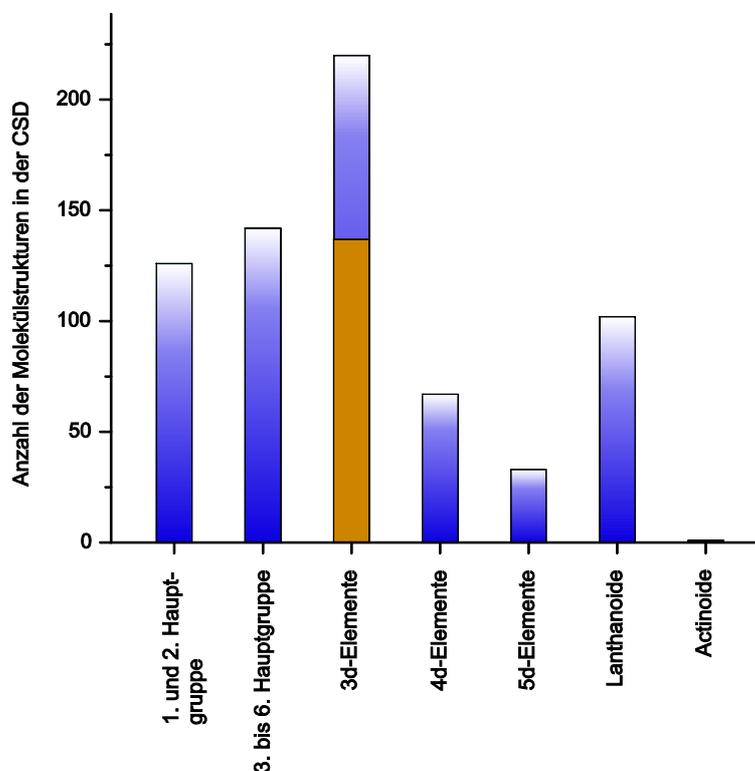
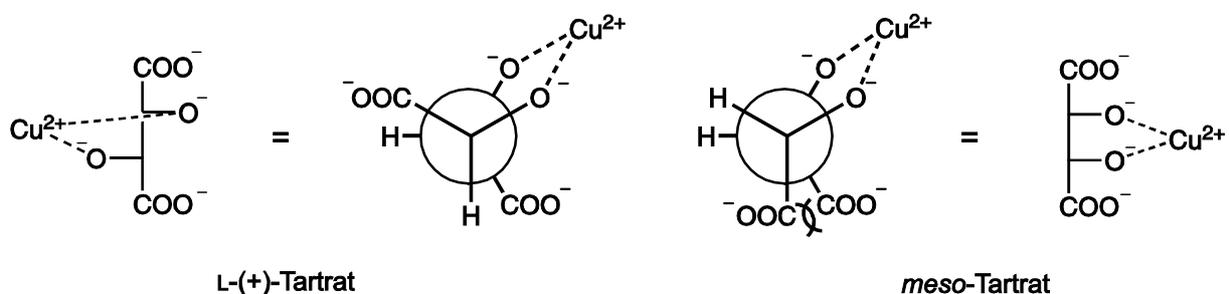


Abbildung 1.1: Verteilung von kristallinen Verbindungen mit Tartrat in der CSD. Es wurden nur Metalle und Halbmetalle berücksichtigt. Bei den 3d-Elementen ist die Zahl der Strukturen, in denen von der Datenbank eine Koordination an ein Metallzentrum angezeigt wird, orange hinterlegt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll nicht für jedes Element ein detaillierter Überblick über das Verhalten in Lösung sowie über kristallin erhaltene Verbindungen gegeben werden. Lediglich für das d^9 -Metallion Kupfer(II), das im Zusammenhang mit Fehlings Lösung hier den Schwerpunkt darstellt, soll Literatur zu Speziesverteilungen in Lösung und zu bereits synthetisierten Spezies näher vorgestellt werden. Anschließend werden anhand von Beispielen Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Komplexverbindungen mit 3d-Elementen und Hauptgruppenelementen erörtert, wobei besonders Speziesverteilungen in Lösung und häufige Bindungsmuster von Weinsäure betrachtet werden.

1.1.4 Tartratocuprate und Fehlings Lösung

Fehlings Lösung, eine alkalische Lösung aus Kupfer(II)-Ionen und L-(+)-Weinsäure (LH₂) ist ein bekanntes Standardnachweisagens für reduzierende Substanzen. Ursprünglich wurde dieses Reagenz von Hermann Christian von Fehling entwickelt, um den Zuckergehalt im menschlichen Harn zu bestimmen.^[32] Heutzutage wird diese Lösung zur Unterscheidung zwischen reduzierenden und nicht-reduzierenden Zuckern eingesetzt.^[33] Zudem ist die fehlingische Lösung eine der ersten Nachweismethoden, mit denen bereits Gymnasialschüler konfrontiert werden. Obwohl die Verwendung dieser tiefblauen Lösung bereits nahezu 170 Jahre zurückreicht, blieb die Struktur des offensichtlichen Tartratocuprats, das eine Präzipitation von Cu(OH)₂ verhindert, unbekannt. Sonderbarerweise gehen einige Lehrbücher, darunter die Werke der Autoren Cotton *et al.*, Holleman und Wiberg sowie Riedel davon aus, dass *meso*-Weinsäure eine Komponente der fehlingischen Lösung ist,^[34–36] obwohl das europäische und US-amerikanische Arzneibuch L-(+)-Weinsäure aufgrund höherer Stabilität der gebildeten Cuprate vorschreiben. Die höhere Stabilität des Komplexes mit L-Tartrat gegenüber *meso*-Tartrat ist in Schema 1.5 anhand der ungünstigsten ekliptischen Konformation illustriert. Gemäß den Arzneibüchern wird Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, Kaliumnatrium-L-(+)-tartrat (Seignettesalz) und Natriumhydroxid in einem molaren Verhältnis von 1:3.8:5.8 in Wasser ($c_{\text{Cu}} = 0.217 \text{ mol L}^{-1}$) vermischt, sodass eine tiefblaue Lösung erhalten wird (pH 13.5–14.0).^[37,38] Proben werden auf ihre reduzierende Eigenschaften überprüft, indem wenige Tropfen dieser Lösung hinzugefügt werden; nach kurzem Erhitzen bildet sich am Ende ein roter Niederschlag von Cu₂O, der die reduzierende Spezies anzeigt.



Schema 1.5: Newman-Projektionen der ekliptischen Konformationen von vollständig deprotonierter L- und *meso*-Weinsäure. Aufgrund elektrostatischer Repulsion zwischen den Carboxylatfunktionen in *meso*-Tartrat ist der entsprechende Kupfer(II)-Komplex mit L-Tartrat stabiler einzuschätzen. Zur Übersicht ist die Fischer-Projektion des entsprechenden Enantiomers gezeigt.

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts begannen mehrere Forschungsgruppen, die Zusammensetzung der aktiven Spezies dieser Lösung aufzuklären. Die ersten Studien über basische Lösungen von Kupfer(II) und enantiomerer Weinsäure wurden von Bullheimer und Seitz im Jahre 1899 und 1900 sowie von Traube im Jahre 1921 veröffentlicht. Beide Gruppen kamen zu dem Schluss, dass das [Cu(L-tartH₋₂)₂]⁶⁻-Ion die vorherrschende Spezies in der fehlingischen Lösung darstellt.^[39–41] Aufgrund fehlender technischer Möglichkeiten konnten die Formeln einiger Alkalisalze des Cuprats nur mittels Elementaranalyse bestimmt werden, die Struktur der Spezies blieb jedoch unklar. Seitdem sind nur wenige synthetische Studien über alkalische Verbindungen erschienen, die meisten dieser bestätigten

frühere Ergebnisse, wie eine Arbeit von Pfeiffer *et al.* aus dem Jahre 1948. *De facto* konnte bis jetzt keine Verbindung mit Kupfer(II) und L-(+)-Weinsäure aus Lösungen über pH 9 isoliert und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Unter der Verwendung eines racemischen Gemischs von Weinsäure konnten allerdings folgende Verbindungen vollständig charakterisiert werden: $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{rac-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3\text{O}^4)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,^[42–44] $\text{Li}_4[\text{Cu}_2(\text{rac-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3\text{O}^4)_2] \cdot 11.75\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{rac-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$,^[33] wobei letzterer als Fehling-analoger Komplex betrachtet werden kann („Fehlings Racemat“). Abb. 1.2 illustriert die Molekülstrukturen der Anionen der beiden letztgenannten Verbindungen. Stöchiometrisch sind diese Spezies als $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}$ and $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$ zu bezeichnen.

Zur Aufklärung der Speziesverteilung in Lösung wurden potentiometrische,^[45–50] polarographische,^[51–54] elektroforetische,^[55] UV/Vis- und CD-spektroskopische^[56–60] sowie Extraktionsstudien^[61] von Kupfer(II) und L-(+)-Weinsäure publiziert. Lediglich wenige dieser Arbeiten konzentrierten sich jedoch auf das alkalische Milieu (pH > 9) oder präsentierten ein Modell für einen weiten pH-Bereich. Dabei fällt auf, dass die meisten Untersuchungen für die saure und neutrale Region ein ähnliches Modell zeigen. Während mono- und dinukleare Spezies wie CuL , CuLH und Cu_2L_2 bei niedrigem pH-Werten gebildet werden, dominieren oligonukleare Spezies wie $\text{Cu}_8\text{L}_6\text{H}_{-10}$ oder $\text{Cu}_6\text{L}_4\text{H}_{-7}$ im Neutralbereich. Eine der ersten umfassenden Studien dieses Systems wurde von Lefebvre

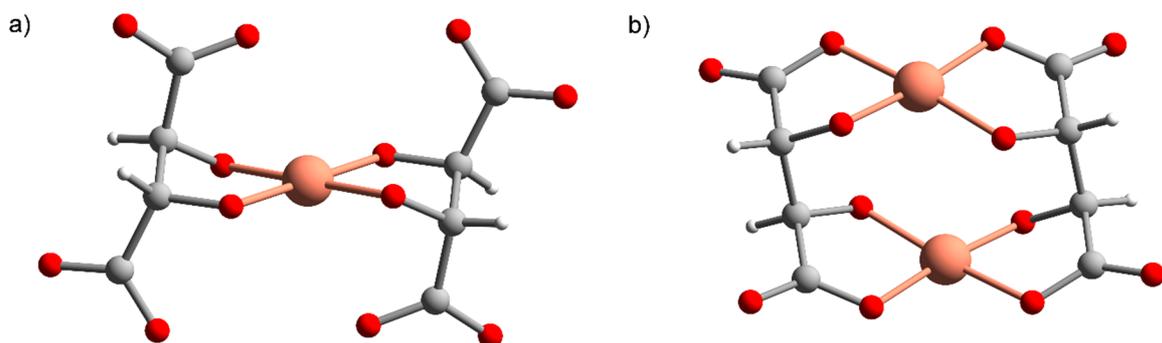


Abbildung 1.2: Molekülstrukturen der Anionen in a) $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{rac-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und b) $\text{Li}_4[\text{Cu}_2(\text{rac-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3\text{O}^4)_2] \cdot 11.75\text{H}_2\text{O}$ im Kristall.^[33] Farbschema: Kohlenstoff grau, Wasserstoff weiß, Sauerstoff rot und Kupfer braun.

im Jahre 1957 durchgeführt. Unter Zuhilfenahme von potentiometrischer Titration und UV/Vis-Spektroskopie schlug er ein Modell vor, in dem ein mononukleares CuL die Spezies bei niedrigem pH-Wert darstellt und die octanukleare Spezies $\text{Cu}_8\text{L}_6(\text{OH})_{10}$ (= $\text{Cu}_8\text{L}_6\text{H}_{-10}$) bei pH 6 und höher vorherrscht. Er favorisierte eine solche Verbindung im Gegensatz zu einem tetranuklearen $\text{Cu}_4\text{L}_3(\text{OH})_{-5}$, das die gleiche Stöchiometrie aufweist. Zudem zog er auch für den alkalischen Bereich Schlussfolgerungen und postulierte Spezies wie $[\text{Cu}_3\text{L}_3(\text{OH})_6]^{6-}$, $[\text{CuL}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ und $[\text{CuL}_2(\text{OH})_4]^{6-}$. Die letzte Spezies wurde dabei als Fehlings Komplex bezeichnet.^[45] Spätere Arbeitsgruppen verifizierten die Existenz von mono- und dinuklearen Spezies bei niedrigem pH-Wert, besonders die Spezies CuL , die im Gleichgewicht mit der dimeren Form Cu_2L_2 liegt. Johansson untersuchte ebenfalls die neutrale Region und bestätigte die Anwesenheit einer oligonuklearen Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cu}_8\text{L}_6\text{H}_{-10}$.^[48] Das alkalische Milieu wurde nach Lefebvre lediglich von einer einzigen Gruppe untersucht: Blomqvist und Still fanden

zusätzlich die Spezies $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}$ und $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}$ bei $\text{pH} > 9$, die durch eine schrittweise stattfindende Deprotonierung von $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}$ entstehen.^[47] Die neueste potentiometrische Studie des wässrigen Systems Kupfer(II)/L-(+)-Weinsäure wurde von Piispanen und Lajunen im Jahre 1995 veröffentlicht. Unter Betrachtung aller Spezies, die in der Vergangenheit formuliert wurden, gaben die Autoren ein Modell mit sieben Spezies zwischen $\text{pH} 2.4$ und $\text{pH} 7.5$ an: CuL , Cu_2L_2 , CuLH und $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-1}$ für $\text{pH} < 4.5$, und $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}$, $\text{Cu}_6\text{L}_4\text{H}_{-7}$ und $\text{Cu}_8\text{L}_6\text{H}_{-10}$ in der Neutralregion. Es wurde auch gezeigt, dass trotz eines dreifachen Ligandüberschusses im Verhältnis zu Kupfer(II) die letztgenannten beiden Spezies die dominierenden bei $\text{pH} > 5$ sind.^[49]

Kürzlich konnten Erfolge bei der Aufklärung von Kupfer-L-tartrat-Spezies im Festkörper erzielt werden. 2013 kristallisierten Liu *et al.* über eine Hydrothermalsynthese $[\{\text{Cu}_2(\text{L-tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 3.5$) und $[\{\text{Cu}_2(\text{L-tart})_2\}_{n/n}]_n$, bei denen es sich um zwei- bzw. dreidimensionale Koordinationspolymere handelt.^[62] Die wasserhaltige Spezies konnte auch schon von anderen Arbeitsgruppen isoliert werden.^[50,63–66] Potentielle weitere Verbindungen mit Kupfer(II) und enantiomerem L-Tartrat konnten bisher noch nicht synthetisiert und auch strukturell charakterisiert werden.

1.1.5 Tartrato-Komplexe in Lösung

Während Lösungsuntersuchungen des Systems Kupfer(II)/L-(+)-Weinsäure zumindest für den sauren bis neutralem pH-Bereich ausreichend vorhanden sind, sind Arbeiten zu anderen zweiwertigen Metallionen der 3d-Elemente vergleichsweise rar. Von den mittleren und späten Übergangsmetallen der vierten Periode wurden dabei Nickel(II) und Eisen(II) mit enantiomerer Weinsäure noch am intensivsten studiert. Zayats *et al.* stellten beispielsweise auf Grundlage von potentiometrischer Titration und UV/Vis-Spektroskopie für das System Nickel(II)/L-Tartrat ein Modell für einen weiten pH-Bereich auf, bei dem sie Spezies mit einer Stöchiometrie von Metall zu Ligand von 1:1 vermuteten, die mit zunehmenden pH-Wert einen wachsenden Deprotonierungsgrad zeigen.^[67] Weitere Arbeiten, darunter potentiometrische und NMR-spektroskopische Untersuchungen, bestätigten die Anwesenheit von 1:1-Komplexen im schwach Sauren.^[68,69] Eine umfangreiche Studie über das System Eisen(II)/D-Tartrat und auch Eisen(II)/*rac*-Tartrat wurde von Glebov *et al.* publiziert. Auf Basis von Potentiometrie, NMR- und Mößbauer-Spektroskopie formulierten sie ein Modell für die saure, neutrale und schwach alkalische Region und untersuchten gemischtvalente $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe. Über den betrachteten pH-Bereich von ca. 1–10 dominieren dabei 1:1- bzw. 1:2-Komplexe.^[70] Daneben existieren ältere Arbeiten, die sich vor allem mit der Bildung der Spezies FeL und FeL_2 auseinandersetzen.^[61,71,72] Die Zentralionen Cobalt(II), Mangan(II) und Zink(II) wurden dagegen in geringerem Umfang hinsichtlich ihres Komplexierungsverhalten gegenüber Weinsäure betrachtet, es existieren Untersuchungen mittels Ionenchromatographie,^[73] Papierelektrophorese^[55] und pH-Potentiometrie.^[74,75] Anhand der genannten Arbeiten lassen sich Gemeinsamkeiten zwischen den zweiwertigen Metallzentren feststellen: Ähnlich zu Kupfer(II) bilden sich im Sauren niederkernige (ein- oder zweikernige) 1:1-Komplexe und, jedoch seltener, 1:2-Komplexe (Co^{II} , Zn^{II}). In keiner Literaturquelle wurde allerdings, unabhängig vom Weinsäure-Isomer, eine oligonukleare Spezies diskutiert – im Gegensatz zu Kupfer(II). Zudem konzentrierten sich die Studien zum größten Teil auf

den sauren bis neutralen Bereich, die alkalische Region wurde bislang meist vernachlässigt. Aufgrund der Vielfalt an Spezies, der unterschiedlichen Datenqualität, der Art der Methode und der wechselnden Definition von Stabilitätskonstanten kann allerdings über die Beständigkeitskonstanten keine Aussage zur relativen thermodynamischen Stabilität der Metallspezies zueinander getroffen werden.

Auch dreiwertige Metallzentren wurden in Anwesenheit von Weinsäure in Lösung näher studiert, darunter Chrom(III), Aluminium(III), Gallium(III) und Eisen(III). Im Vergleich zu den zweiwertigen Metallionen ist bei Fe^{III} nahezu jeder pH-Bereich bereits untersucht worden, es finden sich u. a. potentiometrische ^[72,76–78], kalorimetrische ^[79] und UV/Vis-spektroskopische Arbeiten.^[70,80] Die stark basische Region, die darüber hinaus das celluloselösende Reagenz FeTNa (= Eisen-Weinsäure-Natriumkomplexlösungen bzw. auch EWNN) ^[81] enthält, wurde ebenfalls näher beleuchtet.^[82] Gemäß all dieser Literaturquellen sind in sauren bis schwach alkalische Lösungen ein- bis dreikernige 1:1-Komplexe zu erwarten, für den alkalischen Bereich postulieren Komkov *et al.* die Spezies $\text{FeL}_3\text{H}_{-3}$ (pH 11) und $\text{FeL}_2\text{H}_{-4}$ (pH 14). Ob auch die aktive Spezies der grünen FeTNa-Lösungen, $\text{FeL}_3\text{H}_{-6}$, ein ähnlich gutes Speziesmodell ergibt, schreiben die Autoren jedoch nicht.^[82] *De facto* konnte dieses vermutete Tristartratoferrat(III) noch nicht strukturell aufgeklärt werden. Allerdings existieren viele Studien, die sich mit der Wirkung von FeTNa-Lösungen auf die polymere Struktur von Cellulose befassen (z. B. Vu-Manh *et al.*).^[83] Eine umfassende Arbeit zu Tartratoferraten(III) und FeTNa von Hanby und Johnson unterstreicht die Komplexität des Systems, zu der etwa die außergewöhnlich große pH-Wert-Abhängigkeit und Konzentrationsabhängigkeit der Speziesbildung beiträgt.^[84] Tartratoaluminate(III) wurden aufgrund ihres Diamagnetismus bereits umfangreich NMR-spektroskopisch (^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{27}Al) untersucht, hier wurden einkernige 1:1, 1:2 und 1:3-Komplexe favorisiert.^[85,86] Über Komplexe mit dem schwereren Homologen, Gallium(III), sind bislang mit Tartrat wenige Speziesmodelle publiziert worden, die jedoch auch widersprüchlich sind.^[87,88] Alkalische Lösungen von Chrom(III) und L-Weinsäure zeigen bei Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht eine optische Aktivität, was sich durch einen starken Cotton-Effekt äußert. Hier wird eine einkernige FeTNa-analoge Spezies der Stöchiometrie $\text{CrL}_3\text{H}_{-6}$ postuliert, bei der die Koordination ausschließlich durch Alkoxyfunktionen erfolgt.^[89]

1.1.6 Kristalline homoleptoide Tartrato-Komplexe

Bereits Ende des 19. Jahrhundert wurden Arbeiten über kristalline Tartratokomplexe mit unterschiedlichen Metallionen publiziert; hier soll allerdings lediglich über die Verbindungen berichtet werden, deren Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt wurde, um so Regeln der Koordinationsmodi abzuleiten. Darüber hinaus werden hier nur homoleptoide Komplexe diskutiert, d. h. Verbindungen, in denen die Zentralionen nur von Tartrat-Ionen und (deprotonierten) Lösungsmittelmolekülen umgeben sind. Dem soll auch bei allen anderen Zuckersäuren Folge geleistet werden. Komplexe mit dem selteneren *meso*-Tartrat sind explizit angegeben. Es zeigt sich, dass analog zur Vorhersage der Lösungsuntersuchungen eine Reihe von dinuklearen 1:1-Komplexen von Tartratometallaten synthetisiert werden konnte. Dabei findet sich häufig ein charakteristisches Strukturmotiv, bei dem Tartrat als tetradentater Ligand an zwei Metallionen bindet. Die Koordination erfolgt über die Carboxylatfunktionen und, abhängig von der Art des Metallions, der Oxidationsstufe

und des pH-Werts der Kristallisationslösung, über die Hydroxy- oder Alkoxyfunktionen. Ein zweites Tartrat-Ion komplexiert die Metallionen auf der gegenüberliegenden Seite in gleicher Weise. Dieses Muster ist bei allen Elementen der Hauptgruppen und Nebengruppen zu beobachten: etwa bei den 3d-Elementen V(O)²⁺,^[90–96] Mn^{II},^[97–100] Co^{II},^[101–103] Ni^{II},^[104–108] Cu^{II},^[33,42,43,50,62,63] Zn^{II},^[109,110] bei dem 4d-Element Cd^{II},^[99,111] bei den dreiwertigen Hauptgruppenelementen Sb^{III},^[112–114] As^{III},^[115] Ga^{III},^[116] In^{III}^[117] und bei den vierwertigen Elementen Ge^{IV}^[118–120] und Te^{IV}.^[121] Das Metallion ist häufig nicht tetrakoordiniert, sondern die verbleibenden Koordinationsstellen werden, abhängig von der Art und Ladung des Zentralions durch Wasser, Hydroxid, Oxid (einzig das Vanadylion) und/oder terminal bindenden Tartratligenanden besetzt. Abb. 1.3 illustriert Koordinationsmuster anhand von Nickel(II) und Germanium(IV).^[108,120] Durch die zusätzliche terminale Bindung von Carboxylatfunktionen weiterer

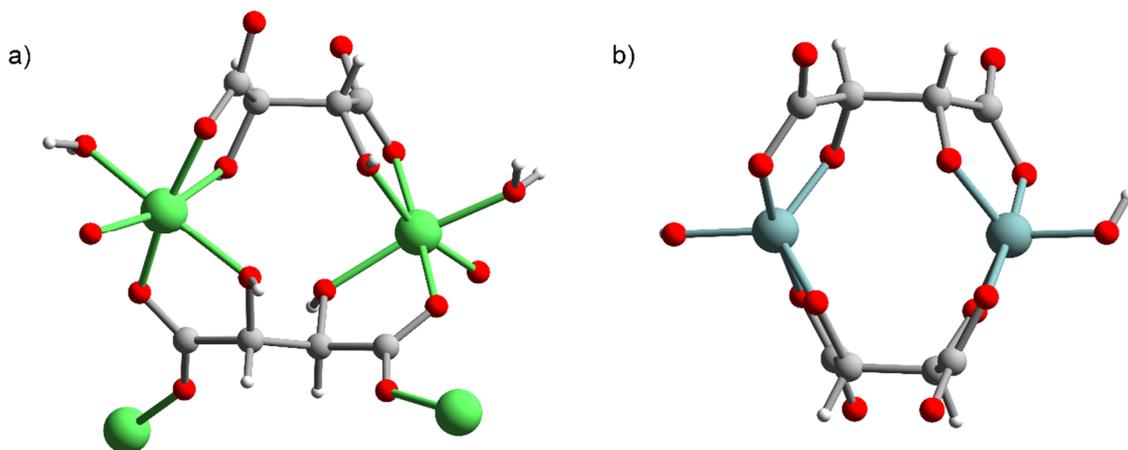


Abbildung 1.3: Darstellung der charakteristischen Koordinationsmuster des Liganden Tartrat, beispielhaft anhand von a) Nickel(II) in $\{[Ni_2(L-tart-\kappa^2O^1,O^2:\kappa^2O^3O^4)_2(H_2O)_2]_{n/n}\} \cdot 3H_2O$ und b) Germanium(IV) in $(damH)_2[Ge_2(L-tartH_2-\kappa^2O^1,O^2:\kappa^2O^3O^4)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$.^[108,120] Einzel koordinierende „Sauerstoffarme“ im Nickel(II)-Komplex stehen für terminal bindende Tartratligenanden (Koordinationspolymer). Farbschema: Kohlenstoff grau, Wasserstoff weiß, Sauerstoff rot, Nickel grün und Germanium türkis.

Tartratligenanden resultieren oft Koordinationspolymere, da diese ihrerseits weitere Metallionen chelatieren. Es ist zu vermuten, dass diese Bindungsstellen in Lösung durch Lösungsmittelmoleküle ersetzt sind, sodass isolierte Einheiten resultieren. Daneben konnten Koordinationspolymere kristallisiert werden, bei denen wohl aufgrund der Größe und/oder hohen Ladung des Zentralions (z. B. Sn^{IV}, Pb^{II}) ein Tartrat-Ion zusätzlich bidentat koordiniert.^[122,123] Die anderen funktionellen Gruppen dieses Liganden sind wiederum an ein weiteres Metallion gebunden. Die Dimensionalität des Netzwerks der Verbindungen wird durch die Anzahl der (terminal) bindenden Carboxylatfunktionen der Tartratligenanden bestimmt. So lassen sich etwa im Fall von Kupfer(II) und Nickel(II) zweidimensionale und dreidimensionale Polymere isolieren, wobei erstere bei hoher Temperatur (150 °C) unter Vakuum durch Dehydratation in die höherdimensionale Verbindung umgewandelt werden können.^[62,108] In Molekülstrukturen mit racemischer Weinsäure und zweiwertigen Metallionen bindet in der asymmetrischen Einheit zudem häufig nur ein Isomer mehrfach an die gleichen Zentralionen, das zweite Enantiomer wird durch Symmetrie erzeugt. Diese Stereoselektivität ist

beispielsweise bei Nickel(II) ^[104–106] und Antimon(III) ^[112] sowie bei Zink(II) ^[109] und Gallium(III) ^[116] zu beobachten. Komplexe von racemischer Weinsäure mit diesen Elementen scheinen daher instabil zu sein. Vereinzelt wurden auch einkernige 1:2-Komplexe mit L-Tartrat isoliert, wie das bereits genannte fehlingsche Racemat $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{rac-tarH}_{-2})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ^[33] und $[\text{Cu}(\text{rac-tarH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[124] sowie $[\text{Co}(\text{L-tarH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ^[125] bei denen die Tartrat-Ionen lediglich bidentat mit der Hydroxy- und Carboxylatfunktion das Zentralion binden. Oligonukleare Tartratometallate(II) konnten lediglich mit Kupfer(II) und racemischer Weinsäure erhalten werden, wie die decanukleare Verbindung $\text{K}_8[\text{Cu}_{10}(\text{rac-tarH}_{-2})_4(\text{rac-tarH}_{-1})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ^[33] und der pentadecanukleare Cluster $[\text{Cu}_{15}(\text{rac-tarH}_{-2})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. ^[126] Die aus den oben genannten Beispielen abgeleitete Regel „zwei tetradentate Tartratoliganden/zwei Metallionen“ kann für die 3d-Metalle allerdings nur für den sauren pH-Bereich angewendet werden, im Basischen ist die Art der Bindung aufgrund Mangel an Daten unsicher (mit Ausnahme von Cu^{2+} und racemischer Weinsäure).

Dreiwertige Metallionen, vor allem in der ersten Übergangsmetallreihe, sind hinsichtlich der Koordination von Tartrat noch differenzierter zu betrachten, da hier nur wenige Verbindungen strukturell aufgeklärt wurden. Zwar scheint der genannte Koordinationsmodus bei einigen Hauptgruppenelementen zuzutreffen, aber bei Übergangsmetallionen, wie Chrom(III) und Eisen(III) können noch keine Regeln formuliert werden. Das System Chrom(III)/L-Tartrat wurde in Lösung immerhin schon umfassend CD-spektroskopisch untersucht (s. o.), bis jetzt konnte nur eine kristalline Spezies isoliert werden, die jedoch *meso*-Weinsäure und den Hilfsliganden Bipyridin enthält. ^[127] Aus basischen Lösungen von Eisen(III)-Salz und *rac*-Tartrat konnte das bislang einzige niederkernige Tartratoferrat(III) isoliert werden, bei dem D- und L-Tartrat jeweils tridentat an das Zentrum binden. ^[128] Erst kürzlich wurden überraschend polynukleare chirale Fe_{28} -Cluster mit D- bzw. L-Weinsäure beschrieben, die sich in brombeerartige Strukturen assemblieren. ^[129,130] Ein Mangel an Daten findet sich auch bei den zu Eisen(III) chemisch ähnlichen Aluminium(III) und Gallium(III): lediglich bei einem pH-Wert von ca. 2–3 wurde jeweils ein hexanuklearer Komplex isoliert, bei dem sieben Tartratoliganden unterschiedlichen Protonierungsgrades an die Zentralionen binden. ^[5] Diese Beispiele unterstreichen, dass dreiwertige Metallionen, ähnlich wie der alkalische Bereich vieler Elemente, strukturell betrachtet noch *terra incognita* sind.

1.1.7 Koordinationschemie der Xylarsäure

Im Gegensatz zu Weinsäure existiert nur wenig Literatur zur Koordinationschemie der Aldarsäure *meso*-Xylarsäure (Strukturformel s. Abb. 1.4, S. 12). Diese ist darüber hinaus aufgrund der fehlenden technischen Möglichkeiten häufig nur bedingt aussagekräftig und manchmal auch widersprüchlich. Übereinstimmende Ergebnisse sind jedoch im System Kupfer(II)/Xylarsäure zu finden. So konnte mittels potentiometrischer, UV/Vis-spektroskopischer, präparativer und polarografischer Untersuchungen gezeigt werden, dass sich analog zu Weinsäure in Lösung bevorzugt niederkernige 1:1-Spezies und eine oligonukleare Spezies, hier $[\text{Cu}_5\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_{21}]^{3-}$, bilden. ^[131–134] Popovich und Ablov konnten diesen Komplex bei pH 6 mit Na^+ , K^+ und Rb^+ sowie mit einigen großen Kationen, darunter $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kristallisieren. ^[132] Eine Reproduktion des Kaliumsalzes und strukturanalytische Untersuchung ergaben, dass es sich hier tatsächlich um die tridecanukleare Verbindung

$K_9[Cu_{13}(Xyl1,5A_2H_{-4})_5(Xyl1,5A_2H_{-5})_3] \cdot 90H_2O$ handelt, deren Metall/Ligand-Verhältnis sich nur wenig vom postulierten Wert der russischen Autoren unterscheidet (Popovich und Ablov: 1.667, Kramer: 1.625).^[5] Darüber hinaus wurden weitere Xylaratocuprate und ein heteronuklearer Komplex mit Chrom(III) und Kupfer(II) isoliert, deren Zusammensetzung jedoch bislang nur elementaranalytisch bestätigt werden konnte.^[131,132,135] Auch die Metallionen Ni^{II} , Co^{II} und Fe^{III} wurden in Lösung hinsichtlich der Koordination durch Xylarsäure untersucht. Hier sind die Ergebnisse jedoch strittig, sodass keine klare Aussage über die Stöchiometrie der Komplexe und der pH-Beständigkeit getroffen werden kann. Bei den Hauptgruppenmetallen wurden u. a. Xylaratogallate(III) und Xylaratoindate(III) in Lösung studiert, es finden sich hier potentiometrische, konduktometrische und synthetische Studien über einen weiten pH-Bereich. Ähnlich zu Kupfer(II) sind hier 1:1-Spezies favorisiert, oligonukleare Komplexe, die typisch für Al^{III} sind, werden hier allerdings nicht diskutiert.^[136,137]

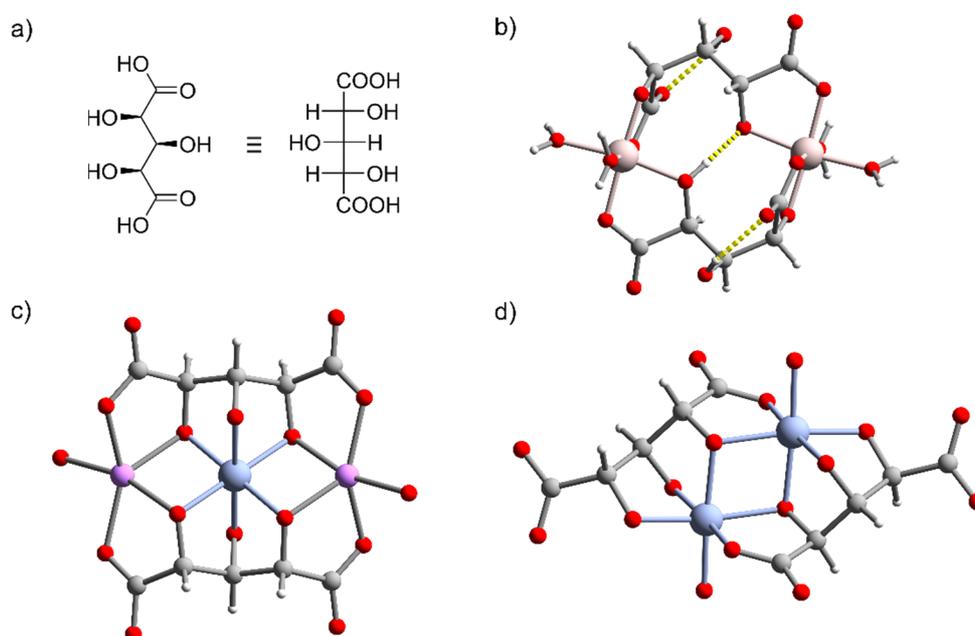


Abbildung 1.4: a) Strukturformel der Xylarsäure, b) Molekülstrukturen des Anions in $Cs[Al_2(Xyl1,5A_2H_{-3})(Xyl1,5A_2H_{-4})] \cdot 6H_2O$, c) des Anions in $Li_7[Cr(Xyl1,5A_2H_{-5})_2] \cdot 13H_2O$, mit koordinierten Lithiumionen und d) des Anions in $Na_4[Cr_2(Xyl1,5A_2H_{-5})_2] \cdot 20H_2O$ im Kristall.^[5,138] Farbschema: Kohlenstoff grau, Wasserstoff weiß, Sauerstoff rot, Lithium klein und hellblau, Aluminium blassrosa und Chrom violett.

In den letzten 15 Jahren konnten einige Xylaratometallat-Spezies kristallin erhalten werden, die eine Aussage über bevorzugte Koordinationsmodi des Liganden erlauben. Hoffmann gelang es etwa, aus äquimolaren Lösungen von Chrom(III)-Salz und Xylarsäure und zehn Äquivalenten LiOH die Verbindung $Li_7[Cr(Xyl1,5A_2H_{-5})_2] \cdot 13H_2O$ zu isolieren, bei der zwei Xylaratoliganden jeweils tridentat über die Alkoxygruppen an das Zentrum koordinieren. Wird LiOH durch NaOH ersetzt, kristallisiert die zweikernige Verbindung $Na_4[Cr_2(Xyl1,5A_2H_{-5})_2] \cdot 20H_2O$ aus der Reaktionslösung, bei der die Liganden versetzt tetradentat an die beiden Zentralionen binden. Hier scheint das Lewis-saurere Li^+ , das an die Carboxylatfunktionen bindet, einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Stabilität eines Koordinationsmusters zu haben.^[138] Mit den Hauptgruppenmetallen Al^{III} und Ga^{III} konnten aus schwach

sauren äquimolaren Lösungen von Metallsalz und Xylarsäure mit CsOH Spezies der allgemeinen Formel $\text{Cs}[\text{M}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-3})(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-4})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) isoliert werden. Hier sind beide Metallionen oktaedrisch von formal 3.5-fach-deprotonierten Xylaratoliganden umgeben.^[5] Abb. 1.4 (S. 12) stellt die Chrom(III)-Verbindungen der Aluminium(III)-Verbindung gegenüber. Martsinko *et al.* konnten die zwei dinuklearen Germanate(IV) $\text{K}_4[\text{Ge}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-5})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4[\text{Ge}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H}_{-5})_2(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^[139] sowie heteronukleare Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Ge}(\text{XylA}_21,5\text{H}_{-5})_2\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$)^[140,141] gewinnen. Die homonuklearen Spezies zeigen das gleiche Koordinationsmuster wie die dinukleare Chrom(III)-Verbindung, wobei die Lewis-Acidität jedes Germanium(IV)-Zentrums mit einem Hydroxid-Ion anstatt einem Wassermolekül abgesättigt wird. Bei den letztgenannten Verbindungen binden zwei Xylarat-Ionen mit den Alkoxyfunktionen an das Germanium(IV)-Zentrum, während das zweiwertige Übergangsmetallion von zwei Carboxylatfunktionen, zwei Alkoxyfunktionen und zwei Wassermolekülen koordiniert wird. Damit lassen sich zwei bevorzugte Koordinationsmuster für drei- und vierwertige Metallionen ableiten: Analog zu Weinsäure ein 1:1-Komplex mit zwei tetradentaten Liganden, wobei vermutlich der pH-Wert der Lösung bedeutend für den Koordinationsmodus ist, und ein 1:2-Komplex mit einem oktaedrisch umgebenen Metallion.

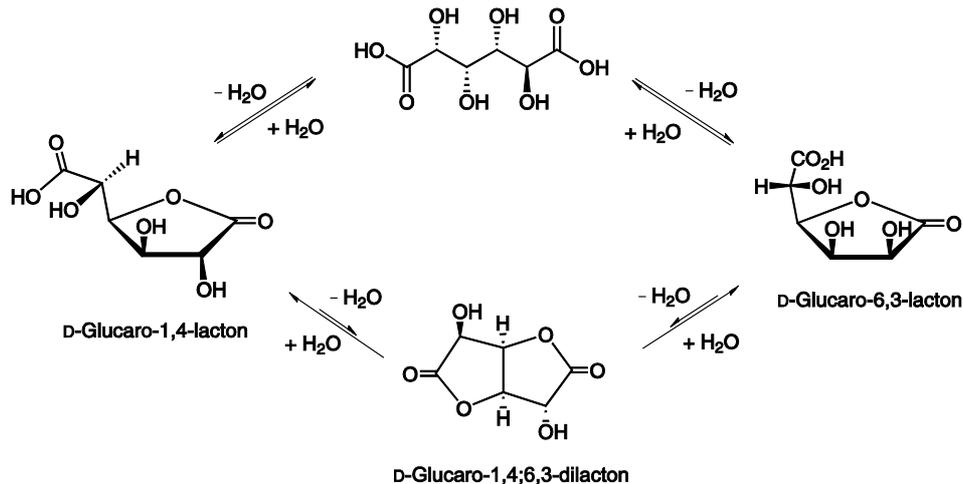
1.1.8 Koordinationschemie der D-Glucarsäure

Die C₆-Aldarsäure D-Glucarsäure ist in niedrigen Konzentrationen in einigen Früchten, z. B. in Äpfeln, Grapefruits, enthalten^[142] und findet Anwendung bei der Herstellung zuckersäurenbasierter Polyamide sowie aufgrund der komplexbildenden Eigenschaften bei der Dekontaminierung von Böden in der Landwirtschaft (z. B. Pb^{II}, Cu^{II}).^[19,143] Darüber hinaus kann D-Glucarsäure als Nahrungsquelle für eine Reihe von Bakterien, darunter *E. coli* fungieren, die diese beispielsweise über D-5-Keto-4-desoxyglucarat zu 3-Phosphoglycerat abbauen.^[144]

Im Gegensatz zur C₅-Zuckersäure Xylarsäure kann D-Glucarsäure im Sauren sowohl in Form von zwei Monolactonen (1,4- und 6,3-Lacton) als auch in Form des 1,4:6,3-Dilactons existieren. Alle Varianten wurden bereits im Festkörper isoliert, wobei das offenkettige Molekül und das 1,4-Lacton außerdem durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten.^[145–147] Um die Kinetik und Thermodynamik der Gleichgewichtsreaktionen zwischen den Strukturen in Lösung zu untersuchen, wurden mehrere Studien mit verschiedenen Methoden durchgeführt. Mittels Papierchromatographie und NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C) konnten etwa die Anteile der unterschiedlichen Formen in Lösung aufgeklärt werden: Bei Raumtemperatur liegt im Gleichgewicht die offenkettige Struktur zu ca. 40 % vor, wohingegen der Anteil der beiden Monolactone jeweils ca. 30 % beträgt. Das Dilacton ist nur bei Temperaturen ab 90°C detektierbar (s. Schema 1.6, S. 14). Ein hypothetisches 1,5-Lacton konnte dabei nicht beobachtet werden.^[148,149] Die Umwandlung verläuft damit aller Voraussicht nach über die offenkettige Form der D-Glucarsäure. Kinetische Studien belegen, dass ausgehend von den beiden Monolactonen das 6,3-Lacton schneller aus der offenkettigen Form generiert wird und dieses auch geringfügig stabiler ist.^[149,150] Aufgrund der Tatsache, dass damit kein einheitliches „LH₂“ formuliert werden kann, sind pH-potentiometrische und/oder UV/Vis-spektroskopische Betrachtungen einschließlich eines Speziesmodells aus Beständigkeitskonstanten

über den gesamten pH-Bereich nicht mehr zuverlässig möglich. Lediglich für den schwach sauren bis alkalischen Bereich dürften entsprechende Untersuchungen aussagekräftig sein, da bei diesen pH-Werten die offenkettige Form vorliegt.

Zur Koordinationschemie von D-Glucarsäure findet sich eine Reihe von Lösungsstudien mit unterschiedlichen Metallionen, nicht alle ziehen jedoch eine Lactonisierung im Sauren in Betracht. Für das System Kupfer(II)/D-Glucarat existieren beispielsweise polarographische, pH-potentiometrische, spektroskopische und papierelektrophoretische Untersuchungen über einen weiten pH-Bereich, die mono- oder dinukleare 1:1-Komplexe vorsehen.^[151,152] Die zweiwertigen Metallionen Mn^{II} , Co^{II} und Ni^{II}



Schema 1.6: Überblick über die verschiedenen Formen von D-Glucarsäure in wässriger Lösung.

bilden gemäß den Ergebnissen der Papierelektrophorese Komplexe derselben Stöchiometrie.^[151] Einige Arbeiten sind jedoch zweifelhaft, da Verbindungen mit den Lactonformen, vor allem im Sauren, nicht miteinbezogen wurden. Gleiches gilt auch für eine Studie, die sich dem System Aluminium(III)/D-Glucarsäure NMR-spektroskopisch (1H , ^{13}C), pH-potentiometrisch und mittels Massenspektrometrie näherte. Hier werden dinukleare 1:1-Komplexe (mit der offenkettigen Struktur von D-Glucarsäure) favorisiert. Bei pH 6.2 gelang sogar die Isolierung der Spezies $K_2[Al_2(Glc1,6A_21,2,4H_{-3})_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$, in der zwei Aluminiumzentren durch zwei verbrückenden Glucaratmoleküle tetradentat gebunden werden.^[153] Darüber hinaus existieren neuere Studien mittels Elektronenspinresonanz-, Multikern-NMR-Spektroskopie und UV/Vis-Spektroskopie für die Redoxsysteme VO^{2+}/V^V ^[18] und Cr^V/Cr^{VI} ,^[154] wobei nur die Chrom-Studie eine Koordination des 1,4- oder 6,3-Lactons berücksichtigt. Dass auch ein Monolacton als Ligand fungieren kann, zeigt die polymere Verbindung $K[Mn(Glc1,6A_21,4fH_{-2})_2(H_2O)]_3$, die aus äquimolaren Mischungen aus Mangan(II)-acetat und Kaliumhydrogen-D-glucarat in Wasser/Benzol (1:15) gewonnen werden konnte. Hier binden zwei 1,4-Glucarolactoneinheiten bidentat über die Carboxylatfunktion und die Hydroxyfunktion an das Metallzentrum. Infolge der Koordination eines Liganden an ein zusätzliches Metallion über das *exo*-Sauerstoffatom der Lactongruppe und eine Hydroxyfunktion resultiert ein Koordinationspolymer.^[155] Supramolekulare Netzwerke konnten auch mit der offenkettigen Form und zweiwertigen Metallionen, darunter mit Mn^{II} ,^[156] Co^{II} ,^[157] Cu^{II} ^[157,158] und Zn^{II} ^[159] erhalten werden, in denen das Metallion über die Carboxylat- und Hydroxygruppe gebunden ist. Analog zu den Metall(II)-tartrat-Strukturen wird die Dimensionalität

des Netzwerks der allgemeinen Formel $\{[M^{II}(\text{Glc1,6A}_2\text{H}_{-2})(\text{H}_2\text{O})_x]_{n/n}\}$ ($x = 0,1,2$) durch die Anzahl der bindenden Lösungsmittel- bzw. D-Aldaratmoleküle bestimmt. Abb. 1.5 illustriert die Molekülstruktur des Mangan(II)-Komplexes mit 1,4-Glucarolacton und die des Kupfer(II)-D-glucarats im Kristall. Es ist anzumerken, dass all diese Komplexe lediglich bei niedrigem pH isoliert wurden. Bislang konnte keine kristalline Verbindung im Neutralen oder Alkalischen gewonnen werden, die eine Aussage über Koordinationsmuster in dieser Region zulässt.

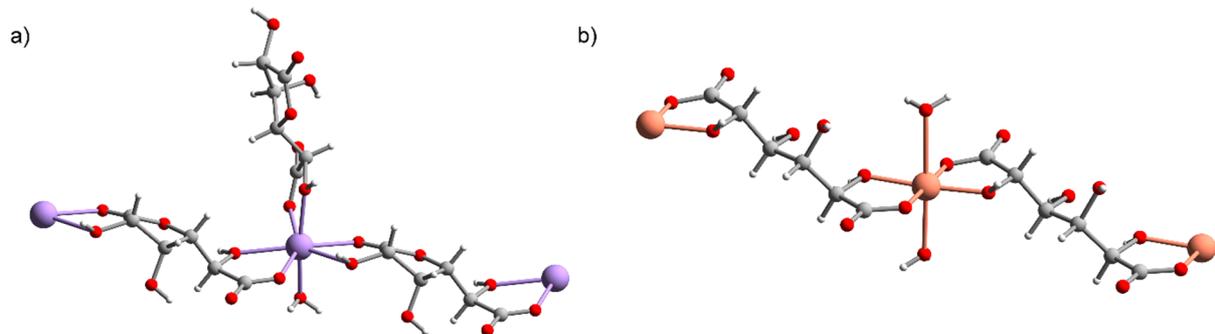


Abbildung 1.5: Ausschnitte aus den polymeren Strukturen der Verbindungen a) $\text{K}[\text{Mn}(\text{Glc1,6A}_2\text{1,4fH}_{-2})_2(\text{H}_2\text{O})]_3$ und b) $[\{\text{Cu}(\text{Glc1,6A}_2\text{H}_{-2})(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ im Kristall.^[155,157] Farbschema: Kohlenstoff grau, Wasserstoff weiß, Sauerstoff rot, Mangan violett und Kupfer rotbraun.

1.1.9 Ternäre Systeme Kupfer(II)/Aldarsäure/ NH_3 und Ammin-Komplexe

Im Zusammenhang mit der Synthese von Aldaratocupraten(II) konnte Kramer aus einer wässrigen Lösung von Kupfer(II)-hydroxid, Galactarsäure und konzentriertem Ammoniak das Tetraammin-diaquakupfer(II)-Ion als Galactarat-Salz kristallin isolieren. Überraschenderweise war dieses Kation bis zu diesem Zeitpunkt (2003) noch nicht kristallografisch charakterisiert worden.^[5] Möglicherweise trägt das umfangreiche Wasserstoffbrückenbindungssystem, das sich durch die Anwesenheit des Zuckersäureanions ergibt, einen wesentlichen Anteil zur Stabilität dieser Struktur bei. Dass Ammin-Komplexe in Gegenwart von Zuckersäuren eine hohe Kristallisationsneigung zeigen, ist jedoch nicht neu. Um 1900 konnte Bullheimer im System Kupfer(II)/L-Weinsäure/ NH_3 zwei Ammin-Spezies gewinnen, deren Zusammensetzung aber nur elementaranalytisch aufgeklärt werden konnte.^[39] Demnach wäre es denkbar, dass durch die Anwesenheit von anderen Zuckersäure-Anionen, wie Tartrat, Xylarat oder Glucaratsäure, gezielt Ammin-Komplexe kristallisiert werden können. In diesem Kontext stellt sich auch die Frage, in welchem Maße NH_3 mit dem Zuckersäure-Anion um die Bindung an das Kupferzentrum konkurriert.

Die Speziesverteilung reiner Amminkupfer(II)-Komplexen ist in wässriger Lösung bereits ausführlich untersucht worden, u. a. existieren UV/Vis-spektroskopische,^[160–163] polarografische^[164,165] und calorimetrische Untersuchungen^[163,166–168] sowie Verteilungsstudien^[169] und Dampfdruckmessungen.^[170] Kupfer(II) bildet in verdünnter wässriger Lösung vier vergleichsweise stabile Komplexe mit NH_3 aus, und zwar $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ mit $\lg \beta_4 \approx 12.5$, deren Beständigkeitsbereich durch die Konzentration an NH_3 bestimmt wird. Zusätzlich werden auch die instabileren Spezies $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ diskutiert, welche in signifikanter Konzentration erst

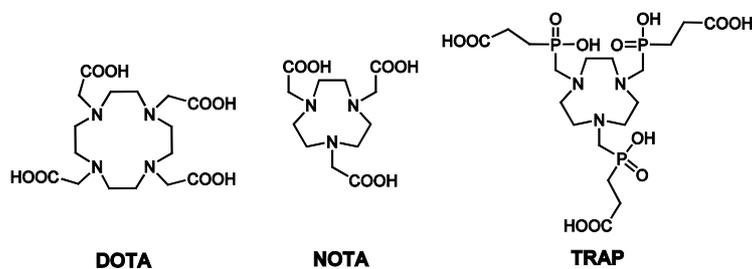
in 25 %igem NH_3 oder in flüssigen NH_3 anzutreffen sind.^[161,166,171] Im Festkörper gelang die Isolierung zahlreicher Amminaquakupfer(II)-Komplexe unterschiedlicher Zusammensetzung und Koordinationsumgebung des Zentralions. Kristalline Mono-, Di- und Triamminqua-Spezies sind unbekannt, dagegen konnten mehrere Tetraammin-, Pentaammin- und auch Hexaammin-Komplexe strukturell charakterisiert werden. In Tetramminkupfer(II)-Kationen ist das Zentralion nahezu quadratisch-planar von NH_3 -Molekülen koordiniert, wobei häufig entlang der Jahn–Teller-Achse ein oder zwei weiter entfernte Liganden mit dem Kupferatom wechselwirken. Isolierte $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Tetragone sind sehr selten, sie finden sich beispielsweise in Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[172,173] Sind die Komplexkationen höher koordiniert, resultieren im pentakoordinierten Fall ein verzerrtes Oktaeder mit einer trans-ständigen Fehlstelle (in der Literatur oft mit einer quadratischen Pyramide gleichgesetzt, z. B. in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}_3(\text{CN})_5]$)^[174] und im hexakoordinierten Fall ein elongiertes Oktaeder, etwa in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ ($\text{X} = 4\text{-amino-2,5-dichlorbenzolsulfonat}$),^[175] $[\text{CuS}_2\text{O}_6(\text{NH}_3)_4]$ ^[176] und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.^[177] Fünffachkoordinierte Pentaamminspezies sind strukturell flexibel, hier wurden sowohl verzerrt trigonal-bipyramidal als auch verzerrt quadratisch-pyramidal koordinierte Kupfer(II)-Ionen gefunden, sogar innerhalb derselben Struktur, wie in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]_3[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\text{SO}_2)_3(\text{CN})_6] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$.^[178] Hybrid-DFT-Studien belegen, dass die Energiebarriere zwischen diesen optimierten Koordinationsfiguren sehr gering ist und damit beide im Kristall oder in Lösung auftreten können.^[179] Hexakoordinierte Pentaamminspezies und Hexaamminspezies, wie Kraus' $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{F}(\text{H}_2\text{O})\text{F}]$,^[180] zeigen mit Ausnahme von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ eine typische Jahn–Teller-verzerrte tetragonal-bipyramidale Umgebung des Zentralions.^[171]

1.2 Chemie des dreiwertigen Galliums

Ein weiteres Themengebiet dieser Arbeit ist die Koordinationschemie des dreiwertigen Galliums. Im Folgenden werden allgemeine Aspekte zu diesem Element erörtert und die biologische bzw. medizinische Bedeutung hervorgehoben. Die wässrige Chemie des dreiwertigen Galliums stellt sich ähnlich zu Aluminium(III) aufgrund der Bildung verschiedener Hydroxido- und Oxidospezies außergewöhnlich komplex dar, daher wird auf Literatur zu pH-potentiometrischen, synthetischen und spektroskopischen Studien eingegangen, wobei der Fokus auf den basischen Bereich gerichtet wird. Im letzten Abschnitt werden die Eigenschaften des dreiwertigen Galliums hinsichtlich der Koordinationschemie erläutert sowie literaturbekannte kristalline Komplexverbindungen von Gallium(III) – v. a. mit Sauerstoffliganden – diskutiert, die den Schwerpunkt in dieser Arbeit darstellen.

1.2.1 Allgemeines zu Gallium

Metallisches Gallium ist ein silberweißes und sprödes Element, das sich schon bei niedrigen Temperaturen verflüssigen lässt (Schmelzpunkt 29.8 °C) und sich durch eine vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit auszeichnet ($5.77 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).^[35] In der Natur tritt es meist vergesellschaftet mit Aluminium-, Zink- und Germaniumerzen auf. Galliumerze, wie der Gallit CuGaS_2 , sind eher selten.^[35,181] Die Weltjahresproduktion dieses Halbmetalls, das als Nebenprodukt beim Bayer-Verfahren gewonnen wird, beträgt aktuell (2014) 440 t/Jahr, wobei aufgrund der breiten Anwendungsvielfalt in der Zukunft ein stetiges Wachstum erwartet wird.^[182–184] So wird Gallium beispielsweise in GaN-basierten Leuchtdioden, in der Photovoltaik und in III-V-Halbleitern verwendet.^[35,184–186] Gallium ist kein Reinelement, es setzt sich aus den beiden Isotopen ^{69}Ga (60.1 %) und ^{71}Ga (39.9 %) zusammen, die aufgrund ihres von Null verschiedenen Kernspins NMR-aktiv sind. Das künstlich erzeugte ^{68}Ga , zu 89 % ein β^+ -Strahler ($T_{1/2} = 67.6 \text{ min}$), wird bei der Positronenemissionstomografie (PET) eingesetzt, einem bildgebenden Verfahren zur Identifikation verschiedener Krebserkrankungen unter Zuhilfenahme von Radiopharmaka.^[187,188] Dieses wird mittels Nuklidgenerator aus ^{68}Ge (aus ^{69}Ga) angereichert, in schwach salzsaure Lösung in die dreiwertige Form überführt und von sechszähligen Liganden komplexiert, die an Peptide wie Octreotid gebunden sind. Neuroendokrine Tumore exprimieren beispielsweise verstärkt Somastatin-Rezeptoren, an denen sich solche zyklischen Peptide selektiv anlagern. Als Liganden haben sich aufgrund der thermodynamischen Stabilität, der kinetischen Inertheit und der Beständigkeit der entstehenden Komplexe im schwach sauren Derivate der makrozyklischen Liganden DOTA, NOTA und TRAP (s. Schema 1.7) etabliert.^[189]



Schema 1.7: Verwendete makrozyklische Liganden für die Komplexierung von $^{68}\text{Ga}^{3+}$ bei der PET. Abkürzungen der Liganden: DOTA = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-tetraessigsäure, NOTA = 1,4,7-Triazacyclononan-triessigsäure, TRAP = Triazacyclononanephosphinat.^[188,189]

Nach Injektion des Radiopharmakons in den Körper reichert sich dieses am Ort des Tumors an, wobei die $^{68}\text{Ga}^{3+}$ -Kerne Positronen emittieren, die mit Elektronen in näherer Umgebung rekombinieren. Die bei dieser Annihilation abgestrahlten Photonen werden dann durch einen Detektorring registriert. Diese Methode hat in den letzten Jahrzehnten an enormer Bedeutung gewonnen, was sich an der stark angestiegenen Zahl der Publikation zeigen lässt.^[187,188,190]

Galliumverbindungen können nicht nur der Visualisierung von Krebserkrankungen dienen, sondern sie zeigen auch antiproliferative Eigenschaften, die möglicherweise bei der Tumorthherapie genutzt werden können. Das Galliumsalz $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ etwa hat sich in klinischen Studien (Phase 2) als effizient gegen maligne Lymphomen und Blasenkarzinome erwiesen.^[191] Die Wirkung beruht hier wohl

auf der Erhöhung des ROS-Levels (*reactive oxygen species*) und auf die Verringerung der Glutathion-Konzentration. Gallium(III)-Verbindungen scheinen im Allgemeinen die Calciumausschüttung aus den Mitochondrien zu induzieren, was ein wichtiger Schritt des programmierten Zelltods ist (Apoptose). Die antiproliferative Aktivität des Galliumpräparats Gallium(III)-oxinat (KP46), das ebenfalls bereits in klinischen Studien getestet wird (Phase 2), ist dagegen vermutlich auf die Analogie des dreiwertigen Galliums zu Eisen(III) zurückzuführen. Aufgrund der ähnlichen chemischen Eigenschaften (s. Tab. 1.1) wird Gallium(III) von eisenabhängigen Enzymen, wie dem Transportprotein Transferrin oder der Ribonukleotidreduktase, gebunden. Durch den Ersatz von Eisen durch Gallium wird das letztgenannte Enzym inhibiert, da Gallium im Vergleich zu Eisen keine wesentliche Redoxchemie unter physiologischen Bedingungen aufweist: Denn im Unterschied zu Eisen ist bei Gallium lediglich die Oxidationsstufe +III von Bedeutung.^[191,192] Gallium(I)-Verbindungen, wie GaCl, GaBr, GaI und Ga₂O disproportionieren in Lösung zu Gallium(III)-Verbindungen und elementarem Gallium.^[35] Infolge der Hemmung der Ribonukleotidreduktase wird die DNA-Synthese unterbunden und die Zellen sterben ab. Trotz dieser Erfolge in der Krebstherapie wurden bisher nur wenige Pharmaka mit Gallium(III) entwickelt, auch der genaue Wirkungsmechanismus wird in der Literatur noch diskutiert.^[191,192]

Tabelle 1.1: Wichtige Eigenschaften von Eisen(III) und Gallium(III).

	Ga ³⁺	Fe ³⁺
Ionenradius ($r/\text{Å}$) ^[193]	0.61 (KZ 4), 0.76 (KZ 6)	0.63 (KZ 4), 0.785 (KZ 6)
Elektronegativität (Pauling) ^[194]	1.81	1.83
LFSE/Dq	0	0 (<i>hs</i>)
pK _a des Aqua-Ions ^[35]	2.6	2.2

1.2.2 Gallium(III) in wässriger Lösung

Zum Verhalten des dreiwertigen Galliums in wässriger Lösung sind potentiometrische,^[195,196] spektroskopische (⁷¹Ga-NMR,^[197–203] Infrarot,^[204,205] Raman,^[198,200,203] EXAFS^[199,201]), konduktometrische,^[204] andere röntgendiffraktometrische^[203] und theoretische Arbeiten^[198,203] sowie Löslichkeitsstudien^[206,207] publiziert worden. Analog zum leichteren Homologen Aluminium liegen in stark saurer wässriger Lösung (pH < 3) neben dem Hexaaqua-Ion niedernukleare Hydroxidospezies, wie [GaOH(H₂O)_x]²⁺ und [Ga(OH)₂(H₂O)_x]⁺ vor.^[195,196,201,207] Bei zunehmenden pH-Wert werden die Aqua- bzw. Hydroxidoliganden weiter deprotoniert und es resultieren auch Oxidoliganden, die dann zwei oder mehr Ga³⁺-Zentren überbrücken, sodass polynukleare Spezies entstehen.^[201] Im schwach Sauren und Neutralen ist selbst in vergleichsweise verdünnten Lösungen die Präzipitation von Hydroxidooxido-Aggregaten nicht zu vermeiden, die, wie Uchida *et al.* sowie Hacht in ihren Arbeiten bemerken, eine zuverlässige potentiometrische Untersuchung häufig erschweren.^[195,196] Ein wesentlicher Anteil dieses Präzipitâts ist Ga(OH)₃, das über einen weiten pH-Bereich (nach Hacht zwischen pH 4.5 und 8.5 dominierend) beständig ist und sich durch ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt auszeichnet ($K_L = 7.28 \times 10^{-36}$).^[194,195] Infolge der Ausbildung von Ga–O–Ga-Bindungen werden auch oligonukleare Verbindungen, wahrscheinlich trinukleare und tetranukleare

Spezies, erzeugt, die schließlich zu höheren Aggregaten kondensieren.^[201] Eine Verfolgung der Reaktionen in wässriger Lösung mittels ^{71}Ga -NMR- und Ga-K-Kanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie ergab, dass wohl analog zu Aluminium Keggin-artige Polykationen, wie $[\{\text{GaO}_4\}\text{Ga}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ generiert werden (pH 3–4).^[197,199] Keggin-Ionen weisen ein zentrales tetraedrisch umgebenen Metallion auf, das über Oxido-Brücken mit zwölf oktaedrisch koordinierten Metallionen in der Peripherie verknüpft ist.^[208] Die Existenz dieses Aluminium-analogen Keggin-Ion mit Gallium(III) wird in der Literatur vor allem durch ^{71}Ga -NMR-Spektroskopie untermauert: Ein Signal bei ca. 173 ppm, das auf ein tetraedrisch koordiniertes Gallium-Ion hindeutet, wird dabei dem zentralen Ga^{3+} -Ion zugeordnet.^[197,199,201] Allerdings konnte dieses Polykation noch nicht isoliert und strukturell charakterisiert werden, vermutlich aufgrund zahlreicher weiterer coexistierenden Hydroxidogallate. So gelang es etwa Rather *et al.*, die Spezies $[\text{Ga}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_{15}$ herzustellen, die sich im Gegensatz zum Keggin-Ion nur durch oktaedrisch umgebene Gallium(III)-Ionen auszeichnet.^[208]

Bei pH 8 tritt das Tetrahydroxidogallat $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ als Spezies hinzu, das bei sehr hohen pH-Werten und dann auch in hyperalkalischen Gallatlösungen (auch *Bayer-Flüssigkeiten* genannt, mit $c_{\text{NaOH}} = 2.4\text{--}7.0 \text{ mol L}^{-1}$) die einzige Spezies darstellt.^[195,200,201,203] In der Vergangenheit wurde außerdem analog zu Aluminium(III) eine dinukleare Spezies der Form $[(\text{OH})_3\text{Ga-O-Ga}(\text{OH})_3]^{2-}$ neben dieser diskutiert.^[204,205] Tatsächlich ist gemäß einer neueren Studie dieses Anion nahezu zu vernachlässigen. Sipos *et al.* belegten mittels Röntgendiffraktometrie in Lösung, ^{71}Ga -NMR-Spektroskopie, IR- und Raman-Spektroskopie sowie ergänzenden DFT-Berechnungen, dass in stark alkalischen Lösungen lediglich $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ -Ionen (^{71}Ga -NMR: 225 ppm), hydratisierte Na^+ -Ionen (im Falle von NaOH) und Wassermoleküle vorliegen. Sie bemerkten außerdem die Bildung von Kontaktionenpaaren $\text{Na}^+ / [\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$, insbesondere in hoch konzentrierten Lösungen, in denen kaum genug Wasser zur Hydratisierung aller Ionen vorhanden ist.^[203] Ein $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Anion existiert nur im Festkörper: Loeper *et al.* konnten beispielsweise aus stark alkalischen Gallatlösungen (metallisches Gallium in 41 %iger NaOH) die Verbindung $\text{Na}_9[\text{Ga}(\text{OH})_6](\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallin isolieren und mittels Multikern-NMR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse und Elementaranalytik charakterisieren. Die dominierende Spezies in Lösung, das Tetrahydroxidogallat, wurde durch Zusatz äquimolarer Mengen NaCl zu obiger Gallatlösung erhalten. Gemäß pulverdiffraktometrischer Daten ist die synthetisierte Verbindung $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ isotyp zur Aluminium-Spezies. Eine genaue strukturanalytische Untersuchung mittels Einkristallmethoden, die das tetraedrisch umgebene Ga^{3+} -Ion beweist, steht jedoch noch aus.^[209]

1.2.3 Literaturbekannte Daten zu kristallinen homoleptischen Gallium(III)-Komplexen

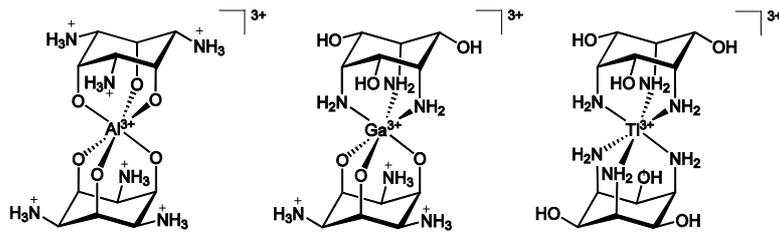
In der Vergangenheit konnte bereits eine Reihe von kristallinen Gallium(III)-Komplexen mit Heteroatomliganden mit mehreren Bindungsstellen isoliert werden. Dabei lassen sich nach aktuellem Stand der *Cambridge Structural Database* Gemeinsamkeiten bei den bevorzugten Koordinationszahlen und -strukturen mit dem leichteren Homologen Aluminium(III) feststellen. Demgemäß existieren oktaedrisch und tetraedrisch aufgebaute Gallium(III)-Komplexe sowie pentakoordinierte Verbindungen mit einer verzerrt trigonal-bipyramidalen oder verzerrt quadratisch-pyramidalen Anordnung der Liganden um das zentrale Gallium(III)-Ion. Im letzteren Fall wird die fünfte Koordinationsstelle häufig durch ein anorganisches Ion, einem terminal bindenden Chelatliganden oder einem Lösungsmittelmolekül besetzt.

Im Unterschied zu Aluminium(III) zeigt Gallium(III) eine relativ hohe Tendenz zur Bindung von Stickstoffliganden. Der Trend in der 13. Gruppe, dass mit zunehmender Periode das Zentralatom eine wachsende Affinität zu Stickstoffliganden zeigt, konnte mittels des Liganden *taci* (1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inositol) aus der Arbeitsgruppe um Hegetschweiler illustriert werden.^[210,211] Dieser Ligand kann in Form zweier isoenergetischer Sesselkonformationen auftreten, in denen entweder die drei Hydroxy- oder die drei Aminofunktionen axial angeordnet sind und somit für eine faciale Koordination an das Zentralatom zur Verfügung stehen.^[210] Wie letztendlich die Bindung zweier Liganden an das Zentralatom erfolgt, wird durch die sterischen Anforderungen des Liganden selbst, durch die Ladung und Größe des Zentralatoms sowie durch die Affinität gegenüber N- und O-Donorfunktionen bestimmt.^[211] Hegetschweiler *et al.* untersuchten u. a. die dreiwertigen Metallionen Aluminium(III), Gallium(III) und Thallium(III) hinsichtlich der Koordination durch *taci*.^[210] Wesentliche Eigenschaften dieser Metallionen sind in Tab. 1.2 aufgezeigt. Gemäß des Oxophilieparameters der Metallionen (zur Definition s. Tab. 1.2) lässt sich eine abnehmende Reihe von Aluminium(III) > Gallium(III) > Thallium(III)

Tabelle 1.2: Übersicht verschiedener Eigenschaften der Metallkationen Al^{3+} , Ga^{3+} und Tl^{3+} , die Ähnlichkeiten und Unterschiede hinsichtlich der Koordination mit N- und O-Donoren verdeutlichen. Der Oxophilie-Parameter bezieht sich auf den $\lg K_1$ -Wert der Reaktion $\text{M-NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M-OH} + \text{NH}_4^+$ mit $K_1 = [\text{M-OH}] \cdot [\text{NH}_4] \cdot [\text{M-NH}_3]^{-1}$

	Al^{3+}	Ga^{3+}	Tl^{3+}
Ionenradius ($r/\text{\AA}$) ^[193]	0.675	0.760	1.025
Elektronegativität (Pauling) ^[194]	1.61	1.81	1.80
Oxophilie ($\lg K_1$) ^[212]	3.5	2.4	-0.3
Bindungssphäre mit <i>taci</i> ^[210]	AlO_6	GaN_3O_3	TlN_6

formulieren; damit ist für Aluminium(III) eine reine Oxoumgebung sehr wahrscheinlich.^[212] Für Aluminium(III) wird diese mit dem Liganden *taci* auch gefunden, Gallium(III) bildet als weichere Lewis-Säure eine GaN_3O_3 -Umgebung aus, während Thallium(III) nur von den Stickstoffatomen des Inositolderivats koordiniert wird.^[210] Die beobachteten Molekülstrukturen im Kristall sind in Schema 1.8 (S. 21) gezeigt.



Schema 1.8: Gefundene Bindungsmodi für die Aluminium(III)-, Gallium(III)- und Thallium(III)-Spezies.^[210]

Der Schwerpunkt dieser Dissertation liegt auf der Synthese und Charakterisierung von Gallium(III)-Komplexe mit Sauerstoffliganden, daher werden im Folgenden einige literaturbekannte Beispiele genannt. So konnten etwa oktaedrisch gebaute Verbindungen mit den bidentaten Liganden Acetylacetonat,^[213] Oxalat,^[214] Catecholat,^[215] Tropolonat,^[216] Benzilat (s. Abb. 1.6),^[217] Maltolat,^[218] Croconat (Croconsäure = 4,5-Dihydroxycyclopent-4-en-1,2,3-trion)^[219] und *S*(-)-BINOLat [*S*(-)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthylat]^[220] erhalten werden. Aus wässrigen Lösungen von $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ und Zitronensäure (Stöchiometrie 1:2) gelang darüber hinaus die Isolierung der Spezies $\text{M}_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$; pH 4.5) und $(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pH 8, s. Abb. 1.6), in denen das Zentralion von zwei Citratoliganden tridentat koordiniert wird.^[221] Ähnlich zu den dreiwertigen Metallionen Al^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} Fe^{3+} konnte auch mit Ga^{3+} ein entsprechender zweikerniger Mannose-Komplex der Form $\text{EA}_2[\text{M}_2(\beta\text{-D-ManfH}_5)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (EA = Erdalkali-Ion) synthetisiert werden, der bisher das einzige Beispiel eines kristallisierten Gallium-Zucker-Komplexes darstellt.^[13] Es lässt sich zudem feststellen, dass die Koordinationschemie mit biologisch relevanten Sauerstoffliganden, wie Zitronensäure, Weinsäure oder anderen Hydroxycarbonsäuren nicht wenige Lücken aufweist. Hier ist zu vermuten, dass die Bildung von Hydr(oxid)-Aggregaten eine erhebliche Konkurrenzreaktion darstellt, die eine Bildung und Kristallisation erschwert oder sogar verhindert. Dies konnte bereits von

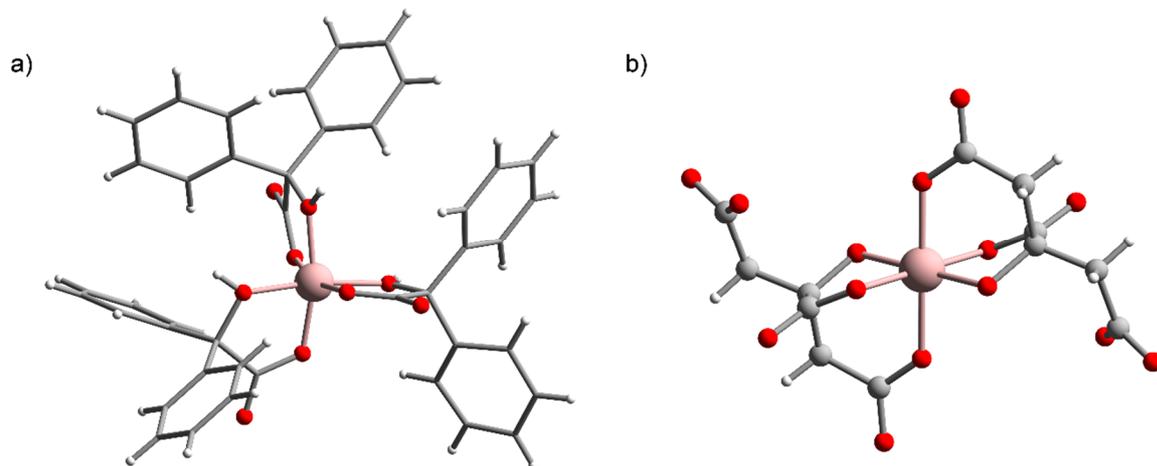


Abbildung 1.6: Molekülstrukturen des Komplexes von a) $[\text{Ga}(\text{benzH})_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (benzH = Benzilsäure)^[217] und b) $(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Kristall.^[221] Gallium(III)-Komplexe mit den im Fließtext beschriebenen Diolato-Liganden, mit Maltolat und Croconat zeigen ein analoges Bindungsmuster zu $[\text{Ga}(\text{benzH-1})_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wobei das Δ -Isomer oder Λ -Isomer isoliert werden konnte. Farbschema: Kohlenstoff grau, Wasserstoff weiß, Sauerstoff rot und Gallium rosa.

Ghaschghaie beobachtet werden.^[222] Auch die Entstehung gemischter Hydroxido-Ligand-Komplexe analog zu Aluminium(III) ist nicht auszuschließen. Zwar lassen sich wie am Beispiel des Mannose-Komplexes strukturelle Ähnlichkeiten zu dreiwertigen Metallionen der ersten Übergangsreihe, wie Eisen(III) feststellen, allerdings müssen die Bindungsverhältnisse aufgrund der vollbesetzten 3d-Orbitale bei Gallium(III) auf andere Weise interpretiert werden. Im Falle eines Oktaeders ist nach einer kürzlich erschienenen DFT-Studie eine d-Orbitalbeteiligung generell bei dreiwertigen Metallionen der 13. Gruppe zu vernachlässigen. Vielmehr sind die Metall-Ligandatom-Bindungen wie die Schwefel-Fluor-Bindungen in SF₆ zu interpretieren, wobei ionischen Grenzstrukturen ein höheres Gewicht zugeteilt werden muss.^[223] Penta- und tetrakoordinierte Gallium(III)-Komplexe mit mehrzähligen Sauerstoffliganden sind bei weitem seltener bzw. noch nicht kristallin isoliert worden. Bisher ist nur eine Verbindung bekannt, in der das Zentralatom tetrakoordiniert von Sauerstoffliganden umgeben wird: Matsunaga *et al.* gelang die Isolierung eines Komplexes mit zwei über Diolato-Einheiten koordinierenden *R*-(+)-BINOLat-Einheiten, welche über eine Etherbrücke verknüpft sind.^[224] Pentakoordinierte Verbindungen mit einer reinen Sauerstoffumgebung sind unter Vernachlässigung der Phosphatkomplexe, in denen der Ligand mehrere Galliumzentren überbrückt,^[225] sogar unbekannt. Bislang sind nur fünffachkoordinierte Komplexe mit gemischter Stickstoff-Sauerstoff-Umgebung isoliert worden, beispielsweise mit *N*-substituierten Derivaten von 1,3-Diaminopropan-2-ol, bei denen zwei Liganden bidentat an das Zentrum und ein Ligand terminal über Sauerstoff bindet.^[226]

2 Zielsetzung

Wie in der Einführung bereits erläutert wurde, weist die Koordinationschemie von Metallkomplexen mit Aldarsäuren noch erhebliche Lücken auf. Zwar lassen sich im sauren Bereich wiederkehrende Koordinationsmuster bei Übergangsmetallen und Hauptgruppenmetallen erkennen, aber für den neutralen und alkalischen pH-Bereich konnten aufgrund der sehr geringen Zahl an Daten bisher keine umfassenden Regeln oder Tendenzen für Koordinationsmuster formuliert werden.

Der Fokus dieser Arbeit ist auf das wässrige System Kupfer(II)/L-Weinsäure gerichtet. Dessen alkalischer Bereich ist insbesondere durch die fehlingsche Lösung bekannt, die seit nahezu 170 Jahren als Standardnachweisreagenz für reduzierende Substanzen verwendet wird. Bislang ist es nicht gelungen, das Tartratocuprat(II) oder möglicherweise die Tartratocuprate(II) in dieser Lösung strukturell aufzuklären. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit mittels pH-Potentiometrie und UV/Vis-Spektroskopie ein umfassendes Lösungsmodell zum System Kupfer(II)/L-(+)-Weinsäure entwickelt werden, das in Erweiterung zur Literatur auch den alkalischen Bereich beinhaltet. Auf Grundlage der resultierenden Speziesverteilungskurven sollen die Verbindungen kristallisiert und auf diese Weise das Speziesmodell bestätigt werden. Die Untersuchungs- und Kristallisationsmethoden sollen anschließend auf die Koordinationschemie von Kupfer(II) mit den längerkettigen Aldarsäuren Xylarsäure und Glucarsäure übertragen werden, um so auf Basis all dieser Ergebnisse gemeinsame Bindungsmuster für Aldaratoliganden bei verschiedenen pH-Werten abzuleiten. Daneben soll die Konkurrenz von Ammin- und Aldaratoliganden um die Bindung an ein Kupferzentrum analysiert werden. Vergangene Studien haben bereits gezeigt, dass Amminkomplexe in Anwesenheit von Aldarat-Ionen wohl aufgrund eines umfangreichen H-Brückensystems eine hohe Kristallisationsneigung zeigen. Entsprechende Untersuchungen sollen anschließend auf Tartratokomplexe mit dem im Periodensystem benachbarten Nickel(II) und mit Eisen(II) ausgeweitet werden, dessen Bindung an Aldarat-Ionen bisher nur in Lösung nachgewiesen wurde.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von thermodynamisch stabilen homoleptischen Gallium(III)-Verbindungen mit biologisch interessanten Liganden. Es darf erwartet werden, dass die Bildung von (Hydr)oxid-Aggregaten im Wässrigen eine erhebliche Konkurrenzreaktion darstellt. Daher sollen aufgrund ihrer gut chelatierenden Eigenschaften Zuckersäuren und andere Zuckerderivate als Liganden eingesetzt werden. Da Gallium im Gegensatz zum leichteren Homolog Aluminium(III) eine Tendenz zur Bindung an Stickstoffatome zeigt, soll auch die Verwendung von Aminoderivaten, wie Mannosamin, in Erwägung gezogen werden. Aufgrund des Diamagnetismus bietet sich bei all diesen Komplexen neben der Röntgenstrukturanalyse die ^{71}Ga - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Produktcharakterisierung an. Daher soll überprüft werden, in welchem Umfang diese Methode zur Vorhersage von Bindungsmustern und Speziesverteilungen geeignet ist.

3 Ergebnisse

3.1 Das System Kupfer(II)/L-(+)-Weinsäure

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der spektralphotometrischen Titration des Systems Kupfer(II) und L-(+)-Weinsäure beschrieben. Anschließend werden theoretische Studien zur Spezies $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}$ erläutert, die möglicherweise eine wichtige Konkurrenzverbindung zum fehlingschen Komplex $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$ darstellt. Zur Bestätigung des Lösungsmodells wurden zusätzlich Löslichkeitsuntersuchungen durchgeführt, diese werden im nächsten Kapitel erläutert. Abschließend werden die Strukturen der kristallin erhaltenen Tartratocuprate diskutiert und mit den Ergebnissen der Speziesverteilung in Lösung verglichen.

3.1.1 Kombinierte potentiometrische und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

Eine Kombination aus UV/Vis-Spektroskopie und potentiometrischen Daten erlaubt im Unterschied zu einer einfachen potentiometrischen Titration eine zuverlässigere Aussage über Speziesverteilungen in Lösung. Ähnlich zu einer ausschließlichen pH-potentiometrischen Untersuchung wird auf Grundlage von verfeinerten Beständigkeitskonstanten der vermuteten Komplexspezies mit Regressionsprogrammen ein Speziesmodell erstellt, das Auskunft über den Existenzbereich der entsprechenden Verbindungen gibt. Besonders die alkalische Region, wie hier im System Kupfer(II)/L-Weinsäure, kann jedoch nicht mehr zuverlässig durch potentiometrische Daten allein erfasst werden, da beispielsweise durch den Natriumfehler Messdaten verfälscht werden. Aufgrund der hohen Konzentration an Natrium-Ionen im alkalischen Bereich infolge der Zugabe von Natronlauge während der Titration werden diese Ionen zunehmend von der pH-Elektrode als H^+ -Ionen erkannt und der pH-Wert letztendlich geringer ausgegeben als er tatsächlich ist.^[227] Zudem sind die Beständigkeitskonstanten der Spezies im alkalischen Bereich stark abhängig vom Ionenprodukt des Wassers und das Modell wird lediglich basierend auf sehr geringe pH-Unterschiede zwischen zwei Messwerten entwickelt. Dies dürften die Gründe sein, warum in der Literatur die stark alkalische Region des Systems Kupfer(II)/L-Weinsäure, also die fehlingsche Lösung, meist nicht berücksichtigt wurde.

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Titrations wurden auf Grundlage der p(H)-Skala durchgeführt, die im Gegensatz zu einer Titration nach der p[H]-Skala eine Kalibrierung der Elektrode mit Standardpuffern (hier 4.01, 7.00 und 9.00) vorsieht und Abweichungen bei den Diffusionspotenzialen und Aktivitätskoeffizienten zwischen Puffer- und Probenlösung vernachlässigt. Mittels dieser Methode werden allerdings gemischte Stabilitätskonstanten erhalten. Die p[H]-Skala basiert auf eine Kalibrierung mittels des Gran-Plot-Verfahrens, in dem das Elektrodenpotenzial der Lösung gemessen wird. Die resultierenden Beständigkeitskonstanten werden dabei gemäß Martell als kritische Stabilitätskonstanten bezeichnet.^[3]

Im ersten Schritt wurden mittels Titration mit urtitergeprüfter Natronlauge ($c = 0.500791 \text{ mol L}^{-1}$) in Anwesenheit von NaClO_4 als Elektrolyt ($I = 0.5 \text{ m}$) und unter Stickstoffatmosphäre bei $T = 25 \text{ °C}$ die pK_a -Werte des Liganden L-Weinsäure (LH_2) bestimmt. Als Startwerte für die Verfeinerung wurden die logarithmierten Beständigkeitskonstanten von Piispanen und Lajunen ausgewählt ($\lg \beta_1 = 3.724$, $\lg \beta_2 = 6.471$), die sich ebenfalls mit der Speziesverteilung im Kupfer(II)-L-Weinsäure-System auseinandersetzen, den alkalischen Bereich aber vernachlässigten.^[49] Darüber hinaus wurde der pK_w -Wert auf einen Literaturwert von 13.75 gesetzt und alle Parameter mit Ausnahme der Stoffmenge der Säure und der Konzentration der Maßlösung zur Verfeinerung freigegeben. Es ergaben sich dann mittels HYPERQUAD2013 die in Tab. 3.1 gezeigten logarithmierten Beständigkeitskonstanten sowie die in Abb. 3.1 gezeigten Speziesverteilungskurven.

Tabelle 3.1: $\lg \beta$ der in HYPERQUAD2013 beobachteten Spezies und negativer pK_w -Wert.^[228]

Spezies	$\lg \beta$
LH	3.69
LH_2	6.27
H_{-1}	-13.62
$\sigma = 2.2234$	

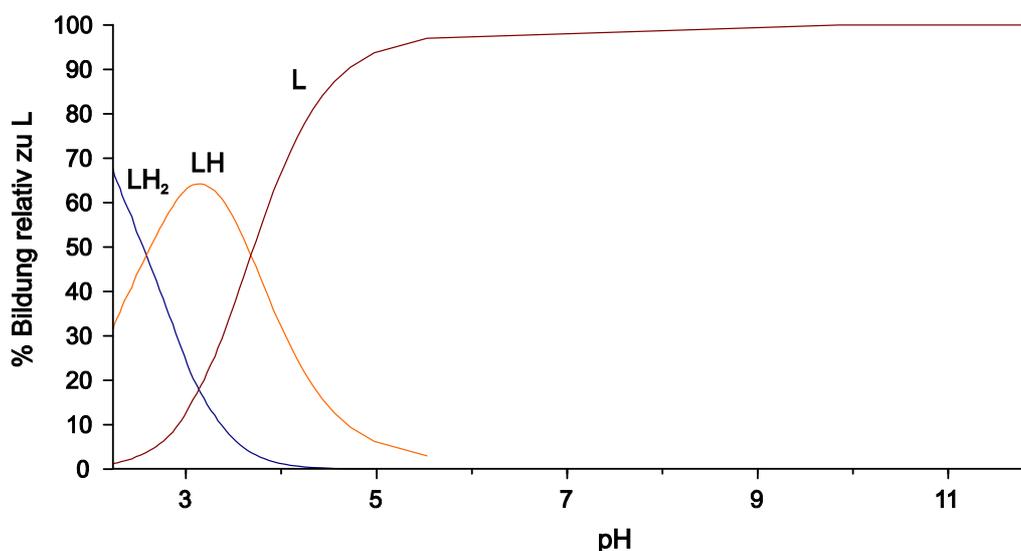


Abbildung 3.1: Speziesverteilung im System L-Weinsäure. Ladungen wurden zur Übersicht weggelassen [$I = 0.5 \text{ m}$, Elektrolyt: NaClO_4 ; $\text{LH}_2 = \text{L-(+)-Weinsäure}$].^[228]

Die experimentellen Daten konnten hervorragend durch die theoretische Titrationskurve angepasst werden, was sich an dem ausgezeichneten Gütefaktor σ (zur Definition s. 6.1.2, S.196) zeigen lässt. Außerdem stimmen die resultierenden Beständigkeitskonstanten sehr gut mit der Literatur überein. Auch das bestimmte Ionenprodukt des Wassers weicht nur geringfügig vom Literaturwert ab. Aus den Beziehungen

$$\lg \beta_1 = \text{pK}_{a1} \text{ und } \lg \beta_2 = \text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} \quad (3.1)$$

lassen sich für L-Weinsäure die pK_a -Werte zu $pK_{a1} = 2.58$ und $pK_{a2} = 3.69$ bestimmen. Folglich dominiert zunächst bis pH 2.58 die neutrale Weinsäure in Lösung, dann nimmt das Monoanion eine höhere Bedeutung ein und schließlich ab pH 3.69 überwiegt das Dianion. Ab pH 5.2 stellt das Tartrat-Ion die einzige Spezies in Lösung dar.

Anschließend wurde die Titration bei gleicher Temperatur, mit gleichem Elektrolyten und auch unter Stickstoffatmosphäre in Anwesenheit von Kupfer(II)-perchlorat mit einigen Änderungen wiederholt. Während die Zugabe an NaOH bei letzterer Titration konstant geregelt wurde, wurde hier das Volumeninkrement variabel gewählt, sodass große pH-Wert-Sprünge zwischen zwei Punkten vermieden wurden. Das Metall-Ligand-Verhältnis betrug 1:3 mit $c_{Cu} = 0.01$ M, titriert wurde mit urtitergeprüfter 1.0 M NaOH ($c = 0.9914934$ mol L⁻¹). Sobald der jeweilige pH-Wert nach Zugabe der Lauge für längere Zeit konstant war, wurde zusätzlich ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Diese Prozedur wurde für den pH-Bereich zwischen 1.9 und 12.3 durchgeführt. Es resultierten sowohl eine Titrationskurve als auch eine Reihe von Absorptionsspektren, die keinen isosbestischen Punkt aufweist (Abb. 3.2). Mit zunehmendem pH-Wert verschiebt sich das Maximum der Absorption, das den

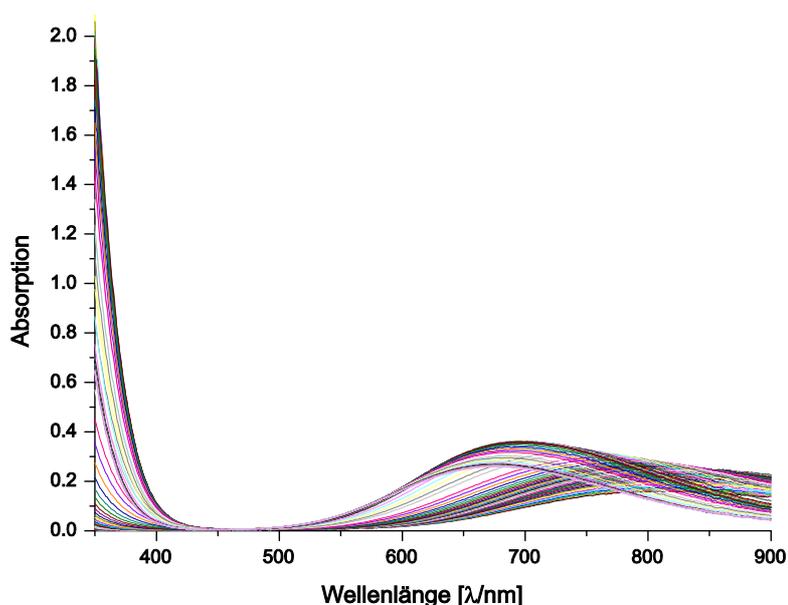


Abbildung 3.2: Resultat der kombinierten potentiometrischen und UV/Vis-Titration des Systems Kupfer(II)/L-(+)-Weinsäure [$Cu/LH_2 = 1:3$, $c_{Cu} = 0.01$ M in 0.5 M NaClO₄, LH₂ = L-(+)-Weinsäure].

Kristallfeldübergang anzeigt, von 816 nm (pH 1.9) zu 676 nm (pH 12.3). Gemäß Martells Definition der kritischen Stabilitätskonstanten wurden die zuverlässigsten (*most reliable*) Spezies, im Einzelnen aus [47–49], ausgewählt und ihre Beständigkeitskonstanten zur Erstellung eines Modells herangezogen.^[3] Außerdem wurde die Spezies CuL₂H₋₄ berücksichtigt, die aller Voraussicht nach die dominierende Spezies in Fehlings Lösung darstellt. Unter diesen Voraussetzungen wurde ein zufriedenstellendes Modell erhalten, das acht Spezies enthält. Das erhaltene Speziesverteilungsdiagramm und die jeweiligen molaren Extinktionsspektren der Komplexe sind in Abb. 3.3 bzw. Abb. 3.4 auf der folgenden Seite dargestellt. In Tab. 3.1 (s. S. 28) sind die hypothetischen Absorptionsmaxima, molaren Extinktionskoeffizienten und die logarithmierten Beständigkeitskonstanten zusammengestellt.

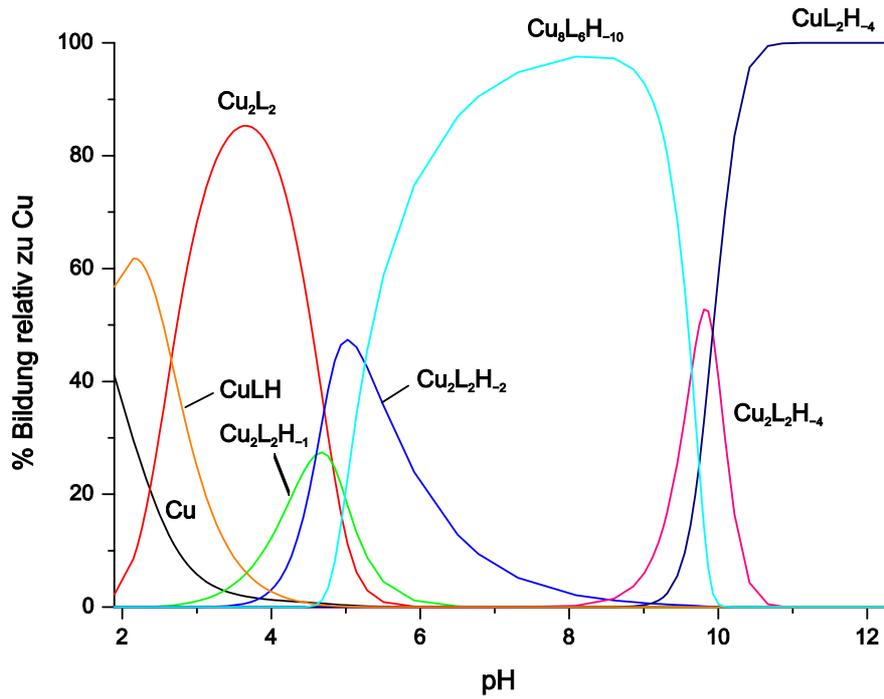


Abbildung 3.3: Verteilung der Spezies im System Kupfer(II)/L-(+)-Weinsäure [$\text{Cu}/\text{LH}_2 = 1:3$, $c_{\text{Cu}} = 0.01 \text{ M}$ in 0.5 M NaClO_4 , $\text{LH}_2 = \text{L-(+)-Weinsäure}$]. Ladungen wurden zur Übersicht weggelassen.^[228,229]

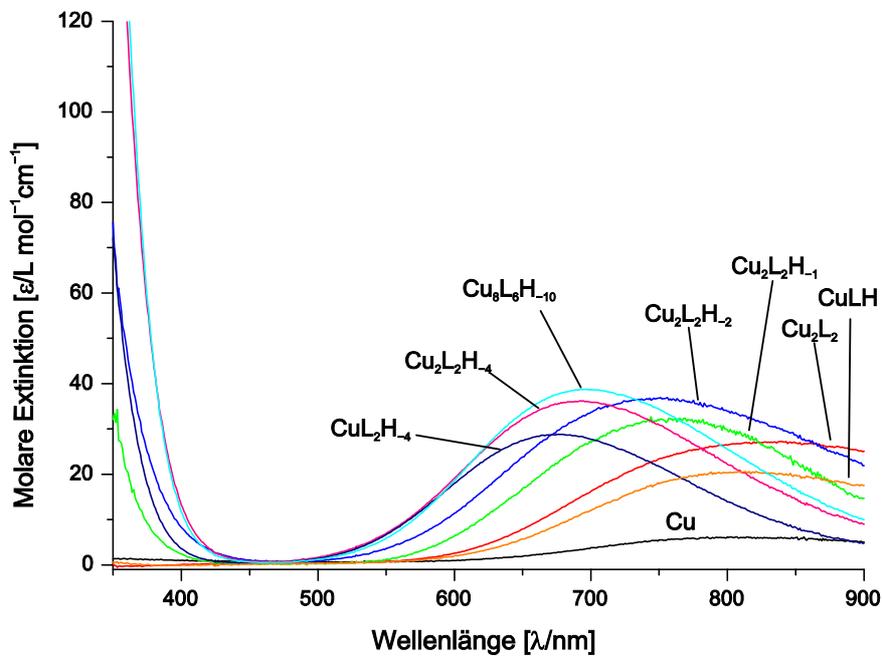


Abbildung 3.4: Molare Extinktionskurven der verschiedenen Spezies, die in HYPSPIC2014 beobachtet wurden. Ladungen wurden zur Übersicht weggelassen.^[228,229]

Tabelle 3.1: $\lg \beta$, λ_{\max} und ϵ_{\max} der verschiedenen Spezies aus HYPSPeC 2014. Zur Definition von σ siehe Experimenteller Teil (Kap. 6.1.2, S. 196). Das Ionenprodukt des Wassers und die Laugenkonzentration werden für die Verfeinerung der Daten generell nicht berücksichtigt.^[228,229]

Spezies	$\lg \beta$	$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O})/\text{nm}$	$\epsilon_{\max} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Cu	-	817	6.13
CuLH	6.22	813	20.62 ± 0.12
Cu ₂ L ₂	9.22	839	27.22 ± 0.16
Cu ₂ L ₂ H ₋₁	4.38	744	32.66 ± 0.89
Cu ₂ L ₂ H ₋₂	-0.22	756	36.93 ± 0.48
Cu ₈ L ₆ H ₋₁₀	-7.36	697	38.76 ± 0.32
Cu ₂ L ₂ H ₋₄	-17.32	694	36.17 ± 0.18
CuL ₂ H ₋₄	-27.68	680	28.79 ± 0.02
$\sigma = 0.0566$			

Weniger Spezies führten zu einer deutlich schlechteren Anpassung, während zu viele Spezies den *goodness of fit* nicht merklich verbesserten (s. Experimenteller Teil, Kap. 6.1.2, S. 196), das Rauschen in den berechneten molaren Absorptionskurven vergrößerten oder Verfeinerungsfehler verursachten. Eine Faktoranalyse der UV/Vis-Daten zeigte mindestens sechs Spezies in Lösung an, die signifikant zu den Absorptionsspektren beitragen. Daher wurden auch keine weiteren Spezies im Modell berücksichtigt. Im Sinne eines Konsensmodells sind die Spezies dieser Lösungsstudie in Übereinstimmung mit den meisten publizierten Analysen, wobei seltener betrachtete Spezies, namentlich Cu₂L₂H₋₃ im Alkalischen und die oligonukleare Verbindung Cu₆L₄H₋₇ im Neutralen, vernachlässigt wurden. Auch die in der Literatur häufig gefundene Spezies CuL wurde aus den weiter unten angeführten Gründen nicht in das Modell einbezogen. Eine detaillierte Einordnung in die Literatur ist im Diskussionsteil (Kap. 4.1.1, S. 164) zu finden. Aus dem Speziesverteilungsdiagramm ist zu entnehmen, dass, wie bereits einige Arbeitsgruppen schlussfolgerten, mono- und dinukleare Spezies zwischen pH 1.9 und 5.0 gebildet werden, also hydratisierte Kupfer(II)-Ionen Cu, CuLH, Cu₂L₂, Cu₂L₂H₋₁ und Cu₂L₂H₋₂. Im Gegensatz zu vergangenen Studien führte die Berücksichtigung der Spezies CuL nicht zu einer erfolgreichen Verfeinerung. Es ist anzumerken, dass es sich sowohl bei CuL als auch bei Cu₂L₂ um Kupfer(II)-L-tartrat handelt. Eine nicht-polymere Lösungsspezies Cu₂L₂ kann aus einem dinuklearen Ausschnitt aus dem Polymer $[\{\text{Cu}_2(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ abgeleitet werden,^[62] indem die vakanten Bindungsstellen durch Wasserliganden abgesättigt werden (s. Abb. 3.5, S. 29). CuLH und Cu₂L₂H₋₁ scheinen eine geringere Rolle im Vergleich zu Cu₂L₂ zu spielen; die Spezies Cu₂L₂H₋₂ erreicht ihr Maximum (46 % der anwesenden Kupfer-Spezies) bei pH 4.9. Keine dieser Verbindungen wurde jemals isoliert und charakterisiert, was durch die Tendenz der Spezies Cu₂L₂, polymere Präzipitate zu bilden, erklärt werden kann.

Die dominierende Spezies zwischen pH 5.3 und pH 9.6 ist Cu₈L₆H₋₁₀, die bei pH 8.1 nahezu zu 100 % vorliegt. Cu₂L₂H₋₄ spielt dagegen im Neutralen eine untergeordnete Rolle. Es ist anzumerken, dass alle vergangenen Lösungsmodelle eine octanukleare Spezies einer tetranuklearen Verbindung der Stöchiometrie Cu₄L₃H₋₅ vorzogen, auch hier wurde aufgrund einer besseren Anpassung diesem Folge

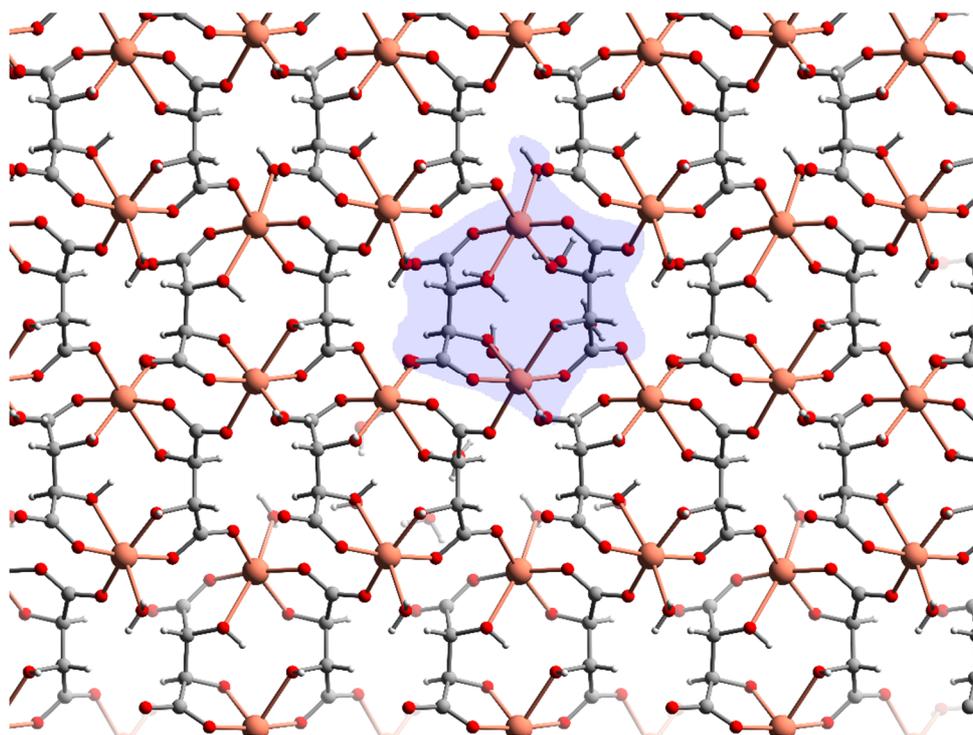


Abbildung 3.5: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von $[\{Cu_2(L-tart-k^2O^1, O^2:k^2O^3, O^4)_2(H_2O)_2\}_n] \cdot xH_2O$.^[62] Substitution der terminal gebundenen Carboxylatgruppen eines Monomers (blau) durch Wassermoleküle führt zur Lösungsspezies Cu_2L_2 . Blickrichtung in etwa entlang [100].

geleistet. Tatsächlich wurde die tetranukleare Formel in Arbeiten verwendet, in denen synthetisierte Verbindungen lediglich mittels Elementaranalyse charakterisiert wurden, beispielsweise von Masson und Steele im Jahre 1899 und von Packer und Wark im Jahre 1921. Im Einzelnen isolierten beide Arbeitsgruppen einen Kupfer(II)-Komplex mit L-Tartrat in der neutralen pH-Region und wiesen diesem die Formel $M_3[Cu_4(L-tartH_{-2})_2(L-tartH_{-1})] \cdot 4H_2O$ ($M = Na, K, Ag$) zu.^[230,231] Masson und Steele erhielten das Kaliumsalz als blaues Pulver, indem Kupfer(II)-L-tartrat mit einem Überschuss an KOH behandelt wurde und Ethanol zugesetzt wurde. Fälschlicherweise bezeichneten sie diese Spezies als zentralen Bestandteil der fehlingschen Lösung, obwohl sie neutral mit Lackmus-Lösung reagierte.^[230] Darüber hinaus berichteten Ablov und Popovich im Jahre 1954 von der Isolierung der Salze der allgemeinen Formel $M^{III}[Cu_4(L-tartH_{-2})_2(L-tartH_{-1})]$ mit großen Kationen bei pH 7 $\{M = [Co(NH_3)_6]^{3+}, [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}, [Co(en)_3]^{3+}$ und $[Cr(CH_4N_2O)_6]^{3+}$ ($CH_4N_2O = \text{Harnstoff}\}$).^[232] Diese Literaturstellen demonstrieren, dass die Stöchiometrie dieser Spezies auch in allen vergangenen Lösungsstudien durchaus nicht willkürlich formuliert wurde.

Im alkalischen Bereich ab pH 9.6 wurden schließlich zwei Spezies gefunden: Die Nebenspezies $Cu_2L_2H_{-4}$ und die Hauptspezies CuL_2H_{-4} , die ab pH 9.9 dominiert und ab pH 11.7 die einzige Spezies in Lösung darstellt.

3.1.2 Theoretische Annäherung an die Konkurrenz von $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}$ und $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$

Aus dem vorangegangenen Speziesmodell stellt sich die Frage, in welchem Maße die Spezies $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}$ in der fehlingschen Lösung (pH 13.5–14.0) eine Konkurrenz zu $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$ darstellt. Als Ausgangspunkt zur Annäherung an dieses Problem wurde eine Arbeit von Bullnheimer und Seitz gewählt, in der die Verbindung $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben wird.^[40] Diese Spezies lässt sich durch Verdopplung der Summenformel als $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{L-tarH}_{-2})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ verstehen, die Ähnlichkeit zur racemischen Variante aufweist, deren Molekülstruktur im Kristall in der Literatur bereits gut bekannt ist.^[33,42–44] In eigenen Versuchen stellte sich die Mutterlösung zur Synthese der enantiomeren Form als instabil heraus, andere Alkalisalze zeigten sich noch anfälliger gegen die Oxidation des Tartrats und der Reduktion des Kupfer(II)-Ions, wie Bullnheimer und Seitz bemerkten.^[40] Das Natriumsalz konnte nicht isoliert und strukturell charakterisiert werden. Daher wurden theoretische Rechnungen durchgeführt, die den energetischen Unterschied zwischen *rac*- und *L*-Tartrat-basierten dinuklearen Dicutraten aufzeigen sollen.

Aus sterischen Gründen kann das zentrosymmetrische $[\text{Cu}_2(\text{rac-tarH}_{-2})_2]^{4-}$ -Tetraanion mit den fünfgliedrigen Chelatringen nicht aus einem einzelnen Enantiomer zusammengesetzt werden. Stattdessen benötigt ein dinukleares Analogon sechsgliedrige Ringe mit einer Bindung der Form $[\text{Cu}_2(\text{L-tarH}_{-2}-\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^3-\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^4)]^{4-}$. Gemäß (Hybrid-)DFT-Rechnungen unter Verwendung von fünf verschiedenen Funktionalen ist die racemische Verbindung 22 (TPSS) bis 33 kJ mol^{-1} (B3LYP) stabiler als die enantiomerenreine Verbindung, höchstwahrscheinlich infolge geringerer Ringspannung (s. Abb. 3.6 und Tab. 3.2). Aufgrund dieser Instabilität liegt die Vermutung nahe, dass $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}$ keine herausragende Konkurrenz in Fehlings Lösung darstellt. Werden außerdem die Bedingungen bei der Herstellung der fehlingschen Lösung in dem durch spektralphotometrische Titration ermittelten Lösungsmodell bedacht und von pH 12.3 aus extrapoliert, ist zu sehen, dass $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$ zwischen pH 13.5 und 14.0 dominiert und die vergleichsweise instabile Spezies $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}$ hier keine Rolle spielt (s. Abb. 3.7, S 31).

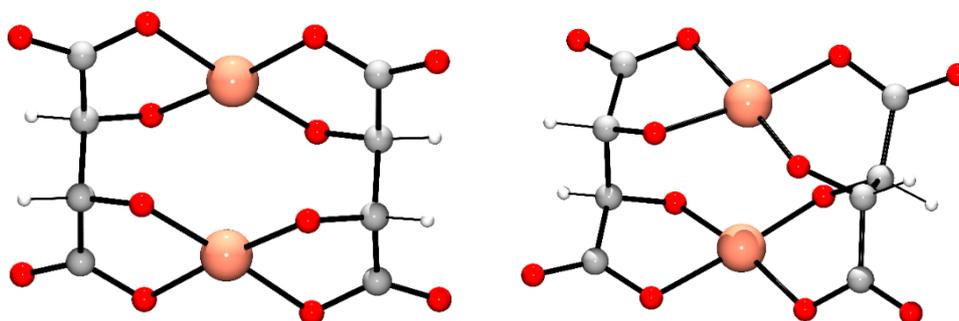


Abbildung 3.6: POV-Ray-Darstellungen der optimierten Strukturen (B3LYP/def2-tzvp, COSMO, d3) von $[\text{Cu}_2(\text{rac-L})_2\text{H}_{-4}]$ (links, *rac* = racemisch) und $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}]$ (rechts).

Tabelle 3.2: Energiedifferenzen (ΔE) zwischen $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}$ (racemisch, E_{rac}) und $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}$ (enantiomerenrein, E_{ena}) ausgehend von theoretischen Rechnungen.

Funktional	$\Delta E = E_{rac} - E_{ena}$ [kJ mol^{-1}]
B3LYP	33.0
PBE0	31.9
TPSSh	25.8
BP86	25.3
TPSS	22.2

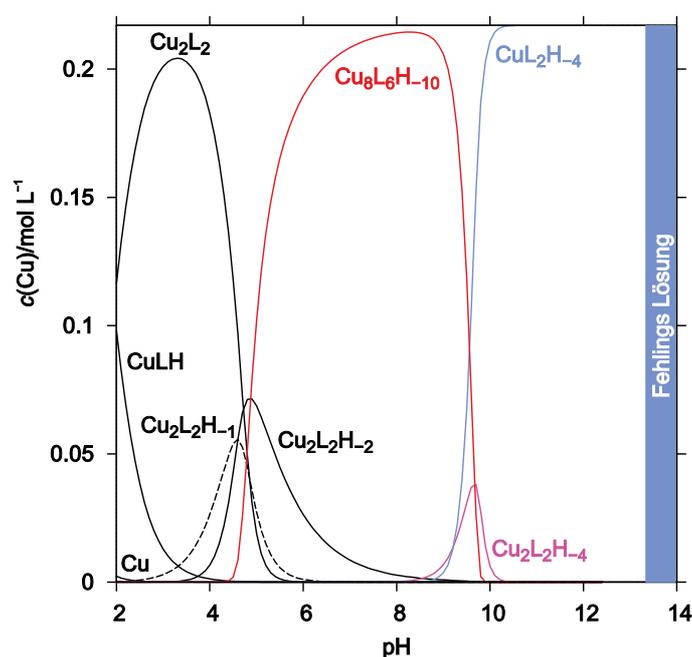


Abbildung 3.7: Speziesverteilungsdiagramm $c(\text{Cu})$ gegen pH. Hier wurden die Bedingungen der Standardmethode zur Herstellung der fehlingischen Lösung berücksichtigt ($c_{\text{Cu,tot}} = 0.217 \text{ mol L}^{-1}$). Werte bei $\text{pH} > 12.3$ wurde mittels Motekaitis' lokaler Variante von SPE extrapoliert.^[3]

3.1.3 $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$ versus CuLH_{-4} versus CuH_{-4}

Durch Substitution der fehlingischen Spezies $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$ durch CuH_{-4} oder durch die hypothetische Spezies CuLH_{-4} konnte eine ähnlich gute Anpassung an die experimentellen Daten mit ähnlichen Stabilitätskonstanten erzielt werden. Daraus folgt, dass potentiometrische und UV/Vis-spektroskopische Daten nicht ausreichen, um ein zuverlässiges Speziesmodell zu entwickeln. Aus diesem Grund wurde zusätzlich die Löslichkeit von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in 1 M NaOH in An- und Abwesenheit entsprechender Mengen L-Weinsäure untersucht. (Anmerkung: Die Endkonzentration an NaOH in der Titrationslösung betrug ca. 0.1 mol L^{-1}). Durch Mischen von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und NaOH im Verhältnis 1:2 bei $c_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mol L}^{-1}$ konnte das gesamte $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zurückgewonnen werden und die Lösung blieb klar und farblos. Aus einer Mischung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, L-(+)-Weinsäure und NaOH in einem molaren Verhältnis von

1:1:2 in Wasser, die die Stöchiometrie einer Spezies der Form CuLH_{-4} repräsentiert, konnte 26.8 % des verwendeten $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zurückerlangt werden. Durch Umsetzung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, L-(+)-Weinsäure und NaOH in einem molaren Verhältnis von 1:2:6 (die Stöchiometrie einer $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$ -Spezies) wurde eine dunkelblaue Lösung erhalten, die keine Spuren an Feststoff enthielt. Dies deutet darauf hin, dass $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ ($\equiv \text{CuH}_{-4}$) keine Rolle in der Titrationslösung spielt. *De facto* ist $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nur löslich in $\gg 5$ M NaOH (UV/Vis-Spektrum s. Abb. 3.8). Typische Synthesevorschriften für die Verbindung $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ schreiben 45–50%ige wässrige NaOH vor.^[233,234] Weniger offensichtlich ist dies jedoch für eine Spezies der Form CuLH_{-4} , die eine Nebenspezies in Lösung sein könnte. Daher wurden Versuche zur Isolierung von kristallinen Tartratocupraten im Basischen durchgeführt, um die Speziesverteilung zu klären.

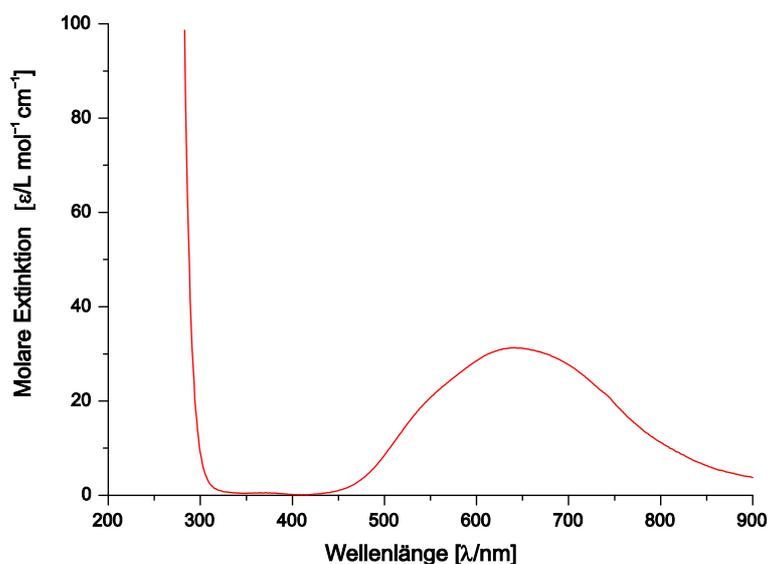


Abbildung 3.8: UV/Vis-Spektrum von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, gelöst in 10 M NaOH ($\lambda_{\text{max}} = 641$ nm, $\epsilon = 31.3$ L mol⁻¹ cm⁻¹).

3.1.4 Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}_8(\text{L-tarH}_{-2}-\kappa^4\text{O}^1,\text{O}^2,\text{O}^3,\text{O}^4)_4(\text{L-tarH}_{-1}-\kappa^3\text{O}^1,\text{O}^2,\text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Gemäß der Literaturvorschrift von Ablov und Popovich konnte durch Umsetzung einer wässrigen Lösung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und L-Weinsäure im Verhältnis 1.00:1.06 bei pH 7 (KOH als Base) mit einer wässrigen Lösung aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ein grünes feinkristallines Pulver isoliert werden.^[232] Unter der Voraussetzung, dass hier tatsächlich ein achtkerniges und nicht vierkerniges Tartratocuprat gemäß dem Lösungsmodell erhalten wurde, kann nach CHN-Elementaranalytik und ICP diese Verbindung als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}_8(\text{L-tarH}_{-2})_4(\text{L-tarH}_{-1})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**) beschrieben werden. Größere Kristalle, die auch für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch langsame Diffusion der beiden Lösungen in einem 7.5%igen Tetramethoxysilan-Gel gewonnen. Allerdings war die Kristallqualität lediglich gut genug, um das Anion, das die erwartete octanukleare Struktur zeigt, aufzulösen. Die Hexaammincobalt(III)-Kationen sind in hohem Maße fehlgeordnet, auch die Anzahl an Wassermolekülen ist unsicher, da eine vergleichsweise große Restelektronendichte keinem definiertem Schweratom zugeordnet werden konnte ($\rho_{\text{max}} = 4.09$). Ebenso scheitert die Lokalisation

von Wasserstoffatomen, die an Lösungsmittel-, Ammoniak- oder möglicherweise an Tartratmolekülen gebunden sind. Das Anion zeigt an den äußeren Stellen der Tartrat-Ionen zudem geringfügige Fehlorderungen, was sich an den großen Schwingungsellipsoiden und an den verzerrten C–C-Bindungen zeigen lässt. Die Verbindung, aller Voraussicht nach $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}_8(\text{L-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)_4(\text{L-tarH}_{-1}\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**2**), kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Zelle, eine schematische POV-Ray-Darstellung der Struktur des Anions im Kristall ohne Berücksichtigung der Schwingungsellipsoide ist in Abb. 3.8 gezeigt. Da dieser Komplex aufgrund der auftretenden Probleme nur eine bedingte Aussagekraft besitzt und das Anion in Form zweier weiterer Salze erhalten wurde, soll an den nachfolgenden Verbindungen die Struktur genauer diskutiert werden.

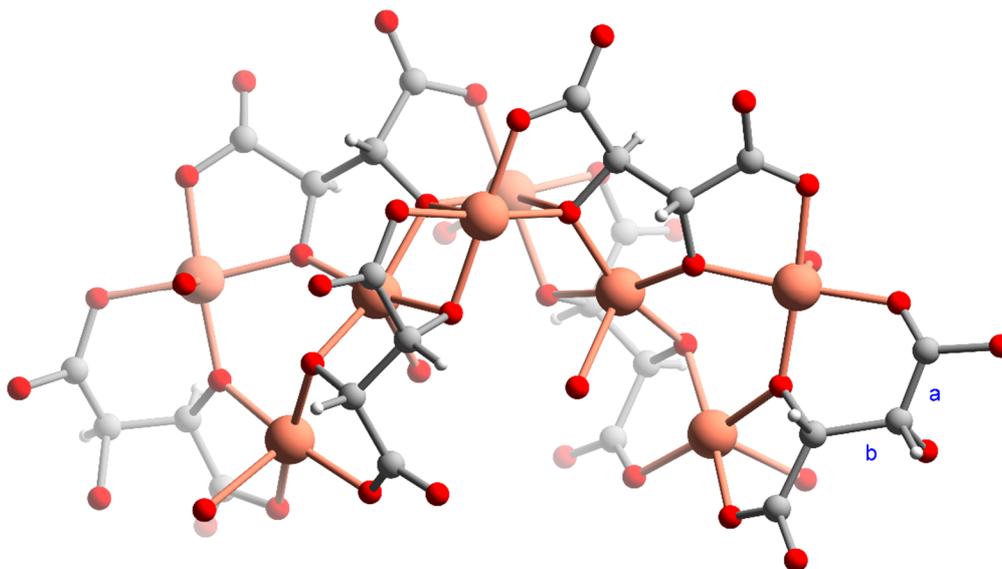


Abbildung 3.8: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von **2** im Kristall. Aufgrund deformierter Bindungen infolge schlechter Kristallqualität sind hier entsprechende Bindungslängen und -winkel nicht aufgeführt. Ungewöhnliche, durch schlechte Kristall- und Datenqualität verursachte, Bindungslängen sind beispielsweise am rechten Tartrat-Ion zu erkennen [beispielhafte Bindungslängen, Standardabweichungen in Klammern: a: 1.42(7) Å, b: 1.59(5) Å]. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß.

3.1.5 Kristallstruktur von $\text{Li}_7[\text{Cu}_8(\text{L-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)_4(\text{L-tarH}_{-1}\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$

Kristalle von deutlich besserer Qualität wurden schließlich aus einer wässrigen Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, L-(+)-Weinsäure und $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in einem molaren Verhältnis von 4:3:11 in Wasser ($\text{pH} \approx 9$) erhalten. Durch Zugabe von Methanol und anschließendem langsamen Eindampfen konnten nach einigen Monaten blaue blockförmige Kristalle von $\text{Li}_7[\text{Cu}_8(\text{L-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)_4(\text{L-tarH}_{-1}\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (**3**) isoliert werden. Die Struktur des Cuprats ähnelt dem octanuclearen Anion des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Salzes und bestätigt die Existenz der oligonuclearen Spezies $\text{Cu}_8\text{L}_6\text{H}_{-10}$ in der Neutralregion. Die Annahme einer solchen hochkernigen Spezies vergangener Arbeitsgruppen war also durchaus korrekt.

Das Hexa(tartrato)octacuprat **3** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei sich ein einziges sattelförmiges, nahezu C_2 -symmetrisches Octocuprat-Anion in der asymmetrischen Einheit befindet. Abb. 3.9 (s. S. 35) illustriert das Kupfer-Weinsäure-Netzwerk. Die Kupferzentren zeigen charakteristische stark Jahn–Teller-elongierte Oktaeder und auch verzerrte quadratische Pyramiden mit den Tartratsauerstoffatomen in der Äquatorialebene. Das Cu_8 -Cluster lässt sich auf Grundlage der Spezies CuL_2H_{-4} mit der mononuklearen Bis(diolato)-Struktur konstruieren, die um Cu2 und Cu6 gefunden wird. Um das octanukleare Cluster aufzubauen, müssen die beiden Bis(diolato)-Kerne um zwei weitere Kupfer(II)-Ionen an den $tartH_{-2}$ -Liganden ergänzt werden. Die Bindungsstellen für jedes dieser beiden Kupfer(II)-Zentren sind die deprotonierten Hydroxycarbonsäurefunktionen, die einen fünfgliedrigen Chelatring im Sinne einer κ^2O^1,O^2 - und κ^2O^3,O^4 -Koordination zusätzlich zum κ^2O^2,O^3 -Diolato-Modus bilden. Anschließend wird dieses Motiv durch Anwendung der C_2 -Achse nahe Cu4 und Cu5 verdoppelt. Schließlich werden zwei terminierende $tartH_{-1}$ -Liganden zu den Paaren Cu1/Cu3 und Cu7/Cu8 hinzugefügt. Als Resultat zeigen die sechs Kupferatome, die nicht im Bis(diolato)-Kern gebunden sind, ein gemeinsames Bindungsmuster: ein *cis*-Bis(alkoxido)- und ein *cis*-Bis(carboxylato)-Muster. Es ist anzumerken, dass das Cluster nicht durch zwei Cu_4 -Fragmente durch Jahn–Teller-elongierte, schwächere Kontakte aufgebaut werden kann und folglich nicht anfällig gegen eine Spaltung in Lösung ist. Infolgedessen ist die Cu_8 -Spezies eine stabile und beständige Lösungsspezies. Die Koordinationssphäre der Zentralatome werden schließlich durch Aqualiganden und verbrückende Carboxylat-Sauerstoffatome komplettiert, die entlang der Jahn–Teller-Achsen binden. Die Koordinationszahl der Kupfer(II)-Zentren ist entweder fünf (Cu2, Cu4, Cu6, Cu7) oder sechs (Cu1, Cu3, Cu5, Cu8). Im Falle von Cu3 komplettiert ein Nitrat-Ion die Koordinationssphäre. Es ist allerdings unsicher, ob die Elektronendichte, die einem Nitrat-Ion zugeordnet wurde, nicht durch ein Hydrogencarbonat-Ion verursacht wurde, da die Reaktionslösung zur Kristallisation an Luft stehen gelassen wurde. Bei den pentakoordinierten Kupferatomen reichen die Cu–O-Abstände von 1.908(3) bis 1.972(3) Å (äquatorial) sowie von 2.324(3) bis 2.399(3) Å (apikal). Im Falle der hexakoordinierten Kupferzentren reichen die Cu–O-Bindungslängen von 1.898(3) bis 1.976(3) Å (äquatorial) sowie 2.394(5) bis 2.721(3) Å bzw. 2.932(3) Å ($Cu3-ONO_2$) (apikal). Die Koordinationssphäre kann auch im Sinne der Methode der *continuous shape measure* interpretiert werden, die von Alvarez *et al.* begründet wurde.^[1]

Gemäß diesen Symmetriestudien (Details s. Kap. 6.15, S. 254ff.) kann die Koordinationsstruktur von Cu1, Cu3, Cu5 und Cu8 als verzerrtes Oktaeder verstanden werden (CShM-Werte jeweils 2.38949, 3.79511, 3.45021, 2.42385).^[235] Die Deformation wird durch einen starken Jahn–Teller-Effekt (apikale Elongation eines idealen Oktaeders) sowie durch axiale Krümmung (*axial bending*) und durch Verzerrung zu einem elongierten trigonalen Antiprisma mit der Punktgruppe D_{3d} verursacht. Die Koordinationssphäre all dieser Metallionen zeigen kein reines Bailar-Verhalten, wobei die Abweichung von diesem Pfad von 28.6 (Cu5) bis 42.4 % (Cu3) reicht. Im Falle von Cu5 ist die axiale Krümmung sehr prominent, was durch den vergleichsweise großen Kippwinkel δ von 16.12° ausgedrückt werden kann [$90^\circ - \angle(O(10)-Cu(5)-O(15))$]. Im Gegensatz dazu wird die strukturelle Deformation von Cu1 und Cu8 hauptsächlich durch den Jahn–Teller-Effekt verursacht. Wird die von Alvarez *et al.* angegebene

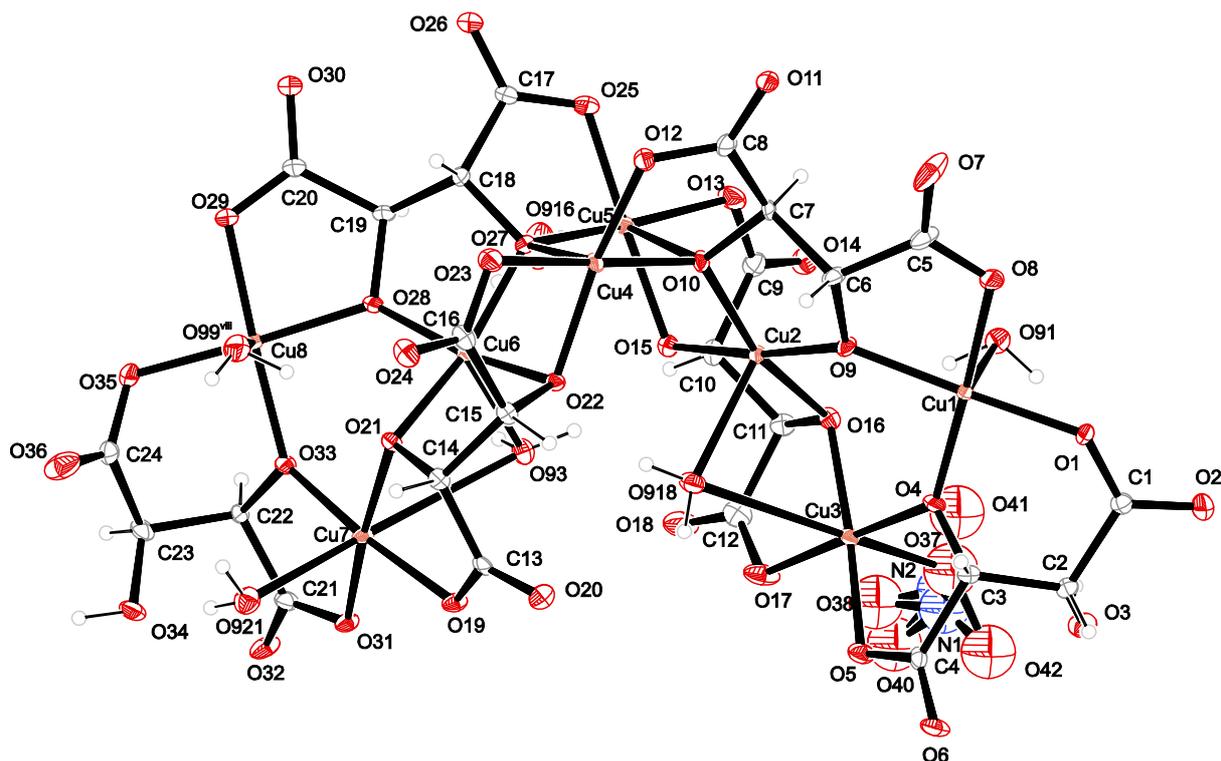


Abbildung 3.9: ORTEP-Abbildung der Molekülstruktur des Anions in **3**. Terminal koordinierende Carboxylatgruppen der Nachbarmoleküle wurden zur Übersicht weggelassen. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: (v) $x+\frac{1}{2}, -y+\frac{3}{2}, -z+1$; (viii) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{3}{2}, -z+1$; (xi) $x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, -z+1$; (xii) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, -z+1$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O4 1.911(3), Cu1–O8 1.937(4), Cu1–O91 2.535(3), Cu2–O9 1.908(3), Cu2–O15 1.958(3), Cu2–O16 1.971(3), Cu2–O918 2.346(3), Cu3–O4 1.898(3), Cu3–O16 1.952(3), Cu3–O37 2.458(11), Cu3–O918 2.932(3), Cu4–O12 1.912(3), Cu4–O22 1.960(3), Cu4–O27 2.399(3), Cu5–O10 2.615(3), Cu5–O13 1.976(3), Cu5–O25 1.919(4), Cu5–O916 2.394(5), Cu6–O22 1.971(3), Cu6–O27 1.931(3), Cu6–O28 1.908(3), Cu6–O93 2.324(3), Cu7–O31 1.952(3), Cu7–O33 1.904(3), Cu7–O921 2.391(3), Cu8–O28 1.914(3), Cu8–O35 1.965(3), Cu8–O99^{viii} 2.721(3); Cu1–O24^v 2.695(3), Cu8–O14^{xii} 2.564(3); O1–Cu1–O4 90.42(14), O1–Cu1–O9 170.81(14), O1–Cu1–O24^v 85.22(12), O8–Cu1–O91 94.25(13), O91–Cu1–O24^v 178.69(11), O9–Cu2–O10 83.79(13), O9–Cu2–O15 172.18(14), O10–Cu2–O16 162.52(14), O10–Cu2–O918 103.72(13), O4–Cu3–O5 84.88(14), O4–Cu3–O17 176.72(15), O4–Cu3–O37 99.0(3), O5–Cu3–O16 174.95(14), O5–Cu3–O918 97.18(12), O16–Cu3–O918 77.77(12), O37–Cu3–O918 161.8(3), O10–Cu4–O22 98.73(13), O10–Cu4–O27 82.52(12), O12–Cu4–O22 165.46(14), O12–Cu4–O27 116.78(13), O22–Cu4–O23 83.62(13), O10–Cu5–O13 98.38(12), O10–Cu5–O15 73.88(12), O10–Cu5–O916 159.33(14), O15–Cu5–O27 99.56(13), O27–Cu5–O916 94.48(15), O21–Cu6–O22 85.35(13), O21–Cu6–O27 160.83(14), O21–Cu6–O93 94.57(13), O22–Cu6–O27 89.91(13), O27–Cu6–O28 84.08(14), O27–Cu6–O93 104.26(13), O19–Cu7–O33 172.02(14), O19–Cu7–O921 93.46(13), O21–Cu7–O31 171.84(14), O21–Cu7–O921 96.88(13), O33–Cu7–O921 94.46(13), O28–Cu8–O29 83.91(13), O28–Cu8–O35 177.22(14), O28–Cu8–O14^{xii} 87.99(12), O28–Cu8–O99^{viii} 87.67(12), O29–Cu8–O14^{xii} 91.47(13), O33–Cu8–O14^{xii} 90.80(13); Cu1–O4–Cu3 132.00(18), Cu2–O16–Cu3 108.28(15), Cu1–O9–Cu2 131.16(17), Cu2–O15–Cu5 103.78(15), Cu5–O27–Cu6 127.60(17), Cu2–O10–Cu4 130.23(18), Cu4–O22–Cu6 98.66(14), Cu6–O21–Cu7 109.47(15), Cu6–O28–Cu8 130.36(17), Cu7–O33–Cu8 133.73(18).

empirische Formel für ideales Jahn–Teller-Verhalten angewendet,^[235] so zeigt sich, dass die Abweichung vom erwarteten Wert für $S(OC-6)$ nur sehr gering ist (1.22 für Cu1 und 1.31 für Cu8). Eine Kombination der erwähnten Verzerrungen führt zur Koordinationssphäre von Cu3.

Die Koordinationsumgebung der pentakoordinierten Kupferatome Cu2, Cu4, Cu6 und Cu7 kann gemäß den berechneten CShM-Werten aus der Software *shape* als verzerrte quadratische Pyramiden (*SPY-5*) verstanden werden (CShM-Werte jeweils 0.81145, 3.14646, 0.63016, 0.71097).^[1,236] Während Cu7 eine Pyramidalisierungsdeformation zu einem vakanten Oktaeder zeigt (*vOC-5*), sind die Umgebungen von Cu2 und Cu6 in geringem Maße zu einer trigonalen Bipyramide verzerrt (*TBPY-5*). Für die letzten beiden ist die Abweichung vom Berry-Pfad, der *TBPY-5* in *SPY-5* überführt und vom Pseudo-Berry-Pfad, der *TBPY-5* in *vOC-5* überführt, sehr ähnlich und relativ groß (25.5–30.4 %). Im Falle von Cu4 tragen mehrere Arten von Deformationen zur Koordinationssphäre bei, hauptsächlich Pyramidalisierung und Verzerrung zu einer trigonalen Bipyramide. Da die CShM-Werte für *vOC-5* und *SPY-5* sich lediglich um 0.45 unterscheiden, kann die Koordinationssphäre auch als verzerrter vakanter Oktaeder gedeutet werden. Abb. 3.10 und Abb. 3.11 (jeweils S. 37) zeigen die Positionen der Kupferatome in den charakteristischen *shape*-Karten für pentakoordinierte und hexakoordinierte Verbindungen. Die Ergebnisse der Berechnungen sind im Anhang in Tab. 7.1–7.4 (S. 260f.) gelistet.

Die octanuklearen Cuprationen werden durch Bindung von Cu8 und Cu1 zu benachbarten Carboxylatfunktionen verknüpft, wodurch sich ein zweidimensionales Netzwerk ergibt. Es ist zu vermuten, dass diese Bindungen in wässriger Lösung durch Aqualiganden ersetzt sind, sodass isolierte $[Cu_8(L-tarH_{-2})_4(L-tarH_{-1})_2(H_2O)_x]^{6-}$ -Ionen ($x \geq 8$) im wässrigem Medium existieren.

In der Kristallstruktur lassen sich Ketten von Octacuprationen erkennen, die sich, verknüpft über Wasserstoffbrückenbindungen über Wassermoleküle und Nitrat-Ionen, Richtung [100] fortpflanzen. Dabei ist die Wölbung innerhalb einer solchen Kette entweder Richtung [001] oder $[00\bar{1}]$ orientiert (s. Abb. 3.12, S. 38). Diese so resultierenden unterschiedlich gerichteten Ketten sind wiederum entlang [010] versetzt gestapelt und wechselwirken über Jahn–Teller-Bindungen (Paare Cu1/O24, Cu8/O14), sodass ein supramolekulares Netzwerk entsteht (s. Abb. 3.13, S. 38). In den Hohlräumen zwischen diesen Ketten finden sich Lösungsmittelmoleküle und auch Lithium-Gegenionen die von Wassermolekülen und/oder Sauerstoffatomen der Tartratoliganden nahezu tetraedrisch koordiniert werden. Die Struktur wird durch ein umfangreiches Wasserstoffbrückenbindungssystem stabilisiert. Allerdings konnten aufgrund einiger Fehlorderungen von einzelnen Wassermolekülen nicht alle Wasserstoffatome zuverlässig lokalisiert werden, sodass eine ausführliche Diskussion über bestimmte wiederkehrende Strukturelemente nur bedingt aussagekräftig ist. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome, die ermittelt werden konnten, sind in Tab. 3.3 (S. 39) aufgeführt.

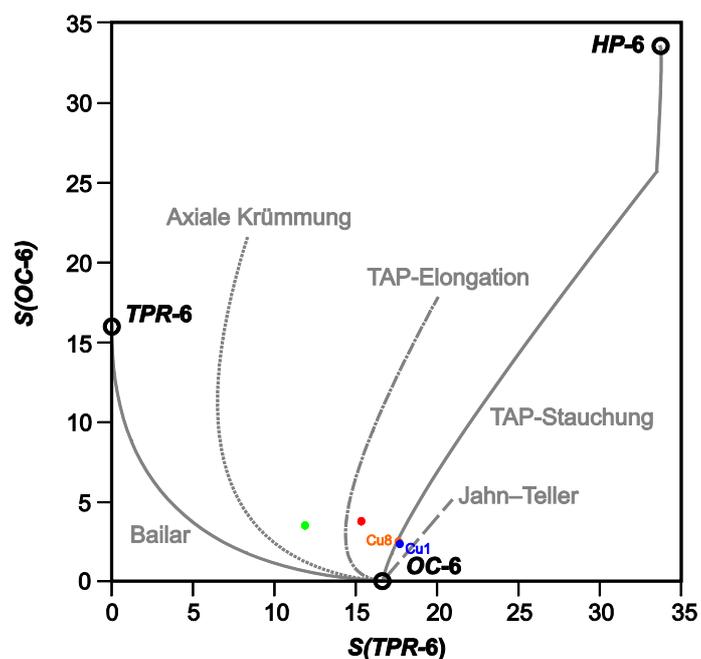


Abbildung 3.10: *Shape*-Karte für hexakoordinierte Kupferatome in **3**. Die Kreise zeigen die Position der drei idealen, fettgedruckten Formen an (TAP: Trigonales Antiprisma *TPR-6*: Trigonales Prisma, *OC-6*: Oktaeder, *HP-6*: Hexagon). Cu1 ist blau markiert, Cu3 rot, Cu5 grün und Cu8 orange.^[1,235]

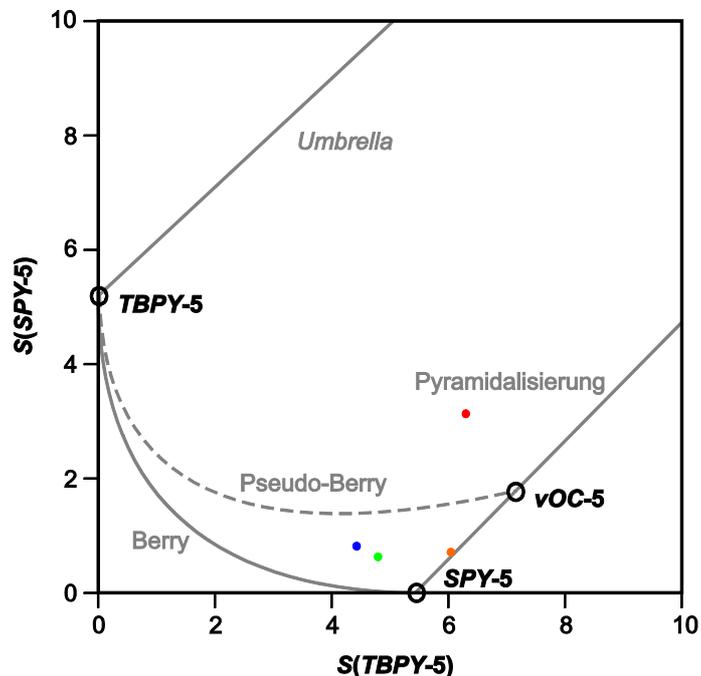


Abbildung 3.11: *Shape*-Karte für pentakoordinierte Kupferatome in **3**. Die Kreise zeigen die Position der drei idealen, fettgedruckten Formen an (*TBPY-5*: Trigonale Bipyramide, *SPY-5*: quadratische Pyramide, *vOC-5*: Vakantes Oktaeder). Die gestrichelte Linie zeigt den Pfad an, der eine trigonale Bipyramide in ein vakantes Oktaeder überführt. Cu2 ist blau markiert, Cu4 rot, Cu6 grün und Cu7 orange.^[1,236]

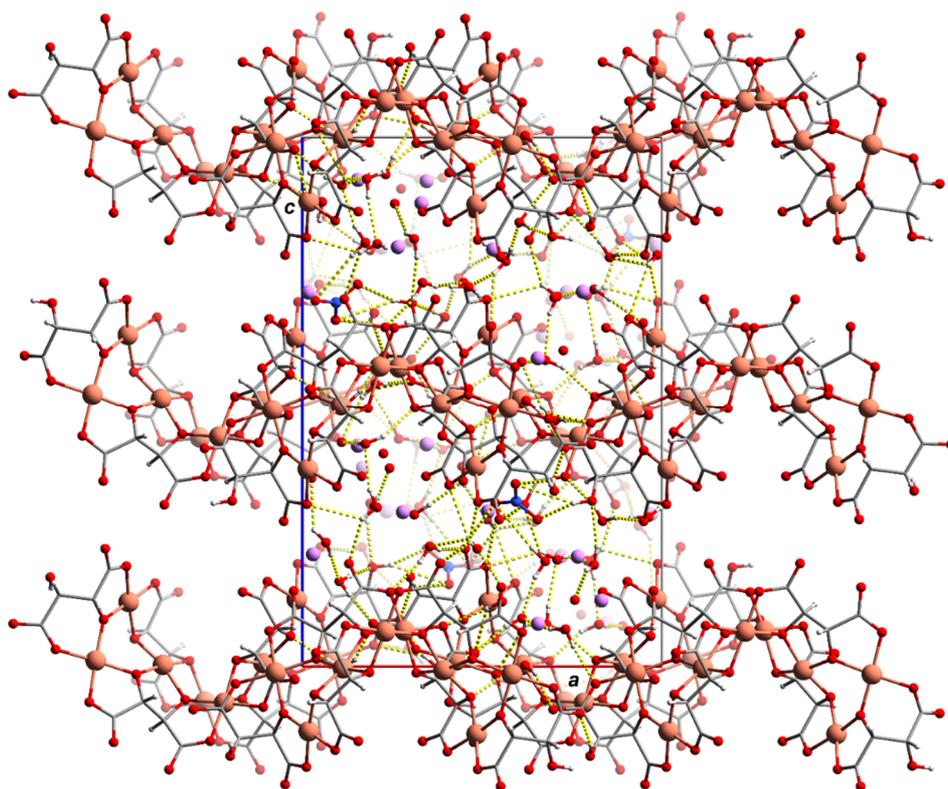


Abbildung 3.12: POV-Ray-Illustration der Molekülstruktur von **3** im Kristall, Blickrichtung entlang [010]. Bindungen entlang der Jahn–Teller-Achse sowie Lithium-Sauerstoff-Bindungen wurden zur Übersicht weggelassen. Bei fehlgeordneten Atomen ist lediglich dasjenige dargestellt, welches die höhere Besetzungszahl aufweist. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Lithium hellblau, Sauerstoff rot, Stickstoff blau und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

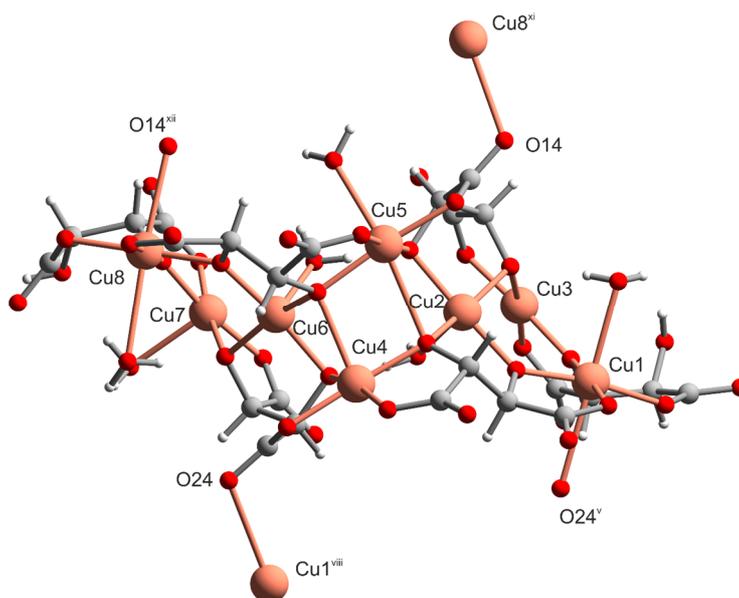


Abbildung 3.13: POV-Ray-Darstellung der Verknüpfung der Octacuprationen über schwache Cu–O-Bindungen im Kristall. Symmetriecode s. Tab. 3.3, folgende Seite. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß.

Tabelle 3.3: Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in **3**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Standardabweichung ist in Klammern angegeben. Symmetriecode: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x+3/2, -y+1, z+1/2$; (iv) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (v) $x+1/2, -y+3/2, -z+1$; (vi) $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; (vii) $x, y+1, z$; (viii) $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; (ix) $-x+3/2, -y+1, z-1/2$; (x) $-x+2, y-1/2, -z+3/2$; (xi) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (xii) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O3—H83...O37	0.84	2.60	3.195(13)	129.4
O3—H83...O34 ⁱ	0.84	2.65	3.039(5)	110.1
O3—H83...O36 ⁱ	0.84	1.96	2.754(5)	157.1
O34—H834...O39 ⁱⁱ	0.84	2.13	2.774(13)	133.2
O34—H834...O42 ⁱⁱ	0.84	2.00	2.804(17)	160.3
O34—H834...O3 ⁱⁱ	0.84	2.59	3.039(5)	114.7
O91—H911...O36 ⁱ	0.829(14)	1.94(2)	2.750(5)	167(5)
O91—H912...O16	0.824(14)	2.011(16)	2.834(5)	175(6)
O92—H921...O5	0.831(14)	2.47(5)	3.131(5)	137(6)
O92—H921...O26 ⁱⁱⁱ	0.831(14)	2.48(6)	3.042(6)	126(6)
O92—H922...O915	0.832(14)	1.99(2)	2.793(6)	163(7)
O93—H931...O96A	0.833(14)	1.845(17)	2.675(10)	174(5)
O93—H931...O96B	0.833(14)	1.87(2)	2.690(11)	169(6)
O93—H932...O15	0.838(14)	1.92(3)	2.728(5)	160(6)
O94—H941...O32 ^{iv}	0.828(14)	2.03(2)	2.836(5)	163(7)
O94—H942...O25 ⁱⁱⁱ	0.830(14)	1.95(3)	2.729(5)	156(6)
O95—H951...O910 ^v	0.839(14)	1.98(3)	2.769(7)	156(8)
O95—H952...O39 ^{vi}	0.834(14)	2.11(8)	2.640(14)	121(7)
O95—H952...O40 ^{vi}	0.834(14)	2.00(3)	2.828(19)	173(9)
O96—H961...O92A ^{vii}	0.825(15)	1.98(4)	2.756(12)	158(9)
O96—H961...O92B ^{vii}	0.825(15)	1.94(4)	2.707(10)	153(8)
O96—H962...O32 ^{iv}	0.823(14)	2.54(8)	3.052(6)	122(8)
O96—H962...O34 ^{iv}	0.823(14)	2.25(4)	3.018(6)	156(8)
O97—H971...O1 ^{viii}	0.829(14)	1.954(19)	2.765(5)	166(6)
O98—H981...O23 ^v	0.826(14)	2.17(2)	2.989(6)	172(9)
O98—H982...O911 ^v	0.832(14)	2.00(6)	2.707(7)	143(9)
O99—H992...O21 ^v	0.828(14)	1.97(2)	2.783(5)	168(7)
O910—H903...O918 ^{viii}	0.829(14)	1.96(3)	2.725(5)	153(5)
O910—H904...O24	0.820(14)	1.92(2)	2.727(5)	166(7)
O911—H913...O5 ^{ix}	0.823(14)	2.28(8)	2.905(6)	133(9)
O911—H914...O40 ^{ix}	0.830(14)	2.62(8)	3.094(18)	118(7)
O911—H914...O17 ^{ix}	0.830(14)	2.55(7)	3.102(6)	125(7)
O911—H914...O914 ^{ix}	0.830(14)	2.28(7)	2.934(8)	136(9)
O914—H943...O6 ^x	0.829(14)	1.977(17)	2.796(5)	169(6)
O914—H944...O12 ⁱⁱⁱ	0.826(14)	1.95(2)	2.758(5)	165(6)

Tabelle 3.3 (Fortsetzung).

D–H…A	D–H	H…A	D…A	D–H…A
O915—H953…O93	0.824(14)	2.08(2)	2.878(5)	162(6)
O915—H954…O11 ⁱⁱⁱ	0.827(14)	2.29(4)	2.940(5)	135(6)
O915—H954…O31	0.827(14)	2.53(5)	3.103(5)	128(5)
O916—H963…O96A	0.842(14)	2.25(5)	3.03(3)	154(7)
O916—H963…O96B	0.842(14)	1.82(5)	2.60(3)	154(8)
O916—H964…O35 ^{xi}	0.840(14)	1.956(16)	2.793(5)	175(6)
O917—H973…O921 ^v	0.838(14)	1.860(17)	2.695(5)	175(6)
O917—H974…O920 ^v	0.818(14)	2.28(4)	3.006(8)	147(5)
O917—H974…O93B ^{ix}	0.818(14)	2.39(5)	3.049(13)	138(6)
O918—H983…O22	0.820(14)	1.94(2)	2.717(5)	158(5)
O918—H984…O92	0.814(14)	2.13(2)	2.919(6)	165(6)
O919—H993…O30	0.838(14)	1.931(16)	2.770(7)	178(10)
O919—H994…O92A ^{xii}	0.843(14)	2.08(10)	2.518(13)	111(8)
O921—H915…O2 ⁱⁱ	0.827(14)	1.873(16)	2.699(5)	177(6)
O921—H916…O34	0.828(14)	2.008(18)	2.830(5)	172(6)

3.1.6 Kristallstruktur von $\text{Na}_7[\text{Cu}_8(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)_4(\text{L-tartH}_{-1}\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O} \cdot 0.66\text{CH}_3\text{OH}$

Auch aus einer wässrigen Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, L-(+)-Weinsäure und NaOH in einem molaren Verhältnis von 4:3:11 in Wasser konnten durch Methanolzugabe und langsames Eindampfen blaue blockförmige Kristalle isoliert werden. Eine Einkristallstrukturanalyse ergab, dass hier ebenfalls das Hexa(tartrato)octacuprat gewonnen werden konnte, diesmal in Form des Natriumsalzes mit der Formel $\text{Na}_7[\text{Cu}_8(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)_4(\text{L-tartH}_{-1}\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O} \cdot 0.66\text{CH}_3\text{OH}$ (**4**). **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei ein einzelnes Komplex-Ion sich in der asymmetrischen Einheit befindet. Das Anion (s. Abb. 3.14, S. 42) ist nahezu baugleich zum Octacupratcluster in **3**, weshalb hier lediglich auf die wenigen Unterschiede zwischen den beiden Strukturen eingegangen wird. Um diese Abweichungen zu verdeutlichen, wurden die Atome analog zu **3** benannt.

Die Koordinationssphären der Kupferzentren weisen im Vergleich zu **3** keine signifikanten Unterschiede zu denen im Anion von **3** auf. Auch hier finden sich wieder vier Zentralatome, deren Umgebung als Jahn–Teller-verzerrtes Oktaeder zu beschreiben ist (Cu1, Cu4, Cu7, Cu8 mit CShM 2.41014, 2.78646, 3.45522, 2.85621 für OC-6),^[1,235] sowie vier Zentralatome mit einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Koordinationssphäre (Cu2, Cu3, Cu5, Cu6 mit CShM 0.71033, 1.55469, 3.02742, 0.57060 für SPY-5). Die Umgebung der letzten vier Kupferatome kann nach Alvarez auch als verzerrtes vakantes Oktaeder beschrieben werden, da die CShM-Werte für beide Figuren sehr ähnlich sind, für Cu5 (2.84833 für vOC-5) ist diese Einordnung sogar exakter.^[1,236] Analog zu **3** wird das Zentralatom Cu3 ebenfalls von einem fehlgeordneten Nitrat-Ion koordiniert. Die Identität dieses

Anions ist allerdings vergleichsweise sicher, da eine Besetzung der Elektronendichte durch Hydrogencarbonat stark negative Schwingungsellipsoide verursacht. Es ist demnach davon auszugehen, dass die Interpretation dieser Elektronendichte als Nitrat im Lithiumsalz der Realität entspricht. Auch die Cu–O-Bindungslängen sind sehr ähnlich zu denen im Lithiumsalz: Bei den pentakoordinierten Kupferatomen reichen die Cu–O-Abstände von 1.896(3) bis 1.986(3) Å (äquatorial) sowie von 2.294(3) bis 2.386(3) Å (apikal). Im Falle der hexakoordinierten Kupferzentren reichen die Cu–O-Bindungslängen von 1.908(3) bis 1.976(3) Å (äquatorial) sowie 2.394(5) bis 2.721(3) Å bzw. 2.932(3) Å (Cu3–ONO₂) (apikal).

Eine Untersuchung der Beiträge zu den Verzerrungen der Koordinationsstrukturen mittels *shape* ergab, dass die Deformationen der Koordinationsfiguren in ähnliche Weise erfolgen wie in **3**.^[1] In Übereinstimmung mit **3** wird ein zweidimensionales Netzwerk durch die Bindung von Cu1 und Cu8 zu benachbarten Carboxylatfunktionen ausgebildet. In gleicher Weise werden in Lösung diese Bindungen wohl durch Aqualiganden ersetzt sein, sodass isolierte [Cu₈(L-tarH₋₂)₄(L-tarH₋₁)₂(H₂O)_x]⁶⁻-Ionen (x ≥ 8) resultieren.

Trotz der niedrigeren Symmetrie ist der Aufbau der Kristallstruktur sehr ähnlich zu **3**. Auch hier breiten sich Ketten, die durch Wasserstoffbrückenbindungen *via* Nitrat-Ion und Wassermoleküle verknüpft sind, in eine Richtung aus, diesmal entlang [100]. Dabei ist die Wölbung innerhalb einer solchen Kette entweder Richtung [100] oder $[\bar{1}00]$ orientiert. Diese zwei verschiedenen Arten von Ketten sind wiederum entlang [010] versetzt gestapelt und wechselwirken über Jahn–Teller-Bindungen. Die Verknüpfung erfolgt hier gegensätzlich zum Lithiumsalz, d. h. die Paare Cu1/O14 und Cu8/O24 bauen diesmal das zweidimensionale Netzwerk auf. In den Hohlräumen zwischen diesen Ketten befinden sich Lösungsmittelmoleküle und Natrium-Gegenionen, die von Wassermolekülen und/oder Sauerstoffatomen der Tartratoliganden sechsfach koordiniert werden. Zusätzlich sind pro Elementarzelle ca. 1.3 Methanolmoleküle eingelagert, die am Wasserstoffbrückenbindungssystem teilnehmen. Eine umfangreiche Diskussion dieses Verbands hinsichtlich charakteristischer Strukturelemente scheidet hier ebenso aufgrund zahlreicher Fehlordnungen von Wassermolekülen, Nitrat-Ionen und Natrium-Ionen. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tab. 3.4 (S. 43) aufgeführt.

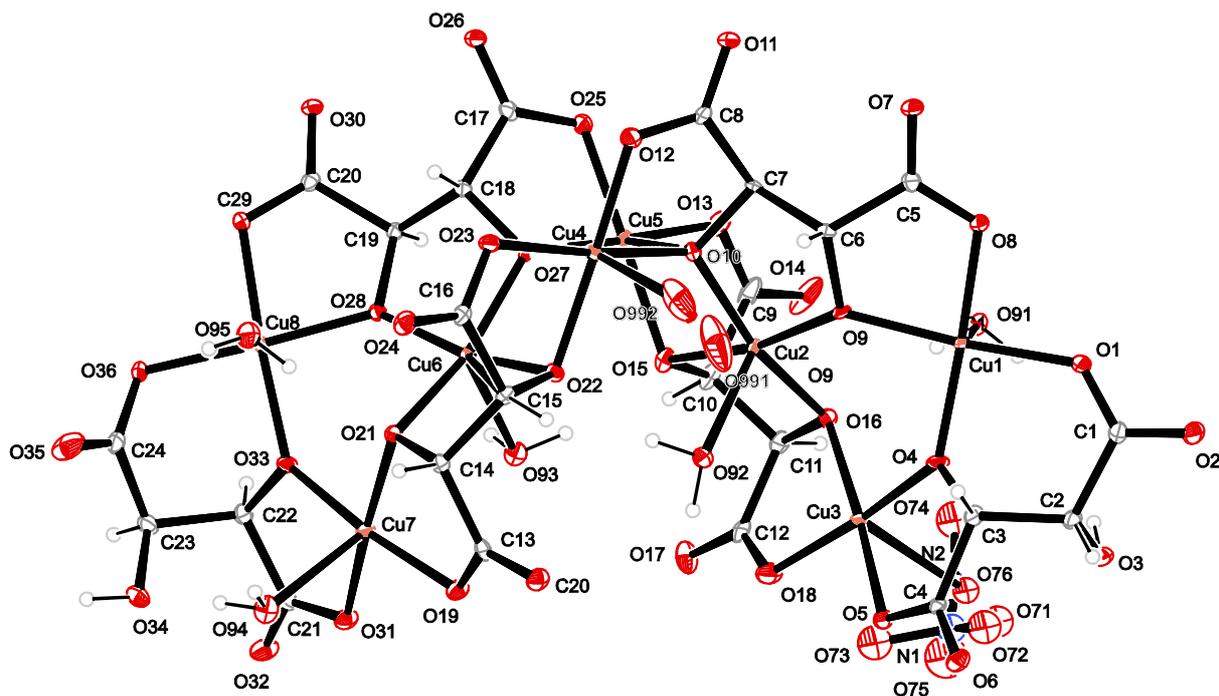


Abbildung 3.14: ORTEP-Abbildung der Molekülstruktur des Anions in **4**. Terminal koordinierende Carboxylatgruppen der Nachbarmoleküle wurden zur Übersicht weggelassen. Das Nitrat-Ion und ein Wassermolekül (O991/O992) sind fehlgeordnet. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: (iii) $1-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$, (v) $1-x, -\frac{1}{2}+y, -z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O1 1.944(3), Cu1–O9 1.927(3), Cu1–O91 2.456(3), Cu2–O9 1.924(3), Cu2–O10 1.918(3), Cu2–O15 1.973(3), Cu2–O92 2.337(3), Cu3–O4 1.896(3), Cu3–O16 1.947(3), Cu3–O17 1.928(3), Cu3–O76 2.530(6), Cu4–O12 1.924(3), Cu4–O22 1.990(3), Cu4–O27 2.427(2), Cu4–O992 2.420(8), Cu5–O10 2.386(3), Cu5–O15 1.986(3), Cu5–O25 1.930(3), Cu5–O27 1.929(2), Cu6–O22 1.979(2), Cu6–O28 1.919(3), Cu6–O93 2.294(3), Cu7–O19 1.953(3), Cu7–O33 1.914(3), Cu7–O94 2.369(3), Cu8–O28 1.890(2), Cu8–O29 1.955(3), Cu8–O95 2.609(3); Cu1–O14ⁱⁱⁱ 2.735(3), Cu8–O24^v 2.708(3). O1–Cu1–O4 92.85(11), O1–Cu1–O9 166.34(13), O1–Cu1–O91 98.42(11), O1–Cu1–O14ⁱⁱⁱ 87.55(11), O9–Cu1–O14ⁱⁱⁱ 80.44(11), O91–Cu1–O14ⁱⁱⁱ 173.95(10), O9–Cu2–O10 82.94(11), O9–Cu2–O15 168.75(11), O9–Cu2–O92 94.14(10), O10–Cu2–O16 161.64(11), O10–Cu2–O92 100.97(10), O16–Cu2–O92 97.20(10), O4–Cu3–O5 85.61(11), O4–Cu3–O17 172.62(12), O4–Cu3–O76 99.72(15), O17–Cu3–O76 87.61(16), O10–Cu4–O12 82.83(12), O10–Cu4–O23 172.27(11), O10–Cu4–O27 77.13(10), O10–Cu4–O992 94.89(18), O12–Cu4–O27 106.39(11), O22–Cu4–O27 76.35(9), O27–Cu4–O992 161.0(2), O10–Cu5–O27 78.60(10), O10–Cu5–O13 103.08 (11), O15–Cu5–O27 98.77(11), O21–Cu6–O22 86.08(10), O21–Cu6–O27 160.95(11), O22–Cu6–O28 166.14(11), O22–Cu6–O93 98.49(10), O27–Cu6–O93 102.69(10), O19–Cu7–O21 84.93(11), O19–Cu7–O31 96.47(11), O19–Cu7–O33 172.57(11), O21–Cu7–O94 102.89(10), O31–Cu7–O94 84.59(10), O28–Cu8–O29 84.07(11), O28–Cu8–O33 92.50(11), O28–Cu8–O36 176.02(11), O28–Cu8–O24^v 83.71(10), O29–Cu8–O95 92.54(10), O29–Cu8–O24^v 79.68(10), O33–Cu8–O24^v 98.30(10), O95–Cu8–O24^v 169.01(8), Cu1–O4–Cu3 132.02(14), Cu1–O9–Cu2 127.48(15), Cu4–O10–Cu5 102.27(11); Cu1–O4–Cu3 132.02(14), Cu1–O9–Cu2 127.48(15), Cu2–O10–Cu4 127.83(14), Cu2–O10–Cu5 87.27(10), Cu2–O15–Cu5 98.07(11), Cu2–O16–Cu3 107.68(12), Cu4–O10–Cu5 102.27(11), Cu4–O22–Cu6 99.61(11), Cu5–O27–Cu6 128.92(13), Cu6–O21–Cu7 107.81(12), Cu4–O27–Cu5 101.62(10), Cu4–O27–Cu6 87.34(9), Cu6–O28–Cu8 131.06(14), Cu7–O33–Cu8 135.27(14).

Tabelle 3.4: Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in **4**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Standardabweichung ist in Klammern angegeben. Da die Position der Wasserstoffatome von Lösungsmittelmolekülen erst frei verfeinert und dann festgesetzt wurde, fehlt hier die Standardabweichung. Symmetriecode: (i) $x, y, z+1$; (ii) $x, y, z-1$; (iii) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $-x+1, y-1/2, -z$; (vi) $-x+1, y-1/2, -z+1$; (vii) $-x+1, y+1/2, -z$; (viii) $-x, y-1/2, -z+1$; (ix) $x, y-1, z$; (x) $x+1, y, z$; (xi) $-x+2, y+1/2, -z$.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O3—H83···O35 ⁱ	0.84	1.89	2.725(4)	169.7
O34—H834···O72 ⁱⁱ	0.84	2.01	2.821(7)	161.6
O34—H834···N2 ⁱⁱ	0.84	2.64	3.327(8)	139.4
O34—H834···O76 ⁱⁱ	0.84	2.31	3.127(7)	165.6
O37—H837···O91 ⁱⁱⁱ	0.84	2.26	2.813(6)	123.6
O91—H911···O35 ⁱ	0.83	1.94	2.738(4)	161.3
O91—H912···O16	0.84	2.07	2.760(4)	139.0
O92—H921···O917 ^{iv}	0.84	1.93	2.768(4)	178.7
O92—H922···O22	0.84	1.87	2.684(4)	164.2
O93—H931···O96	0.84	1.99	2.802(4)	164.9
O93—H932···O15	0.84	1.92	2.749(4)	165.6
O94—H941···O34	0.83	2.10	2.878(4)	156.4
O94—H942···O910 ⁱⁱ	0.83	1.92	2.726(4)	163.6
O95—H951···O21	0.83	1.99	2.756(4)	153.4
O95—H952···O2 ⁱⁱ	0.83	2.52	3.242(5)	146.2
O96—H961···O24 ^v	0.82	2.03	2.818(4)	159.4
O96—H962···O2 ^{vi}	0.82	2.01	2.816(4)	171.2
O97—H971···O95	0.83	2.49	3.119(8)	132.7
O97—H971···O29	0.83	2.38	2.886(8)	119.5
O97—H972···O924	0.83	2.13	2.782(8)	135.6
O98—H982···O25	0.82	2.83	3.128(6)	103.4
O98—H982···O13	0.82	2.29	3.062(5)	157.8
O910—H903···O2	0.82	1.90	2.704(4)	165.6
O910—H904···O30 ⁱⁱⁱ	0.82	2.13	2.902(4)	158.4
O912—H923···O916 ^{iv}	0.82	2.05	2.803(7)	152.6
O912—H924···O913	0.83	1.96	2.776(6)	167.9
O913—H933···O97 ^{vii}	0.83	2.40	2.828(8)	112.3
O913—H933···O29 ^{vii}	0.83	1.98	2.797(4)	165.4
O913—H934···O20	0.83	1.91	2.737(4)	173.0
O914—H943···O73	0.83	2.50	2.911(7)	111.7
O914—H944···O910 ^{viii}	0.83	2.06	2.875(4)	165.9
O915—H953···O37 ^{ix}	0.82	2.01	2.805(6)	163.7
O915—H954···O926 ^v	0.83	2.01	2.842(4)	174.3
O916—H963···O71 ⁱⁱⁱ	0.83	2.00	2.716(7)	145.1

Tabelle 3.4 (Fortsetzung).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O916—H963...O75 ⁱⁱⁱ	0.83	2.43	3.214(9)	158.2
O916—H964...O32 ^{vii}	0.83	2.20	2.972(4)	156.1
O917—H973...O20 ^x	0.82	2.01	2.806(4)	162.2
O917—H974...O920	0.82	2.12	2.935(4)	172.2
O918—H983...O12	0.83	2.09	2.846(4)	150.9
O918—H984...O32 ^{vii}	0.83	1.96	2.757(4)	161.2
O919—H993...O17 ^x	0.83	1.87	2.672(4)	162.6
O919—H994...O26	0.82	1.92	2.736(4)	173.3
O920—H905...O93 ^x	0.80	2.44	3.057(4)	133.8
O920—H905...O19 ^x	0.80	2.62	3.130(4)	123.4
O920—H906...O18 ^x	0.81	1.97	2.778(4)	172.6
O921—H915...O32 ^x	0.82	2.06	2.881(4)	172.6
O921—H915...O31 ^x	0.82	2.63	3.223(4)	130.7
O921—H916...O20 ^v	0.82	2.15	2.943(4)	161.1
O922—H925...O19 ^x	0.83	2.24	3.032(4)	159.4
O922—H926...O918	0.82	2.03	2.845(4)	171.3
O923—H935...O94 ^x	0.83	2.10	2.919(4)	169.2
O923—H936...O921 ^{xi}	0.83	2.02	2.840(4)	174.5
O924—H945...O8 ⁱⁱ	0.83	2.10	2.838(4)	148.3
O924—H946...O96 ^{vii}	0.84	1.97	2.802(4)	168.4
O925—H955...O95	0.82	2.06	2.834(4)	158.5
O925—H956...O23	0.81	2.34	3.078(4)	152.5
O926—H965...O31 ^x	0.83	2.09	2.895(4)	162.2
O926—H966...O913 ^v	0.82	1.97	2.775(4)	165.8
O927—H975...O915 ⁱⁱⁱ	0.83	1.93	2.746(4)	171.5
O927—H976...O83 ^x	0.82	1.97	2.789(4)	173.4

3.1.7 Magnetische und UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften des $[\text{Cu}_8(\text{L-tarH}_{-2})_4(\text{L-tarH}_{-1})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$ -Anions

Die Strukturen der Anionen in **3** und **4** lassen sich auch als zwei Cu_3O_3 -Sechsecke interpretieren, die über ein Cu_4O_4 -Octagon eckenverknüpft sind (s. Abb. 3.15). Anhand dieser Darstellung kann das magnetische Verhalten gemäß der Goodenough–Kanamori-Regeln abgeleitet werden, die Cu–O–Cu-Winkel als Maßstab für ferromagnetische oder antiferromagnetische Wechselwirkung betrachten.^[237] Unter der Voraussetzung, dass das $d(x^2-y^2)$ -Orbital in einer Ebene liegt, die von den vier kurzen Kupfer-Sauerstoff-Bindungen aufgebaut wird, können zwei antiferromagnetische Kopplungswege mit stumpfen Winkeln formuliert werden.

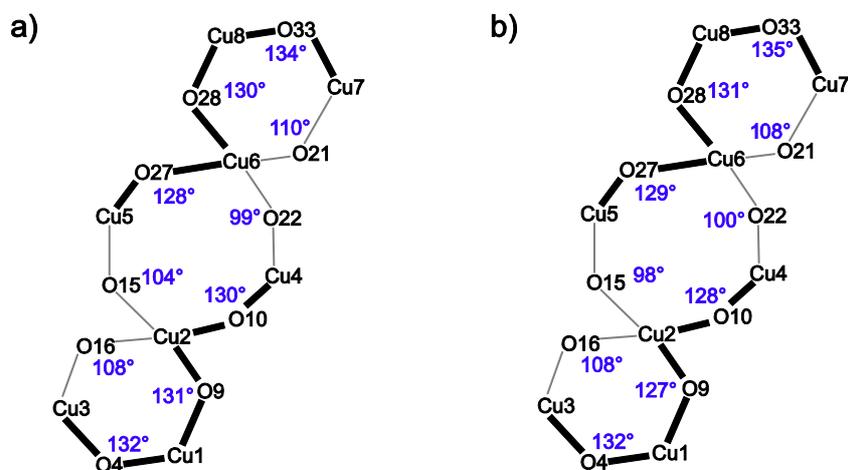


Abbildung 3.15 Antiferromagnetische Kopplungswege im Hinblick auf Cu–O–Cu-Winkel in den Anionen von a) **3** und b) **4**. Unter der Voraussetzung, dass gemäß der Goodenough–Kanamori-Regeln stumpfere Winkel als 130° starke antiferromagnetische Kopplung vermitteln, lassen sich zwei Pfade formulieren.^[237]

Um zu klären, ob das isolierte Hexa(tartrato)octacuprat tatsächlich die Hauptspezies im Neutralbereich darstellt, wurde die Verbindung **4** UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Das Lithiumsalz verliert gemäß einem Pulverdiffraktogramm bei längerer Lagerung bei Raumtemperatur den kristallinen Charakter. Daher konnte bei dieser Verbindung kein aussagekräftiges UV/Vis-Spektrum gemessen werden, das einen Vergleich mit dem Lösungsmodell zulässt. Kristalle von **4** konnten dagegen aufgrund höherer Stabilität sowohl in Lösung als auch im Festkörper UV/Vis-spektroskopisch untersucht werden. Beide UV/Vis-Spektren (s. Abb. 3.16, S. 46) lassen sich sehr gut mit dem UV/Vis-Spektrum der Spezies $\text{Cu}_8\text{L}_6\text{H}_{-10}$ in Einklang bringen, das durch Auswertung der potentiometrischen Daten erhalten wurde (zum Vergleich: $\lambda_{\text{max,Tit}} = 697 \text{ nm}$). Folglich handelt es sich bei dem isolierten Hexa(tartrato)octacuprat um die Hauptspezies im Neutralbereich im Kupfer(II)-L-Weinsäure-System.

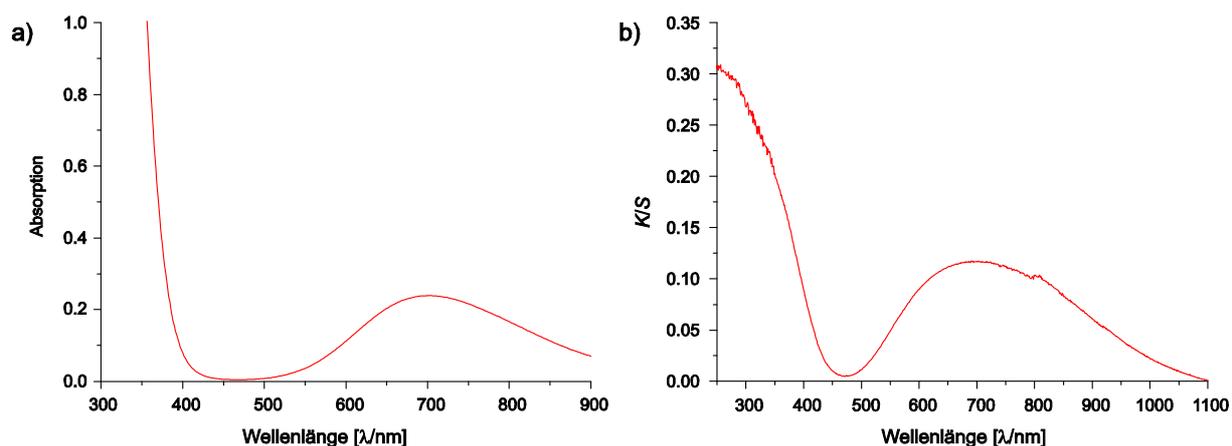


Abbildung 3.16: UV/Vis-Spektrum von **4** a) in Wasser (pH 6.5 $\lambda_{\text{max}} = 702$ nm) und b) vermengt mit BaSO_4 ($\lambda_{\text{max}} = 691$ nm, Kubelka–Munk-Funktion).

3.1.8 Kristallstruktur der $[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2}-\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2]^{6-}$ -Salze

Um die Existenz der Spezies $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$ zu bestätigen und die Struktur zu analysieren, wurden zahlreiche Ansätze zur Kristallisation dieser durchgeführt. Im Jahre 1899 berichteten Bullheimer und Seitz von der Isolierung einiger Verbindungen, deren Anion sie als die Spezies in der fehlingischen Lösung beschreiben. Die Autoren synthetisierten die Verbindungen $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_6[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, wobei bei letzterer auch die Co-Kristallisation von monoklinem $\text{K}_3\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ beobachtet wurde.^[39] Durch Umsetzung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Kaliumnatrium-L-(+)-tartrat-Tetrahydrat (Seignettesalz), NaOH und KOH gemäß ihrer Vorschrift (Verhältnis: 1.32:1:1.60:1.55) konnten durch langsamen Wasserentzug in 36%iger Ausbeute blaue Stäbchen von $\text{K}_2\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2}-\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**5**) erhalten werden. Anhand eines gemessenen Pulverdiffraktogramms kann die Anwesenheit eines monoklin kristallisierenden Trikalium-trinatriumsalzes nicht ausgeschlossen werden. In ähnlicher Weise wurden auch die Verbindungen $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2}-\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**6**) und $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2}-\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**7**) erhalten, die ebenso die erwartete Bis(diolato)-Einheit aufweisen. Das Kaliumsalz konnte nur in Form stark verwachsener, möglicherweise verzwilligter Kristalle gewonnen werden, die nur bedingt für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Eine Zellbestimmung ergab die Parameter $a = 9.0796$ Å, $b = 15.1735$ Å und $c = 50.5955$ Å, das Kristallsystem ist orthorhombisch. Die Bis(diolato)-Einheiten konnten auf der Fourier-Karte lediglich mit Mühe identifiziert werden. Weitere Probleme bereiteten die starken Fehlordnungen von Kalium-Ionen und Wassermolekülen, eine anisotrope Verfeinerung war sogar unmöglich, ohne mehrere negative Schwingungsellipsoide hinzunehmen. Im Unterschied zu Bullheimer und Seitz wurden aus ähnlich konzentrierten Lösungen das Cäsiumsalz $\text{Cs}_6[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2}-\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**8**) in Form messbarer blauer Plättchen gewonnen, die nach einigen Stunden Lagerung bei Raumtemperatur oder 4 °C in Abwesenheit von Lösungsmittel zerfließen. Es ist anzumerken, dass exakte stöchiometrische Versuche in vergleichsweise verdünnter Lösung analog zum bereits publizierten Cuprat mit racemischen Tartrat ($c_{\text{Cu}} = 0.14$ mol L⁻¹)^[33] nicht zur Kristallisation der gewünschten Verbindungen führten. Erst durch nicht-stöchiometrische Umsetzungen und hohe Kupfer(II)-Konzentration ($c_{\text{Cu}} \approx 1.1$ mol L⁻¹) konnten die Zielkomplexe erhalten werden. Die Instabilität

der kristallisierten Verbindungen, die durch die Entstehung von roten oder schwarzem Feststoff, wahrscheinlich Cu_2O und CuO , belegt wurde, wächst in der Reihe $6 < 7 \approx 5 \ll 8$.

Die Verbindungen **5** und **7** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle, wohingegen die Komplexe **6** und **8** im Kristall die monokline Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Zelle zeigen. In der asymmetrischen Einheit von **5**, **7** und **8** ist ein Komplexmolekül zu finden, während bei **6** drei Komplexmoleküle zu beobachten sind. Die Komplexanionen der Verbindungen sind in Abb. 3.17–3.22 (s. S. 48f.) illustriert. Die zentralen Kupfer(II)-Ionen von **5–8** sind von den zwei Alkoxyfunktionen der Tartrat-Ionen verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Die Bindungslängen zwischen den Kupfer(II)-Zentren und den Alkoxy-Sauerstoffatomen sind ähnlich und reichen von 1.890 (Cu3-O33 in **6**) bis 1.996 Å (Cu1-O4 in **5**). Die Entfernung der Zentralatome von den nächsten Sauerstoffatomen der Carboxylatfunktionen ist in **6** und **8** sehr groß ($d_{\text{Cu-O}} > 2.96$ Å). Demgegenüber kann die Koordination von **5** und **7** als 4+2-Umgebung betrachtet werden, da die Cu–O-Kontakte entlang der Jahn–Teller-Achse lediglich ca. 2.5 Å betragen. Die Koordinationsumgebung aller Kupfer-Zentren lässt sich auch hier mittels *continuous shape measures* nach Alvarez *et al.* interpretieren. Unter der Voraussetzung, dass alle Kupferatome als tetrakoordiniert betrachtet werden, zeigen alle Verbindungen eine verzerrt quadratisch-planare Umgebung ($SP-4$). Die Abweichung von dem Pfad, der $SP-4$ in $T-4$ überführt, reicht dabei von 1.0 (Cu1 in **8**) bis 4.6 % (Cu1 in **6**).^[1,238] Unter der Berücksichtigung des Diederwinkels zwischen den Ebenen, die durch die Alkoxyfunktionen und dem zentralen Kupferatom aufgebaut werden, lässt sich eine Bis(diolato)cuprat-Einheit als nahezu ideal quadratisch-planar beschreiben [Cu1 in **6**: $3.7(7)^\circ$], während die anderen in höherem Maße verzerrt sind. Die stärkste Abweichung von 0° lässt sich für das Cäsiumsalz feststellen [$18.2(2)^\circ$]. Abb. 3.23 (s. S. 49) illustriert die Position der Strukturen auf der *shape*-Karte für strukturelle Verzerrungen eines Tetraeders und eines Quadrats innerhalb der chemisch signifikanten Region. Die Ergebnisse der CShM-Rechnungen finden sich in Tab. 3.5 (S. 49).

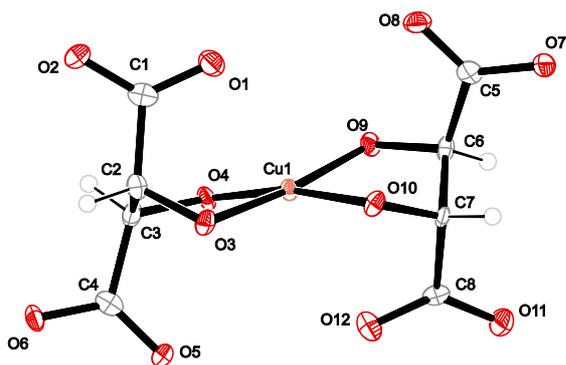


Abbildung 3.17: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von **5**. Ellipsoide repräsentieren 75 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O3 1.924(3), Cu1–O4 1.996(3), Cu1–O9 1.927(3), Cu1–O1 2.553(5), Cu1–O12 2.680(3), O9–Cu1–O10 86.88(10), O3–Cu1–O4 86.30(11), Diederwinkel [°] zwischen Ebene Cu1–O3–O4 und Ebene Cu1–O9–O10: 13.53(16).

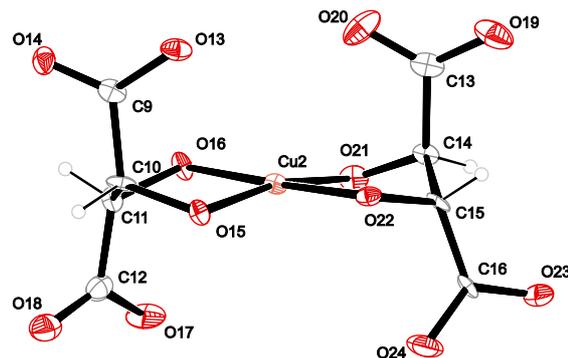


Abbildung 3.19: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des zweiten Anions von **6**. Ellipsoide repräsentieren 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu2–O15 1.929(12), Cu2–O16 1.932(11), Cu2–O21 1.950(12), O16–Cu2–O21 86.8(4), O21–Cu2–O22 86.0(5), Diederwinkel [°] zwischen Ebene Cu2–O15–O16 und Ebene Cu2–O21–O22: 12.0(7).

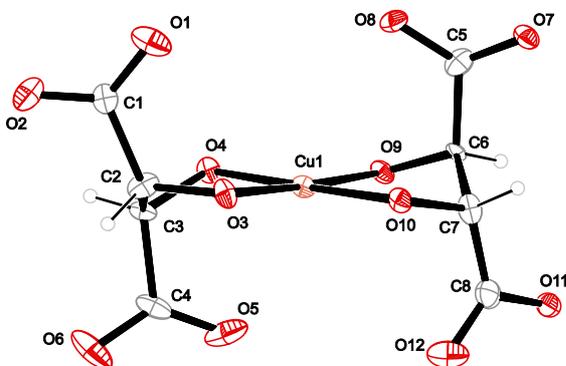


Abbildung 3.18: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des ersten Anions von **6**. Ellipsoide repräsentieren 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O3 1.941(13), Cu1–O4 1.927(11), Cu1–O9 1.966(11), O9–Cu1–O10 86.1(5), O3–Cu1–O4 86.1(5), Diederwinkel [°] zwischen Ebene Cu1–O3–O4 und Ebene Cu1–O9–O10: 3.7(7).

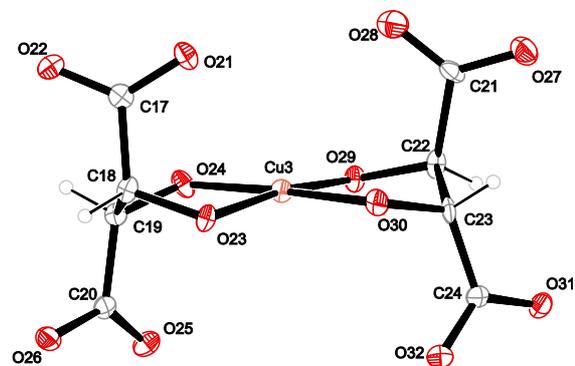


Abbildung 3.20: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des dritten Anions von **6**. Ellipsoide repräsentieren 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu3–O28 1.947(11), Cu3–O33 1.890(10), Cu3–O34 1.922(12), O27–Cu3–O34 93.0(4), O33–Cu3–O28 93.7(4), Diederwinkel [°] zwischen Ebene Cu3–O27–O28 und Ebene Cu3–O33–O34: 7.8(7).

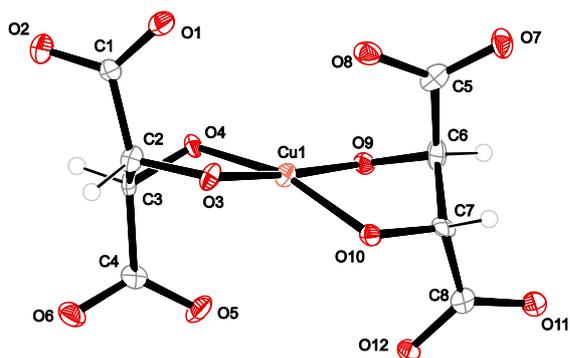


Abbildung 3.21: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von **7**. Ellipsoide repräsentieren 75 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O3 1.971(4), Cu1–O4 1.944(3), Cu1–O9 1.949(4), Cu1–O8 2.504(5), Cu1–O5 2.802(4), O9–Cu1–O10 85.60(14), O3–Cu1–O4 86.52(15), Diederwinkel [°] zwischen Ebene Cu1–O3–O4 und Ebene Cu1–O9–O10: 17.7(2).

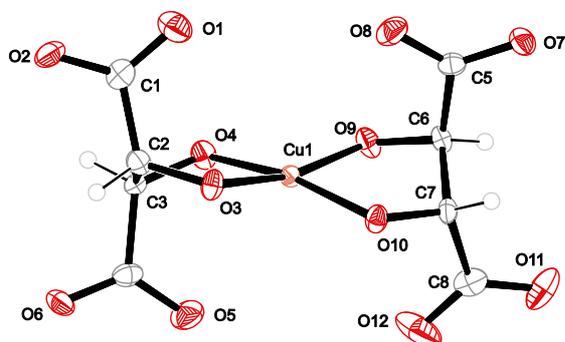


Abbildung 3.22: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von **8**. Ellipsoide repräsentieren 75 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O3 1.938(3), Cu1–O4 1.932(3), Cu1–O9 1.919(3), O9–Cu1–O10 87.17(14), O3–Cu1–O10 95.47(13), O3–Cu1–O4 86.66(13). Diederwinkel [°] zwischen Ebene Cu1–O3–O4 und Ebene Cu1–O9–O10: 18.2(2)

Tabelle 3.5: Resultat der *shape*-Analyse nach Alvarez für die tetrakoordinierten Kupferatome in den Salzen des $[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2]^{6-}$ -Ions. Je niedriger der Betrag, desto näher kommt das Polyeder der idealen Koordinationsfigur.^[235,238]

Zentralatom	CShM(SP-4)	CShM(T-4)
Cu1 in 5	0.76215	26.21795
Cu1 in 6	0.13681	32.51568
Cu2 in 6	0.51943	27.74648
Cu3 in 6	0.19155	31.21909
Cu1 in 7	1.10093	24.83875
Cu1 in 8	1.29688	23.62925

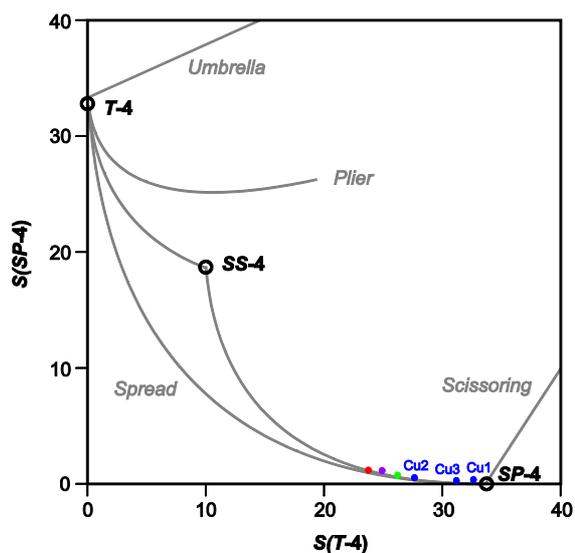


Abbildung 3.23: *Shape*-Karte für strukturelle Verzerrungen des Tetraeders und des Quadrats. Die Kreise zeigen die Position der drei idealen, fettgedruckten Formen (T-4: Tetraeder, SS-4: Sägebock oder Wippe, SP-4: quadratisch-planar). **5** ist grün markiert, **6** blau, **7** lila, und **8** rot.

3.1.9 Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen und Gegenionen in Salzen des $[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2-\kappa^2\text{O}^2,\text{O}^3})_2]^{6-}$ -Ions

Die Salze der Bis(diolato)cuprate werden im Festkörper durch ein umfangreiches Wasserstoffbrückenbindungssystem stabilisiert, das im Falle von **5**, **7** und **8** detailliert aufgelöst werden konnte. Im Folgenden wird die Rolle von Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall erläutert sowie der Einfluss unterschiedlicher Gegenionen auf die Stabilität in **5**, **7** und **8** näher betrachtet.

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung $\text{K}_2\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2-\kappa^2\text{O}^2,\text{O}^3})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**5**) (Blickrichtung $[00\bar{1}]$) ist in Abb. 3.24 illustriert. Die Kalium- und Natrium-Ionen sind an den jeweiligen Carboxylat- und Alkoxyfunktionen eines Komplexanions gebunden und stellen somit zusätzliche Lewis-Acidität neben Kupfer(II) zur Verfügung, die die jeweils vierfach negative Ladung der Tartratoliganden kompensiert. Durch die Koordination von Wassermolekülen an die Gegenionen resultiert schließlich für Kalium und Natrium eine Koordinationszahl von sechs. Die Parameter für die intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tab. 3.6 (S. 51) aufgelistet. Unter der Annahme, dass die Sauerstoffatome teilweise durch die Koordination an Gegenionen und Kupfer-Ionen in ihrer Akzeptorfähigkeit beeinträchtigt sind, darf das Verhältnis zwischen Wasserstoffdonor (X–H) und Wasserstoffakzeptor (A–H bzw. A) als nahezu ausgeglichen betrachtet werden. Jedem sauerstoffgebundenen Wasserstoffatom konnte mindestens ein Akzeptor zugewiesen werden. Der

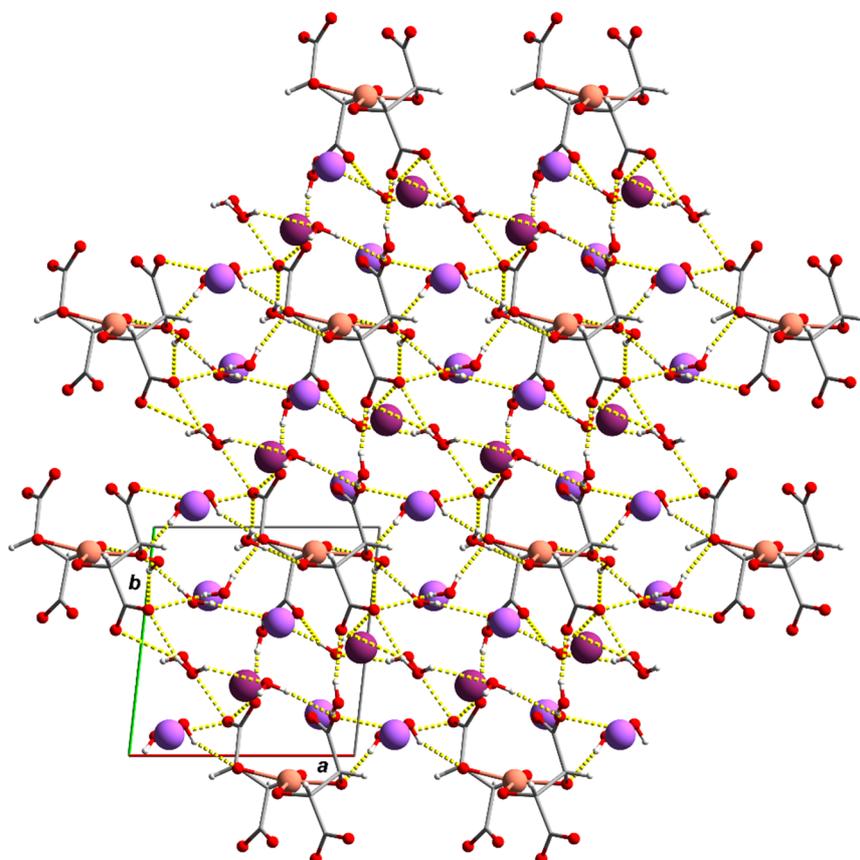


Abbildung 3.24: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall, Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Natrium blauviolett, Kalium rotviolett, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Winkel D–H...A liegt nur selten unterhalb von 150°, die Wechselwirkung ist sogar in einigen Fällen nahezu linear. Die Abstände D...A erstrecken sich zwischen 2.622(4) und 3.083(4) Å. All diese Zahlenwerte sprechen gemäß [239–241] für ein starkes Wasserstoffbrückenbindungssystem, das einen entscheidenden Anteil an der Stabilität der Struktur hat. Bemerkenswert ist, dass die Kristallwassermoleküle nur in sehr geringem Maße miteinander in Wechselwirkung treten und eigenständige Struktur motive ausbilden. Stattdessen verknüpfen sie eher die Bis(diolato)cuprat-Anionen über sehr kurze finite Muster [via zwei Wassermoleküle, z. B. O7^{vi}...H942–O94–H941...O92^v–H922...O11 mit dem Deskriptor D₃⁴(7), für den Symmetriecode s. Tab. 3.6] und intermolekulare Ringe.^[2] Ausgewählte Beispiele für intermolekulare Ringe und deren graphensatztheoretische Beschreibung mittels Deskriptoren sind in Abb. 3.25 (S. 52) gezeigt. Dies ist ein deutlicher Hinweis dafür, dass Wasserstoffbrückenbindungen für die Kristallisation essentiell sind.

Tabelle 3.6: Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in **5**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x-1, y, z$, (ii) $x, y-1, z+1$, (iii) $x, y-1, z$, (iv) $x, y, z+1$, (v) $x+1, y+1, z-1$, (vi) $x, y+1, z-1$, (vii) $x, y+1, z$, (viii) $x-1, y, z+1$, (ix) $x+1, y, z$, (x) $x-1, y-1, z+1$, (xi) $x+1, y, z-1$, (xii) $x, y, z-1$.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O91–H911...O7 ⁱ	0.779(15)	2.168(17)	2.918(4)	162(4)
O91–H912...O4	0.794(15)	1.928(16)	2.712(4)	169(4)
O92–H921...O6 ⁱⁱ	0.787(15)	2.01(2)	2.771(4)	162(6)
O92–H922...O11 ⁱⁱⁱ	0.782(15)	2.061(18)	2.833(4)	169(5)
O93–H931...O9	0.786(15)	1.858(16)	2.637(4)	171(5)
O93–H932...O6 ^{iv}	0.767(15)	2.340(18)	3.083(4)	163(4)
O94–H941...O92 ^v	0.780(15)	2.33(3)	2.911(4)	132(4)
O94–H942...O7 ^{vi}	0.786(15)	2.07(2)	2.836(4)	164(5)
O95–H951...O2 ^{vii}	0.780(15)	2.162(19)	2.934(4)	169.0
O95–H952...O7 ^{vi}	0.789(15)	2.007(15)	2.791(4)	172(3)
O96–H961...O2 ^{iv}	0.788(15)	2.162(19)	2.898(4)	156(4)
O96–H962...O10 ^{viii}	0.786(15)	1.938(17)	2.699(4)	163(4)
O97–H971...O5 ⁱⁱ	0.777(15)	2.016(17)	2.784(4)	170(4)
O97–H972...O2 ^{iv}	0.784(15)	2.14(3)	2.837(4)	149(4)
O98–H981...O6 ^{ix}	0.787(15)	2.071(18)	2.841(4)	166(5)
O98–H982...O10	0.790(15)	1.856(16)	2.641(4)	172(5)
O99–H991...O3 ^{viii}	0.788(15)	1.836(16)	2.622(4)	176(5)
O99–H992...O7 ⁱ	0.782(15)	2.25(2)	2.973(4)	153(4)
O910–H903...O6 ⁱⁱ	0.772(15)	2.138(17)	2.906(4)	174(6)
O910–H904...O95 ^x	0.785(15)	2.082(17)	2.839(4)	162(4)
O911–H913...O4 ^{xi}	0.768(15)	1.97(2)	2.685(4)	155(4)
O911–H914...O11 ^{xii}	0.776(15)	2.13(2)	2.863(4)	157(5)
O912–H923...O8 ^{vi}	0.778(15)	2.041(19)	2.797(4)	164(4)
O912–H924...O11 ^{xii}	0.789(15)	2.09(3)	2.809(4)	151(4)

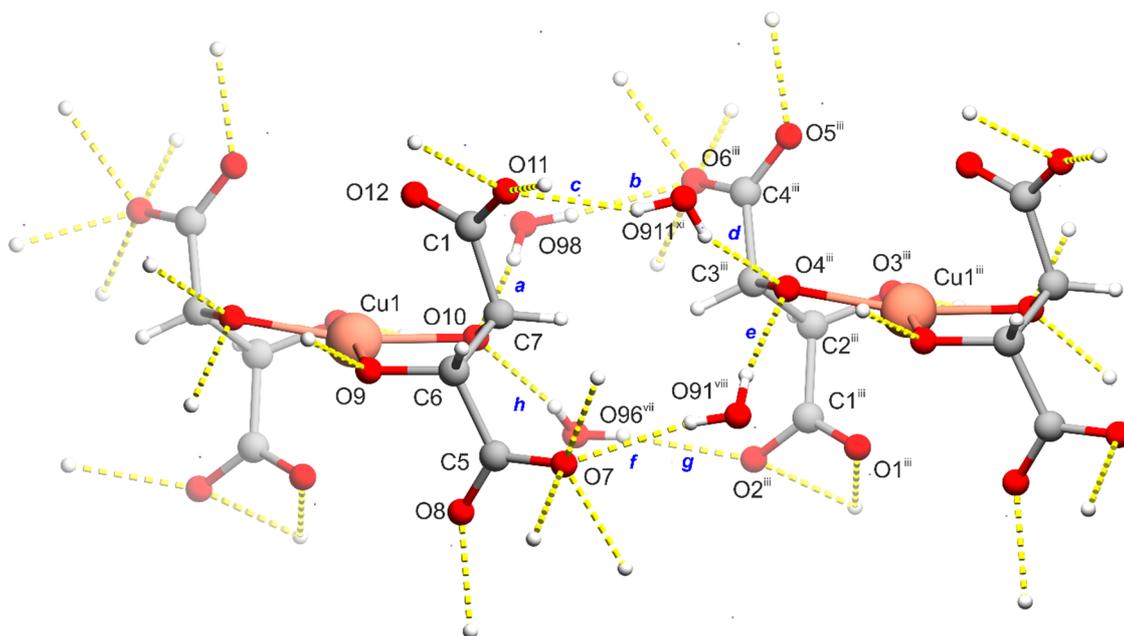


Abbildung 3.25: Inter- und intramolekulares Wasserstoffbrückennetzwerk in Kristallen von **5**. Symmetriecode: (i) $x-1, y, z$, (ii) $x, y-1, z+1$, (iii) $x, y-1, z$, (iv) $x, y, z+1$, (v) $x+1, y+1, z-1$, (vi) $x, y+1, z-1$, (vii) $x, y+1, z$, (viii) $x-1, y, z+1$, (ix) $x+1, y, z$, (x) $x-1, y-1, z+1$, (xi) $x+1, y, z-1$, (xii) $x, y, z-1$. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt. Wassermoleküle sind an Natrium- oder Kalium-Ionen koordiniert (nicht gezeigt). Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen sind mit einem Buchstabencode (blau) versehen. Deskriptoren für ausgewählte Ringe: $a \rightarrow b \rightarrow e \rightarrow f$ ($O10 \cdots H982-O98-H981 \cdots O6^{iii}-C4^{iii}-C3^{iii}-O4^{iii} \cdots H912^{iii}-O91^{iii}-H911^{iii} \cdots O7-C5-C6-C7$) $R_6^4(15)$, $a \rightarrow b \rightarrow g \rightarrow h$ ($O10 \cdots H982-O98-H981 \cdots O6^{iii}-C4^{iii}-C3^{iii}-C2^{iii}-C1^{iii}-O2^{iii} \cdots H961^{vii}-O96^{vii}-H962^{vii}$) $R_5^3(13)$, $c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f$ ($O11 \cdots H914^{xi}-O911^{xi}-H913^{xi} \cdots O4^{iii} \cdots H912^{iii}-O91^{iii}-H911^{iii} \cdots O7-C5-C6-C7-C8$) $R_5^3(13)$, $c \rightarrow d \rightarrow g \rightarrow h$ ($O11 \cdots H914^{xi}-O911^{xi}-H913^{xi} \cdots O4^{iii}-C3^{iii}-C2^{iii}-C1^{iii}-O2^{iii} \cdots H961^{vii}-O96^{vii}-962^{vii} \cdots O10-C7-C8$) $R_6^4(15)$.^[2]

Ein ähnliches Bild zeigt sich für $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**7**) und $\text{Cs}_6[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**8**). Auch hier sind die Kationen an den deprotonierten Hydroxycarbonsäuregruppen der Tartrat-Ionen gebunden, sodass die negative Ladung der Bis(diolato)cuprat-Anionen kompensiert wird. Wassermoleküle ergänzen die Koordinationszahl bei Natrium zu sechs und bei Cäsium zu sechs, sieben oder acht. Unter der Berücksichtigung, dass das Cäsium-Ion aufgrund seines großen Ionenradius von 1.81 bzw. 1.88 Å (hexa- bzw. octakoordiniertes Cäsium-Ion)^[193] das Ion mit der geringsten Lewis-Acidiät in der Reihe der Alkali-Ionen darstellt, ist es nicht überraschend, dass **8** bereits nach wenigen Stunden Lagerung an Luft zerfließt und damit die geringste Stabilität aufweist. Die verminderte Lewis-Acidiät wird wohl durch den Einbau zusätzlicher Wassermoleküle in den Kristall kompensiert, was sich durch eine starke Hygroskopie der Verbindung äußert. Wird das Wasserstoffbrückenbindungssystem des Natrium- und Cäsiumsalzes detaillierter betrachtet (s. Tab. 3.7, S: 54 bzw. Tab. 3.8, S. 55), lassen sich ebenfalls Gemeinsamkeiten mit **5** feststellen. Entsprechend **5** ist die Donor-Akzeptor-Bilanz sowohl beim Natrium- als auch beim Cäsiumsalz nahezu ausgeglichen und jedem sauerstoffgebundenen Wasserstoffatom konnte mindestens ein Akzeptor zugewiesen werden. Die Abstände zwischen Donor und Akzeptor ($\text{D} \cdots \text{A}$) befinden sich in einem ähnlichen Bereich, im Einzelnen bei **7** zwischen 2.637(4) und 3.085(4) Å und bei **8** zwischen 2.6288(5) Å und 3.070(6) Å. In gleicher

Weise liegen die Winkel D–H...A nur selten unterhalb von 150°, die Wechselwirkung ist sogar in manchen Fällen nahezu bei 180°. Einziger Unterschied zu **5** ist die Verteilung von durch Wasserstoffbrückenbindungen vermittelten Strukturelementen. Während in **8** die Wassermoleküle nicht untereinander vernetzt sind und somit die Anionen unmittelbar verknüpfen, finden sich bei **7** neben intermolekularen Ringen auch eine höhere Anzahl kurzer finiter Muster von Wassermolekülen, an denen in manchen Fällen auch mehr als zwei Wassermoleküle beteiligt sind. Ausgewählte Beispiele für intermolekulare Ringe und Ketten und deren graphensatztheoretische Beschreibung mittels Deskriptoren sind in Abb. 3.26 gezeigt

Daraus ist zu schließen, dass die hohe Kristallisationsneigung zum einen durch die Anwesenheit von Lewis-aciden Gegenionen bedingt wird, die durch Koordination an die Tartrat-Tetraanionen die negative Ladung kompensieren. Zum anderen sorgt ein umfangreiches Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk, bei dem die Anionen lediglich über wenige Wassermoleküle *via* intermolekulare Ringe verknüpft sind, für eine hohe Stabilität der Kristallstruktur.

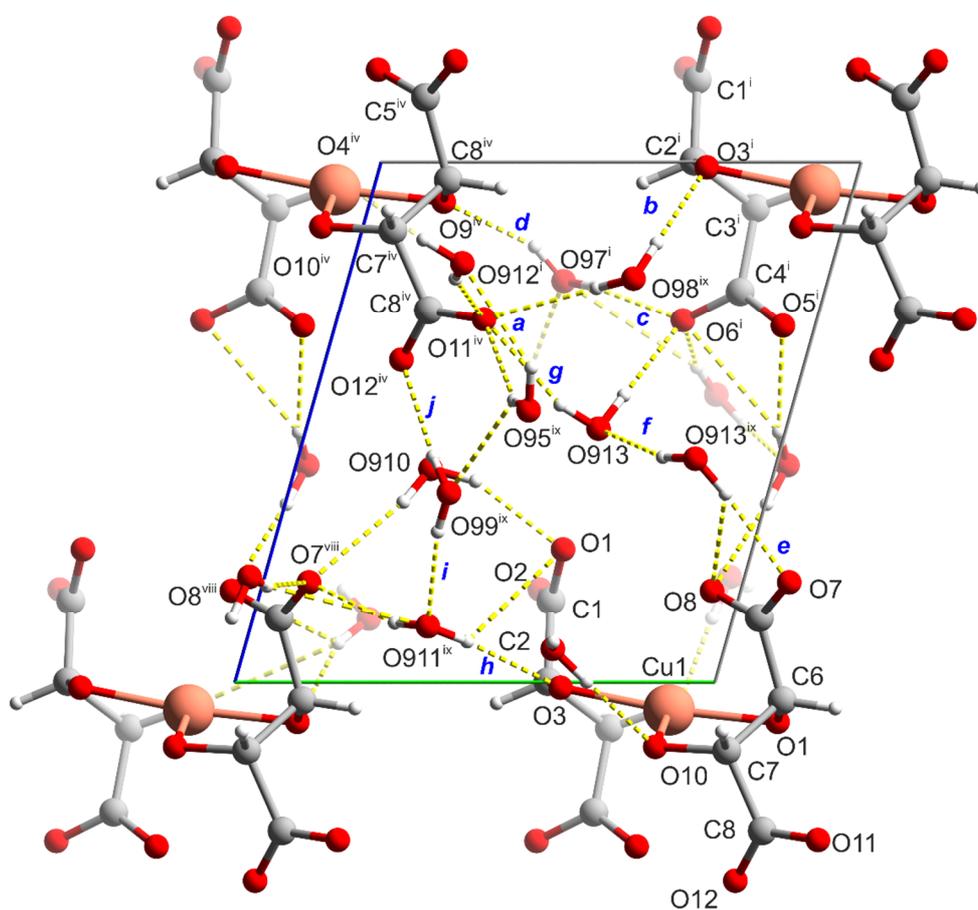


Abbildung 3.26: Inter- und intramolekulares Wasserstoffbrückennetzwerk in Kristallen von **7**. Symmetriecode: (i) $x, y, z+1$, (ii) $x, y+1, z$, (iii) $x, y-1, z$, (iv) $x, y-1, z+1$, (v) $x-1, y, z$, (vi) $x-1, y-1, z+1$, (vii) $x-1, y, z+1$, (viii) $x-1, y-1, z$. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt. Natrium-Ionen wurden zur Übersicht entfernt. Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen sind mit einem Buchstabencode (blau) versehen. Deskriptoren für ausgewählte Ringe und finite Einheiten: $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ ($O11^{iv} \dots H982^{ix} - O98^{ix} - H981^{ix} \dots O3^i - C2^i - C3^i - C4^i - O6^i \dots H971^i - O97^i - H972 \dots O9^{iv} - C6^{iv} - C7^{iv} - C8^{iv}$) $R_4^4(16)$, $e \rightarrow f \rightarrow g$ ($O7 \dots H931^{ix} - O93^{ix} - H932^{ix} \dots O913 - H933 \dots O11^{iv}$) $D_3^3(7)$, $h \rightarrow i \rightarrow j$ ($O3 \dots H913^{ix} - O911^{ix} \dots H991^{ix} - O99^{ix} - H992^{ix} \dots O12^{iv}$) $C_3^3(9)$.^[2]

Tabelle 3.7: Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in **7**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode (i) $x, y, z+1$, (ii) $x, y+1, z$, (iii) $x, y-1, z$, (iv) $x, y-1, z+1$, (v) $x-1, y, z$, (vi) $x-1, y-1, z+1$, (vii) $x-1, y, z+1$, (viii) $x-1, y-1, z$.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O91–H911...O6 ⁱ	0.846(14)	2.04(2)	2.847(5)	158(4)
O91–H912...O92 ⁱⁱ	0.846(14)	2.06(2)	2.835(5)	152(4)
O92–H921...O8 ⁱⁱⁱ	0.847(14)	2.028(16)	2.872(5)	175(4)
O92–H922...O5 ^{iv}	0.850(14)	2.148(18)	2.959(5)	159(4)
O92–H922...O6 ^{iv}	0.850(14)	2.63(5)	3.177(5)	123(5)
O93–H931...O7 ^v	0.856(14)	1.955(17)	2.798(5)	168(5)
O93–H932...O913 ^v	0.846(14)	1.950(19)	2.779(6)	166(5)
O94–H941...O7 ^v	0.841(14)	2.156(16)	2.982(5)	167(4)
O94–H942...O4	0.847(14)	1.825(16)	2.664(5)	171(5)
O95–H951...O11 ^{vi}	0.850(14)	2.13(3)	2.894(5)	149(4)
O95–H952...O912 ⁱ	0.842(14)	2.23(4)	2.898(5)	137(4)
O96–H961...O9 ⁱⁱⁱ	0.833(14)	1.904(19)	2.702(5)	160(4)
O96–H962...O94 ⁱⁱⁱ	0.835(14)	2.15(3)	2.889(5)	147(4)
O97–H971...O6	0.841(14)	1.912(19)	2.717(5)	160(5)
O97–H972...O9 ⁱⁱⁱ	0.837(14)	1.90(3)	2.697(5)	158(6)
O98–H981...O3 ^{vii}	0.848(14)	1.786(15)	2.634(5)	177(5)
O98–H982...O11 ^{vi}	0.847(14)	2.197(18)	3.019(5)	164(4)
O99–H991...O911	0.831(14)	1.999(17)	2.822(5)	171(6)
O99–H992...O12 ^{vi}	0.846(14)	2.027(15)	2.866(5)	171(4)
O910–H903...O7 ⁱⁱⁱ	0.845(14)	2.250(18)	3.070(6)	164(5)
O910–H904...O1	0.846(14)	1.97(3)	2.761(5)	155(5)
O911–H913...O3 ^v	0.845(14)	1.939(16)	2.773(5)	169(5)
O911–H914...O7 ^{viii}	0.841(14)	1.93(2)	2.725(5)	158(5)
O912–H923...O11 ^{viii}	0.841(14)	2.06(2)	2.853(5)	157(4)
O912–H924...O4 ⁱⁱⁱ	0.835(14)	1.797(15)	2.628(5)	173(5)
O913–H933...O11 ^{iv}	0.844(14)	2.18(2)	3.005(5)	164(4)
O913–H934...O6 ⁱ	0.852(14)	1.854(16)	2.704(5)	175(5)
O914–H943...O2	0.845(14)	1.98(2)	2.783(5)	158(5)
O914–H944...O10 ^v	0.841(14)	1.838(17)	2.659(5)	165(4)

Tabelle 3.8: Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in **8**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode (i) $x+1, y, z+1$, (ii) $x, y, z+1$, (iii) $-x+2, y+\frac{1}{2}, -z$, (iv) $x, y, z-1$, (v) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z$, (vi) $-x+2, y+\frac{1}{2}, -z+1$, (vii) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z-1$, (viii) $x-1, y, z-1$.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O91–H911...O4 ⁱ	0.838(14)	1.781(15)	2.617(5)	176(5)
O91–H912...O11 ⁱⁱ	0.828(14)	2.28(3)	3.044(5)	155(6)
O92–H921...O3 ⁱⁱⁱ	0.824(14)	1.786(19)	2.597(5)	168(6)
O92–H922...O11	0.821(14)	1.996(17)	2.805(6)	168(5)
O93–H931...O12	0.820(14)	2.03(2)	2.817(5)	160(5)
O93–H932...O8 ^{iv}	0.819(14)	1.943(16)	2.757(5)	173(6)
O94–H941...O7	0.835(14)	1.978(18)	2.804(5)	170(6)
O94–H942...O6 ^v	0.833(14)	1.983(18)	2.793(5)	164(5)
O95–H951...O2 ^v	0.828(14)	2.12(4)	2.857(5)	148(7)
O95–H952...O9	0.834(14)	1.729(15)	2.562(5)	178(7)
O96–H961...O1 ^{vi}	0.822(14)	1.939(17)	2.744(5)	166(5)
O96–H962...O5 ⁱⁱⁱ	0.827(14)	1.863(19)	2.677(5)	167(6)
O97–H971...O10 ⁱⁱⁱ	0.824(14)	1.835(15)	2.655(5)	173(5)
O97–H972...O2 ^v	0.813(14)	2.14(3)	2.881(5)	151(5)
O98–H981...O6 ^{vii}	0.823(14)	1.985(19)	2.780(5)	162(5)
O98–H982...O7 ^{viii}	0.824(14)	2.012(15)	2.835(5)	178(5)

3.1.10 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften des [Cu(L-tarH₂)₂]⁶⁻-Anions

Um die Frage zu klären, ob das isolierte Bis(tartrato)cuprat(II) tatsächlich die Hauptspezies bzw. die einzige Spezies bei sehr hohen pH-Werten darstellt, wurden die Verbindungen **5**, **6** und **8** sowohl in Lösung als auch im Festkörper UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Im Falle von **7** konnte nur wenige Kristalle erhalten werden, sodass eine entsprechende spektroskopische Analyse nicht möglich war. Die beobachteten Werte für λ_{\max} für die d–d-Übergänge sind in Tab. 3.9 gezeigt. Beispielhaft ist das

Tabelle 3.9: λ_{\max} der d–d-Übergänge der Verbindungen **5,6** und **8**.

Verbindung	$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O})/\text{nm}$	$\lambda_{\max}(\text{Festkörper})/\text{nm}$
5	673	656
6	671	661
8	671	669

Festkörper- und Lösungs-UV/Vis-Spektrum der Verbindung **6** in Abb. 3.27 (S. 56) dargestellt (zum Vergleich: $\lambda_{\max, \text{Tit}} = 680 \text{ nm}$) Die Absorptionsspektren jeder Verbindung sowohl in Lösung als auch im Festkörper sind dabei in guter Übereinstimmung mit dem Absorptionsspektrum der Spezies CuL₂H₋₄,

das durch Auswertung der potentiometrischen Daten erhalten wurde. Daraus ist zu schließen, dass $\text{Cu}_2\text{H}_{-4} \{ \equiv [\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2})_2]^{6-} \}$ die Hauptspezies, praktisch die einzige Spezies, in der fehlingschen Lösung darstellt.

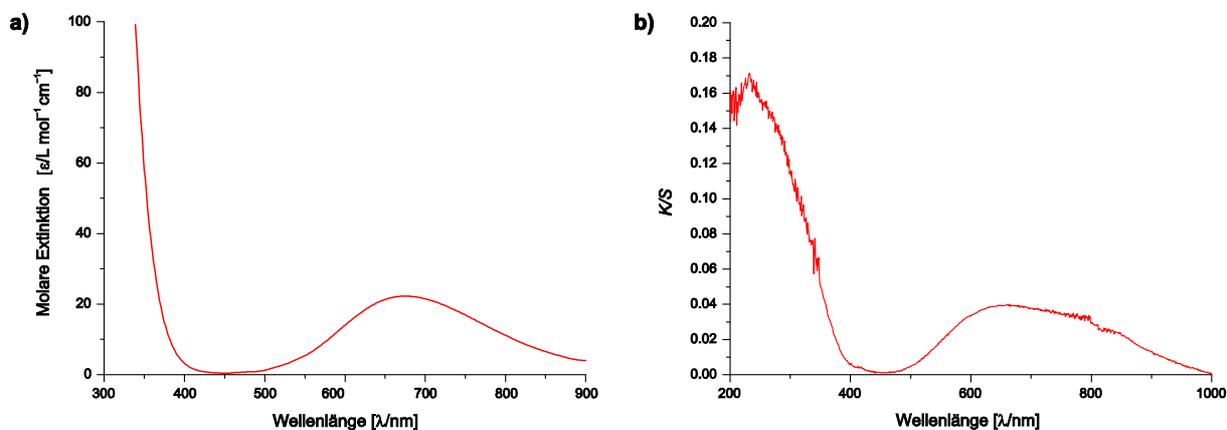


Abbildung 3.27: UV/Vis-Spektrum von **6 a)** in Wasser (pH 12.5, $\lambda_{\text{max}} = 671 \text{ nm}$, $\epsilon = 22.3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) **b)** vermischt mit BaSO_4 , $\lambda_{\text{max}} = 661 \text{ nm}$ (Kubelka–Munk-Funktion).

3.2 Das ternäre System Kupfer(II)/Weinsäure/ NH_3

Aufgrund der Komplexität des ternären Systems Kupfer(II)/Weinsäure/ NH_3 , die durch die hohe Zahl an möglichen Spezies bedingt ist, wurde hier auf eine Lösungsstudie mittels pH-Potentiometrie verzichtet. Stattdessen wurde der Fokus auf die Kristallisation von heteroleptischen Ammin-tartratocupraten(II) sowie auf Amminkupfer(II)-Komplexe gerichtet, was im Folgenden näher erläutert wird.

3.2.1 Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{L-tarH}_{-2})(\text{NH}_3)_4]$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L-tart})_2$

Neben den fehlingschen Salzen hatten Bullnheimer und Seitz im Jahre 1899 auch von der Isolierung gemischter Tartrato-Ammin-Komplexe berichtet, die nach heutiger Schreibweise als $[\text{Cu}_2(\text{L-tarH}_{-2})_2(\text{NH}_3)_4]$ und $[\text{Cu}(\text{L-tart})(\text{NH}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bezeichnet werden können.^[39] Durch die Umsetzung von Ammonium-L-tartrat, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und NH_3 in entionisiertem Wasser im Verhältnis 1:2.27:4.97 ($c_{\text{Cu}} = 0.905 \text{ mol L}^{-1}$) gemäß der Vorschrift zur erstgenannten Verbindung konnten durch Eindiffundieren einer methanolischen Ammoniaklösung dunkelblaue Plättchen erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Es handelt sich hier um einen dinuklearen Kupfer(II)-Komplex, bei dem sowohl ein L-Tartrat-Tetraanion als auch Ammoniak an die Zentren gebunden sind. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 3.28 (S. 57) illustriert. Die Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{L-tarH}_{-2} \cdot \kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)(\text{NH}_3)_4]$ (**9**) zeigt nur eine geringe Abweichung von der Summenformel, die Bullnheimer und Seitz durch Elementaranalytik ermittelten.

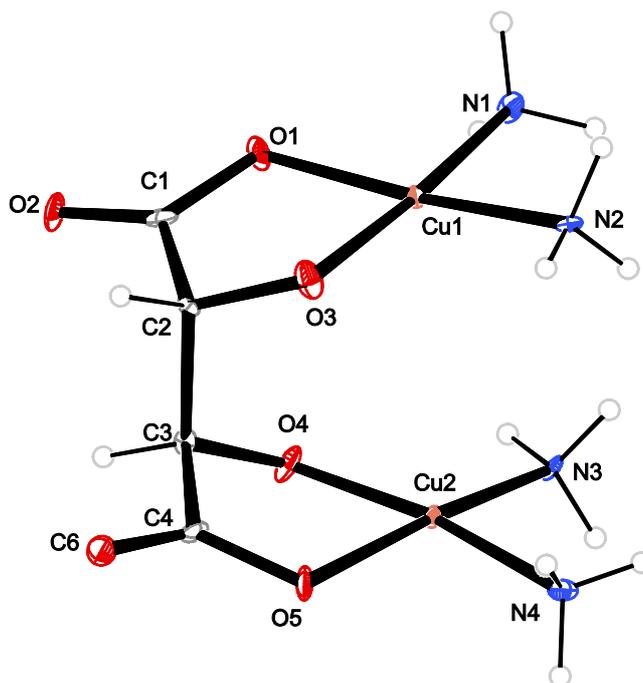


Abbildung 3.28: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O1 1.949(6), Cu1–O3 1.893(6), Cu1–N1 1.999(8), Cu1–N2 1.995(8), Cu2–O4 1.904(6), Cu2–O5 1.983(6), Cu2–N3 2.000(7), Cu2–N4 1.981(8); O1–Cu1–O3 86.0(3), O1–Cu1–N1 87.7(3), O1–Cu1–N2 172.1(3), O3–Cu1–N1 173.6(3), O3–Cu1–N2 91.6(3), N1–Cu1–N2 94.7(3), O4–Cu2–O5 84.2(3), O4–Cu2–N3 92.3(3), O4–Cu2–N4 170.2(3), O5–Cu2–N3 171.9(3), O5–Cu2–N4 86.4(3). Diederwinkel [°] zwischen Ebene Cu1–O1–O3 und Ebene Cu1–N1–N2: 7.6(4), zwischen Ebene Cu2–O4–O5 und Ebene Cu2–N3–N4 8.1(4). CShM nach Alvarez: Cu1 0.33255 (*SP*-4), Cu2 0.36534 (*SP*-4).^[1,238]

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Dabei ist ein Tartrat-Tetraanion jeweils über eine deprotonierte Hydroxycarbonsäurefunktion an zwei Kupferzentren koordiniert und zwei Ammoniakmoleküle binden jeweils *cis* an die Zentralatome. Die Abstände Cu–O (äquatorial) bzw. Cu–N reichen von 1.893(6) bis 1.983(6) Å bzw. 1.981(8) bis 2.000(7) Å. Die Koordinationssphäre der Kupferzentren darf als verzerrtes Quadrat interpretiert werden (CShM für *SP*-4 s. Abb. 3.28). Dies lässt sich an den Diederwinkeln der Ebenen zeigen, die durch die Alkoxyfunktionen bzw. Amminliganden und den Kupferatomen aufgebaut werden. Demnach weichen die Werte 7.6(4)° (Ebenen um Cu1) und 8.1(4)° (Ebenen um Cu2) nur geringfügig von 0° ab, die bei einer idealen quadratisch-planaren Umgebung zu erwarten sind. Die hohe Restelektronendichte $\rho_{\max} = 3.37$, die nicht zuverlässig Schweratomen zugeordnet werden konnte, darf als Kristallbaufehler gedeutet werden. Eine hohe Zahl von H-Brücken, deren Parameter in Tab. 3.10 (S. 58) zusammengestellt sind, stabilisiert die Kristallstruktur.

Zwar konnte die Zusammensetzung durch Elementaranalytik bestätigt werden, allerdings lassen sich bei den UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften in Lösung und im Festkörper Unterschiede feststellen. Während das Absorptionsmaximum, das für den Kristallfeldübergang steht, im Festkörper-UV/Vis-Spektrum bei 628 nm zu finden ist, zeigt das UV/Vis-Spektrum in relativ zur Reaktionslösung

verdünnter Lösung ($c_{\text{Cu}} \approx 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, resultierender pH 8.5) ein Maximum bei 673 nm. Offenbar liegen in Lösung und im Festkörper zwei verschiedene Spezies vor.

Tabelle 3.10: Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in **9**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (ii) $-x+\frac{3}{2}, -y+1, z-\frac{1}{2}$; (iii) $-x+2, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (iv) $-x+2, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (v) $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H711...O4 ⁱ	0.91	2.26	3.140(10)	163.8
N1—H712...O6 ⁱⁱ	0.91	2.36	3.200(10)	153.2
N1—H713...O3 ⁱⁱⁱ	0.91	2.02	2.893(10)	161.4
N2—H721...O1 ^{iv}	0.91	2.20	3.076(10)	162.5
N2—H722...O5 ⁱⁱⁱ	0.91	2.37	3.031(10)	129.2
N2—H722...O6 ⁱⁱⁱ	0.91	2.24	3.098(10)	157.5
N2—H723...O6 ⁱⁱ	0.91	2.23	3.032(10)	146.8
N3—H731...O5 ⁱ	0.91	2.16	3.051(10)	165.4
N3—H732...O1 ^v	0.91	2.53	3.090(10)	120.2
N3—H732...O2 ^v	0.91	2.08	2.962(10)	161.8
N3—H733...O6 ⁱⁱ	0.91	2.20	3.058(9)	156.8
N4—H741...O3 ^{iv}	0.91	2.33	3.194(10)	158.8
N4—H742...O2 ⁱⁱ	0.91	2.28	2.961(9)	131.3
N4—H743...O4 ^v	0.91	1.92	2.820(10)	168.2

Die von Bullnheimer und Seitz erwähnte zweite gemischte Ammin-Tartrato-Kupfer(II)-Spezies $[\text{Cu}(\text{L-tart})(\text{NH}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ war durch Lösen von „weinsauerm Kupfer“ = Kupfer(II)-L-tartrat in konzentriertem Ammoniak und Fällung mittels Ethanol erhalten worden.^[39] Zur Aufklärung der Molekülstruktur dieser Spezies im Kristall wurde zunächst das Edukt Kupfer(II)-L-tartrat durch Umsetzung von äquimolaren Mengen an Kaliumnatrium-L-tartrat und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in Wasser hergestellt. Ein Pulverdiffraktogramm dieses getrockneten hellblauen Kupfer(II)-L-tartrats zeigt eine große Übereinstimmung der Reflexlagen mit den Reflexlagen des Koordinationspolymers $[\{\text{Cu}(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)\}_{n/n}]$, (**10**) das bereits von Liu *et al.* durch eine Hydrothermalsynthese erhalten wurde.^[62] Dementsprechend konnte erfolgreich durch eine Rietveld-Verfeinerung das theoretische Pulverdiffraktogramm dem experimentellen Pulverdiffraktogramm angenähert werden (s. Abb. 7.3, S. 262). Daneben existiert in der Literatur auch ein wasserhaltiges Kupfer(II)-L-tartrat, dessen Zusammensetzung und Bindungsmodus durch die Summenformel $[\{\text{Cu}_2(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11**) wiedergegeben wird. Diese Verbindung kann sowohl über eine Hydrothermalsynthese als auch bei Standardbedingungen durch Auswahl einer geeigneten Base und entsprechender Einstellung der Stöchiometrie dargestellt werden.^[50,62,63,66] Saravanabharathi *et al.* erhielten etwa dieses Koordinationspolymer durch Umsetzung von CuCl_2 , Na_2CO_3 und L-Weinsäure im Verhältnis 1:2.22:2.35 in entionisiertem Wasser mit einer Ausbeute von 81.8 %.^[66] Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Syntheseweg nachvollzogen und **11** wurde in Form hellblauer

Plättchen isoliert, wobei die Zusammensetzung mittels Elementaranalytik bestätigt werden konnte. Es darf vermutet werden, dass Bullnheimer und Seitz die einfacher zugängliche wasserfreie Form als Ausgangsstoff verwendet hatten; daher wurde auch hier **10** als Edukt eingesetzt. Das wasserfreie Kupfer(II)-L-tartrat wurde in einem Überschuss an konzentriertem Ammoniak gelöst, wodurch die Reaktionsmischung eine für Amminkupfer(II)-Komplexe typische tintenblaue Farbe annahm [$n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{NH}_3) = 1:42.5$, $c_{\text{Cu}} = 0.316 \text{ mol L}^{-1}$]. Durch Eindiffundieren von Methanol in die Reaktionslösung wurden schließlich blaue Plättchen erhalten, die röntgenographisch untersucht werden konnten.

Es handelt sich um $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L-tart})_2$ (**12**), auch bei diesem Komplex ist die Abweichung von der von Bullnheimer und Seitz bestimmten Zusammensetzung nur gering. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Bemerkenswert ist, dass Ammoniak das Tartrat als Ligand nun vollständig verdrängt hat und zudem zwei unterschiedlich koordinierte Kupfer(II)-Zentren in der Molekülstruktur vorliegen. (s. Abb. 3.29). Die Koordinationsumgebung des Zentralatoms Cu1 lässt sich als verzerrte trigonale Bipyramide interpretieren, wobei N2, N4 und O91 die Äquatorialebene definieren. Aufgrund des geringen Unterschieds der CShM-Werte lässt sich die

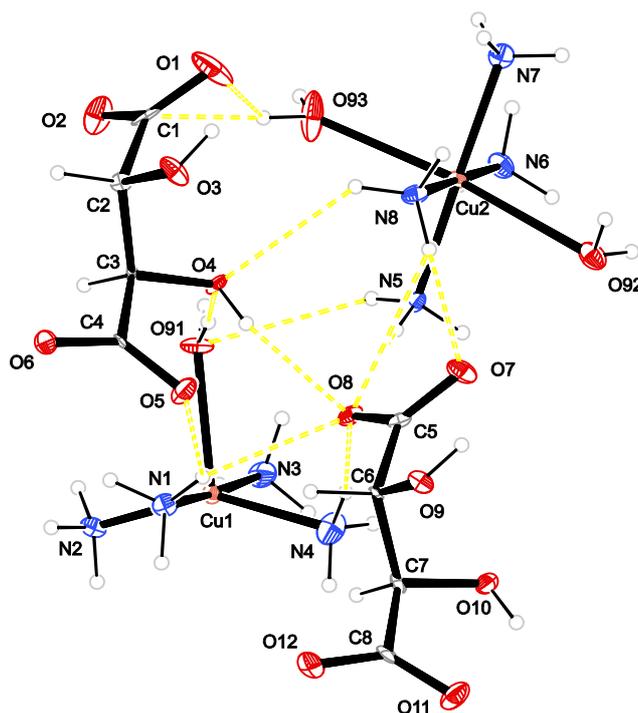


Abbildung 3.29 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **12** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O91 2.288(4), Cu1–N1 2.015(6), Cu1–N2 2.018(6), Cu1–N3 2.022(6), Cu1–N4 2.015(7), Cu2–O92 2.541(6), Cu2–O93 2.436(7), Cu2–N5 2.023(7), Cu2–N7 2.019(7), Cu2–N6 2.041(6), Cu2–N8 2.026(6); O91–Cu1–N2 102.1(3), O91–Cu1–N3 90.1(2), O91–Cu1–N4 107.4(3), N1–Cu1–N2 92.3(3), N1–Cu1–N3 175.8(2), N2–Cu1–N3 90.5(3), N2–Cu1–N4 150.4(3), O92–Cu2–O93 167.28(18), O92–Cu2–N6 98.8(2), O92–Cu2–N7 95.8(3), O92–Cu2–N8 80.5(2), O93–Cu2–N6 93.7(3), N5–Cu2–N6 88.3(2), N5–Cu2–N7 175.3(2), N6–Cu2–N8 179.3(3), N7–Cu2–N8 93.2(2). CShM nach Alvarez: Cu1 1.62359 (*TBPY-5*), 1.99726 (*SPY-5*), 2.63480 (*vOC-5*); Cu2 1.57188 (*OC-6*).^[1,235,236]

Koordinationsfigur auch als verzerrte quadratische Pyramide mit den vier Amminliganden als Grundfläche beschreiben. Dagegen ist Cu2 verzerrt oktaedrisch von vier Amminliganden in der Äquatorialebene und zwei Aqualiganden entlang der Jahn–Teller-Achse koordiniert. Die Jahn–Teller-Verzerrung in Form einer apikalen Elongation der Koordinationsfigur ist mit einem mittleren Cu–O-Abstand von 2.489 Å gegenüber einem mittleren Cu–N-Abstand von 2.027 Å markant. Im Falle eines idealen Jahn–Teller-Verhaltens ist nach Alvarez' empirischer Formel ein Wert für $S(OC-6)$ von 0.998 zu erwarten,^[235] demgegenüber beträgt der ermittelte Wert 1.57188. Die Diskrepanz zwischen diesen zeigt, dass die apikale Elongation nicht die einzige Art der Deformation ist, die das Oktaeder hier erfährt. Unter Berücksichtigung der Koordinaten in der *shape*-Karte für hexakoordinierte Zentren (14.767, 1.572) kommt es hier auch zu einer Verzerrung zu einem elongierten trigonalen Antiprisma mit der Punktgruppe D_{3d} . Daneben ist entlang der Jahn–Teller-Achse eine axiale Krümmung zu beobachten, was sich an der Abweichung des Winkels O92–Cu2–O93 von 180° zeigen lässt. Ein Zusammenspiel dieser Verzerrungen führt schließlich zur Umgebung von Cu2.

Ein größerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abb. 3.30 illustriert. Es ist zu erkennen, dass sich entlang [100] Schichten von Kationen und Anionen abwechseln, deren Zusammenhalt im Kristall

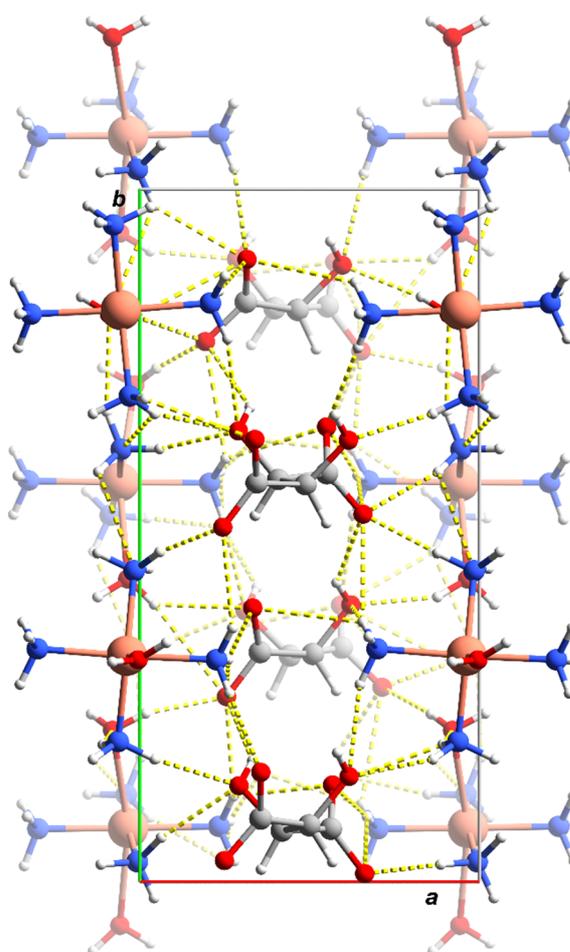


Abbildung 3.30: POV-Ray-Darstellung der Kationen- und Anionenschichten in **12**. Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Sauerstoff rot, Stickstoff blau und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Via Wasserstoffbrückenbindungen umfassend gewährleistet wird. Dieses Wasserstoffbrücken-Netzwerk zwischen Kationen- und Anionenschichten (Parameter der H-Brücken s. Tab. 3.11) äußert sich in Form von diskreten Mustern, intra- und intermolekularen Ringen sowie Ketten, die unter Berücksichtigung kovalenter und koordinativer Bindungen gebildet werden. Bedingt durch die Tatsache, dass jedes Ammoniak- und Wassermolekül an die Kupferzentren gebunden ist und diese damit in ihren Akzeptorfähigkeiten beeinträchtigt sind, sind kooperative homodrome Motive eher selten. Beispiele für Wechselwirkungen zwischen Kationen- und Anionenschichten sind $R_2^2(10)$ N2–H723...O9^{vii}–C6^{vii}–C7^{vii}–C8^{vii}–O11^{vii}...H712–N1–Cu1 und $C_2^2(8)$ N1–H712...O11^{vii}–C8^{vii}–O12^{vii}...H733^{viii}–N3^{viii}–Cu1^{viii}.^[2] Im Unterschied zu den fehlingschen Salzen liegt der Winkel D–H...A häufig unter 150°, lediglich in wenigen Fällen ist die Wechselwirkung nahezu linear. Die Abstände D...A erstrecken sich außerdem in einem sehr großen Rahmen, im Einzelnen zwischen 2.643(6) und 3.465(10) Å. Damit sind einzelne H-Brücken zwar schwächer einzuschätzen als im Falle der Bis(tartrato)cuprate(II), allerdings dürfte die hohe Anzahl dieser Wechselwirkungen einen erheblichen Beitrag zur Stabilität des Kristallverbunds leisten.

Aufgrund der Instabilität der Verbindung konnte keine umfassende Analyse der Kristalle durchgeführt werden. Dagegen lassen sich die Lagen der Absorptionsmaxima im Festkörper-UV/Vis-Spektrum ($\lambda_{\max} = 634$ nm) und im Lösungs-UV/Vis-Spektrum ($\lambda_{\max} = 622$ nm) sehr gut miteinander in Einklang bringen, was den Schluss zulässt, dass in beiden Fällen die gleiche Spezies vorliegt.

Tabelle 3.11: Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in **12**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x, y, z+1$; (ii) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z+1$; (iii) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $-x, y+\frac{1}{2}, -z+1$; (vi) $x, y, z-1$; (vii) $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z$; (viii) $-x, y-\frac{1}{2}, -z$; (ix) $x-1, y, z+1$.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O3–H83...O1	0.84	2.16	2.653(7)	117.6
O3–H83...O12 ⁱ	0.84	2.10	2.793(8)	140.0
O4–H84...O5	0.84	2.14	2.641(6)	117.8
O4–H84...O8	0.84	2.14	2.836(7)	140.8
O9–H89...O2 ⁱⁱ	0.84	2.17	2.889(7)	143.5
O9–H89...O7	0.84	2.16	2.643(6)	116.5
O10–H810...O6 ⁱⁱⁱ	0.84	2.54	3.222(7)	138.8
O10–H810...O11	0.84	2.06	2.573(7)	118.7
O91–H911...O6 ^{iv}	0.829(14)	1.91(2)	2.711(6)	161(7)
O91–H912...O4	0.831(15)	2.009(19)	2.828(7)	168(6)
O92–H921...O2 ^v	0.829(15)	1.86(2)	2.663(7)	164(7)
O92–H922...O6 ⁱⁱ	0.826(15)	2.00(2)	2.819(7)	171(8)
O93–H931...O3 ^{iv}	0.834(15)	1.98(3)	2.753(7)	153(7)
O93–H932...O1	0.829(15)	2.35(6)	2.993(8)	135(7)
O93–H932...O2	0.829(15)	2.65(2)	3.473(8)	171(6)
N1–H711...O1 ^{vi}	0.91	2.29	3.107(8)	149.6
N1–H712...O11 ^{vii}	0.91	2.42	3.320(9)	168.7

Tabelle 3.11 (Fortsetzung).

D–H…A	D–H	H…A	D…A	D–H…A
N1–H713…O8	0.91	2.47	3.292(10)	150.4
N2–H721…O92 ^{viii}	0.91	2.20	3.017(9)	149.4
N2–H722…O10 ^{viii}	0.91	2.32	3.191(7)	159.8
N2–H723…O9 ^{vii}	0.91	2.25	3.064(7)	148.9
N3–H731…O5 ^{iv}	0.91	2.15	3.061(8)	174.4
N3–H732…O10 ^{viii}	0.91	2.49	3.195(9)	134.3
N3–H733…O12 ^{iv}	0.91	2.58	3.384(10)	147.0
N4–H741…O93 ^{vi}	0.91	2.34	3.141(10)	146.8
N4–H742…O8	0.91	1.94	2.840(8)	168.3
N4–H743…O12 ^{iv}	0.91	2.01	2.871(8)	157.6
N5–H751…O5 ^{iv}	0.91	2.41	3.199(8)	144.8
N5–H752…O8	0.91	2.12	3.019(8)	169.4
N5–H753…O9 ^{iv}	0.91	2.26	3.143(8)	164.2
N6–H761…O11 ^{ix}	0.91	2.35	3.218(8)	159.0
N6–H761…O12 ^{ix}	0.91	2.64	3.441(8)	147.3
N6–H762…O5 ^{iv}	0.91	2.61	3.465(10)	157.9
N6–H763…O2 ^v	0.91	2.39	3.211(10)	149.8
N6–H763…O7 ^{iv}	0.91	2.53	3.201(8)	130.5
N7–H771…O10 ⁱ	0.91	2.15	3.032(8)	163.0
N7–H772…O12 ^{ix}	0.91	2.23	3.115(8)	165.0
N7–H773…O91 ^v	0.91	2.30	3.134(10)	152.4
N8–H781…O7	0.91	2.12	3.030(8)	173.3
N8–H782…O4	0.91	2.58	3.298(9)	136.4

3.2.2 Kristallstruktur von Kupfer(II)-*rac*-tartrat

Aufgrund der erfolgreichen Kristallisation von Kupfer(II)-Komplexen mit NH_3 und L-Weinsäure lag es nahe, entsprechende Verbindungen mit racemischer Weinsäure zu synthetisieren. Zwar konnten bereits einige Tartratocuprate mit racemischer Weinsäure strukturell aufgeklärt und umfassend charakterisiert werden, allerdings fehlt überraschenderweise hier das Analogon zu Kupfer(II)-L-tartrat, welches bei der Synthese von **12** als Edukt fungierte. Im Jahre 1961 berichteten Ablov und Popovich von der Isolierung eines Kupfer-*rac*-tartrats, das sie aber aufgrund fehlender technischer Möglichkeiten nur mittels Elementaranalytik nachweisen konnten. Durch die Umsetzung einer 0.25 M wässrigen CuCl_2 -Lösung mit einer 0.25 M wässrigen $\text{Na}_2(\text{rac-tart})$ -Lösung konnten die Autoren blassblaue Plättchen isolieren, die sie als $\text{Cu}(\text{rac-tart}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ identifizierten.^[242] Eine Reproduktion dieser Synthese ergab stark verwachsene Kristalle, die sich nicht für eine röntgenographische Untersuchung zur Strukturaufklärung eigneten. Erst mittels langsamer Vereinigung der Lösungen über ein Gel, hergestellt aus Tetramethoxysilan und Wasser, wurden türkise blockförmige Kristalle isoliert,

an denen eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. Ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur der Verbindung mit der Summenformel $[\{\text{Cu}_2(\text{rac-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**13**) im Kristall ist in Abb. 3.31 dargestellt.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Gemäß anderer literaturbekannter Metall(II)-tartrate, die im schwach Sauren bereits isoliert wurden (s. Einführung, Kap. 1.1.6, S. 9), zeigt auch dieser Komplex das charakteristische Muster zweier tetradentat bindender Liganden, die an zwei Metallzentren koordiniert sind. Die beiden Kupferatome werden verzerrt oktaedrisch von den Hydroxycarboxylatfunktionen der Tartrat-Ionen, jeweils einem Wassermolekül und jeweils einer Carboxylatfunktionen eines benachbarten Tartrat-Ions koordiniert. Die Cu–O-Bindungen reichen von 1.923(3) Å bis 2.057(2) Å bzw. entlang der Jahn–Teller-Achse von 2.278(2) Å bis 2.422(2) Å. Die Jahn–Teller-Positionen werden durch koordinierende Wassermoleküle und die Hydroxyfunktionen der Liganden eingenommen. Infolge der terminalen Bindung einer Carboxylatfunktion eines angrenzenden Liganden, der seinerseits wieder Kupferzentren bindet, resultiert ein supramolekulares Netzwerk, das sich in Richtung [100] und [010] ausbreitet. Die so entstehenden Schichten sind wiederum entlang [001] über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Bedingt durch die Punktsymmetrie im Kristall wird das Netzwerk sowohl durch L-Tartrat als

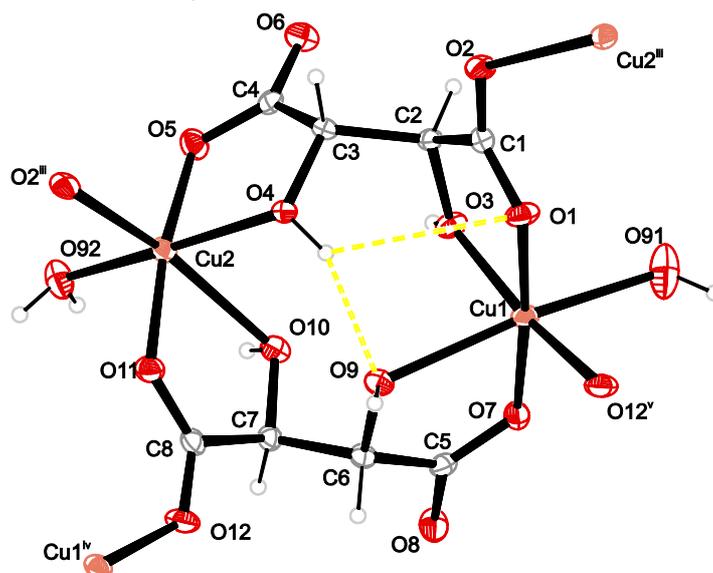


Abbildung 3.31: ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts aus der Struktur von **13** im Kristall. Kristallwassermoleküle sind zur Übersicht entfernt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: (iii) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (iv) $-x, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (v) $-x, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O1 1.940(3), Cu1–O3 1.993(2), Cu1–O7 1.945(3), Cu1–O9 2.338(2), Cu1–O91 2.364(4), Cu1–O12^v 1.939(3), Cu2–O4 2.057(2), Cu2–O5 1.923(3), Cu2–O10 2.422(2), Cu2–O11 1.953(3), Cu2–O92 2.002(2), Cu2–O2ⁱⁱⁱ 2.278(2); O1–Cu1–O3 81.09(10), O1–Cu1–O9 98.52(9), O1–Cu1–O91 96.89(12), O1–Cu1–O12^v 88.45(11), O3–Cu1–O7 94.93(11), O3–Cu1–O12^v 169.37(11), O7–Cu1–O9 78.00(9), O7–Cu1–O91 86.17(12), O9–Cu1–O91 163.09(11), O9–Cu1–O12^v 98.49(9), O91–Cu1–O12^v 88.84(11), O4–Cu2–O5 82.83(10), O4–Cu2–O10 80.70(9), O4–Cu2–O92 169.34(10), O4–Cu2–O2ⁱⁱⁱ 94.61(9), O5–Cu2–O11 169.34(10), O5–Cu2–O2ⁱⁱⁱ 101.83(10), O10–Cu2–O11 76.55(9), O10–Cu2–O2ⁱⁱⁱ 164.01(9), CShM: Cu1 1.91425 (OC-6), Cu2 1.70733 (OC-6).^[1,235]

auch durch D-Tartrat aufgebaut, wobei zwei Kupferzentren immer von Tartrat-Ionen gleicher Stereochemie bidentat koordiniert werden. Auch innerhalb der Schichten wechseln sich beide Enantiomere gemäß den Gleitspiegelebenen und Inversionszentren ab. Ein Ausschnitt aus der polymeren Struktur ist in Abb. 3.32 gezeigt. Aufgrund der starken Fehlordnung einzelner Kristallwassermoleküle ist eine detaillierte Interpretation des Wasserstoffbrückensystems hinsichtlich charakteristischer Struktur motive nicht zuverlässig möglich. Eine Übersicht über die intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, die aufgelöst werden konnten, ist in Tab. 3.12 dargestellt.

Sorgfältiges Trocknen von **13** führt zu einem Produkt, das sich durch einen geringeren Kristallwassergehalt auszeichnet und dessen Absorptionsmaximum zu höheren Wellenlängen verschoben ist. Während das Absorptionsmaximum für den Kristallfeldübergang für **13** bei $\lambda_{\max} = 768 \text{ nm}$ zu finden ist, liegt dieses beim wasserärmeren Kupfer(II)-*rac*-tartrat-1.3-Hydrat (**14**) bei $\lambda_{\max} = 815 \text{ nm}$. Die Verbindung **14** wurde anschließend als Edukt für die Synthese einer Ammin-Tartrat-Kupfer(II)-Spezies eingesetzt.

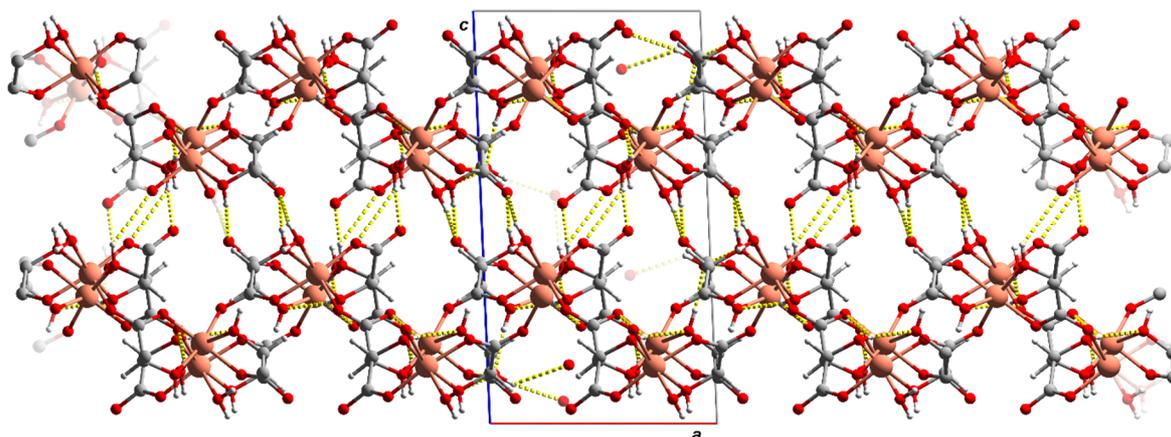


Abbildung 3.32: POV-Ray-Darstellung der Struktur von **13** im Kristall, Blickrichtung entlang [010]. Von den fehlgeordneten Atomen ist jeweils dasjenige dargestellt, welches die höhere Besetzungszahl aufweist. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Tabelle 3.12: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **13**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $-x+1, -y+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (iv) $-x, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O3—H83...O6 ⁱ	0.84	1.74	2.576(3)	177.4
O4—H84...O3	0.84	2.38	2.796(3)	111.3
O4—H84...O9	0.84	2.01	2.808(3)	157.1
O9—H89...O93	0.84	1.93	2.740(4)	162
O10—H810...O8 ⁱⁱ	0.84	1.85	2.677(4)	168

Tabelle 3.12 (Fortsetzung).

D–H…A	D–H	H…A	D…A	D–H…A
O91—H911…O2 ⁱⁱⁱ	0.833(10)	2.11(2)	2.905(4)	158(5)
O91—H912…O951 ⁱ	0.828(10)	2.09(3)	2.851(13)	152(5)
O91—H912…O952 ⁱ	0.828(10)	2.107(18)	2.913(10)	164(5)
O92—H921…O93 ^{iv}	0.827(10)	1.899(12)	2.723(4)	174(4)
O92—H922…O8 ⁱⁱ	0.832(10)	1.917(15)	2.693(4)	155(2)
O93—H931…O7 ^{iv}	0.824(10)	2.077(11)	2.898(4)	175(4)
O93—H932…O951 ⁱⁱⁱ	0.819(10)	2.01(3)	2.736(13)	147(4)
O93—H932…O952 ⁱⁱⁱ	0.819(10)	2.187(19)	2.976(11)	162(4)

3.2.3 Umsetzung von Kupfer(II)-*rac*-tartrat mit Ammoniak

Durch die Umsetzung von **14** mit konzentriertem Ammoniak im Überschuss mit $c_{\text{Cu}} \approx 0.03 \text{ mol L}^{-1}$ wurde eine für Amminkupfer(II)-Komplexe charakteristisch gefärbte tintenblaue Lösung erhalten ($\lambda_{\text{max}} = 629 \text{ nm}$), aus der durch langsames Eindampfen von Aceton wenige blaue Kristalle isoliert werden konnten.

Wie erwartet konnte durch den hohen Überschuss an Ammoniak das Tartrat als Ligand komplett verdrängt werden, und die Umgebung der Kupfer(II)-Ionen setzt sich nur noch aus Wasser- und Amminmolekülen zusammen. Die erhaltene Verbindung mit der Summenformel $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})][\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\}_4](\text{rac-tart})_6$ (**15**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen der insgesamt sechs unterschiedlichen Kationen im Kristall sind in Abb. 3.33 (s. S. 66) illustriert, der Verbund in der erweiterten asymmetrischen Einheit einschließlich intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen ist in Abb. 3.34 (s. S. 67) gezeigt. Der Aufbau ist vergleichbar mit **12**. Auch hier sind Schichten von Tartrat-Ionen und Kationen zu erkennen, die sich jedoch diesmal entlang [010] abwechseln und über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Während allerdings bei **12** aufgrund ausreichend hoher Kristallqualität und Datenqualität der Messung eine Unterscheidung von Stickstoff und Sauerstoff noch zuverlässig möglich war, waren hier zusätzliche Methoden nötig, um die tatsächliche Umgebung der Kupferatome zu klären. Zu der eher unbefriedigenden Kristallqualität von **15** (Zweikomponentenzwilling) kommen Lagefehlordnungen hinzu, die zu einer leichten Verzerrung der Ellipsoide führen, wodurch möglicherweise eine korrekte Zuordnung von Elektronendichte vorgetäuscht wird. Aufgrund des Jahn–Teller-Effekts, der sich in der Elongation oder Verkürzung von Cu–X-Bindungen äußert, sind auch Cu–N bzw. Cu–O nicht mehr exakt zu differenzieren. Die Instabilität der Kristalle an Luft und bei Raumtemperatur verhindert außerdem eine aussagekräftige Untersuchung mittels Elementaranalytik, die eine Auskunft über die Zusammensetzung der Kristalle geben könnte. Daher wurden zur Unterstützung der Strukturverfeinerung DFT- und Hybrid-DFT-Rechnungen unter Verwendung von Ahlrichs' def2-tzvp-Basisatzes und des COSMO-Solvensmodells an unterschiedlichen Amminaquakupfer(II)-Spezies durchgeführt. Mono-, Diammin und Triammin-Spezies wurden dabei aufgrund der hohen Konzentration an NH_3 ausgeschlossen. Auch

Substitutionsfehlordnungen, d. h. Fehlordnungen von Ammoniak und Wasser an gleicher Position, wurden vernachlässigt.

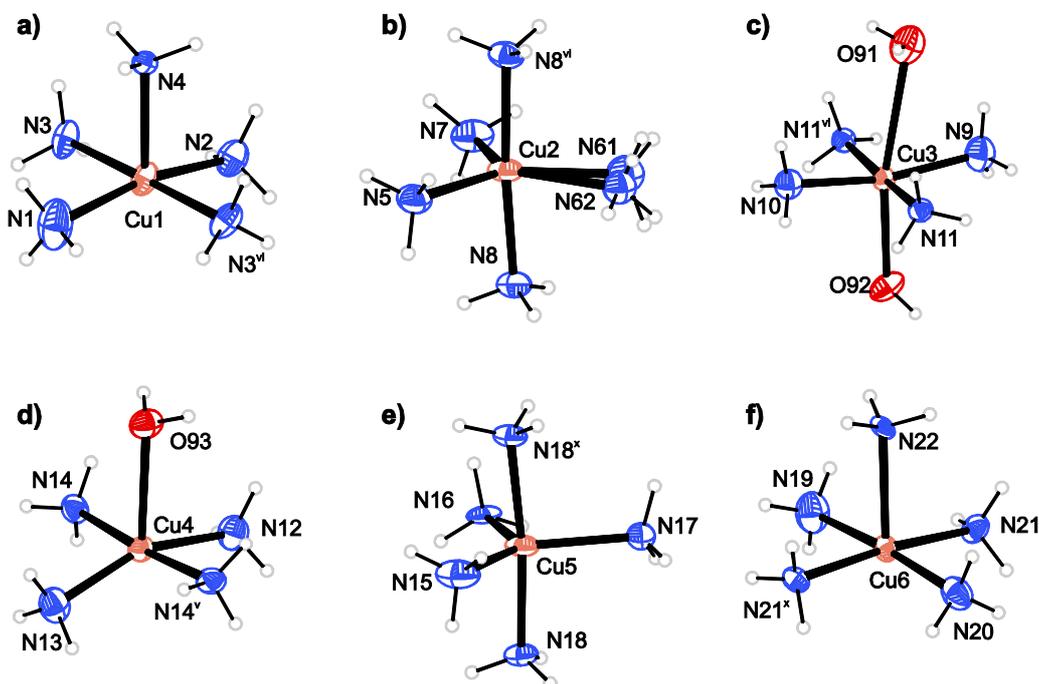


Abbildung 3.33: ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur der unterschiedlichen Kationen von **15** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Kationen wurden einzeln aus der Struktur entnommen und nicht zueinander skaliert. Die Position des Atoms N6 ist fehlgeordnet und wurde daher auf die Splitlagen N61 und N62 aufgeteilt. Symmetriecode: (vi) $x, -y+3/2, z$; (x) $x, -y+1/2, z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: **a)** Cu1–N1 2.028(7), Cu1–N3 2.024(5), Cu1–N4 2.202(5), N1–Cu1–N2 166.8(3), N1–Cu1–N4 95.0(2), N1–Cu1–N3^{vi} 90.58(12), N2–Cu1–N4 98.1(2), **b)** Cu2–N5 2.114(7), Cu2–N8 2.002(5), Cu2–N61 2.028(15), Cu2–N62 2.22(3), N5–Cu2–N7 119.3(3), N5–Cu2–N61 123.2(5), N5–Cu2–N62 103.8(7), N7–Cu2–N61 117.5(5), N7–Cu2–N62 136.8(7), N8–Cu2–N8^{vi} 175.51(18), **c)** Cu3–O91 2.829(7), Cu3–O92 2.306(6), Cu3–N9 2.055(7), Cu3–N11 2.004(5); O91–Cu3–O92 168.3(2), O91–Cu3–N9 73.6(2), O92–Cu3–N9 94.7(2), O92–Cu3–N11 92.50(12), N9–Cu3–N10 168.1(3), N10–Cu3–N11 88.72(12), **d)** Cu4–O93 2.412(6), Cu4–N12 2.054(7), Cu4–N14 1.993(5), O93–Cu4–N12 93.8(2), O93–Cu4–N13 109.4(2), N12–Cu4–N13 156.9(3), N13–Cu4–N14 91.63(12), **e)** Cu5–N15 2.227(6), Cu5–N16 1.986(7), Cu5–N18 2.001(5), N15–Cu5–N16 128.4(3), N15–Cu5–N17 100.1(3), N15–Cu5–N18 87.55(12), N16–Cu5–N17 131.5(3), **f)** Cu6–N19 2.028(7), Cu6–N20 1.991(7), Cu6–N21 2.026(3), Cu6–N22 2.255(5), N19–Cu6–N22 85.5(2), N20–Cu6–N22 99.9(2), N21–Cu6–N22 93.06(11).

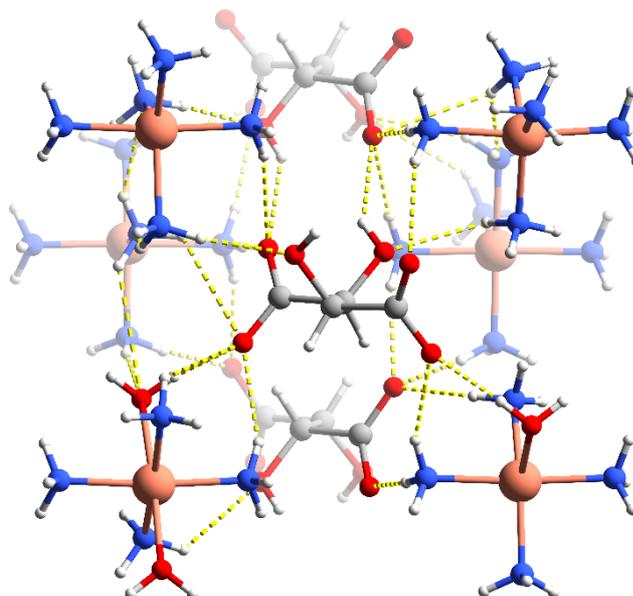


Abbildung 3.34: POV-Ray-Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von **15**. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Sauerstoff rot, Stickstoff blau und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Ungewiss ist hier vor allem die Umgebung der Zentralatome Cu1, Cu4 und Cu6. Im Einzelnen ist die Natur des apikalen Liganden der verzerrten quadratischen Pyramiden um Cu1, Cu4 und Cu6 mit Unsicherheit behaftet (nach Alvarez bilden die Atome um Cu1 und Cu6 ein nahezu ideales vakantes Oktaeder, CShM-Werte s. Tab. 3.13).^[1,235,236] Als Ausgangspunkt für eine Strukturoptimierung und anschließende Frequenzrechnung wurde die Koordinationsumgebung um Cu1 ausgewählt und die apikale Position mit einem Wasser- oder Ammoniakmolekül besetzt. Die Optimierung wurde mit verschiedenen Funktionalen, dem COSMO-Solvensmodell und unter Beachtung von Dispersionswechselwirkungen durchgeführt. Mittels des einfachen DFT-Funktional BP86 konnte in beiden Fällen ein zuverlässiges Minimum mit IR-Frequenzen $> -50 \text{ cm}^{-1}$ erreicht werden,^[243] das einen

Tabelle 3.13: Resultat der *shape*-Analyse nach Alvarez der penta- und hexakoordinierten Kupferatome in **15**.^[1,235,236]

Zentralatom	CShM(<i>SPY</i> -5)	CShM(<i>vOC</i> -5)	CShM (<i>TBPY</i> -5)	CShM (<i>OC</i> -6)
Cu1	0.86651	0.56987	4.37759	-
Cu2 (N61)	4.82933	6.81823	0.12764	-
Cu2 (N62)	2.55912	3.84459	1.08332	-
Cu3	-	-	-	2.05401
Cu4	1.72170	2.32229	2.53701	-
Cu5	3.58529	5.43174	1.03663	-
Cu6	0.93459	0.57016	6.30112	-

Vergleich der mittleren Bindungslängen zulässt. Die optimierten Strukturen sind in Abb. 3.35 (s. S. 68) dargestellt. Bei allen Funktionalen ist schon während der Optimierung eine deutliche Elongation der Cu–O-Bindung sichtbar, die zu einer höheren Cu–O-Distanz im Vergleich zum Cu–N-Abstand führt

(Unterschied ca. 0.1 Å, s. Tab. 3.14). Unter Berücksichtigung der Cu–N/O-Bindungslängen im Kristall handelt es sich folglich bei Cu1 und Cu6 jeweils um Pentaamminkupfer(II)-Spezies, während Cu4 das Zentralatom einer Tetramminmonoquakupfer(II) darstellt. Auch die Abstände eines Kupfer-Ions von einem Ammoniakmolekül in anderen literaturbekannten kristallinen Verbindungen sind im Mittel größer als die durchschnittlichen Abstände von einem Wassermolekül (2.034 Å zu 2.212 Å; CSD, Stand: November 2016). Die Tatsache, dass außerdem beide Motive (CuN₅ und CuN₄O) in der Molekülstruktur zu finden sind, und diese sich in den Bindungsabständen zwischen Zentralatom und apikal gelegen Liganden klar unterscheiden, bestätigt diese Zuordnung.

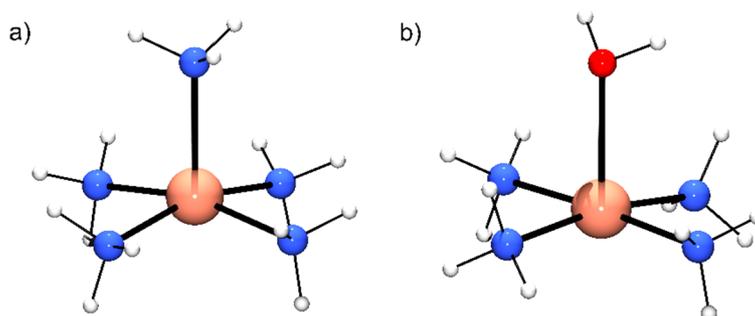


Abbildung 3.35: POV-Ray-Darstellung des Resultat der Strukturoptimierung eines a) verzerrt quadratisch-pyramidalen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ($\equiv \text{CuN}_5$) und eines b) verzerrt quadratisch-pyramidalen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ($\equiv \text{CuN}_4\text{O}$) mittels des BP86-Funktional

Tabelle 3.14: Ergebnis der theoretischen Rechnungen zur Konkurrenz eines verzerrt quadratisch-pyramidalen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ($\equiv \text{CuN}_5$) und eines verzerrt quadratisch-pyramidalen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ($\equiv \text{CuN}_4\text{O}$). Rot unterlegte Zellen stehen für Optimierungen, die bei einer nachträglichen Frequenzanalyse imaginäre Frequenzen $< -50 \text{ cm}^{-1}$ ergaben.

Funktional	CuN ₄ O [d/Å]	CuN ₅ [d/Å]	Cu1 [d/Å]	Cu4 [d/Å]	Cu6 [d/Å]
B3LYP	Cu–O 2.348	Cu–N (ap.) 2.250	Cu–N (ap.) 2.202	Cu–O 2.412	Cu–N (ap.) 2.255
	Cu–N 2.049	Cu–N (äq.) 2.069	Cu–N (äq.) 2.019	Cu–N 2.013	Cu–N (äq.) 2.018
PBE0	Cu–O 2.328	Cu–N (ap.) 2.226			
	Cu–N 2.033	Cu–N (äq.) 2.054			
TPSSh	Cu–O 2.337	Cu–N (ap.) 2.229			
	Cu–N 2.041	Cu–N (äq.) 2.055			
BP86	Cu–O 2.367	Cu–N (ap.) 2.241			
	Cu–N 2.044	Cu–N (äq.) 2.065			
TPSS	Cu–O 2.337	Cu–N (ap.) 2.236			
	Cu–N 2.041	Cu–N (äq.) 2.059			

Zur Klärung des Ligandenfelds um Cu2 und Cu5 wurden trigonale Bipyramiden konstruiert, in denen sich die Koordinationssphäre lediglich aus NH₃-Moleküle zusammensetzt oder ein Wassermolekül in der apikalen Position oder in der Äquatorialebene zu finden ist und die restlichen Positionen mit Amminliganden besetzt sind. Diese wurden im Anschluss daran mit DFT- und Hybrid-

DFT-Methoden optimiert und das gefundene Minimum mittels Frequenzanalyse überprüft. Zusätzlich wurden eine Strukturoptimierung und eine Frequenzanalyse an dem Kation um Cu5 durchgeführt. Eine Optimierung der wasserhaltigen Kationen führte bei allen Funktionalen zu einer Rotation zu einer verzerrten quadratischen Pyramide mit einem Aqualiganden in der apikalen Position. Es ist daher zu vermuten, dass solch eine Struktur energetisch günstiger als eine entsprechende trigonale Bipyramide bzw. die Energiebarriere zwischen diesen zumindest niedrig ist. Wird ein ideal trigonal-bipyramidal gebautes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ optimiert, findet diese Konformerisierung bei Verwendung der Funktionale B3LYP, PBE0 und TPSS statt. Diese äußert sich insbesondere in Form einer deutlichen Aufweitung eines Winkels $\psi(\text{N}-\text{Cu}-\text{N})$ in der ursprünglichen Äquatorialebene über 150° . Zudem unterscheidet sich in der optimierten Struktur ein Amminligand von den anderen deutlich durch den Abstand vom Zentralatom (im Einzelnen ca. 2.2 \AA für den apikal gelegenen Liganden im Vergleich zu ca. 2.0 \AA für die Liganden in der Äquatorialebene). Im Falle der Funktionale BP86 und TPSSh wurde die trigonale Bipyramide geringfügiger verzerrt, was sich an den zweitgrößten N–Cu–N-Winkeln ψ von 126.9° und 127.1° demonstrieren lässt. Abb. 3.36 zeigt beispielhaft das Resultat der Strukturoptimierung mit den Funktionalen TPSS und BP86. Die Optimierung der Koordinationsumgebung von Cu5 führte lediglich bei den Funktionalen TPSS und TPSSh zu einer Konformationsänderung in Richtung einer quadratischen Pyramide. Migdał-Mikuli *et al.* konnten bereits zeigen, dass die Energiebarriere zwischen diesen Koordinationsstrukturen analog zum oben erwähnten CuN_4O gering ist und damit beide im Kristall oder in Lösung auftreten können.^[179] Es ist demzufolge nicht unerwartet, dass in **15** diese zwei Koordinationsfiguren im Kristall zu finden sind. Werden nun die Cu–N-Bindungslängen in den verzerrt trigonal-bipyramidal umgebenen Kupferzentren im Kristall und in der Theorie verglichen (s. Tab. 3.15, S. 70), lassen sich Gemeinsamkeiten feststellen. So sind Amminliganden in der apikalen Position sowohl im Kristall als auch in der Theorie um durchschnittlich ca. 0.1 \AA weiter entfernt als die

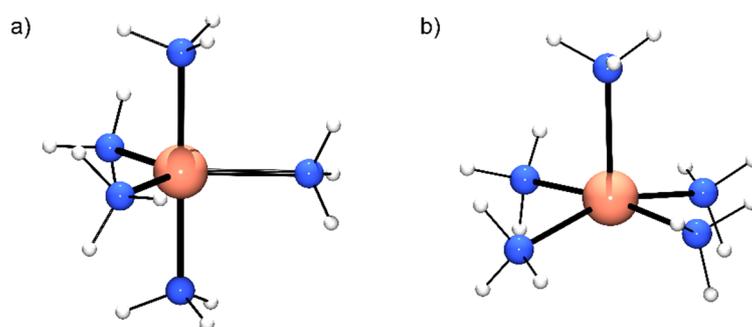


Abbildung 3.36: POV-Ray-Darstellung des Ergebnisses der Strukturoptimierung eines konstruierten idealen trigonal-bipyramidalen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Ions $[\text{Cu}-\text{N} \ 2.0 \text{ \AA}, \text{N}-\text{Cu}-\text{N} \ (\text{äq.}) \ 120^\circ, \text{N}-\text{Cu}-\text{N} \ (\text{ap.}) \ 180^\circ]$ unter Verwendung des a) BP86- und b) TPSS-Funktionalen.

Amminliganden in der Äquatorialebene. Es ist allerdings zu beachten, dass es sich bei den in Tab. 3.16 (S. 70) angegebenen Bindungslängen im Kristall um Durchschnittswerte handelt, tatsächlich zeigen die Amminliganden in der Äquatorialebene deutliche Unterschiede in den Abständen vom Kupferzentrum. Demgemäß reichen diese bei Cu2 aufgrund der Fehlordnung von N6 von $2.028(5)$ bis $2.22(3) \text{ \AA}$ und bei Cu5 von $1.986(7)$ bis $2.227(6) \text{ \AA}$. Keine davon übersteigt jedoch 2.3 \AA , was analog zu den Rechnungen

Tabelle 3.15: Resultat der Optimierung eines idealen trigonal-bipyramidalen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ($\equiv \text{CuN}_5$ ideal) und der Optimierung eines $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Ions auf Grundlage der Umgebung um Cu_5 ($\equiv \text{CuN}_5$). Die resultierende Koordinationsfigur ist durch den geringsten CShM-Wert notiert (Idealfigur in Klammern).^[1,236] Zum Vergleich mit den Kristalldaten sind die mittleren Bindungslängen sowie der zweitgrößte Winkel $\psi(\text{N}-\text{Cu}-\text{N})$ angegeben. Rot unterlegte Zellen stehen für Optimierungen, bei denen kein Minimum gefunden wurde.

Funktional	CuN_5 [$d/\text{\AA}$], [$\psi/^\circ$] und CShM	CuN_5 ideal [$d/\text{\AA}$], [$\psi/^\circ$] und CShM	Cu_2 [$d/\text{\AA}$], [$\psi/^\circ$] und CShM	Cu_5 [$d/\text{\AA}$], [$\psi/^\circ$] und CShM
B3LYP	Cu–N (ap.) 2.044	Cu–N (ap.) 2.254	Cu2–N (ap.) 2.002	Cu5–N 2.001
	Cu–N (äq.) 2.142	Cu–N (äq.) 2.070	Cu2–N (äq.) 2.113	Cu5–N 2.100
	N–Cu–N 130.2	N–Cu–N 158.1	N7–Cu2–N62 136.8(7)	N16–Cu5–N17 131.5(3)
	0.37274 (TBPY-5)	0.47051 (SPY-5)	0.12764 (N61, TBPY-5)	1.03663 (TBPY-5)
PBE0	Cu–N (ap.) 2.029	Cu–N (ap.) 2.227	1.08332 (N62, TBPY-5)	
	Cu–N (äq.) 2.122	Cu–N (äq.) 2.054		
	N–Cu–N 128.0	N–Cu–N 152.8		
	0.30689 (TBPY-5)	0.88907 (SPY-5)		
TPSSh	Cu–N (ap.) 2.231	Cu–N (ap.) 2.033		
	Cu–N (äq.) 2.055	Cu–N (äq.) 2.122		
	N–Cu–N 157.7	N–Cu–N 127.1		
	0.54915 (SPY-5)	0.19075 (TBPY-5)		
BP86	Cu–N (ap.) 2.039	Cu–N (ap.) 2.039		
	Cu–N (äq.) 2.134	Cu–N (äq.) 2.134		
	N–Cu–N 123.3	N–Cu–N 125.1		
	0.07737 (TBPY-5)	0.11536 (TBPY-5)		
TPSS	Cu–N (ap.) 2.232	Cu–N (ap.) 2.239		
	Cu–N (äq.) 2.059	Cu–N (äq.) 2.059		
	N–Cu–N 157.9	N–Cu–N 157.7		
	0.48654 (SPY-5)	0.51823 (SPY-5)		

für ein quadratisch-pyramidales CuN_4O ein Indiz für einen Aqualiganden sein könnte. Auf Basis dieser Überlegungen ist anzunehmen, dass Cu_2 und Cu_5 von fünf NH_3 -Molekülen verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert werden und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse wohl korrekt interpretiert wurden. Da jedoch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen durch die Theorie nur ungenügend erfasst werden und der energetische Unterschied zwischen (verzerrter) quadratischer Pyramide und (verzerrter) trigonaler Bipyramide offensichtlich lediglich gering sind, ist die Koordinationsumgebung unklarer als im Falle von Cu_1 , Cu_4 und Cu_6 .

Das Jahn–Teller-verzerrte hexakoordinierte Kation um Cu_3 konnte anhand der langen Cu–O-Bindungsabstände als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ identifiziert werden. Der kürzere Cu–O-Abstand beträgt 2.306(2) Å und liegt damit über dem Abstand der Rechnung für einen Cu–N-Abstand. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass infolge von Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall auch ein $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ stabilisiert wird. Eine Hexaamminkupfer(II)-Spezies erscheint aufgrund der Reaktionsbedingungen (lediglich 25 % NH_3 in Wasser anstatt flüssigem Ammoniak in der Literatur zur Synthese von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{F}(\text{H}_2\text{O})\text{F}]$ eher unwahrscheinlich.^[180]

Wie bereits erwähnt wird die Struktur durch ein umfangreiches Wasserstoffbrückenbindungssystem stabilisiert. Aufgrund der bereits diskutierten Probleme in Form von Fehlordnungen sowie Unsicherheit über Besetzung von Ammoniak und Wasser wird hier auf eine ausführliche Diskussion von Strukturmotiven verzichtet. Die intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tab. 3.16 gelistet.

Tabelle 3.16: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **15**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x+1, y, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z$; (iii) $-x+2, -y+1, -z$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z$; (vi) $x, -y+\frac{3}{2}, z$; (vii) $x-1, -y+\frac{3}{2}, z$; (viii) $-x, -y+1, -z+1$; (ix) $-x+1, -y+1, -z+1$; (x) $x, -y+\frac{1}{2}, z$; (xi) $-x, -y+1, -z$; (xii) $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z$; (xiii) $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+1$; (xiv) $x-1, -y+\frac{1}{2}, z$; (xv) $x+1, -y+\frac{1}{2}, z$.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O3—H83...O18	0.84	2.18	2.904(5)	144.2
O3—H83...O2	0.84	2.13	2.624(5)	116.9
O4—H84...O14 ⁱ	0.84	2.22	2.942(5)	144.7
O4—H84...O6	0.84	2.13	2.631(5)	117.7
O9—H89...O8	0.84	2.14	2.644(5)	118.1
O9—H89...O8 ⁱⁱ	0.84	2.17	2.932(5)	150.6
O10—H810...O11	0.84	2.14	2.626(5)	116.5
O10—H810...O11 ⁱⁱⁱ	0.84	2.04	2.799(5)	149.4
O15—H815...O14	0.84	2.15	2.650(5)	117.8
O15—H815...O6 ^{iv}	0.84	2.09	2.793(5)	141.2
O16—H816...O18	0.84	2.18	2.656(5)	116.1
O16—H816...O2	0.84	2.02	2.731(5)	141.6
O91—H911...O18	0.832(7)	2.014(12)	2.788(4)	154(3)
O92—H921...O17	0.835(7)	1.908(13)	2.693(5)	156(2)
O93—H931...O10 ^v	0.833(7)	2.005(8)	2.775(4)	153.4(15)
O94—H941...O13	0.830(7)	1.854(9)	2.659(5)	163.2(17)
O95—H951...N15 ⁱ	0.847(10)	2.643(16)	3.155(8)	120.2(16)
N1—H711...O6	0.91	2.55	3.207(5)	129.8
N1—H711...N62 ⁱ	0.91	2.51	3.06(3)	119.8
N1—H713...O6 ^{vi}	0.91	2.34	3.207(5)	159.0
N2—H721...O12 ^{vi}	0.91	1.92	2.809(5)	165.8
N2—H722...O92	0.91	2.02	2.918(9)	167.6
N2—H723...O12	0.91	1.91	2.809(5)	168.3
N3—H731...O18	0.91	2.35	3.241(6)	165.9
N3—H732...O6	0.91	2.44	3.345(6)	173.2
N3—H733...O12	0.91	2.13	3.007(5)	162.1
N4—H741...N14 ^{vii}	0.91	2.26	3.120(8)	158.1
N4—H742...O3 ^{vi}	0.91	2.31	3.097(5)	145.2

Tabelle 3.16 (Fortsetzung).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N4—H742...O91	0.91	2.45	3.008(9)	119.7
N4—H743...O3	0.91	2.20	3.097(5)	169.8
N5—H751...O15 ^{vi}	0.91	2.29	2.941(4)	128.3
N5—H752...O15	0.91	2.04	2.941(4)	171.4
N61—H612...O5 ^{iv}	0.91	2.55	3.245(12)	133.9
N61—H613...O5 ^{viii}	0.91	2.41	3.245(12)	152.1
N62—H622...O5 ^{iv}	0.91	2.38	2.872(15)	113.7
N62—H621...O5 ^{viii}	0.91	2.15	2.872(15)	135.1
N62—H622...N15 ^{ix}	0.91	2.67	3.133(19)	112.5
N62—H623...N1 ^{iv}	0.91	2.18	3.06(3)	162.5
N7—H771...O1 ^{vii}	0.91	2.15	3.012(5)	158.6
N7—H772...O18	0.91	2.54	3.422(6)	164.1
N7—H773...O6 ^{iv}	0.91	2.17	3.083(5)	176.5
N8—H781...O92	0.91	2.5	2.993(9)	114.3
N8—H782...O8 ^v	0.91	2.44	3.150(5)	134.6
N8—H783...O8 ⁱⁱ	0.91	2.26	3.150(5)	166.5
N9—H791...O12 ^{viii}	0.91	2.3	3.181(5)	162.1
N9—H793...O12 ^{iv}	0.91	2.3	3.181(5)	163.1
N10—H704...O17	0.91	2.18	3.012(6)	151.8
N10—H705...O8 ⁱⁱ	0.91	2.45	3.350(6)	170
N10—H706...O11 ^{iv}	0.91	2.11	3.009(5)	170.4
N11—H714...O7 ^x	0.91	2.21	3.105(5)	169.4
N11—H716...O7	0.91	2.23	3.105(5)	160.6
N12—H724...O93 ^{xi}	0.91	2.16	3.011(9)	156.8
N12—H725...O9 ^{xii}	0.91	2.33	3.207(5)	160.8
N12—H726...O9 ⁱⁱ	0.91	2.34	3.207(5)	159.0
N13—H735...O8	0.91	2.11	3.018(5)	172.7
N13—H736...O13	0.91	2.10	2.960(6)	156.2
N14—H744...O1 ^x	0.91	1.91	2.736(5)	150.4
N14—H745...N4 ^{vii}	0.91	2.44	3.120(8)	131.8
N14—H746...N18	0.91	2.46	3.257(9)	145.8
N14—H746...O2	0.91	2.66	3.338(5)	132.3
N14—H746...O1	0.91	2.27	2.736(5)	111.1
N15—H754...N61 ^{ix}	0.91	2.59	3.134(13)	119.4
N15—H754...N62 ^{ix}	0.91	2.45	3.133(19)	131.7
N15—H754...O5 ^{xiii}	0.91	2.23	3.060(6)	151.1
N15—H755...O4 ^{xiv}	0.91	2.47	3.229(5)	141.6

Tabelle 3.16 (Fortsetzung).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N15—H756...O4 ^{iv}	0.91	2.42	3.229(5)	147.5
N15—H756...O5 ^{vii}	0.91	2.54	3.060(6)	117.1
N16—H761...O16 ^x	0.91	2.02	2.930(4)	172.9
N16—H762...O16	0.91	2.25	2.930(4)	131.4
N17—H774...O14	0.91	2.47	3.351(6)	161.9
N17—H775...O2	0.91	2.1	3.009(5)	176
N17—H776...O5 ^{vii}	0.91	2.26	3.118(5)	157.1
N18—H784...O4 ^x	0.91	2.42	3.248(5)	150.5
N18—H785...N14	0.91	2.53	3.257(9)	137.3
N18—H786...O4	0.91	2.38	3.248(5)	160.3
N19—H794...O7 ^x	0.91	1.97	2.871(5)	169.2
N19—H795...O94 ⁱ	0.91	2.14	3.039(8)	170
N19—H796...O7	0.91	1.97	2.871(5)	169.5
N20—H707...O14 ⁱ	0.91	2.39	3.229(5)	153.5
N20—H708...O2	0.91	2.42	3.305(6)	163.1
N20—H709...O7	0.91	2.21	3.051(5)	153.2

3.3 Umsetzung von Nickel(II) mit Tartrat im Alkalischen

Auch der alkalische Bereich des wässrigen Systems Nickel(II)/Weinsäure ist in der Literatur noch nicht eingehender untersucht worden. Es stellt sich die Frage, ob in dieser Region analog zum fehlingschen Komplex ein entsprechendes $M_6[\text{Ni}(\text{tartH}_{-2})_2]$ ($M = \text{Alkalimetallion}$) isoliert werden könnte, in dem ähnlich zu einem $[\text{Ni}(\text{AnErytH}_{-2})_2]^{2-}$ -Ion^[244] das Nickelzentrum quadratisch-planar von den Alkoxyfunktionen koordiniert werden würde. Daher wurden zahlreiche Ansätze unter Variation des Nickel(II)-Edukts, des Tartratlignanden (enantiomerenrein oder Racemat), der Stöchiometrie Metallsalz:Ligand:Base sowie der Konzentration an Nickel(II)-Ionen durchgeführt. Im Falle der L-Weinsäure konnten bei sehr hohen pH-Werten weder exakt stöchiometrisch [1:2:8, $c(\text{M}^{2+}) \approx 0.1 \text{ mol L}^{-1}$] noch unter Befolgung der Bedingungen für die Synthese der Bis(tartrato)cuprate(II) [$c(\text{M}^{2+}) = 1.1 \text{ mol L}^{-1}$] Tartratonickelate(II) in kristalliner Form erhalten werden. Erst durch Umsetzung von Nickel(II)-nitrat, *rac*-Weinsäure und LiOH im Verhältnis 1:2:8 in Wasser (pH 14) und anschließendem Eindampfen von Ethanol wurden blassgrüne Stäbchen neben türkischem Feststoff isoliert, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Entgegen der Erwartung, basierend auf der eingesetzten Stöchiometrie, konnte jedoch kein Fehling-analoges $\text{Li}_6[\text{Ni}(\text{tartH}_{-2})_2]$ erhalten werden, sondern ein trinuklearer Nickel(II)-Komplex, in dem die Metallionen durch drei Tartrat-Tetranionen koordiniert werden. Die Verbindung $\text{Li}_{14}[\{\text{Ni}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{L-tartH}_{-2}\text{-K}^4\text{O}^{1,2,3,4})_3\}\{\text{Ni}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{D-tartH}_{-2}\text{-K}^4\text{O}^{1,2,3,4})_3\}]\cdot 45\text{H}_2\text{O}$ (**16**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei ein halbes Molekül sich in der asymmetrischen Einheit befindet. Dieses halbe Molekül beinhaltet eine Einheit mit drei Nickel(II)-Zentren, die von isomeren-gleichen Tartrat-Ionen koordiniert werden, sowie entsprechende Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle. Das zweite Komplexisomer, in dem die Metallzentren entsprechend von L- bzw. D-Tartrat gebunden werden, wird durch die in der Kristallstruktur vorhandenen Gleitspiegelebenen und Inversionszentren erzeugt. Die Molekülstruktur der asymmetrischen Einheit ist in Abb. 3.37 (S. 75) dargestellt. Jedes Nickel(II)-Ion ist leicht verzerrt oktaedrisch von einem tridentat bindendem Tartrat, einem bidentat bindendem Tartrat sowie von einem Hydroxid-Sauerstoffatom koordiniert. Dabei bilden die Nickel(II)-Ionen in der Mitte des symmetrischen Moleküls ein nahezu gleichseitiges Dreieck [Ni-Ni 3.0926(6)–3.0964(6) Å, $\angle(\text{Ni-Ni-Ni})$ 59.94(2)–60.06(2)°]. Die drei Tartrat-Ionen koordinieren jeweils mit einem Carboxylat- und zwei Alkoxy-Sauerstoffatomen an ein Nickel(II)-Zentrum sowie mit dem Sauerstoffatom der anderen Carboxylatfunktion und einem Alkoxy-Sauerstoffatom an ein anderes Nickel(II)-Zentrum. Damit bindet eines der beiden Sauerstoffatome der Alkoxygruppen an zwei unterschiedliche Nickel(II)-Ionen. Es ergibt sich ein Ni_3O_4 -Kern, der als verzerrter halber Würfel beschrieben werden kann. Eine Analyse der Faltungparameter nach Cremer und Pople^[245] sowie Boeyens^[246] zeigt für den sechsgliedrigen Ring Ni1–O4–Ni2–O10–Ni3–O16 eine leicht verzerrte Sesselkonformation ($^{O10}\text{C}_{\text{Ni1}}$) sowie für die Ringe Ni1–O4–Ni2–O10–Ni3–O19 und Ni1–O4–Ni2–O19–Ni3–O16 eine geringfügig deformierte Bootkonformation mit der Bezeichnung $B_{\text{Ni2,O19}}$ bzw. $B_{\text{O19,Ni1}}$. Der Ring Ni1–O16–Ni3–O10–Ni2–O19 liegt folglich in einer *twist*-Boot-Konformation vor, die nach Boeyens mit dem Kürzel $^{\text{Ni3,O19}}B$ ausgedrückt werden kann.

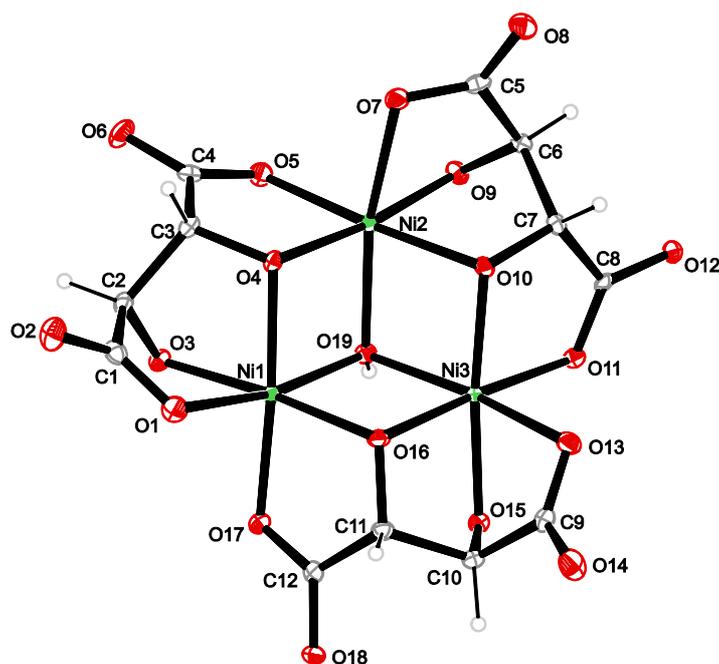


Abbildung 3.37: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von **16** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen, Abstände [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ni1–O1 2.138(3), Ni1–O3 2.021(2), Ni1–O4 2.084(2), Ni1–O1 2.043(2), Ni1–O17 2.043(2), Ni1–O19 2.073(2), Ni2–O4 2.026(2), Ni2–O5 2.061(2), Ni2–O7 2.146(2), Ni2–O9 2.029(2), Ni2–O10 2.115(2), Ni2–O19 2.066(2), Ni3–O10 2.025(2), Ni3–O11 2.083(2), Ni3–O13 2.153(3), Ni3–O15 2.021(2), Ni3–O16 2.105(2), Ni3–O19 2.050(2), Ni1…Ni2 3.0926(6), Ni2…Ni3 3.0964(6), Ni1…Ni3 3.0945(6); O1–Ni1–O19 168.84(10), O3–Ni1–O4 83.02(9), O3–Ni1–O16 174.78(9), O3–Ni1–O19 100.09(9), O4–Ni1–O16 101.25(10), O4–Ni1–O19 82.03(9), O16–Ni1–O17 82.06(10), O16–Ni1–O19 83.57(9), O17–Ni1–O19 101.10(10), O4–Ni2–O5 81.27(9), O4–Ni2–O9 173.36(10), O4–Ni2–O10 101.79(9), O4–Ni2–O19 83.61(9), O5–Ni2–O9 93.93(9), O5–Ni2–O19 101.39(10), O7–Ni2–O9 78.05(10), O7–Ni2–O10 85.24(9), O7–Ni2–O19 166.58(9), O9–Ni2–O19 101.91(10), O10–Ni2–O19 81.45(9), O10–Ni3–O11 81.55(9), O10–Ni3–O13 96.34(10), O10–Ni3–O15 173.83(9), O10–Ni3–O16 100.97(9), O10–Ni3–O19 84.07(10), O11–Ni3–O15 94.75(9), O11–Ni3–O19 100.29(9), O13–Ni3–O15 78.81(10), O13–Ni3–O19 167.43(9), O15–Ni3–O19 101.50(10), Ni1…Ni3…Ni2 59.94(2), Ni1…Ni2…Ni3 60.00(2), Ni2…Ni1…Ni3 60.06(2). Torsionswinkel [°]: O4–C3–C4–O5 6.6(5), O10–C7–C8–O11 3.3(4), O16–C11–C12–O17 –2.9(4), O13–C9–C10–O15 28.7(4), O1–C1–C2–O3 32.9(4), O3–C2–C3–O4–53.8(4), O16–C11–C10–O15–58.2(3), O9–C6–C7–O10 –57.03. Konformationsanalyse des Ni₃O₄-Kerns (*Q* in Å; ϑ , φ in °): Ni1–O4–Ni2–O10–Ni3–O16 *Q* = 1.2055(18), ϑ = 178.96(9), φ = 90(5); Ni1–O4–Ni2–O10–Ni3–O19 *Q* = 1.5065(18), ϑ = 88.58(7), φ = 301.11(7); Ni1–O4–Ni2–O19–Ni3–O16 *Q* = 1.5067(18), ϑ = 88.83(7), φ = 179.85(7); Ni1–O16–Ni3–O10–Ni2–O19, *Q* = 1.5215(18), ϑ = 91.32(7), φ = 118.76(7).^[245] CShM: Ni1 1.17725 (OC-6), Ni2 1.35707 (OC-6), Ni3 1.18914 (OC-6).^[1,235]

Die Abweichung der Koordinationssphäre aller Nickel(II)-Zentren von einem idealen Oktaeder lässt sich an den Ni–O-Bindungslängen erkennen, die sich mit 2.021(2) bis 2.153(3) Å über einen für Nickel(II) großen Bereich erstrecken. Den weitesten Abstand zum Nickel(II)-Zentrum haben dabei die Carboxylatsauerstoffatome O1, O7 und O13 des tridentat bindenden Liganden mit über 2.1 Å. In gleicher Weise unterscheiden sich die Bindungswinkel O–Ni–O von einem idealen Oktaederwinkel von 90°. Während diese beispielsweise zwischen cis-ständigen Sauerstoffatomen der Alkoxyfunktionen

unterschiedlicher Liganden mit über 100° überschritten wird, weisen die zweifach koordinierenden Sauerstoffatome Bindungswinkel von $81.45(9)^\circ$ bis $84.07(10)^\circ$ zum Hydroxido-Liganden auf.

Auffallend sind auch die Unterschiede in den Torsionswinkeln um die Kohlenstoffatome der Chelatfünfringe, die durch die Tartrat-Ionen verursacht werden. Während die Ebenen um C3–C4, C7–C8 und C11–C12 nahezu planar sind [$6.6(5)^\circ$, $3.3(4)^\circ$, $-2.9(4)^\circ$], zeigen sowohl die Ringe, welche die zwei Alkoxyfunktionen enthalten, als auch diejenigen, welche beispielsweise C1–C2 und C9–C10 einschließen, deutliche Abweichungen von der Planarität. Letztere weisen einen Ebenenwinkel von ca. -30° auf, die Torsionswinkel der anderen Ringe weichen sogar mit $53.8(4)$ bis $58.2(3)^\circ$ in noch höherem Maße von der Planarität ab.

Ein größerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abb. 3.38 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass entlang [001] und [010] parallele Schichten gebildet werden, in denen sich Moleküle mit L- und D-Tartrat abwechseln. Zwölf der vierzehn Lithium-Ionen werden jeweils von einem Carboxylatsauerstoffatom und drei Wassermolekülen koordiniert, wohingegen zwei lediglich von Wassermolekülen umgeben ist. Die Alkali-Ionen überbrücken zwar die Komplexmoleküle nicht, stellen aber zusätzliche Lewis-Acidität zur Stabilisierung des Anions zur Verfügung. Die zuvor beschriebenen Schichten werden durch ein umfangreiches Wasserstoffbrückenbindungssystem stabilisiert, das jedoch aufgrund einiger fehlgeordneten Wassermoleküle nicht detailliert aufgelöst werden konnte. Die Parameter der intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, die ermittelt werden konnten, sind in Tab. 3.17 (s. S. 77) gezeigt.

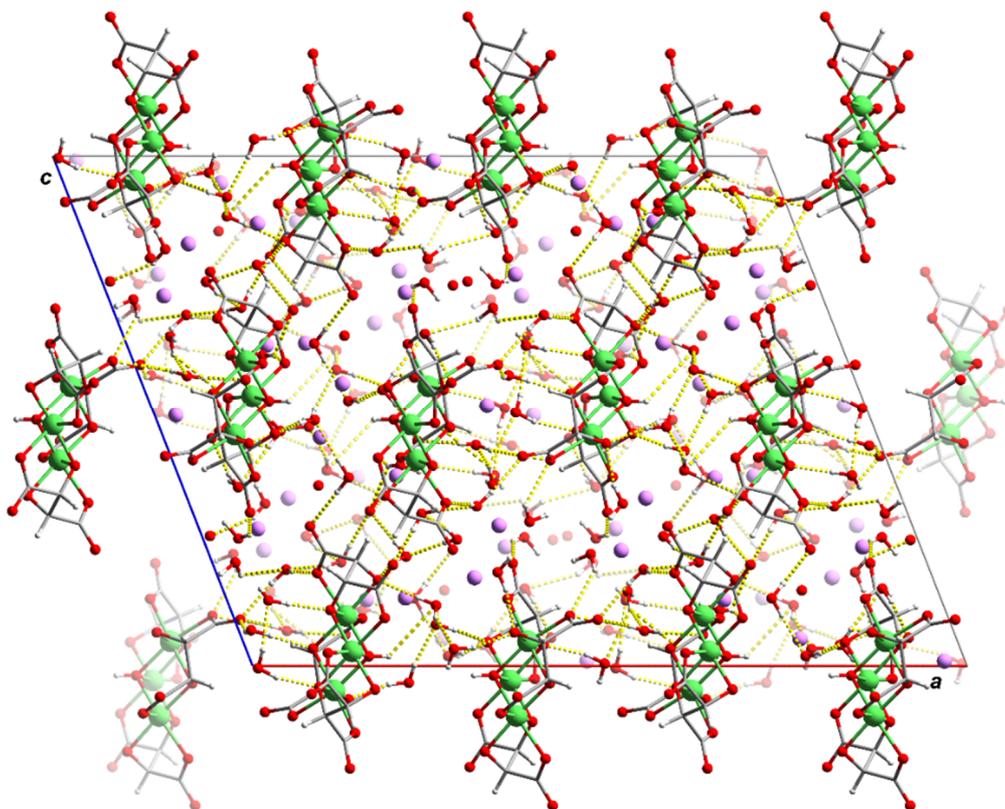


Abbildung 3.38: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **16** im Kristall. Blickrichtung entlang [010]. Farbschema: Kohlenstoff grau, Nickel grün, Sauerstoff rot, Lithium hellblau und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Tabelle 3.17: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **16**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, y, -z+\frac{1}{2}$; (iii) $x, -y+1, z-\frac{1}{2}$; (iv) $x, y-1, z$; (v) $-x+\frac{1}{2}, -y+\frac{3}{2}, -z+1$; (vi) $-x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, -z+1$; (vii) $-x+\frac{1}{2}, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (viii) $x, -y+1, z+\frac{1}{2}$; (ix) $-x+1, y, -z+\frac{3}{2}$; (x) $x, -y+2, z+\frac{1}{2}$; (xi) $-x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (xii) $x, y+1, z$; (xiii) $-x+1, -y+2, -z+1$.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O91—H911···O96 ⁱ	0.82	2.35	2.847(5)	119.1
O91—H911···O921	0.82	2.6	3.200(5)	130.4
O91—H912···O92 ⁱⁱ	0.88	2.25	3.005(7)	143.8
O92—H922···O2 ⁱⁱⁱ	0.838(10)	1.877(17)	2.697(5)	166(5)
O93—H932···O6 ⁱⁱⁱ	0.842(10)	1.98(3)	2.728(4)	147(4)
O94—H942···O4 ⁱ	0.832(10)	1.798(16)	2.612(4)	165(4)
O95—H951···O12 ^{iv}	0.829(10)	2.002(11)	2.829(4)	176(5)
O95—H952···O7 ⁱ	0.828(10)	2.47(3)	3.118(4)	136(3)
O95—H952···O8 ⁱ	0.828(10)	2.211(16)	3.019(4)	165(4)
O96—H961···O8 ^{iv}	0.829(10)	2.007(18)	2.803(4)	161(4)
O97—H971···O9 ^v	0.828(10)	1.795(13)	2.601(3)	164(3)
O97—H972···O916 ^v	0.829(10)	1.926(12)	2.740(3)	167(3)
O99—H991···O3	0.829(10)	1.745(12)	2.567(3)	171(4)
O99—H992···O910 ^{vi}	0.824(10)	2.048(13)	2.863(4)	169(4)
O910—H903···O12 ^v	0.826(10)	2.038(15)	2.831(3)	161(4)
O910—H904···O92 ^{vii}	0.820(10)	2.125(12)	2.937(5)	171(4)
O911—H913···O922 ^{viii}	0.830(10)	1.88(3)	2.674(7)	158(9)
O911—H914···O94 ^{viii}	0.835(10)	2.50(5)	3.112(5)	131(6)
O911—H914···O95 ^{viii}	0.835(10)	2.40(3)	3.069(6)	138(3)
O912—H923···O7 ^{ix}	0.835(10)	2.13(3)	2.729(4)	129(2)
O913—H934···O919 ^x	0.832(10)	2.019(17)	2.815(4)	160(4)
O913—H933···O917 ^v	0.826(10)	1.948(16)	2.725(4)	156(3)
O914—H944···O921 ^x	0.827(10)	2.61(5)	3.016(4)	112(4)
O914—H944···O923	0.827(10)	2.07(3)	2.842(9)	156(5)
O915—H954···O15 ^v	0.828(10)	1.864(14)	2.668(3)	163(4)
O915—H953···O97 ^v	0.823(10)	1.963(16)	2.735(4)	156(3)
O916—H963···O915 ^v	0.823(10)	1.954(14)	2.758(4)	165(4)
O916—H964···O3 ^v	0.822(10)	1.766(12)	2.564(3)	163(3)
O917—H973···O18 ^{xi}	0.826(10)	1.903(11)	2.728(3)	177(4)
O918—H983···O99 ^v	0.827(10)	1.927(11)	2.751(3)	174(4)
O918—H984···O14 ^{xi}	0.826(10)	2.098(12)	2.919(4)	173(4)
O919—H993···O921	0.832(10)	1.874(12)	2.704(4)	174(4)
O919—H994···O18 ^{xi}	0.830(10)	1.969(12)	2.796(3)	173(4)
O920—H906···O17 ^{xii}	0.825(10)	2.30(2)	3.064(4)	154(4)
O920—H906···O981 ^{xii}	0.825(10)	2.43(5)	3.02(4)	130(4)

Tabelle 3.17 (Fortsetzung).

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O921–H915···O8 ^{xiii}	0.828(10)	1.979(12)	2.803(4)	173(5)
O921–H916···O13	0.829(10)	1.927(14)	2.736(4)	165(4)
O922–H925···O16	0.836(10)	1.772(12)	2.602(4)	172(3)
O922–H926···O93	0.837(10)	2.32(6)	2.816(5)	118(5)

Die Verbindung **16** konnte auch unter stöchiometrischen Bedingungen (Metall:Ligand:Base = 1:3:13) bei Verwendung von Nickel(II)-triflat als Edukt und anschließendem Eindiffundieren von Ethanol in die grüne Reaktionslösung kristallin gewonnen werden. In der Vergangenheit haben sich Metalltriflate aufgrund ihrer hohen Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln, u. a. auch in unpolaren und aprotischen Medien, als Edukt bewährt. Diese haben den Vorteil, dass nach der Umsetzung mit einem organischen Liganden und einer Base keine unerwünschten Nebenprodukte kristallisieren – im Gegensatz etwa zu Chlorid-Salzen, bei denen oft eine Präzipitation von Alkalichloriden nicht ausgeschlossen werden kann. Zur Synthese des hier eingesetzten Nickel(II)-triflats wurde Nickel-Pulver mit Trifluormethansulfonsäure in Wasser mehrere Stunden bis zum Sieden erhitzt und anschließend restliches Nickel-Pulver von der grünen Lösung abfiltriert. Durch Lagerung der grünen Reaktionslösung bei 4 °C über Nacht konnte die Verbindung $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OTf})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**17**) in Form tannengrüner, hygroskopischer Kristalle isoliert werden. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 3.39 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit drei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Nickel(II)-Ion wird nahezu perfekt oktaedrisch von sechs Wassermolekülen umgeben (CShM für OC-6: 0.11495),^[1,235] wobei das Triflat-Ion starke Wasserstoffbrückenbindungen

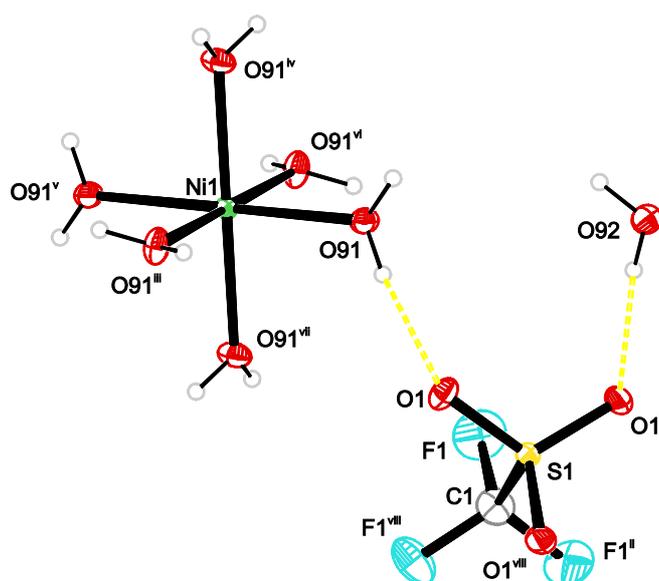


Abbildung 3.39: ORTEP-Darstellung der erweiterten asymmetrischen Einheit von **17** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: (ii) $-y+1, x-y+1, z$; (iii) $-y, x-y, z$; (iv) $-x+y, -x, z$; (v) $-x, -y, 1-z$; (vi) $y, -x+y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ni1–O91 2.0387(9); O91–Ni1–O91ⁱⁱⁱ 92.72(4).

zum Kation aufbaut. Die Wasserstoffbrückenbindungen konnten detailliert aufgelöst werden, die Abstände zwischen Donor, Wasserstoffatomen und Akzeptor und die entsprechenden Winkel sind in Tab. 3.18 gezeigt.

Häufig haben Metall(II)-triflate den Nachteil, dass bei der Synthese undefinierte Nebenprodukte entstehen, die sich nicht abtrennen lassen oder nicht umgesetzte Trifluormethansulfonsäure aufgrund des hohen Siedepunkts von 162 °C^[247] am Produkt auch nach sorgfältigem Trocknen haften bleibt. Im Falle von **17** konnte aber durch mehrstündiges Trocknen bei 90 °C unter Vakuum nicht umgesetzte HOTf sowie alle Wassermoleküle entfernt werden. Die Zusammensetzung des resultierenden gelbgrünen Produkts Ni(OTf)₂ wurde durch Schweratom-Elementaranalytik bestätigt.

Tabelle 3.18: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **17**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x-y+1/3, x^{-1}/3, -z+2/3$; (ii) $-y+1, x-y+1, z$.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O91—H911···O1	0.804(9)	2.043(10)	2.8338(12)	167.8(15)
O91—H912···O92 ⁱ	0.819(9)	1.953(10)	2.7594(13)	167.9(16)
O92—H921···O1 ⁱⁱ	0.817(9)	2.022(9)	2.8356(13)	173.2(15)
O92—H921···S1	0.817(9)	2.966(10)	3.7395(10)	158.8(14)
O92—H922···O92 ⁱ	0.822(9)	1.953(9)	2.7730(9)	174.8(17)

3.4 Umsetzung von Nickel(II)-tartraten mit NH₃

Analog zu den Amminkupfer(II)-Komplexen wurden auch Nickel(II)-tartrate mit konzentriertem Ammoniak umgesetzt, um die entsprechenden Amminickel(II)-Spezies kristallin zu isolieren. Enantiomerenreines Nickel(II)-L-tartrat wurde durch Vereinigung einer wässrigen Lösung von Ni(NO₃)₂ und einer wässrigen Lösung von Kaliumnatrium-L-tartrat (Verhältnis 1:1) als grünes feinkristallines Pulver erhalten. Analog zu Kupfer(II) sind in der Literatur zwei Spezies beschrieben, die sich durch ihren Wasseranteil unterscheiden, im Einzelnen das zweidimensionale Koordinationspolymer $[\{Ni_2(L-tart-\kappa^2O^1, O^2:\kappa^2O^3, O^4)_2(H_2O)_2\}_{n/n}]_n \cdot 3H_2O$ und das dreidimensionale Koordinationspolymer $[\{Ni(L-tart-\kappa^2O^1, O^2:\kappa^2O^3, O^4)\}_{n/n}]_n$.^[108] Ein Vergleich der Pulverdaten des erhaltenen Produkts mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm der literaturbekannten Verbindungen ergab eine große Übereinstimmung mit den Reflexlagen für ein $[\{Ni(L-tart-\kappa^2O^1, O^2:\kappa^2O^3, O^4)\}_{n/n}]$ (**18**), ähnlich zu Kupfer-L-tartrat.^[108] Auch hier konnte mittels Rietveld-Verfeinerung das theoretische Diffraktogramm dem experimentellen angenähert werden (s. Abb. 7.4, S. 263). Wird das so erhaltene wasserfreie Nickel-L-tartrat in konzentrierter wässriger NH₃-Lösung (1:36 mit $c_{Ni} \approx 0.37 \text{ mol L}^{-1}$) suspendiert und anschließend zur resultierenden türkisen Reaktionslösung Methanol über die Gasphase eindiffundiert, bildet sich $[Ni(NH_3)_5(H_2O)](L-tart)$ (**19**) (Molekülstruktur s. Abb. 3.40 S. 80) in Form blauer blockförmiger Kristalle. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Nickel(II)-Ion ist nahezu unverzerrt oktaedrisch von den sechs einzähnigen Liganden umgeben (CShM für OC-6: 0.18945).^[1,235]

Vergleichbar mit **12** wechseln sich in der Kristallstruktur entlang [010] Schichten von Kationen und Anionen ab, die sich nach [100] und [001] ausbreiten und über ein umfangreiches Wasserstoffbrückensystem verknüpft sind. Dieses zeichnet sich durch diskrete Muster, inter- und intramolekulare Ringe und Ketten aus. Beispiele hierfür sind nach graphensatztheoretischer Beschreibung die Motive $D_3^2(11)$ $O4 \cdots H732^i - N3^i - Ni1^i - O91^i \cdots H752^x - N5^x - Ni1^x - N3^x - H732^x$, $R_2^2(10)$ $N4 - H742 \cdots O2^{viii} - C1^{viii} - C2^{viii} - C3^{viii} - O4^{viii} \cdots H732 - N3 - Ni1$ und $C_2^2(9)$ $O91 - H912 \cdots O1^{iv} - C1^{iv} - C2^{iv} - C3^{iv} - C4^{iv} - O5^{iv} \cdots H911^{xi}$.^[2] Die Parameter der intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken sind in Tab. 3.19 zusammengestellt.

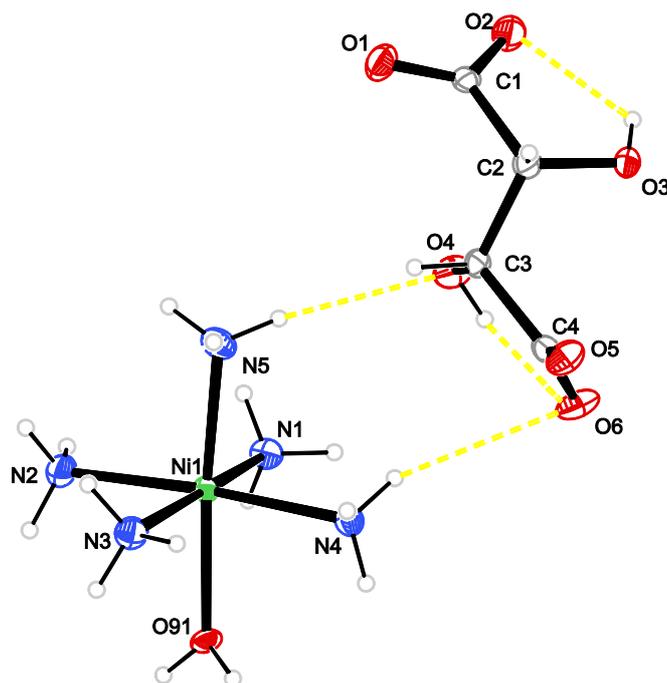


Abbildung 3.40: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **19** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ni1–O91 2.1271(19), Ni1–N1 2.092(3), Ni1–N2 2.126(5), Ni1–N3 2.107(2), Ni1–N4 2.119(5), Ni1–N5 2.092(3); O91–Ni1–N1 88.98(9), O91–Ni1–N4 85.16(16), O91–Ni1–N5 174.37(15), N1–Ni1–N3 173.27(14), N1–Ni1–N5 92.17(10), N2–Ni1–N3 85.81(15), N2–Ni1–N5 95.00(12), N3–Ni1–N4 93.12(15).

Tabelle 3.19: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **19**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x, y, z+1$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z$; (iv) $x+1, y, z-1$; (v) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z+1$; (vi) $-x, y+\frac{1}{2}, -z$; (vii) $x, y, z-1$; (viii) $x-1, y, z$; (ix) $-x, y+\frac{1}{2}, -z+1$; (x) $1+x, y, 1+z$, (xi) $2-x, -\frac{1}{2}+y, -1-z$.

D–H⋯A	D–H	H⋯A	D⋯A	D–H⋯A
O3–H83⋯O2	0.84	2.08	2.593(3)	118.8
O3–H83⋯O5 ⁱ	0.84	2.44	3.134(3)	140.7
O4–H84⋯O1 ⁱⁱ	0.84	2.36	3.026(4)	136.6
O4–H84⋯O6	0.84	2.09	2.605(3)	119.2
O91–H911⋯O5 ⁱⁱⁱ	0.83	1.85	2.678(5)	172.9

Tabelle 3.19 (Fortsetzung).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O91—H912...O1 ^{iv}	0.83	1.96	2.789(5)	178.2
N1—H711...O6 ^v	0.91	2.46	3.226(4)	142.0
N1—H712...O3 ^v	0.91	2.29	3.087(4)	146.8
N1—H713...O1 ⁱⁱ	0.91	2.07	2.945(4)	161.2
N2—H722...O5 ^{vi}	0.91	2.45	3.244(4)	145.8
N2—H723...O6 ⁱⁱⁱ	0.91	2.26	3.154(4)	169.1
N3—H731...O5 ^{vi}	0.91	2.11	2.974(5)	158.2
N3—H732...O4 ^{vii}	0.91	2.09	2.933(5)	153.3
N4—H741...O2 ^{iv}	0.91	2.41	3.310(4)	171.1
N4—H742...O2 ^{vii}	0.91	2.53	3.340(4)	148.6
N5—H751...O4	0.91	2.42	3.307(4)	165.0
N5—H752...O91 ^{viii}	0.91	2.31	3.072(3)	141.4
N5—H753...O3 ^{ix}	0.91	2.33	3.208(4)	162.5

Als Ausgangsstoff zur Synthese eines Amminnickel(II)-Komplexes mit racemischem Tartrat wurde die Verbindung $[\{\text{Ni}_2(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Ni}_2(\text{D-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**20**) gewählt, die Rush *et al.* bereits im Jahre 1975 unwissentlich darstellten. Sie erhielten den Komplex durch Umsetzung von Nickel(II)-chlorid, *rac*-Weinsäure und NaOH im Verhältnis 1.00:1.10:4.39 und anschließender Einstellung des pH-Wertes auf 5.0. Durch Umkristallisation des Rohprodukts in Wasser konnten grüne Kristalle dieser Spezies isoliert werden. Auf Grundlage von Elementaranalytik nahmen die Autoren fälschlicherweise an, dass es sich hier um einen sechskernigen Komplex der eher zweifelhaften Summenformel „ $[\text{Ni}_6(\text{rac-tart})_7]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ “ handelt.^[248] Eine eingehende strukturelle Untersuchung hinsichtlich der Aufklärung der Koordination der Nickel(II)-Ionen wurde allerdings nicht durchgeführt. Etwa 30 Jahre später erhielten Jian *et al.* diese Verbindung durch Umsetzung von NiSO_4 und „Natrium-(*R,R*)-tartrat“ in Wasser und anschließender Umkristallisation des Rohprodukts im gleichen Lösungsmittel. Im Unterschied zur vorherigen Arbeitsgruppe führten sie jedoch eine Einkristallstrukturanalyse an dieser scheinbar chiralen Verbindung durch.^[105] Es ist zu vermuten, dass die Autoren tatsächlich das Racemat einsetzten, da die ermittelte Raumgruppe $P2_1/c$ die Anwesenheit eines zweiten Enantiomers fordert. Erst Jiang *et al.* konnten wenige Jahre später diese Verbindung als $[\{\text{Ni}_2(\text{L-tart})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Ni}_2(\text{D-tart})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ identifizieren, wobei die exakte Anzahl an Wassermolekülen aufgrund von Fehlordnungen mit Unsicherheit behaftet ist. In der Kristallstruktur werden zwei Nickel(II)-Ionen von zwei tetradentaten Tartrat-Ionen mit gleicher Stereochemie und jeweils von zwei Wassermolekülen koordiniert, sodass die Metallzentren eine nahezu oktaedrische Umgebung aufweisen.^[104] Eine Reproduktion der Synthese gemäß Rush *et al.* ergab tatsächlich **20** in Form von grünen Stäbchen. Wird die Verbindung in konzentrierter NH_3 -Lösung gelöst [Molverhältnis Nickel(II): $\text{NH}_3 = 1:132$ mit $c_{\text{Ni}} = 0.03 \text{ mol L}^{-1}$] und Methanol in die türkise Reaktionslösung über die Gasphase eindiffundiert, kann der Komplex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{rac-tart})$ (**21**) in Form blauer Einkristalle isoliert werden.

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Ama2* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 3.41 dargestellt. Das Nickel(II)-Ion ist auch hier nahezu unverzerrt oktaedrisch von den sechs Liganden umgeben (CShM für OC-6: 0.07164),^[1,235] wobei Wasserstoffbrückenbindungen zu den Tartrat-Ionen ausgebildet werden. Analog zu den bereits diskutierten Amminkomplexen wechseln sich hier ebenfalls Schichten von Kationen und Anionen ab, die über ein umfangreiches H-Brückennetzwerk miteinander wechselwirken. Die Parameter der intra- und intermolekularen H-Brücken sind in Tab. 3.20 aufgelistet.

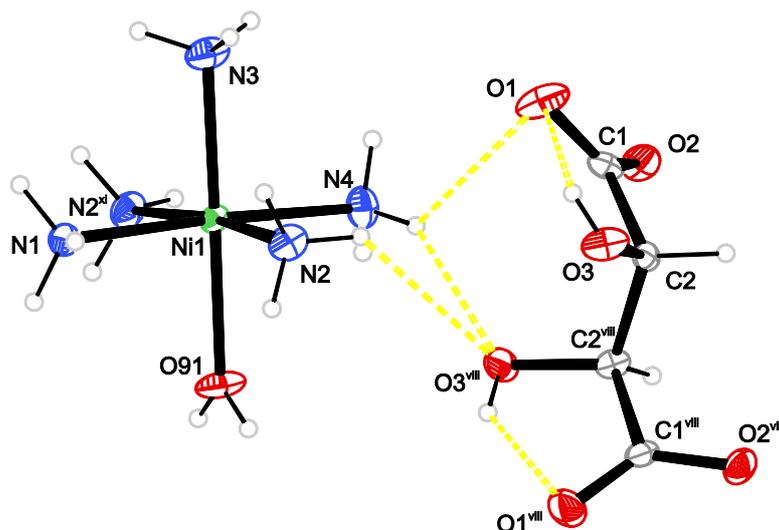


Abbildung 3.41: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **21** im Kristall. Symmetriecode: (viii) $-x+1, -y+1, z$; (xi) $\frac{1}{2}-x, y, z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ni1–O91 2.107(3), Ni1–N1 2.142(4), Ni1–N2 2.105(2), Ni1–N3 2.102(4), Ni1–N4 2.096(5); O91–Ni1–N2 87.72(6), O91–Ni1–N3 179.35(15), N1–Ni1–N2 87.32(13), N1–Ni1–N4 176.89(15), N2–Ni1–N3 92.25(6), N2–Ni1–N4 92.56(13), N3–Ni1–N4 91.97(15).

Tabelle 3.20: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **21**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $-x+1, -y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$; (ii) $-x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$; (iii) $-x+\frac{1}{2}, y, z-1$; (iv) $x, y, z-1$; (v) $x, y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$; (vi) $-x+1, -y+1, z$; (vii) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$; (viii) $x, y-\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$; (ix) $x, y-\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$; (x) $x-\frac{1}{2}, -y+1, z$.

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O3–H83···O1	0.77(5)	1.99(5)	2.604(3)	137(5)
O3–H83···O2 ⁱ	0.77(5)	2.52(5)	3.058(3)	128(5)
O91–H911···O2 ⁱⁱ	0.823(9)	1.905(11)	2.724(3)	173(3)
N1–H711···O2 ⁱⁱⁱ	0.91	1.98	2.846(3)	159
N1–H712···O2 ^{iv}	0.91	2.14	2.846(3)	134.1
N1–H713···N3 ^v	0.91	2.61	3.277(5)	130.3
N2–H721···O3 ^{vi}	0.91	2.56	3.233(6)	131.6
N2–H722···O1 ^v	0.91	2.23	3.144(3)	178.6
N2–H723···O2 ^{iv}	0.91	2.5	3.257(5)	140.3

Tabelle 3.20 (Fortsetzung).

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
N3–H731···O3 ^{vii}	0.91	2.46	3.102(3)	128.1
N3–H731···O91 ^{viii}	0.91	2.65	3.330(5)	132.4
N3–H732···N1 ^{ix}	0.91	2.5	3.277(5)	143.7
N3–H733···O3 ⁱ	0.91	2.21	3.102(3)	164.8
N4–H741···O3 ^{vi}	0.91	2.42	3.218(3)	147.2
N4–H742···O91 ^{ix}	0.91	2.64	3.364(6)	137.2
N4–H743···O3 ^x	0.91	2.37	3.218(3)	155.7

3.5 Das System Eisen(II)/Weinsäure

Zweiwertige Metallionen neigen, wie bereits erläutert, in schwach sauren Lösungen dazu, mit Tartrat polymere Präzipitate zu bilden, wobei sowohl zweidimensionale als auch dreidimensionale Netzwerke isoliert werden konnten. Das wässrige System Eisen(II)/Weinsäure wurde dahingehend noch nicht näher betrachtet, *de facto* konnte bisher kein Tartratoferrat(II) kristallin isoliert werden. Es darf allerdings vermutet werden, dass Eisen(II) ein zu Kupfer(II) und Nickel(II) analoges Verhalten zeigt. Um dies zu bestätigen, wurde die Kristallisation eines enantiomerenreinen und racemischen Eisen(II)-tartrats verfolgt.

3.5.1 Kristallstruktur von Eisen(II)-L-tartrat

Bei Vereinigung einer wässrigen Lösung von Eisen(II)-sulfat mit einer wässrigen Lösung von L-Weinsäure und NaOH im Verhältnis 1:1:2 unter Argonatmosphäre wird eine schwach gelbe Lösung erhalten, aus der sich schnell ein gelbgrüner Feststoff abscheidet. Wird Ethanol über die Gasphase in die filtrierte, nur noch gelbstichige Lösung eindiffundiert, bildet sich der Komplex $[\{Fe_2(L-tart-\kappa^2O^1, O^2:\kappa^2O^3, O^4)_2(H_2O)_2\}_{n/n}]\cdot 3H_2O$ (**22**) in Form farbloser blockartiger Kristalle. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 3.42 (S. 84) illustriert.

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Auch hier zeigt sich in der Kristallstruktur das bekannte Muster zweier Metallionen und zweier tetradentat bindenden Tartrat-Ionen: Beide Eisenzentren werden verzerrt oktaedrisch von jeweils zwei Hydroxycarboxylatfunktionen der Tartratologygen sowie einem Wassermolekül und einer terminal bindenden Carboxylatfunktionen des Nachbarmoleküls umgeben. Als Konsequenz der terminalen Bindung einer Carboxylatfunktion eines angrenzenden Liganden, der seinerseits wieder Eisenzentren chelatiert, resultiert ein Koordinationspolymer, das sich aufgrund des begrenzenden Aqualiganden in zwei Dimensionen ausdehnt. Bemerkenswert ist hier die vergleichsweise starke Verzerrung der Oktaeder, die sich vor allem in Form der hohen Abweichung der O–M–O-Winkel für ein Oktaeder und in den

Differenzen zwischen den Fe–O-Abständen äußert. Erstere reichen von 76.15(9)° bis 106.16(9)° für cis-ständige Atome und von 158.24(9)° bis 172.82(9)° für trans-ständige Atome; die Fe–O-Bindungslängen erstrecken sich von 2.067(2) Å bis 2.182(2) Å. Die größte Diskrepanz vom Ideal ist dabei bei den Bindungswinkeln zu beobachten, welche die durch Symmetrie erzeugten Carboxylat-Sauerstoffatome der Nachbarliganden einschließen. Aufgrund der für Eisen(II) eher ungewöhnlichen Deformation der Koordinationsumgebung darf vermutet werden, dass das Molekül in hohem Maße gespannt ist, wobei die Deformation möglicherweise durch die Koordination des Tartratoliganden und weniger durch den eher schwachen Jahn–Teller-Effekt verursacht wird.

Die Kristallstruktur wird durch ein umfangreiches Wasserstoffbrückennetzwerk stabilisiert, das hier vollständig aufgelöst werden konnte. Aufgrund der Analogie der Verbindung zu entsprechenden in der Literatur bereits bekannten Metall(II)-tartraten wird hier auf eine ausführliche Analyse hinsichtlich bestimmter Struktur motive verzichtet. Die Parameter der intra- und intermolekularen H-Brücken sind in Tab. 3.20 (S. 85) zusammengestellt.

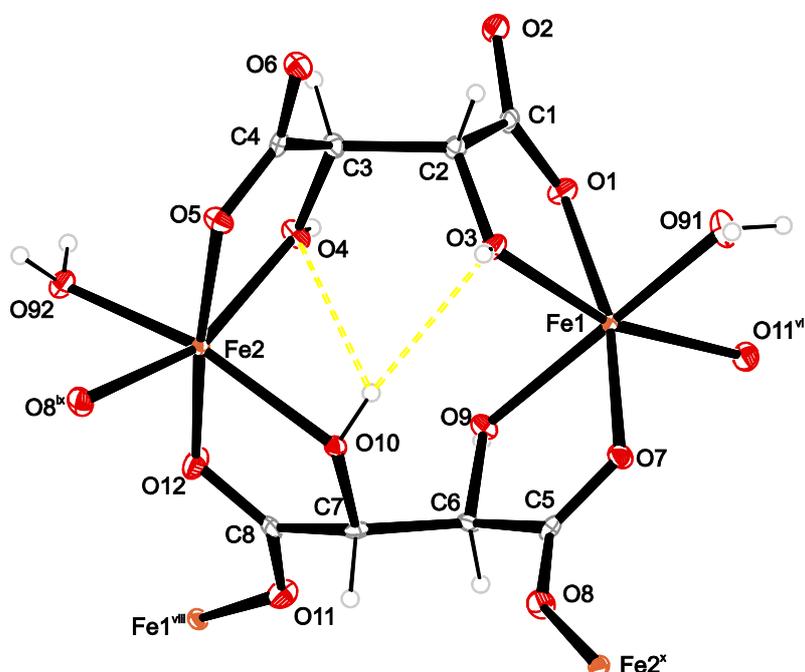


Abbildung 3.42: ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts der Struktur von **22** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Koordinationssphären der durch Symmetrie erzeugten Eisen(II)-Zentren sind zur Übersicht nicht vollständig dargestellt. Symmetriecode: (vi) $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (viii) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (ix) $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (x) $-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Fe1–O1 2.072(2), Fe1–O3 2.174(2), Fe1–O7 2.067(2), Fe1–O9 2.182(2), Fe1–O91 2.103(2), Fe1–O11^{viii} 2.101(2), Fe2–O4 2.157(2), Fe2–O5 2.077(2), Fe2–O10 2.182(2), Fe2–O12 2.063(2), Fe2–O92 2.113(2), Fe2–O8^{ix} 2.114(2); O1–Fe1–O3 75.64(9), O1–Fe1–O7 166.61(9), O1–Fe1–O11^{vii} 96.33(9), O3–Fe1–O9 88.52(9), O3–Fe1–O11^{viii} 164.06(9), O7–Fe1–O9 76.15(9), O7–Fe1–O91 98.57(9), O7–Fe1–O11^{vii} 96.16(9), O9–Fe1–O11^{viii} 106.16(9), O91–Fe1–O11^{vii} 79.49(9), O4–Fe2–O5 75.46(9), O4–Fe2–O12 97.56(9), O4–Fe2–O8^{ix} 158.24(9), O5–Fe2–O10 102.32(9), O5–Fe2–O92 94.92(9), O10–Fe2–O12 76.07(8), O10–Fe2–O92 162.68(9), O12–Fe2–O8^{ix} 100.50(9). CShM: Fe1 1.59152 (OC-6), 13.55723 (TPR-6); Fe2 2.26025 (OC-6), 11.99980 (TPR-6).^[1,235]

Tabelle 3.20 Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **22**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x-1, y, z$; (ii) $x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, -z+1$; (iii) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, -z+1$; (iv) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{3}{2}, -z+1$; (v) $x+\frac{1}{2}, -y+\frac{3}{2}, -z+1$; (vi) $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (vii) $x+1, y, z$; (viii) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O3—H83...O93 ⁱ	0.84	1.88	2.694(3)	162.7
O4—H84...O94	0.84	1.82	2.655(3)	172.9
O9—H89...O95	0.84	1.97	2.808(3)	175.0
O10—H810...O4	0.84	2.60	3.152(3)	124.0
O10—H810...O3	0.84	2.38	3.199(3)	164.9
O91—H911...O6 ⁱⁱ	0.815(19)	2.02(2)	2.817(3)	164(4)
O91—H912...O2 ⁱⁱⁱ	0.818(19)	1.849(19)	2.667(3)	179(5)
O92—H921...O2 ^{iv}	0.817(19)	1.95(2)	2.698(3)	152(4)
O92—H922...O6 ^v	0.826(19)	1.80(2)	2.611(3)	168(4)
O93—H931...O95	0.814(19)	2.63(4)	3.168(4)	125(4)
O93—H932...O1	0.812(19)	2.17(3)	2.845(3)	141(4)
O93—H931...O12 ^{vi}	0.814(19)	2.70(2)	3.486(4)	161(4)
O94—H941...O5 ^{vii}	0.824(19)	2.07(3)	2.822(4)	152(4)
O94—H942...O1	0.812(19)	2.61(4)	3.102(4)	121(4)
O94—H942...O93	0.812(19)	2.51(3)	3.267(4)	157(4)
O95—H951...O92 ^{vii}	0.817(19)	2.006(18)	2.814(3)	170(3)
O95—H952...O7 ^{viii}	0.810(19)	1.97(2)	2.774(3)	175(4)

3.5.2 Kristallstruktur von Eisen(II)-*rac*-tartrat

Wird analog zu **22** eine wässrige Lösung von Eisen(II)-sulfat sowie eine wässrige Lösung von *rac*-Weinsäure und NaOH im Verhältnis 1:1:2 vereinigt, kommt es ebenfalls zu einer Trübung der zunächst leicht gelben Reaktionslösung. Durch Eindiffundieren von Ethanol zum Filtrat wird nach einigen Wochen der Komplex $[\{\text{Fe}(\text{rac-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)(\text{H}_2\text{O})_2\}_n]_n$ (**23**) in Form farbloser Plättchen neben grünen Kristallen von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Auch hier handelt es sich um ein Koordinationspolymer, allerdings erfolgt die Verknüpfung der monomeren Einheiten auf andere Weise als etwa im oben diskutierten Kupfer(II)-*rac*-tartrat.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 3.43 (S. 86) dargestellt. Die Eisen(II)-Zentren werden von den Hydroxycarboxylatfunktionen der Tartrat-Ionen und von jeweils einem Wassermolekül leicht verzerrt oktaedrisch umgeben. Im Unterschied zu **13** überbrückt nur ein Tartrat-Ion zwei Eisen(II)-Zentren, das zweite Tartrat-Ion bindet an das benachbarte Eisenzentrum, das wiederum von einem weiteren Liganden bidentat koordiniert wird. Dieses deprotonierte Weinsäuremolekül überbrückt das nächste Eisen(II)-Ion, das in gleicher Weise koordiniert wird. So wird ein eindimensionales Koordinationspolymer aufgebaut, bei dem die Verknüpfung der Monomere über die Hydroxycarboxylatgruppen und

nicht über terminal bindende Carboxylatgruppen erfolgt. Innerhalb einer solchen Kette treten die beiden Enantiomere D- und L-Tartrat alternierend auf. Auch hier ist bedingt durch den mehrzähligen Liganden Tartrat eine leichte Verzerrung der Koordinationsstruktur sichtbar. Dies zeigt sich an den O–Fe–O-Bindungswinkeln, die für cis-ständige Gruppen von $76.71(5)^\circ$ bis $103.29(5)^\circ$ reichen, trans-ständige Gruppen schließen dagegen mit dem Metallzentrum einen idealen Winkel von 180° ein. Die Fe–O-Bindungsabstände reichen von $2.0796(12)$ bis $2.1415(11)$ Å und zeigen damit eine geringere Diskrepanz als in **22**.

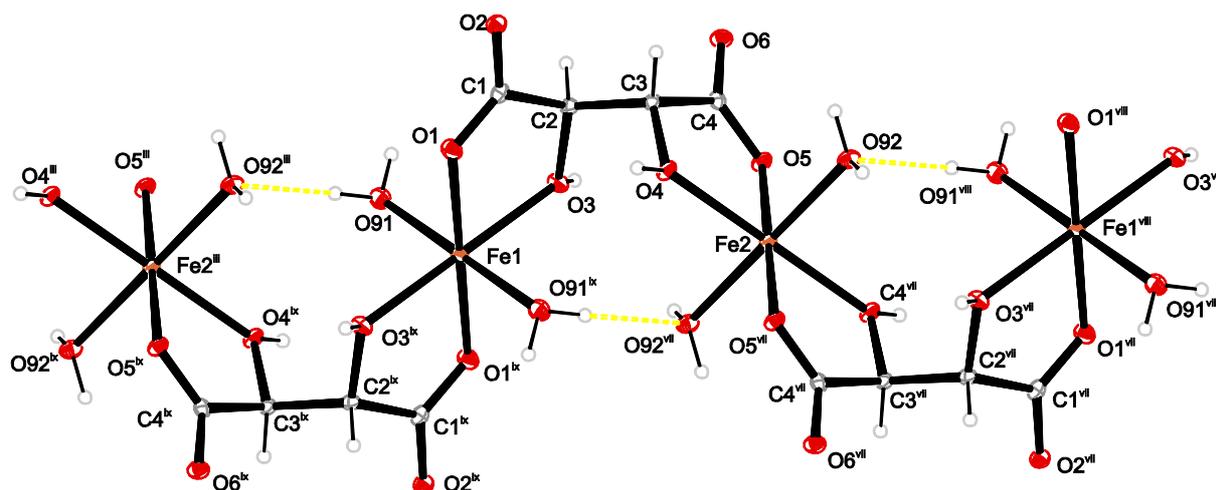


Abbildung 3.43: ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts aus der Struktur von **23** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: (iii) $x+1, y, z-1$; (vii) $-x, -y, 1-z$; (viii) $-1+x, y, 1+z$, (ix) $1-x, -y, -z$. Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Fe1–O1 $2.0796(12)$, Fe1–O3 $2.1415(11)$, Fe1–O91 $2.1214(15)$, Fe1–O1^{viii} $2.0796(12)$, Fe2–O4 $2.0952(11)$, Fe2–O5 $2.1012(14)$, Fe2–O92 $2.1267(13)$; O1–Fe1–O3 $76.86(4)$, O1–Fe1–O91 $87.07(5)$, O1–Fe1–O3^{viii} $103.14(4)$, O91–Fe1–O3^{viii} $90.24(5)$, O4–Fe2–O5 $76.71(5)$, O4–Fe2–O92 $92.55(5)$, O4–Fe2–O5^{vii} $103.29(5)$, O4–Fe2–O92^{vii} $87.45(5)$, O5–Fe2–O92 $88.37(5)$, O5–Fe2–O5^{vii} 180.00 , O5–Fe2–O92^{vii} $91.63(5)$, O92–Fe2–O5^{vii} $91.63(5)$, O4^{vii}–Fe2–O92^{vii} $92.55(5)$. CShM: Fe1 0.93051 (OC-6), Fe2 0.94872 (OC-6).^[1,235]

Die Stabilität des Polymers wird durch ein ausgedehntes Wasserstoffbrückennetzwerk gewährleistet (Parameter s. Tab. 3.21, S. 87), in dem sich wiederkehrende Strukturmodule finden lassen. Mit Ausnahme der schwachen, wohl nicht strukturelevanten, Wechselwirkung O4–H84...O1ⁱⁱ zeigen die Wasserstoffbrücken einen stumpfen Winkel $> 160^\circ$ sowie einen vergleichsweise kurzen Donor-Akzeptor-Abstand von $2.6013(15)$ bis $2.8112(17)$ Å, was für ein starkes Wasserstoffbrückennetzwerk spricht. Ein Beispiel für einen intermolekularen Ring, der für einen Zusammenhalt der Polymerketten sorgt, ist O4–H84...O2ⁱⁱ–C1ⁱⁱ–C2ⁱⁱ–C3ⁱⁱ–O4ⁱⁱ–H84ⁱⁱ...O2–C1–C2–C3 mit dem Deskriptor $R_2^2(12)$.^[2] Ein weiteres charakteristisches Ringmotiv ist in Abb. 3.44 (S. 87) anschaulich dargestellt.

Tabelle 3.21: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **23**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z$; (iii) $x+1, y, z-1$; (iv) $-x+1, -y+1, -z$; (v) $x-1, y, z$; (vi) $-x, -y+1, -z+1$.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O3—H83...O5 ⁱ	0.84	1.84	2.6704(16)	171.5
O4—H84...O1 ⁱⁱ	0.84	2.62	3.2176(16)	129.6
O4—H84...O2 ⁱⁱ	0.84	1.77	2.6013(15)	172.0
O91—H911...O92 ⁱⁱⁱ	0.824(9)	1.993(10)	2.8112(17)	172(2)
O91—H912...O2 ^{iv}	0.824(10)	1.987(10)	2.8049(16)	171(3)
O92—H921...O6 ^v	0.822(9)	1.915(12)	2.7106(16)	162(2)
O92—H922...O6 ^{vi}	0.828(10)	1.858(11)	2.6785(16)	171(2)

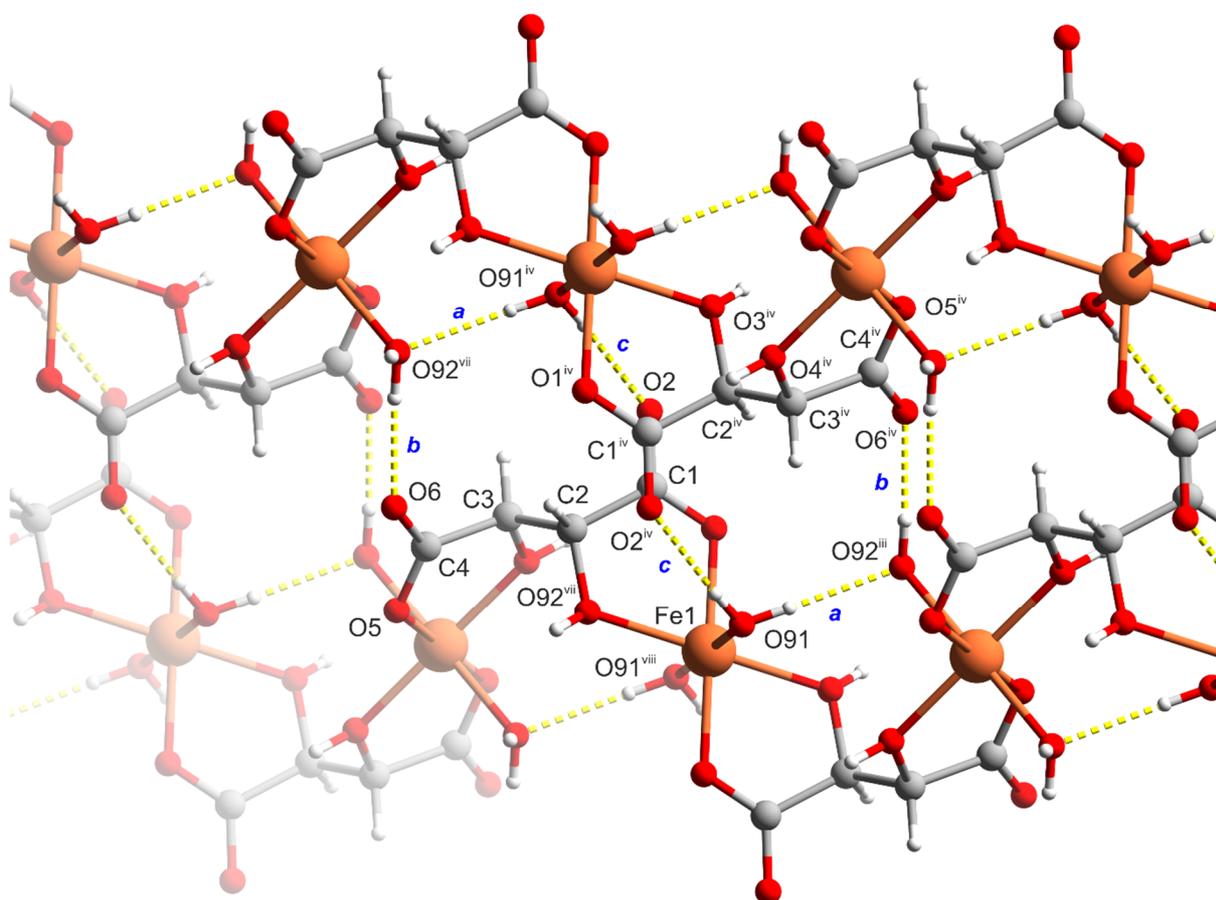
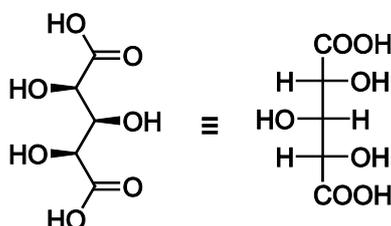


Abbildung 3.44: POV-Ray-Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **23**. Farbschema: Kohlenstoff grau, Eisen rotbraun, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt. Blickrichtung ungefähr entlang $[\bar{1}00]$. Symmetriecode: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z$; (iii) $x+1, y, z-1$; (iv) $-x+1, -y+1, -z$; (v) $x-1, y, z$; (vi) $-x, -y+1, -z+1$; (vii) $-x, 1-y, 1-z$; (viii) $1-x, -y, -z$. Das durch H-Brücken und kovalente Bindungen gebildete wiederkehrende Ringmuster $a \rightarrow b \rightarrow c$ lässt sich graphensatztheoretisch mit dem Deskriptor $R_3^3(11)$ beschreiben.^[2]

3.6 Das System Kupfer(II)/Xylarsäure

3.6.1 Kombinierte potentiometrische und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

Xylarsäure (s. Schema 3.1) ist neben der Ribarsäure und dem Enantiomerenpaar D- und L-Lyxarsäure eine C₅-Aldarsäure, die sich durch Oxidation des entsprechenden Zuckers, Xylose, mittels konzentrierte Salpetersäure darstellen lässt. Aufgrund der hohen Exothermie dieser Reaktion, die sich in einer starken Temperaturerhöhung und heftiger Entwicklung von Stickstoffoxiden äußert, ist die Bildung von Nebenprodukten nicht zu vermeiden. Zur Trennung des Produktgemisches wurde daher die Reaktionslösung mit Zink(II)-acetat versetzt, wodurch sich die Zinksalze der Xylarsäure und auch der Oxalsäure abschieden. Eine alleinige Kristallisation von Zink(II)-xylarat aus dem Reaktionsgemisch ist lediglich in seltenen Fällen zu erreichen. Anschließend wird der erhaltene farblose Feststoff mit einem Kationentauscher behandelt, der die Zinksalze wieder in die Säureform überführt.^[249–251] Oxalsäure sowie anhaftende Reste des Kationentauschers werden im nächsten Schritt durch Extraktion mittels Diethylether entfernt. Auf diese Weise wird Xylarsäure in Form eines leicht rot-gelblichen Feststoffs erhalten, dessen blasse Farbe sich auf die Oxidationsreaktion und den Kationentauscherschritt zurückführen lässt. CHN-Elementaranalytik, FAB-Massenspektroskopie sowie ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie bestätigten die Zusammensetzung und Reinheit des Produkts.



Schema 3.1 Strukturformel der Xylarsäure (links: Valenzstrichformel, rechts: Fischer-Projektion).

Im Gegensatz zu den Tartratometallaten existieren nur wenige, teilweise auch zweifelhafte Literaturquellen zu Komplexen mit Xylarat in wässriger Lösung. Zwar ist der Fokus dieser Arbeiten auf das Übergangsmetallion Kupfer(II) gerichtet, allerdings konnte bislang kein umfassendes Speziesmodell für einen weiten pH-Bereich formuliert werden. Um die Verteilung in Lösung zu klären, wurde analog zum wässrigen Kupfer(II)-L-Weinsäure-System versucht, mittels einer Kombination von pH-Potentiometrie und UV/Vis-Spektroskopie die Prozesse in Lösung aufzuklären. Im ersten Schritt wurden mittels Titration mit urtitergeprüfter Natronlauge ($c = 0.498952 \text{ mol L}^{-1}$) in Anwesenheit von NaClO₄ als Elektrolyt ($I = 0.5 \text{ M}$) und unter Stickstoffatmosphäre bei $T = 25 \text{ °C}$ die pK_a-Werte des Liganden Xylarsäure bestimmt. Es ist anzunehmen, dass die Protonierungskonstanten zu L-Weinsäure ähnlich sind und drei Spezies in Lösung vorliegen, im Einzelnen Xyl1,5A₂, Xyl1,5A₂H₋₁ und Xyl1,5A₂H₋₂. Darüber hinaus wurde der pK_w-Wert auf den Literaturwert 13.75 gesetzt und alle Parameter mit Ausnahme der Stoffmenge der Säure und der Konzentration der Maßlösung zur Verfeinerung freigegeben. Im Unterschied zu L-Weinsäure gelang die Anpassung der Daten bei weitem nicht in der

erwünschten Güte ($\sigma > 30$). So konnte vor allem sichtbar in der pH-Region 5–11 die theoretische Kurve nicht an die experimentellen Daten angenähert werden. Im Einzelnen ist der pH-Wert hier höher, als er nach dem hypothetischen Modell zu erwarten wäre. Auch durch Variation der Messbedingungen (Veränderung des Volumeninkrements, Wartezeit bis zur Messwertübernahme) und des Elektrolyten (z. B. KNO_3) konnte kein zuverlässiges Modell für dieses scheinbar einfache System erhalten werden. Erst mittels einer eher unüblichen Verfeinerung der Stoffmenge von Xylarsäure oder mittels der Entfernung von Messpunkten im schwach alkalischen Bereich war eine Anpassung mit niedrigen σ -Werten möglich. Eine Freigabe der Stoffmenge ergab eine Abweichung von 4.7 % vom tatsächlichen Wert, was basierend auf den Daten der Analytik zum isolierten Produkt eher abwegig erscheint. In Abb. 3.45 ist die Titrationskurve dargestellt, die durch die Entfernung von wenigen Datenpunkten (rote Kacheln) mittels HYPERQUAD2013 erhalten wurde. Tab. 3.23 zeigt die entsprechenden Beständigkeitskonstanten, die zwar nur eine bedingte Aussagekraft besitzen, sich aber zumindest in einem zu L-Weinsäure ähnlichen Bereich befinden.

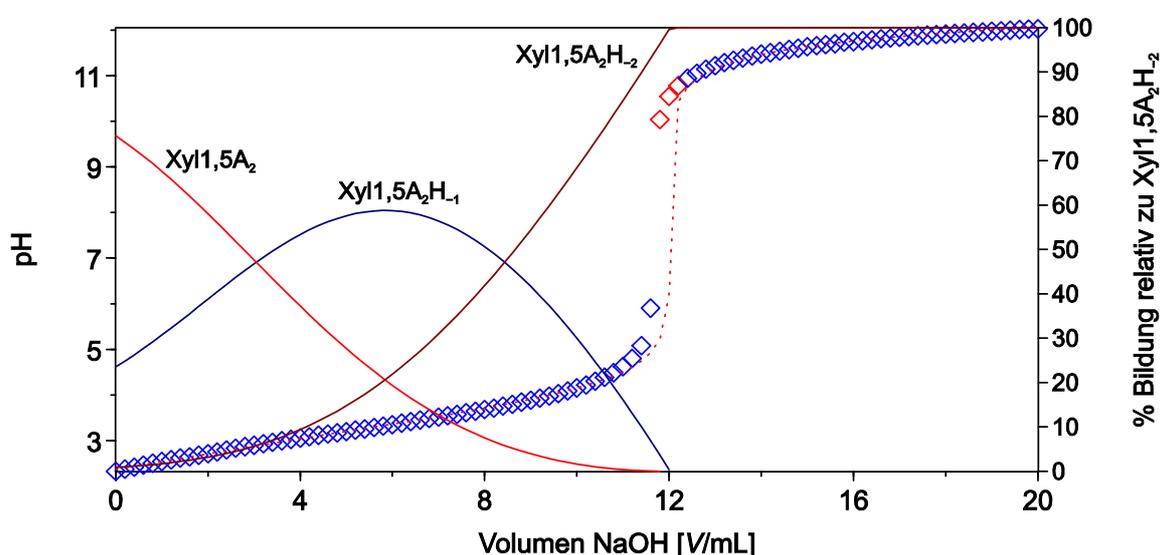


Abbildung 3.45: Speziesverteilung und Titrationskurve der pH-potentiometrischen Untersuchung von Xylarsäure mittels urtitergeprüfter ca. 0.5 M NaOH in 0.5 M NaClO_4 , (gepunktet: theoretisch, Kacheln: Messpunkte). Messwerte, die nicht für die Verfeinerung berücksichtigt wurden, sind durch rote Kacheln dargestellt.^[228]

Tabelle 3.22: $\lg \beta$ der in HYPERQUAD2013 beobachteten Spezies und negativer $\text{p}K_w$ -Wert.^[228]

Spezies	$\lg \beta$
LH	3.79
LH ₂	6.67
H ₋₁	-13.76
$\sigma = 3.5352$	

Aus den Beziehungen

$$\lg \beta_1 = \text{p}K_{a1} \text{ und } \lg \beta_2 = \text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} \quad (3.2)$$

lassen sich für Xylarsäure die pK_a -Werte zu $pK_{a1} = 2.88$ und $pK_{a2} = 3.79$ bestimmen. Folglich dominiert bis pH 2.88 die neutrale Xylarsäure in Lösung, dann nimmt das Monoanion eine höhere Bedeutung ein und schließlich ab pH 3.79 überwiegt das Dianion. Ab pH 6.17 stellt das Xylarat-Ion die einzige Spezies in Lösung dar. Aufgrund der Probleme, die bereits bei der Untersuchung des Liganden auftraten, kann kein zuverlässiges Speziesmodell für das System Kupfer(II)/Xylarsäure entwickelt werden. Dazu kommt, dass im Gegensatz zu Weinsäure lediglich wenige Spezies in der Literatur übereinstimmend durch Lösungsuntersuchungen und präparativen Methoden belegt sind. Daher wird die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung des Systems Kupfer(II)/Xylarsäure mittels einer Kombination aus pH-Potentiometrie und UV/Vis-Spektroskopie im Folgenden nur qualitativ ausgewertet.

Die spektralphotometrische Titration wurde bei gleicher Temperatur, mit gleichem Elektrolyten und auch unter Stickstoffatmosphäre in Anwesenheit von Kupfer(II)-perchlorat durchgeführt. Während die Zugabe an NaOH bei letzterer Titration konstant geregelt wurde, wurde hier das Volumeninkrement variabel gewählt, sodass analog zum System Kupfer(II)/L-Weinsäure große pH-Wert-Sprünge zwischen zwei Punkten vermieden wurden. Das Metall-Ligand-Verhältnis betrug 1:3 mit $c_{Cu} = 0.01$ M, titriert wurde mit urtitergeprüfter 1.0 M NaOH ($c = 0.9914934$ mol L⁻¹). Sobald der jeweilige pH-Wert nach Zugabe der Lauge für längere Zeit konstant war, wurde zusätzlich ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen, das weitere Informationen zur Zusammensetzung der Lösung lieferte. Diese Prozedur wurde für den pH-Bereich zwischen 2.1 und 12.0 durchgeführt. Es resultierten eine Titrationskurve und eine Reihe von Absorptionsspektren, die keinen isosbestischen Punkt zeigt (Abb. 3.46). Mit zunehmenden pH-Wert verschiebt sich das Maximum der Absorption, das den

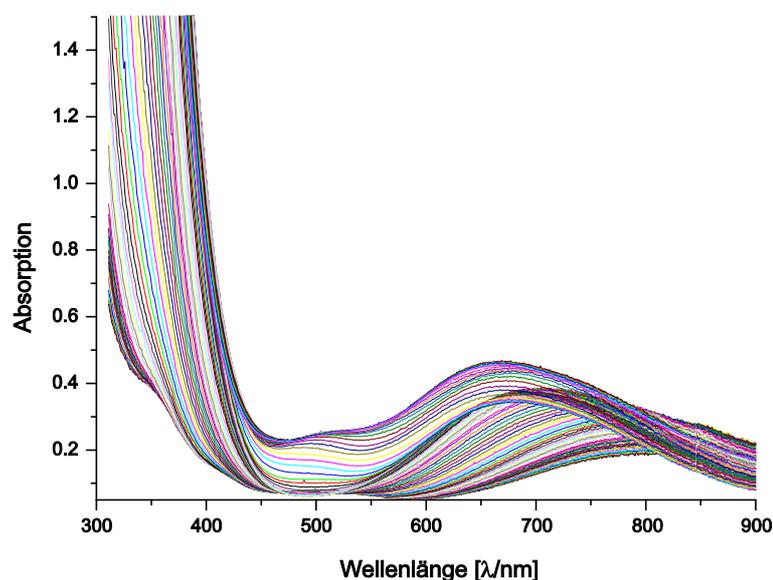


Abbildung 3.46: Resultat der kombinierten potentiometrischen und UV/Vis-Titration des Systems Kupfer(II)/Xylarsäure ($Cu/Xyl_{1,5A_2} = 1:3$, $c_{Cu} = 0.01$ M in 0.5 M $NaClO_4$)

Kristallfeldübergang anzeigt, von 811 nm (pH 2.08) über 723 nm (pH 4.27) und 694 nm (pH 7.50) zu 670 nm (pH 11.60). Dabei ist ein Farbverlauf von blau über grünblau nach grün sichtbar, wobei bei pH > 11 eine deutliche Trübung wahrzunehmen ist. Daneben sind auch die UV/Vis-spektroskopischen

Eigenschaften des Liganden nicht zu vernachlässigen, der eine hohe Absorption bei $\lambda < 400$ nm aufweist. Mittels einiger präparativer Versuche zur Isolierung von Xylaratocupraten konnte anhand von UV/Vis-spektroskopischen Daten auch mindestens eine zusätzliche Spezies identifiziert werden, dessen Bildung wohl von der Konzentration an Kupfer(II)-Ionen oder Hydroxidionen abhängt. So ist bei einem Verhältnis von Kupfer(II)-Salz, Xylarsäure und Base von 1:3:15 das Absorptionsmaximum für den Kristallfeldübergang bei 675 nm ($c_{\text{Cu}} = 0.01$ M, pH 12.5, $\epsilon_{\text{max}} = 33.6$ L mol⁻¹ cm⁻¹) oder 639 nm ($c_{\text{Cu}} = 0.1$ M, pH 14, $\epsilon_{\text{max}} = 37.7$ L mol⁻¹ cm⁻¹) zu beobachten. Um den Ursprung der grünen Farbe und der auftretenden Trübung in der Titrationslösung aufzuklären, wurde mit verschiedenen Basen die Titrationslösung nachgestellt und Kristallisationsansätze durchgeführt. Dabei konnte nach wenigen Wochen aus einer Lösung von Cu(ClO₄)₂, Xylarsäure und KOH bei pH 12 (Endpunkt der Titration) die literaturbekannte Verbindung K₂[Cu(ox)₂] \cdot 4H₂O (ox = Oxalat) in Form langer blauer Stäbchen isoliert werden.^[252,253] Allerdings bleibt unsicher, ob sich Xylarsäure in Anwesenheit von Kupfer(II) bereits nach kurzer Zeit zersetzt oder erst nach einigen Tagen analog zu Kupfer(II)-Weinsäure-Lösungen, die im Alkalischen nach einiger Zeit eine für Cu₂O-typische rote Farbe zeigen.

Da also die pH-potentiometrische Untersuchung des Liganden Xylarsäure allein nur bedingt ausgewertet werden kann, die UV/Vis-Titrationslösung im Alkalischen eine Trübung zeigt, die pH- und UV/Vis-Messungen verfälscht, und die spektralphotometrische Titration längst nicht Auskunft über alle Komplexe geben kann, ist die Entwicklung eines zuverlässigen Speziesmodells nur schwer möglich. Daher wurde auf weitere Lösungsstudien verzichtet und der Fokus auf die Isolierung und Charakterisierung von kristallinen Xylaratocupraten gerichtet, was im Folgenden näher erläutert wird.

3.6.2 Synthese kristalliner Xylaratocuprate

Um einen Einblick in die Speziesverteilung des wässrigen Systems Kupfer(II)/Xylarsäure zu erhalten, wurden zahlreiche Versuche zur Isolierung von Xylaratocupraten durchgeführt. Als Ausgangspunkt diente Literatur aus den 1950er und 1960er Jahren, in denen die jeweiligen Autoren zwar die Darstellung einzelner Komplexe beschreiben, die Zusammensetzung dieser aufgrund begrenzter technischer Möglichkeiten nur mittels Elementaranalytik aufgeklärt werden konnte. So gelang es etwa Fialkov und Grigor'eva, aus einer wässrigen Lösung von Cu(OH)₂ und Natriumxylarat im Verhältnis 1:1 die Verbindung Na₂[Cu(Xyl1,5A₂H₋₄)] zu gewinnen.^[131] Die Existenz dieses Komplexes konnte im Rahmen dieser Arbeit auch unter Variation der Reaktionsbedingungen und der Stöchiometrie nicht bestätigt werden. Hingegen konnte in jüngster Vergangenheit das Auftreten einer polynuklearen Spezies im Neutralbereich analog zum Kupfer(II)-L-Weinsäure-System bewiesen werden. Kramer erhielt 2003 bei pH 6 die tridecanukleare Spezies K₉[Cu₁₃(Xyl1,5A₂H₋₄)₅(Xyl1,5A₂H₋₅)₃] \cdot 90H₂O,^[5] die von Ablov und Popovich zunächst aufgrund mangelnder Strukturaufklärung als pentanukleare Verbindung beschrieben wurde.^[132] Neben der Isolierung dieser polynuklearen Spezies mit verschiedenen Gegenionen berichteten sie außerdem ausführlich von einem neutralen Kupfer(II)-xylarat mit der Summenformel [Cu(Xyl1,5A₂H₋₂)] \cdot 2¹/₃H₂O, das sie bei pH 2 aus einer äquimolaren Lösung von Kupfernitrat und Kaliumxylarat gewannen.^[132] Zur Aufklärung der Molekülstruktur dieser Verbindung im Kristall wurden daher einige Ansätze mit verschiedenen Kupfer(II)-Salzen und Basen durchgeführt.

Durch Umsetzung von Kupfer(II)-acetat und Xylarsäure in Wasser im Verhältnis 1:1 konnten durch langsames Verdampfen der türkisen Lösung (pH 3) hellblaue Kristalldrüsen isoliert werden, an denen eine Einkristallstrukturanalyse möglich war.

Es handelt sich hier um den Komplex $[\{\text{Cu}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,5\text{H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2: \kappa^2\text{O}^4, \text{O}^5)(\text{H}_2\text{O})\}_{n/n}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**24**), die Abweichung von der von den russischen Autoren formulierten Summenformel ist damit nur gering. Ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur der polymeren Verbindung ist in Abb. 3.47 illustriert.

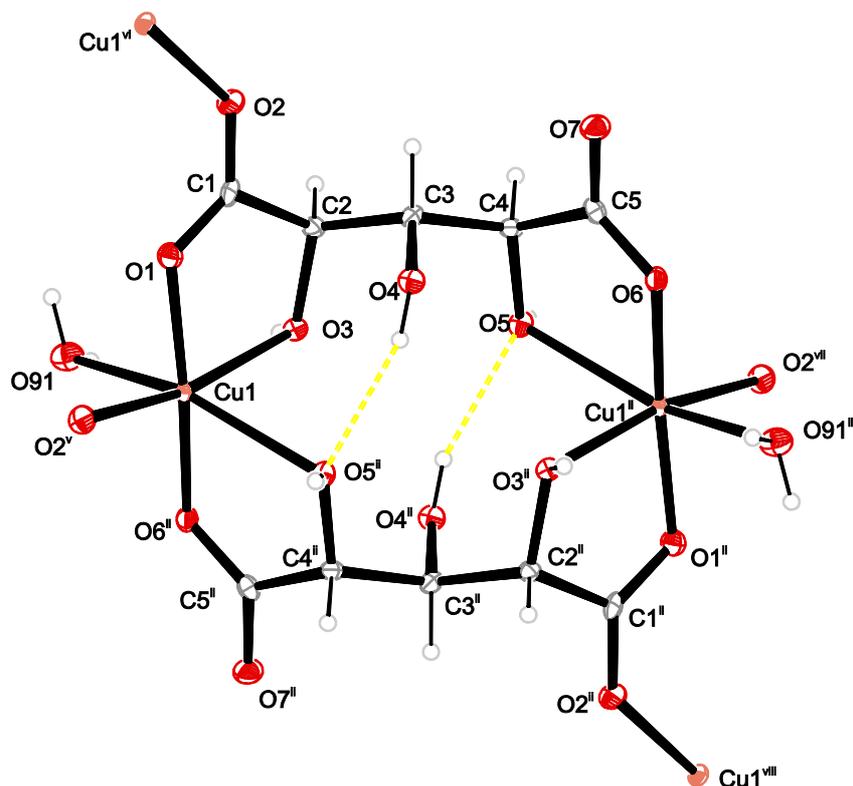


Abbildung 3.47: ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts aus der Struktur von **24** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kristallwassermoleküle sind zur Übersicht entfernt. Symmetriecode: (ii) $-x+1, -y+1, -z-1$; (v) $1-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{3}{2}-z$; (vi) $-x+1, -\frac{1}{2}+y, -\frac{3}{2}-z$; (vii) $x, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$; (viii) $x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O1 1.9380(19), Cu1–O3 2.0447(19), Cu1–O91 2.351(2), Cu1–O2^v 1.977(2), Cu1–O5ⁱⁱ 2.3699(19), Cu1–O6ⁱⁱ 1.9320(19), O1–Cu1–O3 82.19(8), O1–Cu1–O2^v 83.23(8), O1–Cu1–O5ⁱⁱ 112.13(8), O1–Cu1–O6ⁱⁱ 170.24(8), O3–Cu1–O91 89.57(7), O3–Cu1–O2^v 164.46(8), O3–Cu1–O6ⁱⁱ 94.86(7), O91–Cu1–O5ⁱⁱ 155.50(7), O91–Cu1–O6ⁱⁱ 81.44(7), O2^v–Cu1–O5ⁱⁱ 98.68(8), O5ⁱⁱ–Cu1–O6ⁱⁱ 76.47(7).

Der Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Kupfer(II)-Zentrum ist verzerrt oktaedrisch von zwei Hydroxycarboxylat-Funktionen zweier Xylaratmoleküle, einem Wassermolekül und einem Carboxylatsauerstoffatom eines Nachbarmoleküls umgeben. Ähnlich zu den Tartratometallaten(II) wird hier das Motiv zweier Metallzentren gebildet, die von zwei Xylaratoliganden überbrückend koordiniert werden. Durch die Symmetrie innerhalb des Moleküls sind in der asymmetrischen Einheit jedoch im Unterschied zu L-Tartrat nur ein Kupfer(II)-Zentrum und ein Xylarat-Ion zu finden. Da der Ligand des angrenzenden Moleküls wiederum Kupfer(II)-Zentren chelatiert und ein Carboxylatsauerstoffatom an ein weiteres

Kupferzentrum bindet, resultiert ein Koordinationspolymer, das sich entlang [010] und [001] ausbreitet. Diese Schichten werden durch intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken stabilisiert, die unter Berücksichtigung der kovalenten Bindungen wenige Ringe, Ketten und diskrete Muster bilden. Aus diesen Motiven ist die intramolekulare H-Brücke zwischen der nicht-kordinierenden Hydroxyfunktion und der koordinierenden Hydroxyfunktionen hervorzuheben, die mit den kovalenten Bindungen im Komplexmolekül den intramolekularen Ring O4–H84...O5ⁱⁱ–Cu1–O3–C2–C3 mit dem Deskriptor S₁¹(7) bildet.^[2] Einzelne Parameter aller in der Kristallstruktur vorkommenden H-Brücken sind in Tab. 3.23 zusammengestellt.

Tabelle 3.23: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **24**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, -z-1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z-1$; (iii) $x, -y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$; (iv) $-x+\frac{1}{2}, -y+1, z+\frac{1}{2}$.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O3–H83...O7 ⁱ	0.84	1.76	2.600(3)	177.3
O4–H84...O3 ⁱⁱ	0.84	2.63	3.136(3)	119.8
O4–H84...O5 ⁱⁱ	0.84	2.08	2.859(3)	153.3
O5–H85...O92	0.84	1.78	2.613(3)	169.2
O91–H911...O7 ⁱ	0.820(10)	2.42(3)	3.104(3)	141(4)
O91–H912...O92 ⁱⁱⁱ	0.826(10)	1.887(11)	2.706(3)	171(4)
O92–H921...O4 ⁱ	0.824(10)	1.869(10)	2.680(3)	168(3)
O92–H922...O91 ^{iv}	0.827(10)	1.952(15)	2.699(3)	150(2)

Auffällig ist die starke Verzerrung der Ligandensphäre um das Metallzentrum (CShM für OC-6: 3.22858, CShM für TPR-6: 10.46911),^[1,235] die durch den Jahn–Teller-Effekt bedingt ist. So reichen die Cu–O-Bindungsabstände von 1.9320(19) bis 2.0447(19) Å (äquatorial) bzw. von 2.351(2) bis 2.3699(19) Å (Jahn–Teller-Achse). Die starke Deformation äußert sich außerdem in Form von axialer Krümmung (*axial bending*), beispielsweise unterscheidet sich der Bindungswinkel O91–Cu1–O5ⁱⁱ mit 155.50(7)° klar von 180°. Die deutliche Abweichung vom Ideal wird auch bei Betrachtung der Bindungswinkel zwischen cis-ständigen Sauerstoffatomen deutlich, die von 76.47(7) bis 112.12(8)° reichen. Die Koordinationsfigur lässt sich so nach Alvarez eher als ein Jahn–Teller-elongiertes Metaprisma als ein verzerrtes Oktaeder beschreiben.^[1,235]

Die Zusammensetzung von **23** konnte durch Elementaranalytik belegt werden. Der Komplex ist nur geringfügig in Wasser löslich, ein Lösungs-UV/Vis-Spektrum zeigt mit einem Absorptionsmaximum von $\lambda_{\max} = 715$ nm eine deutliche Diskrepanz zum Festkörper-UV/Vis-Spektrum, bei dem das Maximum bei $\lambda_{\max} = 798$ nm zu finden ist. Eine zu **24** entsprechende Lösungsspezies wird erhalten, wenn die koordinierenden Carboxylatsauerstoffatome O2^v und O2^{vii} durch Wassermoleküle ersetzt werden. Diese Substitution der Carboxylatsauerstoffatome sowie eine Deformation der Ligandensphäre und starke intermolekulare H-Brücken in Lösung dürften die Ursachen für die Blauverschiebung sein. Allerdings ist auch eine Coexistenz anderer Xylaratocuprate nicht auszuschließen, die durch Protolyse von **24** gebildet werden.

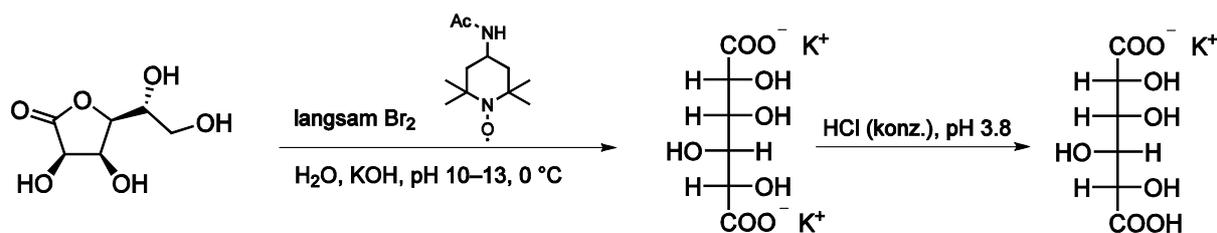
Hinausgehend über die Synthese der Verbindung **24** wurde auch versucht, andere hypothetische Spezies darzustellen. Allerdings konnte weder durch Variation der Kupfer(II)-Konzentration oder der Stöchiometrie Metall:Ligand:Base noch durch Wechsel der Kristallisationsbedingungen ein weiteres kristallines Xylaratocuprat isoliert werden.

3.7 Das System Kupfer(II)/*rac*-Glucarsäure

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Umsetzungen von Kupfer(II)-Salzen mit *rac*-Glucarsäure bei verschiedenen pH-Werten beschrieben. Aufgrund der Neigung des Liganden zur Lactonbildung im Wässrigen wurde auf eine pH-potentiometrische Studie verzichtet und der Schwerpunkt auf die Isolierung homoleptischer Kupfer(II)-Komplexe mit racemischem Glucararacetat gesetzt. Diese wurden dann mittels Einkristallstrukturanalyse, CHN-Elementaranalytik und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert, wobei diese Methoden im Falle möglicher ferro- oder antiferromagnetischer Wechselwirkungen im Molekül durch magnetische Messungen ergänzt wurden.

3.7.1 Synthese von L-Glucararacetat

D-Glucarsäure ist als Oxidationsprodukt des Zuckers D-Glucose die wohl bekannteste C₆-Aldarsäure und im Unterschied zu Xylarsäure auch kommerziell in Form des Monokaliumsalzes erhältlich. Das entsprechende Enantiomer L-Glucarsäure lässt sich durch Oxidation der im Vergleich zu L-Glucose deutlich günstigeren Aldonsäure D-Gulono-1,4-lacton mit einem Überschuss an Brom in Anwesenheit von 4-AcNH-TEMPO (4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl) als Katalysator darstellen. Um eine dauerhafte Disproportionierung von Brom zu Bromid und dem eigentlichen Oxidationsmittel Hypobromit während der Reaktion zu gewährleisten, muss der pH-Wert hier mit einer wässrigen KOH-Lösung zwischen 10 und 13 gehalten werden. Nach Abschluss der Bromzugabe wird der pH-Wert der Reaktionslösung mit HCl auf 3.8 eingestellt, sodass es zur Präzipitation des Monokaliumsalzes der Zuckersäure kommt. Ein Großteil der noch anhaftenden Kaliumbromidreste können mit Eiswasser entfernt werden (siehe Schema 3.2). Im Unterschied zu anderen Zuckersäuren gelingt hier die Isolierung ohne störende organische Nebenprodukte, wie Oxalat oder Tartrat, die beispielsweise bei der Herstellung der von Mannose abgeleiteten Mannarsäure anfallen.^[29] ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-



Schema 3.2: Darstellung von Kaliumhydrogen-L-Glucararacetat (D-Gulararacetat) nach Brückner.^[29]

Spektroskopie belegen die Reinheit des Produkts, die Anzahl der im Kristall eingeschlossenen möglichen Formeleinheiten von Kaliumbromid und Wasser konnte durch CHN-Halogen-Elementaranalytik ermittelt werden.

3.7.2 Kristallstruktur von Kupfer(II)-*rac*-glucarat

Als Grundlage für die Synthese eines achiralen Glucaratocuprats(II) bei niedrigem pH-Wert diente eine Arbeit von Ferrier *et al.*, die im Jahre 1998 über die Kristallisation einer neutralen Spezies von Kupfer(II) mit D-Glucarat berichteten. Die Autoren konnten durch eine äquimolare Umsetzung von Kupfer(II)-nitrat und Kaliumhydrogen-D-glucarat bei pH 3 die Verbindung $[\{\text{Cu}(\text{D-Glc1,6A}_2\text{1,6H-}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isolieren, bei der es sich ähnlich zu den Metall(II)-tartraten um ein Koordinationspolymer handelt.^[158] Zavakhina *et al.* gewannen diese Verbindung aus einer wässrigen Lösung eines Kupfer(II)-Salzes und dem Monokaliumsalz der Zuckersäure im Verhältnis von ca. 1.2:1 in kristalliner Form, ohne den pH-Wert nachträglich einzustellen.^[157] Auf Basis dieser beiden Literaturquellen stellte sich die Frage, ob sich bei einer Umsetzung eines Kupfer(II)-Salzes mit einem racemischen Gemisch von Kaliumhydrogenlucarat eine chirale oder racemische Verbindung bildet, die möglicherweise aufgrund der Anwesenheit des zweiten Enantiomers eine alternative Koordination zeigt. Gemäß der Vorschrift von Zavakhina *et al.* wurden daher eine wässrige Lösung von Kupfer(II)-nitrat mit einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes von D- und L-Glucarsäure im Verhältnis 2.35:1.00:1.00 vereinigt ($c_{\text{Cu}} \approx 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2.0–2.2). Nach etwa 24 h konnte die Spezies $[\{\text{Cu}(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,6H-}_2-\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^5, \text{O}^6)(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**25**) in Form hellblauer Plättchen isoliert werden.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle, ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 3.48 (S. 96) dargestellt. Das Kupferzentrum ist verzerrt oktaedrisch von zwei Hydroxycarboxylatfunktionen zweier Glucaratoliganden sowie entlang der Jahn–Teller-Achse von zwei Aqualiganden koordiniert (CShM 1.61345 für OC-6).^[1,235] Die Cu–O-Abstände der Liganden in der Ebene betragen durchschnittlich 1.949 Å, die Aqualiganden entlang der Jahn–Teller-Achse sind 2.457(3) Å vom Metallzentrum entfernt. Eine Deformation des Oktaeders ist auch bei den Bindungswinkeln der cis-ständigen Sauerstoffatome zu beobachten, die von 83.23(9) bis 96.78(4)° reichen. Analog zu **22** und dem literaturbekannten $[\{\text{Cu}(\text{D-Glc1,6A}_2\text{1,6H-}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handelt es sich auch hier um ein eindimensionales Koordinationspolymer, bei dem jedes Aldarat-Ion mit zwei Hydroxycarboxylatfunktionen an zwei Metallzentren bindet, wobei die Enantiomere sich innerhalb einer Kette abwechseln. Die Ketten werden durch ein intra- und intermolekulares Wasserstoffbrückenbindungssystem stabilisiert, dessen Parameter in Tab. 3.24 (S. 96) zusammengestellt ist. Es ist anzumerken, dass die enantiomerenreine Variante von **25** nicht nur den gleichen kettenartigen Aufbau im Kristall zeigt, sondern die Gitterparameter der Zelle auch nur geringfügig vom Racemat abweichen.^[157,158]

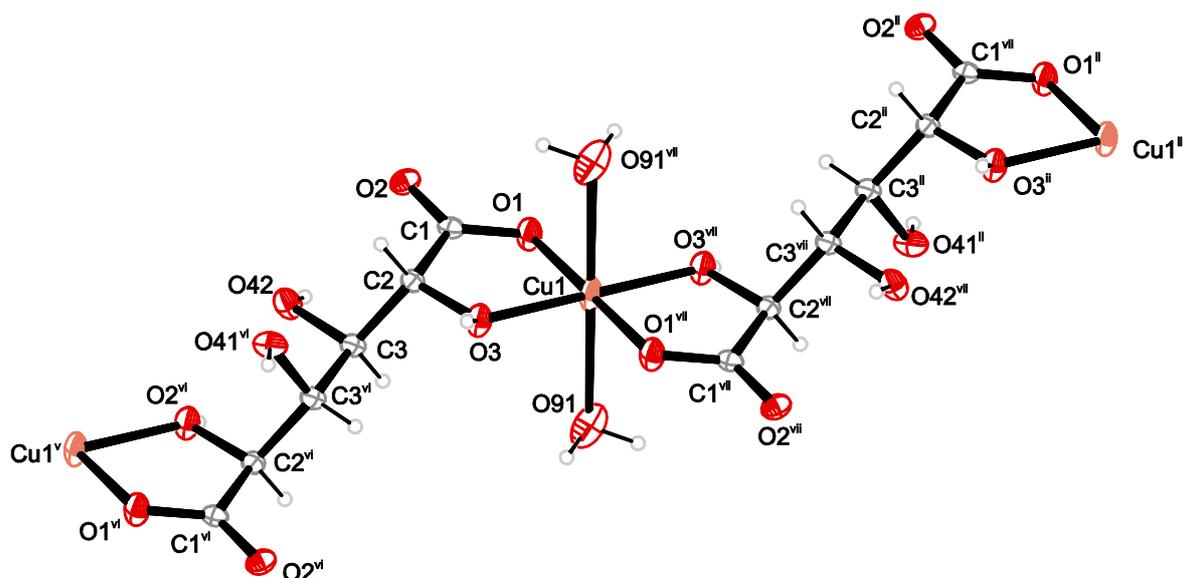


Abbildung 3.48: ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts aus der Struktur von **25** im Kristall. Kristallwassermoleküle sind zur Übersicht entfernt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $1+x, 1+y, 1+z$; (vi) $1-x, 2-y, 1-z$; (vii) $-x, 1-y, -z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O1 1.930(2), Cu1–O3 1.967(2), Cu1–O91 2.457(3); O1–Cu1–O3 83.23(9), O1–Cu1–O91 94.74(10), O3–Cu1–O1^{vii} 96.78(9), O3–Cu1–O91^{vii} 91.41(10), O91–Cu1–O1^{vii} 85.26(10), O1^{vii}–Cu1–O3^{vii} 83.23(9), O1^{vii}–Cu1–O91^{vii} 94.74(10), O3^{vii}–Cu1–O91^{vii} 88.59(10). CShM nach Alvarez: Cu1 1.61345 (OC-6).^[1,235]

Tabelle 3.24: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **25**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $-x, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x, y, z-1$; (iv) $-x, -y, -z+1$.

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O3–H83···O92 ⁱ	0.84	1.73	2.565(4)	173.9
O41–H841···O2 ⁱⁱ	0.84	1.85	2.675(4)	168.0
O42–H842···O1 ⁱⁱ	0.84	2.09	2.886(4)	158.5
O42–H842···O2 ⁱⁱ	0.84	2.53	3.252(5)	144.2
O91–H911···O2 ⁱⁱⁱ	0.835(10)	1.927(11)	2.762(3)	178(5)
O91–H912···O92 ⁱⁱ	0.831(10)	2.69(3)	3.074(4)	110(2)
O91–H912···O42 ⁱⁱⁱ	0.831(10)	2.67(3)	3.053(5)	110(2)
O92–H921···O1 ^{iv}	0.858(10)	2.10(3)	2.911(4)	158(6)

Mittels CHN-Elementaranalytik konnte eine Übereinstimmung der Zusammensetzung einzelner Kristalle mit dem isolierten Feststoff gefunden werden. Ähnlich zu **24** ist auch diese polymere Verbindung nur in geringem Maße in Wasser löslich und die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften in Lösung und im Festkörper zeigen einen unterschiedlichen Wert für λ_{\max} (Lösung: 804 nm, Festkörper: 764 nm). Im Gegensatz zu **24** lässt sich hier aufgrund der alternativen Verknüpfung der Monomere kein terminal bindendes Carboxylatsauerstoffatom durch ein Wassermolekül ersetzen. Es bleibt daher unklar, welche Spezies in Lösung diese Bande letztendlich hervorruft.

3.7.3 Kristallstruktur von $\text{KNa}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,6H-}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Werden zwei Äquivalente einer wässrigen Kupfer(II)-chlorid-Lösung zu einer Lösung von Kaliumhydrogen-D-glucarat und Kaliumhydrogen-L-glucarat sowie NaOH und KOH in Wasser in einem Verhältnis von ca. 1:1:3:0.8 gegeben, wird eine blaue Reaktionsmischung erhalten, die langsam aufklart. Aus der resultierenden Lösung (pH 4.1) lassen sich durch Überschichten mit Ethanol innerhalb von 24 h blaue Plättchen des Komplexes $\text{KNa}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,6H-}_3\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^5, \text{O}^6)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**26**) isolieren.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und auch zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstrukturen der dinuklearen Anionen im Kristall sind in Abb. 3.49 und Abb. 3.50 (S. 98) illustriert. Die beiden Kupferzentren werden jeweils ähnlich zum leiterartigen Motiv bei Metall(II)-tartraten von den beiden Glucaraten-Enantiomeren über die Hydroxycarboxylatfunktionen bzw. Alkoxycarboxylatfunktionen und einem gemeinsamen Wassermolekül in der Jahn–Teller-Achse koordiniert. Die Cu–O-Bindungslängen in der Ebene reichen von 1.904(4) bis 1.959(5) Å, während die Abstände des Sauerstoffatoms eines

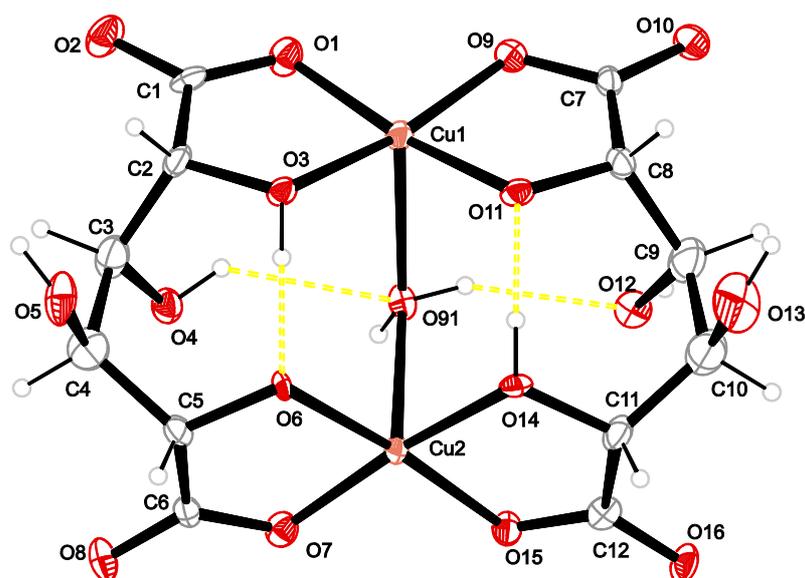


Abbildung 3.49: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des ersten Anions von **26** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O1 1.920(4), Cu1–O3 1.959(5), Cu1–O9 1.937(5), Cu1–O11 1.928(4), Cu1–O91 2.370(4), Cu2–O6 1.943(4), Cu2–O7 1.927(4), Cu2–O14 1.945(4), Cu2–O15 1.928(4), Cu2–O91 2.449(4); O1–Cu1–O3 84.59(18), O1–Cu1–O9 91.90(18), O1–Cu1–O91 103.04(16), O3–Cu1–O9 169.51(16), O3–Cu1–O11 96.29(19), O3–Cu1–O91 89.44(15), O9–Cu1–O91 101.00(16), O6–Cu2–O7 86.11(16), O6–Cu2–O14 95.38(16), O6–Cu2–O15 173.47(18), O6–Cu2–O91 94.95(15), O7–Cu2–O15 91.78(18), O14–Cu2–O15 86.00(17), O15–Cu2–O91 91.42(16), Cu1–O91–Cu2 108.67(17).

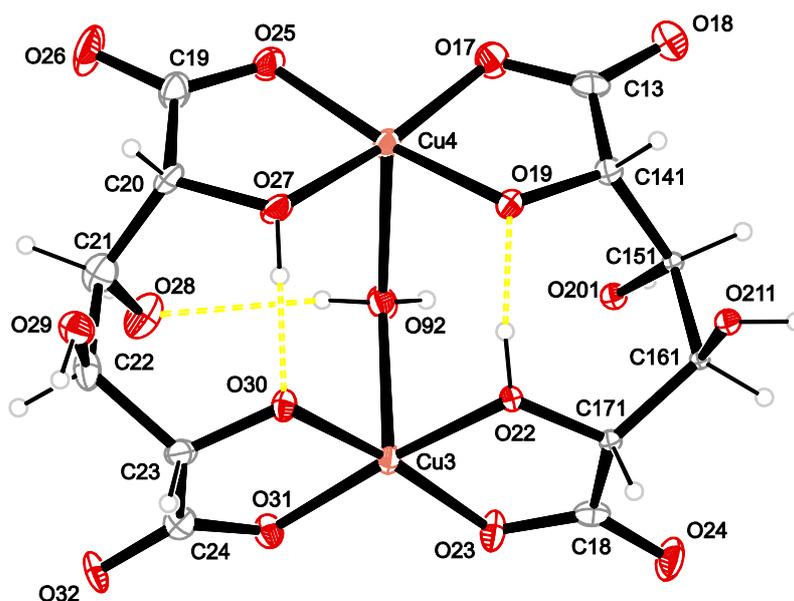


Abbildung 3.50: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des zweiten Anions von **26** im Kristall. Das rechte Glucarat-Ion ist fehlgeordnet, dargestellt sind jeweils die Atome mit der höheren Besetzungszahl. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu3–O22 1.942(4), Cu3–O23 1.904(4), Cu3–O30 1.923(4), Cu3–O31 1.932(4), Cu3–O92 2.417(4), Cu4–O17 1.929(5), Cu4–O19 1.926(4), Cu4–O25 1.917(4), Cu4–O27 1.947(5), Cu4–O92 2.391(4); O22–Cu3–O30 93.69(18), O22–Cu3–O31 174.69(18), O22–Cu3–O92 90.68(16), O23–Cu3–O92 93.21(16), O30–Cu3–O31 86.57(18), O31–Cu3–O92 94.58(17), O17–Cu4–O19 85.81(19), O17–Cu4–O27 171.64(16), O17–Cu4–O92 99.75(16), O19–Cu4–O25 170.67(17), O19–Cu4–O27 96.26(19), O19–Cu4–O92 88.56(15), O25–Cu4–O92 100.76(16), O27–Cu4–O92 88.42(15), Cu3–O92–Cu4 108.70(17).

Aqualiganden von einem Metallzentrum sich von 2.370(4) bis 2.449(4) Å erstrecken. Die Koordinationssphären aller Kupferatome lassen sich gemäß Alvarez *et al.* unter Berücksichtigung der kleinsten CShM-Werte als leicht verzerrte quadratische Pyramiden beschreiben (s. Tab. 3.25).^[1,236] Aus einer *shape*-Karte für pentakoordinierte Zentren mit den Positionen der Kupferzentren von **26** (s. Abb. 3.51, S. 99) ist ersichtlich, dass die Deformation hauptsächlich durch (De-)Pyramidalisierung erfolgt, d. h. die Bindungswinkel O–Cu–O91 weichen von den idealen 104.48° ab. Im Einzelnen erstrecken sie sich von 86.69(15)° (O11–Cu1–O91) bis 103.04(16)° (O1–Cu1–O91).^[1,236]

Tabelle 3.25: Resultat der *shape*-Analyse nach Alvarez für die pentakoordinierten Kupferatome in **26**.^[1,236]

Zentrum	CShM (vOC-5)	CShM (SPY-5)
Cu1	1.82624	1.09591
Cu2	1.42446	0.81306
Cu3	1.35310	0.74902
Cu4	1.70385	1.02503

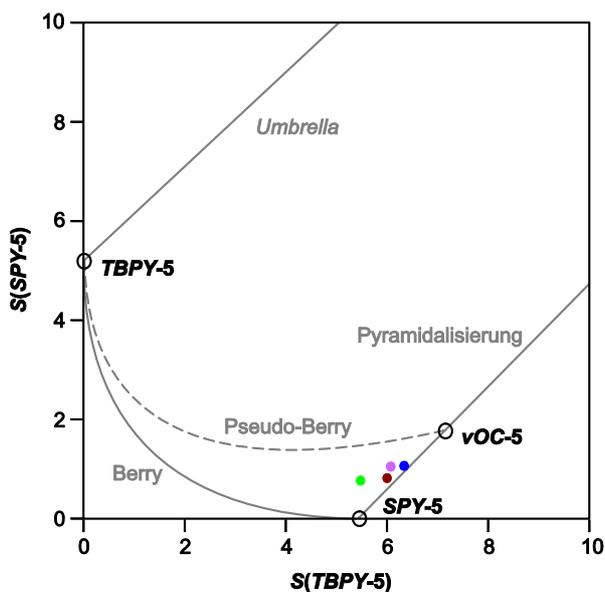


Abbildung 3.50: Shape-Karte für pentakoordinierte Kupferatome in **26**. Die Kreise zeigen die Position der drei idealen, fettgedruckten Formen an (*TBPY-5*: Trigonale Bipyramide, *SPY-5*: quadratische Pyramide, *vOC-5*: Vakantes Oktaeder). Die gestrichelte Linie zeigt den Pfad an, der eine trigonale Bipyramide in ein vakantes Oktaeder überführt. Cu1 ist blau markiert, Cu2 dunkelrot, Cu3 grün und Cu4 helllila.^[1]

Bedingt durch die Konstitution und Konformation des Liganden schließen die beiden CuO_4 -Ebenen mit dem Aqualiganden einen Winkel von $108.67(17)^\circ$ (Cu1/Cu2) bzw. $108.70(17)^\circ$ (Cu3/Cu4) ein. Infolge dieser Wölbung in der Struktur kommen sich die koordinierenden Nicht-Carboxylat-Sauerstoffpaare O3/O6 und O11/O14 (Cu1/Cu2) sowie O27/O30 und O19/O22 (Cu3/Cu4) sehr nahe, im Einzelnen reichen die Donor-Akzeptor-Abstände von 2.420(6) bis 2.446(6) Å. Dementsprechend ist eine exakte Lokalisation der Wasserstoffatome und damit auch eine Unterscheidung zwischen bindender Alkoxyfunktion und Hydroxyfunktion nicht mehr zuverlässig möglich. Für die Strukturverfeinerung wurden die Wasserstoffatome den Sauerstoffatomen zugeordnet, die am weitesten vom Kupferzentrum entfernt sind, wobei die Besetzung auf Grundlage von Strukturoptimierungen mit Hybrid-DFT-Methoden (s. u.) nicht spiegelsymmetrisch erfolgte. So wurde beispielsweise das Paar O3/O14 anstelle von O3/O11 als protonierte Funktionen gedeutet. Der geringe Abstand zwischen Hydroxy- und Alkoxy-Sauerstoffatom und auch der nahezu lineare Winkel $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($> 172^\circ$) sprechen gemäß [239–241] für starke intramolekulare Wasserstoffbrücken, die vermutlich einen entscheidenden Beitrag zur Stabilität des Moleküls leisten. Die anderen intramolekularen H-Brücken, die durch die Aqualiganden und Hydroxyfunktionen der Liganden vermittelt werden, sind dagegen aufgrund des größeren Donor-Akzeptor-Abstands und des kleineren Winkels schwächer zu bewerten (s. Tab. 3.26, S. 100). Neben diesen intramolekularen H-Brücken ist auch ein umfangreiches Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk zwischen den Anionen zu erkennen, das jedoch aufgrund der Fehlordnung eines Glucarat-Ions und eines Wassermoleküls nicht komplett aufgelöst werden konnte. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur einschließlich der H-Brücken zeigt, dass die Alkali-Ionen durch die Koordination u. a. an die Carboxylat- und Alkoxy-Sauerstoffatome (Koordinationszahl Na^+ : 6, Koordinationszahl K^+ : 8) einen stabilen Zusammenhalt der Anionen gewährleisten (s. Abb. 3.52, S. 100).

Die Zusammensetzung von **26** konnte durch Elementaranalytik belegt werden. Das Lösungs-UV/Vis-Spektrum zeigt ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 707 \text{ nm}$ ($\epsilon = 25.3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), wohingegen dieses im Festkörper-UV/Vis-Spektrum bei $\lambda_{\max} = 678 \text{ nm}$ zu finden ist. Diese Diskrepanz könnte auf eine alternative Koordination mehrere Wassermoleküle, stärkere intermolekulare H-Brücken in Lösung oder auf die hohe Beweglichkeit des Glucarat-Ions zurückzuführen sein. Dass der Ligand flexibel ist, demonstriert die Fehlordnung des an Cu3 und Cu4 bindenden Glucarat-Ions (C13 bis C17).

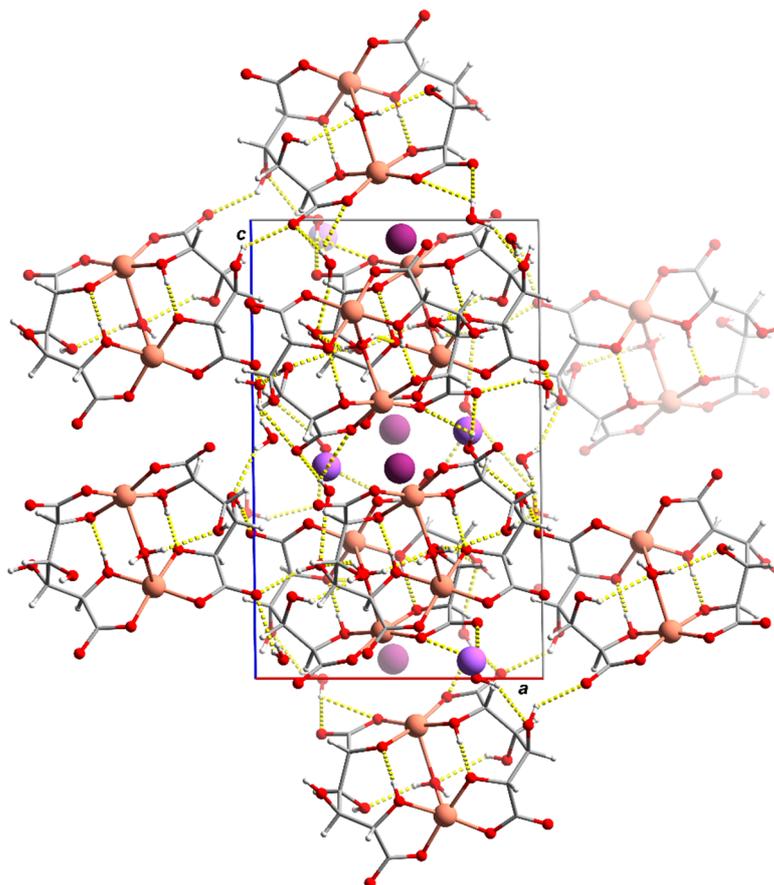


Abbildung 3.52: POV-Ray-Illustration der Molekülstruktur von **26** im Kristall, Blickrichtung entlang [010]. Natrium/Kalium-Sauerstoff-Bindungen wurden zur Übersicht entfernt. Bei fehlgeordneten Atomen ist lediglich dasjenige dargestellt, welches die höhere Besetzungszahl aufweist. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Natrium blau, Kalium rotviolett, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Tabelle 3.26: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **26**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $x+1, y+1, z$; (v) $-x+1, -y+1, -z$; (vi) $-x+2, -y+2, -z$; (vii) $-x+1, -y+2, -z$; (viii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ix) $-x+2, -y+2, -z+1$.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O3—H83···O6	0.84	1.60	2.439(6)	174.7
O4—H84···O91	0.84	2.27	2.896(6)	131.7
O12—H812···O30 ⁱ	0.84	1.94	2.773(6)	173.4
O13—H813···O962 ⁱⁱ	0.84	2.43	2.830(19)	110.4

Tabelle 3.26 (Fortsetzung).

D–H…A	D–H	H…A	D…A	D–H…A
O14—H14…O11	0.84	1.59	2.420(6)	172.1
O201—H211…O6	0.84	1.99	2.812(13)	166.5
O202—H212…O32 ⁱⁱⁱ	0.84	1.96	2.794(13)	169.6
O211—H221…O32 ⁱⁱⁱ	0.84	1.89	2.709(8)	165.6
O212—H222…O6	0.84	2.16	2.83(2)	136.3
O22—H822…O19	0.84	1.58	2.417(6)	172.5
O27—H827…O30	0.84	1.61	2.446(6)	174.4
O28—H828…O97	0.84	1.87	2.713(6)	177.5
O29—H829…O8 ^{iv}	0.84	1.87	2.690(6)	165.3
O91—H911…O12	0.831(10)	2.09(4)	2.834(6)	149(6)
O91—H911…O22 ⁱ	0.831(10)	2.62(5)	3.135(6)	122(5)
O91—H912…O202 ⁱ	0.831(10)	2.61(3)	3.370(14)	154(5)
O91—H912…O211 ⁱ	0.831(10)	2.28(4)	2.995(9)	144(5)
O92—H922…O13	0.829(10)	2.44(4)	3.092(8)	136(5)
O92—H922…O28	0.829(10)	2.33(4)	2.972(6)	135(5)
O92—H921…O212	0.829(10)	2.39(5)	2.91(2)	121(4)
O92—H921…O201	0.829(10)	2.36(5)	2.862(13)	120(4)
O92—H921…O14	0.829(10)	2.41(4)	3.124(6)	145(6)
O93—H932…O1 ^v	0.828(10)	2.59(6)	3.202(7)	131(7)
O93—H932…O2 ^v	0.828(10)	2.020(17)	2.842(7)	172(8)
O93—H931…O13	0.831(10)	2.16(2)	2.979(7)	168(8)
O94—H941…O5	0.829(10)	2.23(3)	2.857(7)	133(4)
O94—H942…O10 ^v	0.830(10)	1.964(17)	2.785(6)	170(6)
O95—H952…O32 ^{vi}	0.829(10)	2.41(8)	3.027(7)	132(9)
O95—H951…O961 ^{vii}	0.832(10)	1.91(4)	2.73(3)	167(11)
O97—H971…O18 ⁱⁱ	0.832(10)	2.04(5)	2.778(7)	148(8)
O97—H972…O26	0.833(10)	2.67(3)	3.295(8)	133(3)
O98—H981…O202 ⁱ	0.828(10)	2.04(3)	2.824(13)	158(6)
O98—H981…O211 ⁱ	0.828(10)	2.26(2)	3.076(9)	168(7)
O98—H982…O25 ^{viii}	0.828(10)	2.67(2)	3.220(6)	125(2)
O98—H982…O26 ^{viii}	0.828(10)	1.938(13)	2.764(7)	175(7)
O99—H991…O29 ^{ix}	0.828(10)	2.14(5)	2.835(7)	141(8)
O99—H992…O8 ⁱⁱ	0.827(10)	2.40(4)	3.181(8)	158(9)
O910—H903…O17 ^{viii}	0.831(10)	2.69(2)	3.208(6)	121.7(19)
O910—H903…O18 ^{viii}	0.831(10)	1.976(13)	2.802(6)	172(5)
O910—H904…O29 ⁱ	0.831(10)	2.021(17)	2.843(6)	170(7)

3.7.4 Magnetische Eigenschaften von $\text{KNa}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,6H-}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Aufgrund des kurzen Donor-Akzeptors-Abstands der koordinierenden Paare O3/O6 und O11/O14 (Cu1/Cu2) sowie der Paare O27/O30 und O19/O22 (Cu3/Cu4) ist eine antiferromagnetische Wechselwirkung der Kupferzentren über die H-Brücken der Hydroxyfunktionen denkbar. Um die magnetischen Eigenschaften von **26** zu untersuchen, wurde die Suszeptibilität über einen weiten Temperaturbereich (2–300 K) an einem SQUID-Magnetometer bestimmt. Das Resultat der Messung und die Anpassung der Datenpunkte sind in Abb. 3.53 dargestellt.

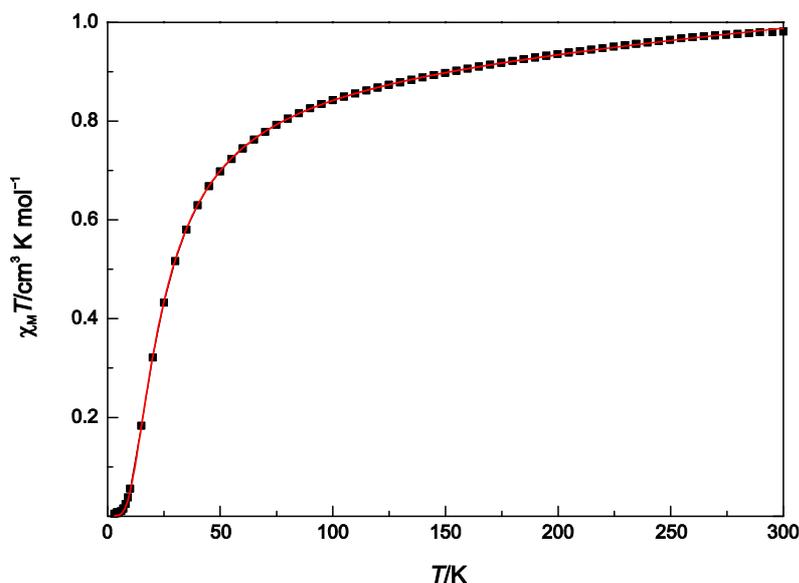


Abbildung 3.53 Resultat der magnetischen Messung von **26**. Schwarze Kacheln: Datenpunkte, rot: Anpassung nach der Näherung für zwei $S = \frac{1}{2}$ -Spinzentren.

Aus dem Graphen ist ersichtlich, dass das Produkt aus Suszeptibilität und Temperatur und damit das magnetische Moment der Verbindung bei Kühlung ab 300 K zunächst nur sehr schwach abnimmt. Der Zusammenhang zwischen dem Produkt aus der Suszeptibilität χ^P und der Temperatur T und dem effektiven magnetischen Moment μ_{eff} wird durch den Ausdruck

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2}} \cdot \sqrt{\chi^P \cdot T} \quad (3.3)$$

gegeben, wobei k_B die Boltzmannkonstante, N_A die Avogadrokonstante und μ_B das Bohrsche Magneton bezeichnen.^[254] Das Produkt aus Suszeptibilität und Temperatur wird hier als dimensionslose Größe eingesetzt. Damit ergibt sich etwa bei 300.0 K ein magnetisches Moment von $2.80 \mu_B$, das charakteristisch für zweikernige Kupfer(II)-Komplexe ohne antiferromagnetische Wechselwirkung ist. Die Berechnung des *spin-only*-Wertes nach der Formel für dinukleare Komplexe

$$\mu_{S-O} = g \cdot \mu_B \sqrt{S_1(S_1 + 1) + S_2(S_2 + 1)} \quad (3.4)$$

(g : idealer Landé-Faktor, $g = 2.0023$) ergibt allerdings ein magnetisches Moment von $2.45 \mu_B$. Dieser Unterschied im Vergleich zum Experiment lässt sich durch eine signifikante Abweichung des g -Faktors vom Idealwert (ermittelter Wert s. u.) sowie durch eine Beteiligung des Bahnmoments am Gesamtmoment erklären.^[255] Unterhalb einer Temperatur von ca. 50 K ist eine deutliche Verminderung des magnetischen Moments infolge antiferromagnetischer Austauschwechselwirkungen zwischen den Kupferzentren zu erkennen. Das Produkt der Suszeptibilität und Temperatur erreicht bei sehr niedrigen Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunkts, beispielsweise bei 3 K einen Wert nahe Null, was für eine nahezu vollständige antiferromagnetische Kopplung der Zentren steht. Eine Anpassung der Datenpunkte nach der Näherung für zwei $S = \frac{1}{2}$ -Spinzentren (Näherungsverfahren und Funktion siehe Kap. 6.2, S. 197f.) ergab einen ausgezeichneten Gütegrad von 99.99 %. Aus den Daten ließen sich so eine Kopplungskonstante von $J = -29.94 \pm 0.09 \text{ cm}^{-1}$ und der Landé-Faktor $g = 2.208 \pm 0.002$ bestimmen. Der temperaturunabhängige Pauli-Paramagnetismus wurde zu $\chi_{\text{Pauli}} = 3.59 \cdot 10^{-4} \pm 0.06 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ berechnet. Wird der Kehrwert der Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen, lässt sich die für antiferromagnetische Verbindungen charakteristische Néel-Temperatur ermitteln. Diese beträgt etwa 26.9 K, d. h. oberhalb dieser Temperatur ist die thermische Energie ausreichend, um die antiferromagnetischen Ordnungsphänomene in diesem Bis(glucarato)dicuprat(II) zu zerstören.

Zur Aufklärung des Ursprungs der antiferromagnetischen Wechselwirkung wurden ergänzend zu den magnetischen Messungen Hybrid-DFT-Rechnungen unter Verwendung des *broken-symmetry*-Ansatzes durchgeführt. Als zuverlässiges Funktional für diese theoretische Betrachtung, das auch Austauschwechselwirkungen über nicht-kovalente Bindungen beschreibt, hat sich in der Vergangenheit B3LYP bewährt.^[256] GGA-Funktionale, wie BP86, überschätzen oft die antiferromagnetische Kopplung im Molekül, sodass ungewöhnlich hohe negative Kopplungskonstanten resultieren.^[257] Dabei wurden zunächst die X–H-Bindungen des Anions mit den beiden Kupferzentren Cu1 und Cu2 mit Hilfe von Ahlrichs' def2-tzvp-Basissatz, des COSMO-Solvensmodells und unter Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen optimiert. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Kopplungskonstante mittels des *broken-symmetry*-Ansatzes. Strukturoptimierung und *broken-symmetry*-Rechnung wurden dabei unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Eine Frequenzanalyse bestätigte das Erreichen eines Minimums. Als Resultat wurde für die Verbindung **26** eine Kopplungskonstante $J = -28.62 \text{ cm}^{-1}$ erhalten,^[258,259] die gut mit dem Ergebnis der SQUID-Messung übereinstimmt. Um die an der Austauschwechselwirkung beteiligten einfach besetzten Molekülorbitale zu ermitteln, wurde im Zuge der *broken-symmetry*-Rechnung eine korrespondierende Orbitaltransformation (*COT = corresponding orbital transformation*) an den nicht-orthogonalen Singulett-gekoppelten magnetischen Molekülorbitalen durchgeführt. Der räumliche Überlapp der zwei resultierenden Orbitale ist Indikator für die Stärke der Austauschwechselwirkung im System. Erreicht der Überlapp einen Wert nahe Null, ist die Wechselwirkung als sehr schwach einzuschätzen, im Falle $S_{\alpha\beta}$ nahe 1 ist die antiferromagnetische Kopplung dagegen sehr stark ausgeprägt.^[257] Für **26** konnte ein Wert von 0.04811 ermittelt werden, was entsprechend der niedrigen Kopplungskonstante auf eine schwache antiferromagnetische Kopplung hindeutet. Der Kopplungspfad lässt sich an den

magnetischen Orbitalen τ_a (*spin-up*-Orbital) und τ_b (*spin-down*-Orbital) erkennen (s. Abb. 3.54, Benennung nach Neese ^[257]). Demgemäß erfolgt die Wechselwirkung vom $d(x^2-y^2)$ -Orbital des ersten Kupferzentrums über die p-Orbitale der Alkoxy- und Hydroxysauerstoffatome zum $d(x^2-y^2)$ -Orbital des zweiten Kupferzentrums. Der entlang der Jahn–Teller-Achse koordinierende Aqualigand ist somit unbeteiligt an der antiferromagnetischen Kopplung und die Wechselwirkung verläuft über die kurzen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.

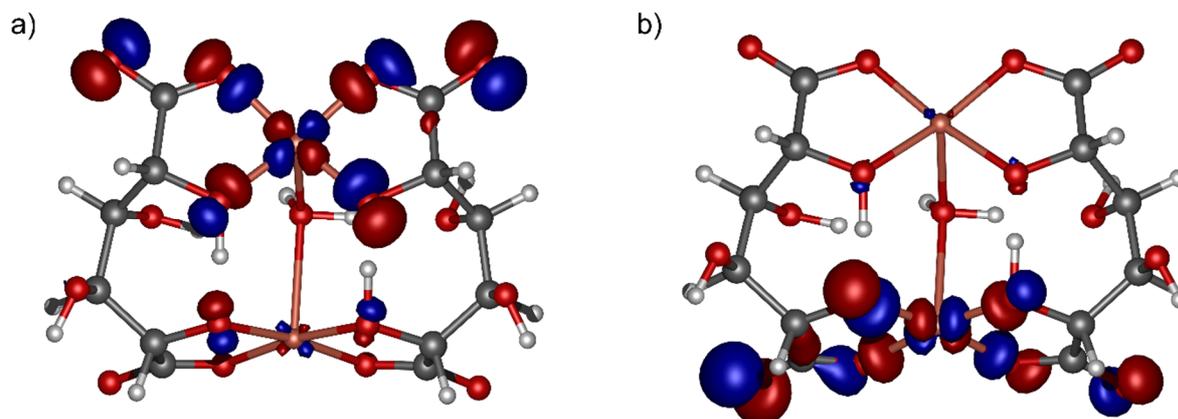


Abbildung 3.54: Darstellung der an der antiferromagnetischen Wechselwirkung beteiligten magnetischen Orbitale. a): *spin-up*-Molekülorbital (nach Neese τ_a), b): *spin-down*-Molekülorbital (nach Neese τ_b).^[257] Überlapp $S_{\alpha\beta} = 0.04811$.

3.7.5 Kristallstruktur von

$\text{K}_{0.58}\text{Li}_{7.42}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,3,4,5,6H-6})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 17.2$)

Werden zu einer wässrigen Lösung von Kupfer(II)-chlorid und Kaliumhydrogen-*rac*-glucarat im Verhältnis 1:1 fünf Äquivalente Base zugesetzt, so werden ähnlich zu den Reaktionsmischungen zur Synthese der Bis(tartrato)cuprate charakteristisch tiefblau gefärbten Lösungen erhalten. Die Instabilität dieser Lösungen gegenüber der Fehling-Reaktion, d. h. einer Reduktion von Cu^{II} und einer Oxidation der Zuckersäure, ist hier in hohem Maße abhängig von der Wahl des Alkalihydroxids. Beispielsweise zeigt eine wässrige Lösung von CuCl_2 , Kaliumhydrogen-D-glucarate, Kaliumhydrogen-L-glucarate und CsOH mit der Stöchiometrie 2:1:1:10 bereits nach wenigen Stunden Lagerung bei 4 °C eine rotbraune Färbung, die auf eine Entstehung von Cu_2O schließen lässt. Reaktionsmischungen mit den Hydroxiden der leichteren Alkalimetalle weisen dagegen eine höhere Stabilität mit dem Trend $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$ auf. So sind etwa Lösungen von Kupfer(II)-chlorid/Kaliumhydrogen-D-glucarate/Kaliumhydrogen-L-glucarate/ LiOH mit der Stöchiometrie 2:1:1:10 über Wochen bei 4 °C stabil. Aus einer solchen tiefblauen Reaktionslösung ($c_{\text{Cu}} \approx 0.27 \text{ mol L}^{-1}$, pH 11.9) konnten durch Überschichten mit Ethanol nach fünf Tagen blauviolette Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass es sich um ein dinukleares Bis(glucarato)dicuprat(II) mit der Summenformel $\text{K}_{0.58}\text{Li}_{7.42}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,3,4,5,6H-6})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$\kappa^2O^2, O^3:\kappa^2O^4, O^5$] $\cdot 17.21H_2O$ (**27**) handelt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur des Anions im Kristall ist in Abb. 3.55 illustriert. Ähnlich zu **26** sind im Komplex sowohl das D-Isomer als auch das L-Isomer vertreten, sodass eine racemische Verbindung resultiert. Aufgrund des hohen pH-Wertes treten die Carboxylatfunktionen nun jedoch als koordinierende Gruppen in den Hintergrund und die Kupfer(II)-Zentren werden durch die Alkoxysauerstoffatome der Glucarat-Hexaanionen nahezu perfekt quadratisch-planar gebunden (CShM für *SP-4* 0.25291).^[1,238] Die Cu–O-Bindungslängen erstrecken sich von 1.9234(18) Å bis 1.9431(17) Å und unterscheiden sich somit nur geringfügig untereinander. Auch die O–Cu–O-Bindungswinkel heben sich mit einem Bereich von 86.49(8)° bis 94.44(8)° vergleichsweise wenig von

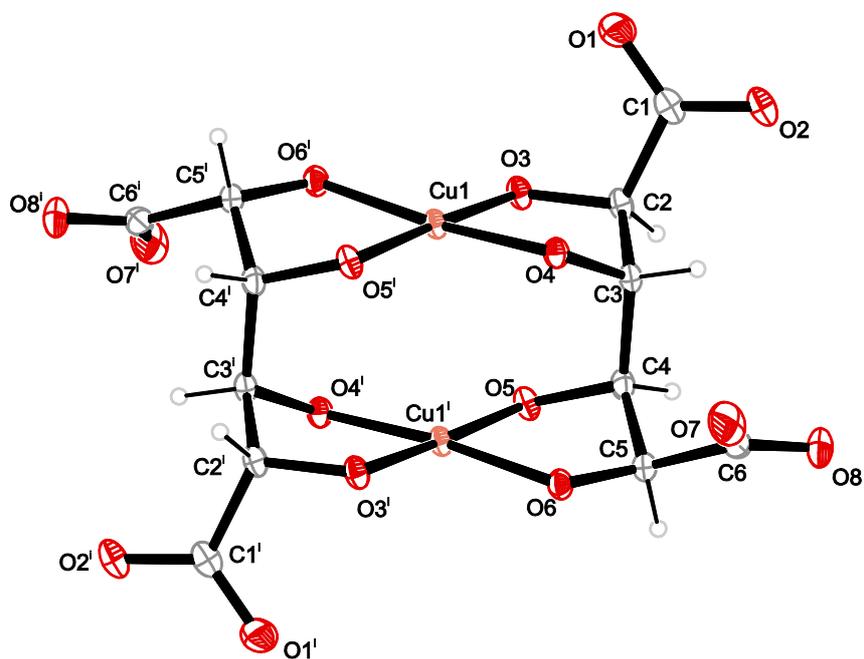


Abbildung 3.55: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von **27** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: (i) $-x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, -z+1$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O3 1.9431(17), Cu1–O4 1.9234(18), Cu1–O5ⁱ 1.9365(17), Cu1–O6ⁱ 1.9386(18); O3–Cu1–O4 86.61(7), O3–Cu1–O5ⁱ 176.74(7), O3–Cu1–O6ⁱ 92.78(7), O4–Cu1–O6ⁱ 174.13(7), O5ⁱ–Cu1–O6ⁱ 86.49(8). Diederwinkel [°] zwischen Ebene Cu1–O3–O4 und Ebene Cu1–O5ⁱ–O6ⁱ: 6.79(10).

den idealen 90° ab. Eine Mehrheit der Lithium-Ionen ist an den Alkoxy- und den Carboxylatsauerstoffatomen der Glucarat-Ionen gebunden, sodass analog zu den Bis(tartrato)-cupraten(II) zusätzliche Lewis-Acidität für die Stabilisierung des Komplexes bereitgestellt wird. Abseits des Anions findet sich eine weitere Konzentration an Elektronendichte, die sich weder Lithium noch einem Wassermolekül zuordnen ließ. Die Tatsache, dass in einem Abstand von ca. 2.9 bis 3.2 Å von dieser Dichte Sauerstoffatome zu finden sind, lässt vermuten, dass es sich um ein fehlgeordnetes Kalium-Ion mit einer Besetzungszahl < 1 handelt. Dieses überbrückt mehrere Komplex-Ionen und stabilisiert auf diese Weise die Kristallstruktur. Weiter entfernt von diesem Kation, dem Anion und der koordinierenden Lithium-Ionen, deren tetraedrische Umgebung durch Wassermoleküle ergänzt wird,

sind in der Kristallstruktur zwei fehlgeordnete kantenverknüpfte $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4$ -Tetraeder zu erkennen. Diese konnten jedoch aufgrund der unzureichenden Kristall- und Datenqualität nicht detailliert aufgelöst werden, sodass auch das Wasserstoffbrückenbindungssystem hinsichtlich wiederkehrender Struktur motive nicht diskutiert werden kann. Die Parameter der H-Brücken, die aufgelöst werden konnten, sind in Tab. 3.27 zusammengestellt.

Die Zusammensetzung des isolierten Feststoffs konnte durch Elementaranalytik belegt werden. Ähnlich zu **26** unterscheiden sich auch hier die Lagen des Absorptionsmaximums. So ist dieses im Festkörper-UV/Vis-Spektrum bei $\lambda_{\text{max}} = 641 \text{ nm}$ zu finden, während es im Lösungs-UV/Vis-Spektrum bei $\lambda_{\text{max}} = 691 \text{ nm}$ zu beobachten ist. Diese beträchtliche Diskrepanz lässt vermuten, dass **27** sich in Lösung zu anderen Spezies zersetzt hat, die für die Form und das Maximum dieser Bande verantwortlich sind.

Tabelle 3.27: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **27**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $-x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, -z+1$; (ii) $-x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, -z$; (iii) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$; (iv) $-x+1, y, -z+\frac{3}{2}$; (v) $x, -y+1, z+\frac{1}{2}$; (vi) $x, y, z+1$; (vii) $x, -y, z-\frac{1}{2}$. $\frac{1}{2}$.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O91—H911...O93 ⁱ	0.84	2.85	3.581(4)	146.0
O91—H912...O2 ⁱⁱ	0.84	1.92	2.746(3)	166.1
O92—H921...O8 ⁱⁱⁱ	0.829(10)	1.980(13)	2.799(3)	169(4)
O92—H922...O6 ⁱ	0.835(10)	1.808(14)	2.604(3)	159(2)
O93—H931...O8 ^{iv}	0.824(10)	2.064(13)	2.876(3)	169(4)
O93—H931...O7 ^{iv}	0.824(10)	2.65(4)	3.176(3)	123(4)
O93—H932...O8 ^v	0.824(10)	2.92(5)	3.361(4)	116(4)
O93—H932...O7 ^v	0.824(10)	2.117(19)	2.909(3)	161(5)
O94—H941...O4	0.836(9)	1.757(10)	2.588(2)	172(3)
O94—H942...O2 ^v	0.831(10)	1.834(10)	2.662(2)	174(3)
O95—H951...O2 ^{vi}	0.826(10)	2.037(10)	2.862(3)	177(4)
O95—H952...O4 ^v	0.830(10)	1.978(12)	2.797(2)	169(3)
O96—H961...O5 ^{vii}	0.830(10)	1.859(11)	2.686(3)	175(5)
O96—H962...O1 ⁱⁱ	0.831(10)	1.907(16)	2.713(3)	163(5)

3.8 Heteroleptische Kupfer(II)-Komplexe mit *rac*-Glucarat

Neben einigen Ansätzen zur Kristallisation homoleptischer Glucaratocuprate(II) wurde analog zu den Tartratocupraten(II) auch eine Synthese heteroleptischer Kupfer(II)-Komplexe mit *rac*-Glucarat und Ammoniak sowie Ethylendiamin verfolgt. Im Folgenden wird zunächst die Synthese des Vorläufers beschrieben und anschließend das Ergebnis der Umsetzung dieser Verbindung mit Ammoniak und Ethylendiamin erläutert.

3.8.1 Synthese des Vorläufers

Wird eine Reaktionslösung, aus der die Verbindung $\text{KNa}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,6H-}_3\text{)}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**26**) isoliert werden konnte, nicht mit Ethanol überschichtet, sondern langsam über die Gasphase Methanol eindiffundiert, so scheidet sich neben dem bekannten Bis(glucarato)dicuprat ein schmutzig grüner Feststoff ab. Die Lage des Absorptionsmaximums dieser grünen Verbindung im Festkörper-UV/Vis-Spektrum unterscheidet sich mit $\lambda_{\text{max}} = 782 \text{ nm}$ deutlich von **26** und **27**, zeigt aber Ähnlichkeit zu **25** (s. Tab. 3.28). Dieser Feststoff wird gezielt erhalten, wenn eine wässrige Lösung von Kaliumhydrogen-

Tabelle 3.28: Absorptionsmaxima im Festkörper-UV/Vis-Spektrum aller isolierten Glucaratocuprate im Vergleich.

Verbindung	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
25	764
26	678
27	641
28	782

L-glucarat, Kaliumhydrogen-D-glucarat und NaOH mit einer Kupfer(II)-nitrat-Lösung im Verhältnis 1:1.45:4.35:2.9 versetzt wird ($c_{\text{Cu,tot}} = 0.75 \text{ mol L}^{-1}$). Bereits bei Zugabe der Kupfer(II)-Lösung kommt es zur Präzipitation dieser grünen Verbindung, während aus der zurückbleibenden blauen Reaktionsmischung (pH 2.5) durch langsames Verdampfen an Luft **26** auskristallisiert. CHN-Elementaranalytik und Schweratomanalyse belegen die Anwesenheit eines organischen Liganden und von Kupfer, wobei die Ergebnisse innerhalb mehrerer gleicher Ansätze nur geringfügig variieren. Eine Zersetzung von Glucarsäure zu Oxalat oder Formiat ist aufgrund der sauren Bedingungen auszuschließen, sodass ein Kupfer(II)-Komplex mit Glucarat anzunehmen ist. Die direkte Präzipitation aus der Lösung und die damit verknüpfte schlechte Löslichkeit in Wasser deuten darauf hin, dass es sich ähnlich zu **25** um ein Koordinationspolymer handelt. Sämtliche Versuche, diese Verbindung zu kristallisieren, schlugen fehl. Ein Pulverdiffraktogramm zeigte keine signifikanten Reflexe, sodass eine Bestimmung der Gitterparameter nicht möglich war. Die Konsistenz der CHN- und Schweratomanalytik erlaubt jedoch die Formulierung einer vorläufigen Summenformel. Aus diesen geht ein Kupfer-Ligand-Verhältnis von 3:2 hervor, wobei der Anteil an Na^+ und K^+ innerhalb der Messgenauigkeit vernachlässigbar gering ist. Dies führt unter Berücksichtigung des niedrigen pH-Wertes und von koordinierenden oder im Kristall eingeschlossenen Wassermolekülen zur Formel

$[\text{Cu}_6(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{H}_{-3})_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**28**) mit lediglich geringfügiger Abweichung vom berechneten Wert der Elementanteile [z. B. EA: Anteil in % ber. (gef.): C 22.20 (22.18), H 2.92 (2.95), Cu 29.33 (29.33)]. Aufgrund einer ganzzahligen Anzahl von Wassermolekülen wird diese Summenformel einem Tricuprat vorgezogen. Über den Koordinationsmodus von Glucarar kann zwar nur spekuliert werden, allerdings lässt sich diese sowohl mit den Ergebnissen der Elementaranalyse als auch mit den Beobachtungen zu den Bildungsbedingungen (niedriger pH-Wert) und zur Löslichkeit dieser grünen Verbindung vereinbaren.

3.8.2 Kristallstruktur von

$[\text{Cu}_6(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,3,4,5,6H}_{-6})_2(\text{NH}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Durch Auflösung von **28** in konzentrierter Ammoniaklösung wurde eine tintenblaue Lösung ($\lambda_{\text{max}} = 631 \text{ nm}$) erhalten, aus der durch langsames Eindampfen von Aceton bei $4 \text{ }^\circ\text{C}$ nach drei Wochen blaue Plättchen isoliert werden konnten. Eine Einkristallstrukturanalyse ergab, dass es sich um einen neutralen hexanuklearen heteroleptischen Kupfer(II)-Komplex mit racemischem Glucarar, Wasser und Ammoniak handelt. Überraschenderweise konnte Ammoniak die Zuckersäureanionen nicht komplett aus der Ligandensphäre verdrängen.

Die oligonukleare Verbindung mit der Summenformel $[\text{Cu}_6(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,3,4,5,6H}_{-6}\text{-}\kappa^6\text{O}^{1,2,3,4,5,6})_2(\text{NH}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**29**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. In dieser sind drei Kupferzentren, ein Glucarathexaanion, vier koordinierende Ammoniakmoleküle, ein koordinierendes Wassermolekül und fünf weitere Kristallwassermoleküle enthalten. Der zweite Teil des Moleküls einschließlich des zweiten Glucarar-Enantiomers wird durch Punktspiegelung erzeugt (Molekülstruktur im Kristall s. Abb. 3.56, S. 109). Cu1 wird von der Alkoxy-carboxylatfunktion des Zuckersäureanions (C1/C2), von zwei Amminliganden und einem Wassermolekül verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert. Das Metallzentrum Cu2 ist von den C4- und C5-Alkoxy-sauerstoffatomen des gleichen Glucarar-Ions sowie tridentat von den Alkoxy-sauerstoffatomen des zweiten Enantiomers (C2^{viii}, C3^{viii}, C4^{viii}) umgeben. Zwar bilden die Liganden um das Metallzentrum hier ebenfalls eine verzerrte quadratische Pyramide, allerdings ist das Koordinationspolyeder im Vergleich zu Cu1 in höherem Maße deformiert. Diese Verzerrung äußert sich u. a. in Form der Jahn–Teller-Elongation. Beispielsweise beträgt der Abstand der beiden Kupferzentren von der Spitze der Ligandensphäre $2.435(3) \text{ \AA}$ (Cu1–O91) bzw. $2.582(3) \text{ \AA}$ (Cu2–O5^{viii}), wohingegen sich die Cu–X-Bindungslängen in der Äquatorialebene zwischen $1.921(3)$ und $2.000(4) \text{ \AA}$ befinden. Dass diese Koordinationssphären nach Alvarez *et al.* (CShM-Werte s. Tab. 3.29, S. 109) auch als vakante Oktaeder interpretiert werden können, zeigt der Bindungswinkel zwischen dem apikalen Ligand und eines äquatorialen Liganden, der von $89.98(11)$ bis $98.61(13)^\circ$ (X–Cu1–O91) bzw. von $76.58(9)$ bis $98.93(10)^\circ$ (X–Cu2–O5^{viii}) reicht. Diese weichen damit deutlich von dem für SPY-5 geforderten 104.48° ab. Das dritte Zentralatom Cu3 zeigt im Unterschied zu den anderen eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung. So wird die Äquatorialebene durch einen Amminliganden, durch das Carboxylatsauerstoffatom O7 und das

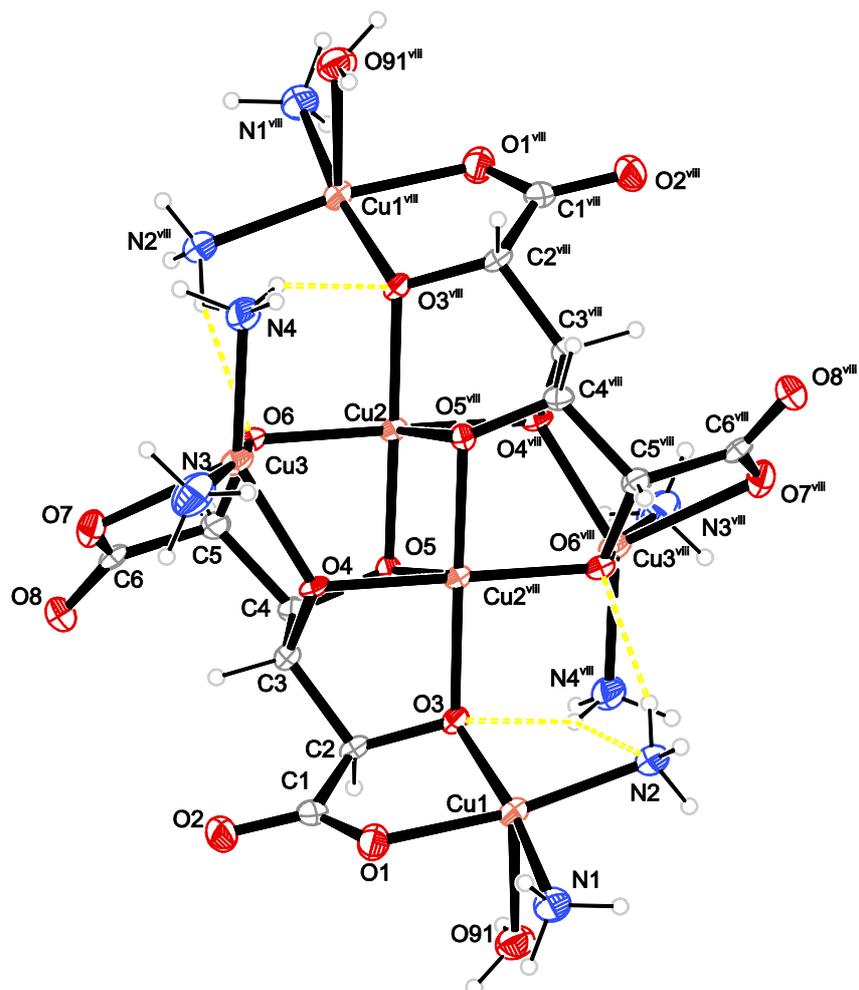


Abbildung 3.56: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **29** im Kristall. Kristallwassermoleküle sind zur Übersicht entfernt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: (viii) $-x+\frac{1}{2}$, $-y+\frac{3}{2}$, $-z+1$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O1 1.966(3), Cu1–O3 1.956(3), Cu1–O91 2.435(3), Cu1–N1 2.000(4), Cu1–N2 1.995(3), Cu2–O5 1.921(3), Cu2–O6 1.948(3), Cu2–O3^{viii} 1.945(3), Cu2–O4^{viii} 1.942(2), Cu2–O5^{viii} 2.582(3), Cu3–O4 1.989(2), Cu3–O6 1.974(3), Cu3–O7 2.326(3), Cu3–N3 1.998(4), Cu3–N4 2.001(4), Cu2–Cu2^{viii} 2.9696(6); O1–Cu1–O3 83.59(12), O1–Cu1–N1 87.60(13), O1–Cu1–N2 170.59(14), O3–Cu1–N1 170.60(13), O3–Cu1–N2 93.34(13), O91–Cu1–N1 93.33(13), O91–Cu1–N2 98.61(13), O5–Cu2–O6 86.57(11), O5–Cu2–O4^{viii} 94.28(11), O5–Cu2–O5^{viii} 98.93(10), O6–Cu2–O4^{viii} 175.20(11), O3^{viii}–Cu2–O4^{viii} 86.03(11), O4^{viii}–Cu2–O5^{viii} 76.58(9), O4–Cu3–O7 95.08(9), O4–Cu3–N3 89.50(13), O4–Cu3–N4 145.62(12), O6–Cu3–O7 76.30(11), O6–Cu3–N3 167.84(15), O7–Cu3–N3 91.55(15), N3–Cu3–N4 95.62(16). Cu2–O6–Cu3 108.43(12), Cu1–O3–Cu2^{vii} 121.37(14), Cu3–O4–Cu2^{vii} 117.57(12), Cu2–O5–Cu2^{vii} 81.07(9).

Tabelle 3.29: Ergebnisse der *shape*-Analyse für die Koordinationssphären von Cu1, Cu2, und Cu3 in **29**.

Zentrum	CShM (vOC-5)	CShM (SPY-5)	CShM (TBPY-5)
Cu1	1.28222	0.88251	5.36344
Cu2	2.22028	2.07479	6.03299
Cu3	4.87444	4.25978	1.67104

C3-Alkoxyoxygenatom O4 des Zuckersäurenanions beschrieben. Letztere bilden mit dem Kupferatom einen eher ungewöhnlichen siebengliedrigen Chelatring aus (Cu3–O7–C6–C4–C3–O4). Auf den apikalen Positionen sind das C5-Alkoxyoxygenatom O6 des gleichen Liganden und ein Ammoniakmolekül zu finden. Die Deformation dieser trigonalen Bipyramide wird insbesondere durch die Bindungswinkel cis-ständiger Atome in der Äquatorialebene verdeutlicht. So weichen diese mit $95.08(9)^\circ$ (O4–Cu3–O7) und $145.82(12)^\circ$ (O4–Cu3–N4) klar von den idealen 120° bei einer idealen trigonalen Bipyramide ab. Bemerkenswert ist hier der Abstand des Sauerstoffatoms O7 von Cu3, der sich mit $2.326(3) \text{ \AA}$ deutlich von den anderen Cu–X-Bindungslängen abhebt, die von $1.974(3)$ bis $2.001(4) \text{ \AA}$ reichen.

Zusammenfassend überbrückt je ein Glucarat-Ion vier Kupferzentren, wobei beide Glucarat-Enantiomere zueinander versetzt orientiert sind, aber gemeinsam an Cu2 und Cu2^{viii} koordinieren. Die Verbrückung der Kupferzentren über Alkoxyoxygenatome im Molekül lassen die Vermutung zu, dass eine magnetische Wechselwirkung über Superaustausch stattfindet. Anhand der schematischen Darstellung in Abb. 3.57 kann das magnetische Verhalten gemäß der Goodenough–Kanamori-Regeln abgeleitet werden, welche die Cu–O–Cu-Winkel als Maßstab für ferromagnetische oder antiferromagnetische Wechselwirkung betrachten.^[237] Unter der Voraussetzung, dass das $d(x^2-y^2)$ -Orbital in einer Ebene liegt, die von den vier kurzen Kupfer-Sauerstoff-Bindungen aufgebaut wird, können zwei antiferromagnetische Kopplungswege mit stumpfen Winkeln formuliert werden. Da die entsprechenden Winkel $117.51(12)^\circ$ bzw. $121.37(14)^\circ$ im Vergleich mit den $[\text{Cu}_8(\text{L-tartH}_{-2}-\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)_4(\text{L-tartH}_{-1}-\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$ -Ionen geringer ausfallen, ist die antiferromagnetische Kopplung allerdings schwächer zu bewerten.

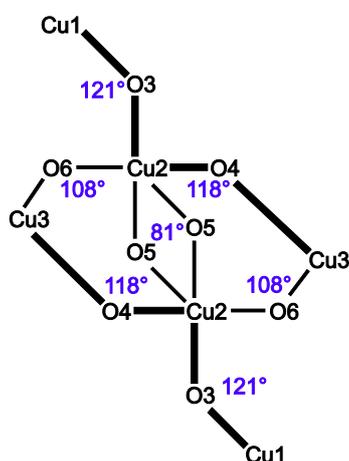


Abbildung 3.57: Antiferromagnetische Kopplungswege (fett gezeichnet) im Hinblick auf Cu–O–Cu-Winkel in **29** gemäß den Goodenough–Kanamori-Regeln.^[237] Der Symmetriecode wurde zur Übersicht weggelassen. Blickrichtung analog zu Abb. 3.56.

Aus einem größeren Ausschnitt der Kristallstruktur ist ersichtlich (s. Abb. 3.58, S. 111), dass die Komplexmoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen vermittelte Ketten bilden, die sich entlang [010] ausbreiten. Die Ketten werden untereinander über ein extensives Wasserstoffbrückennetzwerk stabilisiert, in dem Wassermoleküle zusammen mit den kovalenten Bindungen charakteristische Struktur motive ausbilden. Aufgrund der Fehlordnung eines Wassermoleküls ist eine komplette

graphensatztheoretische Beschreibung nicht möglich, immerhin lassen sich hier einzelne Muster erkennen. Die Verknüpfung der Moleküle zu einer Kette erfolgt beispielsweise ausgehend von Cu1 über die intermolekularen Ringe Cu1–N1–H713...O96–H961ⁱ...O92^{xii}–H921^{xii}...O93–H931...O1 [Deskriptor R₄³(10)], Cu1–N1–H711...O1^{vi}–Cu1^{vi}–N1^{vi}–H711^{vi}...O1 [Deskriptor R₂²(10)] und Cu1–N1–H713...O96ⁱ–H962ⁱ...O92ⁱ–H921ⁱ...O93^{iv}–H932^{iv}...O2–C1–O1 [Deskriptor R₄³(11)]. Unter den intramolekularen Strukturmotiven ist hier der homodrome Ring Cu3–N3–H731...O96–H962...O92–H922...O94–H942...O7 [Deskriptor S₄⁴(10)] hervorzuheben.^[2] Die Parameter der H-Brücken, die aufgelöst werden konnten, sind in Tab. 3.30 (S. 112) zusammengefasst.

Aufgrund der geringen Ausbeute und der Instabilität der Verbindung konnten keine weitergehenden Untersuchungen hinsichtlich evtl. vorliegender magnetischer Ordnungsphänomene durchgeführt werden. Auch eine UV/Vis-spektroskopische Untersuchung im Festkörper war aufgrund der hohen Neigung zur Zersetzung nicht möglich.

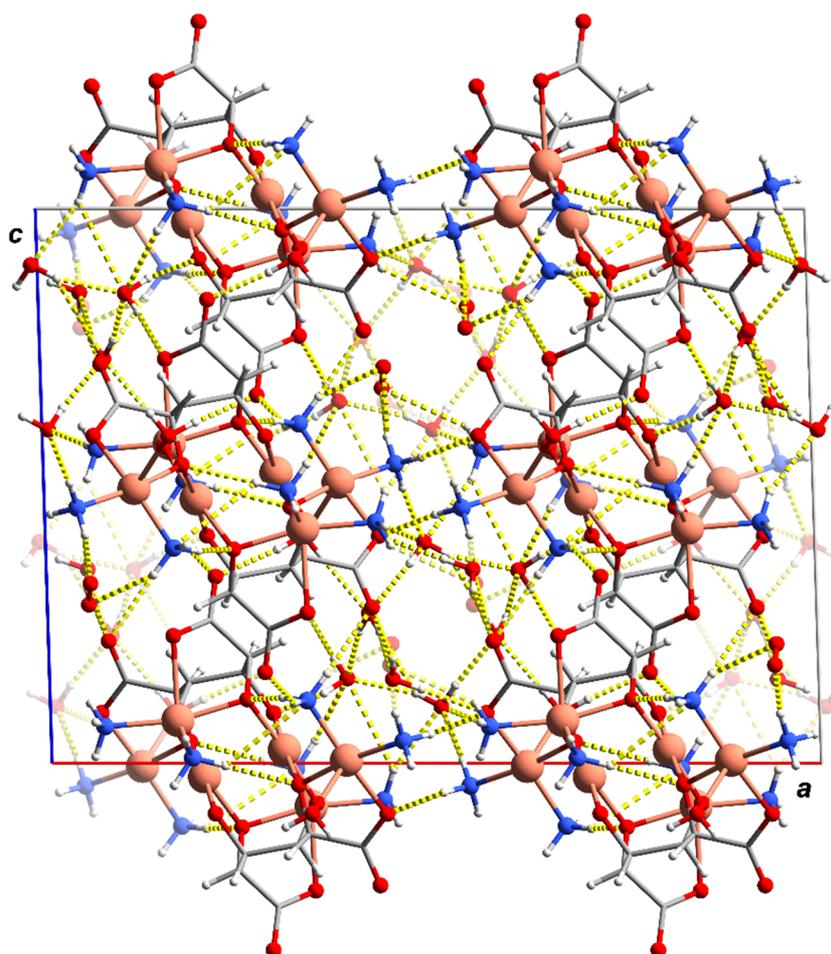


Abbildung 3.58: POV-Ray-Illustration der Molekülstruktur von **29** im Kristall. Blickrichtung entlang [010]. Bei fehlgeordneten Atomen ist lediglich dasjenige dargestellt, welches die höhere Besetzungszahl aufweist. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Sauerstoff rot, Stickstoff blau und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Tabelle 3.30 Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **29**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x, y+1, z$; (ii) $-x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (iii) $-x+1, y-1, -z+\frac{1}{2}$; (iv) $-x+1, y, -z+\frac{1}{2}$; (v) $-x+\frac{1}{2}, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (vi) $-x+1, -y+2, -z+1$; (vii) $x, -y+2, z+\frac{1}{2}$; (viii) $-x+\frac{1}{2}, -y+\frac{3}{2}, -z+1$; (ix) $-x+1, -y+1, -z+1$; (x) $x, -y+1, z+\frac{1}{2}$; (xi) $x, y-1, z$, (xii) $1-x, 1+y, \frac{1}{2}-z$.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O91—H911...O92 ⁱ	0.828(10)	1.976(14)	2.796(4)	171(6)
O91—H912...O8 ⁱⁱ	0.831(10)	1.913(11)	2.742(4)	175(5)
O92—H921...O93 ⁱⁱⁱ	0.829(10)	1.967(15)	2.787(5)	170(5)
O92—H922...O94	0.830(10)	1.930(16)	2.752(5)	170(6)
O93—H931...O1	0.829(10)	2.04(3)	2.819(4)	157(6)
O93—H932...O2 ^{iv}	0.827(10)	1.918(16)	2.724(5)	164(5)
O94—H941...O5 ^v	0.829(10)	1.782(15)	2.597(4)	167(5)
O94—H942...O7	0.826(10)	2.000(11)	2.825(4)	176(5)
O96—H961...O94 ^{iv}	0.827(10)	1.981(16)	2.789(5)	165(5)
O96—H962...O92	0.827(10)	1.934(16)	2.751(5)	170(6)
N1—H711...O1 ^{vi}	0.91	2.38	3.280(5)	168.3
N1—H712...O951	0.91	2.04	2.917(11)	161.5
N1—H712...O952	0.91	2.16	3.061(11)	167.8
N1—H713...O96 ⁱ	0.91	2.27	3.178(5)	172.8
N2—H721...O8 ^{vii}	0.91	2.26	3.110(5)	154.3
N2—H722...O2 ^{vii}	0.91	2.24	3.140(5)	172.1
N2—H723...O6 ^{viii}	0.91	2.05	2.920(4)	159.2
N3—H731...O96	0.91	2.12	3.012(5)	165.0
N3—H732...O96 ^{ix}	0.91	2.25	3.125(6)	160.9
N3—H733...O951 ^{vi}	0.91	2.6	3.361(18)	141.7
N4—H741...O3 ^{viii}	0.91	2.33	3.159(5)	152.3
N4—H742...O94 ^x	0.91	2.53	3.266(5)	138.4
N4—H743...O91 ^{xi}	0.91	2.16	3.039(5)	163.6

3.8.3 Umsetzung des Vorläufers mit Ethylendiamin

Aufgrund der cis-ständigen Amminliganden lag es nahe, einen zu **29** entsprechenden Komplex mit Ethylendiamin zu kristallisieren, der sich möglicherweise durch eine höhere Stabilität auszeichnet und damit eine magnetische Charakterisierung erlaubt. Durch Umsetzung von **28** mit Ethylendiamin in Wasser (1:20) wurde analog zu **29** eine tintenblaue Lösung erhalten (pH 12.5), mit der die gängigen Kristallisationsansätze durchgeführt wurden. Durch Eindiffundieren von Ethanol über die Gasphase bei 4 °C konnten nach einigen Wochen aus der dann rotbraunen Lösung blaue Stäbchen isoliert werden. Die Farbe der Lösung deutete darauf hin, dass die Kupfer(II)-Ionen zu Cu₂O reduziert wurden und der Ligand sich ähnlich einer Fehling-Reaktion zersetzte. Eine Einkristallstrukturanalyse ergab, dass

Glucarat tatsächlich hier als Reduktionsmittel fungierte und selbst zu Oxalat oxidiert wurde. Bereits bei Ansätzen zur Synthese von $[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,3,4,5,6H-6})_2]^{8-}$ war eine hohe Instabilität des Zuckersäure-Anions im stark Alkalischen zu beobachten, die von der Wahl der Base abhängt. Die isolierte Verbindung $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**30**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. In der Molekülstruktur (s. Abb. 3.59) ist ein Kupferzentrum zu erkennen, welches von zwei Ethylendiammin-Liganden und zwei Wassermolekülen verzerrt oktaedrisch koordiniert wird (CShM für OC-6: 1.48771).^[1,235] Die Deformation wird durch den Jahn–Teller-Effekt verursacht, der hier mit einer Differenz der Bindungen von ca. 0.45 Å sehr prominent ist. Auffällig ist zudem die starke Abweichung des Oxalat-Dianions von der Planarität, d. h. von einer idealen D_{2h} -Symmetrie, welche sich in einem Diederwinkel $\sphericalangle(\text{O1–C5–C6–O3})$ von $-36.6(2)^\circ$ äußert. Theoretische Rechnungen belegen jedoch, dass ein D_{2d} -symmetrisches Oxalat-Dianion, in dem die beiden CO_2^- -Fragmente senkrecht zueinander orientiert sind, in der Gasphase und in Lösung das stabilere Konformer darstellt.^[260–262] Clark und Schleyer führen die höhere Stabilität auf die verminderte elektrostatische Repulsion zurück.^[260] Da die Rotationsbarriere mit 8.4–25.1 kJ mol⁻¹ vergleichsweise gering ist, ist eine Planarisierung der Struktur durch andere Effekte, wie koordinative Bindungen, elektrostatische Kation-Anion-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen möglich.^[260–263] In $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist beispielsweise durch die Bindung des Oxalat-Ions an das Kupferzentrum dieses nahezu planar,^[252] wohingegen das Oxalat-Ion in $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mit einem Diederwinkel von $81(1)^\circ$ einer D_{2d} -Symmetrie nahekommt.^[264] In **30** ist die Größe des zuvor beschriebenen Diederwinkels möglicherweise auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Die Parameter aller H-Brücken sind in Tab. 3.31 (S. 114) gelistet.

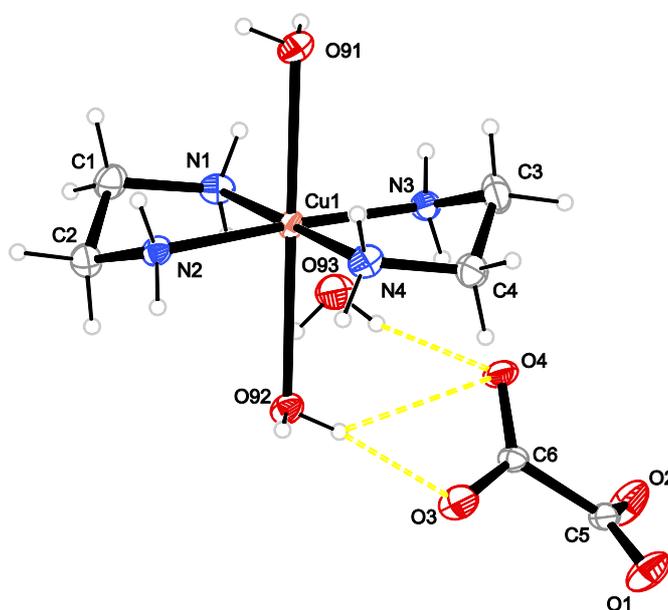


Abbildung 3.59 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **30** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cu1–O91 2.4773(14), Cu1–O92 2.5785(13), Cu1–N1 2.0181(15), Cu1–N2 2.0100(15), Cu1–N3 2.0077(15), Cu1–N4 2.0245(15); O91–Cu1–N1 87.57(5), O91–Cu1–N2 96.48(5), O91–Cu1–N3 86.37(5) O92–Cu1–N1 91.82(5), O92–Cu1–N2 84.16(5), O92–Cu1–N3 93.00(5), N1–Cu1–N2 85.20(6), N1–Cu1–N4 179.53(6), N2–Cu1–N3 177.15(6), N2–Cu1–N4 95.11(6), O1–C5–C6–O3 $-36.6(2)$.

Tabelle 3.31: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **30**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $-x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x+\frac{3}{2}, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O91—H911···O2 ⁱ	0.822(9)	1.953(12)	2.7466(19)	162(2)
O91—H912···O3 ⁱⁱ	0.814(9)	2.100(12)	2.8853(19)	162(2)
O92—H921···O2 ⁱⁱⁱ	0.822(9)	1.935(11)	2.7386(18)	165(2)
O92—H922···O3	0.823(9)	1.925(11)	2.7386(18)	170(2)
O93—H931···O4	0.82	2.05	2.8466(19)	166.3
O93—H932···O92 ^{iv}	0.82	1.96	2.772(2)	168.2
N1—H711···O3 ⁱⁱ	0.91	2.1	2.980(2)	161.9
N1—H712···O93	0.91	2.28	3.066(2)	144.1
N2—H721···O1 ⁱⁱⁱ	0.91	2.13	3.036(2)	174.0
N2—H722···O4 ⁱ	0.91	2.06	2.9615(19)	168.2
N3—H731···O4	0.91	2.15	3.052(2)	172.3
N3—H732···O1 ⁱⁱ	0.91	2.02	2.902(2)	164.1
N4—H741···O93 ⁱ	0.91	2.34	3.074(2)	137.7
N4—H742···O2 ⁱⁱⁱ	0.91	2.19	3.041(2)	156.0

3.9 Gallium(III)-Komplexe mit deprotonierten Zuckersäuren

3.9.1 Allgemeines

Während die Koordinationschemie von Übergangsmetallionen mit Zuckerderivaten im Wässrigen in einigen Fällen bereits umfassend untersucht wurde, sind bei Hauptgruppenelementen oft nur wenige Regeln vorhanden, die eine Vorhersage des Verhaltens in Lösung erlauben. Dies trifft insbesondere für das dreiwertige Metallion Gallium(III) zu, das vor allem in Abwesenheit eines Liganden ähnlich zum leichteren Homologen Aluminium(III) eine hohe Tendenz zur Bildung von Hydroxidometallaten zeigt. Demnach treten hier als wesentliche Spezies das Keggin-Ion $[\{GaO_4\}Ga_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (pH 3–4),^[197,199] das schwerlösliche $Ga(OH)_3$ (ab pH ca. 2.8, dominierend zwischen pH 4.5 und 8.5)^[195] bzw. dessen Mischoxidhydroxide und im Alkalischen das $[Ga(OH)_4]^-$ -Anion (ab pH 8) auf.^[203] Es ist anzunehmen, dass diese Spezies im Gegensatz zum Übergangsmetallion Kupfer(II), dessen Koordinationschemie mit Zuckersäuren in vorhergehenden Abschnitten ausführlich betrachtet wurde, und analog zum leichteren Homolog Aluminium(III) eine deutliche Konkurrenz zu den Zielkomplexen darstellen. $Ga(OH)_3$ zeigt selbst unter schwach alkalischen Bedingungen in verdünnten Laugen eine sehr hohe Löslichkeit. Dagegen sind bei frisch gefälltem $Cu(OH)_2$ Laugenkonzentrationen von $c_{NaOH} \gg 5 \text{ mol L}^{-1}$ notwendig, um eine klare Lösung mit der tiefblauen Spezies $[Cu(OH)_4]^{2-}$ zu erhalten. Demnach muss im Alkalischen stets die Koexistenz des Tetrahydroxidogallats(III) bedacht werden. Bisher wurden nur wenige Verbindungen von Gallium(III) mit Bioliganden im Wässrigen kristallisiert und umfassend charakterisiert, weshalb im Rahmen dieser Arbeit zunächst verschiedene Gallium(III)-Salze auf ihre Eignung als Edukt getestet und diese dann mit Hydroxycarbonsäuren umgesetzt wurden. Der Schwerpunkt lag dabei auf den Zuckersäuren L-Weinsäure und Xylarsäure, mit denen mit Kupfer(II) (u. a. in dieser Arbeit) bzw. mit den dreiwertigen Metallionen Cr^{III} und Al^{III} in der Vergangenheit bereits Erfolge erzielt wurden.^[5,138] Zudem lag es aufgrund des Diamagnetismus der entstehenden Gallium(III)-Komplexe nahe, die Speziesbildung mittels $^{13}C\{^1H\}$ -NMR durch Betrachtung der koordinationschemischen Verschiebungen (CIS-Werte) sowie mittels ^{71}Ga -NMR-Spektroskopie zu verfolgen. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Umsetzungen von Gallium(III)-Salzen mit deprotonierten Zuckersäuren sowie die Resultate der NMR-spektroskopischen Studien vorgestellt.

3.9.2 Umsetzung von Gallium(III) mit L-Tartrat

Wird eine wässrige Lösung von zwei Äquivalenten L-Weinsäure und acht Äquivalenten NaOH mit einer einem Äquivalent GaCl_3 umgesetzt, bildet sich ein farbloser Niederschlag, der sofort wieder in Lösung geht. Durch Eindampfen von Methanol in die Reaktionslösung ($c_{\text{Ga}} = 0.103 \text{ mol L}^{-1}$) werden wenige farblose Plättchen erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind.

Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass es sich hier um die dinukleare Verbindung $\text{Na}_4[\text{Ga}_2(\text{L-tartrH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)_2(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**31**) handelt. Der Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur des Anions im Kristall ist in Abb. 3.60 illustriert.

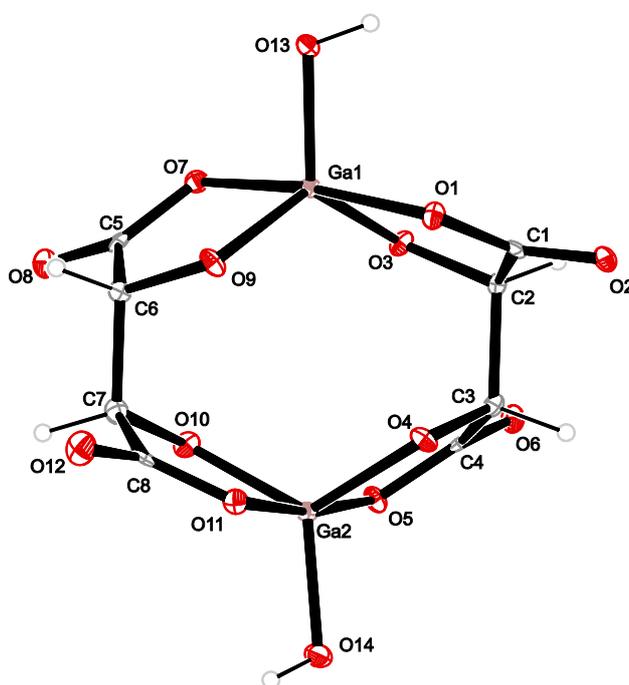


Abbildung 3.60: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von **31** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ga1–O1 2.065(3), Ga1–O3 1.856(3), Ga1–O7 2.008(3), Ga1–O9 1.847(3), Ga1–O13 1.835(3), Ga2–O4 1.853(3), Ga2–O5 2.008(2), Ga2–O10 1.841(2), Ga2–O11 2.073(3), Ga2–O14 1.835(3); O1–Ga1–O3 84.48(11), O1–Ga1–O7 171.30(10), O1–Ga1–O13 94.15(11), O3–Ga1–O9 125.77(11), O3–Ga1–O13 120.39(11), O7–Ga1–O13 94.03(11), O9–Ga1–O13 113.78(11), O4–Ga2–O5 86.01(11), O4–Ga2–O11 90.28(11), O4–Ga2–O14 115.01(11), O5–Ga2–O11 171.87(10), O5–Ga2–O14 94.22(11), O10–Ga2–O11 83.99(10), O11–Ga2–O14 93.90(11).

Die Gallium(III)-Zentren werden jeweils von zwei deprotonierten Hydroxycarbonsäurefunktionen zweier Tartratoliganden sowie einem Hydroxido-Sauerstoffatom nahezu ideal trigonalbipyramidal koordiniert (CShM für *TBPY*-5: Ga1 0.70512, Ga2: 0.54302).^[1,236] Die Äquatorialebene des Koordinationspolyeders wird durch das Hydroxidosauerstoffatom und durch die Alkoxy-sauerstoffatome beschrieben, wohingegen in der Apikalen die Carboxylatsauerstoffatome zu finden sind.

Die Diskrepanz zwischen apikalen und äquatorialen Ga–O-Bindungslängen ist dabei auffallend, im Einzelnen reichen die Gallium-Sauerstoff-Abstände von 1.835(3) bis 1.856(3) Å (äquatorial) bzw. von 2.008(2) bis 2.073(3) Å (apikal). Dass die Deformation des idealen Polyeders insgesamt nur geringfügig ist, lässt sich an den Bindungswinkel der äquatorialen cis-ständigen Atome zeigen, die mit 113.78(11) bis 125.77(11)° nur wenig von den perfekten 120° abweichen. Auch die Bindungswinkel der cis-ständigen Sauerstoffatome, von denen eines in der Apikalen lokalisiert ist, befinden sich mit 83.99(10) bis 94.37(10)° nahe am Idealwert (hier 90°).

Bei einem Blick auf einen größeren Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **31** wird deutlich (s. Abb. 3.61), dass die $[\text{Ga}_2(\text{L-tartH}_2)_2(\text{OH})_2]^{4-}$ -Ionen unmittelbar über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Ketten bilden, die sich entlang [010] ausbreiten. Ein herausragendes Strukturelement ist dabei der intermolekulare Ring $\text{Ga1-O13-H813}\cdots\text{O12}^i\text{-C8}^i\text{-O11}^i\text{-Ga2}^i\text{-O14}^i\text{-H814}^i\cdots\text{O2-C1-O1}$, der graphensatztheoretisch mit dem Deskriptor $R_2^2(12)$ beschrieben werden kann.^[2] Die Ketten sind wiederum entlang [001] über H-Brücken verbunden, die *via* Kristallwassermoleküle vermittelt werden. So bildet sich ein komplexes Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk, das einen wesentlichen Anteil zur Stabilität der Struktur beiträgt. Die Parameter der intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tab. 3.32 (S. 118) aufgeführt.

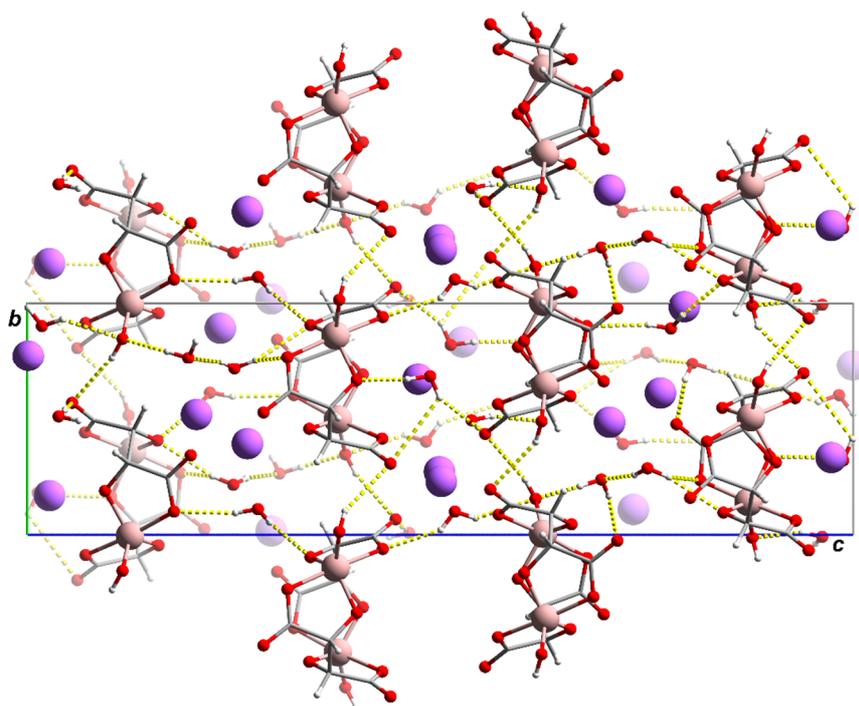


Abbildung 3.61: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **31** im Kristall. Blickrichtung entlang [100]. Bindungen der Sauerstoffatome zu den Natrium-Ionen sind zur Übersicht entfernt. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Sauerstoff rot, Natrium blau und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Tabelle 3.32: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **31**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x, y+1, z$; (ii) $x, y-1, z$; (iii) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, -z+1$; (iv) $x-1, y-1, z$; (v) $x+1, y+1, z$; (vi) $-x+2, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (vii) $x+1, y, z$; (viii) $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O13—H813···O12 ⁱ	0.84	2.42	3.183(4)	151.6
O14—H814···O2 ⁱⁱ	0.84	2.33	3.162(4)	168.8
O91—H911···O1 ⁱⁱ	0.827(14)	2.22(3)	2.928(4)	144(4)
O91—H912···O14 ⁱⁱⁱ	0.827(14)	2.37(4)	2.929(4)	126(4)
O92—H921···O2 ^{iv}	0.832(13)	2.016(16)	2.832(4)	166(4)
O92—H922···O13 ⁱⁱ	0.814(13)	1.989(16)	2.780(4)	164(4)
O93—H931···O9 ⁱⁱ	0.834(14)	1.87(3)	2.632(4)	151(5)
O93—H932···O2 ⁱⁱⁱ	0.830(14)	2.10(2)	2.855(4)	150(4)
O94—H941···O8 ^v	0.819(13)	2.030(16)	2.838(4)	169(4)
O94—H942···O14 ⁱ	0.828(13)	1.877(16)	2.692(4)	168(4)
O95—H951···O5 ^{vi}	0.823(13)	2.237(16)	3.049(4)	169(4)
O95—H951···O6 ^{vi}	0.823(13)	2.60(4)	3.054(4)	116(3)
O95—H952···O3 ^{vii}	0.834(13)	2.056(18)	2.850(4)	159(4)
O96—H961···O3 ^{viii}	0.835(13)	2.323(17)	3.117(4)	159(2)
O96—H962···O94 ⁱⁱ	0.831(14)	1.950(16)	2.769(4)	168(4)

Wird ein Äquivalent GaCl₃ zu einer wässrigen Lösung von L-Weinsäure und LiOH im Molverhältnis 3:12 zugesetzt, resultiert ebenfalls eine farblose Lösung ($c_{\text{Ga}} = 0.125 \text{ mol L}^{-1}$). Aus dieser lassen sich durch Zugabe von wenig Dimethylsulfoxid nach einigen Tagen Lagerung bei 4 °C stark verwachsene farblose Kristalle gewinnen, an denen eine röntgenographische Untersuchung möglich ist. Eine Einkristallstrukturanalyse ergab, dass sich ein mononuklearer Komplex gebildet hat, bei dem ähnlich zu den Bis(tartrato)cupraten(II) zwei Tartrat-Ionen über die Alkoxy-sauerstoffatome an das Metallzentrum koordinieren. In Abb. 3.62 (S. 119) sind die Molekülstrukturen der beiden Anionen im Kristall illustriert. Der Komplex kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_422$ mit zwölf Formeleinheiten pro Elementarzelle und zwei halben Molekülen mit zwei kristallographisch unabhängigen Galliumzentren in der asymmetrischen Einheit. Die Metallatome sind nahezu unverzerrt quadratisch-pyramidal (CShM für SPY-5: Ga1 0.03853, Ga2 0.03147)^[1,236] von den Alkoxy-sauerstoffatomen der Tartrat-Ionen und einem Hydroxidosauerstoffatom in der Apikalen umgeben. Die Ga–O-Abstände erstrecken sich in der Grundfläche der Pyramide zwischen 1.916(4) und 1.939(4) Å, während der Abstand vom Gallium-Ion zum apikalen Sauerstoffatom im Mittel 1.838 Å beträgt. Dass die Deformation der Koordinationsstruktur minimal ist, lässt sich an den Bindungswinkeln O–Ga1–O7 bzw. O–Ga2–O14 erkennen, die sich mit 105.12(10) bis 106.92(13)° nur geringfügig von den idealen 104.48° unterscheiden. Aufgrund der geringen Kristall- und Datenqualität konnten nicht alle Lithium-Ionen und Wassermoleküle eindeutig lokalisiert werden. Eine nicht kleine Anzahl der

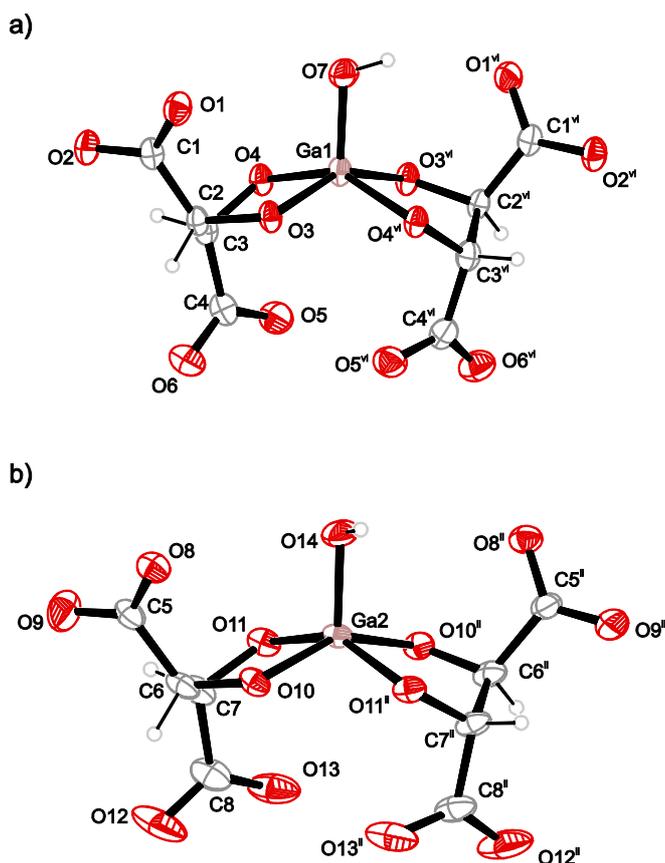


Abbildung 3.62: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der beiden Anionen a) und b) von **32** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Anionen wurden einzeln aus der Struktur entnommen und nicht zueinander skaliert. Wasserstoffatome an O7 und O14 sind jeweils fehlgeordnet. Symmetriecode: (ii) $-x+1, -y+1, z$; (vi) $-x+y, y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ga1–O3 1.939(4), Ga1–O4 1.918(4), Ga1–O7 1.849(5), Ga2–O10 1.938(4), Ga2–O11 1.916(4), Ga2–O14 1.826(5); O3–Ga1–O7 105.00(15), O3–Ga1–O3^{vi} 149.99(15), O3–Ga1–O4^{vi} 85.91(19), O4–Ga1–O7 106.92(13), O4–Ga1–O3^{vi} 85.91(18), O4–Ga1–O4^{vi} 146.16(16), O10–Ga2–O11 85.60(17), O10–Ga2–O14 105.12(10), O10–Ga2–O10ⁱⁱ 149.76(15), O10–Ga2–O11ⁱⁱ 86.05(16), O11–Ga2–O14 106.21(10), O11–Ga2–O11ⁱⁱ 147.59(15), O14–Ga2–O10ⁱⁱ 105.12(10).

gefundenen Wassermoleküle und Lithium-Ionen zeichnet sich zudem durch eine starke Fehlordnung aus, die die Formulierung einer endgültigen Summenformel erschwert. Dagegen ist die Auflösung für das Komplex-Ion groß genug, dass die Schweratome in der Umgebung des Gallium-Zentrums zuverlässig detektiert werden konnten. Der Grad der Deprotonierung des apikalen Liganden ist aufgrund der C_2 -Achse, die entlang der Bindung Ga1–O7 bzw. Ga1–O14 verläuft, unsicher. Die Abstände Ga1–O7 und Ga1–O14 sind allerdings sehr ähnlich zu den Bindungslängen Ga1–O13 und Ga–O14 in **31**, sodass anzunehmen ist, dass es sich um einen Hydroxido-Liganden handelt, bei dem das gebundene Wasserstoffatom über zwei Positionen fehlgeordnet ist. Werden die Atome betrachtet, die auf der Differenzfourier-Karte lokalisiert werden konnten, und an den Lösungsmittelsauerstoffatomen Wasserstoffatome ergänzt, lässt sich die vorläufige Summenformel $\text{Li}_4[\text{Ga}(\text{L-tarH}_{-2-\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3})_2\text{OH}]^{2-} \cdot 7.17\text{H}_2\text{O}$ formulieren. Eine Bestimmung der Restelektronendichte mittels des Befehls SQUEEZE in PLATON ergab eine Restelektronenzahl von 602 für ein Zellvolumen von 2702 \AA^3 .^[265] Pro

Formeleinheit könnte dies zwei Lithium-Ionen und etwa 4.5 Wassermolekülen entsprechen, sodass die Summenformel $\text{Li}_6[\text{Ga}(\text{L-tartrH}_{-2-\kappa^2\text{O}^2,\text{O}^3})_2\text{OH}]\cdot 11.67\text{H}_2\text{O}$ (**32**) resultiert. Diese Formel ist jedoch im Hinblick auf die tatsächliche Zahl der Wassermoleküle vergleichsweise ungewiss. Die Qualität der Kristalle konnte auch unter Variation der Reaktions- und Kristallisationsbedingungen nicht verbessert werden. Eine CHN-Elementaranalytik, die die korrekte Summenformel klären könnte, konnte aufgrund der geringen Ausbeute nicht durchgeführt werden.

3.9.3 Umsetzung von Gallium(III) mit Xylarat

Wird eine wässrige Lösung von zwei Äquivalenten Xylarsäure und zehn Äquivalenten LiOH mit einem Äquivalent $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ umgesetzt, resultiert eine braune Lösung ($c_{\text{Ga}} = 0.125 \text{ mol L}^{-1}$), aus der sich durch Zugabe von Dimethylsulfoxid und Lagerung bei 4 °C farblose Plättchen von $\text{Li}_7[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_{21,2,3,4,5}\text{H}_{-5-\kappa\text{O}^2,\text{O}^3,\text{O}^4})_2]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**33**) isolieren lassen. Im Unterschied zu den Tartratogallaten(III) konnte das Zielprodukt hier mit einer hohen Ausbeute von 88 % erhalten werden. Die Reinheit wurde mittels CHN-Elementaranalytik und ICP-Schweratomanalyse bestätigt.

Gemäß einer röntgenographischen Untersuchung kristallisiert die Verbindung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur des Anions ist in Abb. 3.63 illustriert. Das Gallium-

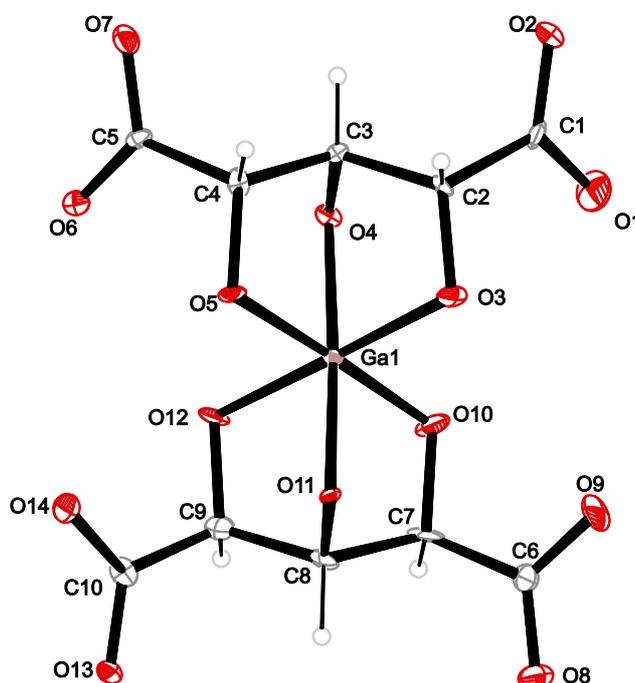


Abbildung 3.63: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von **33** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ga1–O3 1.958(5), Ga1–O4 1.967(5), Ga1–O5 2.007(5), Ga1–O10 1.959(5), Ga1–O11 1.972(5), Ga1–O12 1.983(5); O3–Ga1–O4 83.4(2), O3–Ga1–O10 91.1(2), O3–Ga1–O11 96.9(2), O3–Ga1–O12 178.5(2), O4–Ga1–O10 98.5(2), O4–Ga1–O11 176.1(2), O4–Ga1–O12 95.4(2), O5–Ga1–O10 177.1(2), O5–Ga1–O12 92.09(19), O10–Ga1–O11 85.4(2), O10–Ga1–O12 88.2(2), O11–Ga1–O12 84.4(2).

zentrum wird schwach verzerrt oktaedrisch (CShM für $OC-6$ 0.38427)^[1,235] bisfacial von den Alkoxyoxygenatomen der Xylarat-Pentaanionen koordiniert. Die leichte Deformation äußert sich in den Bindungswinkeln cis-ständiger Sauerstoffatome, die mit Extremwerten von $83.4(2)^\circ$ (O3–Ga1–O4) und $98.5(2)^\circ$ (O4–Ga1–O10) von einem idealen rechten Winkel abweichen. Die Ga–O-Abstände unterscheiden sich dagegen mit einem Minimalwert von $1.958(5)$ Å und einem Maximalwert von $2.007(5)$ Å lediglich geringfügig voneinander. Fünf der sieben Lithium-Ionen sind zusätzlich an den Carboxylatsauerstoffatomen und/oder an Alkoxyoxygenatomen gebunden und stellen damit ähnlich zu den Gegenionen in den Bis(tartrato)cupraten zusätzliche Lewis-Acidität zur Stabilisierung des Komplex-Ions zur Verfügung.

Ein größerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur (s. Abb. 3.64) zeigt, dass die Komplex-Ionen über Wasserstoffbrücken wechselwirkende Schichten parallel zur Ebene (100) bilden. Zwischen diesen sind wiederum Schichten von Wassermolekülen zu finden, die die Struktur über H-Brücken stabilisieren. Die Parameter der intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken, die aufgelöst werden konnten, sind in Tab. 3.33 (S. 122) zusammengestellt.

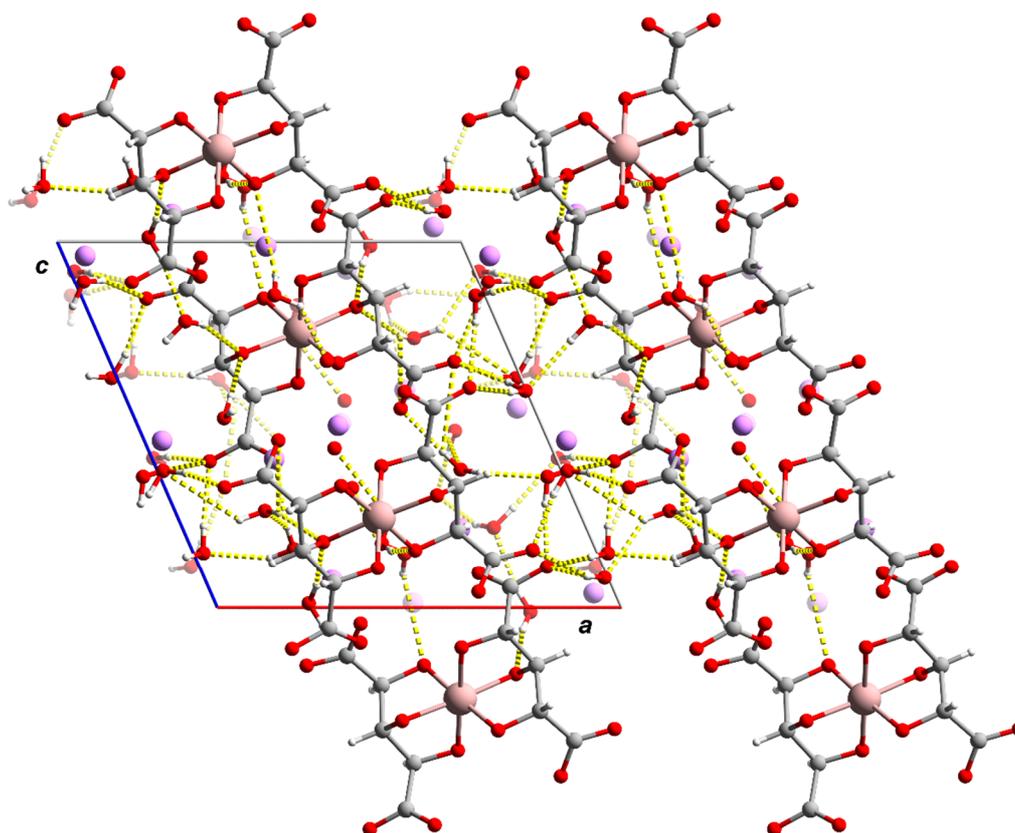


Abbildung 3.64: POV-Ray-Darstellung eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur von **33**. Blickrichtung entlang [010]. Bei fehlgeordneten Atomen ist lediglich dasjenige abgebildet, welches die höchste Besetzungszahl aufweist. Bindungen der Sauerstoffatome zu den Lithium-Ionen sind zur Übersicht entfernt. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Sauerstoff rot, Lithium blau und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Tabelle 3.33: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **33**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x-1, y, z-1$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x, y-\frac{1}{2}, -z+1$; (iv) $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+2$; (v) $-x, y-\frac{1}{2}, -z+2$; (vi) $x, y, z+1$; (vii) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z+2$; (viii) $x+1, y, z+1$; (ix) $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+1$; (x) $x, y, z-1$; (xi) $-x, y+\frac{1}{2}, -z+2$.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O93—H931···O13 ⁱ	0.829(11)	1.936(19)	2.755(7)	170(8)
O93—H932···O2	0.828(11)	1.933(14)	2.760(7)	176(6)
O94—H941···O8 ⁱⁱ	0.828(11)	2.02(2)	2.823(7)	164(6)
O94—H942···O2 ⁱⁱⁱ	0.828(11)	1.854(19)	2.671(7)	169(7)
O95—H951···O910 ^{iv}	0.828(11)	2.15(4)	2.902(8)	150(8)
O95—H952···O4	0.833(11)	1.795(14)	2.621(7)	171(6)
O96—H961···O2 ⁱⁱⁱ	0.829(11)	2.00(2)	2.814(6)	166(7)
O96—H962···O13 ^{iv}	0.831(11)	1.935(14)	2.763(7)	175(5)
O97—H971···O7	0.829(11)	1.93(3)	2.724(7)	159(7)
O97—H972···O8 ⁱⁱ	0.829(11)	1.859(16)	2.684(7)	174(7)
O98—H981···O7 ^v	0.830(11)	2.08(3)	2.848(7)	154(7)
O98—H982···O13 ⁱⁱ	0.830(11)	1.85(2)	2.670(7)	169(7)
O99—H991···O918 ^{vi}	0.831(11)	1.90(5)	2.577(15)	138(6)
O99—H991···O919 ^{vi}	0.831(11)	2.57(7)	3.082(17)	121(7)
O99—H992···O12 ^{vii}	0.838(11)	2.07(8)	2.627(7)	124(8)
O910—H903···O93 ^{viii}	0.833(11)	2.13(4)	2.888(7)	151(8)
O910—H904···O9 ^{vi}	0.833(11)	1.85(2)	2.649(7)	161(7)
O911—H913···O5 ^{iv}	0.828(11)	1.84(3)	2.642(8)	164(9)
O911—H914···O921 ^{vi}	0.828(11)	1.99(5)	2.535(19)	122(5)
O912—H923···O94 ^{vii}	0.828(11)	2.055(14)	2.882(7)	177(7)
O912—H924···O4 ^{vii}	0.825(11)	1.97(3)	2.764(7)	160(7)
O913—H933···O7 ⁱⁱⁱ	0.829(11)	1.89(2)	2.702(7)	167(6)
O913—H934···O8 ^{ix}	0.824(11)	2.01(3)	2.801(8)	162(7)
O914—H943···O9 ^{ix}	0.830(11)	2.92(8)	3.415(9)	120(7)
O914—H943···O11 ^{ix}	0.830(11)	1.96(4)	2.707(7)	150(8)
O914—H944···O98 ^x	0.829(11)	2.14(5)	2.831(7)	141(7)
O915—H953···O912 ^{iv}	0.831(11)	2.06(3)	2.819(6)	152(6)
O915—H954···O11 ^{iv}	0.836(11)	1.853(16)	2.678(7)	169(6)
O916—H963···O1 ^{vi}	0.833(11)	2.17(4)	2.859(7)	141(5)
O916—H963···O914 ^{vi}	0.833(11)	2.68(5)	3.308(9)	134(5)
O916—H964···O96 ^{xi}	0.831(11)	2.13(3)	2.904(7)	156(7)

Durch Substitution der Base LiOH durch NaOH und anschließendes Eindiffundieren von Ethanol über die Gasphase lässt sich aus einer zu **33** entsprechenden hellbraunen Reaktionslösung ($c_{\text{Ga}} = 0.125 \text{ mol L}^{-1}$) das Natrium-Salz des $[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5}\text{-kO}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)_2]^{7-}$ -Ions in Form von farblosen Plättchen in ähnlich hoher Ausbeute (82.7 %) gewinnen. Die isolierte Verbindung

$\text{Na}_7[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5-\kappa}\text{O}^2,\text{O}^3,\text{O}^4)_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**34**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Der zweite Teil des Moleküls wird durch das im Metallzentrum gelegene Inversionszentrum erzeugt (Molekülstruktur des Anions im Kristall s. Abb. 3.65). Im Vergleich zur Umgebung um das Galliumzentrum in **33** ist das Oktaeder hier zwar in höherem Maße, aber dennoch nur schwach verzerrt (CShM für OC-6 0.45556).^[1,235] Die Ga–O-Abstände sind mit 1.965(3) bis 2.037(3) Å im Durchschnitt geringfügig länger als in **33**, auch die Bindungswinkel sind mit einem Bereich von 83.98(11)° und 96.49(9)° im Mittel größer als im Lithiumsalz. Die Kristallstruktur wird durch ein umfangreiches Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk stabilisiert, das im Detail aufgelöst werden konnte. Die Abstände und Winkel der H-Brücken sind in Tab. 3.34 zusammengefasst.

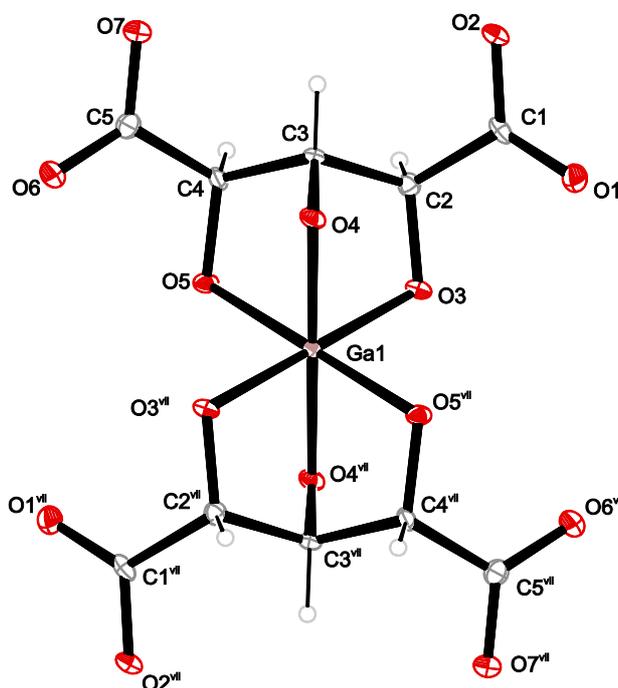


Abbildung 3.65: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von **33** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: (vii) $1-x, 2-y, -z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ga1–O3, 1.965(3); Ga1–O4, 1.965(2); Ga1–O5, 2.037(3); O3–Ga1–O4 83.98(11), O3–Ga1–O5 89.51(11), O3–Ga1–O4^{vii} 96.02(11), O4–Ga1–O5 83.07(9), O4–Ga1–O5^{vii} 96.94(9), O5–Ga1–O3^{vii} 90.49(11), O3^{vii}–Ga1–O4^{vii} 83.98(11), O4^{vii}–Ga1–O5^{vii} 83.07(9).

Tabelle 3.34: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **34**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $-x, -y+2, -z$; (ii) $x-1, y, z+1$; (iii) $-x, -y+1, -z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z$; (v) $x-1, y, z$; (vi) $-x, -y+1, -z+1$; (vii) $1-x, 2-y, -z$.

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O91–H911···O4 ⁱ	0.833(10)	1.889(12)	2.705(3)	166(2)
O91–H912···O2 ⁱⁱ	0.831(10)	1.955(13)	2.777(3)	170(4)
O92–H921···O7	0.831(10)	1.98(6)	2.632(10)	135(9)

Tabelle 3.34 (Fortsetzung).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O92—H922...O6 ⁱⁱⁱ	0.831(10)	2.53(4)	3.338(9)	164(11)
O92—H922...O7 ⁱⁱⁱ	0.831(10)	2.02(7)	2.696(9)	137(10)
O93—H931...O95	0.837(10)	1.894(16)	2.689(4)	158(4)
O93—H932...O2 ^{iv}	0.837(10)	2.033(18)	2.820(3)	157(4)
O94—H941...O5 ^v	0.828(10)	1.945(13)	2.767(3)	171(4)
O94—H942...O7 ⁱⁱⁱ	0.827(10)	2.029(15)	2.810(4)	157(3)
O95—H951...O2 ⁱⁱ	0.825(10)	2.056(19)	2.799(4)	150(3)
O95—H952...O5 ^{vi}	0.826(10)	1.882(13)	2.697(3)	169(4)
O96—H961...O2 ⁱⁱ	0.831(10)	2.228(13)	3.044(3)	167(3)
O96—H962...O4 ⁱ	0.830(10)	1.881(12)	2.706(3)	172(4)

Werden nun die Komponenten NaOH und Ga(NO₃)₃ durch KOH und GaCl₃ ersetzt und langsam Ethanol über die Gasphase in die resultierende Reaktionslösung (Ga^{III}:Xylarsäure:KOH=1:2:10, c_{Ga} = 0.096 mol L⁻¹) eindiffundiert, scheidet sich nicht wie erwartet das analoge Kaliumsalz ab, sondern es bilden sich wenige farblose Kristalle einer oligonuklearen Spezies.

Die Verbindung mit der aus den Daten der Strukturverfeinerung entnommenen Summenformel K₆[Ga₃(Xyl1,5A₂1,2,3,4,5H₋₅-κ⁵O^{1,2,3,4,5})₃]·11H₂O kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe R $\bar{3}$ mit 18 Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Diese Formel beschreibt allerdings nur unzureichend den tatsächlichen Aufbau des Komplexes. *De facto* zeigt die Kristallstruktur zwei kristallographisch unabhängige sechskernige Hexa(xylarato)gallat(III)-Ionen, sodass die Summenformel K₂₄[(Ga₆(Xyl1,5A₂1,2,3,4,5H₋₅-κ⁵O^{1,2,3,4,5})₆]₂·132H₂O (**35**) vorzuziehen ist. Während ein Komplex-Ion ein kristallographisches Galliumatom (Ga1) enthält, das durch Symmetrieoperationen vervielfacht wird, sind in der zweiten Einheit zwei nicht durch Symmetrie überführbare Galliumzentren (Ga2 und Ga3) und zwei unterschiedliche Xylaratanionen zu finden. Diese werden durch C₃-Achsen und Inversionszentren verdreifacht, sodass wie im Falle von Ga1 ein Hexa(xylarato)hexagallat(III) entsteht. Die Molekülstrukturen der beiden Anionen im Kristall sind in Abb. 3.66 (S. 125) und Abb. 3.67 (S. 126) illustriert. Ein Anion lässt sich jeweils in zwei Ga₃(Xyl1,5A₂H₋₅)₃-Untereinheiten einteilen, in denen drei Gallium-Zentren über die deprotonierten Hydroxycarbonsäuregruppen des Zuckersäureanions miteinander verknüpft sind. Diese beiden Untereinheiten werden wiederum im Falle des Anions in Abb. 3.65 über die Alkoxysauerstoffatome O4 und O5 verbunden, sodass ein radförmiges, ca. 1-nm-großes hexanukleares nahezu zentrosymmetrisches Hexa(xylarato)hexagallat(III) resultiert. Dabei überbrückt das Sauerstoffatom O5 zwei Galliumzentren, während O4 lediglich an ein Galliumzentrum der unteren Einheit bindet. Das Komplex-Ion um Ga2 und Ga3 ist analog aufgebaut. Daraus ergibt sich für jedes Galliumzentrum eine verzerrt oktaedrische Umgebung aus vier Alkoxysauerstoffatomen und zwei Carboxylatsauerstoffatomen (CShM-Werte s. Abb. 3.66, S. 125 und Abb. 3.67).^[1,235] Die Deformation der Koordinationsumgebungen um die Galliumzentren ist hier ausgeprägter als in den zuvor diskutierten Xylaratogallaten(III).

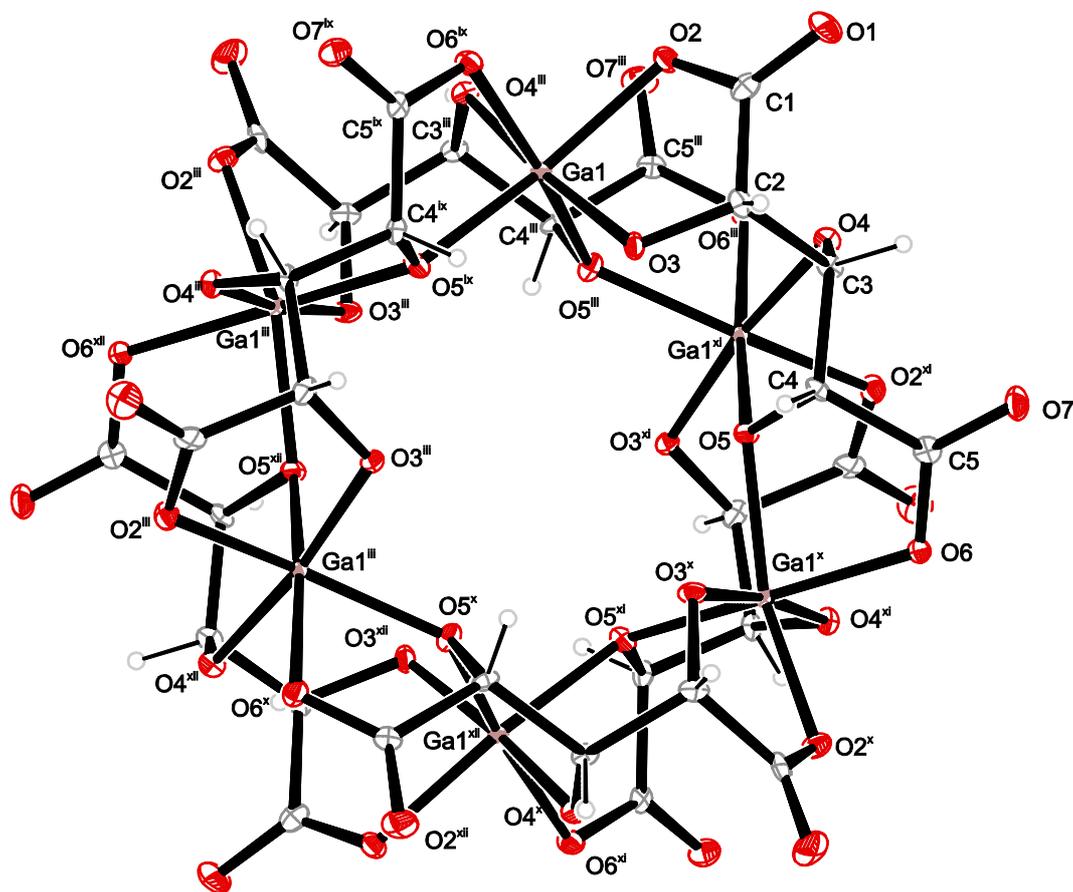


Abbildung 3.66: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des ersten Anions von **35** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 75 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: (iii) $y^{-1/3}, -x+y+1/3, -z+4/3$; (ix) $-x+y, -x+1, z$, (x) $1-y, 1+x-y, z$, (xi) $2/3+x-y, 1/3+x, 4/3-z$, Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ga1–O2 2.054(2), Ga1–O3 1.894(2), Ga1–O5^{ix} 2.027(2), Ga1–O6^{ix} 2.051(3), Ga1–O4ⁱⁱⁱ 1.890(2), Ga1–O5ⁱⁱⁱ 2.014(2); O2–Ga1–O3 81.86(9), O2–Ga1–O5^{ix} 157.44(9), O2–Ga1–O6^{ix} 82.29(9), O2–Ga1–O5ⁱⁱⁱ 101.13(10), O3–Ga1–O5^{ix} 87.26(10), O3–Ga1–O6^{ix} 99.75(10), O3–Ga1–O4ⁱⁱⁱ 172.34(11), O5^{ix}–Ga1–O6^{ix} 80.16(11), O5^{ix}–Ga1–O4ⁱⁱⁱ 99.59(12), O5^{ix}–Ga1–O5^{ix} 98.78(12), O6^{ix}–Ga1–O5ⁱⁱⁱ 168.93(10); CShM für OC-6: Ga1 1.71869.^[1,235]

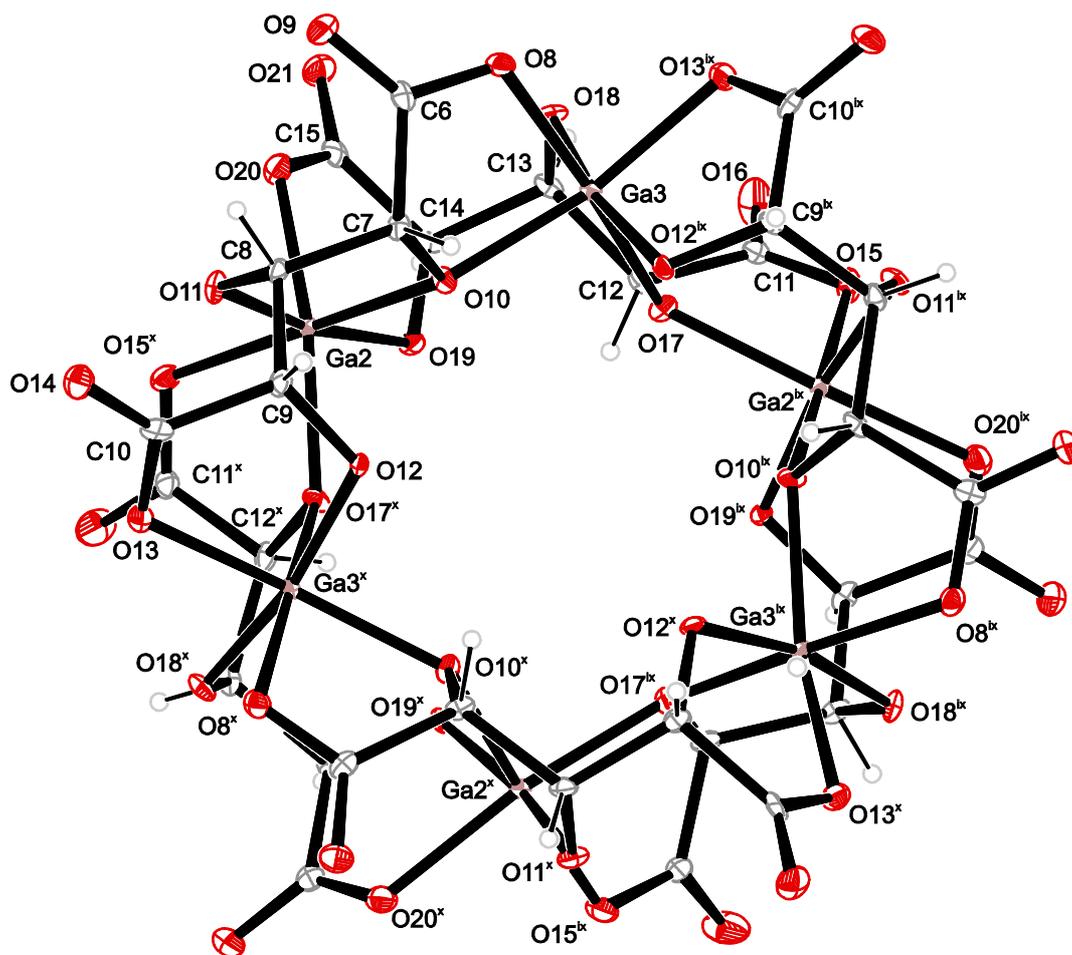


Abbildung 3.67: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des zweiten Anions von **35** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 75 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriecode: (ix) $-x+y, -x+1, z$, (x) $1-y, 1+x-y, z$, Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ga2–O10 2.035(2), Ga2–O11 1.876(2), Ga2–O19 1.916(2), Ga2–O20 2.054(2), Ga2–O15^x 2.015(3), Ga2–O17^x 2.034(3), Ga3–O8 2.029(2), Ga3–O10 2.039(3), Ga3–O17 2.033(2), Ga3–O18 1.886(2), Ga3–O12^{ix}, 1.911(2), Ga3–O13^{ix} 2.044(3); O10–Ga2–O11 85.05(10), O10–Ga2–O20 96.76(9), O10–Ga2–O15^x 175.15(10), O10–Ga2–O17^x 97.96(9), O11–Ga2–O19 170.38(10), O11–Ga2–O17^x 98.45(10), O19–Ga2–O20 82.89(9), O19–Ga2–O15^x 95.17(10), O20–Ga2–O17^x 163.63(9), O15^x–Ga2–O17^x 80.50(11), O8–Ga3–O10 80.47(9), O8–Ga3–O17, 168.71(8), O8–Ga3–O12^{ix} 101.54(9), O8–Ga3–O13^{ix} 81.08(10), O10–Ga3–O18 103.42(10), O10–Ga3–O13^{ix} 156.44(9), O17–Ga3–O18 83.77(8), O17–Ga3–O13^{ix} 102.80(10), O18–Ga3–O12^{ix} 168.16(13), O12^{ix}–Ga3–O13^{ix} 82.31(12). CShM für OC-6: Ga2 1.00512, Ga3 2.10513.^[1,235]

Aus einer *shape*-Karte für hexakoordinierte Zentren mit den Positionen der Galliumzentren von **35** ist ersichtlich (s. Abb. 3.68, S. 127), dass die Deformationen der Koordinationsumgebung in etwa dem Bailar-Pfad folgen, der ein ideales Oktaeder in ein trigonales Prisma überführt. Im Einzelnen betragen die Abweichungen von diesem Transformationsweg für die Metallzentren 7.1 % (Ga1), 6.6 % (Ga2) und 5.7 % (Ga3), wobei die Verzerrung bei Ga3 am höchsten ausfällt. Im Detail zeigt sich diese Deformation bei den Abständen der koordinierenden Sauerstoffatome von den Galliumzentren, die sich zusammenfassend über einen Bereich von 1.876(2) bis 2.054(2) Å erstrecken. Dabei sind die Carboxylatsauerstoffatome O2, O6, O8, O15 und O20 sowie die verbrückenden Alkoxysauerstoffatome O5, O10 und O17 im Mittel weiter entfernt vom Metallzentrum als die anderen

Alkoxyoxygenatome. Im Detail reichen die Ga–O-Bindungslängen für die erste Gruppe an Atomen von 2.014(2) bis 2.054(2) Å, wohingegen die übrigen Gallium–Alkoxyoxygen-Abstände mit 1.876(2) bis 1.916(2) Å deutlich kürzer sind. Die Deformation lässt sich auch an den Bindungswinkeln cis-ständiger Sauerstoffatome erkennen, die sich mit 80.16(11)° bis 103.42(10)° in hohem Maße von einem rechten Winkel unterscheiden. Neben der Verzerrung zu einem trigonalen Prisma ist auch die axiale Krümmung sehr prominent. Im Einzelnen unterscheiden sich die Bindungswinkel trans-ständiger Sauerstoffatome mit Extremwerten für die einzelnen Koordinationsumgebungen von 157.44(9)° (O2–Ga1–O5^{ix}), 163.63(9)° (O20–Ga2–O17^x) und 156.44(9)° (O10–Ga3–O13^{ix}) klar von den idealen 180°. Das Zusammenspiel von Verzerrung zu einem trigonalen Prisma und axialer Krümmung führt schließlich zur Koordinationsumgebung der drei kristallographisch unabhängigen Galliumzentren.

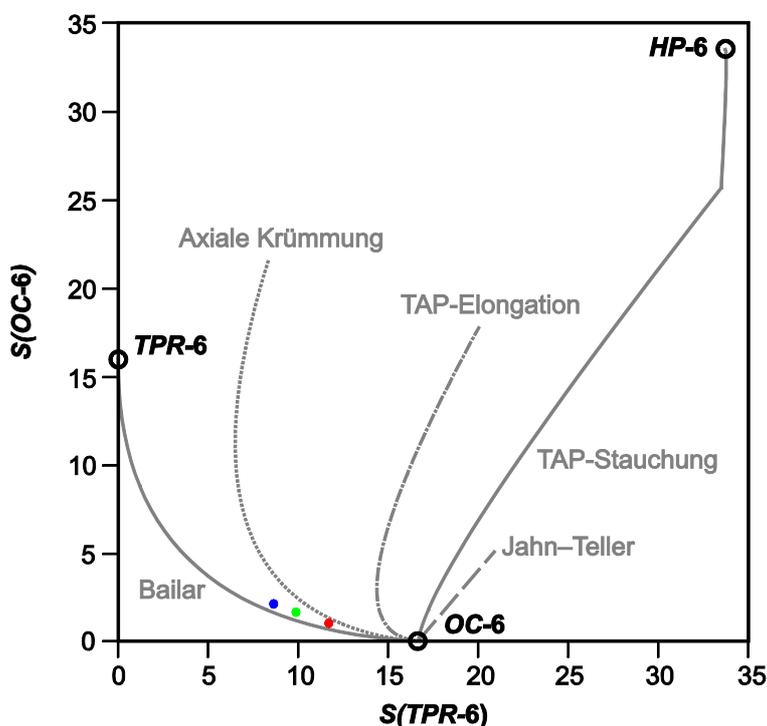


Abbildung 3.68: Shape-Karte für hexakoordinierte Galliumatome in **35**. Die Kreise zeigen die Position der drei idealen Formen an (TAP: Trigonales Antiprisma TPR-6: Trigonales Prisma, OC-6: Oktaeder, HP-6: Hexagon). Ga1 ist grün markiert, Ga2 rot und Ga3 blau.

Die negativen Ladungen der Komplex-Ionen werden durch die Kalium-Ionen ausgeglichen, wovon aufgrund geringer Auflösung im Inneren der $\text{Ga}_6(\text{Xyl}1,5\text{A}_2\text{H-5})_6$ -Räder nicht alle lokalisiert werden konnten. Die Konsistenz der Ga–O-Abstände innerhalb der oben erläuterten Gruppen lässt jedoch den Schluss zu, dass sowohl alle Hydroxy- als auch alle Carbonsäuregruppen der Zuckersäuren deprotoniert vorliegen. Folglich enthält jede Zelle 108 Kalium-Ionen, sodass die oben angegebene Summenformel resultiert.

Bei einem Blick entlang $[00\bar{1}]$ der Zelle ist zu erkennen, dass die Hexa(xylarato)hexagallat(III)-Ionen jeweils um die Ecken der rhomboedrischen Zelle sowie um die Flächendiagonale angeordnet sind (s. Abb. 3.69). Die beiden kristallographisch unabhängigen Anionen sind nahezu deckungsgleich orientiert, sodass in dieser Perspektive die Sicht auf das Innere des Ga_6 -Rades nicht

blockiert ist. Dieses beherbergt wenige Kristallwassermoleküle und Kalium-Ionen, deren exakte Anzahl aufgrund der mangelnden Datenqualität unsicher ist. Zwischen den Hexa(xylarato)hexagallat(III)-Ionen ist dagegen ein Großteil der Kalium-Ionen und der Lösungsmittelmoleküle lokalisiert, wobei letztere ein extensives Wasserstoffbrückenbindungssystem mit den Anionen und den Wassermolekülen im Inneren der Ga_6 -Räder aufbauen. Die Parameter der intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken sind in Tab. 3.35 (S. 129) gelistet.

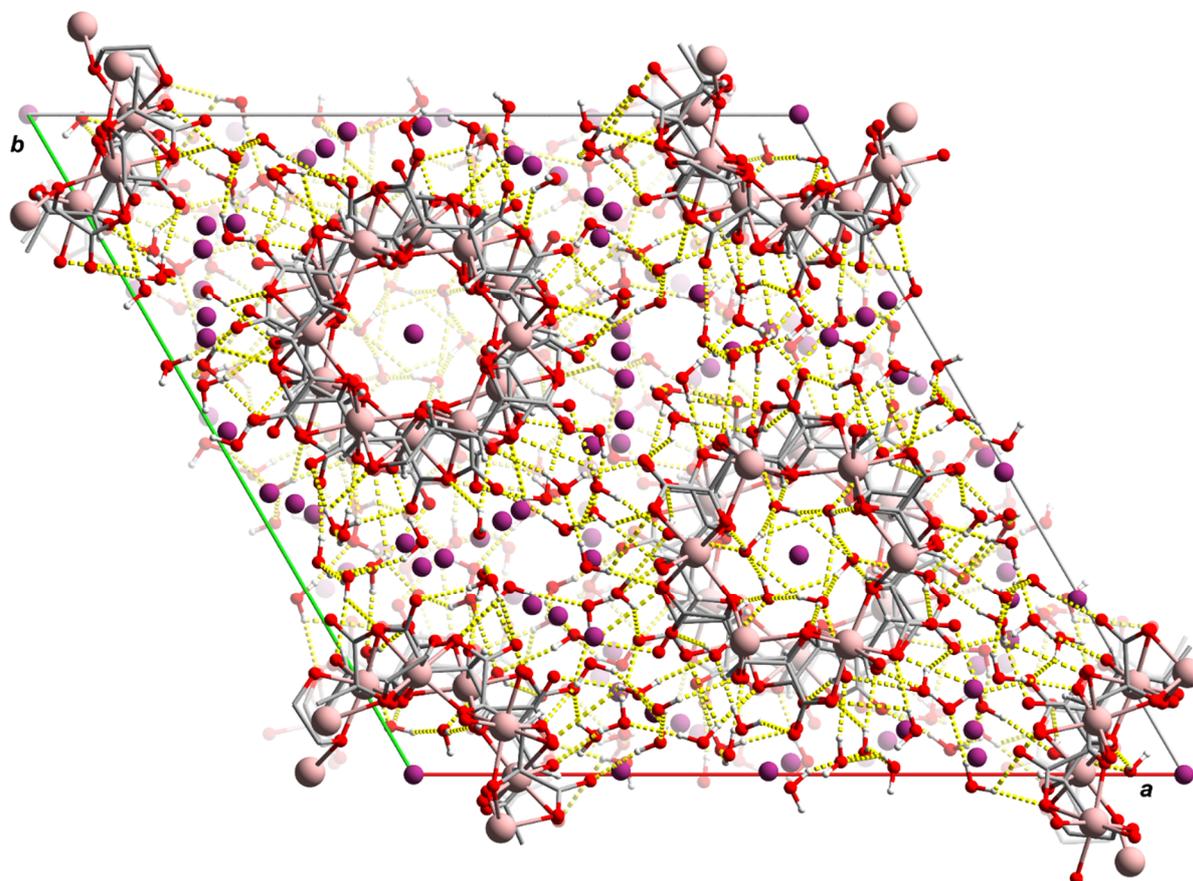


Abbildung 3.69 POV-Ray-Darstellung eines Ausschnitts aus der Molekülstruktur von **35** im Kristall. Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Die Kaliumatome sind zur besseren Übersicht kleiner als die Galliumatome dargestellt. Bindungen der Sauerstoffatome zu den Kalium-Ionen sind zur Übersicht entfernt. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Sauerstoff rot, Kalium rotviolett und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Tabelle 3.35: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **35**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $-x+y^{-1/3}, -x+1/3, z+1/3$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $y^{-1/3}, -x+y+1/3, -z+4/3$; (iv) $-y+2/3, x-y+1/3, z+1/3$; (v) $x-y, x, -z+1$; (vi) $-x+1/3, -y+2/3, -z+2/3$; (vii) $y, -x+y, -z+1$; (viii) $y^{-1/3}, -x+y+1/3, -z+1/3$; (ix) $-x+y, -x+1, z$, (x) $1-y, 1+x-y, z$, (xi) $2/3+x-y, 1/3+x, 4/3-z$, (xii) $2/3-x, 4/3-y, 4/3-z$.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O91—H911...O96 ⁱ	0.828(10)	1.990(11)	2.815(3)	174(4)
O91—H912...O15 ⁱⁱ	0.827(10)	1.999(10)	2.824(3)	174(3)
O92—H921...O4 ⁱⁱⁱ	0.827(10)	1.835(11)	2.657(3)	172(3)
O92—H922...O93 ⁱⁱⁱ	0.824(10)	2.20(2)	2.946(3)	150(3)
O93—H931...O13 ^{iv}	0.834(10)	2.41(2)	3.030(3)	132(3)
O93—H931...O18 ⁱ	0.834(10)	2.089(19)	2.843(3)	150(3)
O93—H932...O99 ^v	0.836(10)	2.021(14)	2.759(4)	146.7(17)
O94—H941...O7 ^v	0.826(10)	1.923(11)	2.745(3)	174(3)
O94—H942...O14 ^v	0.830(10)	1.895(11)	2.720(3)	172(4)
O95—H951...O98 ^v	0.833(10)	2.16(2)	2.866(4)	142(4)
O95—H952...O8	0.829(10)	3.00(3)	3.531(3)	124(3)
O95—H952...O9	0.829(10)	2.23(2)	2.947(3)	145(4)
O96—H961...O21 ^{vi}	0.826(10)	2.079(14)	2.863(3)	158(3)
O96—H962...O18	0.829(10)	2.020(13)	2.822(3)	163(3)
O97—H971...O98	0.833(10)	1.943(12)	2.770(3)	171(4)
O97—H972...O21 ^{vi}	0.834(10)	2.087(14)	2.799(3)	143.2(17)
O98—H981...O16 ^{vi}	0.826(10)	1.944(13)	2.751(3)	165(4)
O98—H982...O911 ^{iv}	0.826(10)	2.046(12)	2.867(4)	172(4)
O99—H991...O1 ^{vii}	0.831(10)	1.918(12)	2.741(3)	170(4)
O99—H992...O95 ^{vii}	0.830(10)	2.47(2)	3.191(4)	145(3)
O910—H903...O94 ^{vii}	0.828(10)	2.403(19)	3.162(3)	153(3)
O910—H904...O11	0.830(10)	1.794(11)	2.623(3)	177(4)
O911—H913...O19	0.824(10)	1.905(12)	2.697(3)	161(2)
O911—H914...O911 ^{viii}	0.829(10)	2.34(2)	2.975(4)	134(3)
O911—H914...O911 ^{ix}	0.829(10)	2.40(2)	3.104(4)	143(3)

3.9.4 NMR-spektroskopische Studien

Um zu klären, inwieweit die NMR-Spektroskopie (^{71}Ga , ^{13}C) eine geeignete Methode zur Untersuchung der Komplexbildung darstellt, wurden u. a. diejenigen Stöchiometrien an Gallium(III)-Salz, Ligand und Base untersucht, mit denen die Verbindungen **31–35** gewonnen wurden. Die Konzentration an Gallium(III)-Ionen, Ligand und Base wurden im Unterschied zu den Kristallisationsansätzen erhöht, um intensive Signale für eine zuverlässige Aussage über Art und Zahl der Spezies zu erlauben.

Natürlich vorkommendes Gallium besteht aus zwei NMR-aktiven Isotopen, ^{69}Ga und ^{71}Ga , welche beide einen Kernspin von $3/2$ besitzen und damit Quadrupolkerne sind. Wesentliche Eigenschaften dieser sind in Tab. 3.36 zusammengefasst. Zwar stellt ^{69}Ga das häufigere Isotop dar, allerdings wird ^{71}Ga aufgrund seiner höheren Rezeptivität und seines kleineren Quadrupolmoments

Tabelle 3.36: NMR-Eigenschaften der natürlich vorkommenden Gallium-Isotope. Fußnoten: ^a Für eine Induktion von 2.348 T (^1H bei 100 MHz); ^b berechnet als das Verhältnis R der Reziptivitäten $\alpha_x \gamma_x I_x (I_x + 1)$ mit $x = \text{C, H}$ des genannten Isotops und des Referenzkerns bei konstantem Feld; ^c berechnet als das Verhältnis W_x der Werte, die sich aus der Funktion $(2I + 3)Q^2/I^2(2I - 1)$ für das genannte Isotop ergeben; ^d berechnet als das Hundertfache des Verhältnisse der Werte, die sich aus dem Quotienten R_x/W_x ergeben für das genannte Isotop (nach [266])

	^{69}Ga	^{71}Ga
Spin	$3/2$	$3/2$
Häufigkeit [h/%]	60.4	39.6
NMR-Frequenz [ν /MHz] ^a	24.00	30.50
Quadrupolmoment [$Q/10^{-28} \text{ m}^2$]	0.178	0.112
Relative Reziptivität R_{H} ^b	0.042	0.056
Relative Reziptivität R_{C} ^b	237	319
Relative Linienbreite ^c	5.94	2.35
Relative Signalhöhe ^d	3.4	11.6

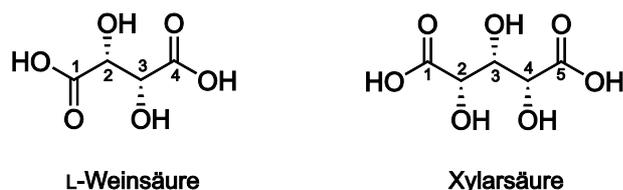
für NMR- spektroskopische Untersuchungen bevorzugt. Infolge des Quadrupolmoments ergeben sich kurze Relaxationszeiten, aus denen breite Resonanzsignale resultieren. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn der Kern mit asymmetrischen elektrischen Feldgradienten interagiert. Scharfe Signale sind allerdings bei hochsymmetrischen Verbindungen, wie oktaedrischen oder tetraedrischen Komplexen, zu erwarten.^[266,267] Die Koordinationsumgebung beeinflusst nicht nur die Halbwertsbreite der Signale, sondern auch die Lage in dem von Gallium abgedeckten Verschiebungsbereich von ca. 1400 ppm.^[268] Oktaedrische Komplexe sind beispielsweise zwischen 0 und ca. 200 ppm zu beobachten.^[269] Vor allem bei Gallium(III)-Komplexen mit hexadentaten Liganden (z. B. NOTA- und DOTA-Derivate) oder in Untersuchungen zur Bildung von (Hydr)oxid-Spezies hat sich die ^{71}Ga -NMR-Spektroskopie als nützliche Analytikmethode erwiesen.^[197,201,269]

Dies konnte jedoch mit allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ligandsystemen (Zuckersäuren, Hydroxycarbonsäuren, Kohlenhydrate, Aminosäuren) nicht bestätigt werden. So wurde im Alkalischen stets ein scharfes Signal bei ca. 223 ppm im Vergleich zur Referenz $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ bei 0 ppm beobachtet, das einem $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ zuzuordnen ist. Im Sauren lag dagegen lediglich das Hexaaqua-Ion vor. Es darf vermutet werden, dass infolge des Quadrupolmoments des Kerns ^{71}Ga , der

vergleichsweise geringen Symmetrie der entstehenden Komplexe und konkurrierender Protolysegleichgewichte mögliche Resonanzsignale eine so große Halbwertsbreite aufweisen, dass sie nicht beobachtet werden können. Folglich kann die Spezieszahl nicht über ^{71}Ga -NMR-Spektroskopie ermittelt werden.

Da die ^{71}Ga -NMR-Spektroskopie demgemäß keine Auskunft über Speziesverteilungen in Lösung gab, wurde der Schwerpunkt im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie gelegt. Hier hat sich bei Koordinationsverbindungen mit verschiedenen Metallionen, darunter Co^{3+} und Pd^{2+} , der *coordination-induced shift* (dt.: koordinationschemische Verschiebung; CIS-Wert) als wichtiges Werkzeug zum Nachweis der Komplexbildung etabliert.^[270,271] Dieser beschreibt die Veränderung des Betrags der chemischen Verschiebung im Vergleich zu einer Eduktlösung in Abwesenheit des Metallsalzes. In der Regel wird eine Tieffeldverschiebung beobachtet, sodass der CIS-Wert ein positives Vorzeichen trägt.^[270,271] Die Differenz wird auf die Koordination an ein Metallzentrum und der damit verbundenen Veränderung der elektronischen Umgebung des Liganden zurückgeführt.^[272] Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde für jede Reaktionslösung eine entsprechende Eduktlösung (Zuckersäure, Base, Lösungsmittel) mit gleicher Konzentration und gleicher Stöchiometrie angesetzt und das gemessene $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit dem der galliumhaltigen Lösung verglichen. Aufgrund der Tatsache, dass die untersuchten Hydroxycarbonsäuren L-Weinsäure und Xylarsäure selbst nur eine geringe Zahl von Resonanzsignalen aufweisen, ist möglicherweise eine Koordination bei Auftreten eines signifikanten CIS-Wertes und/oder zusätzlicher Signale deutlicher nachzuweisen.

Die Benennung der Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum erfolgt nach der in Schema 3.3 gezeigten Reihenfolge. Alle NMR-Spektren wurden in H_2O aufgenommen, wobei als Referenzierung Methanol in einer beigefügten Kapillare diente ($\delta = 49.86$ ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum). Im Folgenden wird jeweils das NMR-Spektrum einer Eduktlösung mit dem der galliumhaltigen Lösung verglichen und markante Unterschiede benannt sowie mögliche Aussagen abgeleitet.



Schema 3.3: Strukturformeln der in den NMR-Studien eingesetzten Liganden in der Neutralform mit der Nummerierung der Kohlenstoffatome.

Wird GaCl_3 , L-Weinsäure und NaOH im Verhältnis 1:2:8 umgesetzt, entsteht eine klare Reaktionslösung. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt je vier Signale im Bereich der Carboxy- und der alkoholischen Kohlenstoffatome (s. Abb. 3.70, S. 132). Die großen Intensitäts- und Frequenzunterschiede (s. Tab. 3.37, S. 134) lassen die Aussage zu, dass wohl mindesten drei Spezies in Lösung vorhanden sind. Neben noch vorhandenem Edukt können mindestens zwei Produktspezies identifiziert werden. Es darf vermutet werden, dass die paarweise auftretenden Signale ähnlich geringer Intensität einer einzigen Nebenspezies entsprechen, bei der aber die C_2 -Symmetrie des L-Tartrat-Anions infolge unterschiedlicher Koordinationsumgebung aufgehoben wurde. Eine Prüfung dieser These mittels 2D-

NMR-Spektroskopie war aufgrund der Überlagerung der Protonensignale im ^1H -NMR-Spektrum nicht möglich. Da das Bis(tartrato)digallat(III) **31** nur in sehr niedrigen Ausbeuten kristallin erhalten wurde, konnte kein ^{13}C -NMR-Spektrum im Festkörper aufgenommen werden, welches die Differenzierung und Zuordnung der Resonanzsignale im Spektrum der Lösung ermöglicht hätte. Unter der Voraussetzung, dass tatsächlich noch ungebundenes L-Tartrat in Lösung vorliegt und die in Abb. 3.70 orange hervorgehobenen Signale einer Spezies mit gebrochener Symmetrie entsprechen, dürften die blau eingefärbten Signale wohl den Komplex **31** repräsentieren.

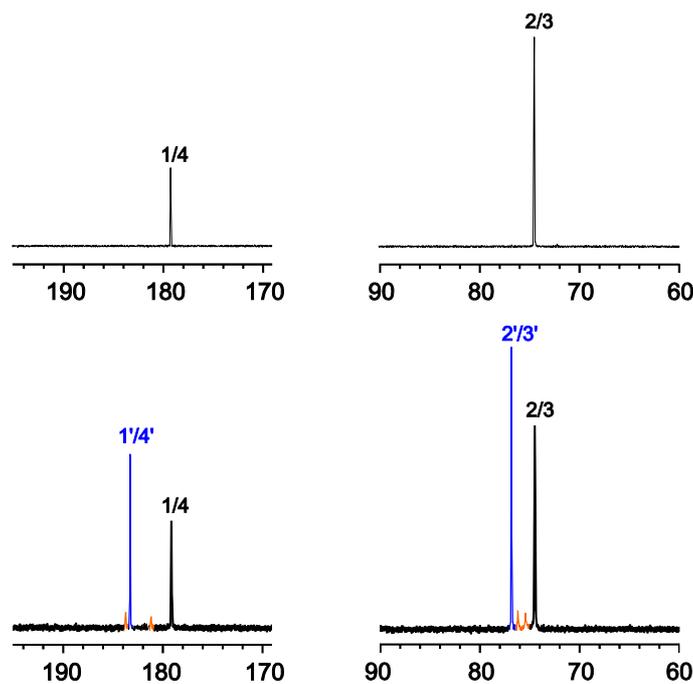


Abbildung 3.70: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung von GaCl_3 , L-Weinsäure:NaOH = 1:2:8 mit $c_{\text{Ga}} = 0.30 \text{ mol L}^{-1}$ (unten) sowie einer Eduktlösung von L-Weinsäure und NaOH gleicher Stöchiometrie und gleicher Konzentration des Liganden (oben). Zur Übersicht sind neu auftretende Signale farblich markiert. Sicher identifizierbare Signale sind mit Ziffern gemäß der in Schema 3.3 (S. 131) dargestellten Nummerierung versehen.

Wird die Stöchiometrie auf 1:3:12 ($c_{\text{Ga}} = 0.30 \text{ mol L}^{-1}$) erhöht, wird ebenfalls eine klare Reaktionslösung erhalten. Ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt zwei Spezies mit je einem Signalpaar (s. Abb. 3.71, S. 133). Während ein Signalpaar in hohem Maße verbreitert sowie zu höheren ppm-Werten verschoben ist, erscheint das andere Paar vergleichsweise scharf und unterscheidet sich in der Position nur geringfügig von den Signalen in der Eduktlösung. Unter der Berücksichtigung der eingesetzten Stöchiometrie ist zu vermuten, dass der erstgenannte Signalsatz die Kohlenstoffatome in $[\text{Ga}(\text{L-tarH}_{-2-\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3})_2\text{OH}]^{6-}$ -Ion aus **32** repräsentiert, während der andere Satz möglicherweise unreaktiertem Tartrat zuzuordnen sind. Da aber ein entsprechendes ^{71}Ga -NMR-Spektrum keine Auskunft über die Spezieszahl gibt, kann hier nur spekuliert werden.

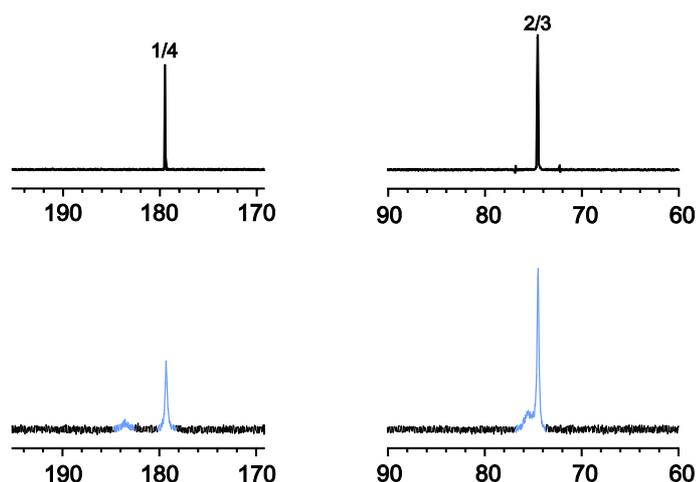


Abbildung 3.71: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung GaCl_3 , L-Weinsäure:NaOH = 1:3:12 mit $c_{\text{Ga}} = 0.30 \text{ mol L}^{-1}$ (unten) und das zugehörigen Eduktspektren ohne Gallium(III) (oben). Zur Übersicht sind die Signale der metallhaltigen Lösungen hellblau dargestellt. Aufgrund der Unsicherheit bei der Differenzierung zwischen unreaktiertem Tartrat und möglichen Komplexspezies wurde in den Produktspektren auf eine exakte Zuordnung verzichtet.

Eine Substitution der Base NaOH durch LiOH in einem Ansatz mit dem Molverhältnis 1:3:12 ($c_{\text{Ga}} = 0.15 \text{ mol L}^{-1}$) führt ebenso zu einer klaren Lösung. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung und das zugehörige Eduktspektrum sind in Abb. 3.72 dargestellt. Die metallhaltige Lösung zeigt im Vergleich zum Eduktspektrum nahezu unverschobene, aber verbreiterte Signale für ein alkoholisches und ein Carboxykohlenstoffatom. Daneben ist bei 184.4 ppm ein weiteres verbreitertes, aber auch intensitätsärmeres Signal zu erkennen, welches möglicherweise **32**, das aus Reaktionslösungen dieser Stöchiometrie isoliert wurde, anzeigt. Allerdings lässt sich im Bereich der alkoholischen Kohlenstoff-

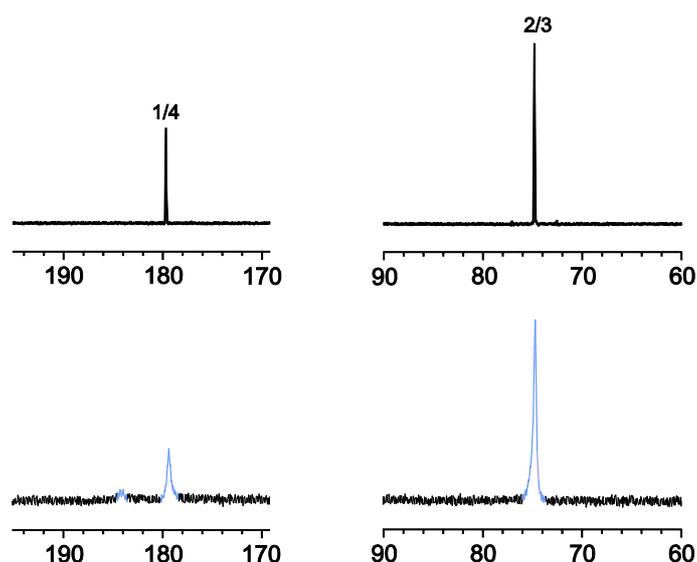


Abbildung 3.72: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung von GaCl_3 :L-Weinsäure:LiOH = 1:3:12 mit $c_{\text{Ga}} = 0.15 \text{ mol L}^{-1}$ (unten) sowie einer Eduktlösung von L-Weinsäure und LiOH gleicher Stöchiometrie und gleicher Konzentration des Liganden (oben). Zur Übersicht sind die Signale im Spektrum der metallhaltigen Lösung hellblau markiert. Aufgrund der Unsicherheit bei der Differenzierung zwischen unreaktiertem Tartrat und möglichen Komplexspezies wurde in den Produktspektren auf eine exakte Zuordnung verzichtet.

atome wie im vorhergehenden Ansatz kein weiteres Signal erkennen, welches diesem zugeordnet werden könnte. Aufgrund der geringen Löslichkeit von LiOH in Wasser konnte die Konzentration c_{Ga} nicht weiter erhöht werden, sodass das möglicherweise scheinbar fehlende Signal heraustreten könnte. Ebenso ist ungewiss, ob die resultierenden Hauptsignale die Kohlenstoffatome von nicht-kordinierendem L-Tartrat oder eine Komplexspezies repräsentieren. Da das ^{71}Ga -NMR-Spektrum neben dem Tetrahydroxidogallat(III) keine weitere Spezies anzeigt, kann hier ebenfalls nur spekuliert werden. Die chemischen Verschiebungen und die entsprechenden CIS-Werte für alle Ansätze mit L-Weinsäure sind in Tab. 3.37 zusammengestellt.

Tabelle 3.37: Zusammenstellung der chemischen Verschiebungen der Ansätze für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen mit dem Liganden L-Tartrat (in H_2O , Ref. MeOH). Die Differenz $\Delta\delta$ bezieht sich auf die in darüber notierten Werte und ist analog zum CIS-Wert definiert: $\Delta\delta = \delta_{\text{Ligand}} - \delta_{\text{Gallium(III)/Ligand}}$. Zur Vergleichbarkeit sind die Konzentrationen an Tartrat-Ionen c_{Tart} in den Ansätzen angegeben.

Stöchiometrie Ga^{3+} : L-Weinsäure:Base	Konzentration [$c_{\text{Tart}}/\text{mol L}^{-1}$]	Carboxy-Kohlenstoffatome [δ/ppm]	alkoholische Kohlenstoffatome [δ/ppm]
0:2:8 (NaOH)	0.60	179.3	74.6
1:2:8 (NaOH)	0.60	183.7, 183.3, 181.2, 179.2	76.8, 76.2, 75.4, 74.5
Differenz [$\Delta\delta/\text{ppm}$]		4.4, 4.0, 1.9, 0.1	2.2, 1.6, 0.8, -0.1
0:3:12 (NaOH)	0.90	179.5	74.6
1:3:12(NaOH)	0.90	183.6, 179.3	75.5, 74.5
Differenz [$\Delta\delta/\text{ppm}$]		4.1, -0.2	0.9, -0.1
0:3:12 (LiOH)	0.45	179.7	74.8
1:3:12(LiOH)	0.45	184.4, 179.4	74.7
Differenz [$\Delta\delta/\text{ppm}$]		3.7, -0.3	-0.1

Das Phänomen der Verringerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und der Signalverbreiterung bei Gallium(III)-Zugabe ist insbesondere in Ansätzen mit deprotonierter Xylarsäure zu beobachten. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung von GaCl_3 , Xylarsäure und LiOH im Verhältnis 1:2:10 und das entsprechende Eduktspektrum sind in Abb. 3.73 (S. 135) illustriert. In diesem sind drei Hauptsignale zu erkennen, die im Vergleich zu einem Spektrum in Abwesenheit von GaCl_3 eine kleine Verschiebung zu tieferem Feld erfahren. Während die Verbreiterung für das mögliche Signal von C3 marginal ist, fällt die Halbwertsbreite der beiden anderen Signale deutlich höher aus. Darüber hinaus sind zwischen den Hauptsignalen der alkoholischen Kohlenstoffatome weitere kleinere Signale zu erkennen, die möglicherweise zusätzliche Spezies anzeigen. Aus einer Reaktionslösung dieser Stöchiometrie konnte nahezu quantitativ der oktaedrische Gallium(III)-Komplex **33** isoliert werden. Demnach darf die Anwesenheit dieser Verbindung in Lösung erwartet werden. Allerdings ist es unter dieser Voraussetzung unerwartet, dass das Carboxylat-Kohlenstoffatom, dessen Sauerstoffatom nicht an der Koordination beteiligt ist, den stärksten Einfluss (Verbreiterung und Verschiebung) erfährt. Aufgrund der Vielzahl an intensitätsschwachen weiteren Signale und des Fehlens eines überzeugenden ^{71}Ga -NMR-Spektrums kann keine zuverlässige Aussage über Zahl und Art

der Komplexspezies getroffen werden. Die Veränderung der Signale könnte auch auf eine Veränderung der Ionenstärke durch Zugabe des Gallium(III)-Salzes zurückgeführt werden.

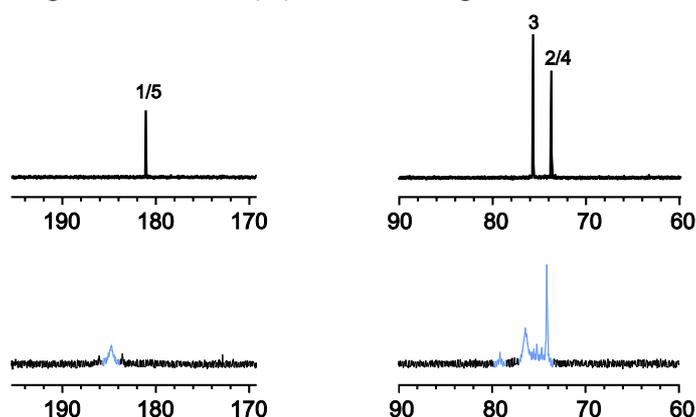


Abbildung 3.73: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung von GaCl_3 :Xylarsäure:LiOH = 1:2:10 mit $c_{\text{Ga}} = 0.20 \text{ mol L}^{-1}$ (unten) sowie einer Eduktlösung von Xylarsäure und LiOH gleicher Stöchiometrie und gleicher Konzentration des Liganden (oben). Zur Übersicht sind Signale des Produktspektrums hellblau markiert. Aufgrund der Unsicherheit bei der Differenzierung zwischen unreaktiertem Xylarat und möglichen Komplexspezies wurde in den Produktspektren auf eine exakte Zuordnung verzichtet.

Wird LiOH durch NaOH ersetzt, ergibt sich für das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein ähnliches Bild (s. Abb. 3.74). So sind ein scharfes (vermutlich Kohlenstoffatome C2/C4) und ein stark verbreitertes Signal bei den alkoholischen Kohlenstoffatomen (möglicherweise C3) sowie ein Signal mit ähnlich hoher Halbwertsbreite im Bereich der Carboxy-Kohlenstoffatome (C1/C5) zu finden.

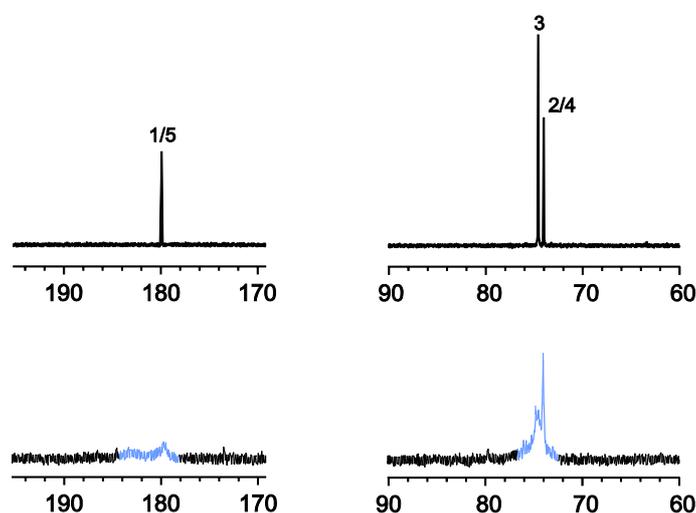


Abbildung 3.74: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung von GaCl_3 :Xylarsäure:NaOH = 1:2:10 mit $c_{\text{Ga}} = 0.20 \text{ mol L}^{-1}$ (unten) sowie einer Eduktlösung von Xylarsäure und NaOH gleicher Stöchiometrie und gleicher Konzentration des Liganden (oben). Zur Übersicht sind Signale des Produktspektrums hellblau markiert. Aufgrund der Unsicherheit bei der Differenzierung zwischen unreaktiertem Xylarat und möglichen Komplexspezies wurde in den Produktspektren auf eine exakte Zuordnung verzichtet.

Ähnlich zum Ansatz mit GaCl_3 , L-Weinsäure und LiOH im Molverhältnis 1:3:12 ist bei tieferem Feld ein eher intensitätsschwaches Signal zu erkennen, welches darüber hinaus stark verbreitert ist. Dieses

könnte ebenfalls einer Komplexspezies, hier beispielsweise der bei dieser Stöchiometrie gewonnenen Verbindung **34**, zugeordnet werden. Im Unterschied zum vorhergehenden Ansatz mit Xylarsäure in Anwesenheit von LiOH ist hier die Verschiebung der Resonanzsignale im Vergleich zum Eduktspektrum eher unbedeutend, wohingegen die Verbreiterung deutlicher ausfällt. Dies lässt zumindest den Schluss zu, dass die Komplexbildung von der Art der Base bzw. des Gegenions abhängt.

Bei der Umsetzung von GaCl₃, Xylarsäure und KOH im Verhältnis 1:2:10 ($c_{\text{Ga}} = 0.20 \text{ mol L}^{-1}$) wird ebenfalls eine klare Lösung erhalten. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum dieser Reaktionsmischung und das zugehörige Eduktspektrum sind in Abb. 3.75 dargestellt. Es darf festgehalten werden, dass das Alkali-

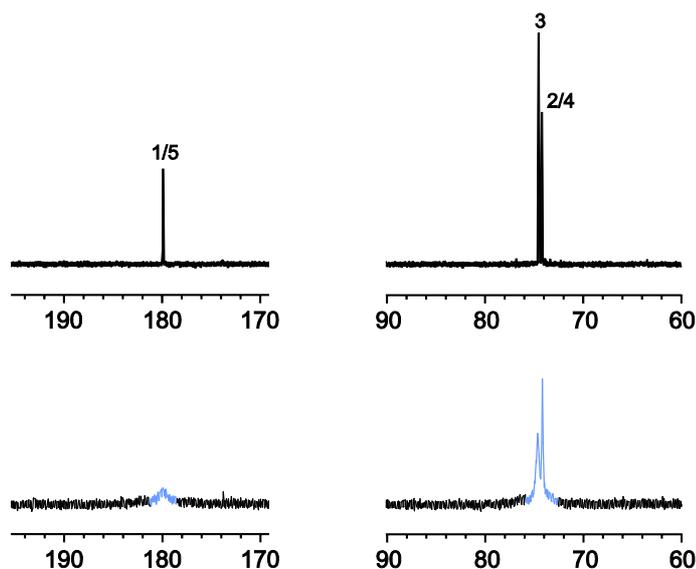


Abbildung 3.75: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum einer Reaktionslösung von GaCl₃:Xylarsäure:KOH = 1:2:10 mit $c_{\text{Ga}} = 0.20 \text{ mol L}^{-1}$ (unten) sowie einer Eduktlösung von Xylarsäure und KOH gleicher Stöchiometrie und gleicher Konzentration des Liganden (oben). Zur Übersicht sind Signale des Produktspektrums hellblau markiert. Aufgrund der Unsicherheit bei der Differenzierung zwischen unreaktiertem Xylarat und möglichen Komplexspezies wurde in den Produktspektren auf eine exakte Zuordnung verzichtet.

Ion der Hydroxidbase einen nicht unbedeutenden Einfluss auf die chemische Verschiebung der Resonanzlinien des freien Xylarat-Ions hat. So lässt sich in der Reihe LiOH, NaOH, KOH eine Annäherung der beiden Signale für die Kohlenstoffatome C2/C4 und C3 beobachten. Im ¹³C-NMR-Spektrum der metallhaltigen Lösung ist wie in den vorhergehenden Ansätzen eine Verbreiterung der Signale für die Carboxykohlenstoffatome und des alkoholischen Kohlenstoffatoms C3 zu erkennen. Da die Signale der alkoholischen Gruppen sehr nahe beieinanderliegen, ist eine zuverlässige Differenzierung zwischen diesen nur noch bedingt möglich. Dass dieses Spektrum eine hohe Ähnlichkeit mit beiden vorhergehenden Reaktionslösungen mit LiOH und NaOH aufweist, ist unerwartet, da hier nicht das Kaliumsalz des [Ga(Xyl)1,5A₂1,2,3,4,5H₋₅]⁷⁻-Ions gewonnen wurde, sondern die oligonukleare Spezies **35**. **35** konnte im Gegensatz zu **33** und **34** nur in sehr geringen Ausbeuten isoliert werden. Aus diesem Grund ist zu vermuten, dass das sechskernige Hexa(xylarato)gallat(III) bei der gewählten Konzentration nicht detektiert werden kann und tatsächlich in Lösung zu einem großen Teil das

[Ga(Xyl)1,5A₂1,2,3,4,5H₋₅]⁷⁻-Ion vorliegt. Die chemischen Verschiebungen und die entsprechenden CIS-Werte für alle Ansätze mit Xylarsäure sind in Tab. 3.38 zusammengestellt.

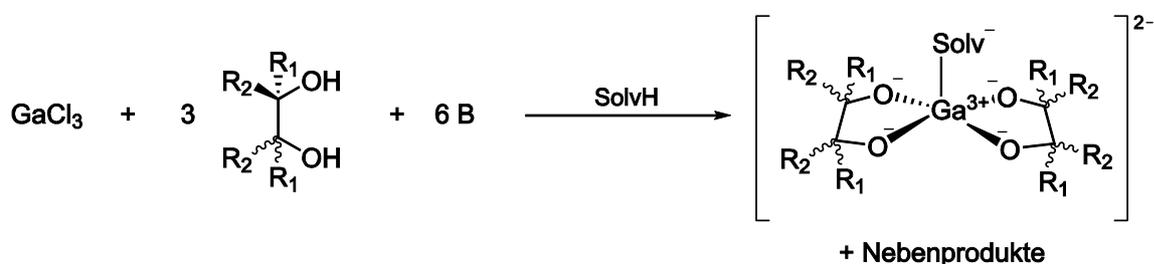
Tabelle 3.38: Zusammenstellung der chemischen Verschiebungen der Ansätze für die ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen mit dem Liganden Xylarsäure. ¹³C{¹H}-NMR-Spektren wurden in H₂O aufgenommen, als Referenz diente Methanol in einer beigefügten Kapillare ($\delta = 49.86$ ppm). Die Differenz $\Delta\delta$ bezieht sich auf die darüber notierten Werte und ist analog zum CIS-Wert definiert: $\Delta\delta = \delta_{\text{Ligand}} - \delta_{\text{Gallium(III)/Ligand}}$. Zur Vergleichbarkeit sind die Konzentrationen an Xylarat-Ionen c_{XylA_2} in den Ansätzen angegeben.

Stöchiometrie Ga ³⁺ : L-Xylarsäure:Base	Konzentration [c_{XylA_2} /mol L ⁻¹]	Carboxy-Kohlenstoffatome [δ /ppm]	alkoholische Kohlenstoffatome [δ /ppm]
0:2:10 (LiOH)	0.40	181.1	75.7, 73.7
1:2:10 (LiOH)	0.40	184.7	(79.2,) 76.5, (75.5, 75.2, 74.7) 74.2
Differenz [$\Delta\delta$ /ppm]	-	3.6	0.8, 0.5 (Hauptsignale)
0:2:10 (NaOH)	0.40	179.9	74.6, 74.0
1:2:10 (NaOH)	0.40	179.5	74.9, 74.0
Differenz [$\Delta\delta$ /ppm]	-	-0.4	0.3, 0.0
0:2:10 (KOH)	0.40	179.9	74.5, 74.2
1:2:10 (KOH)	0.40	179.7	74.7, 74.2
Differenz [$\Delta\delta$ /ppm]	-	-0.2	0.2, 0.0

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie allein nur wenige Aussagen über die Natur der Spezies zulässt. Ga³⁺ scheint zudem im Vergleich zu Co³⁺ oder Pd²⁺ häufig keinen nennenswerten CIS-Wert aufzuweisen. Die Anwesenheit dieses Metallions führt meist zu einer Verbreiterung der Signale, deren Ausmaß von der Natur des Liganden selbst und der Stöchiometrie abhängt. Es lassen sich allerdings keine Regeln in Bezug auf Verschiebung und Veränderung der Halbwertsbreite der Resonanzsignale erkennen. Demnach stellt das NMR-Spektrum einer Reaktionslösung von GaCl₃, L-Weinsäure und NaOH im Verhältnis 1:2:8 eher ein Sonderfall dar, bei dem mehrere Signalsätze auftreten, die nur wenig verbreitert sind und sich erheblich in ihrer Lage und der Intensität unterscheiden. Da andere Spektren galliumhaltiger Lösungen weniger Aussagekraft besitzen, muss jedoch auch die Signifikanz dieses Ansatzes kritisch beurteilt werden.

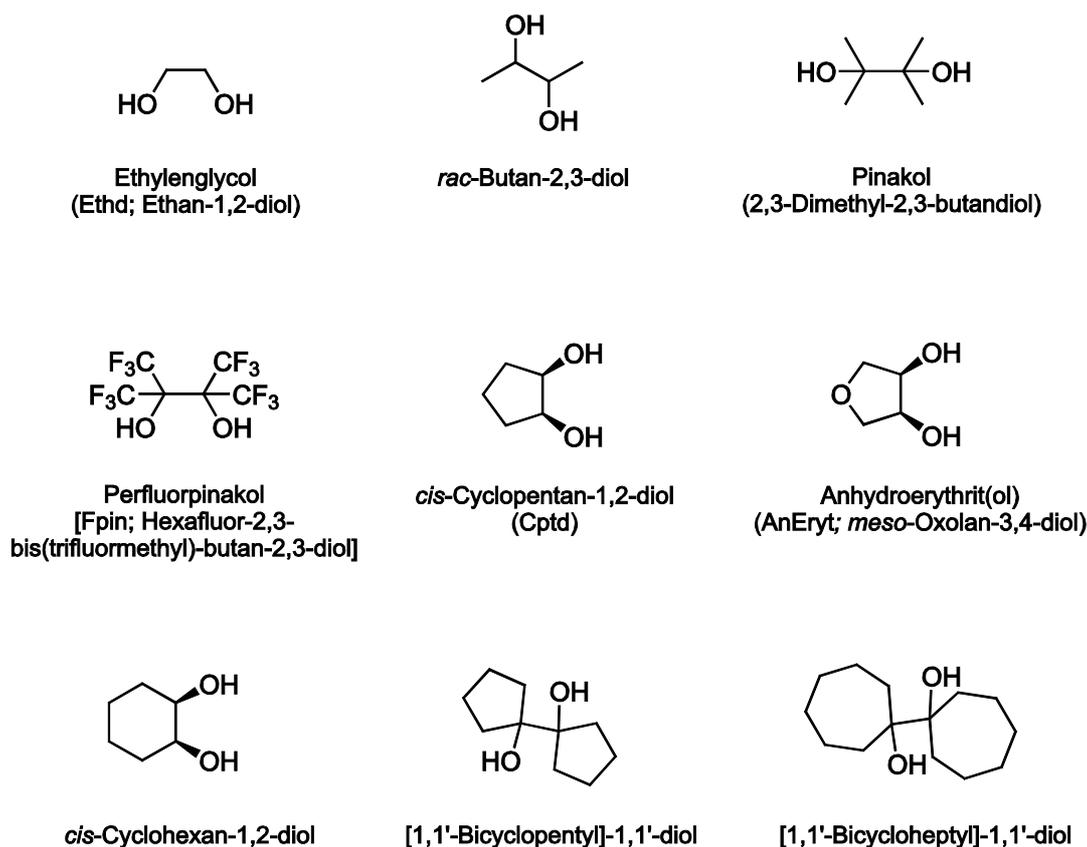
3.10 Gallium(III)-Komplexe mit Diolaten

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Struktur der Verbindung $\text{Li}_6[\text{Ga}(\text{L-tartH-2-}\kappa^2\text{O}^2,\text{O}^3)_2\text{OH}]\cdot 11.67\text{H}_2\text{O}$ beschrieben, die aus einer wässrigen Lösung von Gallium(III)-Salz, L-Weinsäure und LiOH im Verhältnis 1:3:12 isoliert werden konnte. Aufbauend auf das dabei beobachtete Bis(diolato)-Koordinationsmuster stellte sich die Frage, ob sich nicht mit einfachen oder auch sterisch anspruchsvolleren Diolen ein ähnliches Strukturmotiv realisieren ließe. So könnte gemäß der in Schema 3.4 formulierten hypothetischen Reaktionsgleichung durch Umsetzung von Gallium(III)-Salz, Diol und Base mit der Stöchiometrie 1:3:6 ein (wahrscheinlich schwach verzerrter) quadratisch-pyramidaler Gallium(III)-Komplex entstehen, bei dem die fünfte Valenz des Galliums(III) durch ein deprotoniertes Lösungsmittelmolekül (SolvH) abgesättigt wird. Es ist dabei zu vermuten, dass abhängig von den elektronischen und sterischen Eigenschaften des Liganden das Koordinationspolyeder auf unterschiedliche Weise verzerrt wird.



Schema 3.4: Hypothetische Reaktionsgleichung zur Bildung einer quadratisch-pyramidalen Gallat-Spezies mit zwei deprotonierten Diolen und einem deprotonierten Lösungsmittelmolekül. Zur Vereinfachung des Systems wurden die Reste auf R_1 und R_2 (mit $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{aliphatisch und/oder H-Atom}$) beschränkt. Abkürzungen: SolvH = protisches Lösungsmittel, B = Base.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von nicht-aromatischen Diolen mit Gallium(III)-Salzen in Anwesenheit von Base umgesetzt. Die Liganden sind in Schema 3.5 (S. 139) zusammengestellt. Um die Bildung von $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ im Alkalischen zu unterdrücken, wurde das Lösungsmittel Wasser durch Methanol bzw. im Falle von Ethylenglycol durch Ethylenglycol selbst ersetzt. Dazu wurden entsprechende Methanolate mit unterschiedlichen Alkali-Ionen als Basen verwendet. Da sich ^{71}Ga - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie analog zu den Versuchen mit Zuckersäuren auch bei Variation der Messbedingungen nicht als geeignete Charakterisierungsmethode erwiesen, lag der Schwerpunkt auf der Isolierung von Einkristallen, um so mittels einer röntgenographischen Untersuchung die angenommene Koordinationsstruktur zu überprüfen. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigten im Vergleich zur Lösung des Diols mit Base in manchen Fällen eine geringfügige Verschiebung und Verbreiterung der Signale, die allerdings keine zusätzliche Aussage, etwa auf Grundlage eines *coordination induced shifts*, zur Komplexierung erlaubten. Zudem verschlechterte sich häufig bei Zusatz von Gallium(III)-Salz das Signal-zu-Rausch-Verhältnis derart, dass entsprechende Signale lediglich mit Mühe identifiziert werden konnten. Die chemischen Verschiebungen der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind im experimentellen Teil notiert.



Schema 3.5: Strukturformeln der eingesetzten Dirole. In Klammern sind die in den kristallinen Verbindungen verwendeten Abkürzungen sowie auch die IUPAC-Bezeichnung angegeben.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Umsetzungen von Gallium(III)-chlorid mit den Liganden Ethylenglycol, Perfluorpinakol, *cis*-Cyclopentan-1,2-diol und Anhydroerythrit beschrieben. Ausschließlich mit diesen Liganden konnten Gallium(III)-Komplexe in Form von Einkristallen gewonnen werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

3.10.1 Umsetzung von Gallium(III) mit Ethylenglycol

In der Vergangenheit konnten bereits einige Komplexe mit Ethandiolat als Liganden synthetisiert werden, darunter mit den Übergangsmetallionen Cu^{II},^[273] Ni^{II}, Co^{II},^[274] Fe^{II},^[244] aber auch mit den Hauptgruppenelementen Silicium,^[275] Antimon^[276] und Aluminium.^[277] Gainsford *et al.* isolierten etwa aus Reaktionslösungen von Al₂O₃ und NaOH in Ethylenglycol unterschiedlicher Stöchiometrie drei Ethandiolatoaluminat(III), darunter die quadratisch-pyramidal aufgebaute Spezies Na₂[Al(EthdH₋₂)(EthdH₋₁)]·4Ethd.^[277]

Wird eine GaCl₃-Lösung in Ethylenglycol zu einer Lösung von NaOH in Ethylenglycol zugesetzt (Stöchiometrie Ga^{III}:Ligand:Base gleich 1:6:128 mit c_{Ga} = 0.246 mol L⁻¹) und die resultierende Mischung mehrere Stunden bei 105 °C erhitzt, resultiert eine klare Lösung. Aus dieser können analog zur Arbeit der Autoren zu Al³⁺ durch Eindiffundieren von Acetonitril oder Zugabe einer geringe Menge dieses Lösungsmittels nach wenigen Tagen Lagerung bei 4 °C farblose, hygroskopische blockartige Kristalle erhalten werden.

Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung und Strukturverfeinerung zeigt, dass der zu dem leichteren Homologen Aluminium entsprechende Komplex $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{EthdH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2)_2(\text{EthdH}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1)]\cdot 5\text{Ethd}$ (**36**) entstanden ist. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Gallium(III)-Zentrum ist von zwei bidentaten, doppelt deprotonierten, Ethylenglycol-Molekülen in der Äquatorialebene und einem monodentat bindenden, einfach deprotonierten, Liganden in der apikalen Position umgeben (s. Abb. 3.76). Eine Konformationsanalyse nach Cremer und Pople ergibt für den Chelatring Ga1-O1-C1-C2-O2 eine *twist*-Konformation (${}^{\text{C}2}\text{T}_{\text{O}2}$) und für den Ring Ga1-O3-C3-C4-O4 eine *envelope*-Konformation (${}^{\text{C}3}\text{E}$).^[245] Näherungsweise darf die Koordinationsstruktur als quadratische

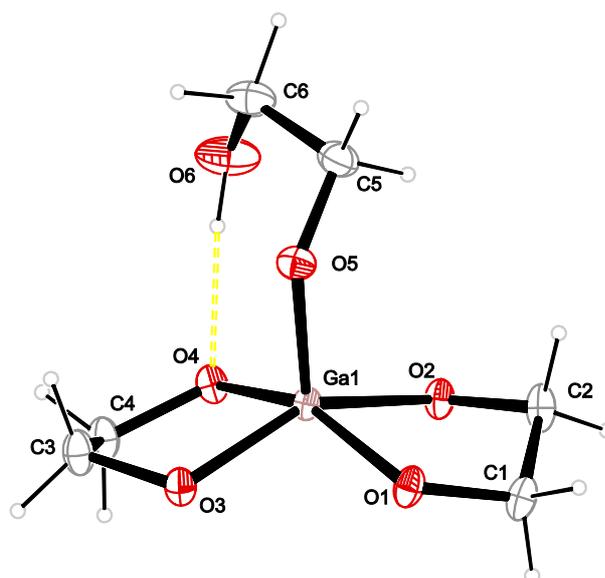


Abbildung 3.76: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von **36** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ga1–O1 1.9492(13), Ga1–O2 1.9353(13), Ga1–O3 1.8934(13), Ga1–O4 1.9499(14), Ga1–O5 1.8551(14); O1–Ga1–O2 84.59(5), O1–Ga1–O3 89.12(6), O1–Ga1–O4 155.08(6), O1–Ga1–O5 100.99(6), O2–Ga1–O3 148.96(6), O2–Ga1–O5 107.93(6), O3–Ga1–O4 86.07(5), O3–Ga1–O5 103.12(6). Konformationsanalyse (Q in Å, φ_2 in °): Ga1–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.377(2)$, $\varphi_2 = 118.4(2)$ (${}^{\text{C}2}\text{T}_{\text{O}2}$); Ga1–O3–C3–C4–O4 $Q_2 = 0.366(2)$, $\varphi_2 = 65.9(2)$ (${}^{\text{C}3}\text{E}$).^[245]

Pyramide beschrieben werden. Die Abweichung vom Ideal ist mit einem CShM-Wert von 0.15144 für *SPY-5* und dem durchschnittlichen Bindungswinkel O–Ga1–O5 von 103.99° statt den perfekten 104.48° dabei nur gering.^[1,236] Im Gegensatz dazu differieren die Ga–O-Abstände mit Extremwerten von $1.8551(14)$ Å (Ga1–O5) und $1.9499(14)$ Å (Ga1–O4) deutlich. Es ist hervorzuheben, dass trotz des größeren Ionenradius von Ga^{3+} im Vergleich zu Al^{3+} kein Oktaeder mit drei bidentaten Liganden gebildet wird. Stattdessen koordiniert ein einfach deprotonierter Ligand mit einer Alkoxyfunktion terminal und bildet den intramolekularen Ring $\text{O6}\cdots\text{H86}\text{-O4-Ga1-O5-C5-C6}$, der mit dem Deskriptor $\text{S}_1^1(7)$ beschrieben werden kann.^[2]

Aus einem größerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur in Blickrichtung [100] ist ersichtlich, dass die Komplex-Anionen entlang $[00\bar{1}]$ über Wasserstoffbrückenbindungen vermittelte Schichten bilden,

die über Ethylenglycolmoleküle miteinander vernetzt sind (s. Abb. 3.77). Innerhalb der Schichten lässt sich entlang [010] eine alternierende Anordnung Komplex-Ion–Ethylenglycolmolekül–Komplex-Ion–Ethylenglycolmolekül–... erkennen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen (z. B. durch die Wechselwirkungen O15—H815...O4 und O9—H89...O3ⁱ) und im Falle der Lösungsmittelmoleküle durch Koordination an Natrium-Ionen stabilisiert wird. Jedes Natrium-Ion ist von vier Lösungsmittelmoleküle verzerrt oktaedrisch umgeben, wovon zwei bidentat und zwei monodentat binden. Aufgrund eines fehlgeordneten Ethylenglycol-Moleküls konnten nicht alle Wasserstoffbrückenbindungen zuverlässig aufgelöst werden. Die Parameter der gefundenen intra- und intermolekulen H-Brücken sind in Tab. 3.39 aufgelistet.

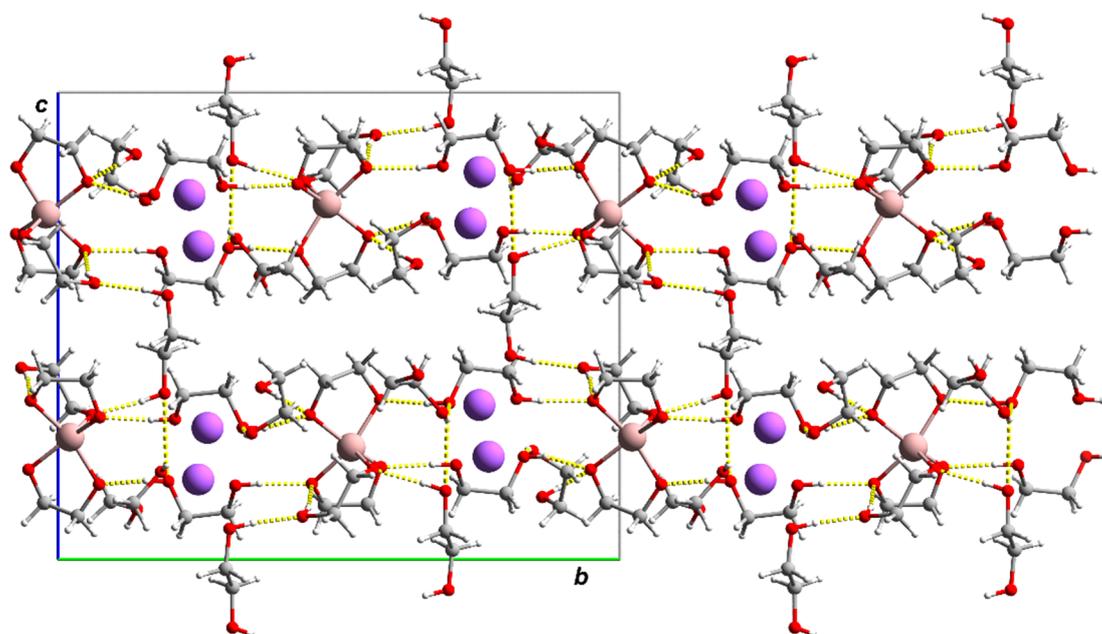


Abbildung 3.77: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **36** im Kristall. Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Bindungen der Sauerstoffatome zu den Natrium-Ionen sind zur Übersicht entfernt. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Sauerstoff rot, Natrium blau und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Tabelle 3.39: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **36**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$; (iii) $-x+\frac{3}{2}, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (iv) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$; (v) $x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O6—H86...O4	0.84	1.84	2.671(2)	167.6
O9—H89...O3 ⁱ	0.84	1.80	2.6340(18)	173.2
O10—H810...O2 ⁱⁱ	0.84	1.93	2.7446(18)	164.0
O12—H812A...O5 ⁱⁱⁱ	0.84	1.81	2.6467(19)	175.4
O13—H813...O2	0.84	1.87	2.7031(19)	171.0
O14—H814...O10 ^{iv}	0.84	1.99	2.8129(19)	166.9
O15—H815...O4	0.84	1.84	2.6755(18)	171.4

Tabelle 3.39 (Fortsetzung)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O16—H816...O1 ⁱⁱⁱ	0.84	1.82	2.6513(18)	172.7
O16—H816...O1 ⁱⁱⁱ	0.84	1.82	2.6513(18)	172.7
O71—H871...O16 ^v	0.84	1.97	2.809(2)	175.8
O72—H872...O16 ^v	0.84	2.07	2.809(2)	146.2
O81—H881...O1 ⁱ	0.84	1.87	2.656(2)	156.3
O82—H882...O1 ⁱ	0.84	2.40	2.656(2)	98.0

3.10.2 Umsetzung von Gallium(III) mit Perfluorpinakol

Perfluorpinakol oder Hexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)-butan-2,3-diol lässt sich von Ethylenglycol durch Substitution aller kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch CF₃-Gruppen ableiten. Die chemische Stabilität und die einfache Deprotonierung unter auch vergleichsweise schwach alkalischen Bedingungen ($pK_{a1} = 5.68$, $pK_{a2} = 9.99$)^[278] machen dieses Diol zu einem attraktiven Liganden. Insbesondere mit den zweiwertigen 3d-Elemente Cu^{II},^[279] Ni^{II},^[280] Co^{II},^[279,281,282] Fe^{II}^[244,279,281] und Zn^{II}^[279] konnte dieses Molekül schon erfolgreich in Anwesenheit von Base zu einem Bis(diolato)metallat(II), umgesetzt werden. Eine Einkristallstrukturanalyse zeigte für diese Verbindungen eine verzerrt quadratisch-planare oder auch tetraedrische Koordinationsumgebung um das Metallzentrum, wobei der Grad der Deformation durch die Elektronenkonfiguration des Metalls und durch sekundäre Wechselwirkungen (Bindung an Gegenionen, H-Brücken) beeinflusst wird.^[282] Mit Hauptgruppenmetallen konnten bisher noch keine homoleptischen oder homoleptoiden Komplexe durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Allan und Willis berichteten beispielsweise im Jahre 1968 zwar von der Synthese eines Tris(perfluorpinakolato)aluminats(III), das sie in Form farbloser Kristalle erhielten. Allerdings konnten sie diese Verbindung nur mittels Elementaranalytik (Kohlenstoff, Fluor) identifizieren. Eine Röntgenstrukturanalyse wurde, wohl aufgrund der fehlenden technischen Möglichkeiten, nicht durchgeführt.^[283]

Zur Synthese einer Perfluorpinakolato-Spezies mit Gallium(III) wurde eine methanolische Lösung von GaCl₃ zu einer methanolischen Lösung von drei Äquivalenten des Liganden und sechs Äquivalenten Natriummethanolat getropft und die Reaktionsmischung 4 h unter Rückfluss erhitzt ($c_{Ga} = 0.078 \text{ mol L}^{-1}$). Anschließend wurde von entstandenem NaCl abfiltriert und zur resultierenden Lösung so viel Acetonitril gegeben, bis die Lösung gerade gesättigt war. Langsames Verdampfen an Luft führte schließlich zur Bildung von farblosen blockförmigen Kristallen des Zielkomplexes neben NaCl. Eine röntgenographische Untersuchung ergab, dass es sich um die Verbindung Na₂[Ga(FpinH₋₂)₂OH]·3H₂O (**37**) handelt, die entgegen der Erwartung aufgrund des verwendeten Lösungsmittels kein (deprotoniertes) Methanol enthält. Es ist anzunehmen, dass die Anwesenheit von Spuren an Wasser entscheidend für eine erfolgreiche Kristallisation ist.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit Die Molekülstruktur des Anions im Kristall ist in Abb. 3.78 dargestellt. Das Galliumatom wird von zwei vollständig deprotonierten

Perfluorpinakolato-Liganden und einem Hydroxid-Ion umgeben. Eine Analyse der Faltungsparameter ergibt für beide Chelatringe um das Galliumzentrum eine *twist*-Konformation mit den Bezeichnungen C^1T_{C2} und C^7T_{C8} .^[245] Im Unterschied zu **35** bilden die Liganden keine nahezu ideale quadratische

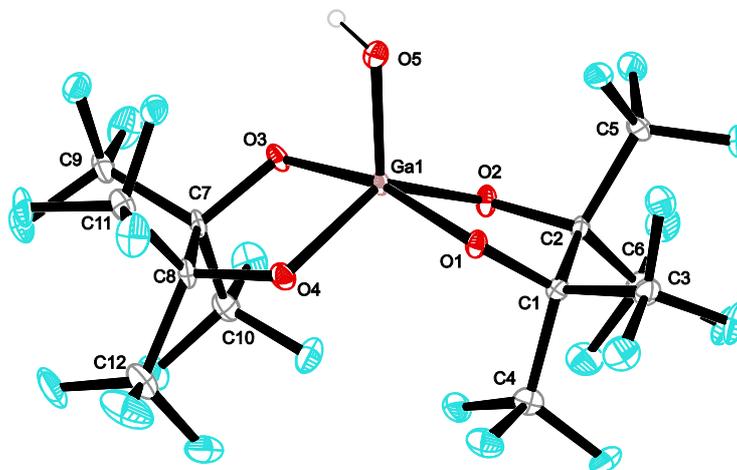


Abbildung 3.78: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von **37** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ga1–O1 1.930(3), Ga1–O2, 1.904(3), Ga1–O3, 1.949(3), Ga1–O4 1.901(3), Ga1–O5 1.859(3); O1–Ga1–O2 84.04(13), O1–Ga1–O3 165.35(12), O1–Ga1–O5 98.89(12), O2–Ga1–O3 93.20(13), O2–Ga1–O4 130.58(12), O2–Ga1–O5 113.73(13), O3–Ga1–O5 95.40(12), O4–Ga1–O5 115.67(13). Konformationsanalyse (Q in Å, φ_2 in °): Ga1–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.323(4)$, $\varphi_2 = 86.9(5)$ (C^1T_{C2}); Ga1–O3–C7–C8–O4 $Q_2 = 0.272(4)$, $\varphi_2 = 88.4(6)$ (C^7T_{C8}).^[245]

Pyramide aus, sondern eher eine trigonale Bipyramide mit den Sauerstoffatomen O2, O4 und O6 in der Äquatorialebene und O1 und O3 in der Achse. Allerdings unterscheiden sich die aus einer *shape*-Analyse erhaltenen CShM-Werte für beide Koordinationsfiguren nur geringfügig (*TBPY*-5 1.07777, *SPY*-5 2.03380). Die Abweichung vom Berry-Pfad, der eine trigonale Bipyramide in eine quadratische Pyramide überführt, ist darüber hinaus mit 5.5 % sehr klein. Folglich ist die Koordinationsfigur zwischen einer idealen quadratischen Pyramide und einer idealen trigonalen Bipyramide einzuordnen, mit einer geringeren Verzerrung von der idealen Struktur *TBPY*-5.^[1,236] Es ist anzumerken, dass die Abstände der Sauerstoffatome der Perfluorpinakolat-Ionen vom Galliumzentrum mit 1.901(3) bis 1.949(3) Å deutlich größer sind als der Abstand des Zentralatoms vom Hydroxido-Ligand [1.859(3) Å]. Letzterer lässt sich jedoch mit den Bindungslängen Ga–OH in den Verbindungen **31** und **32** vergleichen. Die Verknüpfung der Komplex-Ionen erfolgt über die Alkoxyfunktionen durch die Natrium-Ionen sowie über wenige Wassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen. Die Parameter der aufgelösten H-Brücken sind in Tab. 3.40 (S. 144) gelistet.

Daneben wurde versucht, die Verbindung gezielt durch Zusatz von stöchiometrischen Mengen an Wasser in methanolischer Lösung zu synthetisieren. Gängige Kristallisationsmethoden führten allerdings lediglich zur Abscheidung eines mit NaCl verunreinigten feinkristallinen Feststoffs. Eine Erhöhung der Ausbeute konnte nicht beobachtet werden, was sich möglicherweise auf die Bildung von $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ als Konkurrenzspezies zurückführen lässt.

Tabelle 3.40: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **37**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $-x, -y+2, -z$.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O5—H85···F20	0.84	2.79	3.020(4)	97.5
O5—H85···F8 ⁱ	0.84	2.29	3.054(4)	154.5
O92—H921···O5	0.827(10)	2.04(2)	2.804(4)	152(4)
O92—H922···F20	0.830(10)	2.42(4)	2.903(4)	118(4)
O93—H931···O2	0.826(10)	2.009(14)	2.821(4)	167(5)
O93—H932···O92 ⁱ	0.828(10)	2.21(3)	2.943(4)	147(5)

3.10.3 Umsetzung von Gallium(III) mit *cis*-Cyclopentan-1,2-diol

Bisher konnten nur vereinzelt *cis*-Cyclopentandiolato-Komplexe synthetisiert und die Koordination an ein Metallzentrum auch kristallographisch belegt werden, darunter mit den Hauptgruppenelementen Silicium,^[284] Germanium,^[285] Arsen und Tellur.^[286] Eine Bindung dieses Liganden an Übergangsmetallen konnte mit Ausnahme des $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragments noch nicht nachgewiesen werden.^[287]

Wird eine methanolische Lösung von GaCl_3 zu einer methanolischen Lösung von drei Äquivalenten des Liganden und sechs Äquivalenten Natriummethanolat getropft, fällt ein farbloser Feststoff aus, der auch nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluss nicht in Lösung geht. Anschließende Filtration der Reaktionsmischung und Konzentrierung des Filtrats mittels Dioxan führt zur Bildung von farblosen Plättchen neben NaCl . Eine röntgenographische Untersuchung der farblosen Plättchen ergab, dass es sich um den mononuklearen Gallium(III)-Komplex $\text{Na}_4[\{\text{Ga}(\text{cis-CptdH-}_2)_2\text{OMe}\}_2] \cdot 5\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**38**) handelt. Auch hier scheiterte die gezielte Synthese in höherer Ausbeute durch Zusatz stöchiometrische Mengen an Wasser. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur der asymmetrischen Einheit ist in Abb. 3.79 (S. 145) illustriert. Jedes Galliumzentrum ist nahezu unverzerrt quadratisch-pyramidal von zwei vollständig deprotonierten *cis*-Cyclopentandiolato-Liganden in der Äquatorialebene und einem Methoxid-Ion an der Spitze umgeben (CShM für *SPY*-4: Ga1 0.09024, Ga2 0.20653).^[1,236] Die Tatsache, dass die Bindungswinkel O—Ga—OMe mit einem Mittelwert von 105.7° (Ga1) bzw. 105.4° (Ga2) nur geringfügig von einem Idealwert von 104.48° abweichen, bestätigt, dass die Verzerrung von einem idealen Polyeder unbedeutend ist. Analog zu den bereits vorgestellten pentakoordinierten Gallium(III)-Komplexen ist das Sauerstoffatom des deprotonierten Lösungsmittelmoleküls mit einem Ga—O-Abstand von 1.866 \AA näher am Galliumzentrum als die Sauerstoffatome der Cyclopentandiolato-Liganden. Die letztgenannten Ga—O-Bindungslängen erstrecken sich von $1.886(2)$ bis $1.957(2) \text{ \AA}$ und grenzen sich damit von der erstgenannten ab. Eine Konformationsanalyse nach Cremer und Pople ergibt für alle Chelatringe um die Gallium-Zentren eine *twist*-Konformation. Die Cyclopentandiolato-Ringe liegen dagegen in der energetisch günstigen *envelope*-Konformation vor und sind in allen Fällen von dem Methoxid-Ion abgewandt (*anti-anti*-Anordnung).^[245]

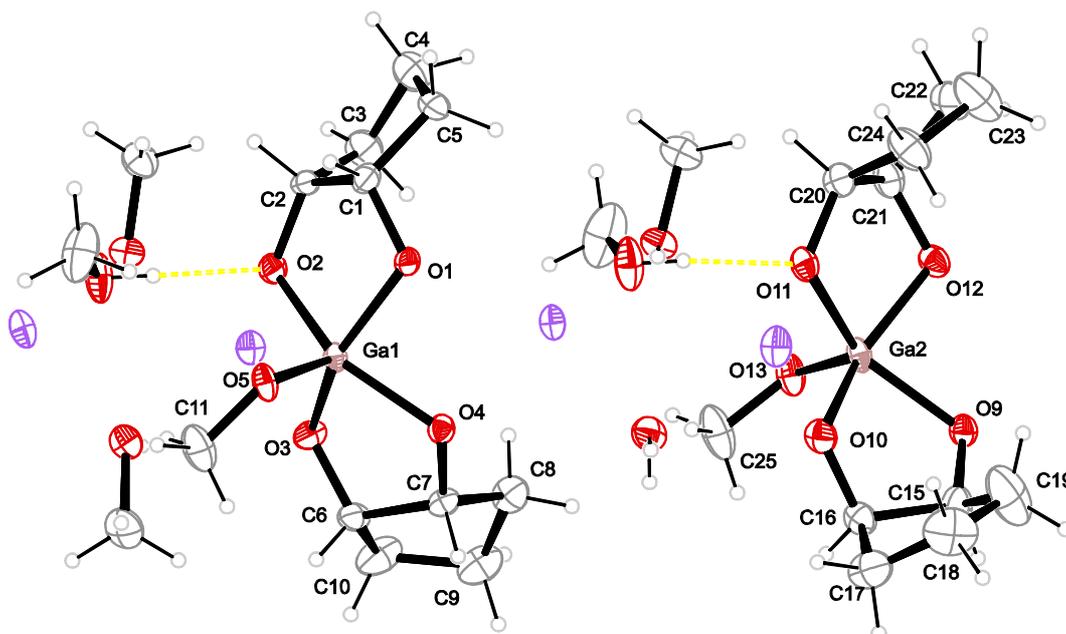


Abbildung 3.79: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der asymmetrischen Einheit von **38** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ga1–O1 1.929(2), Ga1–O2 1.938(2), Ga1–O3 1.886(2), Ga1–O4 1.957(2), Ga1–O5 1.867(2), Ga2–O9 1.952(2), Ga2–O10 1.900(2), Ga2–O11 1.940(2), Ga2–O12 1.941(2), Ga2–O13 1.864(2); O1–Ga1–O2 85.68(10), O1–Ga1–O3 147.01(10), O1–Ga1–O5 101.80(10), O2–Ga1–O4 149.99(10), –Ga1–O5 111.14(10), O4–Ga1–O5 103.04(10), O9–Ga2–O11 144.46(10), O9–Ga2–O13 105.70(11), O10–Ga2–O11 86.63(10), O10–Ga2–O12 153.94(10), O10–Ga2–O13 107.24(11), O11–Ga2–O12 85.46(10), O11–Ga2–O13 109.69(11). Konformationsanalyse (Q in Å, φ_2 in °): Ga1–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.274(3)$, $\varphi_2 = 242.6(5)$ ($^{O1}T_{C1}$); Ga1–O3–C6–C7–O4 $Q_2 = 0.287(3)$, $\varphi_2 = 236.5(5)$ ($^{O3}T_{C6}$); Ga2–O9–C15–C16–O10 $Q_2 = 0.338(3)$, $\varphi_2 = 118.3(5)$ ($^{C16}T_{O10}$); Ga2–O11–C20–C21–O12 $Q_2 = 0.363(3)$, $\varphi_2 = 122.7(4)$ ($^{C21}T_{O13}$); C1–C2–C3–C4–C5 $Q_2 = 0.410(4)$, $\varphi_2 = 251.2(6)$ (^{C3}E); C6–C7–C8–C9–C10 $Q_2 = 0.415(4)$, $\varphi_2 = 254.1(6)$ (^{C8}E); C15–C16–C17–C18–C19 $Q_2 = 0.364(5)$, $\varphi_2 = 43.8(8)$ (^{C16}E); C20–C21–C22–C23–C24 $Q_2 = 0.349(5)$, $\varphi_2 = 32.1(8)$ (^{C21}E).^[245]

Die Komplexanionen werden durch ionische Wechselwirkungen über Natrium-Ionen sowie Lösungsmittelmoleküle und wenige Wasserstoffbrückenbindungen in Schichten parallel zu (001) verknüpft. Einen größeren Ausschnitt aus der Kristallstruktur zeigt Abb. 3.80 (S. 146), die aufgelösten Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tab. 3.41 (S. 146) zusammengestellt.

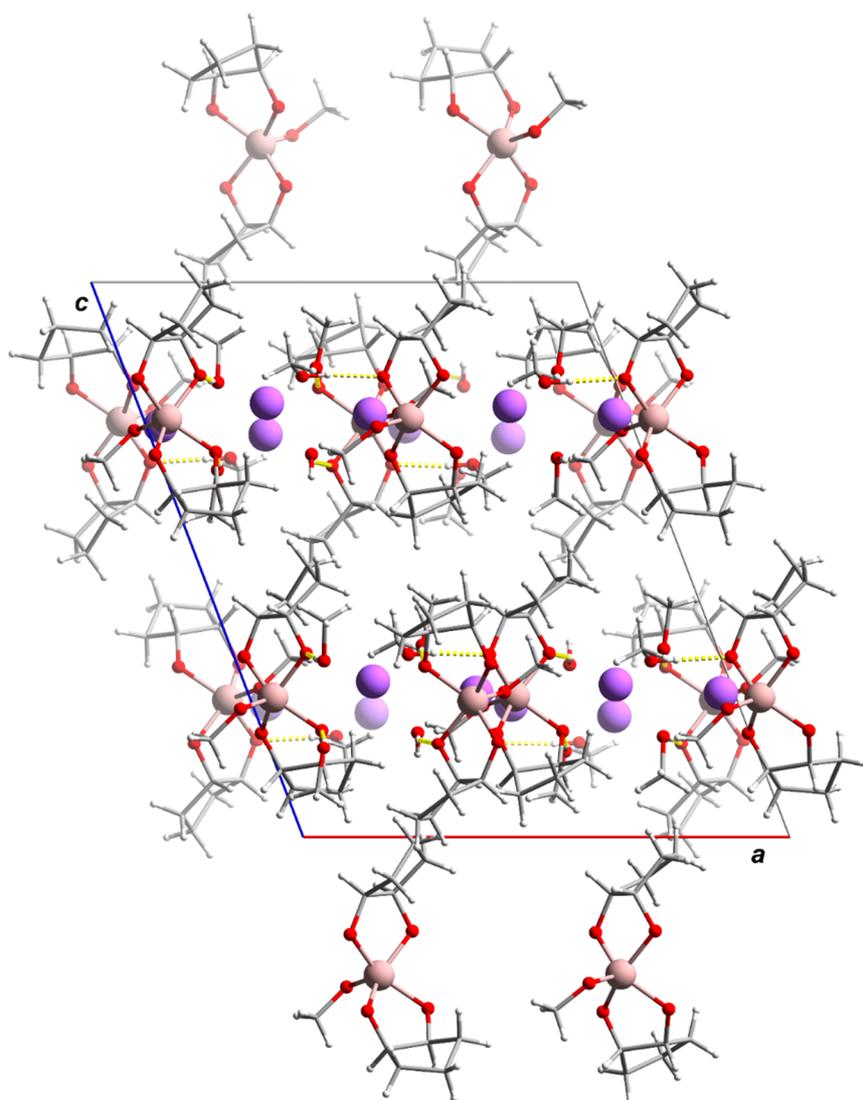


Abbildung 3.80: POV-Ray-Darstellung eines Ausschnitts aus der Molekülstruktur von **38** im Kristall. Blickrichtung entlang [010]. Bindungen der Sauerstoffatome zu den Natrium-Ionen sind zur Übersicht entfernt. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Sauerstoff rot, Natrium blau und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Tabelle 3.41: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **38**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (ii) $-x, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$, (iii) $1-x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}-z$.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O7—H87···O11	0.82	1.84	2.653(3)	174.1
O8—H88···O9 ⁱ	0.82	1.83	2.650(3)	174.8
O14—H814···O4 ⁱⁱ	0.82	1.80	2.621(3)	174.4
O15—H815···O2	0.82	1.82	2.638(3)	176.7
O91—H912···O13 ⁱ	0.83	1.83	2.620(3)	157.4

3.10.4 Umsetzung von Gallium(III) mit Anhydroerythrit

Anhydroerythrit oder *meso*-Oxolan-3,4-diol hat sich in der Vergangenheit als Modellverbindung für furanoide Ringe mit *cis*-Diolfunktionen an C2 und C3, wie D-Erythrose oder auch höhere Saccharide bewährt. Im Gegensatz zu Kohlenhydraten ist dieser Ligand über den gesamten pH-Bereich konfigurationsstabil und auch unter alkalischen Bedingungen chemisch beständig. Die Tatsache, dass dieses Diol achiral ist, hat sich zudem als vorteilhaft für eine Kristallisation und eine damit verbundene mögliche Strukturaufklärung erwiesen.^[288] So konnten mit den Hauptgruppenelementen Silicium,^[288] Germanium,^[285] Blei und Beryllium^[289] ein- oder auch höherkernige Verbindungen isoliert und u. a. mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die mononuklearen Spezies zeigen eine Koordination von zwei vollständig deprotonierten Anhydroerythritolato-Liganden an das Zentralmetall, wobei eine mögliche fünfte Koordinationsstelle durch ein Hydroxid-Ion abgesättigt wird. Dieses Motiv einschließlich des deprotonierten Lösungsmittelmoleküls wird auch für das zu Gallium(III) chemisch ähnliche Eisen(III) gefunden.^[290]

Zur Synthese eines Anhydroerythritolatogallats(III) wurden einige Ansätze unter Variation der Stöchiometrie, der Base und des Lösungsmittels durchgeführt. Einkristalle konnten jedoch nur aus einer methanolischen Lösung von GaCl₃, Anhydroerythrit und elementarem Lithium im Verhältnis 1:3:6 ($c_{\text{Ga}} = 0.10 \text{ mol L}^{-1}$) durch langsames Eindampfen von Diethylether isoliert werden. Die Molekülstruktur im Kristall (s. Abb. 3.81, S. 148) zeigt das erwartete Muster eines Galliumzentrums, das von zwei vollständig deprotonierten Anhydroerythritolato-Liganden und einem deprotonierten Methanolmolekül pentakoordiniert wird. Die Verbindung $\text{Li}_2[\text{Ga}(\text{AnErytH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2\text{OMe}] \cdot 2\text{MeOH}$ (**39**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Koordinationsfigur darf unter Berücksichtigung der *continuous shape measures* nach Alvarez als nahezu perfekte quadratische Pyramide betrachtet werden, wobei die Diolatoliganden die Grundfläche beschreiben (CShM für SPY-5 0.45141).^[1,236] So ist die Abweichung des Bindungswinkels O–Ga–OMe mit 106.9° von den idealen 104.48° nur gering. Im Unterschied zu den zuvor beschriebenen Diolatogallaten(III) ist ein Alkoxy-Sauerstoffatom eines Liganden mit durchschnittlich 1.973 Å weiter entfernt vom Galliumzentrum als das andere Alkoxy-Sauerstoffatom mit einer mittleren Ga–O-Bindungslänge von 1.880 Å. Die Bindungswinkel *cis*- und *trans*-ständiger Sauerstoffatome sind ebenso in hohem Maße verzerrt, sodass letztendlich eine nahezu ideale quadratische Pyramide resultiert. Aufgrund der niedrigen Kristall- und Datenqualität konnte ein Anhydroerythritolat-Ion nicht eindeutig lokalisiert werden und wurde daher mit einem FehlordnungsmodeLL interpretiert. Unter Berücksichtigung dieses Modells dominiert die *anti-syn*-Konformation mit einem Anteil von 51.1 % im Festkörper nur leicht über die *anti-anti*-Konformation mit einem Prozentsatz von 48.9 %. Demnach dürfen beide Konformationen als nahezu gleichwertig betrachtet werden. Während der gut aufgelöste Oxolanring O1–C1–C2–C3–C4 in der *envelope*-Konformation vorliegt (^{C3}E), ist für das zweite Anhydroerythritolat-Anion im Falle des *anti-syn*-Isomers

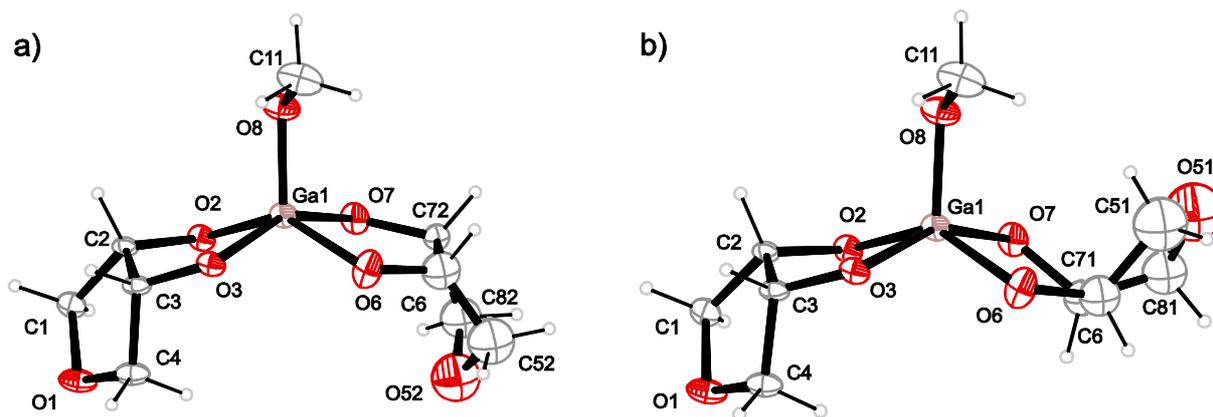


Abbildung 3.81: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von **39** im Kristall. Der rechte Anhydroerythritolato-Ligand ist stark fehlgeordnet. Zur Übersicht sind daher beide, nahezu gleichwertige Konformationen illustriert. a) *anti-anti*-Konformation, Anteil im Festkörper 48.9 %, b) *anti-syn*-Konformation, Anteil im Festkörper 51.1 %. Ellipsoide repräsentieren 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ga1–O2 1.885(4), Ga1–O3 1.975(4), Ga1–O8 1.847(4), Ga1–O61 1.874(4), Ga1–O71 1.971(4), Ga1–O62 1.874(4), Ga1–O72 1.971(4); O2–Ga1–O3 86.17(16), O2–Ga1–O8 108.99(18), O2–Ga1–O6 138.46(19), O2–Ga1–O7 83.95(17), O2–Ga1–O7 83.95(17), O3–Ga1–O8 104.35(18), O3–Ga1–O6 86.22(17), O3–Ga1–O7 153.69(16), O8–Ga1–O6 112.5(2), O8–Ga1–O7 101.91(18), O6–Ga1–O7 85.17(17), Konformationsanalyse (Q in Å, φ_2 in °): O1–C1–C2–C3–C4 $Q_2=0.328(6)$, $\varphi_2=286.5(10)$ (C^3E); O51–C51–C6–C71–C81 $Q_2=0.357(15)$ (C^71E), $\varphi_2=291(3)$; O52–C52–C6–C72–C82 $Q_2=0.485(15)$, $\varphi_2=203.2(16)$ ($O^{52}T_{C52}$); Ga1–O61–C61–C71–O71 $Q_2=0.3178$, $\varphi_2=268.54$ ($O^{61}T_{C71}$); Ga1–O2–C2–C3–O3 $Q_2=0.3060$, $\varphi_2=237.97$ (O^2T_{C2}); Ga1–O62–C62–C72–O72 $Q_2=0.1866$, $\varphi_2=166.95$ ($O^{72}T_{Ga1}$).^[245]

eine *envelope*- (C^71E) und im Falle des *anti-anti*-Isomers eine *twist*-Anordnung ($O^{52}T_{C52}$) zu beobachten. Die Chelatringe um die Gallium-Zentren liegen jeweils in einer *twist*-Konformation vor.^[245]

Aus der Kristallstruktur (s. Abb. 3.82, S. 149) ist ersichtlich, dass die Lithium-Ionen wohl einen wesentlichen Anteil an der Stabilität haben. Ein Lithium-Ion (Li1) wird verzerrt tetraedrisch von zwei Alkoxyfunktionen zweier Liganden desselben Komplexanions, einer Alkoxyfunktion eines benachbarten Komplexanions sowie von dem Ring-Sauerstoffatom eines anderen Anhydrerythritolats koordiniert. Das zweite Lithium-Ion unterscheidet sich davon in seiner Umgebung lediglich dadurch, dass es nicht von einem *endo*-Sauerstoffatom eines Oxolanrings, sondern von einem Methanolmolekül koordiniert wird. Folglich verknüpfen die Gegenionen die Komplexanionen unmittelbar (entlang [001]) und stabilisieren auf diese Weise den Kristallverbund. Wasserstoffbrückenbindungen spielen aufgrund der geringen Anzahl an eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen eher eine untergeordnete Rolle. Die Parameter der aufgelösten H-Brücke sind in Tab. 3.42 gezeigt.

Tabelle 3.42: Intermolekulare Wasserstoffbrücke in **39**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x, -y+3/2, z+1/2$.

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O9–H89···O8 ⁱ	0.84	1.76	2.571(6)	161.8

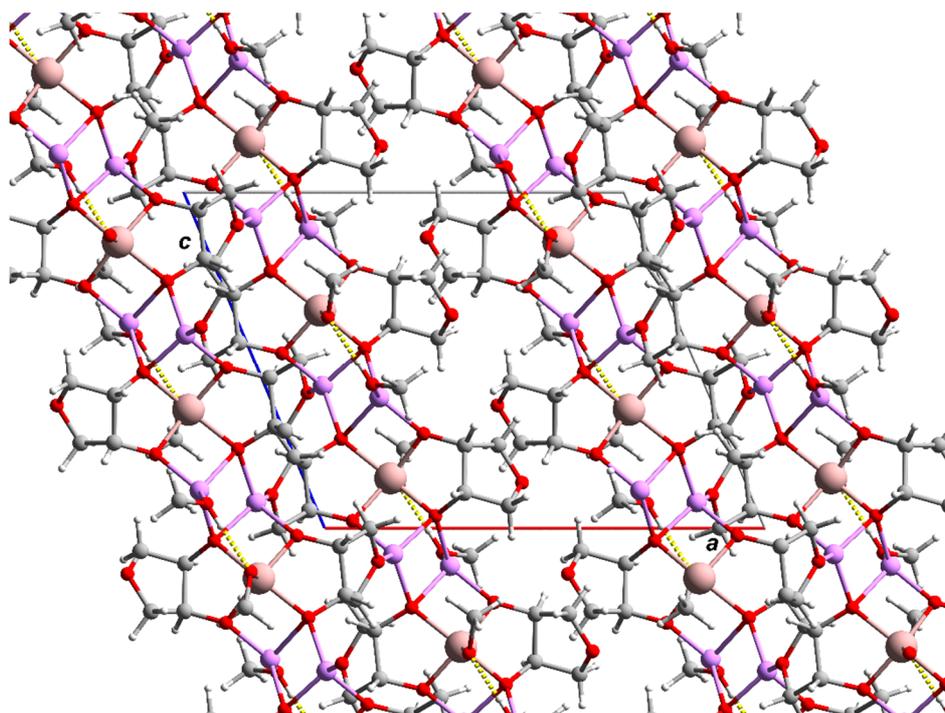


Abbildung 3.82: POV-Ray-Illustration eines Ausschnitts aus der Molekülstruktur von **39** im Kristall. Blickrichtung entlang $[010]$. Es ist lediglich das *anti-syn*-Konformer dargestellt. Um die Verknüpfung der Komplexanionen durch die Gegenionen zu verdeutlichen, wurden die Lithium-Sauerstoff-Bindungen eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Sauerstoff rot, Lithium hellblau und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

3.11 Homo- und heteronukleare Komplexe mit deprotonierter 2-Amino-2-deoxy-D-mannose

Bisher sind nur wenige homoleptische Komplexe mit Kohlenhydraten als Liganden isoliert worden. Die hohe Anzahl an möglichen Isomeren und Konformeren sowie die geringe Beständigkeit im alkalischen Milieu, welches für eine Deprotonierung der koordinierenden Hydroxygruppen erforderlich ist, stellen dabei eine große Herausforderung für eine Kristallisation der Zielkomplexe dar. Eine bemerkenswerte Ausnahme hierbei ist das Saccharid D-Mannose, das in der β -Furanoseform aufgrund der günstigen Stellung der OH-Gruppen als zweifach tridentater Ligand im Sinne einer $\kappa^3 O^1, O^2, O^3$ - und $\kappa^3 O^4, O^5, O^6$ -Koordination binden kann. Die zusätzliche hohe Stabilität bei einem hohen pH-Wert im Vergleich zu anderen Kohlenhydraten ermöglichte die Isolierung von Verbindungen mit einer Reihe von Metallionen, im Einzelnen Al^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} und Cu^{2+} .^[13,15,291] Während bei Cu^{2+} ein Pentacuprat der Formel $K_3[Cu_5(\beta\text{-D-Manp})_4H_{-13}] \cdot \text{Manp} \cdot 16.5H_2O$ kristallisiert werden konnte,^[15] zeigen die dreiwertigen Metallionen ein wiederkehrendes Strukturmotiv eines zweikernigen Komplexes, an dessen Metallzentren zwei vollständig deprotonierte β -D-Mannofuranose-Einheiten auf die zuvor erläuterte Weise binden.^[13,291] So konnte beispielsweise mit Gallium(III) ein solcher Komplex aus einer Reaktionslösung mit einem molaren Verhältnis von 1:1:5 durch Eindiffundieren einer Erdalkalisalzlösung erhalten werden.^[13,222] Die Molekülstruktur des Anions dieses Komplexes ist beispielhaft am Strontium-Salz der Gallium(III)-Verbindung in Abb. 3.83 illustriert.^[222] Mannose-Komplexe anderer dreiwertiger Metallzentren zeigen einen analogen Aufbau.

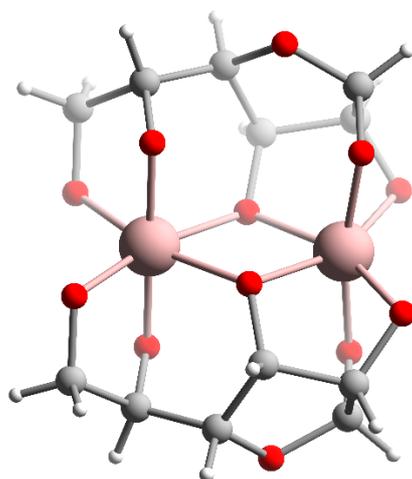


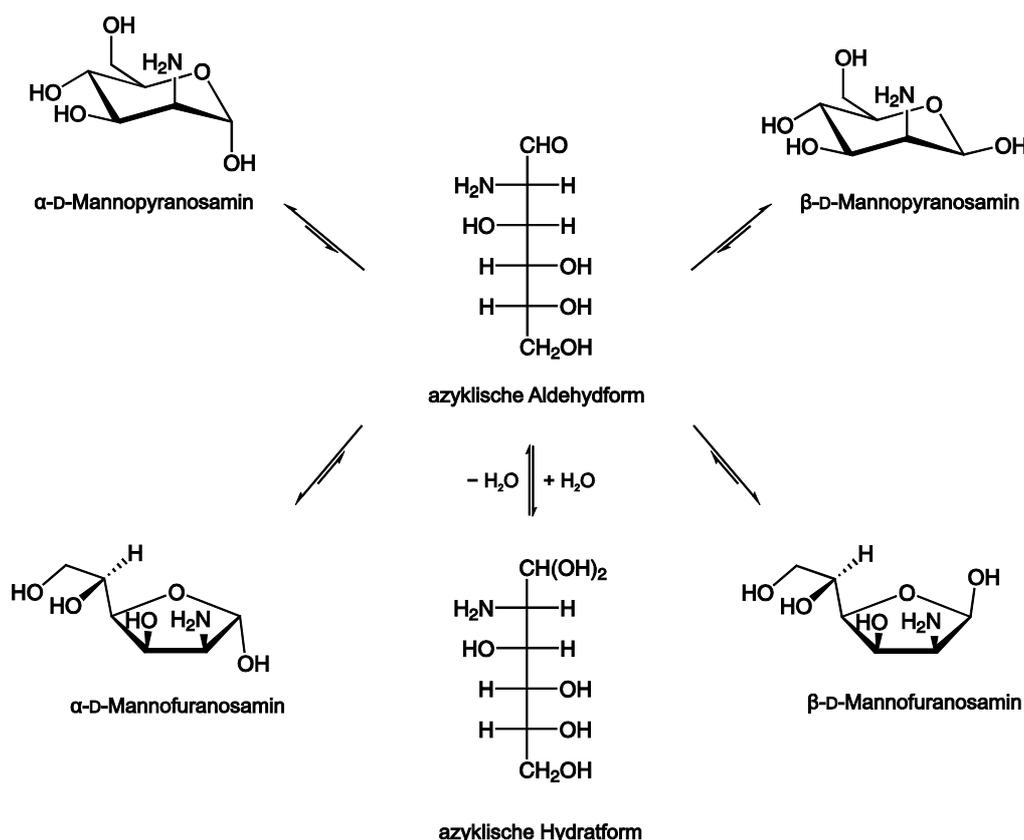
Abbildung 3.83: Molekülstruktur des Anions der Verbindung $Sr_2[Ga_2(\beta\text{-D-ManfH}_{-5})_2] \cdot 12H_2O$.^[222] Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß.

Hegetschweiler *et al.* konnten anhand des Modellliganden taci (1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inositol) zeigen, dass Gallium(III) im Gegensatz zu Aluminium(III) eine gemischte Koordination von Stickstoff- und Sauerstoffatomen bevorzugt.^[210,211] Demnach erscheint die Kristallisation eines Gallium(III)-Komplexes mit Aminoderivaten der Mannose als aussichtsreich. Eine Substitution der Alkoholfunktion am anomeren Kohlenstoff des Zuckers führt zu Mannosylamin, das durch Umsetzung von D-Mannose mit Ammoniak erhalten werden kann. Glycosylamine wie Mannosylamin zeigen jedoch

nur eine geringe Beständigkeit in Wasser. So erfolgt in einigen Fällen bereits nach wenigen Minuten die Rückreaktion zum entsprechenden Saccharid.^[292] Daher wurde als Ligand der an der C2-Position derivatisierte Zucker 2-Amino-2-deoxy-D-mannose (D-Mannosamin) als Ligand getestet. Im Folgenden werden kurz die Eigenschaften dieses Aminozuckers in wässriger Lösung sowie dessen Molekülstruktur im Kristall beschrieben und anschließend die Ergebnisse der Umsetzung von D-Mannosamin mit Gallium(III), Chrom(III) sowie Nickel(II) und Germanium(IV) erläutert.

3.11.1 D-Mannosamin in Lösung und im Festkörper

Gemäß unabhängig berichteten ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten liegt 2-Amino-2-deoxy-D-mannose analog zu D-Mannose und anderen Hexosen in Abwesenheit eines Metallsalzes zu einem überwiegenden Teil in einer zyklischen Halbacetalform vor. So dominieren die beiden Anomere der Pyranoseform, während die Furanoseform und insbesondere die azyklische Aldehyd- und Hydratform in der Literatur unerwähnt bleiben und eine untergeordnete Rolle spielen.^[293,294] Schema 3.6 gibt eine Übersicht über das vorliegende Lösungsgleichgewicht.



Schema 3.6: Mögliches Lösungsgleichgewicht in Analogie zur D-Mannose. Genaue Prozentanteile sind im Unterschied zu Mannose unbekannt, die Pyranoseform dominiert aber in wässriger Lösung.^[293,294]

Wird eine wässrige Lösung von D-Mannosamin-HCl langsam an Luft eingedampft, lassen sich farblose Kristalle des Aminozuckers züchten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet sind. Die Molekülstruktur des Zuckers im Kristall ist in Abb. 3.84 (S. 152) dargestellt. In der

Kristallstruktur sind beide Anomere der Pyranoseform zu erkennen, deren Anteil allerdings mittels eines Fehlordnungsmodells ermittelt werden muss. Eine Freigebung der Besetzungszahlen für die OH-Gruppen und die Wasserstoffatome an C1 zeigt demnach einen Anteil des α -Isomers im Kristall von ca. 37 %, während das β -Isomer mit 63 % dominiert. Der Aminozucker kristallisiert in der

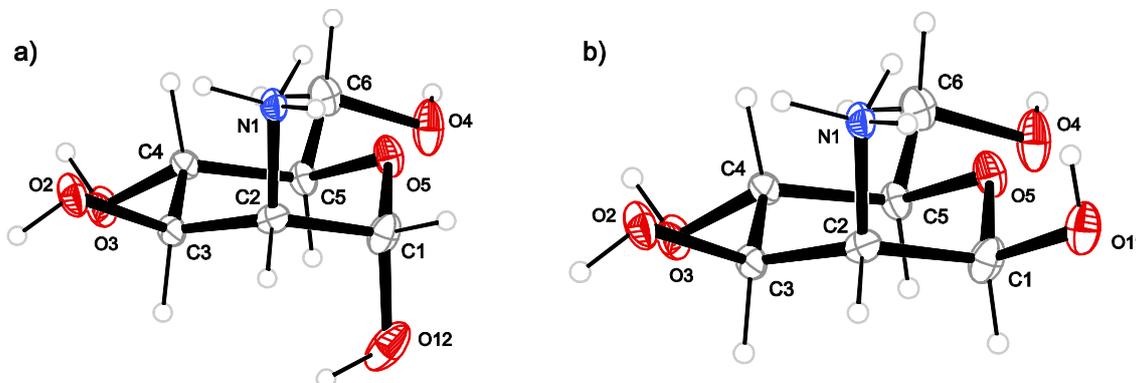


Abbildung 3.84: ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von D-Manp2N im Kristall. Aufgrund einer Fehlordnung der Hydroxyfunktion am anomeren Zentrum C1 sind a) α - und b) β -Isomer des Mannopyranosammonium-Ions illustriert. Im Kristall dominiert das β -Isomer mit einem Anteil von ca. 63 %. Chloridionen wurden zur Übersicht entfernt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: O2–C3 1.425(4), O4–C6 1.436(5), O5–C1 1.417(4), O5–C5 1.448(4), O1–C1 1.397(6), N1–C2 1.487(5), O12–C1 1.402(9), C1–C2 1.518(5), C3–C4 1.525(5), C4–C5 1.523(5), C1–O5–C5 113.0(2), O5–C1–O11 108.4(3), O5–C1–O12 112.0(4), O11–C1–C2 107.3(3), N1–C2–C1 108.4(3), N1–C2–C3 111.3(3), C1–C2–C3 110.9(3), O2–C3–C4 111.0(3), O3–C4–C3 107.4(3), O3–C4–C5 109.5(3), O5–C5–C6 106.2(3), C4–C5–C6 112.0(3)- Konformationsanalyse (Q in Å, φ und ϑ in °): O5–C1–C2–C3–C4–C5 $Q = 0.542(3)$, $\vartheta = 10.9(3)$, $\varphi = 14(2)$ (4C_1).

orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Kristallstruktur wird durch eine hohe Zahl von H-Brücken stabilisiert, die mit den kovalenten Bindungen charakteristische wiederkehrende intermolekulare Ringe, Kettenmotive und diskrete Muster bilden. Aufgrund der geringen Zahl an H-Brücken ist hier eine vollständige Benennung des Graphensatzes möglich. Der unäre Graphensatz N_1 umfasst die folgenden Deskriptoren: D(2)C(8)C(6)D(2)D(2). Der binäre Graphensatz N_2 lautet wie folgt: $D_3^3(13)$ $D_3^3(11)$ $C_1^2(7)$ $C_1^2(8)$ $C_1^2(10)$ $C_2^2(8)$ $C_2^2(14)$ $C_4^4(22)$ $R_6^6(34)$ $R_6^6(38)$ $D_3^3(15)$ $D_3^3(15)$ $D_3^3(13)$ $D_3^3(13)$ $D_3^3(11)$ $D_3^3(17)$ $C_1^2(7)$ $C_1^2(9)$ $C_1^2(8)$.^[2] Ein größerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur einschließlich der Wasserstoffbrücken ist in Abb. 3.85 (S. 153) dargestellt. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tab. 3.43 (S. 153) aufgeführt.

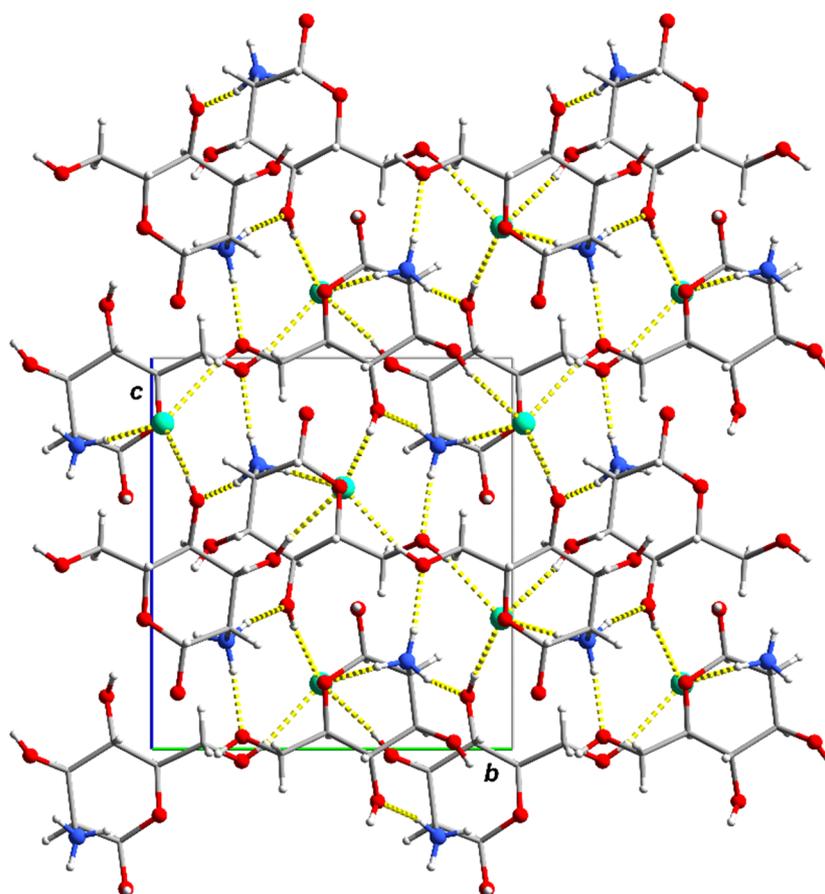


Abbildung 3.85: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von D-Manp2N im Kristall. Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Aufgrund der höheren Häufigkeit ist lediglich das β -Anomer gezeigt. Farbschema: Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot, Stickstoff blau und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Tabelle 3.43: Intermolekulare Wasserstoffbrücken in D-Manp2N. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, -z+1$; (ii) $-x+\frac{1}{2}, -y+1, z-\frac{1}{2}$; (iii) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{3}{2}, -z+1$; (iv) $-x, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{3}{2}$; (v) $x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, -z+1$; (vi) $x-1, y, z$.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O2—H82...Cl1 ⁱ	0.84	2.31	3.145(3)	170.9
O3—H83...Cl1 ⁱⁱ	0.84	2.24	3.076(3)	172.7
O4—H84...Cl1 ⁱⁱⁱ	0.84	2.30	3.121(3)	166.3
O11—H811...O4 ^{iv}	0.84	2.45	2.928(5)	117.1
O12—H812...O2 ^v	0.84	2.63	3.063(10)	113.7
N1—H711...Cl1 ^{vi}	0.89	2.37	3.183(3)	152.5
N1—H712...O4 ^{iv}	0.89	1.87	2.758(4)	173.0
N1—H713...O3 ⁱ	0.89	2.14	2.960(4)	153.1

3.11.2 Umsetzung von Gallium(III) mit D-Mannosamin

Wird unter Argonatmosphäre zu einer wässrigen Lösung von D-Mannosamin-Hydrochlorid und NaOH im molaren Verhältnis 1:5.5 ein Äquivalent $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ gegeben, wird eine klare Reaktionslösung erhalten ($c_{\text{Ga}} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 12). Aus dieser lassen sich durch langsames Eindiffundieren von Aceton über die Gasphase bei 4 °C farblose Plättchen isolieren. Eine röntgenographische Untersuchung dieser Kristalle ergab, dass es sich um den zur entsprechenden Mannose-Verbindung analog aufgebauten Komplex $\text{Na}_2[\text{Ga}_2(\beta\text{-D-Manf}_2\text{NH}_4)_2] \cdot 12 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (**40**) handelt. Im Gegensatz zum entsprechenden D-Mannose-Komplex konnte kein aussagekräftiges $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhalten werden. So ist nicht die erwartete Anreicherung des β -Furanose-Isomers zu beobachten.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur des Anions, das einen homoleptischen Aminosucker-Gallium(III)-Komplex mit vierfach deprotoniertem D-Mannosamin in Form eines 2-Amino-2-deoxy- β -D-mannofuranosidato(4-)-Liganden enthält, ist in Abb. 3.86 illustriert. Die beiden nicht äquivalenten Gallium(III)-Zentren dieses dinuklearen Komplexes

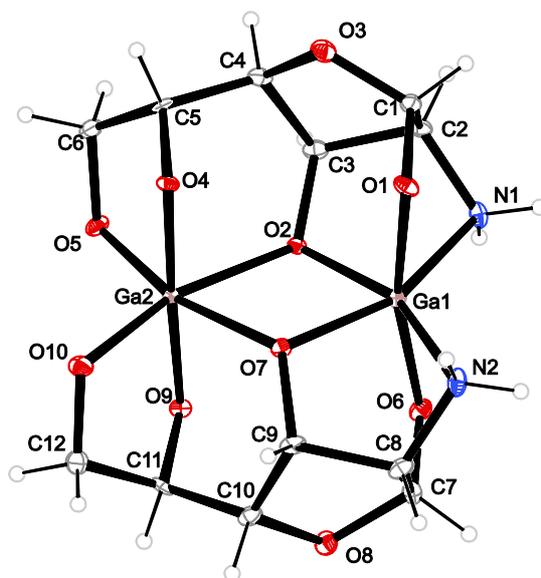


Abbildung 3.86: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **40** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ga1–O1 1.949(3), Ga1–O2 1.977(3), Ga1–O6 1.949(3), Ga1–O7 1.976(2), Ga1–N1 2.073(3), Ga1–N2 2.059(3), Ga2–O2 2.089(2), Ga2–O4 1.920(3), Ga2–O5 1.943(2), Ga2–O7 2.076(3), Ga2–O9 1.926(3), Ga2–O10 1.945(3), Ga1...Ga2 3.1817(3); O1–Ga1–O2 95.14(11), O1–Ga1–O6 166.43(11), O1–Ga1–O7 94.96(11), O1–Ga1–N1 81.95(12), O1–Ga1–N2 91.84(12), O2–Ga1–O6 95.15(11), O2–Ga1–O7 79.17(10), O2–Ga1–N2 157.99(10), O6–Ga1–N1 91.28(12), O6–Ga1–N2 81.82(12), O7–Ga1–N1 157.93(11), N1–Ga1–N2 122.37(12), O2–Ga2–O4 88.59(10), O2–Ga2–O7 74.41(9), O4–Ga2–O10 95.12(12), O5–Ga2–O7 163.87(9), O5–Ga2–O10 106.85(11), O7–Ga2–O9 88.78(11), Ga1–O2–Ga2 102.94(10), Ga1–O7–Ga2 103.48(10). Konformationsanalyse (Q in Å, φ und ϑ in °): Ga1–O1–C1–C2–N1 $Q_2 = 0.633(3)$, $\varphi_2 = 153.2(3)$ ($^{N1}T_{\text{Ga1}}$); Ga1–O2–C3–C2–N1 $Q_2 = 0.688(3)$, $\varphi_2 = 338.0(3)$ ($^{N1}T_{\text{Ga1}}$); Ga1–O6–C7–C8–N2 $Q_2 = 0.634(3)$, $\varphi_2 = 153.5(3)$ ($^{N2}T_{\text{Ga1}}$); Ga1–O7–C9–C8–N2 $Q_2 = 0.679(3)$, $\varphi_2 = 338.8(3)$ ($^{N2}T_{\text{Ga1}}$); Ga2–O4–C5–C6–O5 $Q_2 = 0.395(3)$, $\varphi_2 = 50.3(4)$ ($^{O4}T_{\text{C5}}$); Ga2–O9–C11–C12–O10 $Q_2 = 0.397(3)$, $\varphi_2 = 52.7(4)$ ($^{O9}T_{\text{C11}}$); O3–C1–C2–C3–C4 $Q_2 = 0.398(3)$, $\varphi_2 = 250.6(5)$ (E_{C2}); O8–C7–C8–C9–C10 $Q_2 = 0.400(3)$, $\varphi_2 = 251.0(5)$ (E_{C8}).^[245]

sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die Abweichung von einem idealen Polyeder unterschiedlich ausgeprägt ist. Ga1 ist von zwei Aminoxolandiolo-Fragmenten umgeben, in denen alle koordinierenden Gruppen cis-konfiguriert sind, sodass jeweils eine faciale Anordnung resultiert. Eine Betrachtung der Koordinationsumgebung mittels *continous shape measures* nach Alvarez *et al.* zeigt eine signifikante Deformation zu einem trigonalen Prisma (CShM für OC-6 3.45027, für TPR-6 8.46742; Abweichung vom Bailar-Pfad 14.4 %).^[1,235] Bedingt durch die konformative Starrheit der beiden Aminoxolandiolo-Fragmente, die in einer *envelope*-Konformation (E_{C2} bzw. E_{C8}) vorliegen, ist die Abgrenzung der Bindungswinkel vom Idealwert auffällig, wie der Wert $122.37(12)^\circ$ für den Winkel N1–Ga1–N2 zeigt. Daneben ist auch die axiale Krümmung sehr markant, was sich beispielsweise an den vom Ideal verschiedenen trans-Bindungswinkeln O1–Ga1–O6 von $166.43(11)^\circ$ und O2–Ga1–N2 $157.99(10)^\circ$ erkennen lässt. Die Abstände beider Aminogruppen vom Galliumzentrum betragen im Mittel 2.066 \AA , während die Bindung zwischen Gallium und nicht-überbrückendem Sauerstoffatom mit $1.949(3) \text{ \AA}$ erwartungsgemäß geringer ausfällt. Die Abstände der μ_2 -Alkoxyfunktionen O2 und O7 zum Galliumzentrum befinden sich mit durchschnittlich 1.977 \AA zwischen diesen beiden Werten.

Die Koordinationsphäre um das Metallzentrum Ga2, das mit dem offenkettigen Teil des 2-Amino-2-deoxy-D-mannofuranose-Liganden fünf und sechsgliedrige Chelatringe bildet, ist dagegen geringfügiger verzerrt (CShM für OC-6 0.88271, Abweichung vom Bailar-Pfad 9.1 %).^[1,235] Beispielsweise grenzen sich die Bindungswinkel cis-ständiger Alkoxy-sauerstoffatome mit $74.41(9)^\circ$ bis $106.85(11)^\circ$ weniger von 90° ab als im Falle von Ga1. Auch die axiale Krümmung fällt mit einem Maximalwert von 17.9° geringer aus. Die Bindungslängen des Galliumzentrums zu den nicht verbrückenden Alkoxy-sauerstoffatomen erstrecken sich von $1.920(3) \text{ \AA}$ bis $1.945(3) \text{ \AA}$ und sind damit deutlich kürzer als die Abstände zu den μ_2 -Alkoxy-sauerstoffatomen mit $2.076(3) \text{ \AA}$ und $2.089(2) \text{ \AA}$. Es ist hervorzuheben, dass die Abstände von Ga1 zu den gleichen verbrückenden Sauerstoffatomen um über 0.1 \AA kleiner sind. Bedingt durch die Ga–O–Ga-Winkel von $102.94(10)^\circ$ und $103.48(10)^\circ$ an diesen Atomen ergibt sich für den Abstand der beiden Gallium(III)-Zentren ein Wert von $3.1817(3) \text{ \AA}$.

Die beiden Natrium-Ionen sind an das Komplex-Ion angelagert und verzerrt oktaedrisch von drei Kristallwassermolekülen und drei Alkoxy-sauerstoffatome koordiniert. Folglich überbrücken die Gegenionen im Gegensatz zu den Lithium- und Natrium-Ionen bei den Bis(diolo)gallaten(III) nicht die Komplex-Ionen, sondern dienen lediglich zur Bewahrung der Elektroneutralität. Vielmehr hält ein umfassendes Wasserstoffbrückenbindungssystem den Kristallverbund zusammen, das sich in Form von inter- und intramolekularen Ringen, Ketten und diskreten Mustern als wiederkehrende Struktur motive äußert. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur zeigt Abb. 3.87 (S. 156), eine Zusammenfassung der Parameter der aufgelösten H-Brücken ist in Tab. 3.44 (S. 156) zu finden.

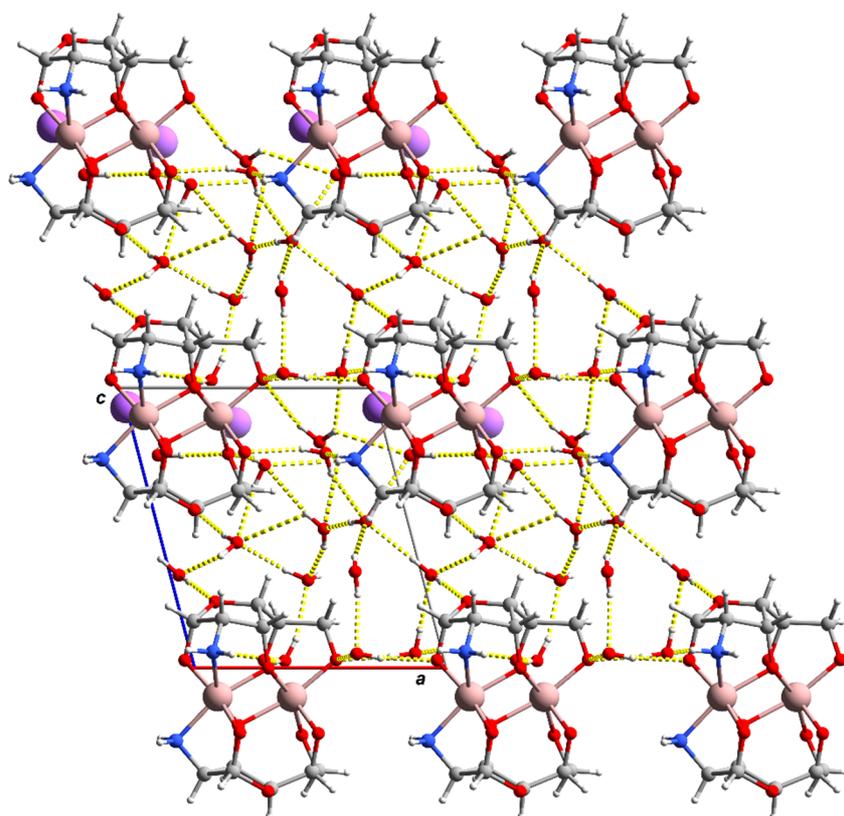


Abbildung 3.87: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **40** im Kristall. Blickrichtung entlang [010]. Bindungen der Sauerstoffatome zu den Natrium-Ionen sind zur Übersicht entfernt. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Sauerstoff rot, Natrium hellblau, Stickstoff blau und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Tabelle 3.44: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **40**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x, y-1, z+1$; (iii) $x+1, y, z$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $x, y, z+1$; (vi) $x, y+1, z$; (vii) $x, y, z-1$; (viii) $x-1, y-1, z$.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O91—H911···O912 ⁱ	0.839(13)	2.006(15)	2.840(4)	172(4)
O91—H912···O10 ⁱ	0.825(13)	1.931(16)	2.747(4)	170(4)
O92—H921···O910 ⁱⁱ	0.820(13)	2.046(17)	2.843(3)	164(4)
O92—H922···O4 ⁱ	0.820(14)	1.96(2)	2.760(3)	166(6)
O93—H931···O1 ⁱⁱⁱ	0.815(13)	1.965(14)	2.771(4)	169(4)
O93—H932···O5	0.822(13)	1.878(14)	2.692(3)	170(3)
O94—H941···O5 ^{iv}	0.826(13)	1.910(15)	2.726(3)	170(4)
O94—H942···O911 ^v	0.821(13)	2.021(16)	2.831(4)	169(4)
O95—H951···O6 ^{vi}	0.828(13)	1.957(16)	2.770(4)	167(4)
O95—H952···O10	0.821(13)	1.917(15)	2.717(4)	165(3)
O96—H961···O98 ^{iv}	0.829(13)	2.277(15)	3.079(4)	163(3)
O96—H962···O9 ^{iv}	0.817(13)	1.919(17)	2.712(4)	163(4)

Tabelle 3.44 (Fortsetzung).

D–H…A	D–H	H…A	D…A	D–H…A
O97–H971…O98	0.812(13)	2.060(16)	2.861(3)	169(4)
O97–H972…O93 ^{vii}	0.810(13)	1.994(15)	2.788(4)	167(4)
O98–H981…O95 ⁱⁱⁱ	0.827(13)	1.881(14)	2.706(4)	176(4)
O98–H982…O99	0.820(13)	1.899(15)	2.709(3)	170(4)
O99–H991…O910	0.828(13)	1.956(16)	2.756(3)	162(3)
O99–H992…O91 ^{vi}	0.832(13)	2.406(15)	3.230(4)	171(4)
O99–H992…O913	0.832(13)	2.59(4)	2.995(7)	111(3)
O910–H903…O97 ^{vi}	0.831(13)	1.895(15)	2.704(3)	164(4)
O910–H904…O912	0.839(13)	1.901(15)	2.714(3)	163(3)
O911–H913…O98 ^{iv}	0.831(13)	2.035(14)	2.859(3)	171(4)
O911–H914…O3 ^{vii}	0.824(13)	1.903(14)	2.722(3)	172(4)
O912–H923…O8 ^{vi}	0.825(13)	1.844(16)	2.656(3)	168(4)
O912–H924…O911	0.830(13)	1.945(19)	2.760(4)	167(5)
O913–H933…O94 ⁱⁱⁱ	0.834(14)	2.19(5)	2.843(7)	135(6)
O913–H934…O10	0.837(14)	2.68(8)	3.147(7)	117(7)
N2–H721…O91 ^{iv}	0.91	2.49	3.156(4)	130.6
N2–H721…O913 ^{viii}	0.91	2.20	3.031(7)	152.3
N2–H722…O96	0.91	2.07	2.938(4)	159.0
N1–H711…O94 ⁱ	0.91	2.35	3.052(4)	133.9
N1–H712…O92	0.91	2.05	2.929(4)	161.7

3.11.3 Umsetzung von Chrom(III) mit D-Mannosamin

Auf Basis der erfolgreichen Kristallisation von **40** stellt sich die Frage, ob nicht auch mit anderen dreiwertigen Metallionen analoge Verbindungen zugänglich sind. Dazu wurden einige Ansätze unter Variation der Stöchiometrie an Metallsalz, Ligand und Base durchgeführt, wobei im Einzelnen die Komplexbildung der dreiwertigen Metallionen Mn^{3+} , V^{3+} und Cr^{3+} untersucht wurde. Während mit Mn^{3+} und V^{3+} zwar charakteristisch gefärbte Lösungen beobachtet wurden, aber keine entsprechenden Komplexspezies mit D-Mannosamin kristallin gewonnen werden konnten, gelang dies mit Cr^{3+} . Durch Umsetzung einer wässrigen Lösung von Mannosamin-Hydrochlorid und NaOH im molaren Verhältnis 1:5.5 mit einem Äquivalent einer wässrigen Chrom(III)-chlorid-Lösung wurde eine stabile grüne Lösung erhalten ($c_{Cr,tot} \approx 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda_{max,1} = 401 \text{ nm}$ und $\lambda_{max,2} = 564 \text{ nm}$). Aus dieser ließen sich durch langsames Eindiffundieren von Aceton bei 4 °C nach einigen Tagen dichroitische Stäbchen des Komplexes $Na_{1.75}[Cr(\beta\text{-D-Manf}_2\text{NH}_2)_2]Cl_{0.75} \cdot 7H_2O$ (**41**) isolieren, die abhängig von der Blickrichtung grün oder violett erscheinen. Entgegen der Erwartung ausgehend von der eingesetzten Stöchiometrie handelt es sich hier nicht um eine dinukleare Verbindung, sondern um einen einkernigen Chrom(III)-Komplex, in dem D-Mannosamin in zweifach deprotonierter Form als $\beta\text{-D-2-Amino-2-deoxy-}$

Mannofuranosidato(2-)-Ligand vorliegt. Die Molekülstruktur des Anions im Kristall ist in Abb.3.88 gezeigt.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Chrom(III)-Zentrum ist analog zu **39** verzerrt oktaedrisch von zwei Aminoxolandiolato-Fragmenten umgeben, in denen alle koordinierenden Gruppen cis-konfiguriert sind, sodass jeweils eine faciale Anordnung resultiert. Allerdings ist die Abweichung von einem idealen Oktaeder im Vergleich zur Gallium(III)-Verbindung durch das fehlende zweite Chromatom nicht in dem Maße ausgeprägt (CShM für OC-6: 1.12185).^[1,235] Dementsprechend reichen die Bindungswinkel der cis-ständigen Atome von $80.02(18)^\circ$ bis $102.66(18)^\circ$ und unterscheiden sich damit weniger von den idealen 90° als in **39**. Erwartungsgemäß sind die Ga–N-Abstände mit durchschnittlich 2.099 \AA länger als die Ga–O-Abstände, die sich von $1.958(4)$ bis $1.984(4) \text{ \AA}$ erstrecken. Im Gegensatz zu **39** stehen die Atome O2 und O7 *trans* zueinander, während die Atome O1 und O6 *cis* zueinander orientiert sind, sodass die Dihydroxyethyl-Reste der Liganden in die entgegengesetzte Richtung zeigen. Eine Bildung einer dinuklearen Verbindung ist demnach nur durch den Bruch mehrerer koordinativer Bindungen möglich. Es ist anzumerken, dass beide Furanoseringe nicht in der *envelope*-Konformation vorliegen. So findet sich für den Furanosering O3–C1–C2–C3–C4 eine *twist*-Konformation (${}^2T_{C3}$) wohingegen der zweite analog zur dinuklearen Verbindung **40** zur *envelope*-Konformation geklappt ist (E_{C8}).^[245]

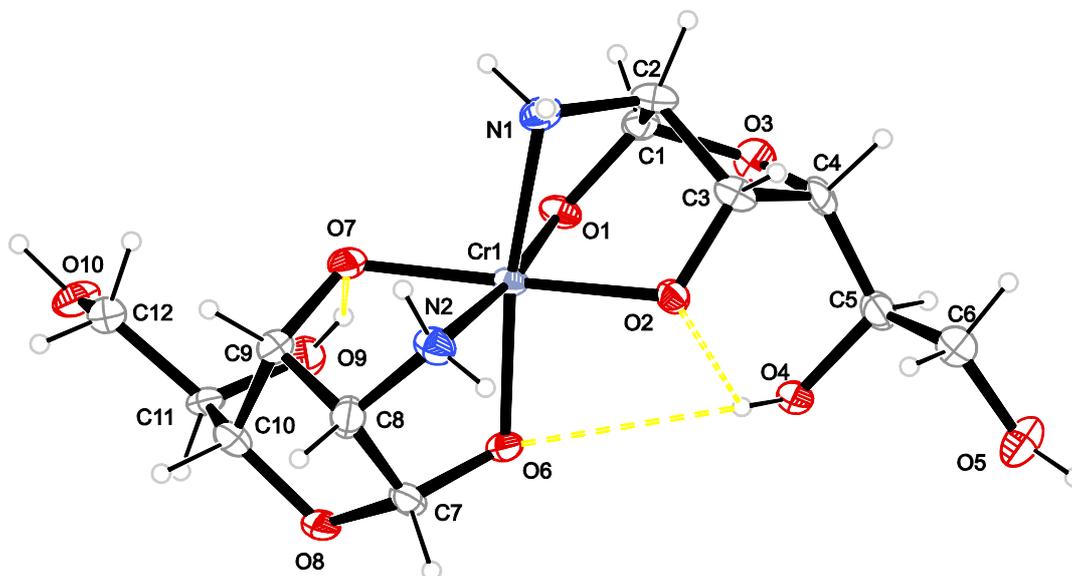


Abbildung 3.88: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexanions von **41** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Cr1–O1 1.984(4), Cr1–O2 1.958(4), Cr1–O6 1.960(4), Cr1–O7 1.980(4), Cr1–N1 2.102(5), Cr1–N2 2.096(5); O1–Cr1–O2 91.05(17), O1–Cr1–O6 102.66(18), O1–Cr1–N1 79.96(18), O1–Cr1–N2 170.54(19), O2–Cr1–O6 91.71(18), O2–Cr1–O7 176.81(19), O2–Cr1–N1 80.95(19), O2–Cr1–N2 97.97(19), O6–Cr1–N1 172.3(2), O6–Cr1–N2 80.02(18), O7–Cr1–N1 96.68(19), N1–Cr1–N2 98.58(18). Konformationsanalyse (Q in \AA , φ und ϑ in $^\circ$): Cr1–O1–C1–C2–N1 $Q_2 = 0.643(5)$, $\varphi_2 = 154.8(5)$ (${}^N1T_{Cr1}$); Cr1–O2–C3–C2–N1 $Q_2 = 0.608(5)$, $\varphi_2 = 332.4(5)$ (E_{N1}); Cr1–O6–C7–C8–N2 $Q_2 = 0.634(5)$, $\varphi_2 = 152.5(5)$ (E_{N2}); Cr1–O7–C9–C8–N2 $Q_2 = 0.628(5)$, $\varphi_2 = 331.3(5)$ (E_{N2}); O3–C1–C2–C3–C4 $Q_2 = 0.420(7)$, $\varphi_2 = 261.8(8)$ (${}^2T_{C3}$); O8–C7–C8–C9–C10 $Q_2 = 0.420(7)$, $\varphi_2 = 259.9(8)$ (E_{C8}).^[245]

Die beiden Natrium-Ionen sind an das Komplex-Ion angelagert und verzerrt oktaedrisch von drei Kristallwassermolekülen und drei weiteren Sauerstoffatomen koordiniert. Während Na1 lediglich von O1, O3 und O4 eines Anions gebunden wird, überbrückt Na2 zwei Komplex-Ionen durch die Verknüpfung der Dihydroxyethyl-Reste zweier Komplexanionen. Folglich werden Schichten von Komplexanionen entlang der Ebene (001) gebildet, die sich entlang [001] mit Schichten von Kristallwassermolekülen abwechseln. Beide Schichten werden durch ein umfangreiches Wasserstoffbrückenbindungssystem stabilisiert, das jedoch aufgrund verminderter Kristall- und Datenqualität nur unzureichend aufgeklärt werden konnte. Die Bindungslängen und -winkel der gefundenen H-Brücken, die in Tab. 3.45 gelistet sind, sind daher kritisch zu bewerten.

Tabelle 3.45: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **41**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x, y+\frac{1}{2}, -z+1$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z+1$; (v) $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z$; (vi) $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+1$; (vii) $x, y, z-1$.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O4—H84...O2	0.84	1.97	2.689(6)	143.1
O5—H85...O1 ⁱ	0.92	1.76	2.679(6)	173.6
O92—H921...O93	0.83	2.50	3.098(13)	129.3
O92—H922...O912 ⁱⁱ	0.83	2.44	3.239(11)	161.5
O92—H922...O5 ⁱⁱⁱ	0.83	2.51	3.078(8)	126.6
O93—H931...O8 ^{iv}	0.83	1.99	2.805(6)	166.5
O93—H932...O911 ⁱⁱⁱ	0.84	2.64	3.456(17)	165.3
O93—H932...O912 ⁱⁱⁱ	0.84	1.76	2.599(13)	172.6
O94—H941...O97 ^v	0.83	2.05	2.794(8)	148.8
O94—H942...Cl1 ^{vi}	0.83	2.32	3.051(6)	147.6
O95—H951...O2	0.83	1.87	2.675(6)	164.9
O95—H951...N2	0.83	2.62	3.016(7)	110.8
O96—H961...O92	0.83	2.42	2.869(9)	114.3
O96—H961...O9	0.83	2.37	3.038(8)	138.1
O96—H962...O6	0.83	1.93	2.755(6)	174.8
O97—H971...O95	0.82	1.93	2.663(7)	147.6
O97—H972...O7 ⁱ	0.83	1.87	2.671(7)	163.8
N1—H711...O97 ⁱⁱⁱ	0.91	2.40	3.073(8)	131.1
N1—H711...Cl1 ⁱⁱ	0.91	2.64	3.461(6)	151.1
N1—H712...Cl1 ^{vii}	0.91	2.35	3.254(5)	177.3
N2—H721...O95	0.91	2.39	3.016(7)	126.3
N2—H722...O94 ^v	0.91	2.32	3.218(7)	170.4

3.11.4 Umsetzung von Nickel(II) und Germanium(IV) mit D-Mannosamin

Auch die Synthese von heteronuklearen und heterovalenten Komplexen mit 2-Amino-2-deoxy-D-Mannose wurde verfolgt. In der Vergangenheit konnte bereits mit D-Mannose ein heteronuklearer Komplex isoliert werden, in dem die Position des Metallatoms, das von den beiden Oxolantriolato-Fragmenten umgeben ist, zu 24 % mit Cr^{3+} und zu 76 % mit Al^{3+} besetzt ist. Die andere Position wird zu 100 % von Cr^{3+} eingenommen.^[138] Da Al^{3+} als Hauptgruppenmetall in wässriger Lösung eine reine Koordination durch Oxoliganden bevorzugt, darf angenommen werden, dass in einem hypothetischen Komplex mit Chrom(III) und Aluminium(III) mit deprotonierter 2-Amino-2-deoxy-D-mannose beide Positionen im Vergleich zum Mannose-Komplex vertauscht auftreten. Allerdings konnte auch unter Variation des molaren Verhältnis von Chrom(III)-Salz, Aluminium(III)-Salz, Ligand oder Base oder der Kristallisationsmethoden kein entsprechender heteronuklearer Komplex isoliert werden. Im Falle der Kombination $\text{Fe}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ wurden abhängig von der Stöchiometrie und der Konzentration an Eisen(III) gelbe (Fe^{3+} im Unterschuss) bis braune Lösungen (Fe^{3+} im Überschuss) beobachtet, aus denen kein kristallines Produkt gewonnen werden konnte. Neben der Synthese von heteronuklearen Komplexen wurde auch versucht, die dreiwertigen Metallionen durch gemischtvalente Kerne zu ersetzen, im Einzelnen durch Ni^{2+} und Ge^{4+} . Tatsächlich konnten durch Eindiffundieren von Aceton in eine türkise Lösung aus NiCl_2 , $\text{Ge}(\text{OMe})_4$, Mannosamin-Hydrochlorid und NaOH im Molverhältnis 1:1:2:3 ($c_{\text{Ni}} = c_{\text{Ge}} = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$) nach einigen Tagen grüne kristalline blockförmige Kristalle isoliert werden. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung zeigt einen Komplex, in dem vierfach deprotoniertes D-Mannosamin in Form eines 2-Amino-2-deoxy- β -D-mannofuranosidato(4-)-Liganden an die beiden unterschiedlichen Metallionen Nickel(II) und Germanium(IV) koordiniert. Die Molekülstruktur des Anions der Verbindung $\text{Na}_2[\text{NiGe}(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH}_4)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**42**) ist auf der folgenden Seite (Abb 3.89) dargestellt.

Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P3_2$ mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Während das Germaniumzentrum mit dem offenkettigen Teil des deprotonierten Aminozuckers fünf- und sechsgliedrige Chelatringe bildet, wird das Nickelzentrum von der Aminofunktion und zwei Alkoxygruppen des Oxolan-Fragments koordiniert. Der Koordinationsmodus der Liganden an Ni1 und Ge1 ist damit identisch mit dem der Metallzentren Ga1 und Ga2 in **40**. Dementsprechend ist die Koordinationssphäre um das Nickelatom analog zu Ga1 in hohem Maße hin zu einem trigonalen Prisma verzerrt, sodass das Polyeder eher als Metaprisma interpretiert werden muss (CShM für OC-6 3.89699, für TPR-6 8.74615, Abweichung vom Bailar-Pfad 18.4 %).^[1,235] Diese Deformation ist insbesondere an den Bindungswinkeln cis-ständiger Atome zu erkennen, die sich mit einem Bereich von $74.6(2)^\circ$ bis $127.2(4)^\circ$ (N1–Ni1–N2) deutlich von den idealen 90° unterscheiden. Auch die Bindungswinkel trans-ständiger Atome heben sich klar vom Ideal ab, was sich beispielsweise an dem Winkel O2–Ni1–N2 mit dem Wert $153.3(3)^\circ$ zeigen lässt. Die Ni–N-Abstände sind mit durchschnittlich 2.101 \AA größer als die Abstände des Nickelzentrums von den nicht-verbrückenden Alkoxyoxygenatomen, die im Mittel 2.041 \AA betragen. Die Bindungslängen für Ni– μ_2 -O reihen sich mit $2.070(6) \text{ \AA}$ (Ni1–O6) und $2.073(7) \text{ \AA}$ (Ni1–O2) dazwischen ein. Beide Furanoseringe liegen wie erwartet in einer *envelope*-Konformation mit C2 bzw. C8 als weggeklappte

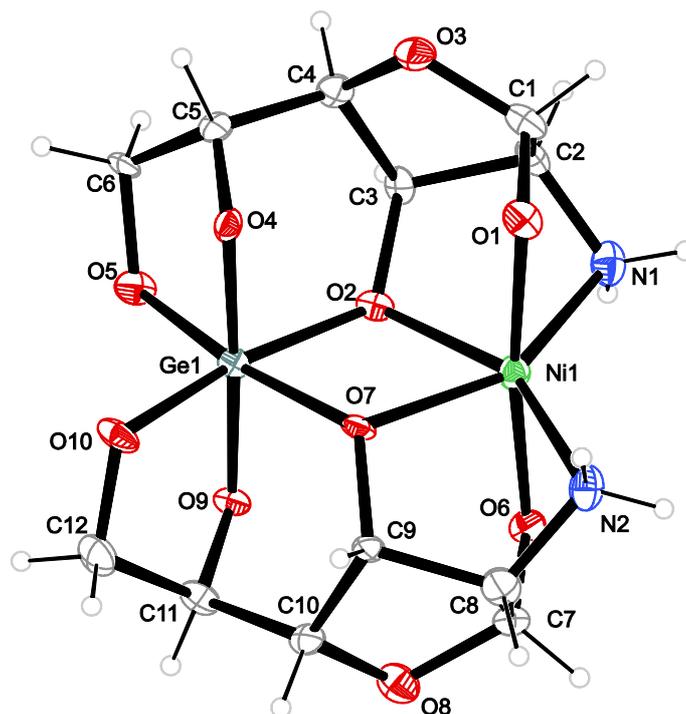


Abbildung 3.89: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **42** im Kristall. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle ist in Klammern angegeben: Ge1–O2 1.949(6), Ge1–O4 1.848(5), Ge1–O5 1.861(7), Ge1–O7 1.942(7), Ge1–O9 1.871(5), Ge1–O10 1.875(6), Ni1–O1 2.047(6), Ni1–O2 2.073(7), Ni1–O6 2.035(6), Ni1–O7 2.070(6), Ni1–N1 2.094(8), Ni1–N2 2.108(8), Ni1...Ge1 3.1348(16); O2–Ge1–O4 90.8(2), O2–Ge1–O7 80.3(3), O2–Ge1–O10 169.4(3), O4–Ge1–O5 87.5(3), O4–O5–Ge1–O7 170.5(3), O5–Ge1–O9 90.2(3), O5–Ge1–O10 100.1(3), O7–Ge1–O10 89.3(3), O9–Ge1–O10 87.2(2), O1–Ni1–O2 91.9(2), O1–Ni1–O6 172.9(3), O1–Ni1–N1 80.3(3), O1–Ni1–N2 97.3(3), O2–Ni1–O7 74.6(2), O2–Ni1–N1 79.0(3), O2–Ni1–N2 153.3(3), O6–Ni1–N1 97.3(3), O7–Ni1–N1 152.4(3), O7–Ni1–N2 80.0(3), N1–Ni1–N2 127.2(4), Ge1–O7–Ni1 102.7(2) Ge1–O2–Ni1 102.4(2), Konformationsanalyse (Q in Å, φ und ϑ in °): Ge1–O4–C5–C6–O5 $Q_2 = 0.382(8)$, $\varphi_2 = 45.9(12)$ (${}^{04}T_{C5}$); Ge1–O9–C11–C12–O10 $Q_2 = 0.399(8)$, $\varphi_2 = 55.8(10)$ (${}^{09}T_{C11}$); O3–C1–C2–C3–C4 $Q_2 = 0.399(10)$, $\varphi_2 = 249.8(13)$ (E_{C2}); O8–C7–C8–C9–C10 $Q_2 = 0.408(10)$, $\varphi_2 = 249.1(13)$ (E_{C8}).^[245]

Ecke vor, wodurch sich die Sauerstoffatome O1 und O2 bzw. O6 und O7 am nächsten kommen.^[245] Die Koordinationssphäre um das Germaniumzentrum ist dagegen eher als leicht verzerrtes Oktaeder zu beschreiben (CShM für OC-6 0.43033, Abweichung vom Bailar-Pfad: 4.5 %).^[1,235] Sowohl die Bindungswinkel cis-ständiger als auch die der trans-ständigen Alkoxyfunktionen heben sich vergleichsweise wenig vom Ideal ab, im Einzelnen um 10.1° bzw. 10.6°. Die Abstände des Germaniumzentrums von den nicht verbrückenden Alkoxyoxygenatomen erstrecken sich von 1.848(5) Å bis 1.875(6) Å und sind damit deutlich kürzer als die Abstände zu den μ_2 -Alkoxyoxygenatomen mit durchschnittlich 1.947 Å. Die Metallzentren schließen mit den verbrückenden Alkoxyoxygenatomen Winkel von 102.4(2)° und 103.7(2)° ein und sind 3.1348(16) Å voneinander entfernt.

Auch hier sind die Natrium-Ionen an das Komplexmolekül angelagert und werden dabei von drei Alkoxyfunktionen sowie drei Wassermolekülen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Ein extensives

Wasserstoffbrückenbindungssystem sorgt analog **39** für den Zusammenhalt der Kristallstruktur. Die Parameter der H-Brücken sind in Tab. 3.46 gelistet.

Um zu klären, ob **42** auch die Hauptspezies in der Reaktionslösung darstellt, wurde sowohl von dieser als auch von den Kristallen ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (s. Abb. 3.90). Die Lage der Maxima der Absorptionsbanden beider Spektren lassen sich dabei gut in Einklang bringen. Bedingt durch die hohe Intensität der *charge-transfer*-Region in Lösung ist die Bande im Nah-UV-Bereich nur als Schulter wahrzunehmen.

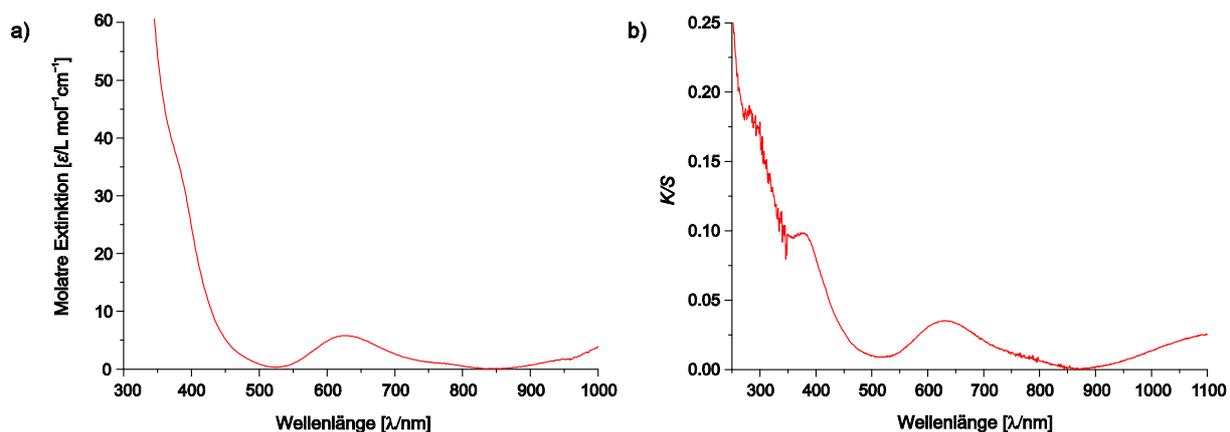


Abbildung 3.90: a) UV/Vis-Spektrum der Reaktionslösung von **42**, $\lambda_{\max} = 382 \text{ nm}$ (*sh*, $\epsilon = 35.2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 632 nm ($\epsilon = 5.81 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $> 1000 \text{ nm}$; b) UV/Vis-Spektrum von **42** vermengt mit BaSO_4 , $\lambda_{\max} = 387 \text{ nm}$, 639 nm , $> 1000 \text{ nm}$ (Kubelka–Munk-Funktion).

Tabelle 3.46: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken in **42**. Bindungslänge in Å, Winkel in °. Symmetriecode: (i) $-y+1, x-y-1, z^{-1}/3$; (ii) $x+1, y+1, z$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $-x+y+1, -x+1, z^{+1}/3$; (v) $x, y-1, z$; (vi) $x, y+1, z$; (vii) $x-1, y-1, z$.

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O91–H911···O8	0.832(12)	2.00(11)	2.644(9)	134(14)
O91–H912···O95	0.833(11)	1.89(2)	2.725(13)	176.0
O92–H921···O91	0.830(11)	2.19(6)	2.970(14)	157(14)
O92–H921···O98	0.830(11)	2.49(12)	3.045(11)	125(12)
O92–H922···O94	0.831(11)	1.977(17)	2.807(12)	177.0
O93–H931···O92 ⁱ	0.830(11)	1.93(3)	2.714(11)	157(8)
O93–H932···O1	0.829(11)	1.73(2)	2.553(9)	172(9)
O94–H941···O9	0.830(11)	2.16(6)	2.860(9)	142(9)
O94–H942···O97 ⁱⁱ	0.830(12)	1.97(4)	2.760(9)	159(11)
O95–H951···O94 ⁱⁱⁱ	0.831(12)	2.24(6)	3.017(11)	157(13)
O95–H952···O93 ^{iv}	0.830(11)	2.01(3)	2.818(11)	165(12)
O96–H961···O3	0.831(11)	2.27(3)	2.877(9)	130(4)
O96–H962···O91 ⁱ	0.831(11)	2.31(9)	2.975(12)	137(11)

Tabelle 3.46 (Fortsetzung).

D–H…A	D–H	H…A	D…A	D–H…A
O97—H971…O6 ^v	0.831(11)	1.94(6)	2.670(8)	146(10)
O97—H972…O10	0.831(11)	2.23(2)	2.949(9)	145(3)
O98—H981…O10 ^{vi}	0.834(11)	1.97(6)	2.731(9)	151(11)
O98—H982…O91	0.837(11)	2.15(2)	2.948(12)	160(5)
O99—H991…O93 ⁱⁱ	0.830(11)	2.07(8)	2.716(9)	135(10)
O99—H992…O4 ^{vi}	0.832(11)	2.07(6)	2.795(8)	145(10)
O910—H903…O5 ^{vii}	0.829(11)	2.02(4)	2.810(8)	160(10)
O910—H904…O93	0.827(11)	2.26(3)	2.956(9)	141(4)
N1—H712…O99	0.91	2.18	3.038(11)	156.1
N2—H721…O5 ⁱⁱⁱ	0.91	2.52	3.390(9)	159.8
N2—H722…O910	0.91	2.72	3.582(10)	157.4

4 Diskussion

4.1 Lösungsuntersuchungen zum System Kupfer(II)/L-Weinsäure

4.1.1 Das Speziesmodell im Vergleich mit der Literatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter Verwendung der pH-Potentiometrie, der UV/Vis-Spektroskopie, von Löslichkeitsuntersuchungen und präparativen Methoden ein Speziesmodell für das wässrige System Kupfer(II)/L-Weinsäure entwickelt, das den alkalischen Bereich einschließt. Die saure und neutrale Region wurde bereits von anderen Arbeitsgruppen studiert, sodass erhaltene Daten (Spezies, Beständigkeitskonstanten) in die Diskussion der Ergebnisse einbezogen werden können (s. Tab. 4.1).^[47–49] Allerdings können verschiedene Studien nur eingeschränkt miteinander verglichen werden, da die Messbedingungen einen Einfluss auf die Beständigkeitskonstanten und somit auf das Speziesmodell haben. Aus diesem Grund sind in einer weiteren Tabelle (Tab. 4.2, S. 165) die Versuchsbedingungen der Literatur den eigenen gegenübergestellt.

Tabelle 4.1: Logarithmierte Beständigkeitskonstanten der erhaltenen Spezies im Vergleich mit der Literatur. Der Korrekturterm ist im Fließtext beschrieben.

Spezies	$\lg \beta$ (eigene)	$\lg \beta$ (eigene, korr.)	$\lg \beta$ ^[47]	$\lg \beta$ ^[48]	$\lg \beta$ ^[49]
Cu	-	-	-	-	-
CuL	-	-	2.50	2.63	2.85
CuLH	6.22	6.19	5.50	5.58	5.60
CuL ₂	-	-	-	4.39	-
Cu ₂ L ₂	9.22	9.19	8.70	8.60	8.77
Cu ₂ L ₂ H ₋₁	4.38	4.35	4.50	4.20	4.38
Cu ₂ L ₂ H ₋₂	-0.22	-0.25	0.10	-0.36	-0.25
Cu ₂ L ₂ H ₋₃	-	-	-7.5	-	-
Cu ₂ L ₂ H ₋₄	-17.32	-17.35	-17.3	-	-
CuL ₂ H ₋₄	-27.68	-27.71	-	-	-
Cu ₆ L ₄ H ₋₇	-	-	-	-5.52	-5.4
Cu ₈ L ₆ H ₋₁₀	-7.36	-7.39	-7.0	-7.38	-7.52

Beispielsweise ist der Betrag der Beständigkeitskonstanten geringfügig von der Art, wie die Kalibrierung der Elektrode erfolgte, abhängig. Während die Referenzierung in wässrigen Systemen von Metallsalzen und Liganden standardmäßig nach dem Gran-Plot-Verfahren durchgeführt wird, dienten hier Standardpuffer als Bezugspunkt. Standardpuffer besitzen ein charakteristisches Elektrodenpotential, das zuvor mit einer kombinierten Glaselektrode nach der 5-Punkt-Kalibration mit Referenz-

Tabelle 4.2: Vergleich der experimentellen Bedingungen aus Arbeiten zum System Kupfer(II)/L-Weinsäure mit der eigenen. Das Stichwort „Konzentration“ bei der Elektrodenkalibrierung steht für eine Referenzierung auf Grundlage der p[H]-Skala, die das Elektrodenpotenzial einer Lösung und nicht die auf Standardpuffern referenzierten pH-Werte betrachtet (LH₂ = L-Weinsäure).

	Eigene	[47]	[48]	[49]
Kalibrierung der Elektrode	Puffer	Andere	Konzentration	Konzentration
Elektrolyt	NaClO ₄	KNO ₃	NaClO ₄	NaClO ₄
Ionenstärke $I_c/\text{mol L}^{-1}$	0.5	0.5	1.0	0.5
Temperatur $T/^\circ\text{C}$	25.00 ± 0.02	25.0 ± 0.1	25	25.0 ± 0.1
pH-Bereich	1.9–12.3	4–12	2–6	2.4–7.5
Verhältnis Cu ^{II} :LH ₂	1:3	1:2	1:1–1:12.5	1:1–1:3
$c_{\text{Cu, Anf.}}/\text{mol L}^{-1}$	0.01	0.005 und 0.01	Diverse Konzentrationen	0.003–0.005
Schutzgas	N ₂	k. A.	N ₂	Ar

materialien in einem akkreditierten Kalibrierlabor DKD-K-14301 vom Hersteller gemessen und einem pH-Wert gleichgesetzt wurde. Durch die Verwendung mehrerer Puffer (hier pH 4.01, pH 7.00 und pH 9.00) lassen sich so gemäß der Gleichung

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] = E^0 + s \cdot \lg[\text{H}^+] \quad (4.1)$$

das Standardelektrodenpotenzial des Messsystems E^0 und die Steilheit s der kombinierten Glaselektrode ermitteln, sodass eine Beziehung zwischen gemessenen Elektrodenpotenzialen und pH-Werten hergestellt werden kann.^[3,295–297] Diese Näherung setzt voraus, dass die Ionenstärke in der Messlösung konstant hoch ist und die Aktivitätskoeffizienten für das Proton und das Diffusionspotenzial im betrachteten Bereich (pH 2–12) konstant sind. Tatsächlich ist der Zusammenhang zwischen Elektrodenpotenzial und pH-Wert komplizierter, da es sich beim pH-Wert genau genommen um den negativ dekadischen Logarithmus der Protonenaktivität handelt.^[3] Folgende Nernstsche Gleichung, in der auch der Aktivitätskoeffizient f für das Proton und das Diffusionspotenzial E_d enthalten sind, beschreibt dies mit einer höheren Genauigkeit.^[295]

$$E = E^{0*} + \frac{RT}{F} \ln\{\text{H}^+\} + E_d = E^{0*} + \frac{2.303RT}{F} \lg[\text{H}^+] + \frac{2.303RT}{F} \lg f_{\text{H}^+} + E_d \quad (4.2)$$

Werden nun Standardpuffer als Referenz herangezogen, muss bedacht werden, dass sich die Ionenstärke dieser von der Titrationslösung unterscheidet und somit die Aktivitätskoeffizienten und Diffusionspotenziale leicht verschieden sind.^[297,298] Hinzu kommt, dass Referenzpuffer standardmäßig einen Fehler von 0.01–0.02 pH-Einheiten zeigen.^[3] Die so resultierenden Beständigkeitskonstanten sind folglich nicht präzise und werden als gemischte Stabilitätskonstanten bezeichnet.^[297,298] Die von Martell eingeführten kritischen Stabilitätskonstanten, die einer Reihe von Kriterien genügen, können dagegen ermittelt werden, wenn Standardpuffer mit kontrollierter Ionenstärke eingesetzt werden

oder die Kalibrierung nach dem Gran-Plot-Verfahren erfolgt.^[3] Beim Gran-Plot-Verfahren wird eine urtitergeprüfte Natronlauge mit einer geprüften Säure titriert und jeweils das Elektrodenpotenzial gemessen, das dann gemäß der nernstschen Gleichung zum Standardelektrodenpotenzial sowie zur Steilheit der Elektrode führt. Bei der nachfolgenden Titration des betrachteten Metall-Ligand-Systems werden diese Größen herangezogen und der pH-Wert an jedem Punkt nachträglich aus den Potenzialen bestimmt.^[299,300] Piispanen und Lajunen sowie Johansson betrachteten etwa bei ihren potentiometrischen Arbeiten zu Kupfer(II) und L-Weinsäure das Elektrodenpotenzial als Messgröße (p[H]-Skala).^[48,49] Blomqvist und Still geben nur wenig Auskunft über die Kalibrierungsmethode und bemerken lediglich, dass von den mit der Elektrode bestimmten pH-Wert ein Korrekturfaktor von 0.14 subtrahiert wurde.^[47] Gemäß Sigel *et al.* ist der Unterschied zwischen kritischen Stabilitätskonstanten nach der p[H]-Skala und gemischten Stabilitätskonstanten (praktische pH-Skala, auch: p(H)-Skala) jedoch vergleichsweise gering.^[297] Demnach können die verschiedenen logarithmierten Gleichgewichtskonstanten näherungsweise über den Umrechnungsterm A (auch U_H) ermittelt werden.^[297,301] Dieser berücksichtigt die unterschiedlichen Ionenstärken, Aktivitätskoeffizienten und Diffusionspotenziale zwischen Puffer- und Probenlösung. A kann durch Messung des pH-Wertes einer starken Säure mit einer exakt bekannten H^+ -Konzentration mit Hilfe eines pufferkalibrierten Elektrodensystems erhalten werden. Der Umrechnungsterm ergibt sich so aus der Differenz zwischen gemessenem und berechnetem p[H]-Wert.^[297,301] Um dann etwa approximativ zum pK_a -Wert nach der p[H]-Skala zu gelangen, muss dieser Wert vom pK_a -Wert nach der pH-Skala subtrahiert werden. Ein für Ionenstärken $I_c = 0.1\text{--}0.5\text{ M}$ üblicher Wert bei 25 °C ist 0.03.^[297] Damit können die eigenen Beständigkeitskonstanten korrigiert und mit den Daten aus der Literatur, die die p[H]-Skala als Referenz verwendeten, näherungsweise in Beziehung gesetzt werden (s. Tab. 4.2, S. 165). Allerdings muss beachtet werden, dass keine Arbeitsgruppe identische Messbedingungen zu den eigenen wählte (Elektrolyt, pH-Bereich, Konzentration an Cu^{2+} etc.). Die größte Übereinstimmung wird mit der pH-potentiometrischen Studie der beiden Autoren Piispanen und Lajunen erhalten, deren Untersuchung jedoch auf den pH-Bereich zwischen pH 2.4 und 7.5 begrenzt ist.^[49] Demnach darf diese Studie hinsichtlich des Vergleichs der Beständigkeitskonstanten am ehesten als Referenz betrachtet werden.

Während sich andere Arbeitsgruppen häufig auf eine Methode beschränkten, wurde hier, auch um die alkalische Region detailliert aufzuklären, die UV/Vis-Spektroskopie als zusätzliches Verfahren herangezogen. So wurde neben dem pH-Wert bei bestimmter Menge an zugesetzter Lauge auch ein UV/Vis-Spektrum mit einem charakteristischen Absorptionsmaximum der vorherrschenden Spezies gemessen, das zusätzliche Aussagen über das System zulässt. Folglich sind weniger Speziesmodelle denkbar, die sich mit allen experimentellen Daten vereinbaren lassen. Hier konnte ein Minimal- und Konsensusmodell entwickelt werden, welches die literaturbekannten Spezies Cu_2L_2 , $Cu_2L_2H_{-1}$, $Cu_2L_2H_{-2}$, $Cu_8L_6H_{-10}$ und $CuLH$ bestätigt. Strittig ist die Spezies CuL , die von vielen Arbeitsgruppen übereinstimmend in einem Modell als Vorstufe der Spezies Cu_2L_2 betrachtet wird.^[46–49,51,55] Die Berücksichtigung der Spezies führte hier allerdings nicht zu einer erfolgreichen Verfeinerung. Dies lässt sich möglicherweise auf die zusätzlichen UV/Vis-Daten zurückführen, die eine solche Spezies nicht erlauben. Durch das Fehlen von CuL weichen die verfeinerten Beständigkeitskonstanten der Verbindungen im Sauren in höherem Maße von der Literatur ab als etwa die der Spezies $Cu_2L_2H_{-1}$, $Cu_2L_2H_{-2}$ und $Cu_8L_6H_{-10}$, sind aber aufgrund der abweichenden Messbedingungen noch im erwarteten

Rahmen. Letztere zeigen dagegen nahezu identische Werte im Vergleich zur Literatur. Als Konsequenz des Fehlens von CuL darf spekuliert werden, dass die Bildung von Cu_2L_2 eher aus zwei CuLH -Einheiten und anschließender Deprotonierung als aus zwei CuL -Einheiten erfolgt. CuLH stellt vermutlich die unsicherste Spezies im Sauren dar, da sie aufgrund der Neigung der Konkurrenzspezies Cu_2L_2 zur Bildung polymerer Präzipitate vermutlich nur schwer gezielt dargestellt werden kann. Dazu kommt, dass der komplette Existenzbereich aufgrund eines Start-pH-Werts von 1.9 nicht aufgelöst werden konnte. Für den schwer zugänglichen alkalischen Bereich existieren im Gegensatz zur sauren Region nur mangelhafte Daten in der Literatur. Blomqvist und Still untersuchten als eine der wenigen Arbeitsgruppen die basische Region und fanden neben $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}$ auch die Spezies $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}$.^[47] Deren Beständigkeitskonstante lässt sich trotz unterschiedlicher Messbedingungen sehr gut im Einklang mit dem Modell aus dieser Arbeit bringen. Allerdings berücksichtigten die Autoren nicht den fehlingschen Komplex $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$, der bisher nur von Lefebvre als $[\text{CuL}_2(\text{OH})_4]^{6-}$ neben den Spezies $\text{Cu}_3\text{L}_3(\text{OH})_6]^{6-}$ und $[\text{CuL}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ in Erwägung gezogen wurde.^[45] Dass der alkalische Bereich aufgrund von methodischen Problemen eine Unsicherheit darstellt, konnte auch hier beobachtet werden: Selbst durch eine Kombination von pH-Potentiometrie und UV/Vis-Spektroskopie konnte kein haltbares Modell für den basischen Bereich formuliert werden. Erst durch zusätzliche Löslichkeitsuntersuchungen sowie Kristallisation der Spezies $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$ und Abgleichen der UV/Vis-Daten wurde belegt, dass die Spezies $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$ die Hauptspezies in einer stark alkalischen Lösung von Kupfer(II)-Salz und L-Weinsäure darstellt.

4.1.2 Rolle der Ionenstärke und mögliche Fehlerquellen

Die Wahl des Elektrolyten und dessen Konzentration haben einen nicht unwesentlichen Einfluss auf den Betrag der Beständigkeitskonstanten und damit auch auf das resultierende Speziesmodell. Letztendlich bestimmen diese das Ionenprodukt des Wassers ($\text{p}K_{\text{w}}$ -Wert) und damit auch die pH-Skala. In der Regel werden inerte Salze mit schwach koordinierenden Anionen, wie KNO_3 oder NaClO_4 , verwendet.^[3] KNO_3 hat sich zwar in vergangenen Arbeiten als zuverlässig bei der Einstellung der Ionenstärke bewährt, allerdings kann die Bildung von Nitrato-Komplexen nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Daher und aufgrund des schwer löslichen Kaliumhydrogen-L-tartrats im schwach Sauren wurde NaClO_4 als Elektrolyt verwendet.

In Abb. 4.1 (S. 168) ist das Ionenprodukt von wässrigen Lösungen an KNO_3 und NaClO_4 , das aus vergangenen potentiometrischen Untersuchungen ermittelt wurde, als Funktion der Konzentration illustriert.^[302] Die Konzentrationsabhängigkeit kann auch mittels theoretischer Methoden, wie der Wechselwirkungstheorie nach Pitzer, ermittelt werden. Das Pitzer-Modell beschreibt Elektrolytlösungen auf Grundlage von weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen in einem dielektrischen Medium (aus der Debye-Hückel-Theorie)^[303] und Nahwechselwirkungen. Letztere entstehen u. a. durch Solvatation sowie Abstoßung zwischen den Elektronenhüllen der einzelnen Ionen. So können die osmotischen Koeffizienten des Wassers und die Aktivitätskoeffizienten der Ionen bestimmt werden.^[304–306] Der nach dem Pitzermodell erwartete Verlauf des Ionenprodukts ist dazu in Abb. 4.1 eingezeichnet. Daneben ist das Ionenprodukt des Wassers wie jede Gleichgewichts-

konstante gemäß der Gleichung nach van't Hoff temperaturabhängig. Daten zu NaClO_4 -Lösungen liegen nicht vor, aber am Beispiel KNO_3 zwischen 15 °C und 45 °C aus Tab. 4.3 lässt sich der Trend erkennen, dass der $\text{p}K_w$ -Wert mit steigender Temperatur abnimmt.^[302,307]

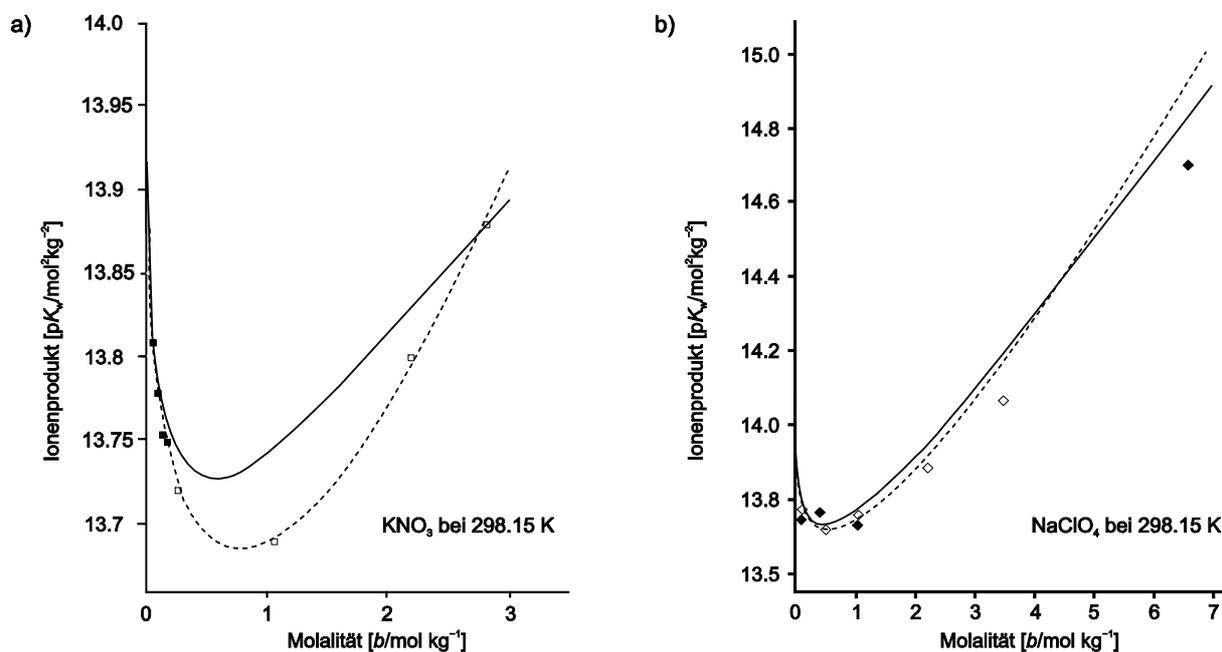


Abbildung 4.1: Experimentelle und berechnete $\text{p}K_w$ -Werte zweier Elektrolyten bei 25 °C. a) KNO_3 -Lösung, unausgefüllte Quadrate: Datenpunkte von Näsänen und Meriläinen^[308], ausgefüllte Quadrate: Datenpunkte von Jameson und Wilson.^[307] b) NaClO_4 -Lösung, ausgefüllte Rauten: Datenpunkte von Carpéni *et al.*,^[309] unausgefüllte Rauten: Datenpunkte von Fischer und Byé.^[310] Durchgezogene Linie: Berechneter Verlauf nach dem Pitzer-Modell (Optimierung der Parameter zweiter Ordnung), gestrichelte Linie: Berechneter Verlauf nach dem Pitzer-Modell (Optimierung der Parameter zweiter und dritter Ordnung).^[302]

Tabelle 4.3: Literaturwerte für den $\text{p}K_w$ -Wert eines KNO_3 -Elektrolyten bei verschiedenen Temperaturen.^[302,307]

Molarität [$c/\text{mol L}^{-1}$]	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C
0.06	14.159	13.809	13.491	13.203
0.10	14.132	13.778	13.457	13.168
0.14	14.116	13.753	13.441	13.154
0.18	13.101	13.749	13.423	13.138

Insbesondere bei reinen pH-potentiometrischen Untersuchungen ist der Einfluss des Ionenprodukts aufgrund der häufig geringen Datenmenge im Vergleich zu kombinierten Methoden auffallend. Zwar wird bei der Verfeinerung der Ergebnisse der hier durchgeführten kombinierten pH-Potentiometrie und UV/Vis-Spektroskopie der $\text{p}K_w$ -Wert nicht als Parameter berücksichtigt, es darf trotzdem angenommen werden, dass dieser indirekt bedeutend für die resultierenden Beständigkeitskonstanten ist. Aufgrund der Tatsache, dass nicht nur das Ionenprodukt, sondern alle Gleichgewichtskonstanten temperaturabhängig sind, ist eine Konstanzhaltung dieser Größe während

der gesamten Messreihe unbedingt erforderlich. Dem wurde durch die Verwendung eines Kryostaten zur Temperierung der Messlösung nachgekommen.

Eine weitere Fehlerquelle, die zu ungenauen Beständigkeitskonstanten und/oder zu einem unbefriedigenden Speziesmodell führt, ist die Unsicherheit über die Kinetik der Komplexbildungsreaktionen.^[3] Möglicherweise ist die Bildung bestimmter Verbindungen gehemmt und das Gleichgewicht stellt sich nicht kurz nach Zugabe des Titrers ein. Dies ist jedoch im hier betrachteten System zwar unwahrscheinlich, da Kupfer(II)-Komplexe meist thermodynamisch stabil, aber kinetisch labil sind, kann jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Hinzu kommt, dass die pH-Elektrode eine bestimmte Zeit benötigt, um auf die veränderten Bedingungen in der Messlösung zu reagieren. In der Regel ist für die Elektrode ein Zeitfenster von etwa 30 s ausreichend, wenn der folgende pH-Wert um weniger als 0.1 Einheiten verändert ist und eine ausreichende Mischung der Komponenten gewährleistet wird. Bei einem pH-Unterschied von ein oder zwei Einheiten kann in Extremfällen ein zuverlässiger pH-Wert erst nach zehn Minuten erhalten werden.^[3] Hier wurde das Volumeninkrement an zugesetzter Lauge so niedrig gewählt, dass der pH-Unterschied entsprechend gering ausfiel und damit ein zu starkes Driften der Messwerte vermieden wurde. Um sicher zu gehen, dass sich das Gleichgewicht bei jedem Datenpunkt vollständig einstellte und dies auch korrekt von der Elektrode erkannt wurde, wurde eine Mindestwartezeit von 60 s eingehalten und erst anschließend ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Für eine eingehendere Analyse könnten weitere Titrationsreihen mit variierender Wartezeit erstellt werden und so die erhaltenen Speziesmodelle und Beständigkeitskonstanten verglichen werden. Da Nebenreaktionen in diesem System nach längerer Zeit auftreten können, im Einzelnen bei niedrigem pH-Wert die Präzipitation von Kupfertartrat und im Alkalischen die Reduktion von Cu^{2+} zu Cu_2O , empfiehlt es sich, eine unabhängige Untersuchung einzelner pH-Fenster durchzuführen.

Bei der Interpretation des Bereichs der fehlingschen Lösung wurde anschaulich gezeigt, wie einfach es ist, ein Speziesmodell zu entwickeln, das auch einen niedrigen *goodness of fit* zeigt. So konnte durch Ersetzen von $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$ durch CuLH_{-4} oder CuH_{-4} ähnlich gute Modelle erhalten werden, bei denen sich die Beständigkeitskonstanten nur geringfügig voneinander unterschieden. Der Anpassungsalgorithmus minimiert lediglich den Wert für σ durch Verfeinerung der Beständigkeitskonstanten, unabhängig davon, ob das entsprechende Speziesmodell chemisch sinnvoll erscheint oder nicht.^[3] Es stellt sich daher die Frage, inwieweit ein solches Speziesmodell die tatsächlichen Vorgänge in Lösung widerspiegelt. Hauptspezies, wie Cu_2L_2 , $\text{Cu}_8\text{L}_6\text{H}_{-10}$ und $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$ stellen meist kein Problem dar, da sie meist synthetisch zugänglich sind, sodass die Stöchiometrie von Kupfer(II) und Ligand, Deprotonierungsstufe des Liganden und Molekülstruktur ermittelt werden können.^[3] Sowohl das Octacuprat als auch der fehlingsche Komplex konnten in Form verschiedener Salze erhalten werden. Eine polymere Version von Cu_2L_2 ist literaturbekannt.^[62,63] Von all diesen Verbindungen konnten folglich auch zuverlässig die Beständigkeitskonstanten bestimmt werden. Im Falle des sauren und neutralen Bereichs wurde darüber hinaus eine Vielzahl von (zuverlässigen) Lösungsstudien publiziert, sodass eine Fehlinterpretation der Daten unwahrscheinlich erscheint. Allerdings stellt die Isolierung von Nebenspezies, wie CuLH oder $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-1}$ und deren deprotonierten Formen aufgrund der begrenzten Existenzbereiche eine Herausforderung dar. Möglicherweise sind diese auch nur in Lösung beständig und aggregieren bei dem Versuch der Isolierung zu den Hauptspezies (z. B. CuLH zu

polymerem $\{Cu_2L_2\}_n$). Die Synthese und vollständige Charakterisierung aller Spezies in einem System sowohl in Lösung als auch im Festkörper sind damit nur in seltenen Fällen möglich.

Darüber hinaus muss beachtet werden, dass durch das Hinzufügen von mehreren neuen Minderpezies auch die Beständigkeitskonstanten der anderen Spezies beeinflusst werden.^[3] So könnten etwa durch die Verfeinerung der Beständigkeitskonstanten von mehreren Komplexen anderer, auch chemisch möglicherweise zweifelhafter Stöchiometrie die entsprechenden Werte der Hauptspezies an die Literaturwerte angenähert werden und so ein korrektes, d. h. realitätsnahes Speziesmodell vorgetäuscht werden. Unter diesem Gesichtspunkt ist ein Speziesmodell nur dann zuverlässig, wenn die Hauptspezies durch andere Methoden belegt sind, die Zahl der Nebenspezies möglichst gering ist, die formulierten Spezies chemisch sinnvoll erscheinen und die resultierenden Beständigkeitskonstanten mit den Literaturwerten, sofern vorhanden, vereinbar sind. Die Nebenspezies sollten darüber hinaus einen nicht unerheblichen Prozentsatz an der Messlösung haben. Eine Verfeinerung mehrerer Nebenspezies mit maximalen Anteilen $\leq 10\%$, die nicht durch zusätzliche Literaturdaten belegt sind, ist beispielsweise nicht zielführend. Im Falle der spektralphotometrischen Titration ist dabei auch eine Faktoranalyse hilfreich, die näherungsweise Auskunft über die Zahl der anwesenden Spezies gibt. Zur Beurteilung der Glaubwürdigkeit von (kritischen) Stabilitätskonstanten in der Literatur hat sich gemäß Martell eine Reihe von Kriterien bewährt.^[3,311] Das hier erhaltene Speziesmodell für das Kupfer(II)-L-Weinsäure-System, das als Minimal- und Konsensusmodell entwickelt wurde, kommt all diesen Punkten nach.

4.2 Trends in Kupfer(II)-Aldarsäure-Systemen

4.2.1 Allgemeine Tendenzen

In dieser Arbeit konnte eine Reihe von Kupfer(II)-Komplexen mit Zuckersäuren, im Einzelnen L-Weinsäure, Xylarsäure und *rac*-Glucarsäure, synthetisiert werden, sodass im Einklang mit Literaturdaten Trends abgeleitet werden können. Die hohe Stabilität der Komplexe, die beispielhaft im Kupfer(II)-L-Weinsäure-System durch die hohen Beständigkeitskonstanten der Spezies belegt ist, lässt sich auf den entropisch gesteuerten Chelatfunktions zurückführen. Dabei konnte gemäß in keinem Komplexmolekül die Ausbildung eines Chelatsechsrings der Ligandatome mit dem Metallzentrum beobachtet werden. Die geringere Stabilität eines Chelatsechsrings im Gegensatz zu einem Fünfring wurde theoretisch an den beiden Spezies *rac*-[Cu₂L₂H₋₄] und Cu₂L₂H₋₄ demonstriert: Bedingt durch die Konstitution von L-Tartrat kann ein enantiomerenreines Cu₂L₂H₋₄ mit näherungsweise quadratisch-planar koordinierten Kupferzentren nur dann ausgebildet werden, wenn ein Ligand zwei Sechsringe mit den Metallionen aufbaut. Diese Verminderung der Komplexstabilität infolge einer Erhöhung der Chelatringgröße bei großen Metallionen ist in der Literatur gut dokumentiert.^[312–316] Ursachen hierfür sind die höhere Schwierigkeit, Dipole und Ladungen auf Donoratomen bei steigender Ringgröße anzunähern und die steigende Ringspannung. Der entropische Beitrag, der aus dem größeren Abstand zwischen Donoratomen und Metallzentrum resultiert, ist dagegen weniger entscheidend für den energetischen Unterschied. Die Differenz ist umso größer, je größer der Ionenradius des Metallzentrums ist.^[314] Sechsringe werden dagegen eher von kleinen Metallionen, wie Beryllium(II) (KZ 4: 0.41 Å, KZ 6: 0.59 Å) und Bor(III) (KZ 4: 0.25 Å, KZ 6: 0.41 Å)^[193] ausgebildet, die einen kurzen Abstand zwischen Metallzentrum und Ligandatome aufweisen (ca. 1.6 Å).^[316] Durch die verminderte Kationengröße, die meist mit einer geringen Koordinationszahl einhergeht, ist bei Ausbildung eines Chelatsechsrings der Bindungswinkel L–M–L nahe an einem idealen Tetraederwinkel. In diesem Fall lassen sich die Chelatringe mit der Sesselkonformation eines Cyclohexanrings vergleichen, die mit Torsionswinkel von 60° und Bindungswinkeln von 109.5° weitgehend spannungsfrei ist.^[314,316] Das Kupfer(II)-Zentrum zeigt mit einem vergleichsweise großen Ionenradius von 0.87 Å (KZ 6)^[193] einen Abstand von den Ligandsauerstoffatomen von mindestens 1.9 Å (im Falle der Jahn–Teller-Positionen meist über 2.4 Å), sodass ein Chelatfünfring bevorzugt wird.

In allen Systemen mit Kupfer(II) und C₄–C₆-Aldarsäuren konnte ein Trend zur Bildung von Spezies der Stöchiometrie von (näherungsweise) 1:1 (Cu^{II}:Ligand) beobachtet werden. Spezies mit einem hohen Ligandanteil, wie z. B. ein Verhältnis von 1:2, etwa in den Salzen **5–8**, sind übereinstimmend mit der Literatur seltener beschrieben. Einzige noch bekannte kristallisierte 1:2-Komplexe mit Kupfer(II) und Aldarsäuren sind das racemische Analogon Na₆[Cu(*rac*-tartH₋₂)₂]₂·14H₂O^[33] und die Spezies [Cu(*rac*-tartH)₂(H₂O)₂]₂·2H₂O.^[124] Auch in Lösungsuntersuchungen werden Komplexe mit einem Cu^{II}/Ligand-Verhältnis von 1:2 oder sogar 1:3 seltener in Erwägung gezogen.^[48,317,318] Bei Berücksichtigung der hier kristallisierten Aldaratocupraten und der Literaturdaten zeigt sich außerdem, dass mit zunehmendem pH-Wert, d. h. steigendem Deprotonierungsgrad des Liganden, in Kupfer(II)-Aldarsäure-Systemen die Carboxylatfunktionen und Hydroxyfunktionen zu Gunsten der

Alkoxyfunktion als koordinierende Gruppen in den Hintergrund treten. Darüber hinaus ist eine Abnahme der Koordinationszahl für Kupfer(II)-Spezies mit Aldarsäuren mit steigendem pH-Wert zu beobachten. Aufgrund der zunehmenden Deprotonierung des Liganden wird die Ladungsdichte am Liganden stark erhöht und die Lewis-Acidität ist schon bei geringeren Koordinationszahlen als sechs abgesättigt. Eine Koordination von weiteren Liganden, etwa Wasser, an Spezies mit Koordinationszahlen < 6 ist demnach möglicherweise elektrostatisch ungünstig.

4.2.2 Gemeinsame Trends in ausgewählten pH-Bereichen

Unter der Voraussetzung eines nicht zu großen Ligandüberschusses, der die Speziesbildung beeinflusst, lassen sich für jedes pH-Fenster Gemeinsamkeiten für Systeme Kupfer(II)/Aldarsäure bei den Hauptspezies erkennen. Im stark Sauren bei pH-Werten um den pK_a -Wert der Säurefunktionen kommt es in Anwesenheit von C_4 -, C_5 - und C_6 -Aldarsäuren zur Präzipitation polymerer Spezies. Das Kupferzentrum wird hier aufgrund eines starken Jahn–Teller-Effektes verzerrt oktaedrisch von den Hydroxycarboxylatfunktionen und Wassermolekülen bzw. verbrückenden Carboxylatsauerstoffatomen umgeben. Eine genaue Vorhersage der Kristallstruktur einschließlich der Art der Verknüpfung der Monomere ist jedoch nicht möglich, da bisher 1D- (lineare Ketten), 2D- (Schichtstrukturen) und auch 3D-Strukturen (komplexe Gerüste) isoliert werden konnten.^[50,62–64,66,157,158,319] Es scheint sich aber der Trend abzuzeichnen, dass mit steigender Kettenlänge des Liganden bevorzugt Polymere niedriger Dimensionalität gebildet werden.^[157,158] Komplexe mit Weinsäure zeigen dagegen eher das charakteristische leiterartige Muster mit zwei Kupferatomen, die durch zwei Tartrat-Ionen überbrückt werden. Die polymere Struktur und deren Dimensionalität werden durch die zusätzlich koordinierenden Carboxylatsauerstoffatome der Nachbarmoleküle bestimmt. Bemerkenswert ist, dass letztere entgegen der Erwartung nicht immer entlang der Jahn–Teller-Achse binden, wie die Verbindung $\{[Cu_2(rac-tart-\kappa^2O^1, O^2:\kappa^2O^3, O^4)(H_2O)_2]_{n/n}\} \cdot 2.5H_2O$ (**13**) zeigt. Bedingt durch den starken Jahn–Teller-Effekt sowie durch die Konformation und Konstitution des Liganden, insbesondere in den polymeren Kupfer(II)-tartraten und in $\{[Cu(Xyl1,5A_21,5H_2-\kappa^2O^1, O^2:\kappa^2O^4, O^5)(H_2O)]_{n/n}\} \cdot H_2O$ (**24**), weicht das resultierende Koordinationspolyeder in hohem Maße vom idealen Oktaeder ab. Wiederkehrende Verzerrungsmotive sind axiale Krümmung, Deformation zu einem trigonalen Prisma oder Antiprisma und Jahn–Teller-verursachte Elongation der apikalen Bindungen. Polymere Kupfer(II)-Verbindungen aus dieser Arbeit sowie aus der Literatur und die jeweilige Angabe zur Dimensionalität im Kristall sind in Tab. 4.4 (S. 173) zusammengefasst. Die Verbindung Kupfer(II)-galactarat konnte bisher nur als hellblaues feinkristallines Pulver isoliert werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produkts in Wasser, des sehr niedrigen pH-Werts der Reaktionslösung und der Daten der CHN-Elementaranalytik handelt es sich wohl auch hier um eine polymere 1:1-Spezies.^[320]

Wird der pH-Wert durch Zugabe einer Alkalihydroxidbase weiter bis in den Neutralbereich erhöht, steigt die Tendenz zur Entstehung oligonuklearer Aggregate, die eine Präzipitation von $Cu(OH)_2$ aus der Lösung unterdrücken. Bemerkenswert ist hier an den Beispielen L-Weinsäure und Xylarsäure

Tabelle 4.4: Bekannte Verbindungen von Kupfer(II) und deprotonierte Aldarsäure im Sauren (Dim. = Dimensionalität des polymeren Netzwerks).

	Spezies	Dim.	Referenz
Weinsäure	$\{[Cu_2(L-tart)_2]_{n/n}\}$	3D	[62]
	$\{[Cu_2(L-tart)_2(H_2O)_2]_{n/n}\} \cdot 4H_2O$	2D	[50,62,63,66]
	$\{[Cu_2(rac-tart)_2(H_2O)_2]_{n/n}\} \cdot 2.5H_2O$ (13)	2D	Eigene
	$\{[Cu(meso-tart)_2(H_2O)_2]_{n/n}\} \cdot 6H_2O$	2D	[64]
Xylarsäure	$\{[Cu(Xyl1,5A_21,5H_{-2})(H_2O)]_{n/n}\} \cdot H_2O$ (24)	2D	Eigene
Glucarsäure	$\{[Cu(D-Glc1,6A_2H_{-2})(H_2O)_2]_{n/n}\} \cdot 2H_2O$	1D	[157,158]
	$\{[Cu(rac-Glc1,6A_21,6H_{-2})(H_2O)_2]_{n/n}\} \cdot 2H_2O$ (25)	1D	Eigene
Galactarsäure	„ $[Cu(Gal1,6A_2H_{-2})] \cdot 4H_2O$ “	?	[320]

die Bildung wiederkehrender Strukturen, die über einen weiten pH-Bereich dominieren und deren Entstehung unabhängig von dem in der Lösung vorhandenen Kation ist. Das Anion $[Cu_8(L-tarH_{-2}-k^4O^1O^2O^3,O^4)_4(L-tarH_{-1}-k^3O^1,O^2,O^4)_2(H_2O)_6]^{6-}$ konnte in Form des Lithium-, Natrium- und Hexaammincobalt(III)-Salzes gewonnen werden und dominiert laut Speziesmodell bis in den schwach sauren und schwach alkalischen Bereich hinein, im Einzelnen zwischen pH 5.3 und 9.6. Im Falle von Xylarsäure konnte in der Vergangenheit die Spezies $K_9[Cu_{13}(Xyl1,5A_2H_{-4})_5(Xyl1,5A_2H_{-5})_3] \cdot 90H_2O$ isoliert werden, die in früherer Literatur aufgrund fehlender technischer Möglichkeiten von Popovich und Ablov als fünfkernige Verbindung beschrieben worden war.^[5,132] Die Autoren hatten das Anion auch in Form des Natrium- und Rubidium-Salzes sowie mit einigen großen Kationen, darunter $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(en)_3]^{3+}$ und $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ gewonnen.^[132] Das und die Aussage, dass dieses Anion gemäß einer polarografischen Studie im Neutralbereich vorherrscht,^[134] decken sich mit den Erkenntnissen für das Hexa(tartrato)octacuprat-Anion. Eine zu diesem Komplex ähnliche oligonukleare Spezies wird auch für *meso*-Tartrat vermutet, konnte aber bislang noch nicht kristallin isoliert und strukturell aufgeklärt werden.^[318,321] Hinausgehend über enantiomerenreine Verbindungen wurden auch oligonukleare Spezies mit racemischem Tartrat synthetisiert, die in Tab. 4.5 neben den oben erwähnten Verbindungen

Tabelle 4.5: Oligonukleare Spezies in wässrigen Kupfer(II)-Aldarsäure-Systemen. Zusätzlich ist der pH-Wert der Mutterlauge, aus der die Verbindung kristallin isoliert werden konnte, angegeben.^a Im Falle der Verbindung $[Cu_{10}(rac-tart)_4(rac-tarH_{-1})_4] \cdot (apy)_8 \cdot 13H_2O$ (apy = 2-Aminopyridin) wurde kein pH-Wert hinterlegt.

	Spezies	pH	Referenz
Weinsäure	$[Co(NH_3)_6]_2[Cu_8(L-tarH_{-2})_4(L-tarH_{-1})_2(H_2O)_7] \cdot 9H_2O$ (2)	7	Eigene
	$Li_7[Cu_8(L-tarH_{-2})_4(L-tarH_{-1})_2(H_2O)_6]NO_3 \cdot 19H_2O$ (3)	9	Eigene
	$Na_7[Cu_8(L-tarH_{-2})_4(L-tarH_{-1})_2(H_2O)_6]NO_3 \cdot 20H_2O \cdot 0.66CH_3OH$ (4)	9	Eigene
	$K_8[Cu_{10}(rac-tarH_{-2})_4(rac-tarH_{-1})_4(H_2O)_4] \cdot 18H_2O$	7–8	[33]
	$[Cu_{10}(rac-tart)_4(rac-tarH_{-1})_4] \cdot (apy)_8 \cdot 13H_2O$	^a	[322]
	$[Cu_{15}(rac-tarH_{-2})_6(OH)_6(H_2O)_{10}] \cdot 20H_2O$	6.6–7.3	[126]
Xylarsäure	$K_9[Cu_{13}(Xyl1,5A_2H_{-4})_5(Xyl1,5A_2H_{-5})_3] \cdot 90H_2O$	6	[5]

aufgezählt sind. Höherkernige Spezies mit deprotonierten Aldarsäuren $>C_5$ dürften demnach bei entsprechender Stellung der OH-Funktionen die Nuklearität der Xylaratocuprate noch übertreffen. Versuche, entsprechende oligonukleare Komplexe mit D- und racemischer Glucarsäure zu kristallisieren, blieben allerdings erfolglos. Im Falle des Kupfer(II)-*rac*-Glucarsäure-Systems konnte bei pH 7 die Verbindung $KNa[Cu_2(rac-Glc1,6A_21,2,6H_{-3}-\kappa^2O^1,O^2:\kappa^2O^5,O^6)_2(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (**26**) isoliert werden, was den Schluss zulässt, dass diese Spezies wohl über einen weiten pH-Bereich dominiert und so möglicherweise eine Konkurrenzspezies zu höherkernigen Komplexen darstellt. Die Koordination von Hydroxyfunktionen und Alkoxyfunktionen in dieser Verbindung zeigt anschaulich, dass diese als Übergangsspezies von der schwach sauren pH-Region bis in den Neutralbereich betrachtet werden kann. Die Koordinationszahl der Kupferatome in allen oligonuklearen Kupfer(II)-Komplexen mit Aldarsäuren erstreckt sich zwischen fünf (verzerrte quadratische Pyramide) und sechs (Jahn–Teller-verzerrtes Oktaeder). Häufig ist die quadratische Pyramide signifikant zu einem so genannten vakanten Oktaeder (nach Alvarez als *vOC-5* bezeichnet) verzerrt, das sich von jenem dadurch unterscheidet, dass sich das Kupferatom in der Äquatorialebene der Ligandatome befindet.^[1,236] Bei beiden Koordinationsfiguren wirken wohl zwei Effekte zusammen, im Einzelnen der Überlapp des $d(x^2-y^2)$ - mit des $d(z^2)$ -Orbitals des Metallzentrums mit den p-Orbitalen der Ligandatome (σ -Bindung) sowie die elektrostatische Abstoßung der negativ geladenen Liganden. Bei einem hohen Überlapp ist ein vakantes Oktaeder zu erwarten, während eine quadratische Pyramide durch eine erhöhte Ligandabstoßung verursacht wird. Im letzteren Fall ist der Überlapp der p-Orbitale der koordinierenden Sauerstoffatome mit dem $d(x^2-y^2)$ -Orbital größer, was für eine Stärkung der Bindung spricht. Gleichzeitig wird die Abstoßung zwischen den negativ geladenen Liganden möglichst gering gehalten, was sich durch eine leichte Abweichung des Kupferatoms von der Äquatorialebene, die durch die vier Sauerstoffatome definiert wird, bemerkbar macht.

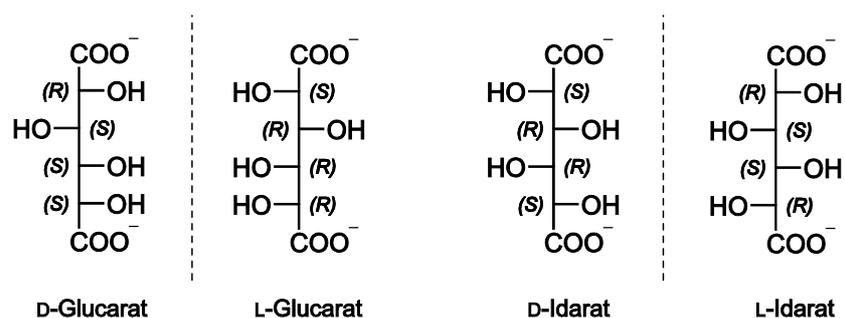
In der alkalischen Region werden schließlich stark negativ geladene, eher niedernukleare Spezies gebildet, in denen die Kupferzentren bevorzugt verzerrt quadratisch-planar koordiniert werden. Die Carboxylatfunktionen spielen als koordinierende Gruppen lediglich eine untergeordnete Rolle, was sich an den fehlingschen Komplexen **5–8** mit dem Anion $[Cu(L-tartH_{-2}-\kappa^2O^2,O^3)_2]^{6-}$, am literaturbekannten racemischen Analogon^[33] und am Bis(glucarato)dicuprat $K_{0.58}Li_{7.42}[Cu_2(rac-Glc1,6A_21,2,3,4,5,6H_{-6}-\kappa^2O^2,O^3:\kappa^2O^4,O^5)_2] \cdot 17.21H_2O$ (**27**) zeigen lässt. Während die Wechselwirkung der Carboxylatsauerstoffatome mit dem Metallzentrum bei **5** und **7** noch schwach ausgeprägt ist, erscheint diese bei den anderen Verbindungen infolge des großen Atomabstands eher unbedeutend. Letzteres trifft auch für die polymere literaturbekannte Verbindung $Na_4[Cu(Gal1,6A_21,2,3,4,5,6H_{-6}-\kappa^2O^2,O^3:\kappa^2O^4,O^5)] \cdot 12H_2O$ zu.^[323] Stehen die Carboxylatfunktionen jedoch sterisch günstig, ist auch eine Koordination dieser möglich, wie etwa in den Salzen des $[Cu_2(rac-tartH_{-2}-\kappa^2O^1,O^2:\kappa^2O^3,O^4)_2]^{4-}$ -Anions.^[33,42–44] Verbindungen aus der Literatur, die im alkalischen Milieu synthetisiert wurden, sind in Tab. 4.6 (S. 175) den eigenen gegenübergestellt. Im Falle von Xylarsäure konnte auch unter Variation des Kupfer(II)-Ligand-Verhältnisses im Basischen keine stabile Spezies isoliert werden, die sich in diese Reihe einfügen lässt. Stattdessen wurde eher eine Oxidation des Liganden, die mit der Präzipitation von rotbraunem Cu_2O einherging, beobachtet. Eine Zersetzung des Liganden in der Reaktionslösung konnte generell mit steigendem pH-Wert einer Lösung von Kupfer(II) und Aldarsäure festgestellt werden, wobei der Grad der Stabilität u. a. von der Zuckersäure abhängt. Demnach ist im Falle einer

hohen Vielfalt an Spezies, die energetisch nahezu gleichwertig sind und im Gleichgewicht vorliegen, zu vermuten, dass vorwiegend die Zuckersäure abgebaut wird. Ein in dieser Arbeit gewonnenes Zersetzungsprodukt ist etwa die Verbindung $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**30**). Dies könnte neben der geringen Kristallisationsneigung insbesondere auf die Xylaratocuprate zutreffen, wodurch entsprechende Spezies nur schwer zugänglich sind. Hinweise auf eine Zersetzung und eine mögliche sehr komplexe Speziesverteilung konnten bereits der kombinierten pH-potentiometrischen und UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung entnommen werden. Hier scheiterte allerdings auch die reine Titration des Liganden aufgrund nicht näher bekannter zusätzlicher Lösungsgleichgewichte, die möglicherweise eine Lactonbildung im Sauren beinhalten. Die Anwesenheit eines solchen Lactons konnte jedoch nicht mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Tabelle 4.6: Bekannte basische Spezies in wässrigen Kupfer(II)-Aldarsäure-Systemen.

	Spezies	Referenz
Weinsäure	$\text{K}_2\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (5)	Eigene
	$\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (6)	Eigene
	$\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (7)	Eigene
	$\text{Cs}_6[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8)	Eigene
	$\text{Li}_4[\text{Cu}_2(\text{rac-tartH}_{-2})_2] \cdot 11.75\text{H}_2\text{O}$	[33]
	$\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{rac-tartH}_{-2})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	[42–44]
	$\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{rac-tartH}_{-2})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	[33]
Glucarsäure	$\text{K}_{0.58}\text{Li}_{7.42}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_{21,2,3,4,5,6}\text{H}_{-6})_2] \cdot 17.21\text{H}_2\text{O}$ (27)	Eigene
Galactarsäure	$\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{Gal1,6A}_{21,2,3,4,5,6}\text{H}_{-6})] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	[323]

Werden die beobachteten Trends im Basischen auf andere Zuckersäuren übertragen, so lässt sich etwa für die von der Glycose Idose abgeleitete Idarsäure, genau genommen für ein racemisches Gemisch dieser, ein doppeltes Bis(diolato)-Muster konstruieren. Die entsprechenden Enantiomere von Idarsäure können aus der Glucarsäure abgeleitet werden. L-Idarsäure unterscheidet sich von D-Glucarsäure lediglich dadurch, dass das C5-Atom (R)-konfiguriert ist, während D-Idarsäure im Gegensatz zu L-Glucarsäure ein (S)-konfiguriertes C5-Atom besitzt. Der Zusammenhang zwischen Glucarar und Idarar ist in Schema 4.1 dargestellt. Da die Carboxylatfunktionen in **27** nicht an der



Schema 4.1: Fischer-Projektionsformeln der Enantiomere von Glucarar und Idarar.

Koordination beteiligt sind, kann hier ein analoges Bis(idarato)dicuprat formuliert werden. Die hypothetische Molekülstruktur, die aus dem Bis(glucarato)dicuprat entwickelt wurde, ist im Vergleich zu **27** in Abb. 4.2 illustriert. Aufgrund der (*R,S*)-Anordnung von C4 und C5 in diesem Liganden resultiert ein spiegelsymmetrisches Komplexmolekül, das möglicherweise aus diesem Grund eine hohe Kristallisationsneigung zeigt. Es ist darüber hinaus anzunehmen, dass die alternierende Stellung der OH-Gruppen einen positiven Einfluss auf die Stabilität hat.

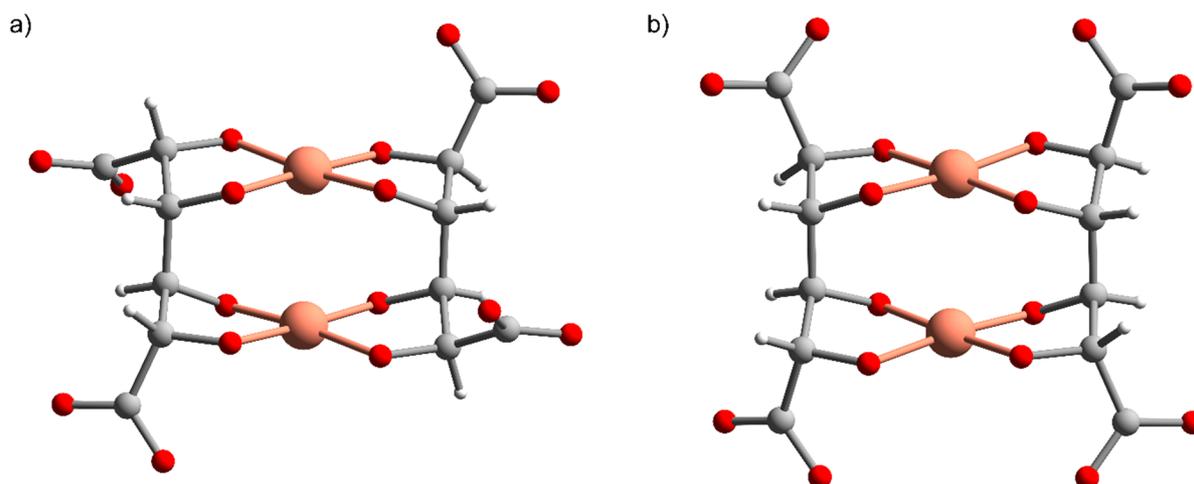


Abbildung 4.2: a) Molekülstruktur des Anions $[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,3,4,5,6H-}_6)_2]^{8-}$ aus **27** im Kristall. b) Hypothetische Molekülstruktur eines analog gebauten Anions mit racemischem Idarat. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß.

4.2.3 Kristallisationsbedingungen und Konkurrenz NH_3 vs. deprotonierte Aldarsäure

Mit steigendem pH-Wert nimmt auch der Einfluss der Gegenionen bei der Kristallisation zu. Bereits anhand der basischen Verbindung $\text{Li}_4[\text{Cu}_2(\text{rac-tartH-}_2)_2] \cdot 11.75\text{H}_2\text{O}$ konnte gezeigt werden, dass das Lewis-saure Lithium-Ion essentiell für eine Kristallisation ist. Demnach werden die starken repulsiven Wechselwirkungen der Komplexanionen durch Überbrückung über Lithium-Ionen aufgewogen, was die Kristallstruktur stabilisiert.^[33] Ähnliche Effekte sind auch bei den Salzen des $[\text{Cu}(\text{L-tartH-}_2)_2]^{6-}$ -Ions (**5–8**) zu beobachten. Durch die Bindung der Alkali-Ionen Na^+ , K^+ und Cs^+ an den deprotonierten Hydroxycarbonsäuregruppen wird zusätzliche Lewis-Acidität bereitgestellt, sodass die negative Ladung innerhalb des Komplex-Ions unmittelbar kompensiert wird. Es ist anzunehmen, dass die Größe des Kations sowie dessen bevorzugte Koordinationszahl einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Kristallisation von Aldaratocupraten(II) haben. Dies könnte die Ursache sein, warum die Isolierung eines hypothetischen $\text{Li}_6[\text{Cu}(\text{L-tartH-}_2)_2]$ scheiterte, wogegen der Komplex $\text{K}_{0.58}\text{Li}_{7.42}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,3,4,5,6H-}_6)_2] \cdot 17.21\text{H}_2\text{O}$ (**27**) aus der Lösung kristallisierte. Das Lithium-Ion liegt in den meisten Fällen tetrakoordiniert vor und stellt in der Gruppe der Alkalimetallionen das kleinste und nach dem HSAB-Konzept härteste Gegenion dar. Eine Vorhersage der Kristallisation mit bestimmten Gegenionen ist allerdings nur schwer möglich, da selten eine Aussage über die genaue

Koordinationsumgebung der Alkali-Ionen neben dem Zentralatom getroffen werden kann. Darüber hinaus spielen Wasserstoffbrückenbindungen eine nicht unbedeutende Rolle. Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe Anzahl von Kristallwassermolekülen aus, die mit den Sauerstoffatomen des Liganden ein umfassendes H-Brückennetzwerk ausbilden. Demnach werden Komplex-Ionen durch wiederkehrende Struktur motive, wie intermolekulare Ringe und Ketten verknüpft, sodass die Kristallstruktur stabilisiert wird. Für eine erfolgreiche Kristallisation sollten daher stets alle möglichen Gegenionen, darunter neben Alkali-Ionen auch zweiwertige Metallionen, in Betracht gezogen werden.

Wird ein Lewis-acides Gegenion in Systemen Kupfer(II)/Aldarsäure durch NH_3 ersetzt, so bilden sich gemäß den hier erhaltenen kristallisierten Verbindungen keine entsprechenden Ammonium-Salze. Stattdessen verdrängt der einzähnige Ligand NH_3 häufig die deprotonierten Aldarsäuren trotz ihres starken Chelateffekts aus der Koordinationssphäre. Die Umsetzung der polymeren Kupfer(II)-tartrate mit einem hohen Überschuss an NH_3 in Form einer konzentrierten NH_3 -Lösung führt zur Entstehung von Amminaquakomplexen. Die hohe Kristallisationsneigung, auch die der analogen Nickel(II)-Verbindungen, dürfte auf die Bildung von Kationen- und Anionenschichten in der Kristallstruktur zurückzuführen sein, die über ein extensives Wasserstoffbrückensystem miteinander wechselwirken. Aller Voraussicht nach wird bei der Reaktion der Chelateffekt der Aldarat-Ionen durch die hohe Äquivalentzahl an NH_3 kompensiert, sodass das Tartrat komplett als Ligand ersetzt wird. Analog dazu konnte in der Vergangenheit mit Galactarat die Spezies $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Gal}1,6\text{A}_2\text{H}_{-2}$ isoliert werden, die die Vermutung zulässt, dass dies auch auf andere Aldarsäuren übertragbar ist.^[5] Während im letzteren Beispiel lediglich ein Kupferatom anzutreffen ist, konnten bei $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L-tart})_2$ (**12**) zwei und bei $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})-[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\}_4](\text{rac-tart})_6$ (**15**) sogar sechs Kupferzentren unterschiedlicher Koordinationsumgebung beobachtet werden. Insbesondere bei der letzten Verbindung wird deutlich, wie vielfältig sich die Koordinationschemie von Kupfer(II)-Komplexen mit den einfachen einzähnigen Neutralliganden NH_3 und H_2O präsentiert. So wurden im Falle einer Koordinationszahl von fünf sowohl ein verzerrt trigonal-bipyramidales $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ als auch ein $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ gefunden, dessen Struktur als nahezu ideales vakantes Oktaeder interpretiert werden kann. Die Abweichung von einer quadratischen Pyramide ist wohl auf eine geringere Ligandabstoßung infolge nicht vorhandener Ladungen und damit auf einen höheren Orbitalbeitrag zurückzuführen. So wird das Koordinationspolyeder durch eine Überlappung der p-Orbitale der fünf Ligandatome mit dem $d(x^2-y^2)$ -Orbital in der Äquatorialebene und dem $d(z^2)$ -Orbital in der Apikalen gebildet. Die Elongation der Cu–N-Bindung ist durch den Jahn–Teller-Effekt begründet.

Im Falle des Kupfer(II)-L-Weinsäure-Systems konnte durch Zugabe von wenig konzentrierter NH_3 -Lösung die Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{L-tarth}_{-2})(\text{NH}_3)_4]$ (**9**) erhalten werden, welche sowohl die Koordination eines Tartrat-Tetraanions als auch von vier Amminliganden zeigt. In der Literatur sind ähnliche Komplexe bekannt, bei denen analog dazu ein Tartrat-Ion und vier Stickstoffatome zweier, jedoch zyklischer, Liganden an zwei Kupferatome binden. So wurden mit den Liganden 1,10-Phenanthrolin,^[324] 2,2'-Bipyridin^[325] und 2,2'-Dipyridylamin^[326] nahezu baugleiche Komplexe isoliert, in denen neben Wasserstoffbrückenbindungen auch π - π -Wechselwirkungen der aromatischen Ringe zur Stabilisierung der Kristallstruktur beitragen. Eine Überraschung stellt dagegen der heteroleptische

Komplex $[\text{Cu}_6(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,3,4,5,6H-}_6\text{)}_2(\text{NH}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**29**) dar, der durch Umsetzung des grünen Kupfer(II)-glucarats der vermuteten Summenformel $[\text{Cu}_6(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{H-}_3\text{)}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**28**) mit einem Überschuss an NH_3 in Wasser kristallin erhalten wurde. Es ist nicht auszuschließen, dass auch ein entsprechender Tetraamminkupfer(II)- oder Pentaamminkupfer(II)-Komplex in Lösung vorliegen, welche aber vermutlich eine geringere Kristallisationsbereitschaft zeigen. Letztere wird u. a. durch die relative thermodynamische Stabilität von Edukt und Produkt sowie durch Gewinn an Gitterenergie definiert. Ob der Chelatfekt im Vorläufer aufgrund einer möglichen Vielzahl an Chelatringen stärker ist oder **29** ein Zwischenprodukt zur reinen Amminkupfer(II)-Spezies darstellt, kann jedoch nicht beurteilt werden. Dazu ist es erforderlich, die Molekülstruktur von **28** im Kristall zu kennen und die Produktverteilung in stöchiometrischen Ansätzen mit NH_3 zu untersuchen.

4.3 Antiferromagnetische Kopplung in Aldaratocupraten

Sowohl für das Hexa(tartrato)octacuprat-Anion in den Verbindungen **3** und **4** als auch für den Komplex **29** lassen sich gemäß den Goodenough–Kanamori-Regeln bei Betrachtung der stumpfen Cu–O–Cu-Winkel antiferromagnetische Kopplungswege formulieren. Während der Dokumentation der Ergebnisse dieser Arbeit erschien eine Publikation, in der die Isolierung des Natrium-Guanidinium-Salzes der Spezies $\text{Cu}_8\text{L}_6\text{H}_{-10}$ mit der Formel $\text{Na}_5[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2})_4(\text{L-tarH}_{-1})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ bei pH 5.5 beschrieben wird. Neben CD-spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen dieser Verbindung wurde auch die magnetische Suszeptibilität in einem Temperaturbereich von 2–300 K gemessen. Aus den Daten konnte ein $S = 0$ -Grundzustand infolge antiferromagnetischer Kopplung nachgewiesen werden. Die Autoren betrachten das Guanidinium-Gegenion als „strukturdirigierendes Agens“, das eine Oligonuklearisierung erst erzwingt, da Versuche zur Kristallisation mit anderen Gegenionen unter den gleichen Bedingungen scheiterten.^[327] Dass es sich bei dem Hexa(tartrato)octacuprat-Anion *de facto* um ein wiederkehrendes Strukturmuster handelt, dessen Entstehung unabhängig von der Art des Kations ist, konnte in dieser Arbeit belegt werden. So wurde dieser Komplex mit Li^+ , Na^+ und auch $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ als Gegenion isoliert und die UV/Vis-Spektren des Natrium-Salzes in Lösung und im Festkörper ließen sich sehr gut in Einklang mit dem entwickelten Speziesmodell bringen. Das Guanidinium-Ion dürfte die Kristallisation durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kation und Anion zwar positiv beeinflussen, eine direkte Abhängigkeit der Speziesbildung ist aber unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Arbeit auszuschließen.

Während die antiferromagnetische Kopplung über kovalente Bindungen gut dokumentiert ist, existiert bislang nur wenig Literatur zu magnetischen Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken. In dieser Arbeit konnte die Verbindung $\text{KNa}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,6H-}_3\text{)}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**26**) synthetisiert werden, deren magnetische Eigenschaft gemäß theoretischer Rechnungen auf Spinkopplung über Wasserstoffbrückenbindungen beruht. Mit einer Kopplungskonstante von $J = -29.94 \pm 0.09 \text{ cm}^{-1}$ ist diese Wechselwirkung gegenüber Verbindungen, in denen magnetische Ordnungsphänomene über kovalente Bindungen hinweg vermittelt werden, zwar eher als schwach einzuschätzen (beispielsweise $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ mit $J = -292.2 \text{ cm}^{-1}$).^[328] Wird das Bis(glucarato)dicuprat hingegen mit

literaturbekannten Komplexen verglichen, die sich durch eine dinukleare mit doppelten H-Brücken verknüpfte Einheit auszeichnen, erscheint diese antiferromagnetische Kopplung wiederum stark. In der Vergangenheit wurde eine Reihe von Kupfer(II)-Komplexen mit verschiedenen Liganden, darunter mit deprotoniertem 2-Aminoethanol und *rac*-Alanin sowie mit einigen von Salicylaldehyd abgeleiteten Schiffischen Basen isoliert, in denen ein solcher antiferromagnetischer Kopplungsweg belegt werden konnte.^[329–334] Aus den magnetischen Messungen ergaben sich Kopplungskonstanten, die sich von $-1.6(1)$ bis sogar -94 cm^{-1} erstrecken.^[329,333] Der letztgenannte Wert ist jedoch eher die Ausnahme. Viele der Verbindungen zeigen Kopplungskonstanten, deren Betrag im unteren Drittel zu finden ist, wie eine Übersichtsarbeit zeigt.^[332] Bisher publizierte Verbindungen sind zudem selten dinukleare Komplexe, in denen die Kupfer(II)-Zentren wie in **26** über einen Aqualiganden überbrückt sind. Stattdessen finden sich eher zwei mononukleare Einheiten im Kristall, zwischen denen aufgrund räumlicher Nähe intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, sodass antiferromagnetische Kopplung möglich ist. Ein seltenes Beispiel eines antiferromagnetischen zweikernigen Kupfer(II)-Komplexes, bei dem ein Aqualigand zwei $\text{Cu}(\text{N},\text{O})_4$ -Einheiten verbindet, ist in Abb. 4.3 dargestellt.

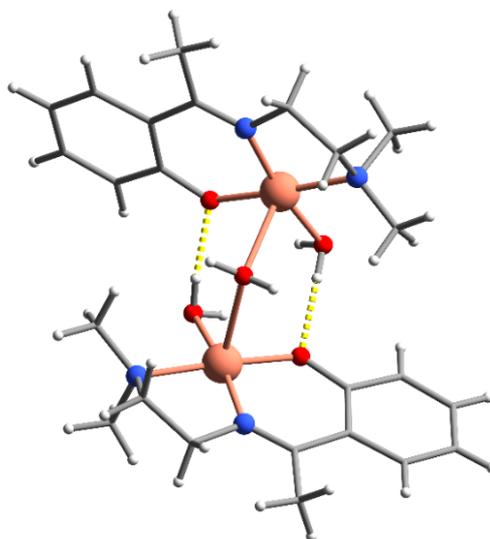


Abbildung 4.3: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{XH} = 2\text{-}(1\text{-}(2\text{-}(\text{Dimethylamino})\text{-ethylimino})\text{ethyl})\text{phenol}$ im Kristall nach Talukder *et al.*^[334] Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Sauerstoff rot, Stickstoff blau und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

Talukder *et al.* konnten mittels theoretischer Rechnungen zeigen, dass die antiferromagnetische Kopplung in der Verbindung $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{XH} = 2\text{-}(1\text{-}(2\text{-}(\text{Dimethylamino})\text{-ethylimino})\text{ethyl})\text{phenol}$ *via* H-Brücken erfolgt und der $\mu_2\text{-OH}_2$ -Ligand unbeteiligt ist. Der Abstand zwischen Donor und Akzeptor beträgt jeweils $2.627(9) \text{ \AA}$, wobei ein Winkel 161.1° für $\text{D-H}\cdots\text{A}$ gefunden wird.^[334] Aufgrund eines daraus resultierenden geringeren Überlapps der Sauerstoff-Orbitale ist folglich im Vergleich zu **26** von einer schwächeren Kopplung auszugehen. Tatsächlich ist die Kopplungskonstante mit $J = -13.23 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ kleiner als für **26**.^[334] Allerdings konnte bisher noch kein exakter Zusammenhang zwischen der Stärke der Wasserstoffbrücke und der Stärke der antiferromagnetischen Wechselwirkung abgeleitet werden. Einen entscheidenden Anteil haben wohl gemäß

einer Reihe von theoretischen Rechnungen an unterschiedlichen Kupfer(II)-Komplexen mit diesem Muster der Abstand der $\text{Cu}(\text{N},\text{O})_4$ -Ebenen zueinander und der daraus resultierende Überlapp zwischen den SOMOs der beiden mononuklearen Einheiten.^[335] Die dabei auftretenden H-Brücken spielen eher eine indirekte strukturelle Rolle, indem Donor und Akzeptor möglichst nahe zusammengeführt werden. Nach Pérez *et al.* ist zudem eine hohe negative Kopplungskonstante ($J \leq -21 \text{ cm}^{-1}$) zu erwarten, wenn Donor und Akzeptor in der Äquatorialebene liegen und nicht weiter als 2.9 Å voneinander entfernt sind. Bei einem Donor-Akzeptor-Abstand über 2.9 Å ist die antiferromagnetische Kopplung so schwach, dass sie vernachlässigt werden kann.^[336]

4.4 Das Ni_3O_4 -Motiv im $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{tartH}_{-2})_3]^{7-}$ -Ion

Während mit Kupfer(II) und L-Tartrat bzw. *rac*-Tartrat im Alkalischen das Komplex-Anion $[\text{Cu}(\text{tartH}_{-2})_2]^{6-}$ in Form verschiedener Salze isoliert werden konnte,^[33] wurde mit Nickel(II) und *rac*-Tartrat die Verbindung $\text{Li}_{14}\{[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{L-tartH}_{-2})_3]\{[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{D-tartH}_{-2})_3]\}\cdot 45\text{H}_2\text{O}$ (**16**) erhalten, in der alle Nickel(II)-Zentren nahezu unverzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben werden. Gemäß der Kristallfeldtheorie ist bei Nickel(II) das Quadrat gegenüber einem Oktaeder oder Tetraeder LFSE-begünstigt, sodass die Ursache für die Koordinationsstruktur hinsichtlich dieses Punktes unklar ist. Komplexe mit quadratisch-planar umgebenen Nickel(II)-Zentrum konnten bisher u. a. mit den zweizähligen Liganden Anhydroerythrit und Perfluorpinakol gewonnen werden, im Einzelnen $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{AnErytH}_{-2})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[244] und $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{FpinH}_{-2})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.^[337] In diesen Fällen würde ein dritter Ligand eines resultierenden oktaedrischen Komplexes zu einer elektrostatischen Überladung des Nickelzentrums führen. Dies könnte auch für eine hypothetische Verbindung der allgemeinen Formel $\text{M}_6[\text{Ni}(\text{tartH}_{-2})_2]$ mit M = Alkalimetall zutreffen, bei der zwei positive Ladungen des Zentralatoms acht negativen Ladungen der Liganden gegenüberstehen. Aufgrund der vermutlich geringeren Akzeptorfähigkeiten von Nickel(II) im Vergleich zu Kupfer(II) weicht das System auf eine Verbindung mit einem geringeren Verhältnis von positiver zu negativer Ladung – hier **16** – aus. In **16** wird die negative Ladung dreier vollständig deprotonierter Weinsäuremoleküle auf drei Nickelzentren verteilt, wobei die angelagerten Lithium-Ionen zusätzliche Lewis-Acidität zur Stabilisierung des hochgeladenen Komplex-Ions bereitstellen. Die Bildung von **16** dürfte außerdem aufgrund der mehrfachen Chelatierungen der Liganden mit dem Nickelzentrum entropisch in hohem Maße begünstigt sein. Demnach werden sowohl eine höhere Anzahl von Lösungsmittelmolekülen aus der Koordinationssphäre des Aqua-Ions verdrängt als auch eine Bildung von teilweise zusammenhängenden Chelatringen ermöglicht. Letzteres ist generell als stabilisierender einzuschätzen als die Bildung separater Ringe.^[338] Eine entsprechende trinukleare Kupfer(II)-Verbindung, die ebenso denkbar wäre, ist dagegen vermutlich Jahn–Teller-instabil.

Auch bei **16** lässt sich das literaturbekannte Phänomen beobachten, dass die Bildung von Tartratnickelaten(II) stereospezifisch erfolgt, d. h. es bindet nur ein Enantiomer an das Nickel(II)-Zentrum.^[339] Bisher konnte keine Verbindung isoliert werden, in der beide Tartrat-Isomere an das Metallzentrum koordinieren. Aufgrund der Anwesenheit des zweiten Enantiomers werden zentrosymmetrische Raumgruppen möglich, sodass die Kristallisationsneigung steigt.

Das Muster einer inneren Ni_3O_4 -Einheit ist nicht ungewöhnlich. Diese darf als eine Teilstruktur eines cubanartigen Ni_4O_4 interpretiert werden, das bereits in einigen Nickel(II)-Verbindungen beobachtet wurde. Metallkomplexe mit einem würfelförmigen Kern haben insbesondere aufgrund ihres Potenzials als Einzelmolekülmagneten und ihrer biologischen Relevanz (z. B. Mn_3Ca -Kern des Mn_4Ca -Zentrums im Photosystem II oder Fe_4S_4 -Clustern) in den letzten Jahren an Aufmerksamkeit gewonnen.^[340–342] So wurden bereits mit derivatisierten Diketonen und derivatisiertem Salicylaldehyd Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{Ni}_4(\text{chelate})_4(\mu_3\text{-OR})_4(\text{ROH})_4]$ ($\text{R} = \text{z. B. Me}$) isoliert, die schwache ferromagnetische Kopplung ($J = 4\text{--}7 \text{ cm}^{-1}$) zeigen.^[340,343–347] Allerdings konnten bislang nur wenige Verbindungen mit diesem Strukturmerkmal aus wässrigen Lösungen dargestellt werden. Hudson *et al.* gelang es etwa, durch Umsetzung eines Metallsalzes, Zitronensäure und Guanidiniumcarbonat $\text{NH}_2\text{C(=NH)NH}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{CO}_3$ als Base im Verhältnis 1:1:4 in Wasser Spezies der allgemeinen Formel $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_8[\text{M}_4(\text{citH}_{-1})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (mit $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Mg}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$ und $\text{citH}_3 = \text{Zitronensäure}$) zu kristallisieren.^[348] Mit Kupfer(II) wurde unter den gleichen Bedingungen stattdessen die Verbindung $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_8[\text{Cu}_2(\text{citH}_{-1})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten, in der jedes Metallzentrum verzerrt quadratisch-pyramidal umgeben ist.^[349] Im Unterschied zu Tartrat ist beim Citratonickelat(II) die Stellung der koordinierenden Gruppen so günstig, dass ein vollständiger Würfel ohne Beteiligung von Hydroxidionen aufgebaut werden kann. Bedingt durch die Konstitution und Konformation des Liganden ist die Koordinationsumgebung jedes Nickel(II)-Zentrums im Vergleich zu **16** deutlich zu einem trigonalen Prisma verzerrt.^[350] Gemäß einer SQUID-Messung zeigt der Komplex schwache antiferromagnetische und ferromagnetische Kopplung, die zu einem $S = 0$ -Grundzustand führen. Abb. 4.4 stellt die Verbindung dem Tartratnickelat(II) gegenüber. Die Tatsache, dass es sich bei der literaturbekannten Verbindung um ein wiederkehrendes Strukturelement handelt, könnte auch auf das hier gefundene Ni_3O_4 -Muster zutreffen.

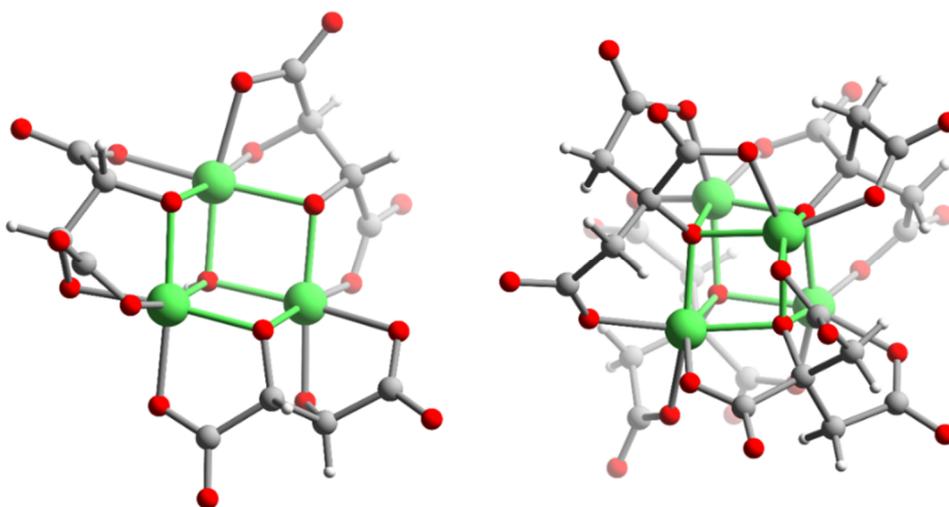


Abbildung 4.4: Das Ni_3O_4 -Motiv im Anion von **16** (links) im Vergleich mit dem cubanartigen Ni_4O_4 -Motiv im Anion $[\text{Ni}_4(\text{citH}_{-1})]^{8-}$ nach Hudson *et al.* (rechts).^[348] Die Strukturmuster sind jeweils grün markiert. Farbschema: Kohlenstoff grau, Nickel grün, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß.

4.5 Gallium(III)-Komplexe

4.5.1 Rolle von Hydroxido- und Oxido-Spezies bei der Komplexbildung

Erwartungsgemäß stellte die Bildung von Hydroxido- und Oxido-Spezies des dreiwertigen Galliums je nach Ligand über den gesamten pH-Bereich oder in bestimmten Regionen eine starke Konkurrenzreaktion zu den Komplexbildungsreaktionen dar. Analog zum leichteren Homolog Aluminium(III) zeigt dieses Element ein ausgeprägtes Bestreben, Oxidhydroxid-Aggregate zu bilden. Mit dreiwertigem Aluminium konnte bereits eine Reihe von oligonuklearen Oxidhydroxidometallate isoliert werden, darunter einige Isomere der Baker–Figgis–Keggin-Ionen mit der allgemeinen Formel $[\{AlO_4\}Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ und so genannte flache Aluminium(III)-Cluster mit einem würfelförmigen Kern. Während sich Keggin-Ionen durch ein zentrales AlO_4 -Tetraeder auszeichnen, das mit zwölf AlO_6 -Oktaedern verknüpft ist, finden sich in der Struktur der letztgenannten Klasse nur über gemeinsame Kanten verknüpfte AlO_6 -Oktaeder.^[351–353] Mittels ^{71}Ga -NMR-Spektroskopie und Ga-K-Kanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie in wässrigen Gallium(III)-Lösungen bei niedrigem pH-Wert konnte eine zum Keggin-Ion analoge dreizehnkernige Spezies des Galliums nachgewiesen werden.^[197,199] Ein kristallografischer Beleg für die Existenz dieses Ions steht noch aus, bislang konnten nur Verbindungen der zweiten Gruppe isoliert werden, beispielsweise die Verbindung $[Ga_{13}(\mu_3-OH)_6(\mu_2-OH)_{18}(H_2O)](NO_3)_{15}$.^[208] Wird der pH-Wert weiter bis in den Neutralbereich erhöht, bildet sich auch in vergleichsweise verdünnten Lösungen ein sehr feiner, häufig auch gallertartiger Feststoff, dessen wesentlicher Anteil $Ga(OH)_3$ ist.^[195] Bei der Umsetzung von Gallium(III)-Salzen mit manchen Hydroxycarbonsäuren, Aminosäuren oder schwach sauren Liganden im Neutralbereich war häufig eine Präzipitation eines schwer löslichen Niederschlags zu beobachten, der gemäß CHN-Elementaranalytik selten einem Gallium(III)-Komplex zugeordnet werden konnte. Klare Reaktionslösungen wurden meist nur in Gegenwart von Liganden erhalten, die sich durch eine hohe Zahl von koordinierenden Funktionen auszeichnen, wodurch eine mehrfache Chelatierung des Galliumzentrums gewährleistet wird. Aber selbst in diesem Falle konnte auch unter Variation der Base und der Kristallisationsbedingungen kein Gallium(III)-Komplex in kristalliner Form isoliert werden. In der alkalischen Region wurde dagegen infolge der Bildung des sehr leicht löslichen Tetrahydroxidogallats(III) stets eine Lösung erhalten, sodass eine Kristallisation der Zielkomplexe hier vielversprechend erschien.

4.5.2 Deprotonierte Zuckersäuren als Liganden

Bisher ist nur wenig über die Koordination von deprotonierten Zuckersäuren mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen an Gallium(III) bekannt. Liu *et al.* gelang etwa die Kristallisation des racemischen Gallium(III)-Tartrats mit der Formel $[\{Ga_2(rac-tart)_2(OH)_2\}_{n/n}] \cdot 2H_2O$ unter Hydrothermalbedingungen bei einer Stöchiometrie von $Ga_2O_3:rac$ -Weinsäure von 1:2.^[116] Kramer konnte lediglich aus wässrigen sauren Lösungen (pH \approx 3) bei einer Stöchiometrie von 1:2:4 von Gallium(III)-Salz, L-Weinsäure oder Xylarsäure und Cäsiumhydroxid die Verbindungen $Cs_2[Ga_6(H_2O)_6(L-tart)_7H-6] \cdot xH_2O$ bzw.

$\text{Cs}_2[\text{Ga}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,5\text{H}_{-3})(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,5\text{H}_{-4})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ isolieren.^[5] Bemerkenswert bei den letztgenannten Verbindungen ist, dass die Galliumzentren trotz des ausreichenden Angebots an Aldarat-Anionen die Tendenz zeigen, Wassermoleküle oder Hydroxidionen zu binden.^[5] Auch die Tatsache, dass trotz eingesetzter 1:2-Stöchiometrie Verbindungen mit einem Verhältnis Gallium:Ligand von näherungsweise 1:1 entstehen, ist ungewöhnlich. Ähnliches ist auch für die Tartratogallate in dieser Arbeit zu beobachten. Aus einer wässrigen Lösung von GaCl_3 , L-Weinsäure und NaOH im Verhältnis 1:2:8 konnte die dinukleare Spezies $\text{Na}_4[\text{Ga}_2(\text{L-tarH}_{-2})_2(\text{OH})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**31**) gewonnen werden, in der jedes Gallium verzerrt trigonal-bipyramidal von deprotonierten Hydroxycarbonsäuren und einem Hydroxid-Ion umgeben ist. Wird das Ligandangebot erhöht und NaOH durch LiOH ersetzt, kristallisiert durch Zugabe von Dimethylsulfoxid zur Reaktionslösung die Verbindung $\text{Li}_6[\text{Ga}(\text{L-tarH}_{-2})_2\text{OH}]\cdot 11.67\text{H}_2\text{O}$ (**32**) aus. Die quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre dieser Verbindung wird durch vier Alkoxyoxygenatome zweier L-Tartrat-Ionen und durch ein Hydroxid-Ion definiert. Es ist unsicher, ob die Bildung von **32** aufgrund des erhöhten Ligandangebots oder aufgrund der Anwesenheit von Lithium-Ionen erfolgt. Dies konnte nicht abschließend geklärt werden, da aus wässrigen Lösungen von Galliumsalz, L-Weinsäure und LiOH im Verhältnis 1:2:8 keine Kristalle einer Gallium(III)-Spezies isoliert werden konnten. Auch bei einem Verhältnis von Galliumsalz, L-Weinsäure und NaOH von 1:3:12 konnte kein Gallium(III)-Komplex gewonnen werden. Möglicherweise müssen beide oder auch mehr Parameter bedacht werden, um diese Spezies gezielt unter den gewählten Bedingungen aus der Lösung zu kristallisieren. Die Tatsache, dass in **31** und **32** ähnlich zur Literatur eine Koordination von Hydroxid-Ionen beobachtet wird, beruht wohl auf der hohen Lewis-Acidität und auf der starken Neigung des Galliums zur Bildung von Hydroxidometallaten. Im Unterschied zu Übergangselementen, wie z. B. Kupfer(II), zeigt Gallium(III) wie das leichtere Homolog Aluminium(III) ein ausgeprägtes Bestreben, Oxidhydroxid-Aggregate zu bilden. Die Koordination von Hydroxid-Ionen an die Gallium(III)-Zentren der Spezies **31** und **32** lässt vermuten, dass die Komplexe durch die Verdrängung dreier Hydroxido-Liganden in $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ durch zwei L-Tartrat-Ionen gebildet werden. Aufgrund der hohen Neigung zur Bildung von Hydroxido-Spezies, die dem entropisch gesteuerten Chelateffekt entgegengesetzt ist, ist eine Rückreaktion zu $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ nicht auszuschließen, was wohl die niedrige Produktausbeute erklärt.

Ein anderes Bild findet sich bei den hier synthetisierten Xylaratogallaten(III). Während der Einfluss des Gegenions bei den Tartratogallaten(III) unsicher ist, konnte bei den Xylaratogallaten(III) eine Abhängigkeit der Kristallisation bestimmter Spezies von dem eingesetzten Alkali-Ion festgestellt werden. Bereits Hoffmann beobachtete bei Chrom(III) je nach Wahl des Hydroxids in Reaktionslösungen von Metallsalz, Xylarsäure und Base im Verhältnis von 1:1:10 die Kristallisation von $\text{Li}_7[\text{Cr}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5})_2]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5})_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$.^[138] Die in dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen $\text{Li}_7[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5})_2]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**33**) und $\text{Na}_7[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**34**) zeigen das gleiche Koordinationsmuster zweier tridentat bindender Xylaratoliganden wie im analogen mononuklearen Chrom(III)-Komplex. Bemerkenswert ist hier außerdem, dass diese Verbindungen im Gegensatz zu den Tartratogallaten(III) stöchiometrisch und nahezu quantitativ isoliert werden konnten sowie kein Hydroxid-Ion oder Wassermolekül an das Galliumzentrum gebunden ist – trotz eines ausgeprägten Verhaltens des Metallions zur Bildung von Hydroxido-Spezies. Offenbar ist dieses Koordinationsmuster aufgrund der mehrfachen Chelatierungen

so stabil oder die Aktivierungsbarriere zu anderen Hydroxido-Spezies so groß, dass die Bildung des $[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5})_2]^{7-}$ -Ions mit einem nahezu unverzerrt oktaedrisch umgebenen Metallzentrum begünstigt ist. Es ist daher anzunehmen, dass auch mit anderen dreiwertigen Metallionen, wie Eisen(III) und Aluminium(III) ein solches Bis(xylarato)metallat zugänglich ist. Wird in Reaktionslösungen, aus denen **33** und **34** isoliert wurde, die Base mit KOH substituiert, kann durch Eindiffundieren geeigneter unpolare Lösungsmittel in geringen Ausbeuten die oligonukleare Spezies $\text{K}_{24}[\{\text{Ga}_6(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5}-\kappa^5\text{O}^{1,2,3,4,5})_6\}_2] \cdot 132\text{H}_2\text{O}$ (**35**) gewonnen werden. Die Bildung dieser Verbindung ist insofern unerwartet, da jedes GaO_6 -Polyeder bedingt durch die Konstitution und Konformation des Liganden in hohem Maße vom idealen Oktaeder OC-6 abweicht und das Molekül folglich sehr gespannt sein dürfte. Die nicht geringe Anzahl von gebildeten Chelatringen lässt den Schluss zu, dass die Oligonuklearisierung insbesondere entropisch begünstigt ist. In Abb. 4.5 ist die cis-Verknüpfung der Polyeder in **35** gezeigt. Bisher konnte noch keine Verbindung mit Aluminium(III) oder Gallium(III) isoliert werden, die ein analoges Verknüpfungsschema zeigt.

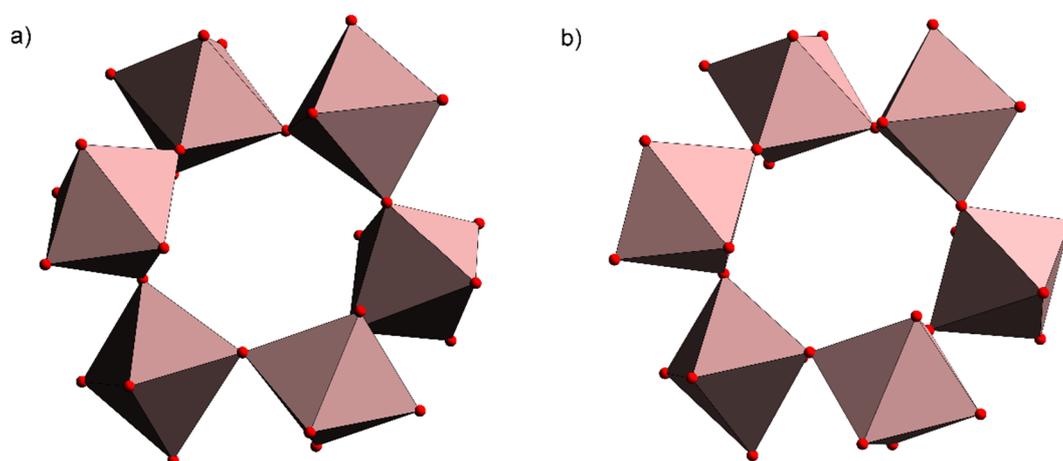


Abbildung 4.5 Polyederdarstellung der beiden kristallographisch unabhängigen sechskernigen Gallium-Räder in **35**. a) Das durch Xylarat-Ionen um Ga1 und deren symmetrieeerzeugten Atome aufgespannte Anion. b) Das durch Xylarat-Ionen um Ga2 und Ga3 und deren symmetrieeerzeugten Atome aufgespannte Anion.

4.5.3 NMR-Spektroskopie an Gallium(III)-Komplexen mit Oxoliganden

Aufgrund des Diamagnetismus der Gallium(III)-Verbindungen bietet sich die NMR-Spektroskopie als Analytikmethode zur Charakterisierung an. Während die ^{27}Al -NMR-Spektroskopie bei entsprechenden Aluminium(III)-Verbindungen etabliert ist (z. B. für Tartratoaluminat),^[86] sind bisher nur wenige NMR-Studien zur Untersuchung von Speziesverteilungen in wässrigen Gallium(III)-Chelatligand-Systemen publiziert worden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine auswertbaren ^{71}Ga -NMR-Spektren erhalten werden, in denen die Komplexbildung durch eine Resonanzlinie angezeigt wird. Stattdessen wurde in alkalischen Lösungen stets das Signal des Tetrahydroxidogallats(III) gefunden, unabhängig davon, welcher Ligand in Lösung vorlag. Auch in Reaktionslösungen mit Xylarsäure, in denen das symmetrische, nahezu ideal oktaedrisch gebaute $[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5})_2]^{7-}$ -Ion aufgrund der hohen Ausbeute an kristallinem Produkt aus diesen Lösungen existiert, sind keine entsprechenden Signale zu

beobachten. Möglicherweise ist das Quadrupolmoment des Galliums zu groß, die Komplexe hydrolyseanfälliger als erwartet oder die Messbedingungen müssen hinreichend geändert werden, um so eine Detektion dieser Ionen zu ermöglichen. Tatsächlich hat sich ^{71}Ga -NMR-Spektroskopie in Lösung bislang nur in Studien zu Hydroxidometallaten des dreiwertigen Galliums (Detektion des Keggin-Ions)^[197,199,201] und zur Charakterisierung von hexadentaten Gallium(III)-NOTA-Komplexen bewährt.^[354] Seltener sind dagegen Lösungsuntersuchungen von Systemen mit niederzähligeren (Oxo-)Liganden. Gallium(III)-Komplexe mit Citrat stellen ein wirksames Agens in der Krebstherapie dar und wurden daher beispielsweise näher präparativ und auch NMR-spektroskopisch untersucht.^[355] In den vorliegenden Lösungsstudien konnte allerdings die Bildung einer Komplexspezies überwiegend nur indirekt nachgewiesen werden. In einer Arbeit schlossen Glickson *et al.* auf Grundlage von NMR-Daten etwa, dass ein großer Teil eines Citratogallat(III)-Komplexes im Sauren zu $[\text{Ga}(\text{D}_2\text{O})_6]^{3+}$ (ca. 0 ppm) und im alkalischen Milieu zu $[\text{Ga}(\text{OD})_4]^-$ (ca. 222 ppm) dissoziiert. Die Autoren machen die Existenz einer Komplexspezies an der Verringerung der Intensität des $[\text{Ga}(\text{OD})_4]^-$ -Signals bei Zugabe von Citrat zu wässrigen Gallium(III)-Lösungen fest, können jedoch kein Signal einer solchen Koordinationsverbindung finden. Das offenbare Fehlen des Signals für das Galliumatom im Citratogallat(III) führt die Arbeitsgruppe dabei auf das Quadrupolmoment des gemessenen Kerns zurück.^[356] Auf Basis dieser Resultate untersuchten Hawkes *et al.* wässrige Lösungen des kristallinen Komplexes $(\text{NH}_4)_3[\text{Ga}(\text{cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei unterschiedlichen Konzentrationen und pH-Werten. Sie bestätigten die Ergebnisse von Glickson *et al.*, fanden aber zusätzlich zwischen pH 4.8 und 6.4 im ^{71}Ga -NMR-Spektrum ein schwach aufgelöstes, breites Signal geringer Intensität ($\delta \approx 27$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} \approx 10.6$ kHz), welches sie einer Komplexspezies zuordneten. Im Unterschied zur ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde allerdings kein ^{71}Ga -NMR-Spektrum im Festkörper durchgeführt, das eine Zuordnung des Signals klären könnte.^[357] Eine direkte Aussage über die Zahl und Art der Spezies aus einem ^{71}Ga -NMR-Spektrum war somit ebenso nicht möglich. Ob sich dies auf das Quadrupolmoment oder auf schnelle Protolysegleichgewichte zurückführen lässt, bleibt auch in dieser Arbeit unklar. Unter Berücksichtigung der vorhandenen Literatur ist es folglich nicht unerwartet, dass die untersuchten Xylarato- und Tartratogallate nicht mittels ^{71}Ga -NMR-Spektroskopie detektiert werden konnten.

Da die ^{71}Ga -NMR-Spektroskopie keine Aussagen über Komplexspeziesverteilungen zuließ, wurden lediglich die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen betrachtet. In den hier vorgestellten Reaktionslösungen wurde häufig eine starke Verbreiterung der Resonanzlinien sowie in manchen Fällen eine geringe Verschiebung der Signale zu höheren ppm-Werten im Vergleich zur Eduktlösung beobachtet. Während für Lösungen von Gallium(III)-Salz, L-Weinsäure und NaOH im Verhältnis 1:2:8 eine Zuordnung aufgrund der Differenz der chemischen Verschiebung und der Signalschärfe näherungsweise möglich war, scheiterte dies in den anderen Ansätzen mit Gallium(III) und L-Tartrat bzw. Xylarat. Gemäß Escandar *et al.* und Hawkes *et al.* könnte die Signalverbreiterung auf einen schnellen Austausch zwischen gebundenem und ungebundenem Ligand und damit auch auf mehrere Konformationen in Lösung zurückzuführen sein.^[357,358] Im Falle des wässrigen Gallium(III)-Zitronensäure-Systems, in dem ebenfalls dieses Phänomen beobachtet wurde, werden als Ursache auch dipolare Wechselwirkungen in Verbindung mit der Bildung von polynuklearen Spezies diskutiert, wodurch die Relaxationszeit stark verringert wird.^[359] Letzteres ließe sich mit den Gallium(III)-Xylarsäure-Lösungen in Einklang bringen, in denen das $[\text{Ga}_6(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5})_6]^{12-}$ -Ion als weitere

Spezies bedacht werden muss. Die Punkte, dass nur in manchen Fällen signifikante Verschiebungen im Vergleich zu einer Lösung des organischen Anions im Sinne eines CIS-Wertes auftreten und die Signale teilweise in hohem Maße verbreitert auftreten, verringern die Aussagekraft der NMR-Spektroskopie bei Gallium(III)-Komplexen erheblich. Letztendlich kann nur näherungsweise, etwa anhand einer signifikanten Verschiebung der Signale zu höherem oder tieferem Feld, beurteilt werden, ob eine Koordination des Liganden an das zentrale Galliumatom stattfand. So wurde etwa in einer Reaktionslösung von Gallium(III)-Salz, L-Weinsäure und NaOH im Verhältnis 1:2:8 neben dem Signalpaar für freies L-Tartrat ein weiteres scharfes Signalpaar beobachtet, das ca. 4 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Lässt sich keine Verschiebung im Vergleich zur Eduktlösung beobachten, kann eine Koordination allerdings nach jetziger Kenntnislage auch nicht ausgeschlossen werden. Infolgedessen kann die NMR-Spektroskopie für die betrachteten Ligandensysteme nur bedingt Auskunft über Speziesverteilungen geben.

4.5.4 Pentakoordination in Bis(diolato)gallaten(III)

Aufbauend auf das quadratisch-pyramidal gebaute Tartratogallat(III) **32** wurde versucht, mit einer Reihe von Diolato-Liganden Komplexe mit ähnlichem Bindungsmuster zu kristallisieren. Dabei konnten mit den Molekülen Ethylenglycol, Perfluorpinakol, *cis*-Cyclopentan-1,2-diol und Anhydroerythrit die Verbindungen $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{EthdH}_{-2})_2(\text{EthdH}_{-1})] \cdot 5\text{Ethd}$ (**36**), $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{FpinH}_{-2})_2\text{OH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**37**), $\text{Na}_4\{\{\text{Ga}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\text{OMe}\}_2\} \cdot 5\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**38**) und $\text{Li}_2[\text{Ga}(\text{AnEryH}_{-2})_2\text{OMe}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**39**) gewonnen werden. Aus den Molekülstrukturen dieser Komplexe ist zu schließen, dass in Systemen Gallium(III)/Diol unter alkalischen Bedingungen die Liganden in doppelt deprotonierter Form jeweils bidentat an das Gallium-Zentrum binden. Die fünfte Koordinationsstelle wird durch ein deprotoniertes Lösungsmittelmolekül abgesättigt. Eine Bindung von drei deprotonierten Diolen konnte im Unterschied etwa zum literaturbekannten $\text{K}_3[\text{Ga}(\text{catH}_{-2})_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (cat = 1,2-Dihydroxybenzol, Catechol) nicht beobachtet werden.^[215] Im letztgenannten Komplex dürfte die negative Ladungsdichte am Liganden aufgrund der Delokalisation im aromatischen Ring geringer sein, sodass das Galliumzentrum von drei Liganden koordiniert werden kann. Von den synthetisierten Diolatokomplexen ist die Gallium(III)-Verbindung mit dem Furanose-Analogen Anhydroerythrit hervorzuheben, welche eine Übertragung des Koordinationsmusters auf komplexere Kohlenhydrate oder deren Derivate, wie Nukleoside, zulässt. Infolgedessen ist es denkbar, dass ähnlich zu den Hauptgruppenmetallionen Sb^{3+} und Bi^{3+} in wässrigen oder methanolischen Lösungen eine Koordination der Diolato-Funktionen der Riboseinheiten der Nukleoside an das Metallzentrum erfolgt.^[360,361]

Entgegen der Erwartung ist nicht jedes Gallium-Zentrum näherungsweise quadratisch-pyramidal von den Ligandatomen umgeben. Wird zusätzlich das Bis(tartrato)digallat(III) **31** berücksichtigt, sind die Galliumatome in vier Verbindungen nahezu ideal quadratisch-pyramidal koordiniert, wogegen die GaO_5 -Polyeder in **31** und **37** eher als eine trigonale Bipyramide interpretiert werden können. Bisher konnte noch keine mononukleare Gallium(III)-Verbindung mit einem zu **31** und **32** sowie **36–39** ähnlichen Bindungsmuster synthetisiert werden. Es ist anzunehmen, dass eine Vielzahl von Parametern, darunter elektronische und sterische Eigenschaften des Liganden und die chemische Bindung zwischen Metallzentrum und Ligandatome, die Ausbildung eines bestimmten Polyeders

begünstigt. Die Bindung in Gallium(III)-Komplexen ist dabei klar von einer koordinativen Bindung in Übergangsmetallkomplexen abzugrenzen. Da die 3d-Orbitale vollbesetzt und die 4d-Orbitale zu diffus für eine signifikante Überlappung mit den Ligandorbitalen sind, wird die Koordinationsfigur von den s- und p-Orbitalen des Galliumzentrums und der Ligandatome gebildet. Rechnungen belegen, dass d-Orbital-Wechselwirkungen keinen bedeutsamen Beitrag zur Stabilität von Hauptgruppenmetallkomplexen der 13. Gruppe leisten, da die entsprechenden Wechselwirkungsterme um eine Größenordnung kleiner sind als die der s- und p-Orbitale. Demnach weist die M–O-Bindung (M = B³⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺) eine hohe Ähnlichkeit zu einer P–F-Bindung in PF₅ oder S–F-Bindung in SF₆ auf, die sich aber durch eine geringere Polarität auszeichnen.^[223]

Aufgrund der fehlenden Zahl an Kristalldaten und an Lösungsstudien können für die isolierten Verbindungen lediglich einzelne Vermutungen für die Favorisierung einer Koordinationsstruktur geäußert werden. Beispielsweise ist die Begünstigung des Polyeders in **36** wahrscheinlich auf die starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der OH-Funktion des terminal bindenden Ethandiolat und eines Alkoxysauerstoffatoms eines äquatorial koordinierenden Ethandiolat zurückzuführen. In **38** und **39** ist die freie Drehbarkeit der OH-Gruppen durch die feste Konformation des Rings eingeschränkt, sodass das Galliumatom die quadratisch-pyramidale Koordination bevorzugt. Für **37** ist eine entsprechende Ursache schwer zu finden, zumal die Koordinationsumgebung um das Galliumzentrum eher zwischen einer quadratischen Pyramide und einer trigonalen Bipyramide einzuordnen ist. Somit dürften mehrere Effekte zur Koordinationsstruktur beitragen, die schließlich zu diesem Mittelweg führen. Es ist darüber hinaus anzunehmen, dass die Gegenionen eine nicht unerhebliche Rolle bei der Ausbildung der Koordinationsfigur und auch bei der Kristallisation einer bestimmten Spezies spielen. Alle Bis(diolato)gallat-Ionen werden in den synthetisierten Verbindungen über Alkali-Ionen verknüpft, sodass stabile Schichten im Kristall ausgebildet werden.

4.6 Homo- und heteronukleare Komplexe mit deprotonierter 2-Amino-2-deoxy-D-mannose

Analog zu den Spezies mit deprotonierter D-Mannose ^[13,291] konnten der dinukleare Gallium(III)-Komplex $\text{Na}_2[\text{Ga}_2(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH-}_4)_2] \cdot 12.33\text{H}_2\text{O}$ (**40**) und der mononukleare Chrom(III)-Komplex $\text{Na}_{1.75}[\text{Cr}(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH-}_2)_2]\text{Cl}_{0.75} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**41**) mit deprotoniertem D-Mannosamin gewonnen werden. Die erstgenannte Verbindung bestätigt, dass Gallium(III) im Gegensatz zu Aluminium(III) eine Affinität zu einer gemischten Stickstoff/Sauerstoff-Koordination zeigt. Allerdings ist unsicher, ob dieser Komplex die Hauptspezies in Lösung darstellt, da die Anreicherung der Furanoseform im Gegensatz zum analog gebauten Komplex mit D-Mannose nicht im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet wurde und lediglich wenige Kristalle erhalten wurden. So könnte auch hier die Entstehung von $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ eine starke Konkurrenzreaktion darstellen.^[222] Im Falle von Chrom(III) dürfte analog zu D-Mannose der entsprechende dinukleare Komplex in Lösung existieren. Mittels CD-Spektroskopie an wässrigen Lösungen von Chrom(III)-Salz und D-Mannose konnte Hoffmann belegen, dass ein Gleichgewicht zwischen der mononuklearen und dinuklearen Chrom(III)-D-Mannose-Spezies vorliegt, aus dem nach längerer Zeit der thermodynamisch stabilere Komplex $[\text{Cr}_2(\beta\text{-D-ManfH-}_5)_2]^{4-}$ entsteht. Aufgrund der Tatsache, dass der Ligandenaustausch in Chrom(III)-Komplexen kinetisch gehemmt ist, kann bei Wahl der passenden Stöchiometrie die thermodynamisch instabilere mononukleare Spezies isoliert werden.^[138] Dementsprechend dürfte bei längerer Kristallisationszeit auch ein $[\text{Cr}_2(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH-}_4)_2]^{2-}$ in Form verschiedener Salze zugänglich sein. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Allerdings gelang mit $\text{Na}_2[\text{NiGe}(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH-}_4)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**42**) die Isolierung eines gemischtvalenten, heteronuklearen Komplexes mit deprotoniertem D-Mannosamin. Dieser demonstriert, dass zwei dreiwertige Ionen durch Ionen unterschiedlicher Art und Valenz ohne Änderung des Koordinationsmusters ausgetauscht werden können.

Bei Metallkomplexen mit biologisch interessanten Liganden, wie Aminosäuren und Kohlenhydraten, ist insbesondere die Bindungssituation bei physiologischem pH-Wert interessant. Zwar wurden alle Komplexe mit deprotoniertem D-Mannosamin aus dieser Arbeit unter alkalischen Bedingungen isoliert (pH 12), allerdings könnte durch Variation der Kristallisationsbedingungen bei Beibehaltung der Stöchiometrie der pH-Wert erniedrigt werden. So konnten Komplexe der allgemeinen Formel $\text{Ba}_2[\text{M}_2(\beta\text{-D-ManfH-}_5)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe, V, Cr, Al, Ga}$) durch Eindiffundieren einer BaCl_2 -Lösung in die Reaktionslösung gewonnen werden (End-pH 9).^[13] Infolgedessen könnte bei Veränderung der Kristallisationsbedingungen etwa das $[\text{Ga}_2(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH-}_4)_2]^{2-}$ -Ion auch bei $\text{pH} \leq 9$ isoliert werden.

5 Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelte im ersten Teil die Koordination der deprotonierten Zuckersäuren L-Tartrat, *rac*-Tartrat, Xylarat und *rac*-Glucarat an späte zweiwertige 3d-Metallionen, wobei der Schwerpunkt auf Kupfer(II) gelegt wurde. In der Vergangenheit konnten nur einzelne Verbindungen, vorwiegend polymere Metall(II)-aldarate aus sauren wässrigen Lösungen isoliert werden. Eine umfassende Speziesverteilung für ein wässriges Kupfer(II)-Aldarsäure-System über einen weiten pH-Bereich, das auch durch andere Methoden zuverlässig belegt ist, war dahingehend noch nicht publiziert worden. Auch gemeinsame Tendenzen für Koordinationsmuster zur Vorhersage der Speziesbildung für die saure, neutrale und basische Region waren bisher noch nicht formuliert worden. Der Fokus dieser Arbeit war auf das System Kupfer(II)/L-(+)-Weinsäure (LH₂) gerichtet, dessen alkalischer Bereich in Form der fehlingischen Lösung, einem Standardnachweisreagenz für reduzierende Substanzen, bekannt ist. Obwohl diese Lösung schon seit nahezu 170 Jahren verwendet wird, war die aktive Spezies noch nicht aufgeklärt worden.

Unter Verwendung von pH-Potentiometrie, UV/Vis-Spektroskopie und Löslichkeitsstudien konnte im Rahmen dieser Arbeit ein Speziesmodell für das System Kupfer(II)/L-(+)-Weinsäure über einen pH-Bereich von 1.9 bis 12.3 entwickelt werden. Sieben Tartratocuprate(II) konnten identifiziert und verfeinert werden: CuLH, Cu₂L₂, Cu₂L₂H₋₁, Cu₂L₂H₋₂, Cu₈L₆H₋₁₀, Cu₂L₂H₋₄ und die Hauptspezies der fehlingischen Lösung Cu₂L₂H₋₄ (s. Abb. 5.1). Die Spezies Cu₈L₆H₋₁₀, die häufig in früheren Lösungsuntersuchungen formuliert wurde, konnte in Form des Hexaammincobalt(III)-, Lithium- und Natrium-Salzes kristallisiert werden: im Einzelnen ein [Co^{III}(NH₃)₆]₂[Cu₈(L-tarH₋₂)₄(L-tarH₋₁)₂(H₂O)₇]₇·9H₂O (**2**) und Verbindungen der allgemeinen Formel M₇[Cu₈(L-tarH₋₂)₄(L-tarH₋₁)₂(H₂O)₆]₄NO₃·xH₂O·yCH₃OH

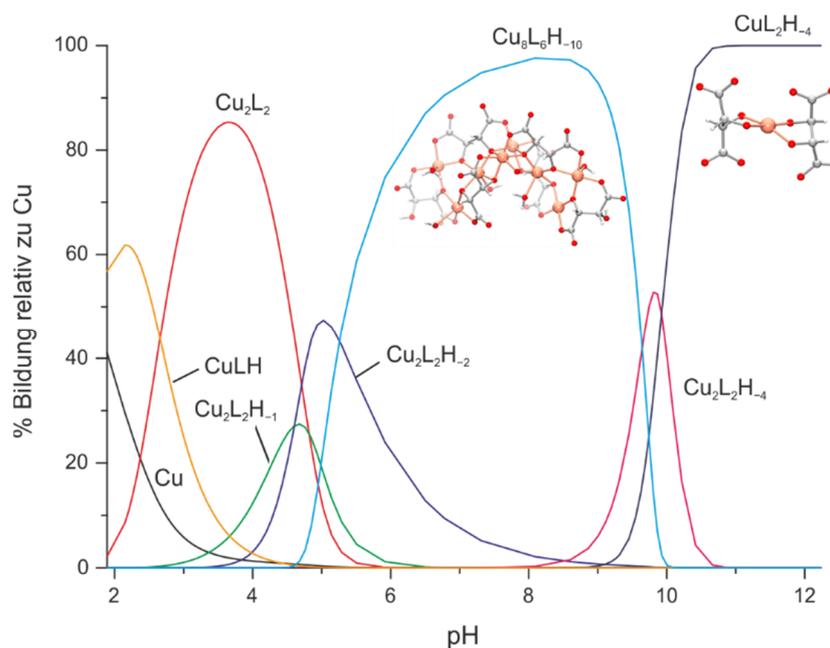


Abbildung 5.1: Speziesverteilung im Kupfer(II)-L-(+)-Weinsäure-System mit den Molekülstrukturen der Anionen von **4** und **7** [Cu/LH₂ = 1:3, c_{Cu} = 0.01 M in 0.5 M NaClO₄, LH₂ = L-(+)-Weinsäure]. Ladungen wurden zur Übersicht weggelassen.^[228,229]

(**3**: M = Li, x = 19, y = 0; **4**: M = Na, x = 20, y = 0.66). Die Absorptionsmaxima der UV/Vis-Spektren des Natrium-Salzes im Festkörper und in Lösung ließen sich dabei sehr gut mit dem Speziesmodell in Einklang bringen, sodass Cu₈L₆H₋₁₀ folglich das dominierende Komplex-Ion im Neutralbereich ist. Damit stellt diese achtkernige Spezies ein wiederkehrendes Strukturelement dar, dessen Entstehung unabhängig vom anwesenden Kation ist. Die Aufklärung der Struktur des fehlingschen Komplexes, des Tartratocuprats(II) der stark alkalischen Region mit der Stöchiometrie CuL₂H₋₄, stellte dagegen eine Herausforderung dar. Das alkalische Medium, das gemäß den Vorschriften einiger Arzneibücher bei der Herstellung der fehlingschen Lösung erhalten wird, ist mit reiner pH-Potentiometrie aufgrund methodischer Probleme nur schwer zugänglich. Daher wurde die UV/Vis-Spektroskopie hinzugezogen und Löslichkeitsuntersuchungen an Cu(OH)₂ unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Als überzeugendstes Argument für das formulierte Speziesmodell konnte CuL₂H₋₄ in Form verschiedener Salze isoliert werden, im Einzelnen Verbindungen der allgemeinen Summenformel M₆[Cu(L-tartH₋₂)₂]_n·xH₂O (**5**: M₆ = K₂Na₄, x = 12; **6**: M₆ = Na₆, x = 9; **7**: M₆ = Na₆, x = 14; **8**: M₆ = Cs₆, x = 8). Die Absorptionsmaxima der d-d-Banden der UV/Vis-Spektren im Festkörper und in Lösung sind in Übereinstimmung mit dem Maximum für die Spezies CuL₂H₋₄ aus dem Lösungsmodell. Demnach ist die aktive Spezies in Fehlings Lösung, die verantwortlich für die tiefblaue Farbe dieses Nachweisreagenzes ist, das [Cu(L-tartH₋₂)₂]⁶⁻-Ion.

Hinausgehend über Kupfer(II)-Weinsäure-Komplexe konnten auch mit einer C₅- und einer C₆-Zuckersäure, im Einzelnen mit deprotonierter Xylarsäure und racemischer Glucarsäure Verbindungen mit Kupfer(II) kristallisiert werden. Deren Koordinationsmuster wiesen dabei deutliche Parallelen zu den Tartratocupraten auf. Während bei der erstgenannten Aldarsäure lediglich [{Cu(Xyl1,5A₂1,5H₋₂)(H₂O)₂]_{n/n}·H₂O (**24**), isoliert wurde, konnten im Falle des zweiten Liganden bei verschiedenen pH-Werten drei Komplexsalze gewonnen werden: das polymere [{Cu(rac-Glc1,6A₂1,6H₋₂)(H₂O)₂]_{n/n}·2H₂O (**25**) sowie die Bis(glucarato)dicuprate KNa[Cu₂(rac-Glc1,6A₂1,2,6H₋₃)₂(H₂O)]·4H₂O (**26**) und K_{0,58}Li_{7,42}[Cu₂(rac-Glc1,6A₂1,2,3,4,5,6H₋₆)₂]_{n/n}·17.21H₂O (**27**). Im Zusammenhang mit bereits in der Literatur synthetisierten Aldaratocupraten(II) und den Tartratocupraten dieser Arbeit konnten so Trends der Speziesverteilungen einzelner pH-Fenster abgeleitet werden. Demnach erfolgt die Koordination der deprotonierten Zuckersäure stets über einen Chelatfünfring. Sechsringe sind gemäß der Literatur und auch theoretischer Rechnungen für ein enantiomerenreines Cu₂L₂H₋₄ von geringerer Stabilität. Nach diesen Trends sind der Koordinationsmodus des Liganden, die Koordinationszahl des Metallzentrums und die Nuklearität stark pH-abhängig und lassen sich in den betrachteten Systemen vorhersehen. Insbesondere bei den alkalischen Spezies ist der Einfluss der Gegenionen auf die Stabilität der Kristallstruktur nicht unwesentlich, da diese an die Sauerstoffatome der Liganden koordinieren und damit zusätzliche Lewis-Acidität zum Komplex-Ion bereitstellen. In gleicher Weise sind auch Wasserstoffbrückenbindungen, die sich zwischen Komplex-Ionen und Kristallwassermolekülen bilden, als strukturelevant zu bewerten.

Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit die Konkurrenz von NH₃ und Aldarat-Ionen um die Koordination an das Metallzentrum untersucht. Als Bindeglied zwischen Tartratocupraten und Amminqua-Komplexen konnte die Verbindung [Cu₂(L-tartH₋₂)(NH₃)₄] (**9**), isoliert werden. Durch die Umsetzung der polymeren Kupfer(II)-tartrate [{Cu(L-tart)_{n/n}], (**10**) und [Cu(rac-tart)]·1.3H₂O (**14**), das

durch Trocknung von $[\{\text{Cu}_2(\text{rac-tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**13**) erhalten wurde, mit einem Überschuss an wässrigem NH_3 konnten durch geeignete Kristallisationsmethoden Amminqua-Komplexe mit Tartrat als Gegen-Ion gewonnen werden. So gelang die Isolierung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L-tart})_2$ (**12**) und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})][\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\}_4](\text{rac-tart})_6$ (**15**). Vor allem anhand der letztgenannten Verbindung konnte gezeigt werden, wie vielfältig sich die Koordinationschemie dieser Kupfer(II)-Komplexe hinsichtlich des realisierten Koordinationspolyeders darstellt. Während im Falle der Tartratocuprate(II) die deprotonierte Zuckersäure durch den Amminliganden komplett verdrängt werden konnte, gelang dies bei einem Kupfer(II)-Komplex mit racemischer Glucarsäure nicht. Wird das grün erscheinende racemische Kupfer(II)-glucarat der vermuteten Summenformel $[\text{Cu}_6(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{H}_{-3})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**28**) mit konzentrierter wässriger NH_3 -Lösung umgesetzt, entsteht der heteroleptische Komplex $[\text{Cu}_6(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,3,4,5,6H}_{-6})_2(\text{NH}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**29**). Die Abwesenheit von Lewis-aciden Gegenionen führte in diesem Fall zu einer oligonuklearen Verbindung, in der die anionische Ladung lediglich durch die Kupferatome kompensiert wird.

Neben interessanten strukturellen Eigenschaften zeigen einige der isolierten Kupfer(II)-Komplexe günstige Voraussetzungen für einen Superaustausch, d. h. für eine indirekte antiferromagnetische Wechselwirkung der Spins der Kupferzentren über Ligandatome. Für die Hexa(tartrato)octacuprate **3** und **4** sowie für das sechskernige Cuprat mit *rac*-Glucarat und NH_3 **29** konnten basierend auf den Goodenough–Kanamori-Regeln Kopplungswege über kovalente Bindungen anhand der stumpfen Cu–O–Cu-Winkel formuliert werden. Eine SQUID-Messung an dem Bis(glucarato)dicuprat(II) **26** bestätigte, dass hier eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung auftritt, diese aber gemäß theoretischer *broken-symmetry*-Rechnungen über einen alternativen Pfad erfolgt. Demnach verläuft die Kopplung im Unterschied zu gewöhnlichen oligonuklearen Kupfer(II)-Komplexen mit magnetischen Ordnungsphänomenen über starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Der Aqualigand, welcher die beiden Kupferzentren überbrückt, ist dagegen an den magnetischen Wechselwirkungen erwartungsgemäß nicht beteiligt.

Während sich im Falle der wässrigen Systeme Kupfer(II)/L-Weinsäure und Kupfer(II)/*rac*-Weinsäure im stark alkalischen Bereich die einkernige Spezies $[\text{Cu}(\text{tartH}_{-2})_2]^{6-}$ bildet, konnte mit Nickel(II) unter den gleichen Bedingungen die trinukleare Spezies $\text{Li}_{14}[\{\text{Ni}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{L-tartH}_{-2})_3\}\{\text{Ni}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{D-tartH}_{-2})_3\}] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ (**16**) isoliert werden. Dessen Ni_3O_4 -Kern, der durch Tartratsauerstoffatome und einem Hydroxid-Ion gebildet wird, darf dabei als Teilstruktur eines cubanartigen Ni_4O_4 betrachtet werden. Der Punkt, dass der vollständige Würfel in der Literatur bereits häufiger beobachtet wurde, lässt die Vermutung zu, dass es sich um ein wiederkehrendes Strukturmotiv handelt. Mit den polymeren Verbindungen $[\{\text{Fe}_2(\text{L-tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**22**) und $[\{\text{Fe}(\text{rac-tart})(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}]$ (**23**) konnten die ersten Eisen(II)-Verbindungen mit deprotonierten Aldarsäuren dargestellt werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Koordination von deprotonierten Zuckersäuren und Diolato-Liganden an das Hauptgruppenmetall-Ion Gallium(III) untersucht, dessen Chemie in wässriger Lösung vor allem durch die hohe Tendenz zur Bildung von Hydroxid-Aggregaten bestimmt ist. Mit L-Tartrat konnten die dinukleare Verbindung $\text{Na}_4[\text{Ga}_2(\text{L-tartH}_{-2})_2(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**31**) und der zu den fehlingschen Salzen ähnlich gebaute Komplex $\text{Li}_6[\text{Ga}(\text{L-tartH}_{-2})_2\text{OH}] \cdot 11.67\text{H}_2\text{O}$ (**32**) isoliert werden. Trotz des ausreichenden Ligandangebots zeigen beide eine Koordination von Hydroxid-Ionen. Welche Spezies im Alkalischen kristallisiert, hängt von einer Vielzahl an Parametern ab, darunter die Art des

Gegenions, das Ligandangebot und die Kristallisationsbedingungen. Die geringe Ausbeute lässt den Schluss zu, dass die Bildung von $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ eine erhebliche Konkurrenzreaktion darstellt und die Speziesverteilung sich vermutlich komplexer zeigt als bei den Aldaratoocupraten(II). Bei der Umsetzung von Gallium(III) mit dem längerkettigen Xylarat konnten im Alkalischen je nach Wahl der Base Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{M}_7[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}-5)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (**33**: $\text{M} = \text{Li}$, $x = 16$; **34**: $\text{M} = \text{Na}$, $x = 11$) oder das höherkernige $\text{K}_{24}[\{\text{Ga}_6(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}-5)_6\}_2] \cdot 132\text{H}_2\text{O}$ (**35**) erhalten werden. Im Unterschied zu den Tartratogallaten(III) wurden die Bis(xylarato)gallate(III) nahezu quantitativ isoliert, was wohl auf die hohe Stabilität des vorherrschenden Strukturmotivs zurückzuführen ist. Die oligonukleare Spezies zeichnet sich durch zwei kristallographisch unabhängige, radförmige, ca. 1-nm-große Hexa(xylarato)hexagallat(III)-Ionen aus. In dieser sind die eckenverknüpften GaO_6 -Oktaeder bedingt durch die Konstitution und Konformation des Liganden vergleichsweise stark verzerrt. Abb. 5.2 illustriert die Molekülstrukturen der Anionen von **31** und **35**.

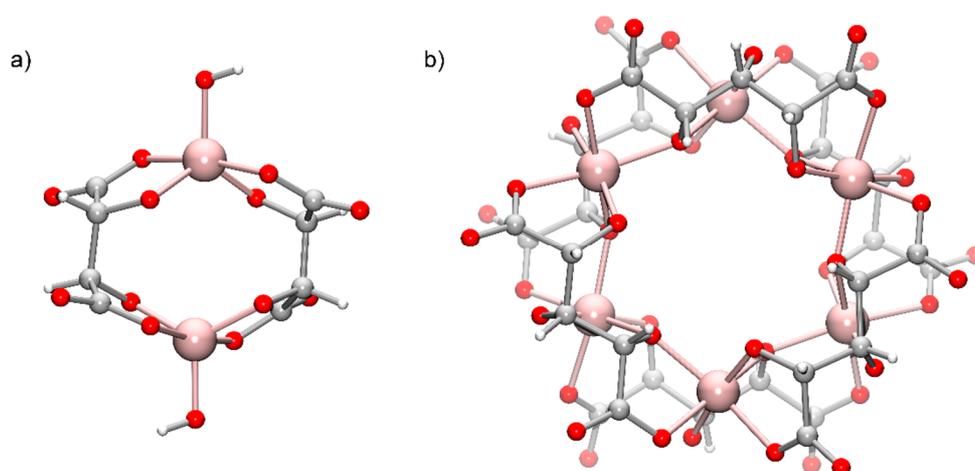


Abbildung 5.2: POV-Ray-Darstellung der Molekülstrukturen der Anionen von a) **31** und b) **35** im Kristall. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß.

Die NMR-Spektroskopie eignete sich nur wenig zur Charakterisierung von Gallium(III)-Komplexen mit den Liganden L-Tartart und Xylarat in wässriger Lösung. Im betrachteten alkalischen Bereich konnte im ^{71}Ga -NMR-Spektrum lediglich das Signal für das Galliumatom in $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ beobachtet werden. Die Tatsache, dass entsprechende Komplexspezies nicht detektiert werden konnten, ist vermutlich auf das Quadrupolmoment des Galliumkerns zurückzuführen. Durch dieses wird die Relaxationszeit in hohem Maße verkürzt, sodass die Resonanzlinien stark verbreitert erscheinen und nicht mehr vom Hintergrundrauschen unterschieden werden können. Über die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie konnten ähnlich dazu nur wenige zuverlässige Aussagen über Art und Anzahl der Spezies getroffen werden. Im Unterschied zu einem entsprechenden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Liganden und der Base in Abwesenheit von Gallium(III) waren die ^{13}C -Signale eines Spektrums galliumhaltiger Lösungen häufig verbreitert und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich vermindert. In manchen Fällen wurde im Vergleich zur Ligandlösung eine Verschiebung der Signale zu höheren Frequenzen beobachtet, was als Hinweis für eine Komplexbildung gedeutet werden kann. Die Signalverbreiterung könnte gemäß Literatur durch einen schnellen Ligandenaustausch sowie

unterschiedlichen Konformationen verursacht sein, was mit Hilfe der gemittelten Methode der NMR-Spektroskopie nicht aufgelöst werden kann.

Wird ein Gallium(III)-Salz in nicht-wässriger Lösung in Anwesenheit von Base mit den Diolen Ethylenglycol, Perfluorpinakol, *cis*-Cyclopentan-1,2-diol und Anhydroerythrit umgesetzt, lassen sich Bis(diolato)gallate(III) mit einem pentakoordiniertem Galliumzentrum isolieren: $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{EthdH}_{-2})_2(\text{EthdH}_{-1})] \cdot 5\text{Ethd}$ (**36**), $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{FpinH}_{-2})_2\text{OH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**37**), $\text{Na}_4\{[\text{Ga}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\text{OMe}]_2\} \cdot 5\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**38**) und $\text{Li}_2[\text{Ga}(\text{AnErytH}_{-2})_2\text{OMe}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**39**). Während das Zentralatom in den Komplexen **36**, **38** und **39** analog zu **32** nahezu ideal quadratisch-pyramidal umgeben wird, ist das Koordinationspolyeder in **37** zwischen einer quadratischen Pyramide und einer trigonalen Bipyramide mit Tendenz zu letzterer Figur einzuordnen. Ein allgemeingültiges Konzept zur Beschreibung der Bindungssituation und damit eine Vorhersage des bevorzugten Koordinationspolyeders für eine GaO_5 -Umgebung konnte aufgrund der wenigen Daten nicht formuliert werden. Die Komplexe, insbesondere die Gallium(III)-Verbindung mit dem Furanose-Analogen 1,4-Anhydroerythritol, dürfen allerdings als Modelle für kompliziertere Kohlenhydrate oder deren Derivate, wie Nukleoside betrachtet werden.

Schließlich wurde die Analogie von Komplexen mit fünfach deprotonierter D-Mannose zu möglichen Komplexen mit dessen deprotoniertem Aminoderivat 2-Amino-2-deoxy-D-mannose studiert. Entsprechend dazu konnten die dinukleare Spezies $\text{Na}_2[\text{Ga}_2(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH}_{-4})_2] \cdot 12.33\text{H}_2\text{O}$ (**40**) und die mononukleare Verbindung $\text{Na}_{1.75}[\text{Cr}(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH}_{-2})_2]\text{Cl}_{0.75} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**41**) synthetisiert werden. Darüber hinaus gelang im Unterschied zu D-Mannose die Kristallisation des gemischtvalenten heteronuklearen Komplexes $\text{Na}_2[\text{NiGe}(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH}_{-4})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**42**). Dieser demonstriert, dass zwei dreiwertige Ionen durch Ionen unterschiedlicher Art und Valenz ausgetauscht werden können, ohne dass sich das Koordinationsmuster ändert. Die Molekülstrukturen der Anionen von **40** und **42** sind in Abb. 5.3 gezeigt.

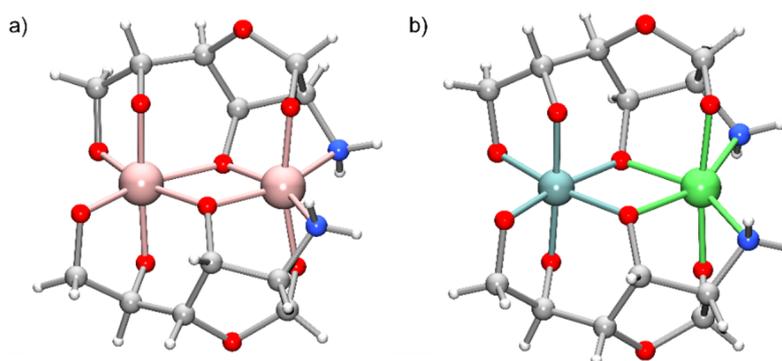


Abbildung 5.3: POV-Ray-Darstellung der Anionen von a) **40** und b) **42** im Kristall. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Nickel grün, Germanium türkis, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß.

In dieser Arbeit konnte u. a. gezeigt werden, dass sich insbesondere deprotonierte Zuckersäuren aufgrund der leichten Deprotonierbarkeit der Carbonsäure-Funktion und der erhöhten Acidität der α -Hydroxygruppe dazu eignen, komplexe Metall-Sauerstoff-Verbindungen aufzubauen. Sogar mit dreiwertigem Gallium, das sich analog zu Aluminium(III) durch eine hohe Tendenz zur Bildung von Hydroxid-Spezies auszeichnet, konnten so stabile Verbindungen kristallisiert werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Kombinierte potentiometrische und UV/Vis-Titration

6.1.1 Allgemeines

Kombinierte potentiometrische und UV/Vis-Titrationsen (Spektralphotometrische Titrationsen) zur Ermittlung der Beständigkeitskonstanten der gebildeten Metall-Komplexe wurden bei $T = (25.00 \pm 0.02) \text{ }^\circ\text{C}$ und unter Stickstoffatmosphäre in wässriger Lösung durchgeführt (Vierhalschlenkkolben). Die Reagenzien $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, L-(+)-Weinsäure bzw. Xylarsäure und NaClO_4 wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Eine 1.0 M NaOH-Lösung, die gegen Kaliumhydrogenphthalat als primärer Standard gemäß [37] eingestellt wurde, diente als Titer. Um zu vermeiden, dass eine Kontamination mit CO_2 aus der umgebenden Luft stattfand, wurde Stickstoff durch die Lösung geleitet, bevor eine Titration gestartet wurde. Die NaOH-Lösung wurde mittels eines automatischen Titrationssystems der Firma Metrohm (Titrando 809) in variablen Volumeninkrementen zur Probenlösung (s. Tab. 6.1 und Tab. 6.2, S. 195) gegeben. Nach jedem zugesetzten Inkrement wurde der pH-Wert mittels einer kombinierten Glaselektrode mit einem Festschliffdiaphragma gemessen (Unitrode). Die Elektrode wurde mit Standardpuffern der Firma Merck (Certipur) bei pH 4.01, 7.00 and 9.00 kalibriert. Diese Puffer (gültig bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$, Fehler jeweils 0.01 Einheiten) wurden laut Hersteller zuvor mit einer kombinierten Glaselektrode nach der 5-Punkt-Kalibration (nach DIN 19268) mit Referenzmaterialien (nach DIN 19266) in einem akkreditierten Kalibrierlabor DKD-K-14301 gemessen. Sobald der pH-Wert für längere Zeit konstant war, wurde ein UV/Vis-Spektrum mittels einer Tauchsonde (Hellma Analytics 661.702-UV, *stainless steel*, optische Weglänge 10 mm) mit Hilfe eines Cary50 conc UV/Vis-Spektrometer aufgenommen. Dies wurde in einem Wellenlängenbereich von 350–900 nm [Kupfer(II)/L-Weinsäure] bzw. 310–900 nm [Kupfer(II)/Xylarsäure] und in einem pH-Bereich

Tabelle 6.1: Manuell eingestellte Volumeninkremente mit jeweiligem pH-Bereich bei der spektral-photometrischen Titration des Kupfer(II)-L-Weinsäure-Systems. V_{tot} = Gesamtvolumen an zugesetzter NaOH-Lösung, V_i = Volumen des Inkrements.

V_{tot}/mL	V_i/mL
0–4.4	0.40
4.4–8.0	0.30
8.0–12.8	0.20
12.8–12.9	0.10
12.9–13.2	0.03
13.2–15.0	0.10
15.0–16.2	0.20
16.2–21.0	0.40

Tabelle 6.2: Manuell eingestellte Volumeninkremente mit jeweiligem pH-Bereich bei der spektral-photometrischen Titration des Kupfer(II)-Xylarsäure-Systems. V_{tot} = Gesamtvolumen an zugesetzter NaOH-Lösung, V_i = Volumen des Inkrements.

V_{tot}/mL	V_i/mL
2.075–2.278	0.30
2.278–2.689	0.20
2.689–3.973	0.30
3.973–4.511	0.20
4.511–4.829	0.10
4.829–4.878	0.03
4.878–5.121	0.05
5.121–10.682	0.03
10.682–11.076	0.05
11.076–11.338	0.10
11.338–11.425	0.20
11.425–11.788	0.30
11.788–12.017	0.40

von 1.890–12.235 [Kupfer(II)/L-Weinsäure] bzw. 2.075–12.017 [Kupfer(II)/Xylarsäure] durchgeführt. Entionisiertes, sauerstoff- und carbonatfreies Wasser diente als Referenz. Die Säurekonstanten des Liganden wurden durch potentiometrische Titration ermittelt. Dazu wurden die Reaktionsbedingungen wie oben angegeben gewählt, aber anstatt variablen Volumeninkrementen feste Volumenmengen durch die Dosiereinheit des Titrandos zugegeben. Die einzelnen Parameter für die Methode in der Titrationssoftware TIAMO (Fa. Metrohm, Version 2.3) sind in Tab. 6.3 (S. 196) zusammengestellt.

Die Probenlösung für die Untersuchung des Systems Kupfer(II)/L-(+)-Weinsäure wurde wie folgt angesetzt: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (667.3 mg, 1.801 mmol, 1.000 Äq.), L-(+)-Weinsäure (810.5 mg, 5.400 mmol, 2.999 Äq.) wurden in einer frisch hergestellten 0.5000 M NaClO_4 -Lösung in Wasser (180 mL) gelöst. Es wurde unter einem konstanten Stickstoffstrom für 30 min gerührt und anschließend das erste UV/Vis-Spektrum aufgenommen.

Die Probenlösung für die Untersuchung des Systems Kupfer(II)/Xylarsäure wurde wie folgt angesetzt: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (667.0 mg, 1.800 mmol, 1.000 Äq.), Xylarsäure (972.6 mg, 5.400 mmol, 3.000 Äq.) wurden in einer frisch hergestellten 0.5000 M NaClO_4 -Lösung in Wasser (180 mL) gelöst. Es wurde unter einem konstanten Stickstoffstrom für 30 min gerührt und anschließend das erste UV/Vis-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 6.3: Eingestellte Parameter für die Titration der Liganden L-(+)-Weinsäure und Xylarsäure.

Methode	MET pH	
Messgröße	pH	
Titrationsparameter	Volumeninkrement	0.20 mL
	Titrationsgeschwindigkeit	Anwender
	Messwertdrift	15.0 mL min ⁻¹
	Maximale Wartezeit	300 s
	Startvolumen	180 mL
	Pause	20 s
	Dosierelement	20 mL
	Temperatur	25 °C

6.1.2 Auswertung der Daten

Reine potentiometrische Daten zur Ermittlung der Säurekonstanten der Liganden wurden mit HYPERQUAD2013 (Protonic Software), die spektralphotometrische Titration wurde dagegen mit HYPSEC2014 (Protonic Software) ausgewertet. Beide Programme verwenden zur Anpassung der theoretischen Kurve an die experimentelle Kurve die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (nicht-linear).^[228] Die Stabilitätskonstanten wurden durch Minimierung der Zielfunktion verfeinert, der Summe der Quadrate von U . U ist definiert als

$$U = \sum_{i=1, np} W_i r_i^2 \quad (6.1)$$

wobei W_i für die (diagonale) Wichtung steht und r_i das Residuum bezeichnet, d. h. der Unterschied zwischen beobachtetem und berechnetem pH-Wert.^[228,229]

Zur Abschätzung der Standardabweichungen der Extinktionen wurde eine Extinktionsfehlerfunktion ermittelt, indem von einer schwach sauren wässrigen $K_2Cr_2O_7$ -Lösung (58.4 mg mL^{-1} in $0.005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) 20 UV/Vis-Spektren im Bereich von 235–310 nm aufgenommen wurden. HYPSEC war dann in der Lage, die Wichtungen zu berechnen, wodurch sich eine feste Bewertungsskala ergab, ausgedrückt durch den Wert σ , mit dessen Hilfe die Güte der Verfeinerung abgeschätzt werden konnte. Außerdem konnten mittels HYPSEC die molaren Extinktionen der Spezies sowie die Zahl der absorbierenden Hauptspezies durch Faktoranalyse bestimmt werden. Im Unterschied zur *evolving factor analysis*, wie sie etwa von Specfit/32 verwendet wird,^[362–365] konnten hier nicht ohne weitere Daten (Art der Spezies, Beständigkeitskonstanten) direkt die einzelnen UV/Vis-Spektren der Spezies sowie die Speziesverteilungskurven erhalten werden. Allerdings ist die Methode von HYPSEC ebenso unabhängig vom gewählten Modell und erlaubt eine grobe Abschätzung der absorbierenden Spezies in Lösung. Dabei wird eine Singulärwertzerlegung der Absorptionsmatrix (bestehend aus n_s Spalten und n_l Zeilen mit $n_s = \text{Zahl der Lösungen}$ und $n_l = \text{Zahl der Wellenlängen}$) unter der Berücksichtigung des Lambert–Beerschen Gesetzes durchgeführt. Die Zahl der dann resultierenden nicht-negativen Singulärwerte ergibt die theoretisch mögliche Anzahl der Spezies in Lösung. Jedem Singulärwert wird

ein *Unterspektrum* zugeordnet (Eigenvektor als Ordinate gegen Wellenlänge als Abszisse), das dann nach dessen Güte beurteilt wird. Je niedriger das Signal-zu-Rausch-Verhältnis eines Unterspektrums und der dazugehörige Singulärwert ist, desto unwahrscheinlicher ist das Auftreten der Spezies in Lösung. Um die Zahl der zu verfeinernden Parameter zu reduzieren, wurde zusätzlich ein UV/Vis-Spektrum einer 0.01 M $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung aufgenommen und die entsprechende Spezies „Cu“ als bekannt („known“) vorausgesetzt.

6.2 Weitere analytische Methoden und Datenverarbeitung

CHNS-Halogen-Elementaranalytik: Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelanteils erfolgte im mikroanalytischen Labor auf einem Haereus Elementar Vario EL. Der Halogengehalt wurde potentiometrisch mittels eines Metrohm 888 Titrande ermittelt. Bei der Notation der Summenformeln werden koordinierende Lösungsmittelmoleküle miteinbezogen, während Kristallsolvensmoleküle und mögliche Verunreinigungen gesondert aufgeführt werden

ICP-Elementaranalytik zur Bestimmung des Anteils schwerer Elemente wurde auf einem Varian VISTA RL CCD Simultaneous ICP-AES durchgeführt.

Kernmagnetische Resonanzspektroskopie: NMR-Messungen wurden auf Spektrometern des Typs Jeol Eclipse 270, Jeol Eclipse 400, Bruker 400 und Bruker 400 TR durchgeführt. Die gemessenen chemischen Verschiebungen δ beziehen sich mit Ausnahme von H_2O auf das verwendete Lösungsmittel (*solvent residual peak*) nach Gottlieb und Fulmer.^[366] In D_2O wurde im ^1H -NMR-Spektrum auf HDO ($\delta = 4.79$ ppm) und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf Methanol ($\delta = 49.86$ ppm) referenziert, das in abgeschmolzene Kapillaren zu den NMR-Proben hinzugefügt wurde. Letzteres wurde auch für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Lösungen in H_2O realisiert. Im Falle der Gallium(III)-Komplexe beziehen sich die chemischen Verschiebungen auf die Reaktionslösung.

Massenspektrometrie: Massenspektren wurden auf einem Jeol MStation JMS 700-Spektrometer aufgenommen. Als Methode wurde FAB mit 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix gewählt. Die zuordbaren Peaks wurden auf die Intensität 100 normiert und als „m/z-Wert“ angegeben.

Magnetische Messungen wurden an einem Quantum Design MPMSXL-5 SQUID-Magnetometer bei einem Magnetfeld von 5000 G über einen Temperaturbereich von 2 K bis 300 K durchgeführt. Als Probenhalter diente eine Gelatine kapsel, die mit einem Kunststoffhalm fixiert wurde. Die erhaltenen Rohdaten wurden um die diamagnetischen Beiträge des Liganden sowie um die magnetischen Eigenschaften der Gelatine kapsel mittels tabellierten Pascal-Konstanten korrigiert. Die Anpassung der Daten erfolgte nach der Näherung für zwei $S = \frac{1}{2}$ -Zentren. Dabei ist die Suszeptibilität nach Bleaney und Bowers wie folgt gegeben:^[367]

$$\chi = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T \left[3 + e^{\frac{-J}{k_B T}} \right]} \quad (6.1)$$

N_A ist hierbei die Avogadrokonstante, g der Landé-Faktor, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, J die Kopplungskonstante und μ_B das Bohrsche Magneton. Wird diese Formel nach χT umgestellt und um den temperaturunabhängigen Pauli-Paramagnetismus (χ_{Pauli}) ergänzt, wird folgende Gleichung erhalten:

$$\chi T = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2 k_B^{-1}}{3 + e^{\frac{-J}{k_B T}}} + \chi_{\text{Pauli}} \cdot T \quad (6.2)$$

Die Anpassung an die experimentellen Werte erfolgte anschließend mittels Origin 2017 unter Variation der Kopplungskonstante J , des temperaturunabhängigen Paramagnetismus und des g -Faktors.

Einkristallröntgenstrukturanalysen: Kristalle, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden in Paraffinöl aufgenommen, im Mikroskop (Leica MZ6 mit Polarisationsfilter) ausgewählt und auf einen *micro mount* oder *loop* aufgesetzt. Die Messungen wurden bei 100, 173 oder 300 K mittels eines Oxford XCalibur3- oder eines d8Venture-Diffraktometers mit Graphit-monochromatischer Mo- α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden (ShelxS2014, ShelxT2014) gelöst und durch *full-matrix, least-squares*-Methoden an F^2 verfeinert (ShelxL2014). Alle Nichtwasserstoffatome wurden zunächst lokalisiert und später anisotrop verfeinert; Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. C–H- und N–H-Bindungen sowie sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen wurden idealisiert verfeinert. ShelxLe (Vers. 8.03) diente als graphische Benutzeroberfläche zur Strukturlösung. Die Raumgruppe wurde manuell anhand von integralen, seriellen und zonalen Auslöschungen mit Hilfe der *International Table of Crystallography* bestimmt. Zur Detektion von meroedrischen oder pseudo-meroedrischen Zwillingen sowie zur Untersuchung eventueller Symmetriehöhung, während der Strukturlösung wurde PLATON (Version 16.10.2012) verwendet. Die Daten zu den kristallin erhaltenen Verbindungen sind im Anhang zu finden. Die dort angegebenen Güteparameter sind durch folgende Gleichungen definiert:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (6.3)$$

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2} \quad (6.4)$$

$$R_w(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad (6.5)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}} \quad (6.6)$$

Die Wichtungsfaktoren w und P sind wie folgt definiert:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP} \quad (6.7)$$

$$P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3} \quad (6.8)$$

Die Werte der Parameter x und y wurden gemäß ShelxLe so gewählt, dass die Varianz von $w(F_c^2/F_o^2)$ über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete Reflexgruppen möglichst gering ist. Der Koeffizient U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensor gegeben:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \quad (6.9)$$

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

Pulverdiffraktogramme dienen dazu, Produkte auf Phasenreinheit zu überprüfen bzw. zu ermitteln, ob die durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen ermittelte Spezies die einzige bzw. die Hauptspezies darstellt. In der Praxis wurden kristalline Proben in einer Reibschale fein zerrieben und auf einen Flächenträger aufgetragen. Die Messungen wurden auf einem Huber G670 Diffraktometer mit Co-K α 1 Strahlung ($\lambda = 1.788965$ pm) und einem Ge-111-Monochromator durchgeführt. Der Messbereich erstreckte sich von 5.0° bis 99.98°. Alle Pulverdiffraktogramme wurden bei Raumtemperatur aufgenommen (Messzeit: 2 × 30 min). Das STOE-WINXPow-Softwarepaket (Version 2.21) wurde verwendet, um Pulverdiffraktogramme zu visualisieren (GRAPHIC) und das theoretische Pulverdiffraktogramm aus Einkristallstrukturdaten zu berechnen (THEO).^[368] Zur Rietveld-Verfeinerung des theoretischen Pulverdiffraktogramms wurde TOPAS-Academic verwendet.^[369] Der gerätespezifische Beitrag wurde mit einem Fundamentalparameter-Ansatz ermittelt. Bei der Anpassung des experimentellen an das theoretische Pulverdiffraktogramm wurden Atompositionen, Besetzungen und Auslenkungsparameter konstant gehalten und lediglich die Gitterparameter der

Einkristallstruktur freigegeben. Die Mikrostruktur (Domänengröße und Strain) wurde mit Voigt-Profilen angepasst (= Double-Voigt-Approach).^[370] Zur Annäherung des Hintergrunds wurden Chebychev-Polynome verwendet. Im Falle der Pulverdaten der Verbindungen **10** und **18** wurde zusätzlich das Verfahren nach Le Bail und Jouanneaux benutzt, um anisotrope Reflexformen und Reflexbreiten zu verfeinern.^[371] Die Güte der Anpassung wurde anhand der Differenzkurve, der R -Werte und dem *goodness of fit* S beurteilt (s. vorhergehender Abschnitt zur Einkristallröntgenstrukturanalyse).

UV/Vis-spektroskopische Messungen wurden an einem Cary50 conc UV/Vis-Spektrometer und an einem Cary50 Bio UV/Vis-Spektrometer (Lösungen) sowie an einem Cary500 Scan UV/Vis-NIR-Spektrometer (Festkörper) durchgeführt. Da bei der Festkörper-UV/Vis-Spektroskopie nur die diffuse Reflexion gemessen werden konnte, wurde diese nachträglich in die Absorption umgerechnet. Das Verhältnis zwischen diesen beiden Größen kann durch das Kubelka–Munk-Modell beschrieben werden, das einen linearen Zusammenhang zwischen Absorption und diffuser Reflexion herstellt:^[372]

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (6.10)$$

R_{∞} : relatives Reflexionsvermögen einer unendlichen Probenschicht

K : Absorptionskomponente der Probe

S : Streukomponente der Probe

Um den Anteil an Spiegelreflexion in der Probe gering zu halten, die eine Voraussetzung zur Gültigkeit dieses Zusammenhangs sind, wurden sehr farbintensive Proben mit BaSO₄ zerrieben.^[372] Aufgrund eines Detektorwechsels bei 800 nm konnten kleine Reflexionssprünge bei dieser Wellenlänge im gemessenen UV/Vis-Spektrum nicht verhindert werden. Zur Aufnahme von Absorptionsspektren von Lösungen wurden 1.0-cm- und 0.1-cm-Quarzglas-Küvetten verwendet. Zur Basislinienkorrektur wurde zuvor mit der mit reinem Lösungsmittel befüllten Küvette ein Vergleichsspektrum aufgenommen. Die Messungen erfolgten gegen einen Standard des reinen Lösungsmittels. Standardmäßig ist zur Charakterisierung der Proben die Wellenlänge beim Absorptionsmaximum in nm (λ_{\max}) angegeben. Die molare Extinktion pro Metallatom ϵ in [L mol⁻¹ cm⁻¹] ist nur dann hinterlegt, wenn die Konzentration der Messlösung sicher bekannt ist, d. h. die Zusammensetzung und Reinheit der Probe durch CHN-Elementaranalytik bestätigt wurde und diese sich ohne Rückstand oder sichtbarer Zersetzung im Lösungsmittel löste.

Tabellenkalkulation, das Zeichnen von Graphen und Regressionsrechnungen wurden mit Microsoft Office 2013 und Origin 6.00 durchgeführt.

Strukturformeln wurden mit dem Programm Cambridge Soft ChemBioDraw Ultra 15 gezeichnet.

3D-Strukturvisualisierungen wurden mit dem Programm ORTEP-3 2.00 erstellt, wobei, wenn nicht anders angegeben, die thermischen Schwingungsellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % repräsentieren.^[373] Zur Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems wurde ORTEP-3 2.00 in Kombination mit POV-Ray 3.62 verwendet. Eine detaillierte Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen hinsichtlich einer Graphensatzanalyse wurde mit Mercury 3.9 durchgeführt. Grafiken für Zellplots wurden mit ORTEP-3 2.00 und POV-Ray 3.62 erstellt und mit CorelDraw X7 oder GIMP 2.8.4 bearbeitet.

Grafikbearbeitung erfolgte mittels GIMP 2.8.4 (Pixelgrafiken) und CorelDRAW X7 (Vektorgrafiken).

6.3 Reagenzien

Die folgenden Chemikalien (Tab. 6.4) wurden für die beschriebenen Reaktionsansätze eingesetzt. Lösungsmittel wurden, wie in 6.4.2 erläutert aufgereinigt und/oder von Sauerstoff befreit. Alle anderen wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung und ohne ihre Reinheit rechnerisch zu berücksichtigen verwendet. $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ wurde von jedem Hersteller als undefiniertes Hydrat [„ $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ “] bereitgestellt. Aus diesem Grund wurde der Galliumgehalt mittels ICP-AES bestimmt und dementsprechend die durchschnittliche Anzahl an Kristallwassermolekülen pro Formeleinheit miteinander berechnet. Aufgrund der hohen Reaktivität von GaCl_3 mit Wasser wurden bevorzugt wässrige oder methanolische Lösungen hergestellt, sodass eine stöchiometrische Umsetzung gewährleistet war. Die Reinheit des durch ehemalige Mitarbeiter des Arbeitskreises bereitgestellten Anhydroerythritol wurde mittels CHN-Elementaranalytik überprüft. Basenlösungen, deren Konzentration nicht den in Tab. 6.4 aufgeführten Maßlösungen entsprechen, wurden durch Verdünnung oder Auflösen bestimmter Mengen des Hydroxids in entionisiertem Wasser hergestellt.

Tabelle 6.4: Zusammenstellung der Hersteller und der Reinheit der verwendeten Chemikalien.

Name	Spezifikation	Hersteller
<i>Edukte</i>		
4-AcNH-TEMPO	98 % (HPLC)	Fluka
Amberlite IR120	55 % <i>loss on drying</i>	Fluka
Anhydroerythritol	-	Arbeitskreis-Bestand
Brom	99.8 %	Acros
Calciumchlorid	wasserfrei, gekörnt 2–5 mm	Grüssing
Cäsiumhydroxid-Monohydrat	99.95 %	Acros Organics
<i>cis</i> -Cyclopentandiol	98 %	Aldrich
Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat	z. A.	Merck
Ethylendiamin	99 %	Grüssing
Gallium(III)-chlorid	99.999 %	ABCR
Gallium(III)-nitrat-Hydrat	99.9 %	Aldrich
Germanium(IV)-methoxid	97 %	Acros Organics
D-Gulono-1,4-lacton	≥ 98 %	Carbosynth
Hexaammincobalt(III)-chlorid	> 97 %	Fluka
Kaliumdichromat	99 %	Grüssing
Kaliumhydrogen-D-glucarat	≥ 98 %	ABCR
Kaliumhydrogenphthalat	mind. 99.95 %	Sigma-Aldrich
Kaliumhydroxid (Plätzchen)	85 %	Grüssing
Kaliumhydroxid („Ätzkali“)	technisch	Brenntag
Kaliumnatrium-L-(+)-tartrat-Tetrahydrat	99 %	Grüssing
Kupfer(II)-acetat-Monohydrat	98 %	Fluka

Tabelle 6.4 (Fortsetzung).

Name	Spezifikation	Hersteller
<i>Edukte</i>		
Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat	99 %	Grüssing
Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat	99.5 %	Merck
Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat	≥ 98.5 %	AppliChem
Kupfer(II)-perchlorat-Hexahydrat	> 98 %	Fluka
Lithium	≥ 99.0 %	Merck
Lithiumhydroxid-Monohydrat	> 99 %	Fluka
Mannosamin-Hydrochlorid	> 98 %	Carbosynth
Natriumhydroxid (fein)	> 98 %	Fluka
Natriumhydroxid (Plätzchen)	99 %	Grüssing
Natriummethanolat	95 %	Sigma-Aldrich
Natriummethanolat in MeOH	25 Gew.% in MeOH	Sigma-Aldrich
Natriumperchlorat	> 97.5 %	Riedel-de-Haën
Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat	≥ 97 %	AppliChem
Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat	99 %	Acros Organics
Perfluorpinakol	97 %/97 %	Fluorochem/ABCR
L-(+)-Weinsäure	≥ 99.5 %	Fluka
<i>rac</i> -Weinsäure	> 99 %	Fluka
D-Xylose	> 99 %	Glycon
Zink(II)-acetat-Dihydrat	99.5 %	Grüssing
<i>Lösungsmittel</i>		
Aceton	zur Synthese	Staub und Co
Acetonitril	≥ 99 %	VWR
Deuteriumoxid	99.9 % D	Aldrich
Diethylether	99.9 %	Sigma-Aldrich
Dimethylsulfoxid	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
d ⁶ -Dimethylsulfoxid	99.80 % D	Euriso-Top
Dioxan	zur Synthese	AppliChem
Ethanol	99.9 %	Acros
Ethylenglycol	reinst	Grüssing
Isopropanol	≥ 99.8 %	Merck
Methanol	99.85 %	Brenntag
Wasser (entionisiert)	-	Hausleitung
<i>Säuren und Basen</i>		
Ammoniak-Lösung (in H ₂ O)	25 %	Brenntag
Ammoniak-Lösung (in MeOH)	7 M	Acros
Natronlauge	0.5 M	Bernd-Kraft GmbH
Natronlauge	1.0 M, <i>factor limits</i>	Fisher Chemical
Salpetersäure	0.999–1.001	
Salpetersäure	65 %	VWR
Salzsäure	36 %	VWR

6.4 Arbeitstechniken

6.4.1 Allgemeines

Je nach Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Ausgangsstoffe und Produkte wurden die Synthesen in Rundkolben bzw. Schlenkkolben oder Schlenkrohren (Argonatmosphäre, Reinheitsgrad N50, Air Liquide GmbH) durchgeführt. Die Filtration erfolgte in Glasfilterfritten (G3 oder G4), wobei die Fließgeschwindigkeit durch Stickstoff- (Hausleitung) bzw. Argonüberdruck sowie durch kurzzeitiges Evakuieren des Filtratgefäßes erhöht wurde. Heterogene Gemische, die zu feinkristallin für eine solche Filtration waren, wurden mittels Zentrifugation bei 3000 rpm und anschließendem Abpipettieren des Überstandes aufgetrennt. Größere Mengen sauerstoff- und feuchtigkeitsunempfindlicher Reaktionsprodukte wurden mittels Filternutsche und Büchnerflasche mit Unterdruck abfiltriert. Sollte eine Reaktion unter striktem Sauerstoffausschluss realisiert werden, so wurden die Glasgeräte dreimal sekuriert, d. h. mindestens dreimal evakuiert (Feinvakuum mit 1×10^{-3} mbar) und anschließend jeweils mit Argon befüllt. Um absolute Sauerstofffreiheit zu gewährleisten, wurden die Glasgeräte bei jedem Evakuierungsschritt sorgfältig mit einer Heißluftpistole ausgeheizt. Die Versuche wurden dann im geschlossenen Gefäß oder mithilfe der Gegenstromtechnik unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die für die Analytik benötigten Proben wurden ebenfalls unter Argon abgefüllt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das eingesetzte Metallsalz und wurden nicht optimiert.

6.4.2 Präparation der Lösungsmittel

Für Synthesen im Wässrigen wurde entionisiertes Wasser aus der Hausleitung verwendet. Organische Lösungsmittel für nicht-wässrige Umsetzungen wurden durch Destillation am Rotationsverdampfer gereinigt. Für sauerstoffempfindliche Reaktionen wurde entionisiertes Wasser mehrere Stunden unter konstantem Stickstoffeinleiten unter Rückfluss erhitzt und anschließend unter Stickstoffatmosphäre abgekühlt. Organische Lösungsmittel wurden 1–2 h mit Stickstoff unter Rühren entgast und anschließend noch 10 min Argon durchgeleitet. Diese Prozedur wurde vor jeder längeren Reaktionsserie wiederholt, um Sauerstofffreiheit zu gewährleisten.

6.4.3 Kristallisation

Unabhängig von den in Reaktionsvorschriften angegebenen Methoden zur Bildung von Kristallen wurden bei jedem Versuch mindestens zwei unterschiedliche Techniken zur Kristallzüchtung verwendet. Auch innerhalb der Methoden wurde variiert, um etwa den Einfluss verschiedener Lösungsmittel zu untersuchen. Alle Ansätze wurden erschütterungsfrei aufbewahrt.

Folgende Kristallisationstechniken wurden angewendet:

Eindiffundieren von unpolaren Lösungsmitteln über die Gasphase

Dazu wurde ein kleines Präparateglas (5 mL) mit 1 mL der Lösung gefüllt, dieses in ein großes Präparateglas (15 mL) gestellt und der Bereich zwischen den Wänden beider Gefäße bis zur Hälfte des Volumens des großen Präparateglas mit dem jeweiligen Lösungsmittel aufgefüllt. Dieses wurde dann luftdicht verschlossen. Im Falle von luftempfindlichen Proben wurde ein Reagenzglas mit etwa 2 mL der Lösung in ein vorher mehrmals sekuriertes Schlenkrohr mit dem entsprechenden Lösungsmittel in sauerstofffreier Form gestellt und dieses verschlossen. Alle Ansätze dieser Art wurden entweder bei Raumtemperatur oder bei 4 °C in einem Kühlschrank aufbewahrt.

Überschichtung/Mischung mit organischem Lösungsmittel

Überschichtungen wurden in Reagenzgläsern bzw. dünnen Schlenkrohren durchgeführt. Dazu wurde 1–2 mL der Reaktionslösung vorgelegt und langsam an der Glaswand 1 mL des Lösungsmittels zugegeben. Die Reagenzgläser wurden entweder bei Raumtemperatur oder bei 4 °C verschlossen oder auch bei luftunempfindlichen Substanzen leicht offen (Parafilm mit kleiner Öffnung zur Verdampfung) aufbewahrt. In anderen Kristallisationsansätzen wurde in einem Reagenzglas zu 1 mL der Reaktionslösung so viel Lösungsmittel zugegeben, bis die Lösung gerade gesättigt war. Diese wurden dann bei 4 °C der Kristallisation überlassen.

Konzentrierung von Reaktionslösungen

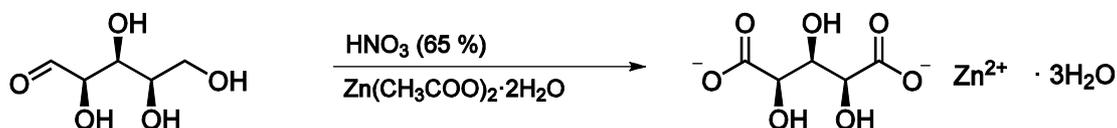
Wässrige Reaktionslösungen wurden entweder im Exsikkator über CaCl_2 oder mittels KOH langsam konzentriert. Bei letzterer Methode wurde ein Glaspilz mit KOH teilweise gefüllt und dieser auf einen Rundkolben, in dem ca. 5 mL der Reaktionslösung vorgelegt wurde, aufgesetzt. Bei luftempfindlichen Lösungen wurde ein Schlenkrohr dreimal sekuriert, dieses im Argongegenstrom mit KOH befüllt, ein Reagenzglas mit 2–3 mL der Reaktionslösung hineingestellt und die Apparatur verschlossen. Methanolische Reaktionslösungen wurden mit Dimethylsulfoxid und Dioxan konzentriert. Dazu wurde ähnlich zu den Diffusionsansätzen kleine (Reaktionslösung) und große Präparategläser (Lösungsmittel) verwendet und diese ineinander gestellt. Diese wurden dann verschlossen bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Gelkristallisation

Eine Gelkristallisation wurde dann durchgeführt, wenn der Zielkomplex bei neutralem oder leicht niedrigem pH-Wert beständig war und sich durch eine sehr geringe Löslichkeit im Wässrigen auszeichnete. Dazu wurde Tetramethoxysilan (1.5 mL) in Wasser (18.5 mL für ein 7.5 %iges Gel) gelöst und heftig für 10 min gerührt. 11–13 mL dieser Lösung wurden dann in ein U-Rohr (bei Bedarf mit Schlenkhahn) gegeben und über zwei Tage ausgehärtet.^[374,375] Die Lösungen, die zueinander diffundieren sollten, wurden dann auf beide Schenkel aufgeteilt und das U-Rohr verschlossen.

6.5 Synthese der Edukte und Liganden

6.5.1 Darstellung von Zinkxylylarat-Trihydrat



Literatur:

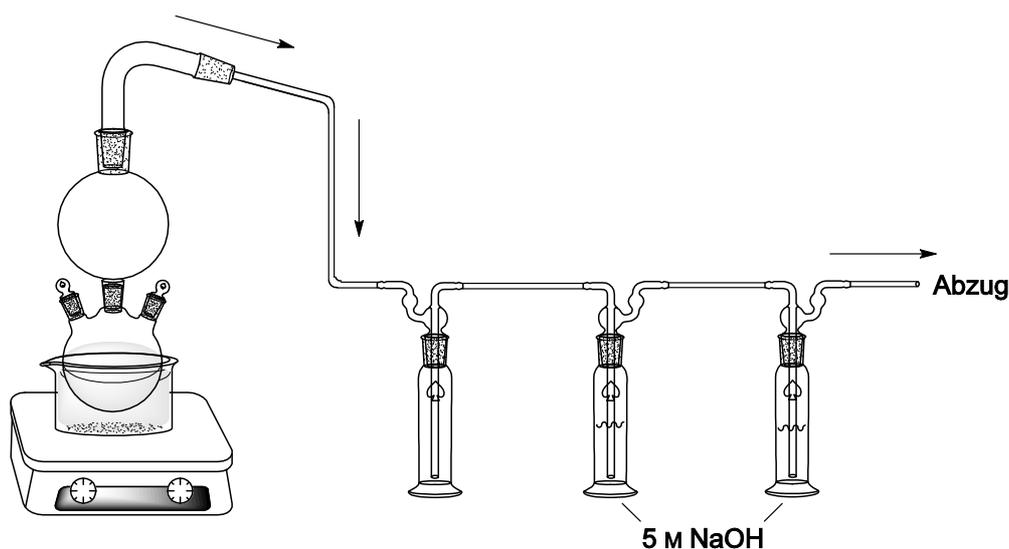
N. V. Chalov, *J. Appl. Chem.-USSR* **1948**, 21, 486–495.^[249]

C. E. Cantrell, D. E. Kiely, G. J. Abruscato, J. M. Riordan, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3562–3567.^[250]

M. L. Wolfrom, E. Usdin, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4318–4320.^[251]

Arbeitskreisinterne Betriebsanweisung BA_048

Aufbau:



Ausgangsstoffe: D-Xylose, HNO₃ 65 %ig in H₂O, 5 M NaOH, Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, Wasser.

Durchführung: D-Xylose (48.3 g, 322 mmol) wird in Wasser (30 mL) gelöst und langsam konzentrierte wässrige Salpetersäure (65 %, 107 mL, 1.54 mol) zugesetzt. Die gelbe Reaktionslösung wird daraufhin im Ölbad unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Nach 30–60 Minuten tritt eine heftige Reaktion unter starker Entwicklung von braunen Dämpfen ein. Die austretenden Gase sammeln sich in einer Säulenkugel und werden über drei Waschflaschen geleitet, wovon die letzten beiden mit 5 M Natronlauge gefüllt sind. Der Reaktionskolben wird sofort im Eisbad gekühlt, bis die heftige Reaktion abgeklungen ist. Die grün gefärbte Lösung wird weitere 3 h bei 60 °C erhitzt sowie noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei hier Stickstoff durch die Lösung geleitet wird, um übriggebliebene nitrose Gase zu vertreiben und mittels NaOH zu vernichten. Anschließend wird die Salpetersäure im Feinvakuum mit dazwischengeschalteter Flüssigstickstofffalle bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C abdestilliert. Dabei

werden auch nitrose Gase abgefangen, die nach der Destillation mittels eines Argonstroms durch Waschflaschen mit 5 M NaOH geführt werden. Der viskose gelbliche Rückstand wird sofort in Wasser (200 mL) gelöst und das Lösemittel erneut entfernt. Dieser Vorgang wird mindestens zweimal wiederholt. Im nächsten Schritt wird der feste Rückstand in möglichst wenig Wasser (ca. 100 mL) gelöst und mit einer Lösung von Zinkacetat-Dihydrat (35.3 g, 161 mmol) in Wasser (150 mL) versetzt. Zinkxylarat-Trihydrat scheidet sich aus der gelbbraunen Lösung in Form gelber Kristalle ab, die abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet werden. Meist wurde ein farbloses feinkristallines Pulver erhalten, das mit Eiswasser gewaschen und lyophilisiert wurde. Durch Konzentrierung der Reaktionslösung und Lagerung im Kühlschrank lässt sich die Ausbeute noch erhöhen.

Erscheinungsbild: Farbloses Pulver oder harte gelbliche Kristalldrüsen

Eigenschaften: Rohprodukt ist nahezu unlöslich in organischen Lösungsmitteln und sehr schlecht in Wasser.

Ausbeute: 30.0 g (Rohprodukt, verunreinigt mit Zinkoxalat)

6.5.2 Darstellung von Xylarsäure



Ausgangsstoffe: Zinkxylarat-Trihydrat (s. 6.5.1, S.206f.), Kationenaustauscherharz Amberlite IR120, Wasser.

Durchführung: Zinkxylarat-Trihydrat (8.00 g, 26.9 mmol) wird in einer Reibschale fein zerrieben, mit einer Suspension aus dem Ionentauscher Amberlite IR120 in der H⁺-Form (120 mL) in Wasser (200 mL) versetzt und 15 h gerührt. Die Mischung wird filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die erhaltenen roten Plättchen werden mehrmals mit Aceton gewaschen und im Feinvakuum kurz getrocknet. Der noch rote Feststoff wird zur Reinigung zusätzlich noch in Diethylether (100 mL) 15 h gerührt, abfiltriert und im Feinvakuum von noch anhaftenden Lösungsmittelrückständen befreit.

Erscheinungsbild: Schwach gelbroter Feststoff

Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser, gut löslich in DMSO

Ausbeute: 7.58 g (42.1 mmol, 63.9 %)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ/ppm = 4.47 (d, H2/H3), 4.24 (t, H1).

¹³C-NMR (68 MHz, D₂O, Ref. MeOH): δ/ppm = 175.7 (C1/C5), 72.7 (C3), 71.1 (C2/C4).

¹H-NMR (270 MHz, d⁶-DMSO): δ/ppm = 4.05 (d, H2/H3), 3.89 (t, H1).

¹³C-NMR (68 MHz, d⁶-DMSO): δ/ppm = 174.1 (C1/C5), 72.7 (C3), 71.1 (C2/C4).

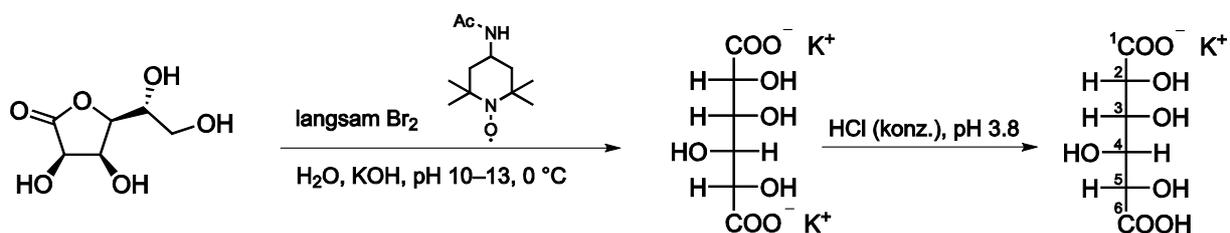
MS (FAB⁻): *m/z* = C₅H₈O₇ ber. für [M-H]⁻ 179.0, gef. 179.2.

MS (FAB⁺): *m/z* = C₅H₆O₆ (Lacton) ber. für [M+H]⁺ 163.0, gef. 163.2.

EA: Anteil in % ber. für C₅H₈O₇ (gef.) mit *M_r* = 180.11 g mol⁻¹: C 33.34 (33.16), H 4.48 (4.63).

ICP: Anteil in %: Zn < 0.1.

6.5.3 Darstellung von Kaliumhydrogen-L-glucarat



Literatur:

N. Merbouh, J. M. Bobbitt, C. Brückner, *J. Carbohydr. Chem.* **2002**, *21*, 65–77.^[29]

Ausgangsstoffe: D-Gulono-1,4-lacton, 4-AcNH-TEMPO, Brom, 7.5 M KOH-Lösung, Salzsäure (36 %), Wasser.

Durchführung: D-Gulono-1,4-lacton (4.00 g, 22.5 mmol) wird in Wasser (67 mL) gelöst. Der Katalysator, 4-AcNH-TEMPO (40 mg, 0.19 mmol), wird unter Eiskühlung zugegeben und der pH-Wert mit 7.5 M KOH auf 11.5 eingestellt. Unter weiterer Eiskühlung wird Brom (8.07 g, 50.5 mmol) über einen Zeitraum von 6 h zur Lösung getropft, wobei mittels der KOH-Lösung der pH-Wert stets zwischen 10 und 13 gehalten wird. Die leicht gelbliche Lösung wird abfiltriert und der pH-Wert mit konzentrierter HCl auf 3.8 gebracht. Kaliumhydrogen-L-glucarat scheidet sich als farbloser Feststoff ab, welcher abfiltriert, vorsichtig mit Eiswasser gewaschen und lyophilisiert wird.

Erscheinungsbild: Farbloses Pulver

Eigenschaften: Mäßig löslich in Wasser, häufig verunreinigt mit wenig KBr

Ausbeute: 50.2 % (3.01 g, 11.3 mmol)

¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ /ppm = 4.34 (d, H2), 4.28 (d, H5), 4.14 (m, H3), 3.98 (t, H4).

¹³C NMR (68 MHz, D₂O): δ /ppm = 177.1 (C1), 176.9 (C6), 73.3 (C4), 72.5 (C2), 72.3 (C5), 71.5 (C3).

EA: Anteil in % ber. für KC₆H₉O₈·0.15KBr·0.25H₂O mit $M_r = 270.58 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 26.63 (26.59), H 3.54 (3.45), Br 4.43 (4.33).

ICP: Anteil in % ber. für KC₆H₉O₈·0.15KBr·0.25H₂O mit $M_r = 270.58 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): K 17.03 (16.90).

6.5.4 Darstellung von Ammonium-L-tartrat



Ausgangsstoffe: L-(+)-Weinsäure, 25%ige NH₃-Lösung in Wasser, Methanol, Wasser.

Durchführung: L-(+)-Weinsäure (2.00 g, 13.3 mmol) wird in Wasser (5 mL) gelöst und unter Rühren langsam eine NH₃-Lösung (25 %, 2.5 mL, 33.5 mmol) zugetropft. Es wird 10 min gerührt und anschließend so viel Methanol zugegeben, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Der farblose Feststoff wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wird Ammonium-L-tartrat als farbloser, fluffiger Feststoff isoliert.

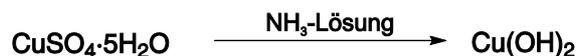
Ausbeute: 98.4 % (2.411 g, 13.09 mmol)

EA: Anteil in % ber. für C₄H₁₂N₂O₆ mit $M_r = 184.15 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 26.09 (26.02), H 6.57 (6.55), N 15.21 (15.16).

¹H NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 4.30\text{--}4.42$ (m, H1/H2).

¹³C NMR (68 MHz, D₂O, Ref. MeOH): $\delta/\text{ppm} = 179.0$ (C1/C4), 74.4 (C2/C3).

6.5.5 Darstellung von Kupfer(II)-hydroxid



Literatur: DIN 54 270 Teil 2, August 1977.

Arbeitskreisinterne Betriebsanweisung BA_006.

Ausgangsstoffe: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 25%ige NH_3 -Lösung in Wasser, NaOH, Wasser, Aceton.

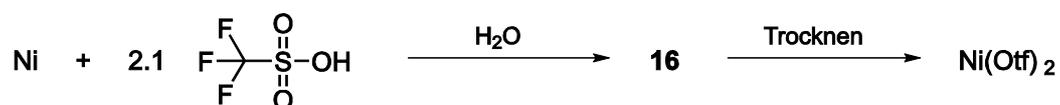
Durchführung: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.92 g, 0.400 mol) wird in siedendes Wasser (800 mL) eingetragen. Es wird auf 50 °C abgekühlt und innerhalb von 10 min eine NH_3 -Lösung (25 %, 69.6 mL, 0.93 mol) unter kräftigem Rühren (Rührwerk, Ankerrührer) eingetropf, bis die Lösung blauviolett zu werden beginnt. Nach Absetzen des grünlichblauen Niederschlags wird von der schwach alkalischen Lösung abgetrennt. Das grünliche Präzipitat wird zweimal mit Wasser (je 800 mL) gewaschen, anschließend mit Wasser (600 mL) angeschlämmt und die Mischung auf 10 °C abgekühlt. NaOH (83.00 g, 2.075 mol) wird unter Kühlung auf 10 °C in Wasser (332 mL) gelöst und innerhalb von ca. 15 Minuten unter kräftigem Rühren (Rührwerk, Ankerrührer) in die Anschlämmung eingetropf, wobei die Temperatur etwa 10 °C beträgt. Der resultierende hellblaue Niederschlag wird von der blauen Lösung durch Dekantieren abgetrennt. Es wird fünf- bis sechsmal mit Wasser (je 600 mL) gewaschen/dekantiert, bis das Waschwasser neutral und sulfatfrei ist. Anschließend wird der Niederschlag dreimal mit Aceton (100 mL) angeschlämmt und dekantiert. Am Feststoff haftende Aceton-Reste werden im Abzug verdunstet und restliche Lösungsmittelrückstände durch Trocknen bei 45 °C für vier Tage entfernt. Das vollständig getrocknete Kupfer(II)-hydroxid wird unter Lichtausschluss aufbewahrt.

Erscheinungsbild: Hellblaues Pulver

Eigenschaften: Nahezu unlöslich in H_2O , rückstandsfrei löslich in 2 M HNO_3

Ausbeute: 86.5 % (33.7 g, 0.346 mol; Rohprodukt)

6.5.6 Darstellung von Hexaaquanickel(II)-trifluormethansulfonat-Hexahydrat, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OTf})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Ausgangsstoffe: Nickel-Pulver, Trifluormethansulfonsäure, Wasser.

Durchführung: Nickel-Pulver (5.87 g, 100 mmol, 1.00 Äq.) wird in Wasser suspendiert und anschließend Trifluormethansulfonsäure (19.0 mL, 210 mmol, 2.10 Äq.) über einen Tropftrichter zugegeben. Nach Abklingen der Reaktion wird zu der resultierenden grünen Suspension Wasser (20 mL) zugesetzt und die Mischung für 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Es wird über Kieselgur filtriert und das tannengrüne Filtrat bei 4 °C aufbewahrt. Nach 24 h hat sich **16** in Form grüner Kristalle abgeschieden, die abfiltriert und unter Vakuum bei 90 °C getrocknet werden. Letzteres führt zu einem Verlust an Kristallwassermolekülen, was sich optisch durch die gelbgrüne Farbe des Feststoffs äußert.

Erscheinungsform: Grüne Plättchen (Kristalle), gelbgrünes Pulver (getrocknet)

Eigenschaften: Kristalle sind stark hygroskopisch; löslich in allen polaren und selbst in unpolaren Lösungsmitteln, wie Diethylether.

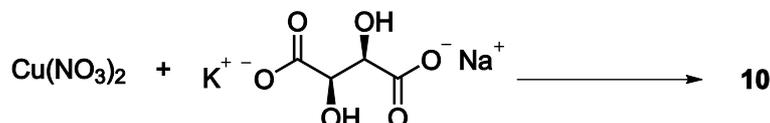
Ausbeute: 26.2 % (getrocknet, 9.35 g, 26.2 mmol).

MS (FAB⁻): m/z = Ber. für $\text{NiC}_2\text{O}_6\text{F}_6\text{S}_2^-$ (M^-): 355.84, gef.: 355.8376.

ICP: Anteil in % ber. für wasserfreies Nickel(II)-trifluormethansulfonat, $\text{C}_2\text{F}_6\text{NiO}_6\text{S}_2$ mit $M_r = 356.83 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): Ni 16.45 (16.73), S 17.97 (17.74).

6.6 Synthese der Kupfer(II)-Komplexe

6.6.1 Darstellung von $[\{\text{Cu}(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1,\text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3,\text{O}^4)\}_n]_n$



Ausgangsstoffe: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Kaliumnatrium-L-(+)-tartrat-Tetrahydrat, Ethanol, Wasser.

Durchführung: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3.62 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) wird in 60 mL Wasser gelöst und die resultierende dunkelblaue Reaktionslösung auf 50 °C erhitzt. Anschließend wird eine Lösung von Kaliumnatrium-L-(+)-tartrat-Tetrahydrat (4.23 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) in Wasser (15 mL) zugetropft, wobei sich ein türkiser Niederschlag bildet. Die türkise Reaktionsmischung wird 30 min bei 50 °C gerührt, filtriert und das blassblaue Filtrat verworfen. Der Feststoff wird mit Wasser (30 mL) und Ethanol (30 mL) gewaschen und anschließend lyophilisiert. Es wird **10** als türkiser Feststoff erhalten.

Erscheinungsbild: Türkiser feinkristalliner Feststoff

Eigenschaften: Nahezu unlöslich in Wasser

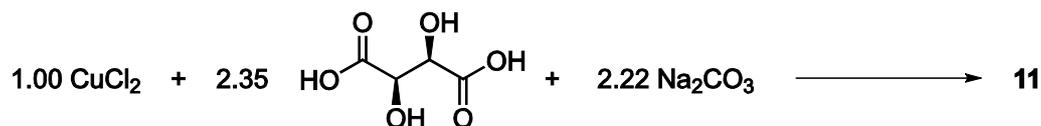
Ausbeute: 88.7 % (2.815 g, 13.3 mmol)

EA: Anteil in % ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{CuO}_6$ mit $M_r = 211.62 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 22.70 (22.39), H 1.91 (1.99).

UV/Vis (Feststoff): $\lambda/\text{nm} = 812$.

Pulverdiffraktometrie: Das experimentelle Pulverdiffraktogramm konnte sehr gut an das berechnete Pulverdiffraktogramm der Verbindung $[\{\text{Cu}(\text{L-tart})\}_n]_n$ von Liu *et al.* angepasst werden (s. Abb. 7.3, S. 262).^[62]

6.6.2 Darstellung von $\{[\text{Cu}_2(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1,\text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3,\text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{n/n}\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Literatur: D. Saravanabharathi, M. Obulichetty, S. Rameshkumar, M. Kumaravel, *Synthetic Met.* **2012**, *162*, 1519–1523.^[66]

Ausgangsstoffe: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, L-(+)-Weinsäure, Na_2CO_3 , Wasser.

Durchführung: L-(+)-Weinsäure (3.00 g, 20.0 mmol, 2.35 Äq.) wird in Wasser (200 mL) gelöst und anschließend mit Na_2CO_3 (2.00 g, 18.9 mmol, 2.22 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wird so lange gerührt, bis keine CO_2 -Entwicklung mehr sichtbar ist. CuCl_2 (1.45 g, 8.51 mmol, 1.00 Äq.) wird separat in Wasser (100 mL) gelöst und die Tartrat-Lösung mit dieser Lösung langsam überschichtet. Nach etwa 12 h hat sich **11** in Form hellblauer Kristalle abgesetzt, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

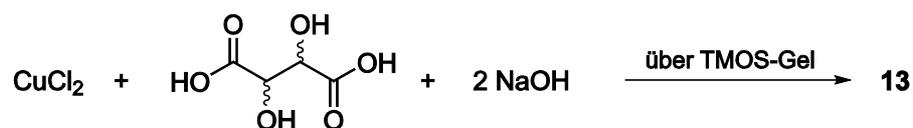
Erscheinungsbild: Hellblaue Plättchen

Eigenschaften: Nahezu unlöslich in Wasser; pH-Wert der Lösung: 4.0–4.5

Ausbeute: 61.2 % (1.383 g, 5.206 mmol)

EA: Anteil in % ber. für $\text{Cu}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_{14} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit $M_r = 531.32 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 18.06 (18.02), H 3.76 (3.68).

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 798$.

6.6.3 Darstellung von $[\{\text{Cu}_2(\text{rac-tart-}\kappa^2\text{O}^1,\text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3,\text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 

Ausgangsstoffe: CuCl₂-Lösung in Wasser (0.250 M), *rac*-Weinsäure, NaOH, Tetramethoxysilan, Wasser.

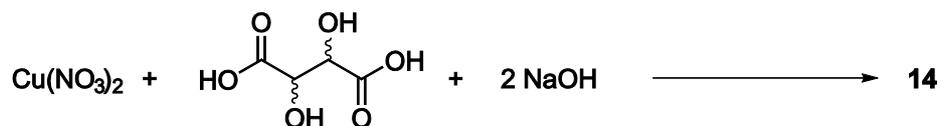
Durchführung: Eine CuCl₂-Lösung in Wasser (5.00 mL, 0.250 M, 1.25 mmol, 1.00 Äq.) und eine Lösung von *rac*-Weinsäure (187.6 mg, 1.250 mmol, 1.000 Äq.) und NaOH (100 mg, 2.50 mmol, 2.00 Äq.) in Wasser werden (5.0 mL) jeweils in einem Schenkel eines U-Rohrs über ein 7.5 %iges Tetramethoxysilan-Gel platziert. Durch langsame Vereinigung der Lösungen über dieses Gel wird **13** nach zwei Tagen in Form hellblauer Kristalle erhalten.

Erscheinungsbild: Hellblaue blockförmige Kristalle

Eigenschaften: Wenig löslich in Wasser

Ausbeute: Wenige Kristalle

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 768$.

6.6.4 Darstellung von Kupfer(II)-*rac*-tartrat-Hydrat, $[\text{Cu}(\textit{rac}\text{-tart})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 

Ausgangsstoffe: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *rac*-Weinsäure, Ethanol, Wasser.

Durchführung: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3.62 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) wird in Wasser (60 mL) gelöst und die Lösung auf 50 °C erhitzt. NaOH (1.20 g, 30.0 mmol, 2.00 Äq.) und *rac*-Weinsäure (2.25 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) werden separat in Wasser (20 mL) gelöst. Diese Mischung wird langsam zur Metallsalzlösung gegeben, wobei sich ein hellblauer Niederschlag bildet. Es wird 30 min bei 50 °C gerührt, filtriert und das blaue Filtrat verworfen. Der blaue Feststoff wird mit Wasser (30 mL) und Ethanol (30 mL) gewaschen und lyophilisiert. Es wird **14** in Form eines hellblauen Feststoffs erhalten.

14 kann auch durch feines Zerreiben und anschließender sorgfältiger Trocknung von **13** erhalten werden.

Erscheinungsbild: Hellblauer feinkristalliner Feststoff

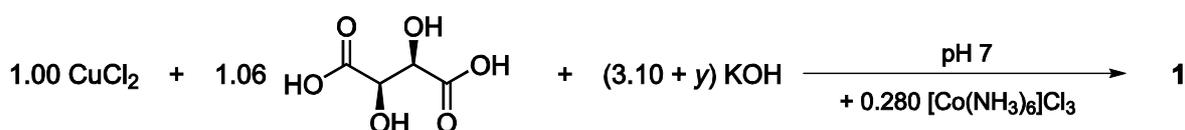
Eigenschaften: Nahezu unlöslich in Wasser

Ausbeute: 80.3 % (2.831 g, 12.04 mmol)

EA: Anteil in % ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{CuO}_6 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ mit $M_r = 235.04 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 20.44 (20.49) 2.83 (3.06).

UV/Vis (Feststoff): $\lambda/\text{nm} = 815$.

6.6.5 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}_8(\text{L-tarH}_{-2-\kappa^4\text{O}^1,\text{O}^2,\text{O}^3,\text{O}^4})_4(\text{L-tarH}_{-1-\kappa^3\text{O}^1,\text{O}^2,\text{O}^4})_2(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1: $x = 3$, 2: $x = 9$)



Ausgangsstoffe: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, L-(+)-Weinsäure, KOH, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, Tetramethoxysilan, Wasser.

Durchführung: L-(+)-Weinsäure (638 mg, 4.25 mmol, 1.06 Äq.) und KOH (821 mg, 85 %, 12.4 mmol, 3.10 Äq.) werden unter Eiskühlung in Wasser (10 mL) gelöst und anschließend auf 60 °C erhitzt. Zur farblosen Tartrat-Lösung wird langsam $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (682 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) in Wasser (5 mL) gegeben. Es resultiert eine dunkelblaue Reaktionslösung. Die Mischung wird weitere 10 min bei 60 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur gebracht und der pH-Wert mit festem KOH auf 7.00 (pH-Elektrode) eingestellt. Die Lösung wird wiederum auf 60 °C erhitzt und langsam zu einer 60 °C-warmen Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (300 mg, 1.12 mmol, 0.280 Äq.) in Wasser (10 mL) gegeben. Es wird eine dunkelgrüne Reaktionsmischung erhalten, die sich nach wenigen Minuten deutlich trübt. Anschließend wird langsam abgekühlt, der grüne Feststoff mittels Filtration von der Lösung abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Es wird **1** in Form sehr kleiner dunkelgrüner Kristalle erhalten.

Größere Kristalle einer wasserreicheren Phase **2**, die auch für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, können durch Gelkristallisation gewonnen werden. Dazu werden je 3 mL der tiefblauen Kupfer(II)-haltigen Reaktionslösung und der $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Lösung über ein Tetramethoxyilan-Gel langsam vereinigt.

Erscheinungsbild: Sehr kleine, stark verwachsene grüne Plättchen (aus Reaktionslösung); verwachsene grüne Stäbchen (Gelkristallisation).

Eigenschaften: Nahezu unlöslich in Wasser.

Ausbeute (1): 48.8 % (461.1 mg, 0.2441 mmol)

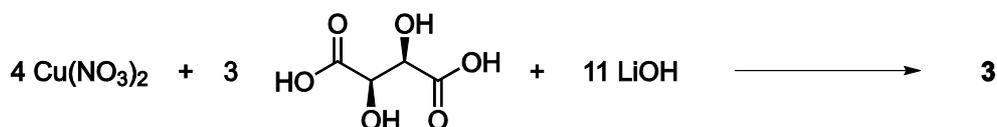
EA: Anteil in % ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{64}\text{Co}_2\text{Cu}_8\text{N}_{12}\text{O}_{43} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit $M_r = 1889.10 \text{ g mol}^{-1}$ (gef. **1**): C 15.26 (15.24), H 3.73 (3.79), N 8.90 (8.76).

ICP: Anteil in % ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{64}\text{Co}_2\text{Cu}_8\text{N}_{12}\text{O}_{43} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit $M_r = 1889.10 \text{ g mol}^{-1}$ (gef. **1**): Co 6.24 (6.34), Cu 26.91 (27.03).

UV/Vis [Reaktionslösung ohne Cobalt(III)-Salz]: $\lambda/\text{nm} = 696$ ($\epsilon = 18.1 \text{ L mol cm}^{-1}$).

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 369, 475, 698$.

6.6.6 Darstellung von $\text{Li}_7[\text{Cu}_8(\text{L-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^1,\text{O}^2,\text{O}^3,\text{O}^4)_4(\text{L-tarH}_{-1}\text{-}\kappa^3\text{O}^1,\text{O}^2,\text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$



Ausgangsstoffe: 0.772 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Wasser, L-(+)-Weinsäure, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Wasser, Methanol.

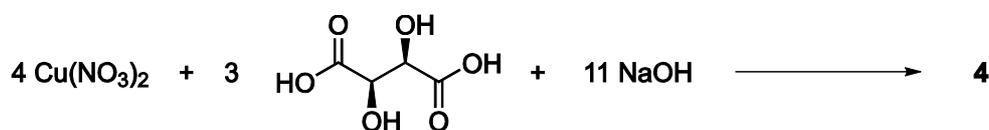
Durchführung: Eine $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (7.00 mL, 0.772 mol L^{-1} , 5.40 mmol, 4.00 Äq.) wird langsam zu einer Lösung von L-(+)-Weinsäure (608 mg, 4.05 mmol, 3.00 Äq.) und $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (624 mg, 14.8 mmol, 11.0 Äq.) in Wasser (5 mL) getropft. Die resultierende blaue Reaktionslösung wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Anschließend wird Methanol (1 mL) zum Filtrat (1 mL, pH 9) gegeben. Nach einigen Monaten langsamer Verdampfung bei 4 °C an Luft werden blaue Kristalle von **3** neben einem amorphen blauen Feststoff erhalten.

Erscheinungsbild: Blaue blockförmige Kristalle

Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser, Verlust der Kristallinität tritt innerhalb weniger Tage nach Lagerung bei Raumtemperatur auf.

Ausbeute: Wenige Kristalle

6.6.7 Darstellung von $\text{Na}_7[\text{Cu}_8(\text{L-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^1,\text{O}^2,\text{O}^3,\text{O}^4)_4(\text{L-tarH}_{-1}\text{-}\kappa^3\text{O}^1,\text{O}^2,\text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3\cdot 20\text{H}_2\text{O}\cdot 0.66\text{CH}_3\text{OH}$



Ausgangsstoffe: 0.772 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Wasser, L-(+)-Weinsäure, NaOH, Wasser, Methanol.

Durchführung: Eine $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (7.00 mL, 0.772 mol L^{-1} , 5.40 mmol, 4.00 Äq.) wird langsam zu einer Lösung von L-(+)-Weinsäure (608 mg, 4.05 mmol, 3.00 Äq.) und NaOH (594 mg, 14.8 mmol, 11.0 Äq.) in Wasser (7 mL) zugesetzt. Die resultierende blaue Reaktionslösung wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Anschließend wird Methanol (1 mL) zum Filtrat (1 mL) gegeben. Nach mehreren Monaten langsamer Verdampfung bei 4 °C an Luft wird **4** in Form blauer Kristalle neben NaNO_3 erhalten.

Erscheinungsbild: Blaue blockförmige Kristalle

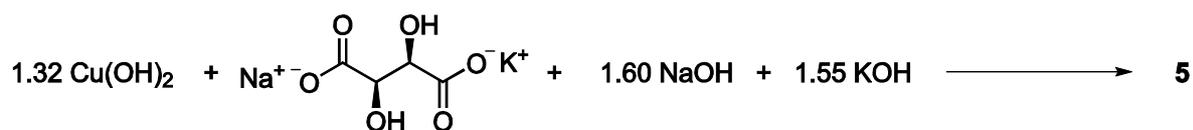
Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser (pH 6.0–6.5)

Ausbeute: 83.8 mg (Rohprodukt)

UV/Vis (Kristalle in H_2O): $\lambda/\text{nm} = 702$.

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 691$.

6.6.8 Darstellung von $\text{K}_2\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{L-tartrH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2,\text{O}^3)_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$



Ausgangsstoffe: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Kupfer(II)-hydroxid (s. 6.5.5, S. 211), Kaliumnatrium-L-(+)-tartrat-Tetrahydrat, NaOH, KOH, Wasser.

Durchführung: Kaliumnatrium-L-(+)-Tartrat-Tetrahydrat (2.20 g, 7.80 mmol, 1.00 Äq.) wird bei 65 °C in Wasser (5 mL) gelöst. Anschließend wird NaOH (0.500 g, 12.5 mmol, 1.60 Äq.), KOH (0.800 g, 12.1 mmol, 1.55 Äq.) und $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (1.00 g, 10.3 mmol, 1.32 Äq.) portionsweise zur farblosen Lösung gegeben. Die resultierende dunkelblaue Reaktionsmischung wird für weitere 60 min bei 65 °C gerührt, dann filtriert und zentrifugiert. Langsamer Entzug von Wasser aus der viskosen dunkelblauen Lösung mittels KOH führt nach einigen Wochen zur Bildung von blauen Kristallen von **5**.

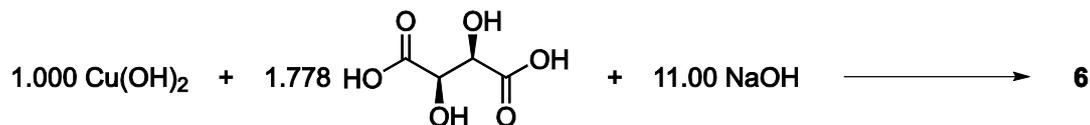
Erscheinungsbild: Blaue Stäbchen

Eigenschaften: Produkt ist sehr gut löslich in Wasser (pH 12.5), ein geringer Teil zersetzt sich hierbei zu nahezu unlöslichem CuO ; Trocknen im Feinvakuum führt zum Verlust der Kristallinität.

Ausbeute: 36.0 % (1.044 g, 2.808 mmol)

UV/Vis (Kristalle in H_2O): $\lambda/\text{nm} = 673$.

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 656$.

6.6.9 Darstellung von $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 

Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-hydroxid (s. 6.5.5, S. 211), L-(+)-Weinsäure, NaOH, KOH, Wasser.

Durchführung: NaOH (3.960 g, 99.00 mmol, 11.00 Äq.) und L-(+)-Weinsäure (2.402 g, 16.00 mmol, 1.778 Äq.) werden bei 4 °C vorsichtig in Wasser (7 mL) suspendiert. Die Reaktionsmischung wird auf 60 °C erwärmt, sodass alle Reaktionskomponenten sich lösen. Anschließend wird $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (878 mg, 9.00 mmol, 1.00 Äq.) in Wasser (1 mL) portionsweise zugesetzt und die resultierende dunkelblaue Reaktionsmischung bei 62 °C für weitere 60 min gerührt. Bis dahin noch ungelöstes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wird durch Filtration und Zentrifugieren von der tiefblauen Lösung abgetrennt. Durch langsamen Wasserentzug aus der viskosen dunkelblauen Reaktionslösung mittels KOH wird nach wenigen Wochen **6** in Form von blauen Kristallen erhalten.

Erscheinungsbild: Stark verwachsene blaue Kristalle

Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser (pH 12.5)

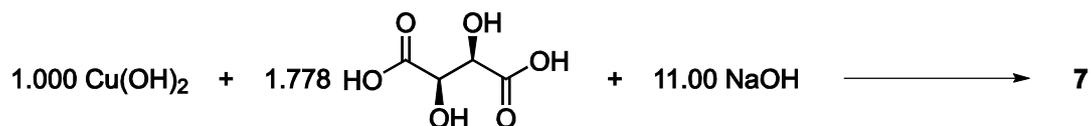
Ausbeute: 48.3 % (2.850 g, 4.346 mmol)

EA: Anteil in % ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{CuNa}_6\text{O}_{12} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mit $M_r = 655.73 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 14.65 (14.46), H 3.38 (3.33).

UV/Vis (Kristalle in H_2O): $\lambda/\text{nm} = 671$ ($\epsilon = 22.3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 661$.

Pulverdiffraktometrie: Das Pulverdiffraktogramm ist in Übereinstimmung mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm auf Basis der Einkristallstrukturdaten. Eine Rietveld-Verfeinerung ergab, dass mindestens eine weitere unbekannte Nebenphase anwesend ist (s. Abb. 7.1, S. 261 und Abb. 7.2, S. 262).

6.6.10 Darstellung von $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2,\text{O}^3)_2]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 

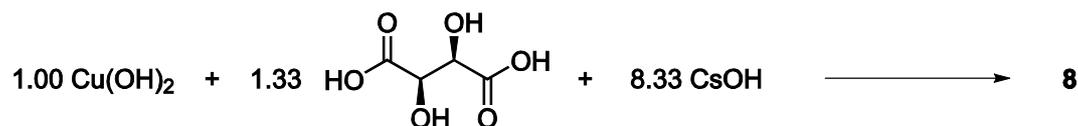
Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-hydroxid (s. 6.5.5, S. 211), L-(+)-Weinsäure, NaOH, KOH, Ethanol, Wasser.

Durchführung: NaOH (99.00 mmol, 3.960 g, 11.00 Äq.) und L-(+)-Weinsäure (2.402 g, 16.00 mmol, 1.778 Äq.) werden bei 4 °C vorsichtig in Wasser (7 mL) suspendiert. Die Reaktionsmischung wird auf 60 °C erwärmt, sodass alle Reaktionskomponenten sich lösen. Anschließend wird $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (9.00 mmol, 878 mg, 1.00 Äq.) in Wasser (1 mL) portionsweise zugesetzt und die resultierende dunkelblaue Reaktionsmischung bei 62 °C für weitere 2.5 h gerührt. Bis dahin noch ungelöstes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wird durch Filtration und Zentrifugieren von der tiefblauen Lösung abgetrennt. Große blaue Kristalle von **7** können durch Überschichtung der viskosen tiefblauen Lösung (5 mL) mit Ethanol (15 mL) und anschließender Verdünnung mit Wasser (5 mL) nach 1 h gewonnen werden.

Erscheinungsbild: Blaue Stäbchen

Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser

Ausbeute: Wenige Kristalle

6.6.11 Darstellung von $\text{Cs}_6[\text{Cu}(\text{L-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 

Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-hydroxid (s. 6.5.5, S. 211), L-(+)-Weinsäure, $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, KOH, Wasser.

Durchführung: $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8.40 g, 50.0 mmol, 8.33 Äq.) und L-(+)-Weinsäure (1.20 g, 8.00 mmol, 1.33 Äq.) werden bei 4 °C in Wasser (4 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur aufgewärmt und $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (585 mg, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) in Wasser (1 mL) portionsweise zugesetzt. Die tiefblaue Reaktionsmischung wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und zentrifugiert. Durch langsamen Wasserentzug aus der resultierenden dunkelblauen Lösung mittels KOH werden **8** in Form von blauen Kristallen sowie als Nebenprodukte schwarzes CuO und rotes Cu_2O erhalten.

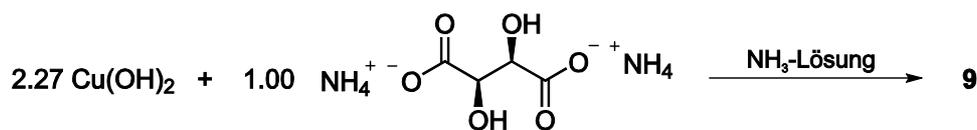
Erscheinungsbild: Kleine blaue Kristalle

Eigenschaften: Produkt ist sehr gut löslich in Wasser (pH 12.5), ein geringer Teil zersetzt sich hierbei zu nahezu unlöslichem CuO ; die im Stickstoffstrom getrockneten Kristalle sind sehr hygroskopisch und zerfließen innerhalb weniger Stunden Lagerung bei Raumtemperatur.

Ausbeute: 2.60 g (Rohprodukt)

UV/Vis (Kristalle in H_2O): $\lambda/\text{nm} = 671$.

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 591, 669$.

6.6.12 Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{L-tarH}_{-2-\kappa^2\text{O}^1,\text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3,\text{O}^4})(\text{NH}_3)_4]$ 

Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-hydroxid (s. 6.5.5, S. 211), Ammonium-L-tartrat (s. 6.5.4, S. 210), 25%ige NH_3 -Lösung in Wasser, NH_3 -Lösung in Methanol (3.5 mol L^{-1}).

Durchführung: $(\text{NH}_4)_2(\text{L-tart})$ (1.00 g, 5.43 mmol, 1.00 Äq.) und Cu(OH)_2 (1.20 g, 12.3 mmol, 2.27 Äq.) werden in Wasser (5 mL) gelöst. Zur resultierenden dunkelblauen Lösung wird eine wässrige NH_3 -Lösung (25 %, 1.0 mL, 26.8 mmol, 4.94 Äq.) zugesetzt und 1 h gerührt. Durch Eindiffundieren einer methanolischen NH_3 -Lösung (3.5 mol L^{-1}) in die Reaktionslösung (1.5 mL) bei 4°C bilden sich innerhalb einer Woche blaue Kristalle von **9**. Die Kristalle werden abfiltriert und im Stickstoffstrom getrocknet.

Erscheinungsbild: Dunkelblaue Plättchen

Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser (pH 8.5)

Ausbeute: 79.8 % (386 mg, 1.08 mmol; bezogen auf 1.5 mL Reaktionslösung)

EA: Anteil in % ber. für $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_6 \cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$ mit $M_r = 356.22 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 13.49 (13.79), H 4.43 (4.28), N 15.73 (15.43).

UV/Vis (Kristalle in H_2O): $\lambda/\text{nm} = 673$ ($\epsilon = 36.3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 628$.

6.6.13 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L-tart})_2$



Ausgangsstoffe: $[\{\text{Cu}(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)\}_{n/n}]$ (10, s. 6.6.1, S. 213, $M_r = 211.62 \text{ g mol}^{-1}$), 25%ige NH_3 -Lösung in Wasser, Methanol.

Durchführung: 10 (300 mg, 1.42 mmol, 1.00 Äq.) wird in einer NH_3 -Lösung (25 %, 4.5 mL, 60.3 mmol, 42.5 Äq.) gelöst und die resultierende klare dunkelblaue Reaktionsmischung 1 h gerührt. Durch Eindiffundieren von Methanol in die Reaktionslösung (1 mL) bei 4 °C wird 12 nach einer Woche in Form blauer Kristalle erhalten.

Erscheinungsbild: Blaue Plättchen

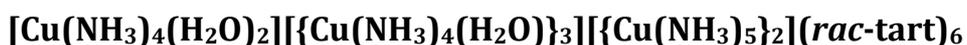
Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser (pH 12), Kristalle verlieren an Luft schnell ihren Glanz und zeigen nach Präparation keine charakteristischen Reflexe mehr im Pulverdiffraktogramm. In Paraffinöl sind sie über längere Zeit stabil.

Ausbeute: 17.7 mg (Rohprodukt, bezogen auf 1.0 mL Reaktionslösung)

UV/Vis (Reaktionslösung): $\lambda/\text{nm} = 622$.

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 634$.

6.6.14 Darstellung von



Ausgangsstoffe: $[\text{Cu}(\text{rac-tart})] \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ (14, s. 6.6.4, S. 216, $M_r = 235.04 \text{ g mol}^{-1}$), 25%ige NH_3 -Lösung in Wasser, Aceton.

Durchführung: 14 (50 mg, 0.21 mmol, 1.0 Äq.) wird in einer NH_3 -Lösung (25 %, 7.0 mL, 93.8 mmol, 441 Äq.) gelöst und die resultierende klare dunkelblaue Reaktionsmischung 15 min gerührt. Durch Eindiffundieren von Aceton in die Reaktionslösung (1 mL) bei 4 °C wird 15 nach zwei Wochen in Form dunkelblauer Kristalle gewonnen.

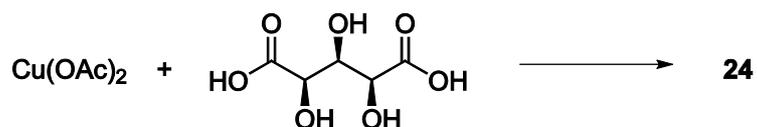
Erscheinungsbild: Blaue blockförmige Kristalle

Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser, Verlust der Kristallinität tritt nach einigen Stunden Lagerung an Luft auf.

Ausbeute: Wenige Kristalle

UV/Vis (Reaktionslösung): $\lambda/\text{nm} = 629$.

6.6.15 Darstellung von $\{[\text{Cu}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,5\text{H}_{-2}\cdot\kappa^2\text{O}^1,\text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3,\text{O}^4)(\text{H}_2\text{O})]_{n/n}\}\cdot\text{H}_2\text{O}$



Ausgangsstoffe: $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, Xylarsäure (s. 6.5.2, S. 208), Wasser.

Durchführung: $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (99.8 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.) und Xylarsäure (90.3 mg, 0.501 mmol, 1.00 Äq.) werden vorsichtig in Wasser (3 mL) gelöst und die resultierende grünblaue Lösung lediglich langsam durchmischt. Eindampfen der Lösung an Luft führt zur Präzipitation von **24** in Form von hellblauen Kristallen. Die Kristalle werden abfiltriert und im Stickstoffstrom getrocknet.

Erscheinungsbild: Harte, hellblaue Plättchen

Eigenschaften: Mäßig löslich in Wasser (pH 4.2)

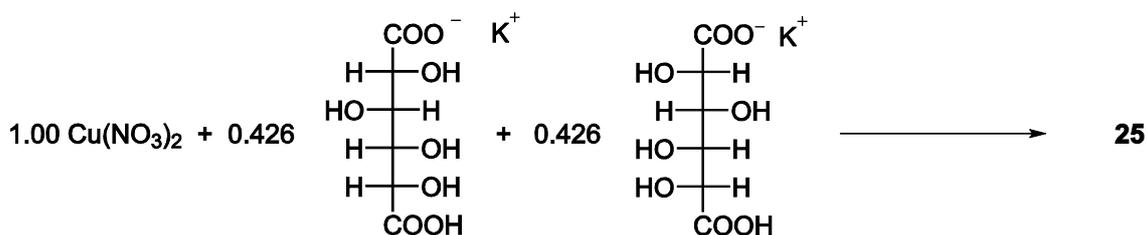
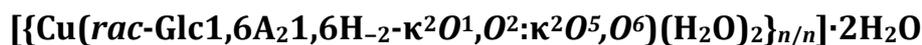
Ausbeute: 38.6 % (53.6 mg, 0.193 mmol)

EA: Anteil in % ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CuO}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit $M_r = 277.67 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 21.63 (21.33), H 3.63 (3.66).

UV/Vis (Kristalle in H_2O): $\lambda/\text{nm} = 715$.

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 798$.

6.6.16 Darstellung von



Ausgangsstoffe: Kaliumhydrogen-L-glucarat·0.23H₂O (s. 6.5.3, S. 209, $M_r = 252.37 \text{ g mol}^{-1}$), Kaliumhydrogen-D-glucarat, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Wasser, 50%iger Ethanol in Wasser.

Durchführung: Kaliumhydrogen-D-glucarat (42.0 mg, 0.169 mmol, 0.426 Äq.) und Kaliumhydrogen-L-glucarat (42.7 mg, 0.169 mmol, 0.426 Äq.) werden in Wasser (3 mL) gelöst. Cu(NO₃)₂·3H₂O (96.0 mg, 0.397 mmol, 1.00 Äq.) wird separat in Wasser gelöst (1 mL). Anschließend wird die Kupfer(II)-Lösung langsam zur Glucarat-Lösung getropft, ohne die resultierende hellblaue Reaktionslösung sorgfältig zu durchmischen (pH 2.0–2.2). Nach etwa 24 h hat sich **25** in Form blauer Kristalle abgeschieden. Die Kristalle werden filtriert, mehrmals mit Wasser und 50%igem Ethanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Erscheinungsbild: Blaue Plättchen

Eigenschaften: Nahezu unlöslich in Wasser

Ausbeute: 19.9 % (26.2 mg, 0.0789 mmol)

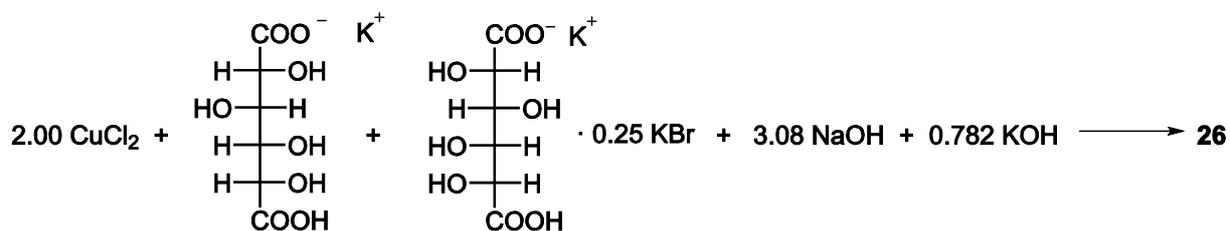
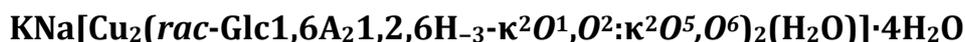
EA: Anteil in % ber. für C₆H₁₂CuO₁₀·2H₂O mit $M_r = 343.73 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 20.97 (21.62), H 4.69 (4.36).

→ ber. für C₆H₁₂CuO₁₀·1.34H₂O mit $M_r = 331.84 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 21.72 (21.62), H 4.46 (4.36).

UV/Vis (Kristalle in H₂O): $\lambda/\text{nm} = 804$.

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 764$.

6.6.17 Darstellung von



Ausgangsstoffe: Kaliumhydrogen-L-glucarat-0.15KBr-0.25H₂O (s. 6.5.3, S. 209, $M_r = 270.58 \text{ g mol}^{-1}$), Kaliumhydrogen-D-glucarat, NaOH, CuCl₂·2H₂O, Ethanol, 50%iger Ethanol in Wasser, Wasser.

Durchführung: Kaliumhydrogen-L-glucarat-0.15KBr-0.25H₂O (216 mg, 0.800 mmol, 1.00 Äq.), Kaliumhydrogen-D-glucarat (199 mg, 0.800 mmol, 1.00 Äq.) sowie NaOH (98.6 mg, 2.46 mmol, 3.08 Äq.) und KOH (41.3 mg, 0.626 mmol, 85 %, 0.782 Äq.) werden unter Eiskühlung in Wasser (5 mL) aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wird gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird CuCl₂·2H₂O (273 mg, 1.60 mmol, 2.00 Äq.) in Wasser gelöst (3 mL) und diese Lösung langsam zur Ligandmischung getropft, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt, der nach einigen Minuten wieder in Lösung geht. Die resultierende dunkelblaue Reaktionslösung (pH 4.14) wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Überschichtung der Reaktionslösung (1.5 mL) mit Ethanol (1.5 mL) wird **26** innerhalb von 24 h in Form blauer Kristalle erhalten. Die Kristalle werden abfiltriert, mit 50 %igem Ethanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Erscheinungsbild: Blaue Plättchen

Eigenschaften: Gut löslich in Wasser (pH 4.5)

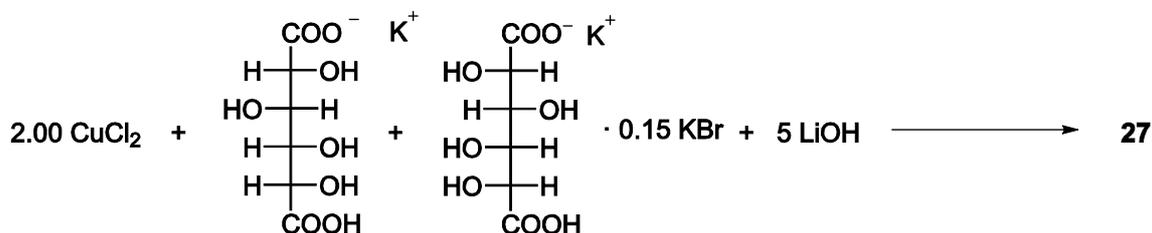
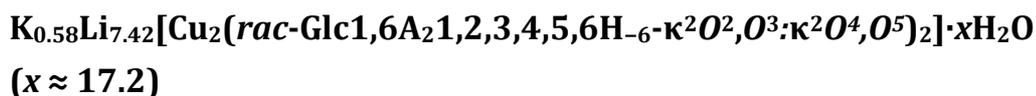
Ausbeute: 44.7 % (93.0 mg, 0.134 mmol)

EA: Anteil in % ber. für C₁₂H₁₆CuKNaO₁₇·4H₂O mit $M_r = 629.94 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 20.78 (20.85), H 3.49 (3.44).

UV/Vis (Kristalle in H₂O): $\lambda/\text{nm} = 702$ ($\epsilon = 25.3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 678$.

6.6.18 Darstellung von



Ausgangsstoffe: Kaliumhydrogen-L-glucarat·0.23H₂O (s. 6.5.3, S. 209, $M_r = 252.37 \text{ g mol}^{-1}$), Kaliumhydrogen-D-glucarat, LiOH·H₂O, CuCl₂·2H₂O, Ethanol, 50%iger Ethanol in Wasser (entgast), entgastes Wasser.

Durchführung:

Versuch wird unter Argonatmosphäre und unter Schlenkbedingungen durchgeführt.

Kaliumhydrogen-L-glucarat·0.23H₂O (202 mg, 0.800 mmol, 1.00 Äq.), Kaliumhydrogen-D-glucarat (199 mg, 0.800 mmol, 1.00 Äq.) und LiOH·H₂O (336 mg, 8.00 mmol, 5.00 Äq.) werden unter Eiskühlung in entgastem Wasser (4 mL) gelöst und bei 4 °C gerührt. CuCl₂·2H₂O (273 mg, 1.60 mmol, 2.00 Äq.) wird unter Eiskühlung in O₂- und CO₂-freiem Wasser gelöst (2 mL) und diese Lösung bei 4 °C langsam zur Ligandmischung getropft, wobei ein hellblauer Feststoff ausfällt, der schnell wieder in Lösung geht. Die resultierende dunkelblaue Reaktionslösung (pH 11.9) wird 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Überschichtung der Reaktionslösung (1.4 mL) mit Ethanol (1.4 mL) wird **27** nach fünf Tagen in Form blauer Kristalle erhalten. Die Kristalle werden abfiltriert, mit 50 %igem Ethanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Erscheinungsbild: Blauviolette blockförmige Kristalle

Eigenschaften: Gut löslich in Wasser (pH 12.5)

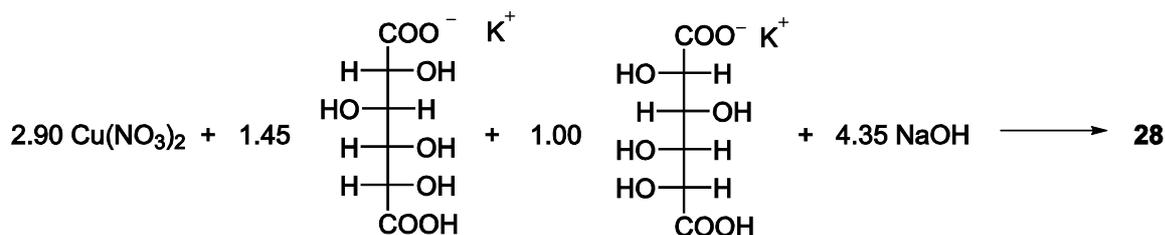
Ausbeute: 29.8 % (102.4 mg, 0.111 mmol)

EA: Anteil in % ber. für C₁₂H₈Cu₂K_{0.58}Li_{7.42}O₁₆·17.21H₂O mit $M_r = 919.30 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 15.45 (15.66), 4.97 (4.77).

UV/Vis (Kristalle in H₂O): $\lambda/\text{nm} = 691$ ($\epsilon = 27.7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 641$.

6.6.19 Darstellung von $[\text{Cu}_6(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{H-3})_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Ausgangsstoffe: Kaliumhydrogen-L-glucarat-0.2H₂O (s. 6.5.3, S. 209, $M_r = 251.83 \text{ g mol}^{-1}$), Kaliumhydrogen-D-glucarat, NaOH, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Wasser.

Durchführung: Kaliumhydrogen-L-glucarat-0.2H₂O (391 mg, 1.55 mmol, 1.00 Äq.) und Kaliumhydrogen-D-glucarat (559 mg, 2.25 mmol, 1.45 Äq.) werden in Wasser (4 mL) aufgenommen und langsam NaOH (270 mg, 6.75 mmol, 4.35 Äq.) zugesetzt. Zur hellbraunen Reaktionslösung wird anschließend tropfenweise Cu(NO₃)₂·3H₂O (1.087 g, 4.500 mmol, 2.900 Äq.) getropft, woraufhin sich schnell ein grüner Feststoff aus der blauen Lösung (pH 2.5) abscheidet, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und lyophilisiert wird. Es wird **28** als grünes Pulver erhalten.

Erscheinungsbild: Grünes amorphes Pulver

Eigenschaften: Sehr schlecht löslich in Wasser

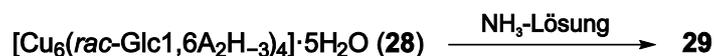
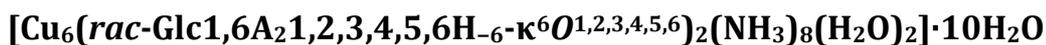
Ausbeute: 37.7 % (368 mg, 0.283 mmol)

EA: Anteil in % ber. für C₂₄H₂₈Cu₆O₃₂·5H₂O mit $M_r = 1299.81 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 22.20 (22.18), H 2.92 (2.95).

ICP: Anteil in % ber. C₂₄H₂₈Cu₆O₃₂·5H₂O mit $M_r = 1299.81 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): Cu 29.33 (29.33).

UV/Vis (Feststoff): $\lambda/\text{nm} = 782$.

6.6.20 Darstellung von



Ausgangsstoffe: $[\text{Cu}_6(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{H}_{-3})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (28, s. 6.6.19, S. 230, $M_r = 1299.81 \text{ g mol}^{-1}$), 25%ige NH_3 -Lösung in Wasser, Aceton, Wasser.

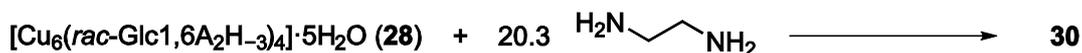
Durchführung: 28 (112 mg, 0.0862 mmol, 1.00 Äq.) wird in einer NH_3 -Lösung (25 %, 8.00 mL, 0.107 mol, 1247 Äq.) gelöst und die resultierende dunkelblaue Lösung 10 min gerührt. Durch Eindiffundieren von Aceton in diese Reaktionslösung (1 mL) bei 4 °C kann 29 nach drei Wochen in Form blauer Kristalle erhalten werden. Auch durch Überschichten der Reaktionslösung (1 mL) mit 50 %igem Ethanol in Wasser (1 mL) und Ethanol (1 mL) bei Raumtemperatur kann 29 kristallin isoliert werden.

Erscheinungsbild: Tintenblaue rautenförmige Plättchen

Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser. Kristalle zersetzen sich bei Lagerung an Luft und bei Raumtemperatur. In Paraffinöl sind sie auch über längere Zeit stabil.

Ausbeute: Wenige Kristalle

6.6.21 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Ausgangsstoffe: $[\text{Cu}_6(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{H}_{-3})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (28, s. 6.6.19, S. 230, $M_r = 1299.81 \text{ g mol}^{-1}$), Ethylendiamin, Ethanol, Wasser.

Durchführung: 28 (124 mg, 0.0954 mmol, 1.00 Äq.) wird in Wasser (6 mL) suspendiert und Ethylendiamin (0.130 mL, 1.94 mmol, 20.3 Äq.) zugesetzt. Die resultierende tiefblaue Reaktionslösung (pH 12–13) wird 1 h gerührt. Durch langsames Eindampfen von Ethanol wird 30 innerhalb einiger Wochen in Form blauer Kristalle erhalten.

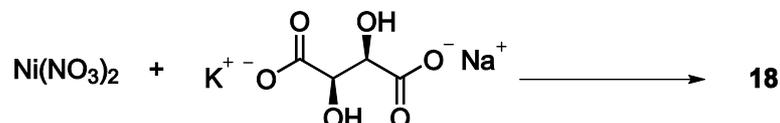
Erscheinungsbild: Blaue Nadeln aus rotbrauner Lösung

Eigenschaften: Gut löslich in Wasser

Ausbeute: Wenige Kristalle

6.7 Synthese der Nickel(II)-Komplexe

6.7.1 Darstellung von $[\{\text{Ni}(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1,\text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3,\text{O}^4)\}_n]_n$



Ausgangsstoffe: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kaliumnatrium-L-(+)-tartrat-Tetrahydrat, Ethanol, Wasser.

Durchführung: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.36 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) wird in 30 mL Wasser gelöst und die resultierende grüne Reaktionslösung auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird eine Lösung von Kaliumnatrium-L-(+)-tartrat-Tetrahydrat (4.23 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) zugetropft, wobei sich ein hellgrüner Niederschlag bildet. Die grüne Reaktionsmischung wird 30 min bei 80 °C gerührt, filtriert und das leicht grüne Filtrat verworfen. Der Feststoff wird mit Wasser (30 mL) und Ethanol (30 mL) gewaschen und anschließend lyophilisiert. Es wird **18** als grünes Pulver erhalten.

Erscheinungsbild: Hellgrüner feinkristalliner Feststoff

Eigenschaften: Nahezu unlöslich in Wasser

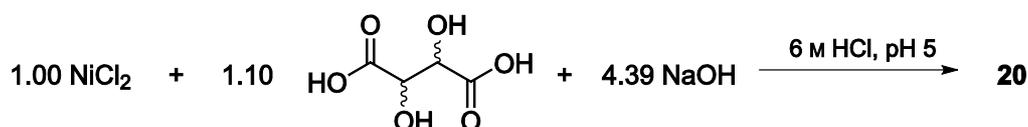
Ausbeute: 68.3 % (2.212 g, 10.25 mmol)

EA: Anteil in % ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{NiO}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ mit $M_r = 215.77 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 22.27 (22.28), H 2.34 (2.27).

UV/Vis (Feststoff): $\lambda/\text{nm} = 403, 683, 763, > 1000$.

Pulverdiffraktometrie: Das experimentelle Pulverdiffraktogramm konnte sehr gut an das berechnete Pulverdiffraktogramm der Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-tart})\}_n]_n$ von Zhu *et al.* angepasst werden (s. Abb. 7.4, S. 263).^[108]

6.7.2 Darstellung von $\{[\text{Ni}_2(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1,\text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3,\text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\{[\text{Ni}_2(\text{D-tart-}\kappa^2\text{O}^1,\text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3,\text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



Ausgangsstoffe: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *rac*-Weinsäure, NaOH, 6 M HCl, Aceton, Wasser.

Durchführung: *rac*-Weinsäure (11.0 mmol, 1.65 g, 1.10 Äq.) und $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10.0 mmol, 2.38 g, 1.00 Äq.) werden in Wasser (21 mL) gelöst. Unter Rühren und unter Eiskühlung wird portionsweise NaOH (44.0 mmol, 1.76 g, 4.39 Äq.) in Wasser (4 mL) zugesetzt. Es bildet sich ein hellgrüner Feststoff in der geleeartigen Lösung. Die grüne Reaktionslösung wird 1 h bei 100 °C gerührt, wobei diese zunehmend klarer und tannengrün wird. Nachdem die Lösung über Nacht stehen gelassen wurde, wird der pH-Wert mit 6 M HCl auf 5.0 (Elektrode) eingestellt, wobei sich das vorher entstandene $\text{Ni}(\text{OH})_2$ löst und das Produkt als hellgrüner Feststoff ausfällt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Wasser und Aceton wird der Feststoff getrocknet. Durch Umkristallisation in siedendem Wasser und anschließender langsamer Abkühlung in einem Dewar-Gefäß mit siedendem Wasser wird **20** in Form von grünen Kristallen erhalten. Die Kristalle werden abfiltriert und im Stickstoffstrom getrocknet.

Erscheinungsbild: Tannengrüne Stäbchen

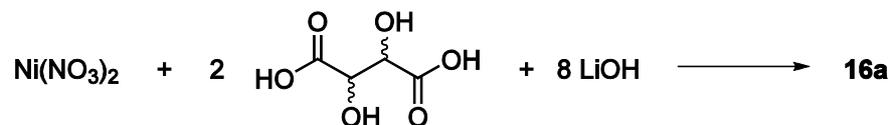
Eigenschaften: Nahezu unlöslich in Wasser bei Raumtemperatur, besser löslich in siedendem Wasser

Ausbeute: 17.0 % (Kristalle; 504 mg, 0.424 mmol)

EA: Anteil in % ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Ni}_4\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $M_r = 1187.35 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 16.19 (16.18), H 4.75 (4.68).

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 403, 667, 725$.

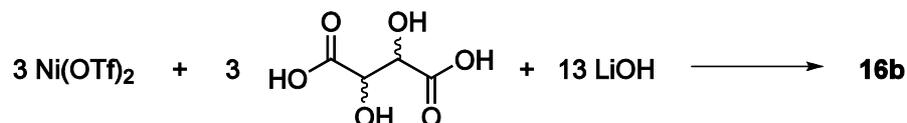
6.7.3 Darstellung von $\text{Li}_{14}\{[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{L-tartrH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^{1,2,3,4})_3]\{\text{Ni}_3(\mu_3\text{-OH})\text{-}(\text{D-tartrH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^{1,2,3,4})_3\}\}\cdot 45\text{H}_2\text{O}$



Ausgangsstoffe: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *rac*-Weinsäure, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ethanol, Wasser.

Durchführung: $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (671 mg, 16.0 mmol, 8.00 Äq.) wird unter Eiskühlung in Wasser (6 mL) gelöst und portionsweise *rac*-Weinsäure (300 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (582 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) und *rac*-Weinsäure (300 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) werden in Wasser (4 mL) gelöst. Die grüne Nickel(II)-Lösung wird zur Tartrat-Lösung getropft und die resultierende tannengrüne Reaktionslösung (pH 14) bei 70 °C für 1.5 h gerührt. Durch langsames Eindiffundieren von Ethanol in die Reaktionslösung (2.5 mL) bei 4 °C wird **16a** in Form grüner Kristalle neben viel grüntürkisem Feststoff erhalten.

Alternative Arbeitsvorschrift:



Ausgangsstoffe: $\text{Ni}(\text{OTf})_2$, *rac*-Weinsäure, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ethanol, Wasser.

Durchführung: $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (364 mg, 8.67 mmol, 13.0 Äq.) wird unter Eiskühlung in Wasser (6 mL) gelöst und portionsweise *rac*-Weinsäure (150 mg, 1.00 mmol, 1.50 Äq.) zugegeben. $\text{Ni}(\text{OTf})_2$ (714 mg, 2.00 mmol, 3.00 Äq.) und *rac*-Weinsäure (150 mg, 1.00 mmol, 1.50 Äq.) werden in Wasser (4 mL) gelöst. Die grüne Nickel(II)-Lösung wird zur Tartrat-Lösung getropft (pH 14) und die resultierende tannengrüne Reaktionslösung bei 70 °C für 1 h gerührt. Durch langsames Eindiffundieren von Ethanol in die Reaktionslösung (2.5 mL) bei 4 °C wird **16b** in Form grüner Kristalle neben viel grünem Feststoff erhalten.

Erscheinungsbild: Blassgrüne Stäbchen (**16a**) und blassgrüne Plättchen (**16b**), Zellbestimmung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt Identität **16a** = **16b**.

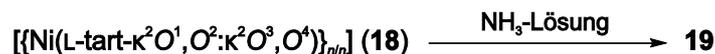
Eigenschaften: Mäßig löslich in Wasser (pH 11); die Kristalle verlieren in Abwesenheit von Wasser langsam ihren Glanz und nehmen eine leicht türkise Farbe an.

Ausbeute (16b): 29.6 mg (Rohprodukt, bezogen auf 2.5 mL Reaktionslösung)

UV/Vis (Kristalle in H₂O): $\lambda/\text{nm} = 391, 673, > 1000$.

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 373, 693, 740, 1077$.

6.7.4 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{L-tart})$



Ausgangsstoffe: Nickel(II)-L-tartrat·0.5H₂O (**18**, s. 6.7.1, S. 232, $M_r = 215.77 \text{ g mol}^{-1}$), 25%ige NH₃-Lösung in Wasser, Methanol.

Durchführung: Nickel(II)-L-tartrat·0.5H₂O (400 mg, 1.85 mmol, 1.00 Äq.) wird in einer NH₃-Lösung (25 %, 5.0 mL, 67 mmol, 36 Äq.) suspendiert und 24 h gerührt, sodass eine klare blaue Lösung resultiert. Durch Eindiffundieren von Methanol in die Reaktionslösung (1.2 mL) bei 4 °C kann **19** nach wenigen Tagen in Form blauer Kristalle erhalten werden.

Erscheinungsbild: Blaue blockförmige Kristalle

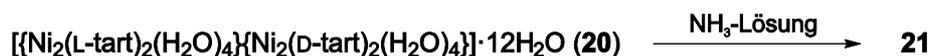
Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser (pH 10), stark hygroskopisch

Ausbeute: 115.6 mg (Rohprodukt, bezogen auf 1.2 mL Reaktionslösung)

UV/Vis (Kristalle in H₂O): $\lambda/\text{nm} = 388, 657, 1064$.

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 360, 612, > 1000$.

6.7.5 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{rac-tart})$



Ausgangsstoffe: $\{[\text{Ni}_2(\text{L-tart})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\{[\text{Ni}_2(\text{D-tart})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\} \cdot 12\text{H}_2\text{O} (\mathbf{20}$, s. 6.7.2, S. 233, $M_r = 1187.35 \text{ g mol}^{-1}$), 25%ige NH₃-Lösung, Methanol.

Durchführung: **20** (150 mg, 0.126 mmol, 1.00 Äq.) wird in einer NH₃-Lösung (25 %, 5.0 mL, 66.5 mmol, 528 Äq.) gelöst und 10 min gerührt. Durch langsames Eindiffundieren von Methanol in die Reaktionslösung (1 mL) bei 4 °C wird **21** nach wenigen Tagen in Form blauer Kristalle erhalten.

Erscheinungsbild: Blaue Nadeln

Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser (pH 11). Trocknen im Stickstoffstrom führt zu einer Verblässung der Farbe und schließlich zum Verlust der Kristallinität.

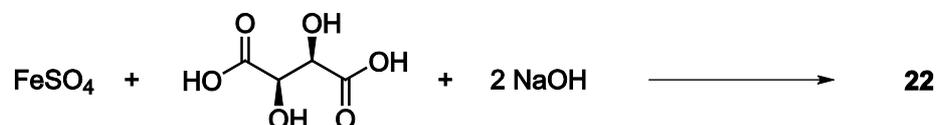
Ausbeute: 50.6 % (15.8 mg, 0.0510 mmol, bezogen auf 1 mL Reaktionslösung)

UV/Vis (Kristalle in H₂O): $\lambda/\text{nm} = 389, 664, > 1000$.

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 348, 584, 969$.

6.8 Synthese der Eisen(II)-Komplexe

6.8.1 Darstellung von $[\{\text{Fe}_2(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1,\text{O}^2;\kappa^2\text{O}^3,\text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Ausgangsstoffe: $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, L-(+)-Weinsäure, NaOH, sauerstofffreies Ethanol, sauerstofffreies Wasser.

Durchführung:

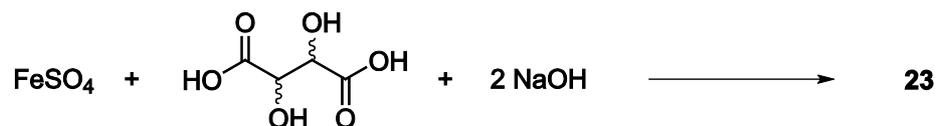
Versuch wird unter Argonatmosphäre und unter Schlenkbedingungen durchgeführt.

L-(+)-Weinsäure (450 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) und NaOH (240 mg, 6.00 mmol, 2.00 Äq.) werden in sauerstofffreiem Wasser (4.0 mL) gelöst. Zu dieser klaren Lösung wird $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (834 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in sauerstofffreiem Wasser (3.0 mL) getropft, woraufhin nach wenigen Minuten ein gelbgrüner Niederschlag ausfällt. Die Mischung wird 1.5 h gerührt, filtriert und der Feststoff verworfen. Noch verbleibender Feststoff im Filtrat wird mittels Spritzenfilter von der Lösung abgetrennt. Durch Eindiffundieren von Ethanol zur klaren Reaktionslösung (2.0 mL) kann **22** nach zwei Wochen in Form farbloser Kristalle isoliert werden.

Erscheinungsbild: Farblose blockförmige Kristalle neben grünem FeSO_4

Eigenschaften: Mäßig löslich in Wasser

Ausbeute: 19.8 % (85.0 mg, 0.17 mmol; bezogen auf 2 mL Reaktionslösung)

6.8.2 Darstellung von $[\{\text{Fe}(\text{rac-tart-}\kappa^2\text{O}^1,\text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3,\text{O}^4)(\text{H}_2\text{O})_2\}_n]_n$ 

Ausgangsstoffe: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *rac*-Weinsäure, NaOH, sauerstofffreies Ethanol, sauerstofffreies Wasser.

Durchführung:

Versuch wird unter Argonatmosphäre und unter Schlenkbedingungen durchgeführt.

rac-Weinsäure (225 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) und NaOH (120 mg, 3.00 mmol, 2.00 Äq.) werden in sauerstofffreiem Wasser (4.0 mL) gelöst. Zu dieser klaren Lösung wird $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (417 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) in sauerstofffreiem Wasser (3.0 mL) getropft. Nach etwa 15 min kommt es zu einer deutlichen Trübung. Die Reaktionsmischung wird 1 h gerührt, der grüne Feststoff abfiltriert und verworfen. Durch Eindiffundieren von Ethanol in die Reaktionslösung (2 mL) kann **23** nach einem Monat in Form farbloser Kristalle gewonnen werden.

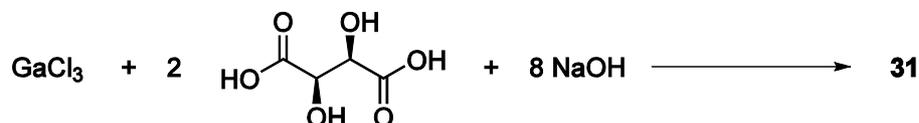
Erscheinungsbild: Farblose Plättchen

Eigenschaften: Mäßig löslich in Wasser

Ausbeute: Wenige Kristalle neben grünem FeSO_4

6.9 Synthese der Gallium(III)-Komplexe mit Zuckersäuren

6.9.1 Darstellung von $\text{Na}_4[\text{Ga}_2(\text{L-tartrH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1,\text{O}^2;\kappa^2\text{O}^3,\text{O}^4)_2(\text{OH})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Ausgangsstoffe: 2.36 M wässrige GaCl_3 -Lösung, L-(+)-Weinsäure, NaOH, Methanol, Wasser.

Durchführung: L-(+)-Weinsäure (210 mg, 1.40 mmol, 2.00 Äq.) und NaOH (224 mg, 5.60 mmol, 8.00 Äq.) werden in Wasser (6.5 mL) gelöst. Anschließend wird eine wässrige GaCl_3 -Lösung (0.296 mL, 2.36 mol L^{-1} , 0.700 mmol, 1.00 Äq.) zur Ligandlösung zugegeben. Die resultierende farblose Lösung (pH 12) wird 30 min gerührt. Durch langsames Eindiffundieren von Methanol in die Reaktionslösung (1.5 mL) bei 4 °C kann **31** nach zwei Wochen in Form farbloser Kristalle isoliert werden.

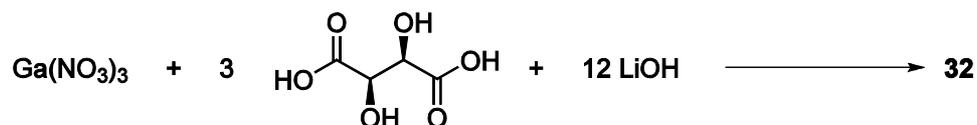
Erscheinungsbild: Farblose Plättchen

Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser (pH 8).

Ausbeute: 1.9 % (2.0 mg, 3.0 μmol ; bezogen auf 1.5 mL Reaktionslösung)

$^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, H_2O , Ref. MeOH): δ/ppm = 183.3 (C1/C4, Komplex), 179.1 (C1/C4, ungebundenes L-Tartrat), 76.9 (C2/C3, Komplex), 74.5 (C2/C3, ungebundenes L-Tartrat).

EA: Anteil in % ber. für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Ga}_2\text{Na}_4\text{O}_{20}$ (gef.): C 14.44 (14.45), H 2.73 (2.85).

6.9.2 Darstellung von $\text{Li}_6[\text{Ga}(\text{L-tartrH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2,\text{O}^3)_2\text{OH}]\cdot 11.67\text{H}_2\text{O}$ 

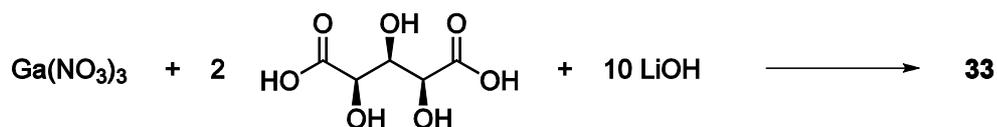
Ausgangsstoffe: $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$, L-(+)-Weinsäure, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, DMSO, Wasser.

Durchführung: L-(+)-Weinsäure (450 mg, 3.00 mmol, 3.00 Äq.) und $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (504 mg, 6.00 mmol, 12.0 Äq.) werden in Wasser (6 mL) gelöst. $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ (360 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) werden in Wasser (2 mL) suspendiert. Anschließend wird die Gallium(III)-Mischung zur Tartrat-Lösung getropft. Es wird 10 min gerührt und dann zur Reaktionslösung (1 mL) so viel DMSO getropft, bis die Lösung gerade gesättigt ist. Nach einigen Tagen Lagerung bei 4 °C kann **32** in Form von Kristallen isoliert werden.

Erscheinungsbild: Stark verwachsene Kristalle

Ausbeute: Wenige Kristalle

$^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, H_2O , Ref. MeOH): $\delta/\text{ppm} = 184.9, 179.9, 75.1$ (C2/C3).

6.9.3 Darstellung von $\text{Li}_7[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5}\text{-}\kappa^3\text{O}^3,\text{O}^4,\text{O}^5)_2]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 

Ausgangsstoffe: $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$, Xylarsäure (s. 6.5.2, S. 208), $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, DMSO, Wasser, evtl. Ethanol, Methanol oder Aceton.

Durchführung: $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (210 mg, 5.00 mmol, 10.0 Äq.) und Xylarsäure (180 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq.) werden in Wasser (4 mL) gelöst und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Zur hellbraunen Lösung wird portionsweise $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ (180 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt und die resultierende Lösung weitere 10 min gerührt. Große farblose Kristalle von **33** können durch Zugabe von wenig DMSO zur Reaktionslösung (1 mL) und Lagerung bei 4 °C erhalten werden. Die Kristalle werden abfiltriert und im Stickstoffstrom getrocknet.

Langsames Eindiffundieren von Ethanol, Methanol oder Aceton in die Reaktionslösung (1 mL) bei 4 °C führt ebenfalls zu Kristallen, die aber mit feinpulvrigem farblosem Feststoff verunreinigt sind.

Erscheinungsbild: Stark verwachsene farblose Plättchen

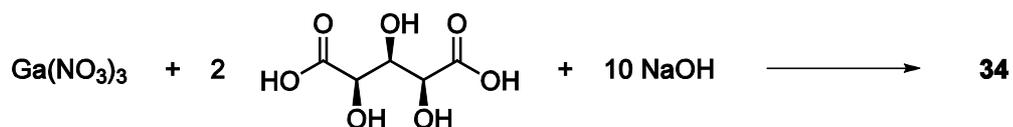
Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser

Ausbeute: 88.0 % (83.7 mg, 0.110 mmol, bezogen auf 1 mL Reaktionslösung)

$^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, H_2O , Ref. MeOH): $\delta/\text{ppm} = 186.1\text{--}184.3, 180.0\text{--}178.3, 76.8\text{--}73.3, 74.2$.

EA: Anteil in % ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{GaLi}_7\text{O}_{14}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ mit $M_r = 756.69 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 15.87 (16.14), H 5.06 (4.89).

ICP: Anteil in % ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{GaLi}_7\text{O}_{14}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (gef.): Ga 9.21 (9.61), Li 6.59 (6.60).

6.9.4 Darstellung von $\text{Na}_7[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5}\text{-}\kappa^3\text{O}^3,\text{O}^4,\text{O}^5)_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 

Ausgangsstoffe: $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$, Xylarsäure (s. 6.5.2, S. 208), NaOH, Ethanol, Aceton, Wasser.

Durchführung: NaOH (200 mg, 5.00 mmol, 10.0 Äq.) und Xylarsäure (180 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq.) werden in Wasser (4 mL) gelöst und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Zur hellbraunen Lösung wird portionsweise $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ (180 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt und die resultierende Lösung weitere 10 min gerührt. Durch Eindiffundieren von Ethanol in die Reaktionslösung (1.2 mL) bei 4 °C wird **34** in Form von kleinen Kristallen sowie feinkristallinem Feststoff erhalten. Die Kristalle werden abfiltriert, zweimal mit Ethanol (je 3 mL) und mit Aceton (3 mL) gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

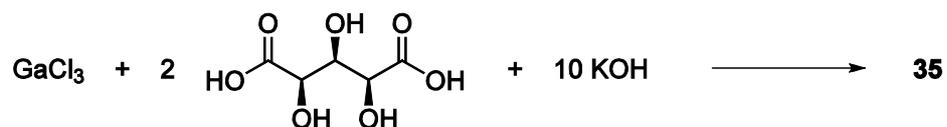
Erscheinungsbild: Farblose Plättchen sowie feinkristalliner Feststoff

Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser

Ausbeute: 82.7 % (96.6 mg, 0.331 mmol, bezogen auf 1.2 mL)

$^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, H_2O , Ref. MeOH): $\delta/\text{ppm} = 179.6$ (C1/C5), 74.3 (C3), 74.1 (C2/C4).

EA: Anteil in % ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{GaNa}_7\text{O}_{14}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ mit $M_r = 778.97 \text{ g mol}^{-1}$ (gef.): C 15.42 (15.82), H 3.62 (3.41).

6.9.5 Darstellung von $\text{K}_{24}[\{\text{Ga}_6(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5}-\kappa^5\text{O}^{1,2,3,4,5})_6\}_2] \cdot 132\text{H}_2\text{O}$ 

Ausgangsstoffe: 2.27 M wässrige GaCl_3 -Lösung, KOH, Xylarsäure (s. 6.5.2, S. 208), Wasser, Ethanol.

Durchführung: Xylarsäure (216 mg, 1.20 mmol, 2.00 Äq.) und KOH (396 mg, 6.00 mmol, 85 %, 10.0 Äq.) werden in Wasser gelöst (6 mL). Zur hellbraunen Lösung wird eine wässrige GaCl_3 -Lösung (0.221 mL, 2.27 M, 0.60 mmol, 1.00 Äq.) zugesetzt, woraufhin ein farbloser Feststoff ausfällt, der sofort wieder in Lösung geht. Die resultierende Reaktionslösung wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Durch langsames Eindiffundieren von Ethanol lässt sich nach 2 Wochen **35** in Form farbloser Kristalle neben Kaliumhydrogencarbonat isolieren.

Erscheinungsbild: Farblose Stäbchen

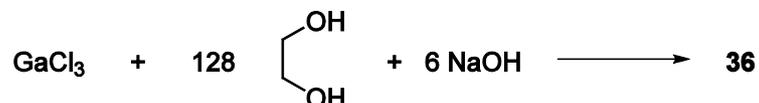
Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser

Ausbeute: Wenige Kristalle

$^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, H_2O , Ref. MeOH): $\delta/\text{ppm} = 179.6$ (C1/C5), 74.3 (C3), 74.1 (C2/C4).

6.10 Synthese der Gallium(III)-Komplexe mit Diolaten

6.10.1 Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{EthdH}_{-2-\kappa^2\text{O}^1,\text{O}^2})_2(\text{EthdH}_{-1-\kappa\text{O}^1})] \cdot 5\text{Ethd}$



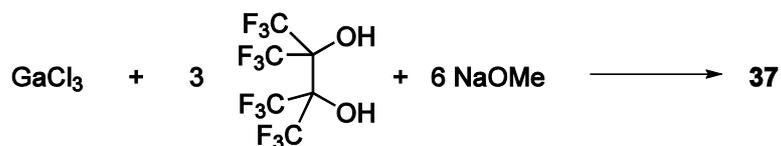
Ausgangsstoffe: GaCl_3 , Ethylenglycol, NaOH, Acetonitril.

Durchführung: NaOH (396 mg, 9.90 mmol, 6.00 Äq.) wird in Ethylenglycol (6.78 mL, 121 mmol, 73.3 Äq.) aufgenommen und bei 60 °C gelöst. Anschließend wird eine Lösung von GaCl_3 (290 mg, 1.65 mmol, 1.00 Äq.) in Ethylenglycol (5.00 mL, 90.0 mmol, 54.5 Äq.) zugegeben. Die farblose Reaktionslösung wird auf 105 °C erhitzt und 4.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Durch Zugabe von Acetonitril (0.2 mL) zur auf Raumtemperatur gebrachten Reaktionslösung (3.0 mL) kann **36** nach zwei Tagen in Form großer farbloser Kristalle isoliert werden.

Erscheinungsbild: Farblose blockförmige Kristalle

Eigenschaften: Von der Lösung abgetrennte Kristalle zerfließen innerhalb kurzer Zeit Lagerung an Luft, in Ethylenglycol-Acetonitril-Mischungen sind sie unbegrenzt stabil.

Ausbeute: 48 mg (Rohprodukt, bezogen auf 3 mL Reaktionslösung)

6.10.2 Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{FpinH}_{-2})_2\text{OH}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 

Ausgangsstoffe: 1.04 M methanolische GaCl_3 -Lösung, Perfluorpinakol, 4.37 M methanolische NaOMe-Lösung (nicht getrocknet), Methanol.

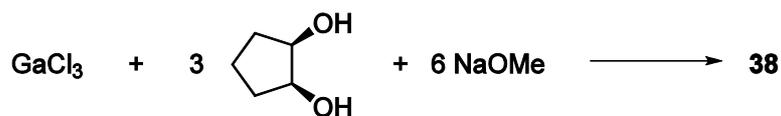
Durchführung: Perfluorpinakol (268 μL , 1.500 mmol, 3.00 Äq.) wird in Methanol (5 mL) gelöst und eine Natriummethanolat-Lösung (0.686 mL, 4.37 M, 3.00 mmol, 6.00 Äq.) zugesetzt. Zu dieser leicht gelben Lösung wird GaCl_3 in Methanol (0.482 mL, 1.04 M, 0.500 mmol, 1.00 Äq.) getropft, woraufhin ein farbloser Niederschlag ausfällt. Es wird 4 h unter Rückfluss erhitzt, filtriert und der Filterkuchen (größtenteils NaCl) verworfen. Anschließend wird zur Reaktionslösung (1 mL) so viel Acetonitril getropft, dass die Lösung gerade noch klar erscheint. Durch langsames Eindampfen der Reaktionslösung an Luft wird **37** in Form farbloser Kristalle erhalten.

Erscheinungsbild: Farblose blockförmige Kristalle

Eigenschaften: Löslich in Wasser und Methanol

Ausbeute: Wenige Kristalle, verunreinigt mit NaCl

^{13}C -NMR (68 MHz, MeOH): $\delta/\text{ppm} = 123.9$ (q, CF_3 , $^2J_{\text{C,F}} = 292.7$ Hz), 123.6 (q, CF_3 , $^2J_{\text{C,F}} = 291.2$ Hz), 83.7–82.1 (COH).

6.10.3 Darstellung von $\text{Na}_4[\{\text{Ga}(\text{cis-CptdH-}_2\text{)}_2\text{OMe}\}_2]\cdot 5\text{MeOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

Ausgangsstoffe: 1.094 M methanolische GaCl_3 -Lösung, *cis*-Cyclopentan-1,2-diol, NaOMe, Methanol (nicht getrocknet), Methanol/Diethylether-Mischung (1:1).

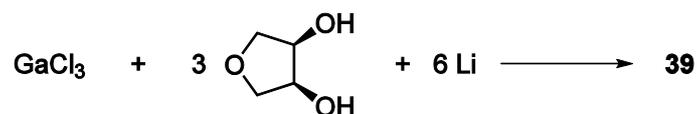
Durchführung: *cis*-Cyclopentan-1,2-diol (0.20 mL, 2.4 mmol, 3.0 Äq.) wird in Methanol (5 mL) gelöst und anschließend NaOMe (259 mg, 4.80 mmol, 6.00 Äq.) in Methanol (3 mL) zugegeben. Die farblose Reaktionslösung wird 10 min gerührt und anschließend methanolische GaCl_3 -Lösung (0.732 mL, 1.09 M, 0.800 mmol, 1.00 Äq.) zugetropft, wobei langsam ein farbloser Feststoff ausfällt. Die Reaktionsmischung wird 2 h unter Rückfluss erhitzt und filtriert. Verbleibender Feststoff wird mittels eines Spritzenfilters von der Lösung abgetrennt. Durch Konzentrierung der Lösung (1 mL) mittels Dioxan wird **38** nach wenigen Tagen in Form farbloser Kristalle neben NaCl erhalten. Die Kristalle werden abfiltriert, mit wenigen Mengen eines Lösungsmittelgemischs aus Methanol und Diethylether (1:1) gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Erscheinungsbild: Farblose Plättchen

Eigenschaften: Löslich in Wasser und Methanol

Ausbeute: Wenige Kristalle, verunreinigt mit NaCl

$^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, MeOH): $\delta/\text{ppm} = 75.0$ (C1), 31.4 (C2), 20.3 (C3).

6.10.4 Darstellung von $\text{Li}_2[\text{Ga}(\text{AnEryTH}_{-2-\kappa^2\text{O}^2,\text{O}^3})_2\text{OMe}] \cdot 2\text{MeOH}$ 

Ausgangsstoffe: 1.09 M methanolische GaCl_3 -Lösung, Anhydroerythritol, Lithium, Methanol.

Durchführung: Anhydroerythritol (344 μL , 4.20 mmol, 3.00 Äq.) und Lithium (59.0 mg, 8.50 mmol, 6.07 Äq.) werden in Methanol (12 mL) gelöst. Anschließend wird eine methanolische GaCl_3 -Lösung (1.28 mL, 1.09 M, 1.40 mmol, 1.00 Äq.) zur farblosen Reaktionslösung getropft. Es fällt kurz ein Feststoff aus, der sofort wieder in Lösung geht. Die Mischung wird 4.5 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mittels eines Spritzenfilters filtriert. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die Reaktionslösung (1 mL) bei 4 °C kann nach einer Woche **39** in Form farbloser Kristalle isoliert werden.

Erscheinungsbild: Farblose Plättchen

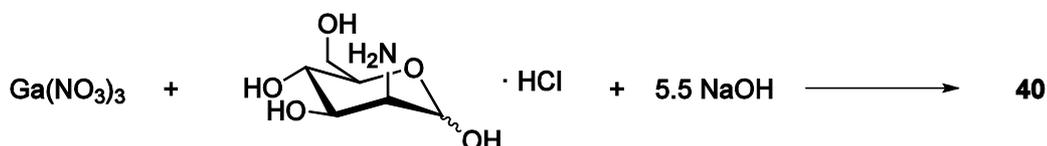
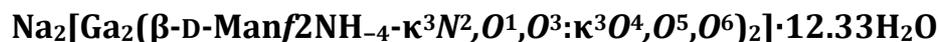
Eigenschaften: Gut löslich in Wasser, mäßig löslich in Methanol

Ausbeute: Wenige Kristalle

$^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, MeOH): $\delta/\text{ppm} = 76.7$ (C1), 72.9 (C2).

6.11 Synthese der Komplexe mit 2-Amino-2-deoxy-D-mannose

6.11.1 Darstellung von



Ausgangsstoffe: $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5.8\text{H}_2\text{O}$, D-Mannosamin-HCl, NaOH, Aceton, sauerstofffreies Wasser.

Durchführung:

Versuch wird unter Argonatmosphäre und unter Schlenkbedingungen durchgeführt.

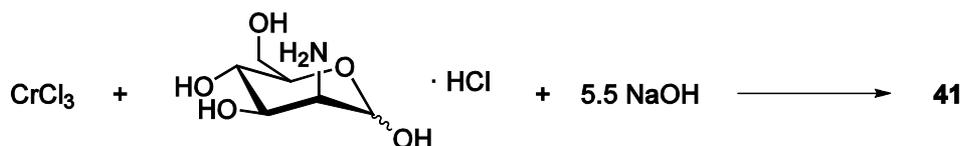
D-Mannosamin-HCl (75.5 mg, 0.35 mmol, 1.00 Äq.) und NaOH (77.0 mg, 1.93 mmol, 5.50 Äq.) werden bei 4 °C in sauerstofffreiem Wasser (3.5 mL) gelöst. Zur farblosen Lösung wird $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5.8\text{H}_2\text{O}$ (126 mg, 0.35 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und die resultierende klare Mischung (pH 12) weitere 10 min bei 4 °C gerührt. Durch langsames Eindiffundieren von Aceton in die Reaktionslösung (1 mL) bei 4 °C wird **40** in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Erscheinungsbild: Verwachsene farblose Plättchen

Eigenschaften: Kristalle zeigen nach 24 h bei Raumtemperatur eine starke Gelbfärbung.

Ausbeute: Wenige Kristalle

6.11.2 Darstellung von $\text{Na}_{1.75}[\text{Cr}(\beta\text{-D-Mannf}2\text{NH}_2\text{-}\kappa^3\text{N}^2, \text{O}^1, \text{O}^3)_2]\text{Cl}_{0.75}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Ausgangsstoffe: 0.300 M Chrom(III)-chlorid-Lösung in Wasser, D-Mannosamin-HCl, NaOH, Aceton, sauerstofffreies Wasser.

Durchführung:

Versuch wird unter Argonatmosphäre und unter Schlenkbedingungen durchgeführt.

D-Mannosamin-HCl (129 mg, 0.60 mmol, 1.00 Äq.) und NaOH (160 mg, 3.30 mmol, 5.50 Äq.) werden bei 4 °C in sauerstofffreiem Wasser (4.2 mL) gelöst. Zu der farblosen Lösung wird eine Chrom(III)-chlorid-Lösung (2.0 mL, 0.300 mol L⁻¹, 0.600 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und die resultierende grüne Reaktionslösung (pH 12) weitere 3 h bei 4 °C gerührt. Durch langsames Eindiffundieren von Aceton in die Reaktionslösung (1 mL) bei 4 °C wird **41** nach einer Woche in Form von grün-violetten Kristallen erhalten.

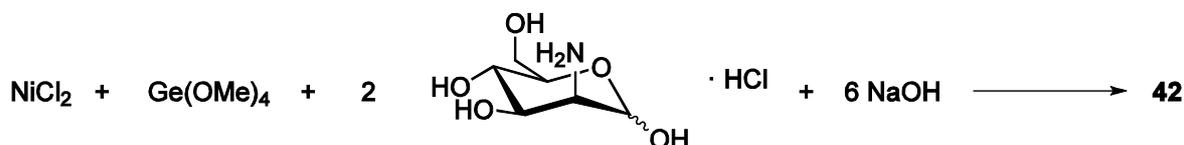
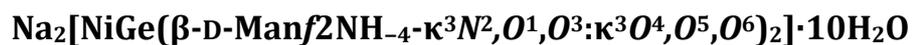
Erscheinungsbild: Dichroitische Stäbchen, die je nach Blickrichtung grün oder violett erscheinen.

Eigenschaften: Sehr gut löslich in Wasser

Ausbeute: Wenige Kristalle

UV/Vis (Reaktionslösung): $\lambda/\text{nm} = 401$ ($\epsilon = 5.06 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 564 ($\epsilon = 4.56 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

6.11.3 Darstellung von



Ausgangsstoffe: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ge}(\text{OMe})_4$, D-Mannosamin-HCl, Aceton, sauerstofffreies Wasser.

Durchführung:

Versuch wird unter Argonatmosphäre und unter Schlenkbedingungen durchgeführt.

D-Mannosamin-HCl (64.5 mg, 0.30 mmol, 1.00 Äq.) und NaOH (72.0 mg, 1.80 mmol, 6.00 Äq.) werden bei 4 °C in sauerstofffreiem Wasser (3.0 mL) gelöst. Anschließend wird eine Lösung von $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (71.3 mg, 0.30 mmol, 1.00 Äq.) und D-Mannosamin-HCl (64.5 mg, 0.30 mmol, 1.00 Äq.) in sauerstofffreiem Wasser (3.0 mL) zugetropft und die resultierende hellblaue Reaktionslösung für 5 min gerührt. Bei der darauffolgenden Zugabe von $\text{Ge}(\text{OMe})_4$ (44.6 μL , 0.30 mmol, 1.00 Äq.) zur Reaktionsmischung fällt ein hellblauer, fast farbloser Feststoff aus, der schnell wieder in Lösung geht. Die Reaktionslösung (pH 12) wird noch 1.5 h bei 4 °C gerührt. Durch langsames Eindiffundieren von Aceton zur hellblauen Reaktionslösung (1 mL) bei 4 °C wird **42** nach einer Woche in Form von grünen Kristallen erhalten.

Erscheinungsbild: Grüne blockförmige Kristalle aus türkiser Lösung

Eigenschaften: Türkise Reaktionslösung ist über Wochen bei 4 °C stabil, Trocknen von **42** an Luft führt zum Verlust von Kristallwassermolekülen.

Ausbeute: Wenige Kristalle

UV/Vis (Reaktionslösung): $\lambda/\text{nm} = 382$ (sh, $\epsilon = 35.2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 632 ($\epsilon = 5.81 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), > 1000.

UV/Vis (Kristalle): $\lambda/\text{nm} = 387, 639, > 1000$.

6.12 NMR-spektroskopische Untersuchungen in Systemen Gallium(III)/Zuckersäure

6.12.1 L-Tartrat als Ligand

Ausgangsstoffe: GaCl₃-Lösung in Wasser (2.871 M), L-Weinsäure, LiOH, NaOH, Wasser.

Durchführung: L-Weinsäure und LiOH·H₂O oder NaOH werden bei Raumtemperatur in Wasser gelöst. Bei der Zugabe einer GaCl₃-Lösung in Wasser (2.871 M) zur Tartrat-Lösung bildet sich ein farbloser Niederschlag, der schnell wieder in Lösung geht. Die Lösung wird 30 min gerührt und anschließend ein ¹³C{¹H}- sowie ein ⁷¹Ga-NMR-Spektrum aufgenommen. Zusätzlich wird eine entsprechende Eduktlösung ohne Gallium(III)-Salz, aber gleicher Stöchiometrie und gleichem Lösungsmittelvolumen angesetzt und mittels ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie untersucht.

Tabelle 6.5: Umsetzung von GaCl₃ mit L-Weinsäure und LiOH oder NaOH in den Molverhältnissen 1:2:8 und 1:3:12 in H₂O.

	1:2:8 (Na)			1:3:12 (Na)		
	[m/mg]	[V/mL]	[n/mmol]	[m/mg]	[V/mL]	[n/mmol]
GaCl ₃	-	0.209	0.600	-	0.209	0.600
L-Weinsäure	180	-	1.20	270	-	1.80
NaOH	192	-	4.80	288	-	7.20
H ₂ O	-	1.8	-	-	1.8	-
	1:3:12 (Li)					
	[m/mg]	[V/mL]	[n/mmol]			
GaCl ₃	-	0.209	0.600			
L-Weinsäure	270	-	1.80			
LiOH·H ₂ O	302	-	7.20			
H ₂ O		3.8				

6.12.2 Xylarat als Ligand

Ausgangsstoffe: GaCl₃-Lösung in Wasser (2.871 M), Xylarsäure (s. 6.5.2, S. 208), LiOH, NaOH, KOH, Wasser.

Durchführung: Xylarsäure und MOH (M = Li, Na, K) werden bei Raumtemperatur in Wasser gelöst. Bei der Zugabe einer GaCl₃-Lösung in Wasser (2.871 M) zur Xylarat-Lösung bildet sich ein farbloser Niederschlag, der schnell wieder in Lösung geht. Die gelbbraune Lösung wird 30 min gerührt und anschließend ein ¹³C{¹H}- sowie ein ⁷¹Ga-NMR-Spektrum aufgenommen. Zusätzlich wird eine entsprechende Eduktlösung ohne Gallium(III)-Salz, aber gleicher Stöchiometrie und gleichem Lösungsmittelvolumen angesetzt und mittels ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie untersucht.

Tabelle 6.6: Umsetzung von GaCl₃ mit Xylarsäure und MOH (M = Li, Na, K) in den Molverhältnissen 1:2:10 in H₂O.

	1:2:10 (Li)			1:2:10 (Na)		
	[m/mg]	[V/mL]	[n/mmol]	[m/mg]	[V/mL]	[n/mmol]
GaCl ₃	-	0.209	0.600	-	0.209	0.600
Xylarsäure	270	-	1.20	270	-	1.20
LiOH	252	-	6.00	-	-	-
NaOH	-	-	-	240	-	6.00
H ₂ O	-	2.8	-	-	2.8	-
	1:2:10 (K)					
	[m/mg]	[V/mL]	[n/mmol]			
GaCl ₃	-	0.209	0.600			
Xylarsäure	270	-	1.20			
KOH	396	-	6.00			
H ₂ O	-	2.8	-			

6.13 Lösungsuntersuchungen im System Kupfer(II)/Xylarsäure

6.13.1 Studie bei niedriger Kupfer(II)-Konzentration

Ausgangsstoffe: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Xylarsäure (s. 6.5.2, S. 208), NaOH, Wasser.

Durchführung: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (48.3 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) wird in Wasser (5 mL) gelöst und anschließend zu einer Lösung von Xylarsäure (108 mg, 0.600 mmol, 3.00 Äq.) und NaOH (120 mg, 9.00 mmol, 15.0 Äq.) in Wasser (15 mL) getropft. Die resultierende grüne Reaktionslösung (pH 12.5) wird 20 min gerührt und dann ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen.

UV/Vis (Lösung): 675 ($\epsilon = 33.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

6.13.2 Studie bei hoher Kupfer(II)-Konzentration

Ausgangsstoffe: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Xylarsäure (s. 6.5.2, S. 208), NaOH, Wasser.

Durchführung: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (145 mg, 0.600 mmol, 1.00 Äq.) wird in Wasser (2 mL) gelöst und anschließend zu einer Lösung von Xylarsäure (324 mg, 1.80 mmol, 3.00 Äq.) und NaOH (360 mg, 9.00 mmol, 15.0 Äq.) in Wasser (4 mL) getropft. Die resultierende blaue Reaktionslösung (pH 14.0) wird 20 min gerührt und dann ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen.

UV/Vis (Lösung): $\lambda/\text{nm} = 639$ ($\epsilon = 37.7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

6.14 Löslichkeitsstudien

Löslichkeitsstudien wurden in wässriger Lösung an Luft und bei Raumtemperatur durchgeführt, Kupfer(II)-hydroxid wurde wie oben beschrieben (s. 6.5.5, S. 211) hergestellt; L-(+)-Weinsäure wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendete 1.0 M NaOH-Lösung wurde gegen Kaliumhydrogenphthalat als primärer Standard gemäß [37] eingestellt. Feststoffe wurden von der Reaktionslösung mittels Glasfildertiegel und Saugflasche im Vakuum abgetrennt.

6.14.1 CuH₄

Cu(OH)₂ (292.7 mg, 3.000 mmol) wurde in 1.0 M NaOH (6.000 mL, 6.00 mmol) aufgenommen und 1 h gerührt. Die blaue Reaktionsmischung wurde filtriert, der hellblaue Feststoff mit Aceton gewaschen sowie über Nacht bei 50 °C getrocknet. Das Filtrat war klar und farblos, Ausbeute: 291.7 mg.

6.14.2 CuLH₄

Cu(OH)₂ (292.7 mg, 3.000 mmol) und L-(+)-Weinsäure (450.2 mg, 3.000 mmol) wurden in 1.0 M NaOH (6.000 mL, 6.000 mmol) aufgenommen und 1 h gerührt. Die blaue Reaktionsmischung wurde filtriert, der hellblaue Feststoff mit Aceton gewaschen sowie über Nacht bei 50 °C getrocknet. Eine tiefblaue Lösung und ein hellblauer Feststoff wurden isoliert. Ausbeute an Feststoff: 79.9 mg.

6.14.3 CuL₂H₄

Cu(OH)₂ (292.7 mg, 3.000 mmol) und L-(+)-Weinsäure (900.4mg, 6.000 mmol) wurden in 1.0 M NaOH (6.000 mL, 6.000 mmol) aufgenommen und 1 h gerührt. Die klare, tiefblaue Reaktionslösung wurde filtriert, wobei kein Feststoff isoliert werden konnte.

6.15 Methoden zur Beschreibung von Strukturparametern

Die Koordinationschemie verwendet eine Reihe von geometrischen Körpern, um die hohe Anzahl von möglichen Koordinationsfiguren systematisch zu beschreiben. Für die Zuweisung des Koordinationspolyeders der ersten Koordinationssphäre, die sich aus den Donor-Atomen, die an das Metallzentrum gebunden sind, und dem Metallzentrum selbst zusammensetzt, wurde in dieser Arbeit die Methode der *continous shape measurements* (CShM) angewendet. Darüber hinaus existiert für pentakoordinierte Verbindungen der von Addison *et al.* eingeführte τ_5 -Wert, der eine trigonale Bipyramide von einer quadratischen Pyramide abgrenzt. Dieser erlaubt auch die qualitative Abschätzung der Abweichung von dem jeweiligen idealen Polyeder und ist ein Indikator dafür, wie weit die Struktur von einem Transformationspfad entfernt ist, der ein Polyeder in das andere überführt (in diesem Fall der Berry-Pfad).^[376] Allerdings erlaubt dieser keine Differenzierung zwischen quadratischen Pyramiden, die sich in der Abweichung des Zentralatoms von der Grundfläche unterscheiden. Zudem unterscheidet er nicht zwischen Strukturen, die auf dem Berry-Pfad zu finden sind und diesen, die dem Pseudo-Berry-Pfad folgen, der eine trigonale Bipyramide in ein vakantes Oktaeder überführt. Aus diesen Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit lediglich die von Alvarez begründete Methode der *continous shape measurements* (CShM) zur Einteilung des Koordinationspolyeders verwendet.^[1]

Der Faktor $S_p(R)$ für die Bestimmung des geometrischen Körpers nach dieser Methode (*shape measure*) wird aus der Entfernungen der äquivalenten Atompositionen q_k im Bezugskörper und der jeweiligen Struktur mit N als der Normalisierungsfaktor für größenunabhängige Werte erhalten:

$$S_p(R) = \frac{\sum_{k=1}^N q_k^2}{N} \cdot 100 \quad (6.11)$$

Aus der obigen Definition lässt sich entnehmen, dass $S_p(R)$ zwischen 0 und 100 liegt. Der Wert erreicht Null, wenn die Problemstruktur P und die Referenzstruktur R den gleichen geometrischen Körper zeigen und er wächst mit der Grad der Deformation.^[1]

Für die stereochemische Analyse von Verbindungen, die sich voneinander nur geringfügig durch die geometrischen Parameter abgrenzen, ist es nützlich, zwischen zwei alternativen Referenzstrukturen (P und T) zu unterscheiden. So kann eine *shape*-Karte generiert werden, in der die übernommenen Polyederformen auf einfache Weise graphisch dargestellt und miteinander verglichen werden. Außerdem zeigt die untere linke Region solch einer *shape*-Karte anschaulich den Transformationspfad zwischen zwei Referenzpolyedern. Die S_R -Werte aller Strukturen X auf solch einem Transformationspfad gehorchen dabei dem folgenden Ausdruck:^[1]

$$\arcsin \frac{\sqrt{S_X(P)}}{10} + \arcsin \frac{\sqrt{S_X(T)}}{10} = \vartheta_{PT} \quad (6.12)$$

wobei $\vartheta_{P,T}$ der Symmetriewinkel ist, eine Konstante für jedes Polyederpaar. Strukturen, deren $S_p(R)$ -Werte nicht auf einem solchen Verzerrungspfad zu finden sind, folgen dieser Gleichung dagegen nicht. Die Abweichung von diesem Weg kann dann durch den folgenden Term ermittelt werden:

$$\Delta_i(P,T) = \frac{1}{\vartheta_{PT}} \left[\arcsin \frac{\sqrt{S_i(P)}}{10} + \arcsin \frac{\sqrt{S_i(T)}}{10} \right] - 1 \quad (6.13)$$

Diese Gleichung wird als Pfadabweichungsfunktion (*path deviation function*) bezeichnet, wobei sich i auf eine beliebige Struktur bezieht.^[1] Die Ermittlung all dieser Werte erfolgte mittels der Software *Shape 2.0*, indem die x -, y - und z -Koordinaten des Zentralatoms und der Donoratome aus den Kristallstrukturen entnommen worden.

Als Bezugspolyeder für *continous shape measurements* dienen die platonischen, archimedischen und Johnson-Körper sowie Prismen und Antiprismen. Folglich ergeben sich für tetrakoordinierte Verbindungen drei Koordinationsfiguren: Tetraeder ($T-4$), der seltenere Sägebock ($SS-4$, engl. *seesaw*, auch Wippe oder *cis-divakantes Oktaeder* genannt) und das Quadrat. Die Möglichkeiten der Deformation in einer charakteristischen *shape*-Karte sind in Abb. 6.1 gezeigt. Dabei begrenzen die *Spread*-, *Scissoring*- und *Umbrella*-Deformationen die strukturell bedeutsame Region dieser *shape*-Karte. Die *Plier*- und *Scissoring*-Deformationen dürfen in Anwesenheit von bidentaten Liganden erwartet werden, die Bindungswinkel um das Zentralatom erzwingen können, die sich von denen in idealen Polyedern unterscheiden. Eine *Umbrella*-Deformation ist dagegen eher in Gegenwart von tridentaten Liganden mit zyklischer oder tripodaler Anordnung bedeutsam.^[1,238]

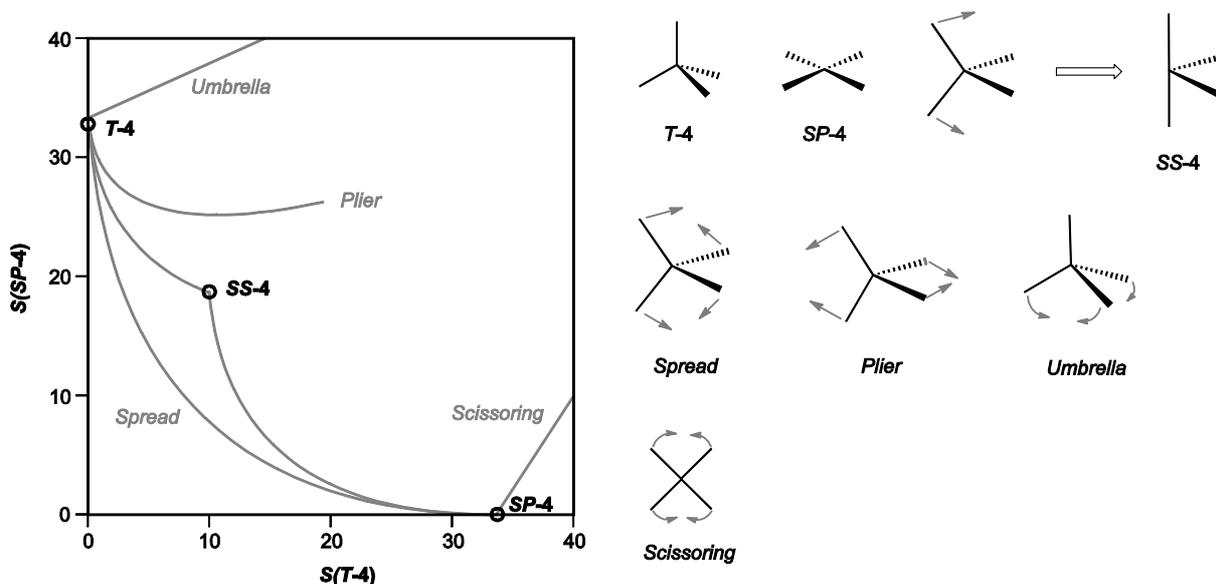


Abbildung 6.1: Links: *Shape*-Karte für strukturelle Verzerrungen des Tetraeders und des Quadrats innerhalb der chemisch signifikanten Region. Die Kreise zeigen die Position der drei idealen, fettgedruckten Formen ($T-4$: Tetraeder, $SS-4$: Sägebock oder Wippe, $SP-4$: quadratisch-planar). Rechts: Graphische Veranschaulichung der idealen Polyeder und deren Verzerrungen.^[1]

Bei Koordinationsverbindungen mit fünf Liganden sind fünf ideale Koordinationsfiguren möglich: Das Pentagon ($PP-5$), das vakante Oktaeder oder auch quadratische Pyramide nach Johnson genannt ($vOC-5$, $J1$), die trigonale Bipyramide ($TBPY-5$), die quadratische Pyramide ($SPY-5$) und die trigonale Bipyramide nach Johnson ($JTBPY-5$, $J12$). $PP-5$, $TBPY-5$ und $SPY-5$ sind sphärische

Referenzkörper, d. h. die Eckpunkte sind gleich weit vom geometrischen Zentrum entfernt. Die nicht-sphärischen Referenzkörper beschreiben eher kantenverknüpfte, polyedrisch aufgebaut Moleküle wie Borane und Metallcluster, wohingegen die sphärischen Körper eher bei Koordinationsverbindungen zu finden sind. Die Möglichkeiten der Deformation und die zugehörige *shape*-Karte sind in Abb. 6.2 dargestellt.^[1,236]

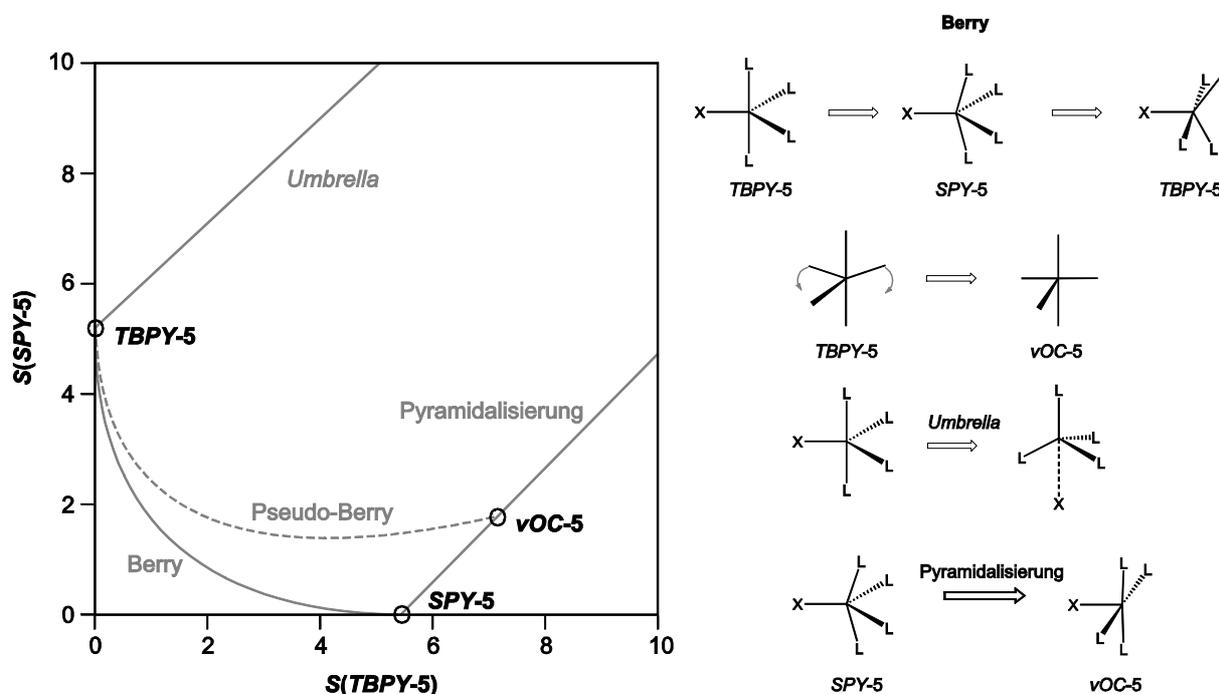


Abbildung 6.2: Links: *Shape*-Karte für pentakoordinierte Metallzentren. Die Kreise zeigen die Position der drei idealen, fettgedruckten Formen an ($TBPY-5$: Trigonale Bipyramide, $SPY-5$: quadratische Pyramide, $vOC-5$: Vakantes Oktaeder). Die gestrichelte Linie zeigt den Pfad an, der eine trigonale Bipyramide in ein vakantes Oktaeder überführt. Rechts: Graphische Veranschaulichung der möglichen Deformationen einschließlich des Berry-Pfads.^[1,236]

Im hexakoordinierten Fall sind ebenso fünf geometrische Körper von Bedeutung: Hexagon ($HP-6$), Oktaeder ($OC-6$), pentagonale Bipyramide ($PP-6$), trigonales Prisma ($TPR-6$) und die pentagonale Bipyramide nach Johnson ($JPPY-6$, $J2$). Dabei sind insbesondere das Oktaeder und das trigonale Prisma hervorzuheben, die durch eine trigonale Bailar-Drehung ineinander überführt werden können (s. Abb. 6.3, S. 259).^[1] Aufgrund der hohen Zahl der hier diskutierten Kupfer(II)-Verbindungen ist der Jahn–Teller-Effekt, d. h. die Elongation oder Kompression einer oktaedrischen Koordinationsumgebung die wichtigste Deformation. Der Grad dieser tetragonalen Verzerrung wird hier durch den Unterschied zwischen langen und kurzen Bindungslängen Δ festgelegt, der positiv oder negativ sein kann (> 0 für elongierte Oktaeder, d. h. zwei lange und vier kurze Atomabstände; < 0 für die umgekehrte Verzerrung zu einem gestauchten Oktaeder). Die Abhängigkeit des Faktors für oktaedrische Symmetrie vom Verzerrungsparameter Δ kann mit folgender Gleichung ausgedrückt werden:^[235]

$$S(O_h) = 5.39 \cdot \Delta^2 - 0.33 \cdot |\Delta| \quad (6.14)$$

In der *shape*-Karte ist die tetragonale Deformation durch eine Gerade angegeben, deren Gleichung durch folgenden Ausdruck gegeben ist (itp: ideales trigonales Prisma):^[235]

$$S(O_h) = 1.23 \cdot S(itp) - 20.52 \quad (6.15)$$

Mit diesen beiden Gleichungen kann der $S(R)$ -Wert für den idealen Jahn–Teller-Fall einem berechneten $S_p(R)$ -Wert gegenübergestellt werden. Weitere Deformationen des Oktaeders und die charakteristische *shape*-Karte sind in Abb. 6.3 gezeigt. Die Pfade zur Elongation oder Kompression eines trigonalen Prismas sowie die pentagonale Bipyramide sind aufgrund der geringen Bedeutung für die in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen nicht eingezeichnet.

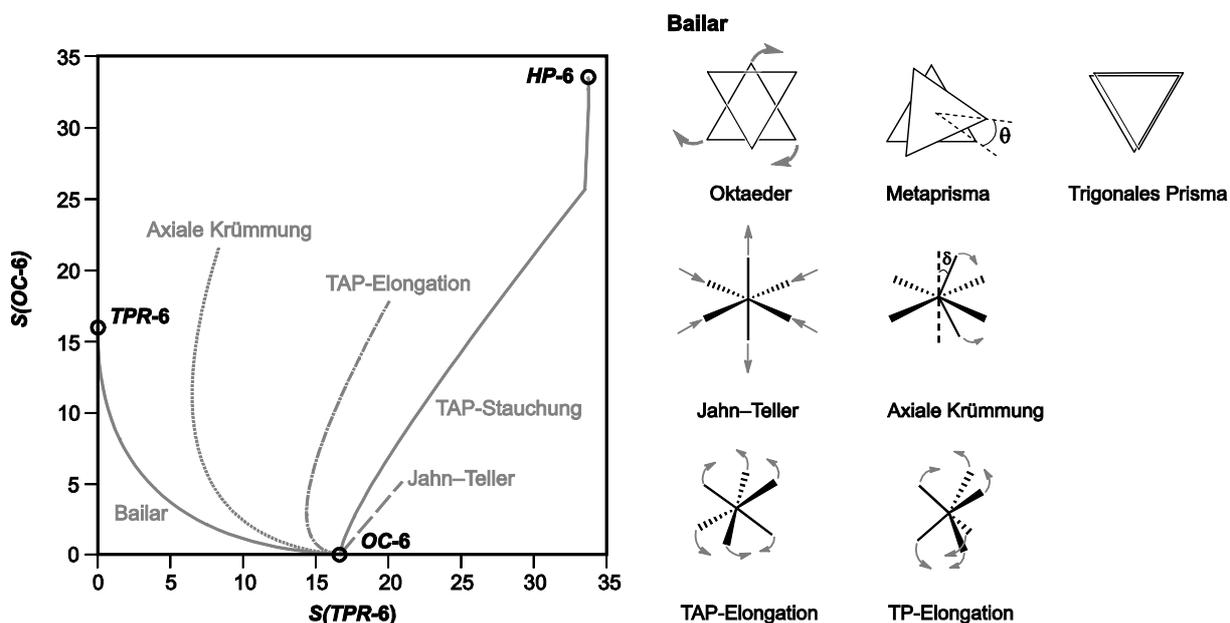


Abbildung 6.3: Links: *Shape*-Karte für hexakoordinierte Metallzentren. Die Kreise zeigen die Position der drei idealen fettgedruckten Formen an (TAP: Trigonales Antiprisma TPR-6: Trigonales Prisma, OC-6: Oktaeder, HP-6: Hexagon). Rechts: Graphische Veranschaulichung des Bailar-Pfads und möglicher Deformationen.^[1]

6.16 Computerchemische Methoden und Programme

Die für diese Arbeit berechneten Molekülstrukturen und Energien wurden allgemein quantenchemisch mithilfe des Molekülorbital-Verfahrens erzeugt. Dabei wurde sowohl auf reine Dichtfunktionaltheorie als auch auf Hybrid-Methoden (DFT/Hartree-Fock) zurückgegriffen. Nachfolgend wird die Vorgehensweise für jede Thematik, die durch theoretische Rechnungen ergänzt wurde, erläutert.

6.16.1 Strukturoptimierung und Frequenzrechnung

Alle Rechnungen wurden mit dem Orca-Software-Paket (Version 3.0.3) durchgeführt.^[377] Molekülstrukturen wurden mit Ahlrichs' def2-tzvp-Basissatzes^[378] sowie mit fünf verschiedenen

Funktionalen (Becke '88 Austausch- und Perdew '86 Korrelation-Funktional BP, das TPSS-meta-GGA-Funktional, die Hybridversion von TPSS namens TPSSh, die Ein-Parameter-Hybrid-Version des Perdew–Burke–Ernzerhof-GGA-Funktionalens namens PBE0 und das in der Literatur häufig verwendete B3LYP-Funktional) optimiert.^[379–383] Das COSMO-Modell diente dazu, wässrige Bedingungen zu simulieren.^[384] Dispersionskorrektur wurde mittels Becke-Johnson-Dämpfung durchgeführt.^[385–387] Gefundene stationäre Punkte wurden durch nachträgliche Frequenzanalyse bestätigt. Als Minimum gilt eine Struktur, wenn die berechneten Frequenzen einen größeren Wert als -50 cm^{-1} aufweisen.^[243] Die Koordinaten der Verbindung *rac*-[Cu₂L₂H₋₄] wurden aus der Molekülstruktur von Li₄[Cu₂(*rac*-tartH₋₂-κ²O¹,O²:κ²O³,O⁴)₂].11.75H₂O entnommen,^[33] während die Anfangsstruktur von Cu₂L₂H₋₄ mittels GaussView Vers. 5.0.8 erstellt wurde.^[388] Im System Kupfer(II)/*rac*-Weinsäure/NH₃ wurde ein quadratisch-pyramidales und ein trigonal-bipyramidales [Cu(NH₃)₅]²⁺ sowie ein quadratisch-pyramidales und ein trigonal-bipyramidales [Cu(NH₃)₄(H₂O)]²⁺ optimiert. Diese Rechnungen dienten dazu, Stickstoffatome von Sauerstoffatomen in der Kristallstruktur zu unterscheiden. Details zur Optimierung sind im Ergebnisteil beschrieben.

6.16.2 Broken-symmetry-Rechnungen

Broken-symmetry-Rechnungen wurden ebenfalls mit dem Orca-Software-Paket (Version 3.0.3) durchgeführt.^[377] Dazu wurden zunächst die Koordinaten eines Anions aus der Kristallstruktur von KNa[Cu₂(*rac*-Glc1,6A₂1,2,6H₋₃-κ⁴O¹,O²,O⁵,O⁶)₂(H₂O)]·4H₂O (Cu1/Cu2) entnommen und die X–H-Bindungen unter Verwendung des B3LYP-Funktionalens, des COSMO-Solvensmodells und unter Berücksichtigung der Dispersionskorrektur verfeinert.^[379,382,384–387] Eine Frequenzanalyse bestätigte das Erreichen eines stationären Punkts. Die anschließende *broken-symmetry*-Analyse wurde ebenfalls mit dem Funktional B3LYP durchgeführt, wobei die *FlipSpin*-Methode verwendet wurde. Dieses Verfahren nutzt die individuellen Spindichten und wird durch die Befehle *FlipSpin* und *FinalMs* aufgerufen. Nach dem Konvergieren der High-Spin-Wellenfunktion werden α- und β-Spinblöcke der Dichte bestimmter Zentren ausgetauscht. Auf diese Weise sind beliebige Spinanordnungen zugänglich.^[257,377,389] Daraus kann die Kopplungskonstante sowie die Stärke des Überlapps der magnetischen Orbitale ermittelt werden. Orbitalwechselwirkungen wurden mit Gabedit 2.4.6 betrachtet, mit POV-Ray 3.62 dargestellt und mit GIMP 2.8 bearbeitet.

7 Anhang

7.1 Ergebnisse der *shape*-Rechnungen zu 3

Nachfolgend sind tabellarisch die Ergebnisse der CShM-Rechnungen zur Verbindung $\text{Li}_7[\text{Cu}_8(\text{L-tarH}_{-2}\text{-}\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2\text{O}^3, \text{O}^4)_4(\text{L-tarH}_{-1}\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (**3**) dargestellt (Tab. 7.1–7.3 und Tab. 7.4, S. 260).

Tabelle 7.1: CShM-Werte jeder Koordinationsstruktur der pentakoordinierten Kupfer-Ionen in **3**.^[1,236]

Zentralatom	<i>PP-5</i>	<i>vOC-5</i>	<i>TBPY-5</i>	<i>SPY-5</i>	<i>JTBPY-5</i>
Cu2	30.78581	1.74102	4.42504	0.81145	7.76434
Cu4	21.51243	3.59731	6.29281	3.14646	9.17267
Cu6	31.04797	1.85838	4.80690	0.63016	8.10984
Cu7	31.53148	1.33245	6.01738	0.71097	8.81532

Tabelle 7.2: Abweichung von den charakteristischen Pfaden für jedes pentakoordinierte Kupfer-Ion in **3**.^[1,236]

Zentralatom	Abweichung vom Berry-Pfad in %	Abweichung vom Pseudo-Berry-Pfad in %
Cu2	29.0	25.5
Cu4	84.4	62.0
Cu6	28.3	30.4
Cu7	41.9	32.5

Tabelle 7.3 CShM-Werte jeder Koordinationsstruktur der hexakoordinierten Kupfer-Ionen in **3**.^[1,235]

Zentralatom	<i>HP-6</i>	<i>PPY-6</i>	<i>OC-6</i>	<i>TPR-6</i>	<i>JPPY-6</i>
Cu1	31.23166	28.26974	2.38949	17.63166	30.38079
Cu3	31.93203	27.29045	3.79511	15.47285	29.23175
Cu5	26.41229	21.80330	3.45021	12.09351	24.58363
Cu8	32.44784	28.73860	2.42385	17.59188	31.48898

Tabelle 7.4: Abweichung von dem Bailar-Pfad für jedes hexakoordinierte Kupfer-Ion in **3** und erwartete Werte für $S(OC-6)_{JT,ber}$ für den idealen Jahn–Teller-Fall.^[1,235]

Zentralatom	$S(OC-6)_{JT,ber}$	Abweichung vom Bailar-Pfad in %
Cu1	1.16694	39.8
Cu3	-	42.4
Cu5	-	28.6
Cu8	1.11801	39.8

7.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Verfeinerungen der experimentellen Pulverdiffraktogramme von $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\{\text{Cu}(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)\}_n]_n$ (**10**) und $[\{\text{Cu}(\text{L-tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)\}_n]_n$ (**18**) dargestellt (Abb. 7.1, Abb. 7.3, S. 261 und Abb. 7.4, S. 262). Im Falle von **6** ist in einer zusätzlichen Abbildung experimentelles und aus Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm illustriert (Abb. 7.2, S. 262). Aus dem Ergebnis der Verfeinerung dieses Pulverdiffraktogramms geht hervor, dass noch mindestens eine nicht identifizierbare Nebenphase anwesend ist. Die Reflexe dieser konnten weder der Verbindung $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**7**) noch möglichen Natriumsalzen des Tartrats zugeordnet werden. Die aus den Verfeinerungen ermittelten Gitterparameter sind in Tab. 7.5 (S. 262) zusammengefasst.

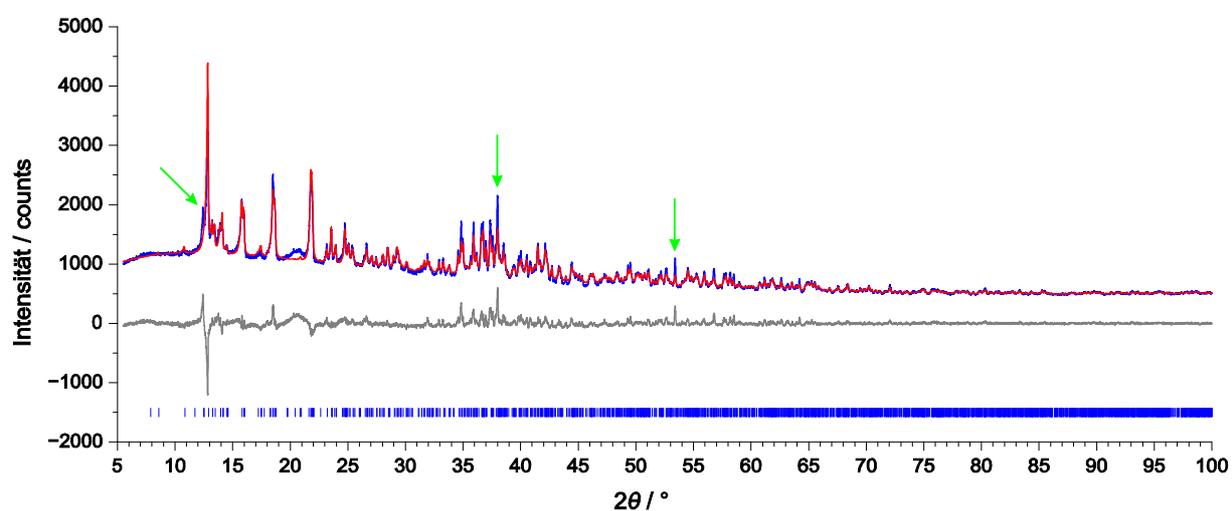


Abbildung 7.1: Beobachtetes (blau) und berechnetes (rot) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung (grau) von **6**. Vertikale Linien zeigen erlaubte Reflexpositionen an. Die Nebenphase ist mit grünen Pfeilen markiert.

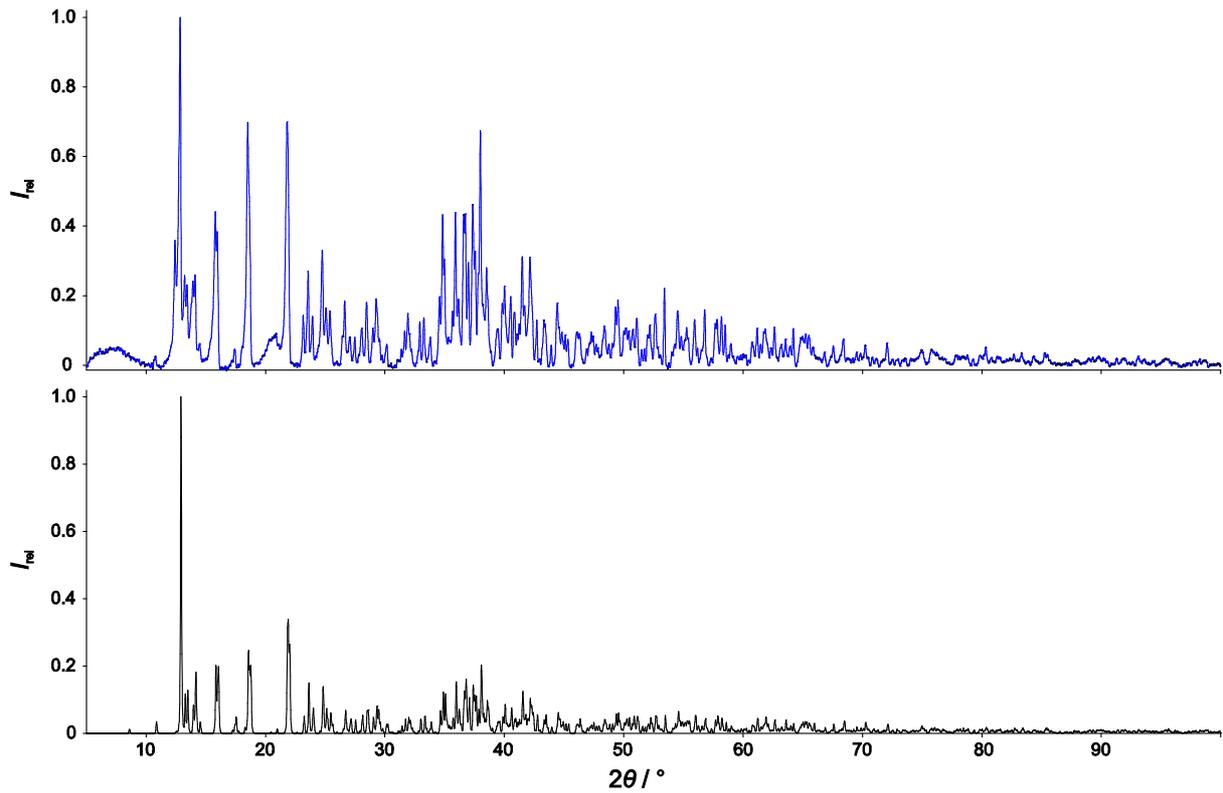


Abbildung 7.2: Experimentelles Pulverdiffraktogramm (oben, Subtraktion des Hintergrunds) und berechnetes Pulverdiffraktogramm aus Einkristalldaten (unten).

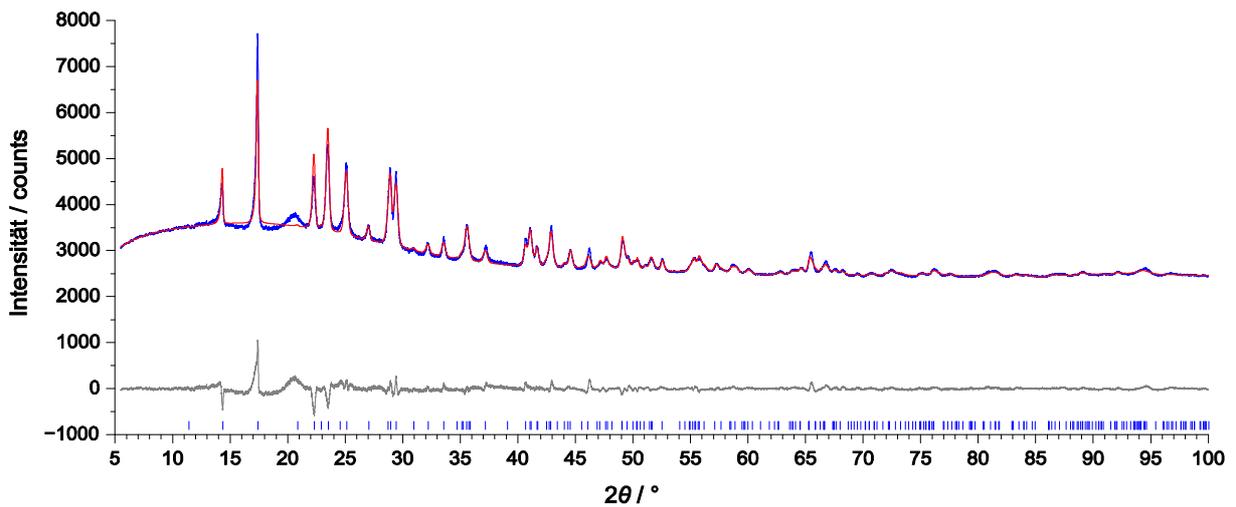


Abbildung 7.3: Beobachtetes (blau) und berechnetes (rot) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung (grau) von **10**. Vertikale Linien zeigen erlaubte Reflexpositionen an.

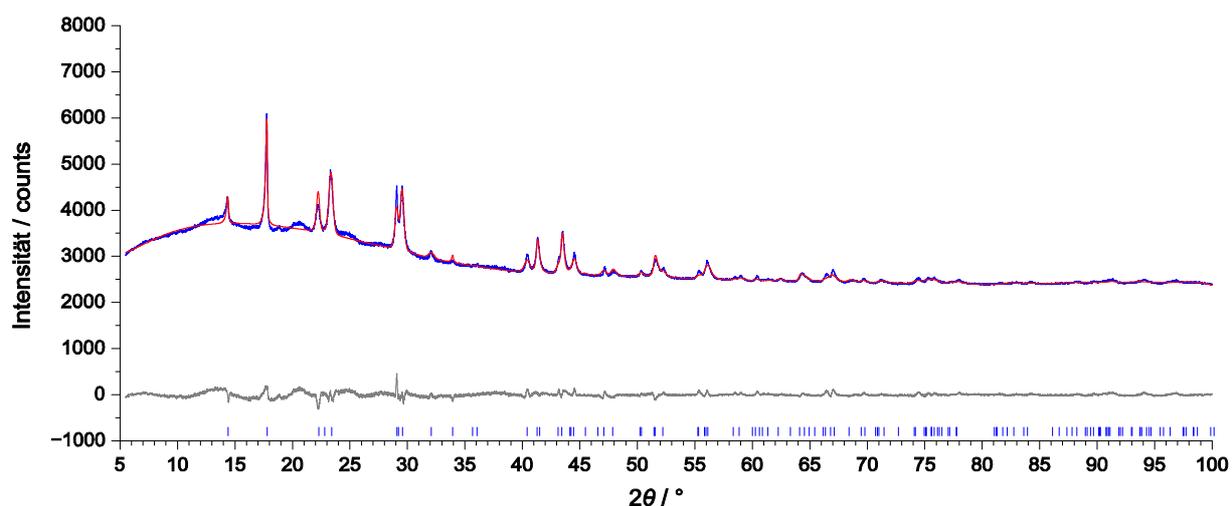


Abbildung 7.4: Beobachtetes (blau) und berechnetes (rot) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung (grau) von **18**. Vertikale Linien zeigen erlaubte Reflexpositionen an.

Tabelle 7.5: Alle aus den Verfeinerungen ermittelten Gitterparameter der Verbindungen **6**, **10** und **18** sowie der entsprechende *goodness of fit* S .

	6	10	18
$a/\text{Å}$	8.747039 ± 0.000246	11.809975 ± 0.000875	5.050310 ± 0.000427
$b/\text{Å}$	15.469009 ± 0.000415	5.021617 ± 0.000373	9.051276 ± 0.000841
$c/\text{Å}$	23.861266 ± 0.000774	8.994146 ± 0.001102	11.558697 ± 0.000971
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	90.28210 ± 0.00228	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
S	1.489	1.004	0.742

7.3 Projektionen der Elementarzellen

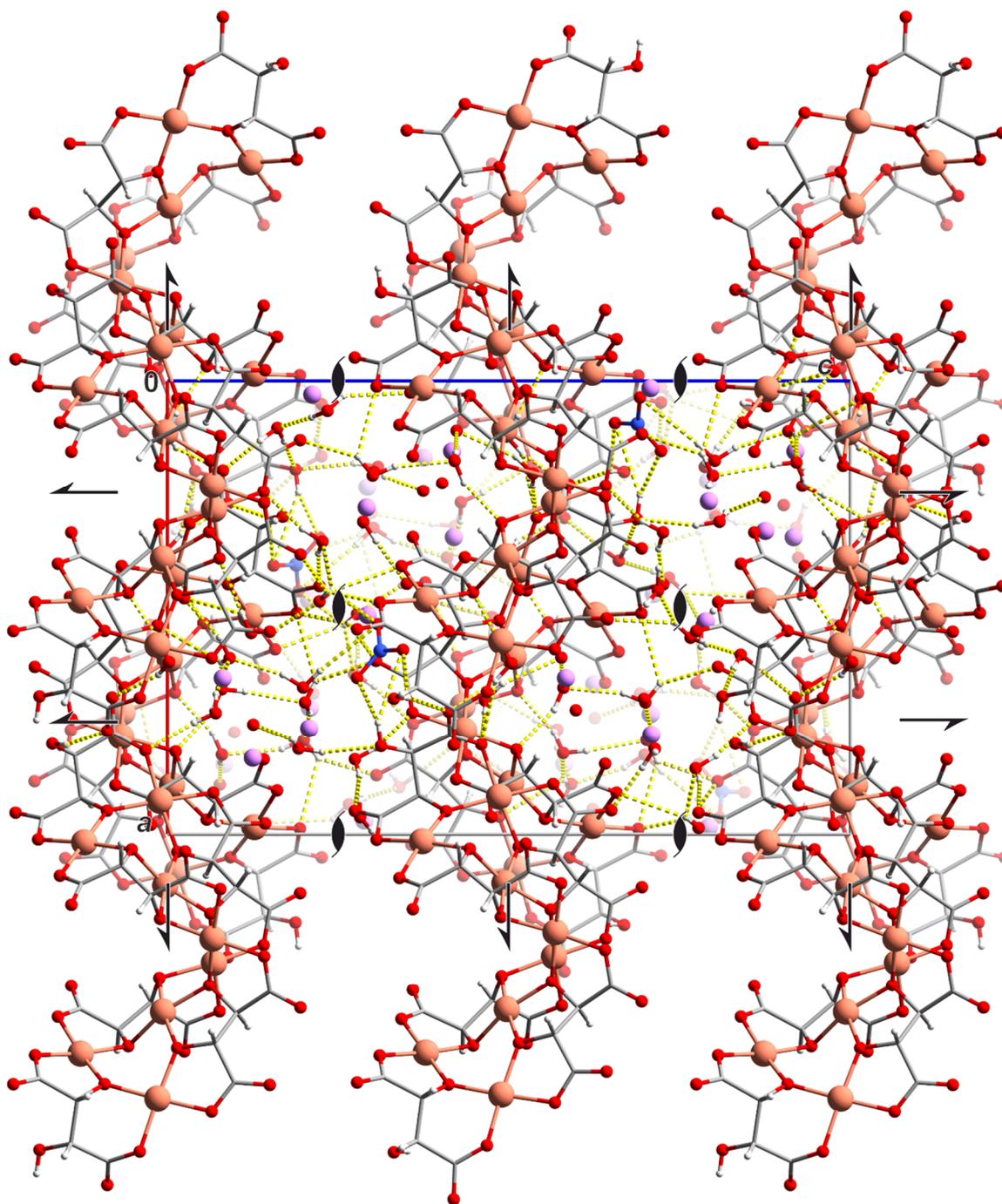


Abbildung 7.5: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **3** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ entlang $[\bar{1}00]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Lithium hellblau, Stickstoff blau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

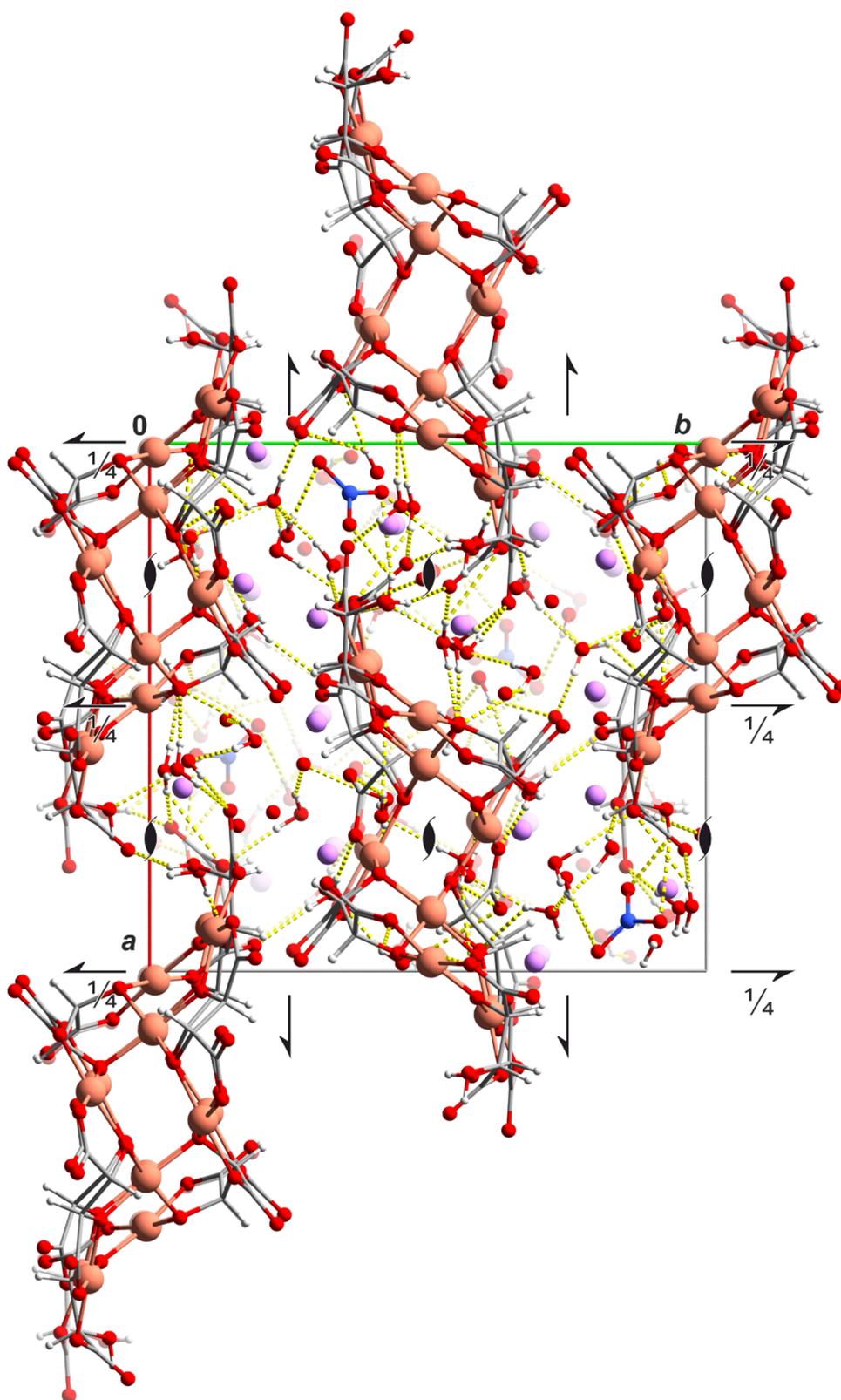


Abbildung 7.6: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **3** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ entlang $[00\bar{1}]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Lithium hellblau, Stickstoff blau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

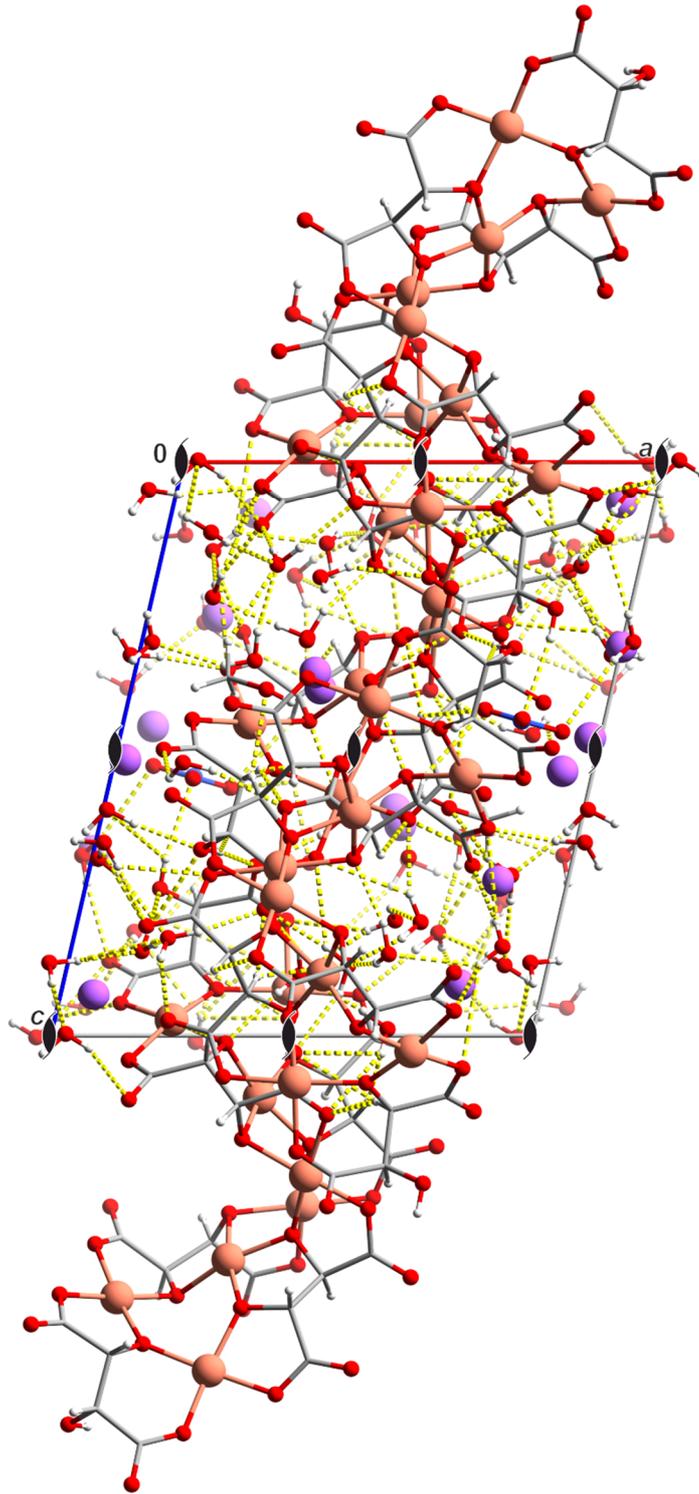


Abbildung 7.7: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **4** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ entlang $[100]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Natrium blauviolett, Stickstoff blau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

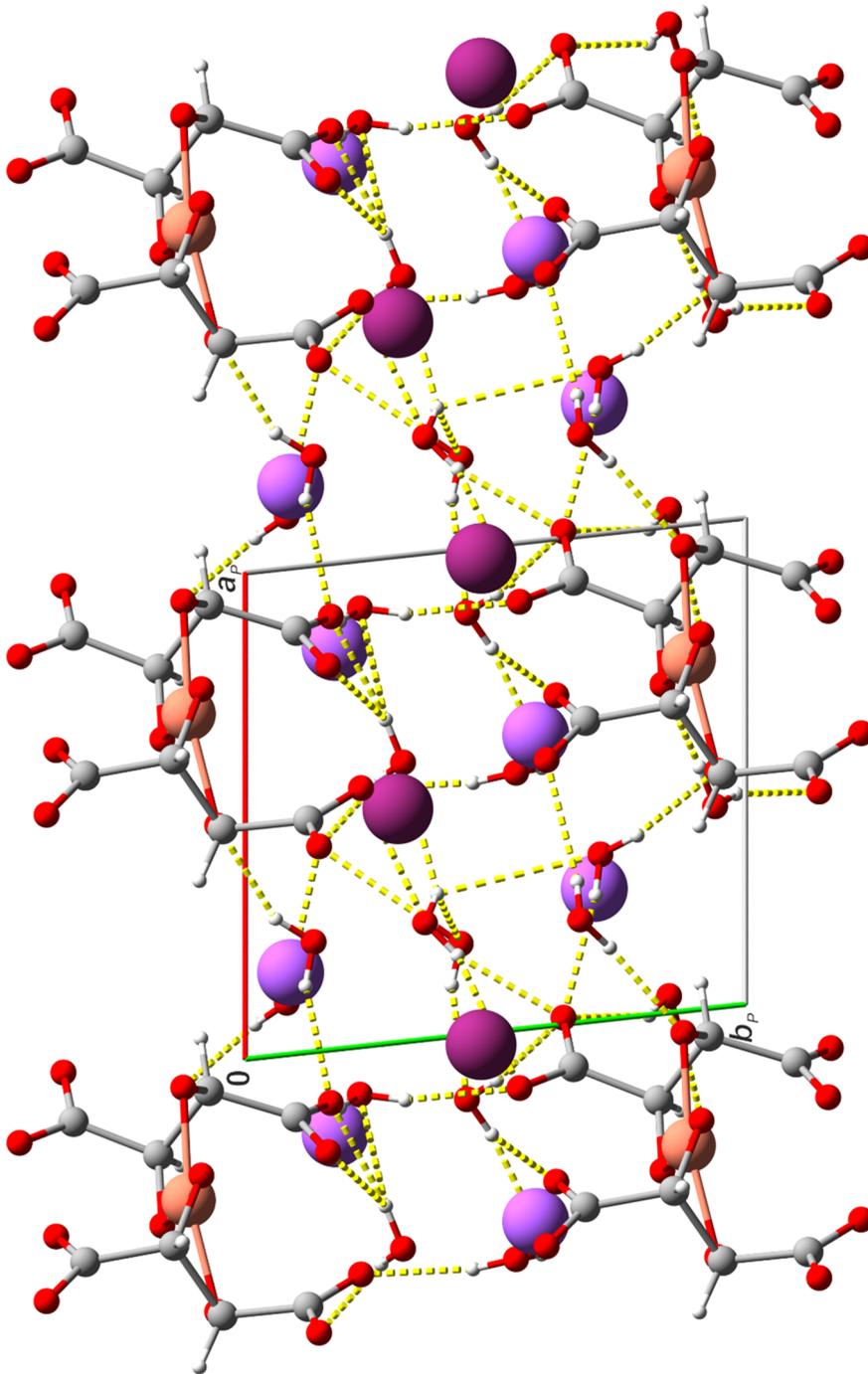


Abbildung 7.8: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **5** in der triklinen Raumgruppe $P1$ entlang $[001]$. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Natrium blauviolett, Kalium rotviolett, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

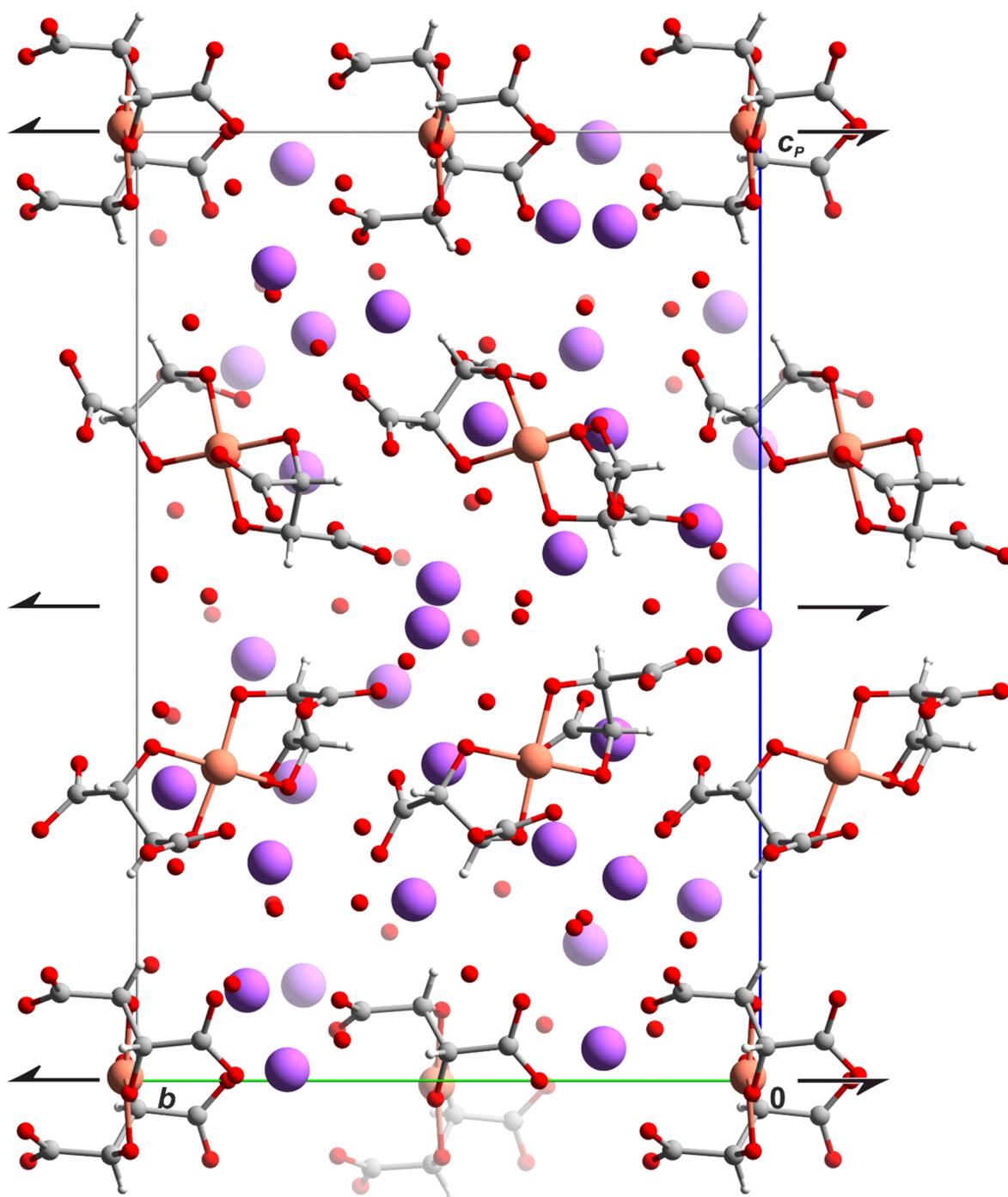


Abbildung 7.9: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **6** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ entlang $[\bar{1}00]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Natrium blauviolett, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß.

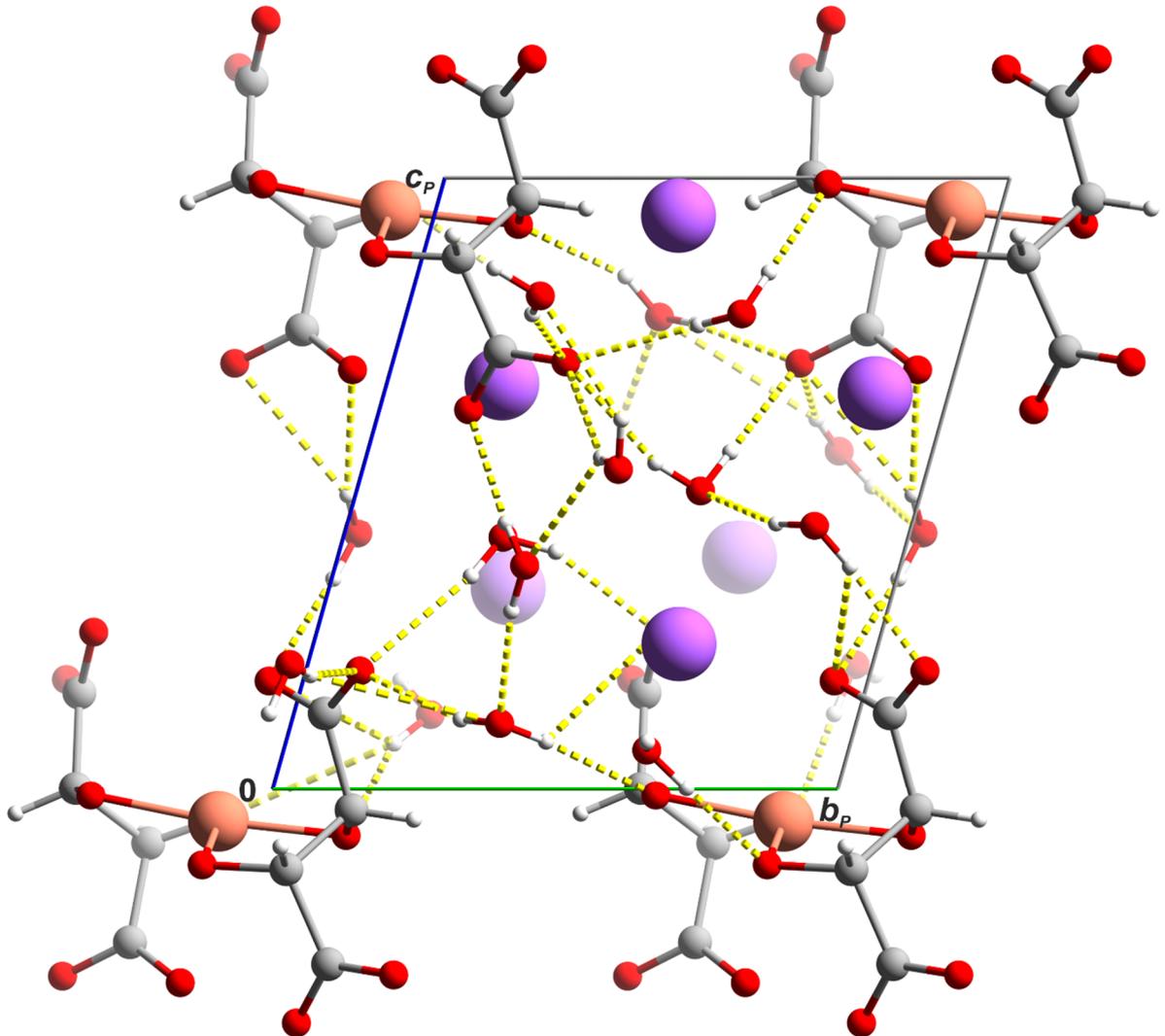


Abbildung 7.10: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **7** in der triklinen Raumgruppe $P1$ entlang $[\bar{1}00]$. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Natrium blauviolett, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

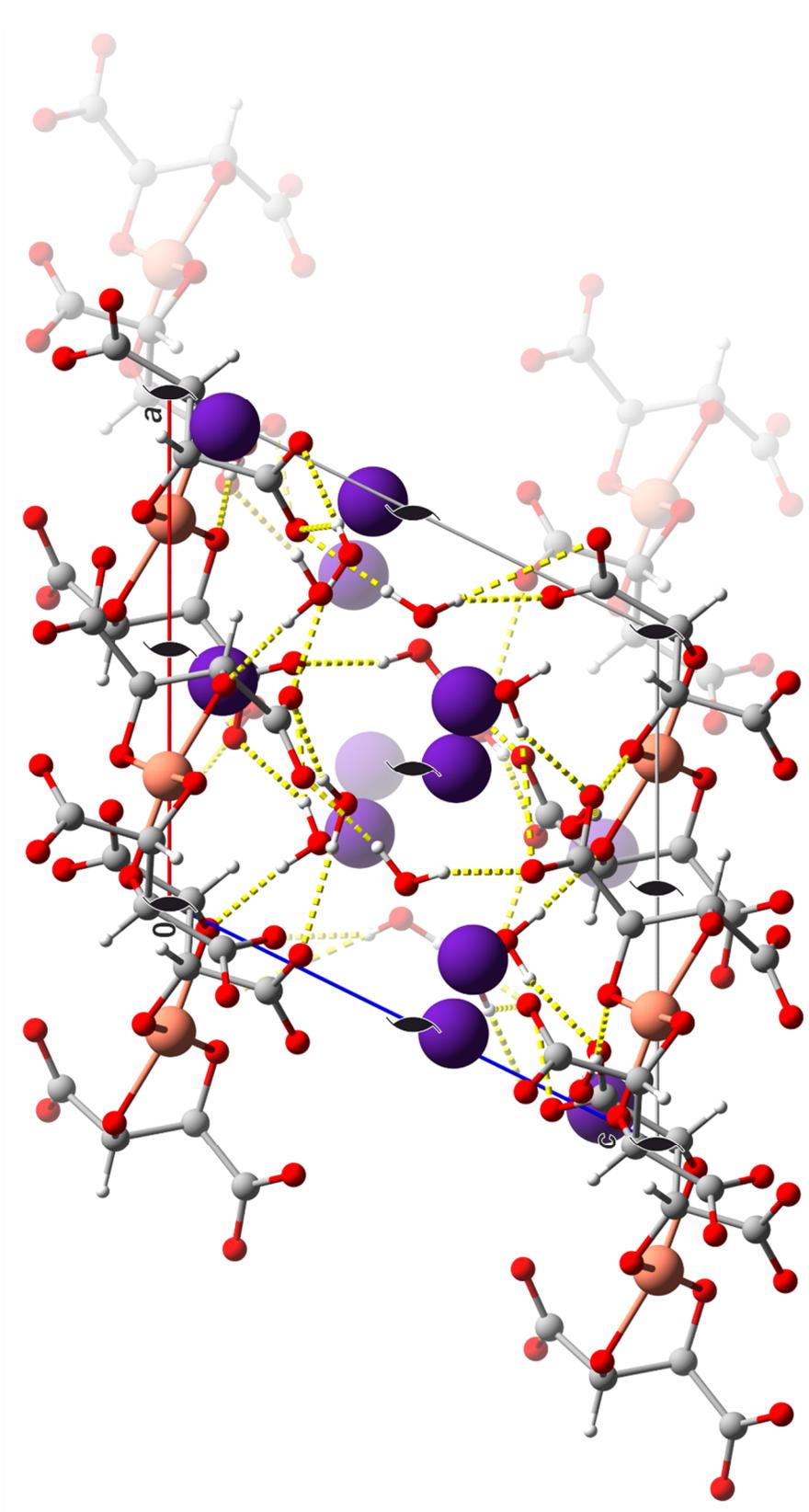


Abbildung 7.11: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **8** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ entlang $[0\bar{1}0]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Cäsium dunkelblau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

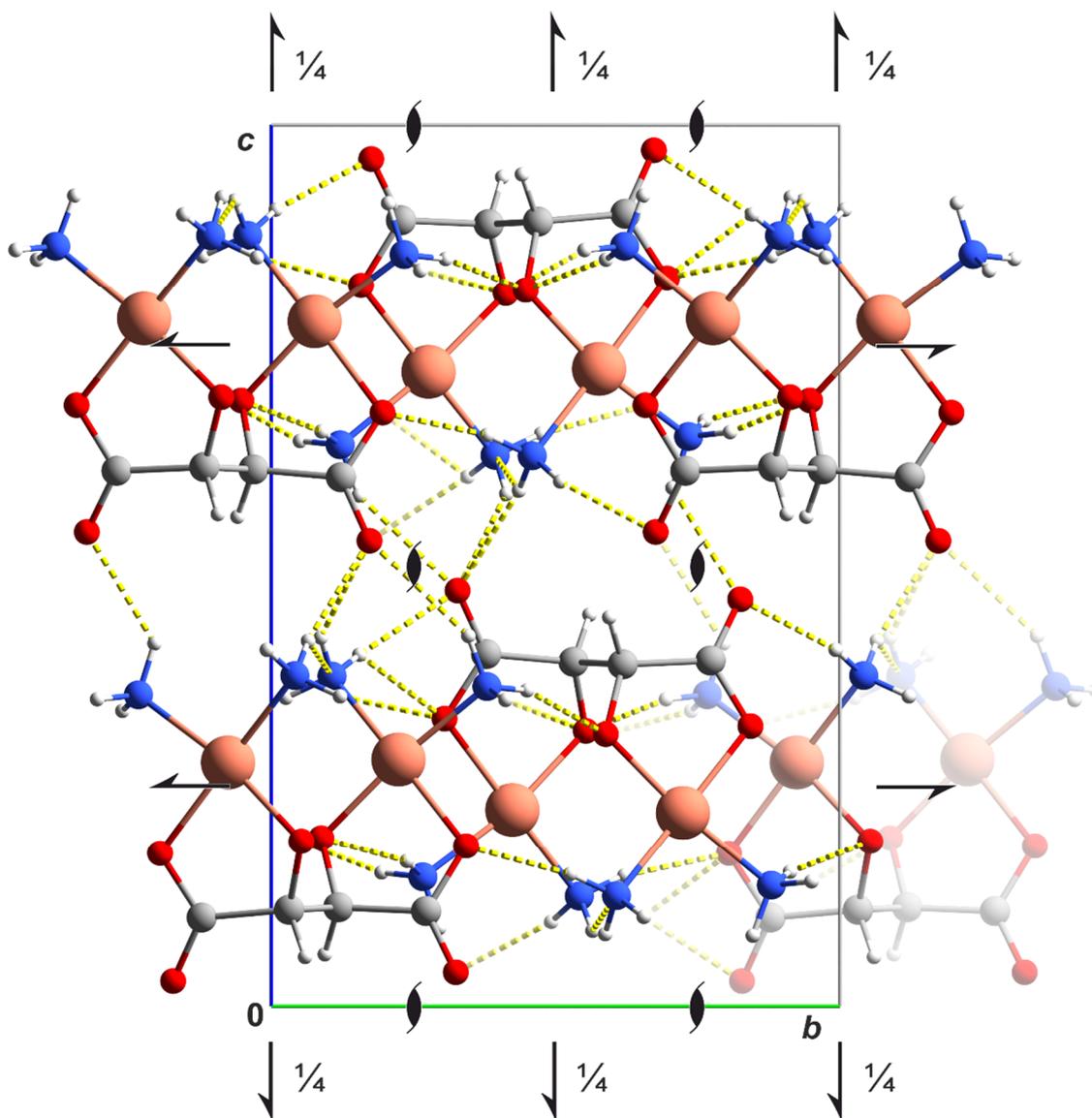


Abbildung 7.12: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **9** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ entlang $[\bar{1}00]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Stickstoff blau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

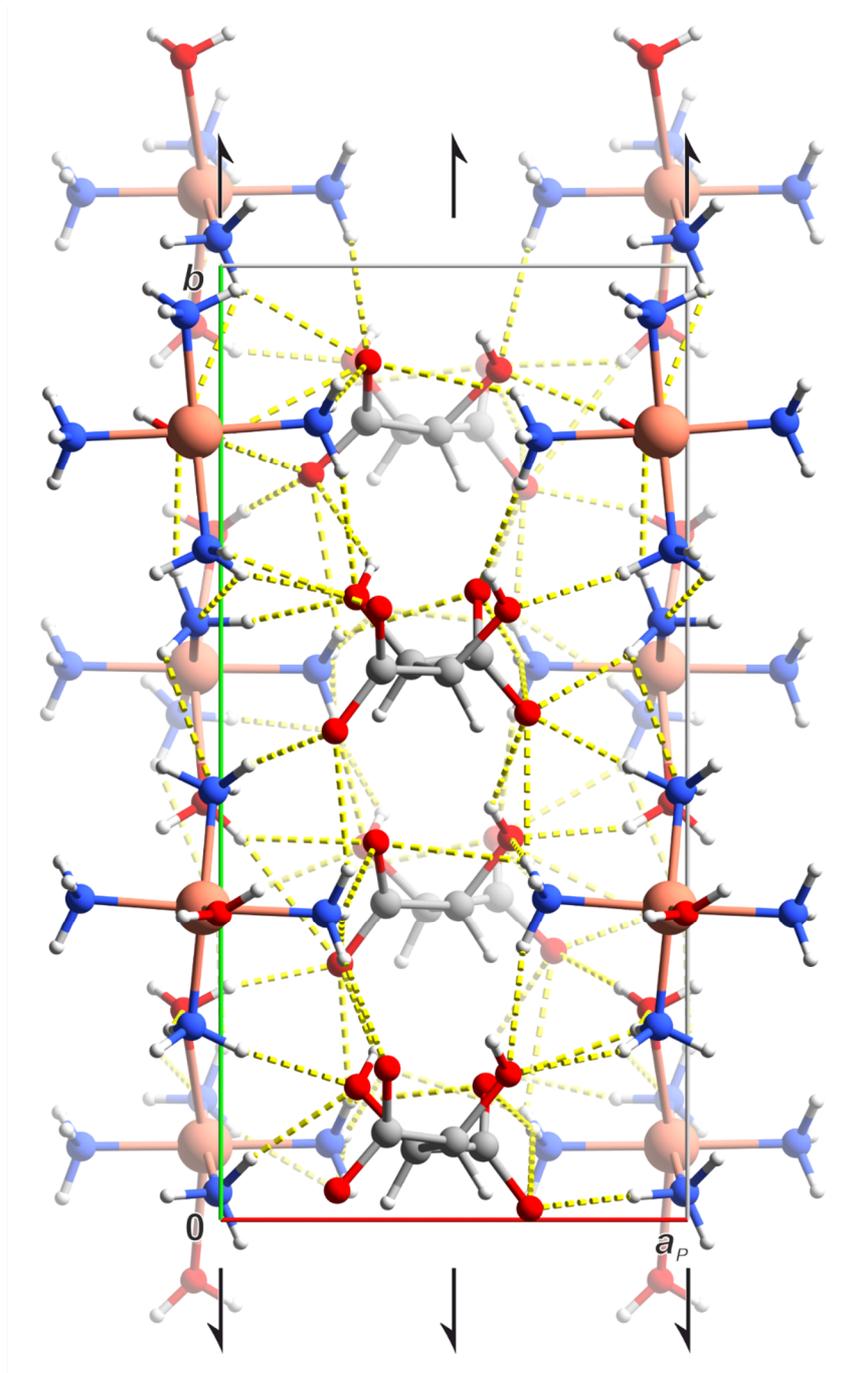


Abbildung 7.13: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **12** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ entlang $[00\bar{1}]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Stickstoff blau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

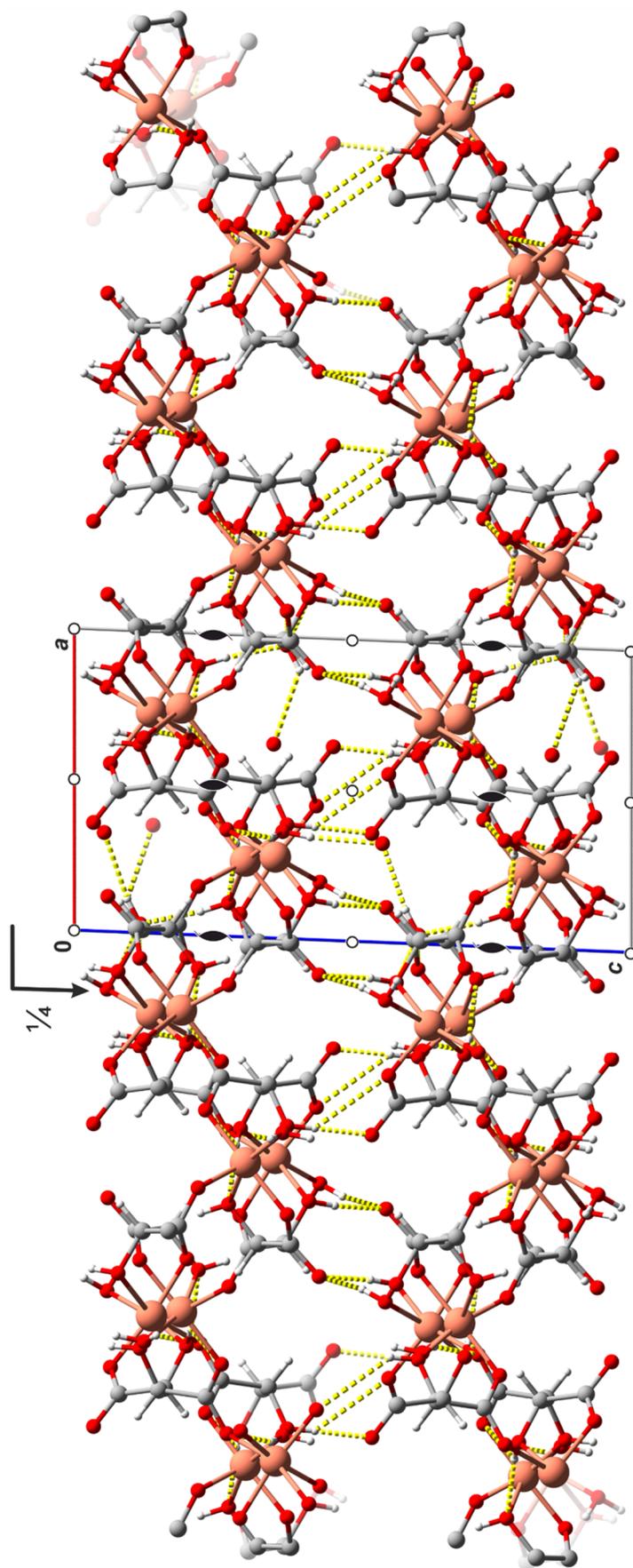


Abbildung 7.14: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **13** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ entlang $[0\bar{1}0]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

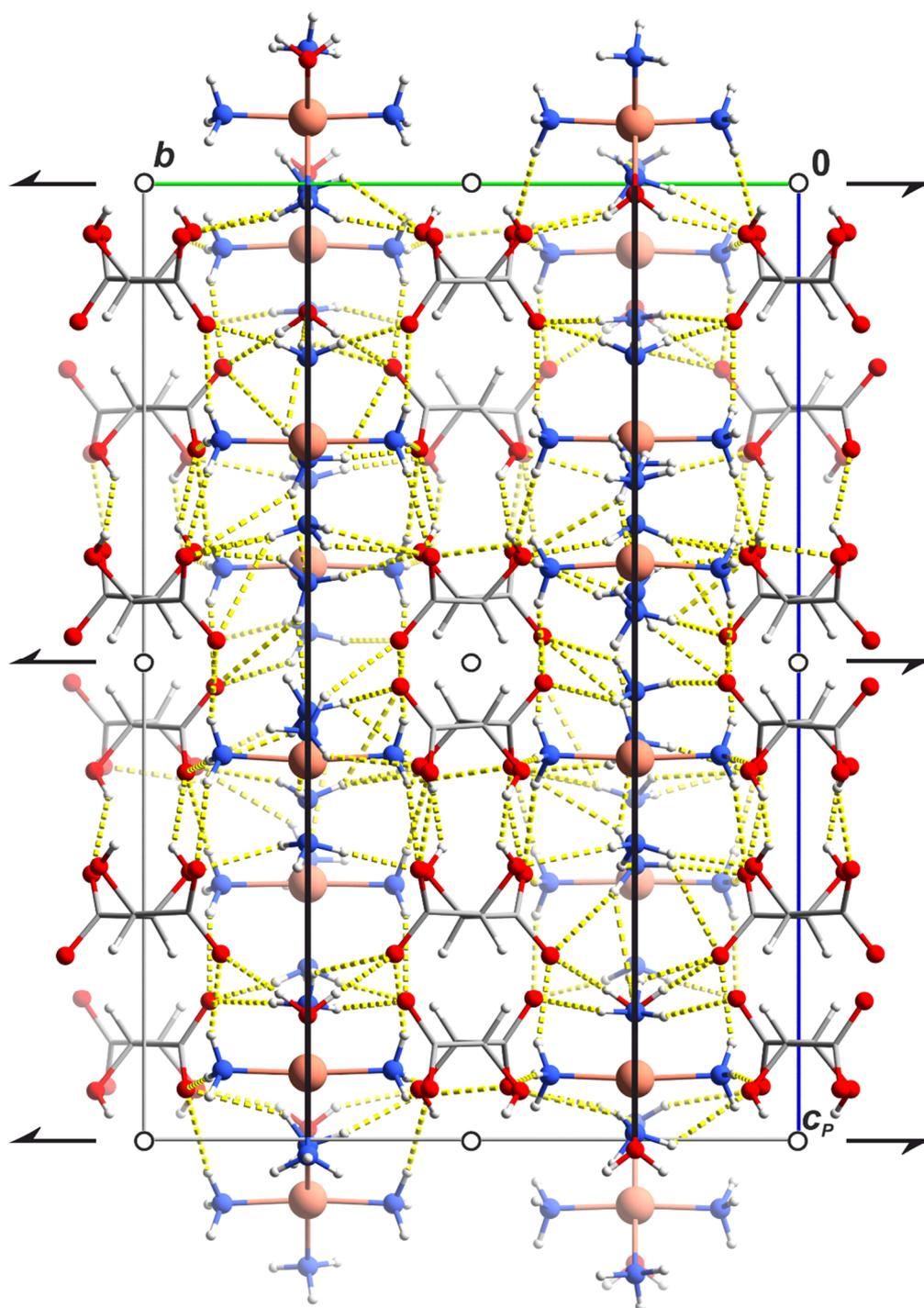


Abbildung 7.15: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **15** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ entlang $[100]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/m$ eingezeichnet. Es ist anzumerken, dass einige Wasserstoffatome aufgrund der speziellen Lage der Stickstoffatome symmetriebedingt fehlgeordnet sind. Um Missverständnisse zu vermeiden, wurde hier lediglich eine Möglichkeit der Besetzung für jeweils drei stickstoffgebundenen Wasserstoffatome illustriert. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Stickstoff blau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

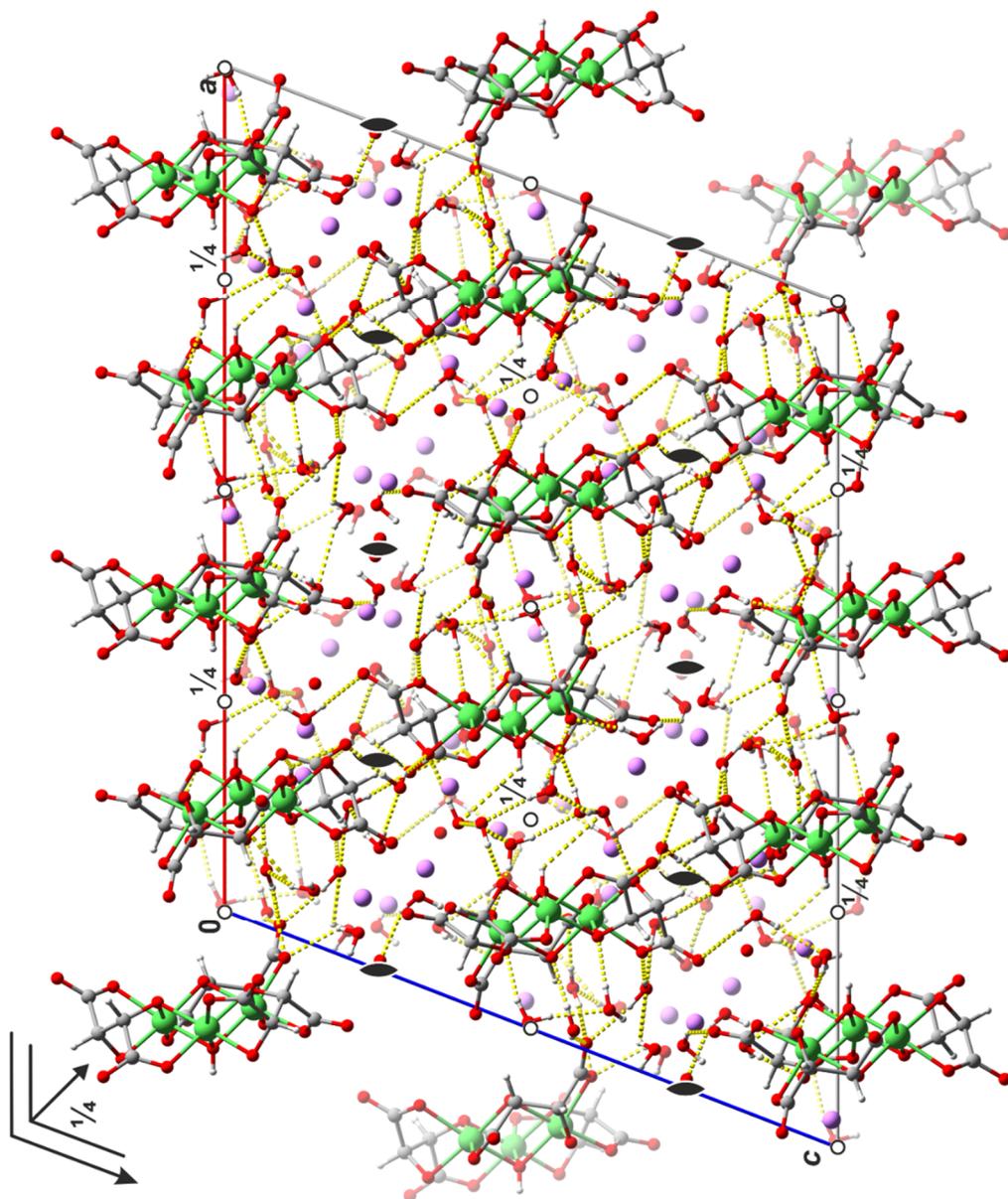


Abbildung 7.16: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **16** in der monoklinen Raumgruppe C2/c entlang [010]. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe C2/c eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Nickel grün, Lithium hellblau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

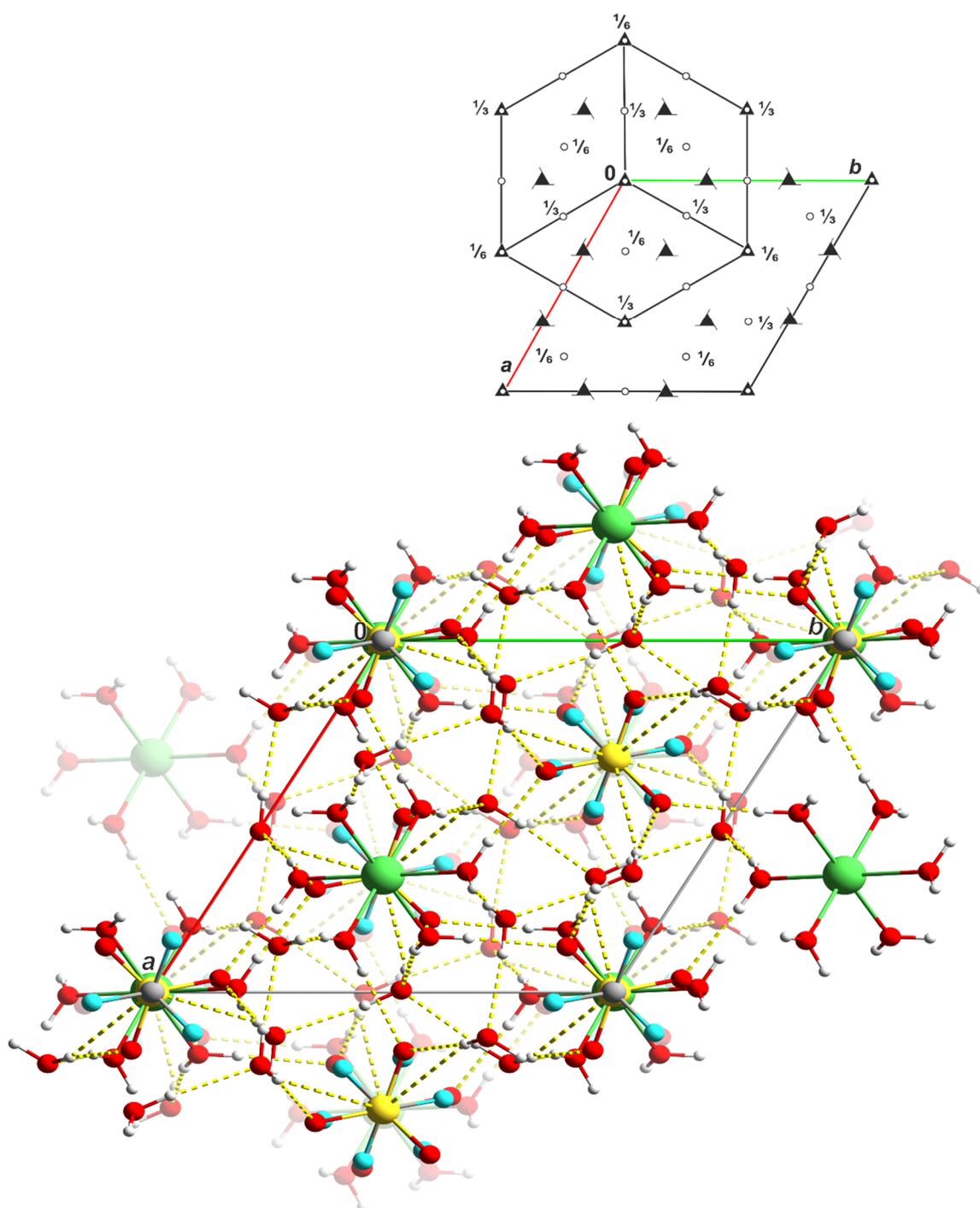


Abbildung 7.17: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **17** in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ entlang $[00\bar{1}]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $R\bar{3}$ sind zur Übersicht in einer schematischen Zelle eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Nickel grün, Fluor türkis, Schwefel grün, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

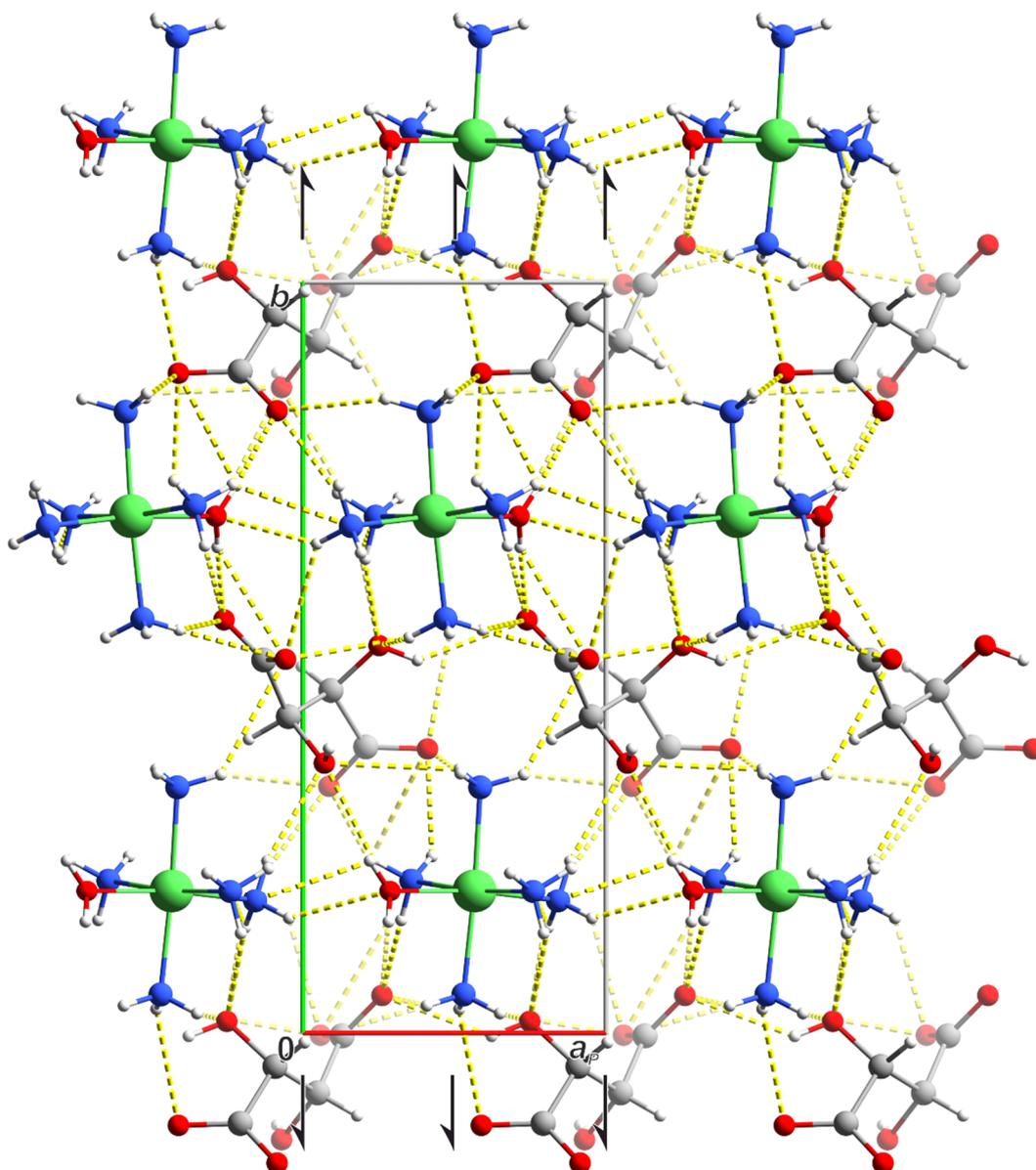


Abbildung 7.18: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **19** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ entlang $[00\bar{1}]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Nickel grün, Stickstoff blau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

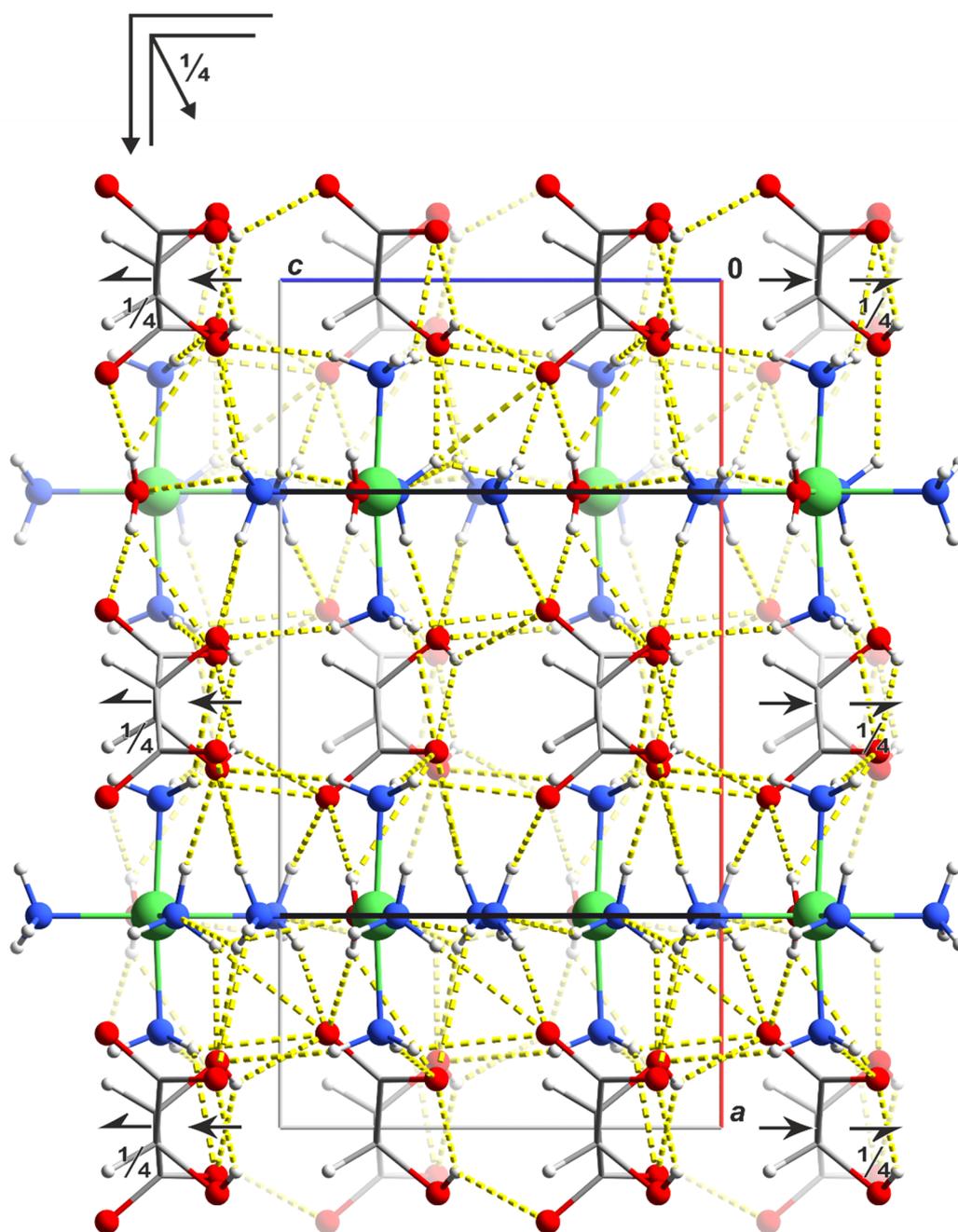


Abbildung 7.19: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **21** in der orthorhombischen Raumgruppe *Ama2* entlang $[00\bar{1}]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe *Ama2* eingezeichnet. Es ist anzumerken, dass einige Wasserstoffatome aufgrund der speziellen Lage der Stickstoffatome symmetriebedingt fehlgeordnet sind. Um Missverständnisse zu vermeiden, wurde hier lediglich eine Möglichkeit der Besetzung für jeweils drei stickstoffgebundenen Wasserstoffatome illustriert. Farbschema: Kohlenstoff grau, Nickel grün, Stickstoff blau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

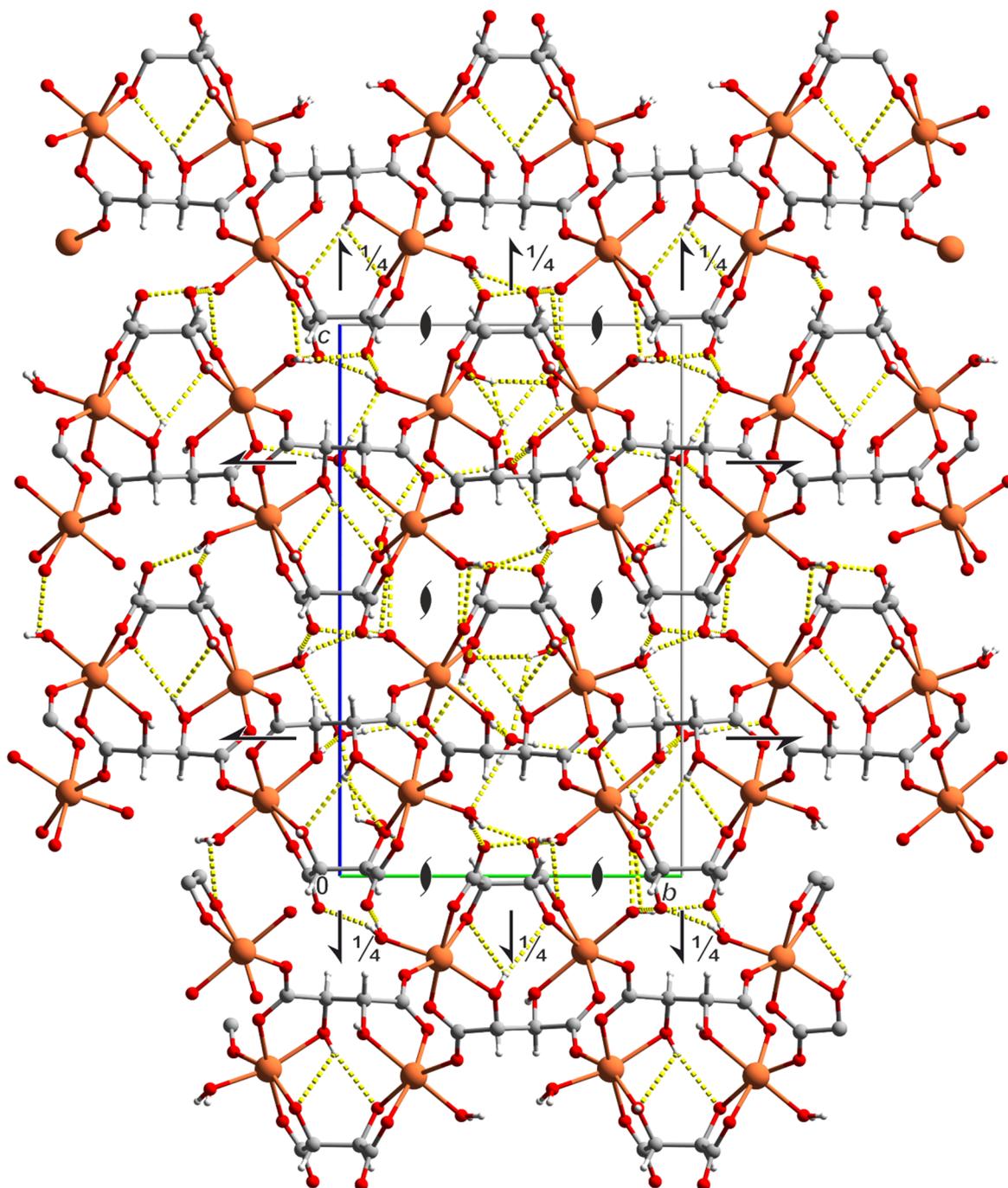


Abbildung 7.20: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **22** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ entlang $[\bar{1}00]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Eisen rotbraun, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

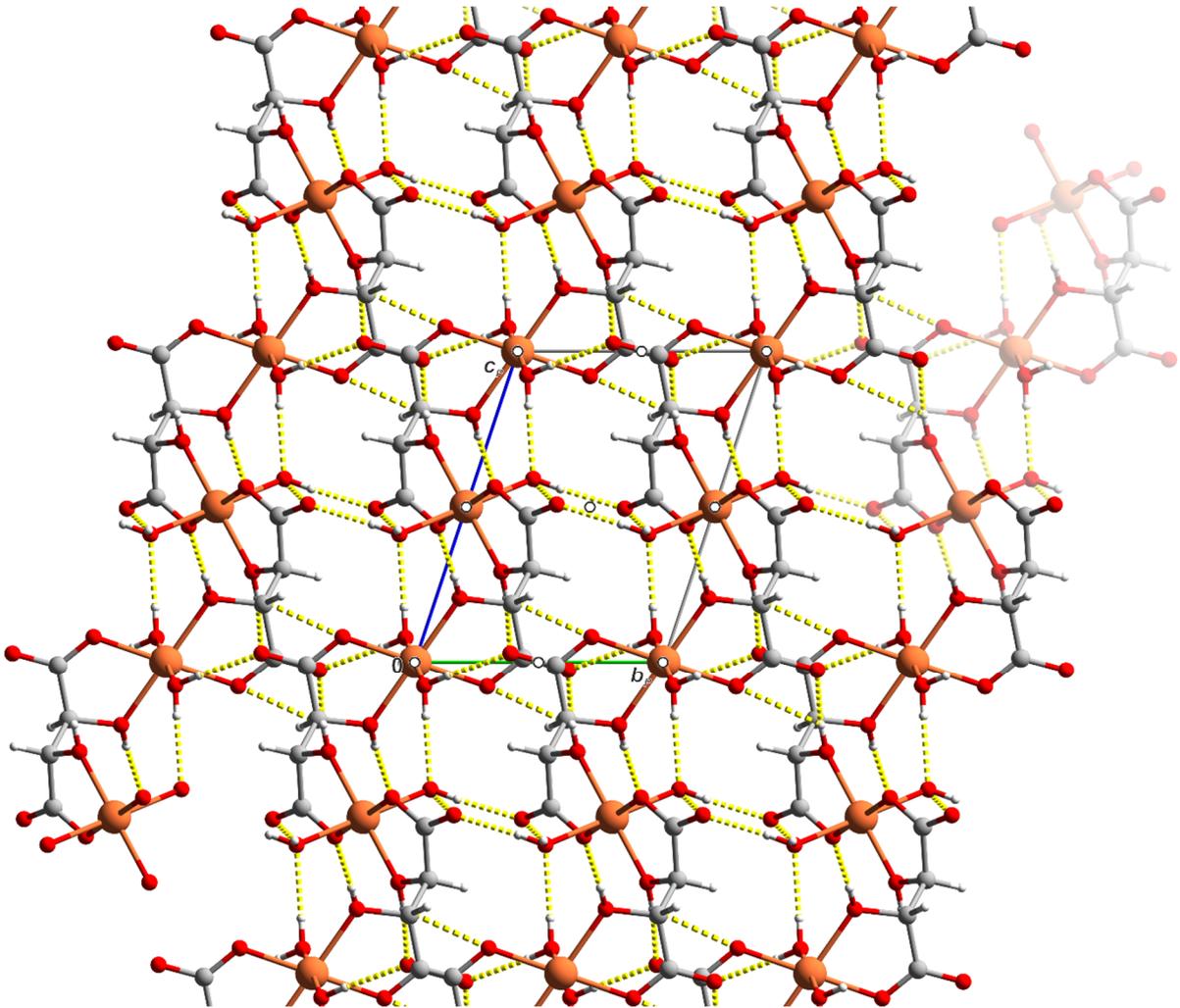


Abbildung 7.21: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **23** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ entlang $[\bar{1}00]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Eisen rotbraun, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

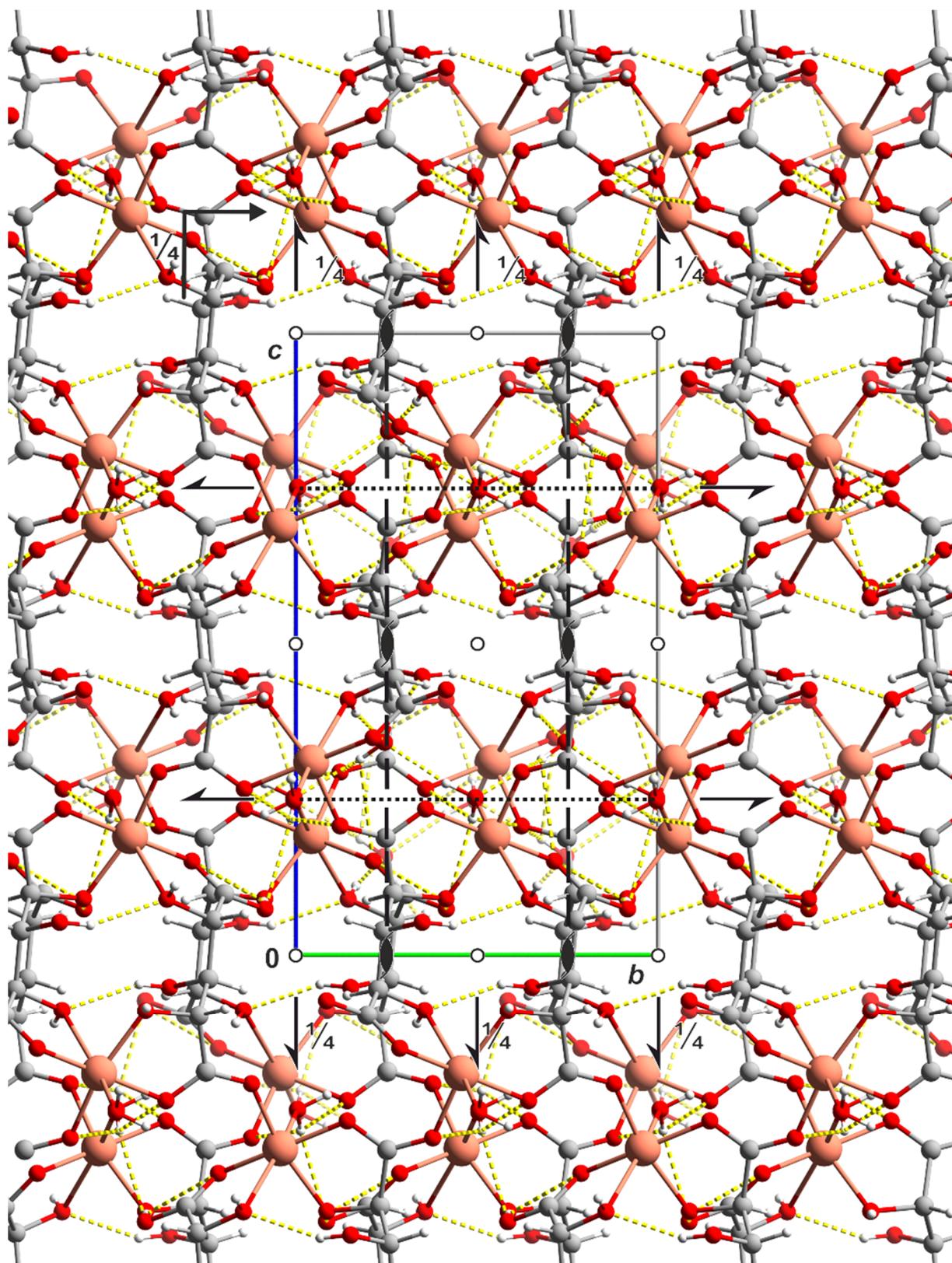


Abbildung 7.22: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **24** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ entlang $[\bar{1}00]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pbca$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

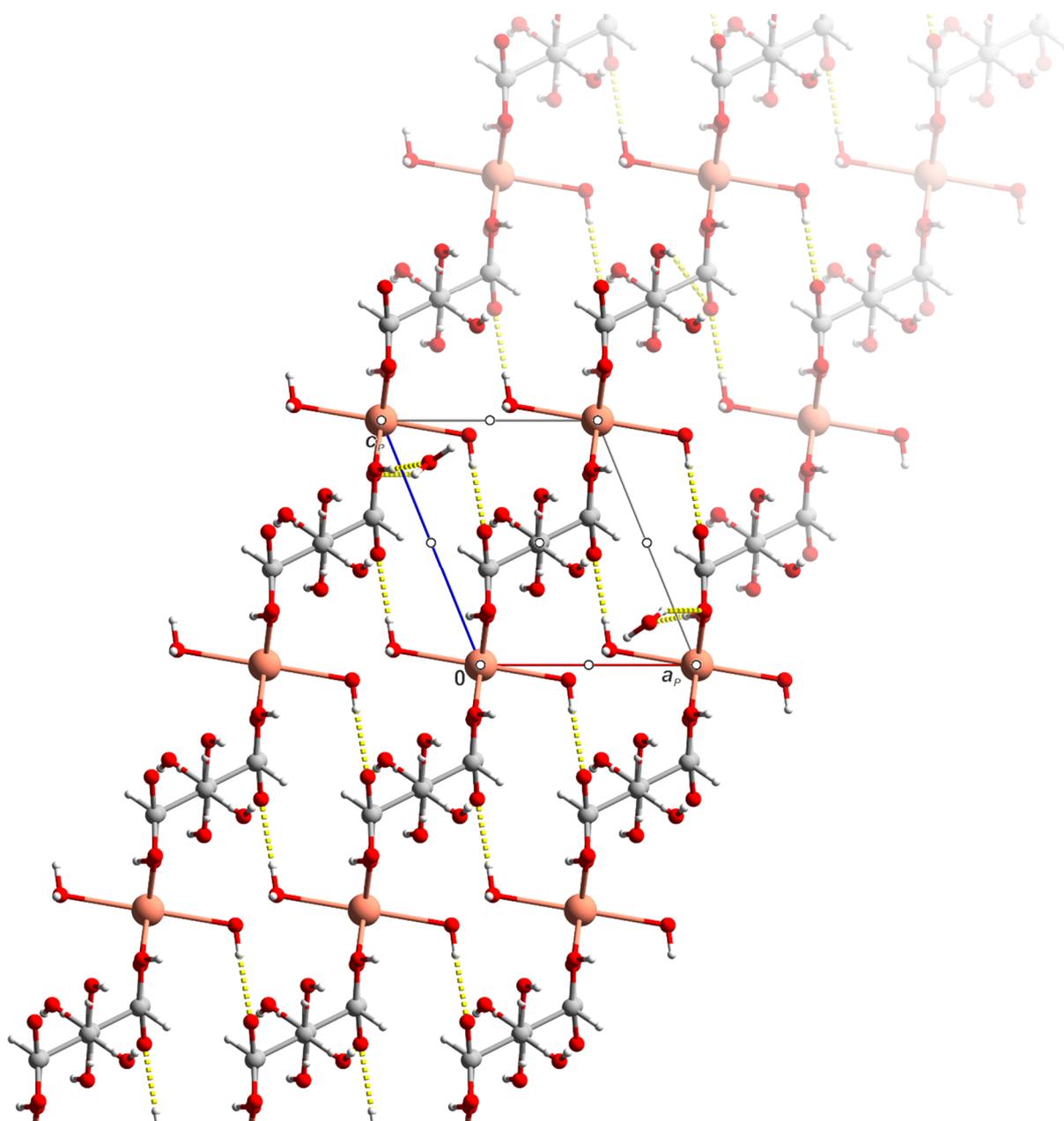


Abbildung 7.23: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **25** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ entlang [010]. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Aufgrund der Lage des Inversionszentrums auf dem Mittelpunkt der Bindung zwischen C3 und C3' sind die Positionen für die OH-Gruppen und die Wasserstoffatome nur zur Hälfte besetzt. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

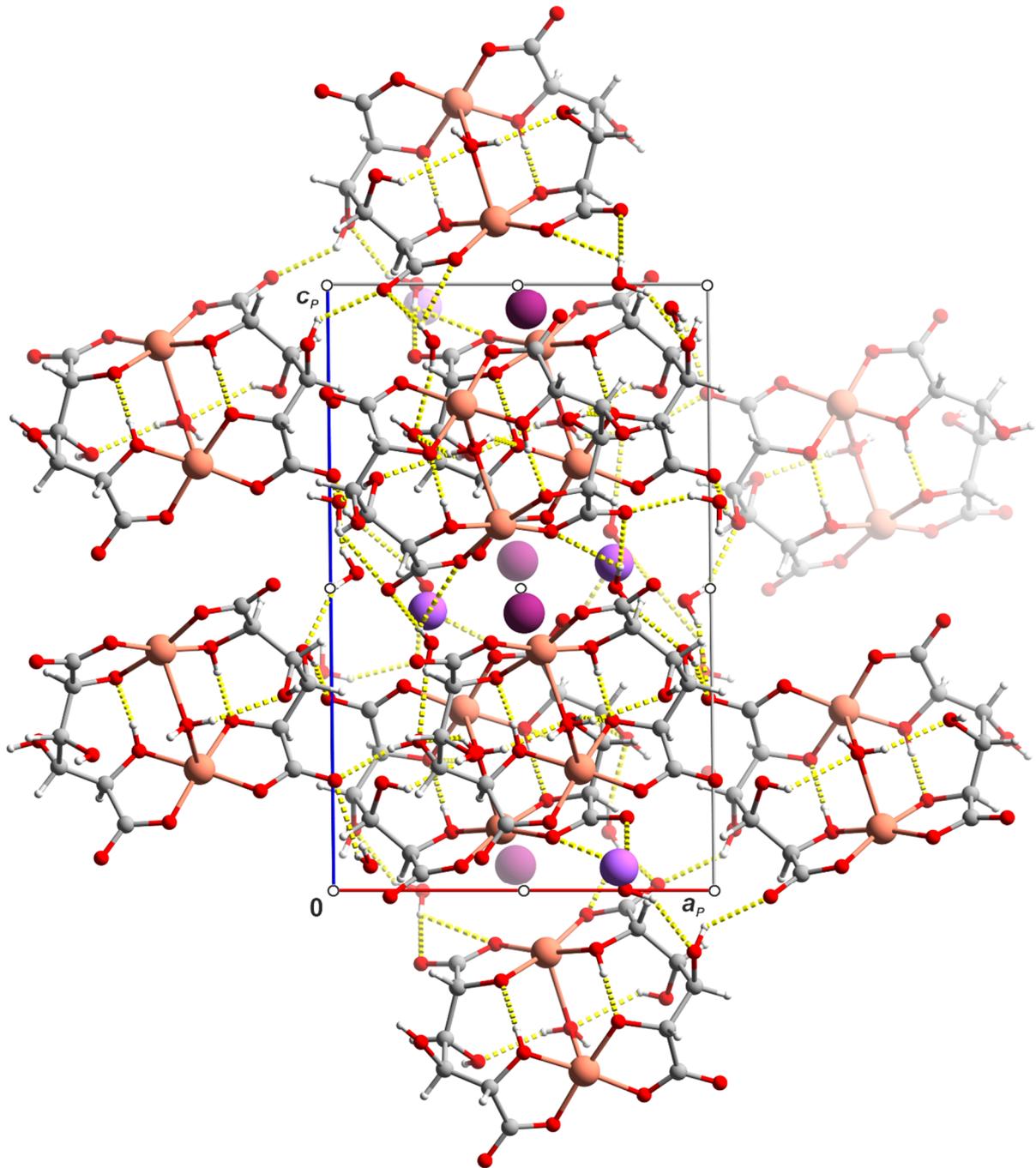


Abbildung 7.24: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **26** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ entlang $[010]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Natrium blauviolett, Kalium rotviolett, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

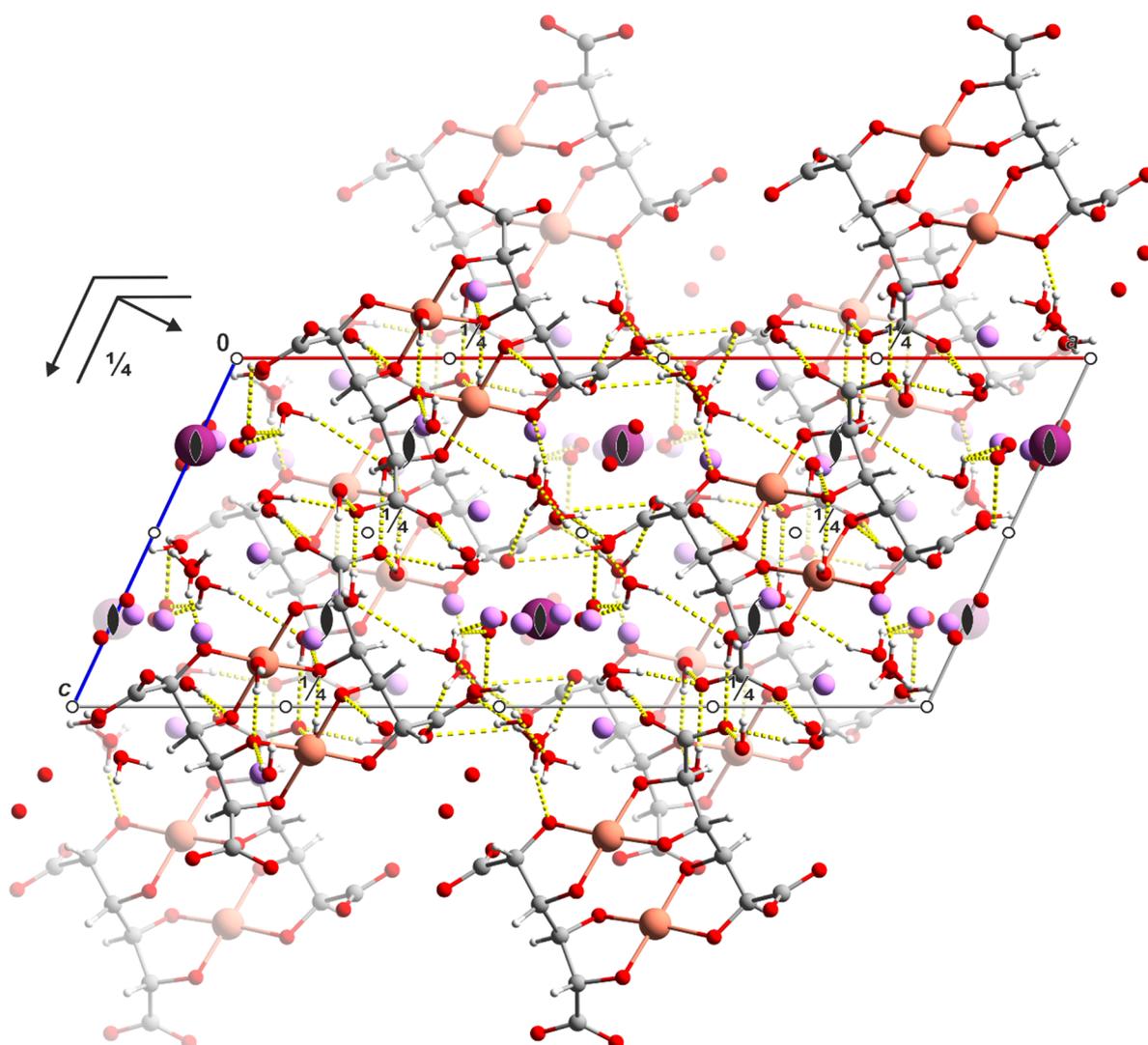


Abbildung 7.25: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **27** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ entlang $[0\bar{1}0]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Lithium hellblau, Kalium rotviolett, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

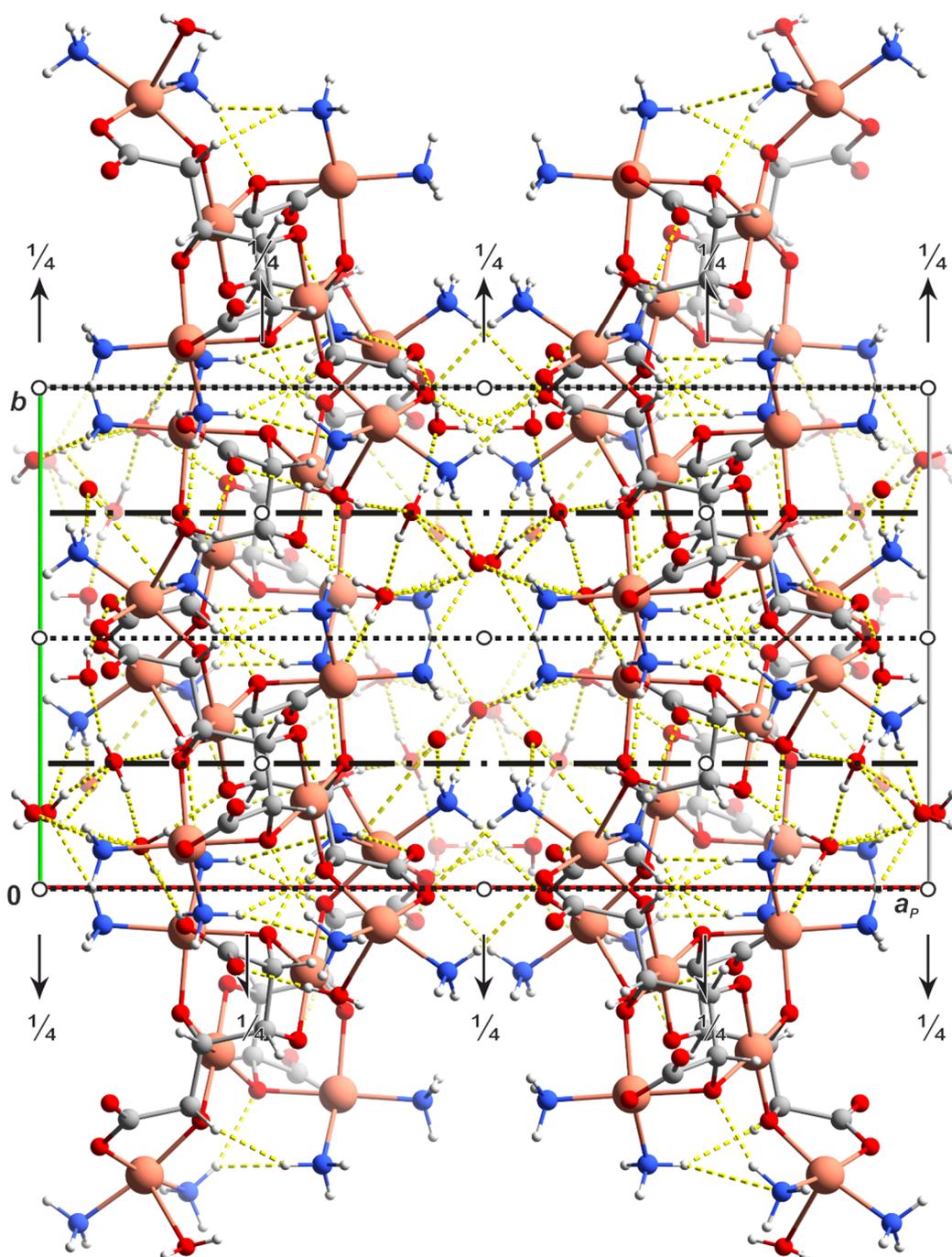


Abbildung 7.26: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **29** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ entlang $[00\bar{1}]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Stickstoff blau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

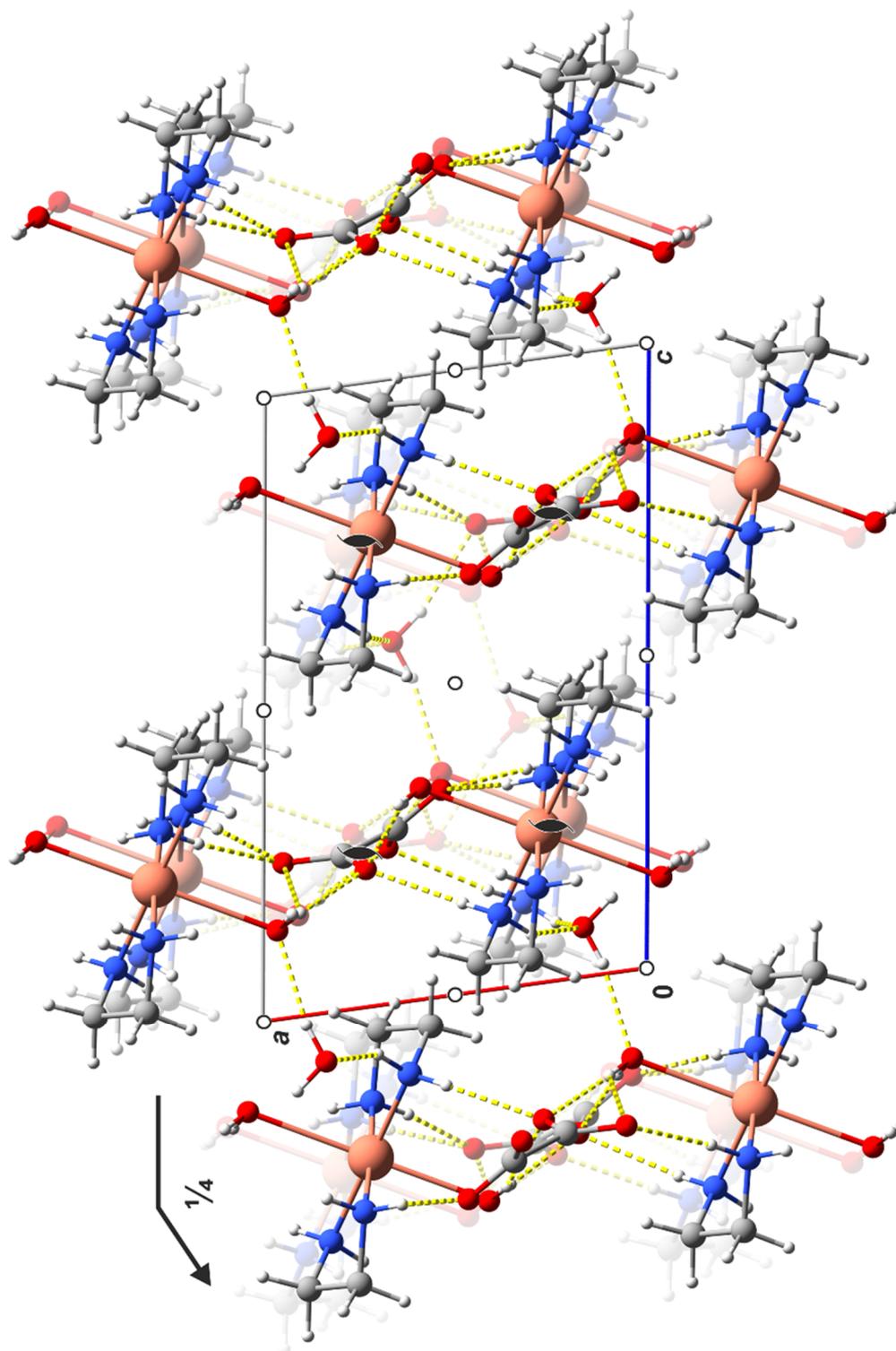


Abbildung 7.27: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **30** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ entlang $[0\bar{1}0]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Kupfer braun, Stickstoff blau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

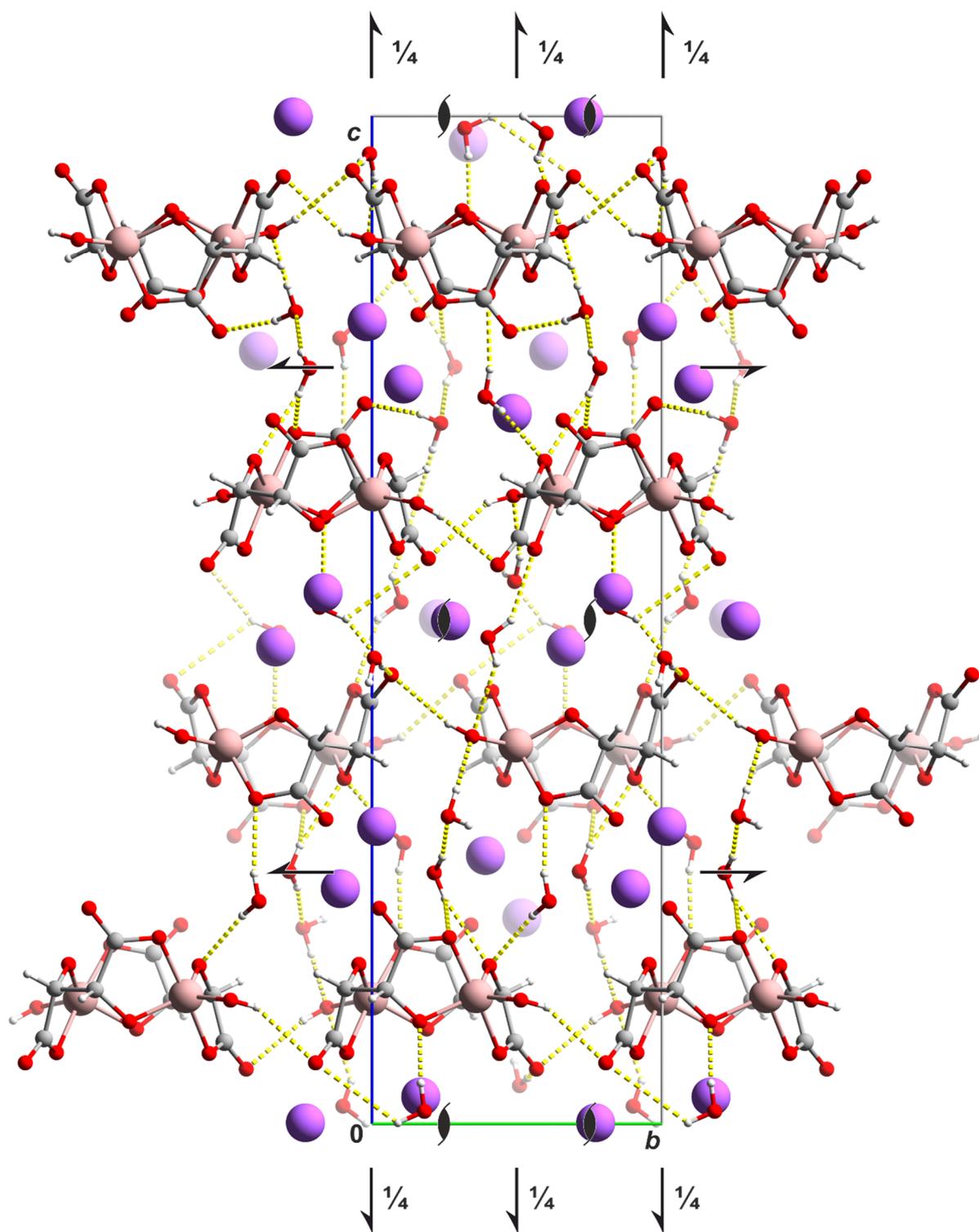


Abbildung 7.28: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **31** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ entlang $[100]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Natrium blauviolett, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

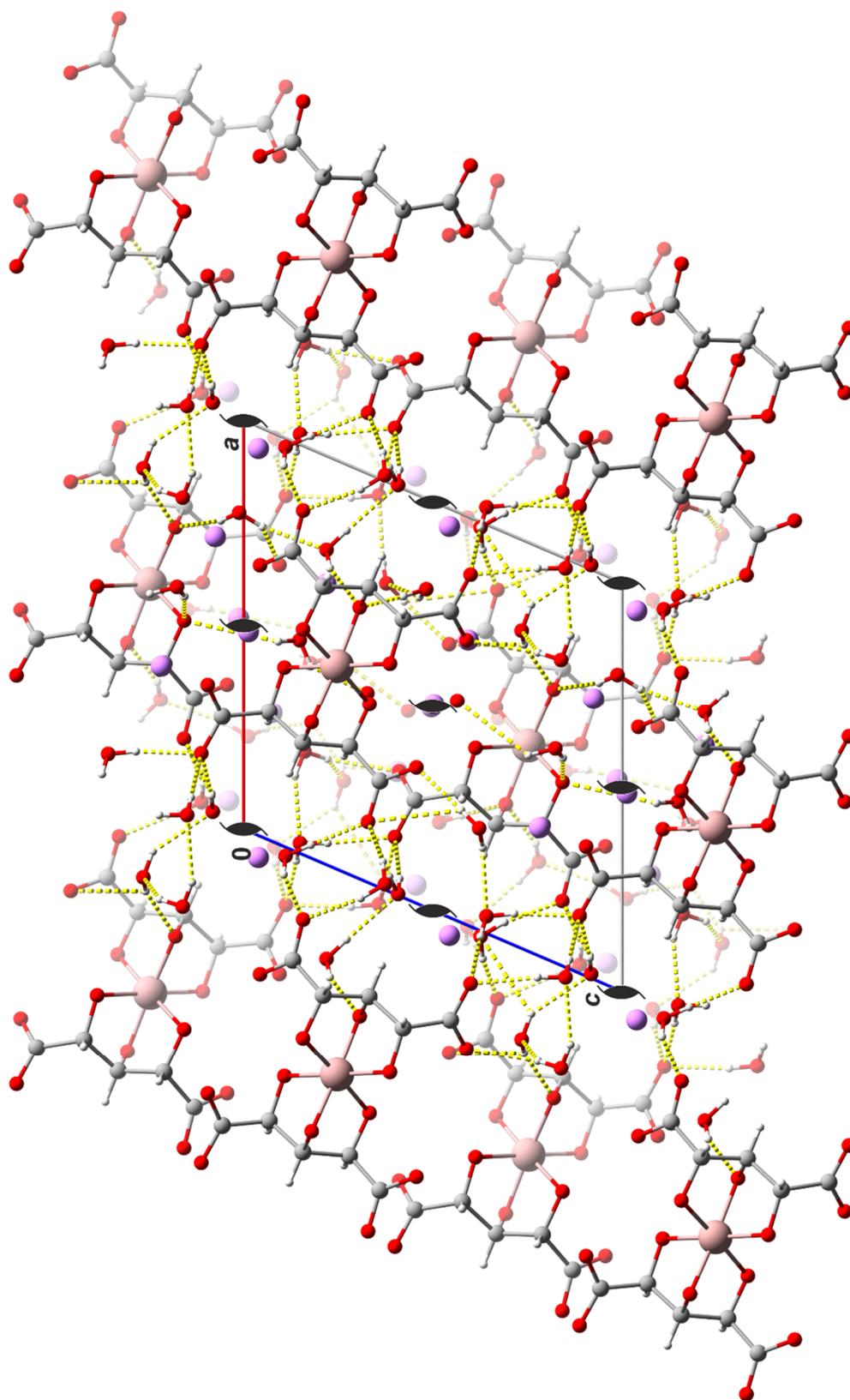


Abbildung 7.29: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **33** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ entlang $[0\bar{1}0]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium hellblau, Lithium hellrosa, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

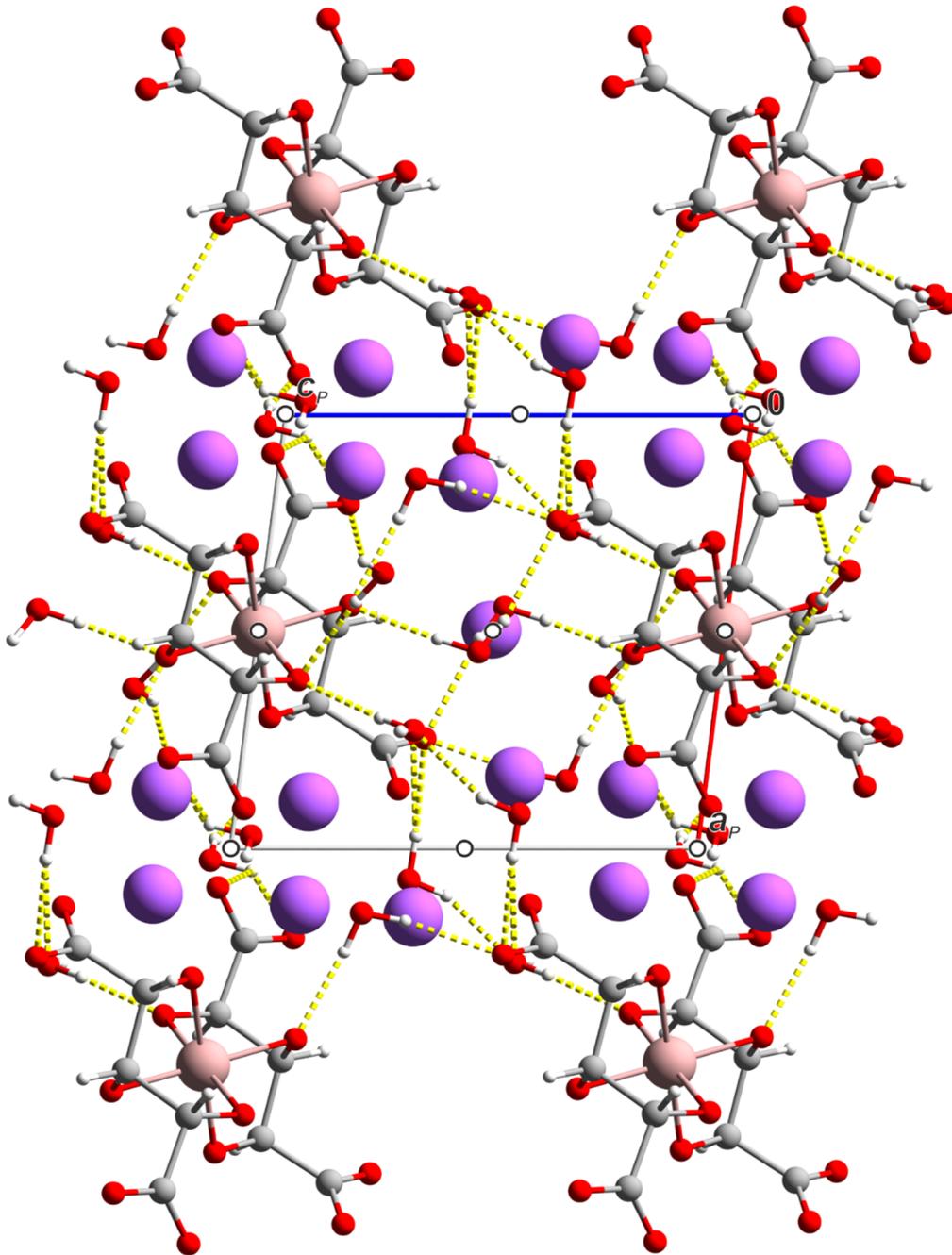


Abbildung 7.30: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **34** in der triklinen Raumgruppe $P1$ entlang $[0\bar{1}0]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Natrium blauviolett, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

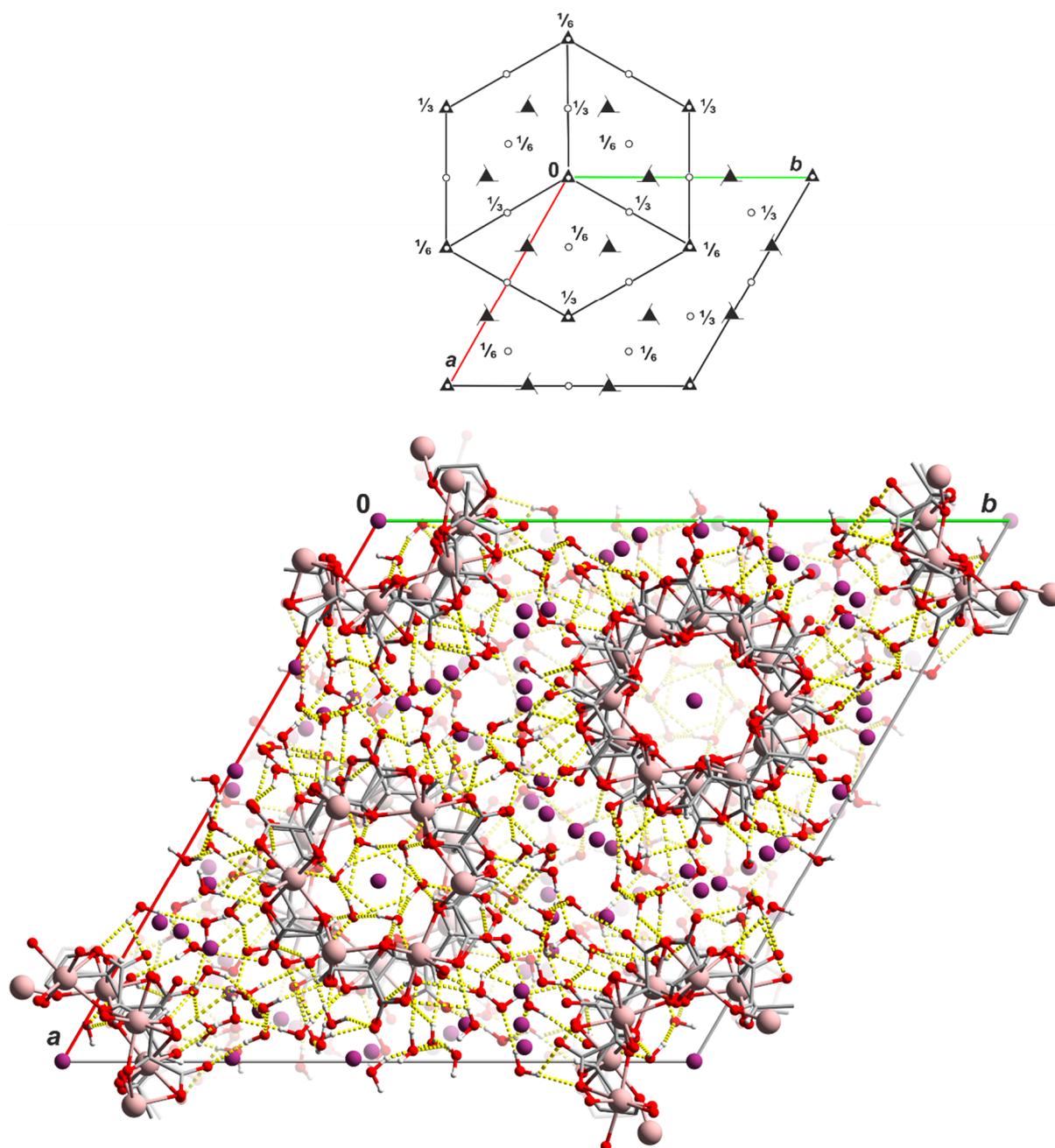


Abbildung 7.31: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **35** in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ entlang $[00\bar{1}]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $R\bar{3}$ sind zur Übersicht in einer schematischen Zelle eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Kalium rotviolett, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. Kaliumatome wurden zur Übersicht verkleinert. H-Brücken sind gelb dargestellt.

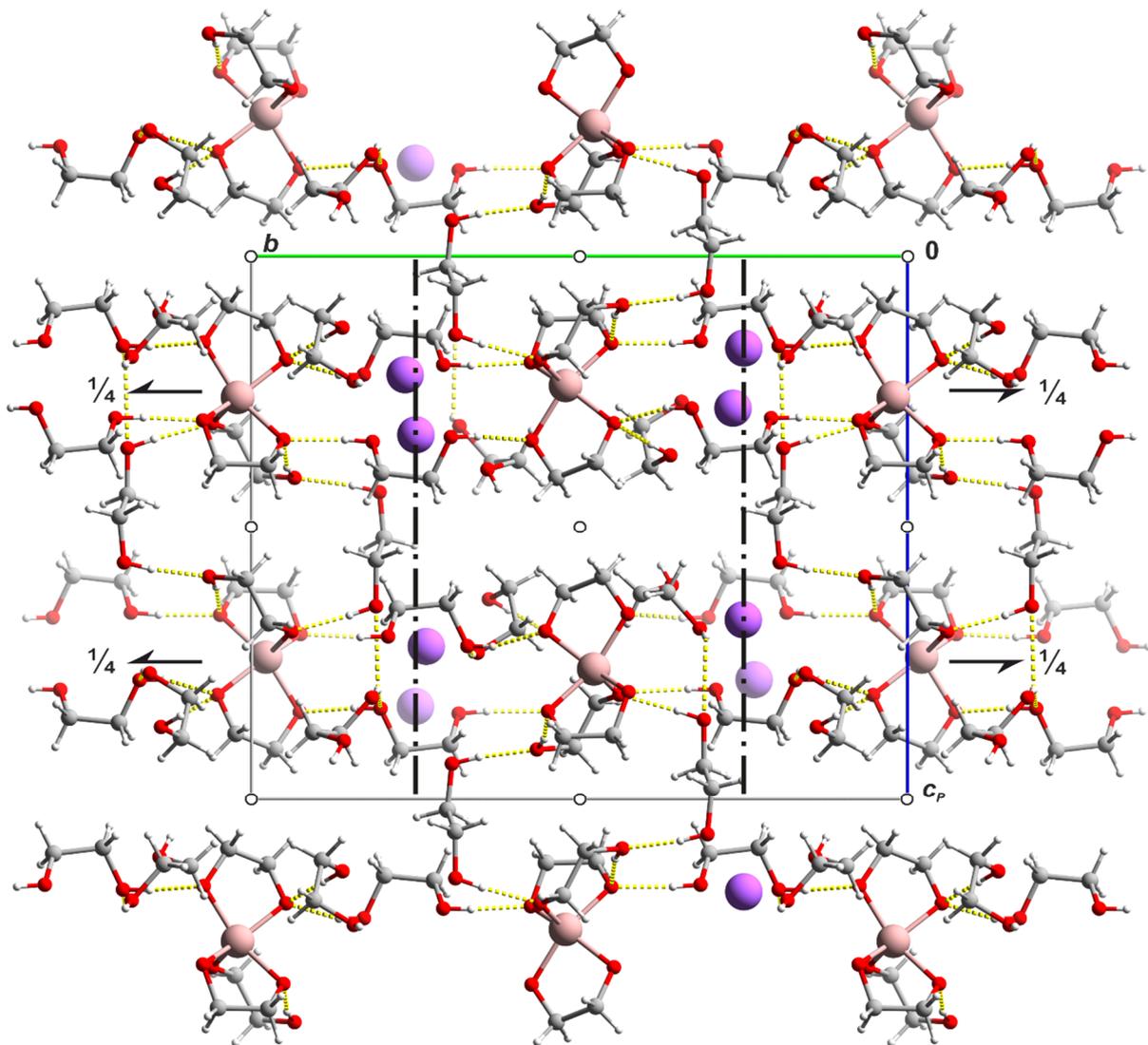


Abbildung 7.32: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **36** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ entlang $[\bar{1}00]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Natrium blauviolett, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

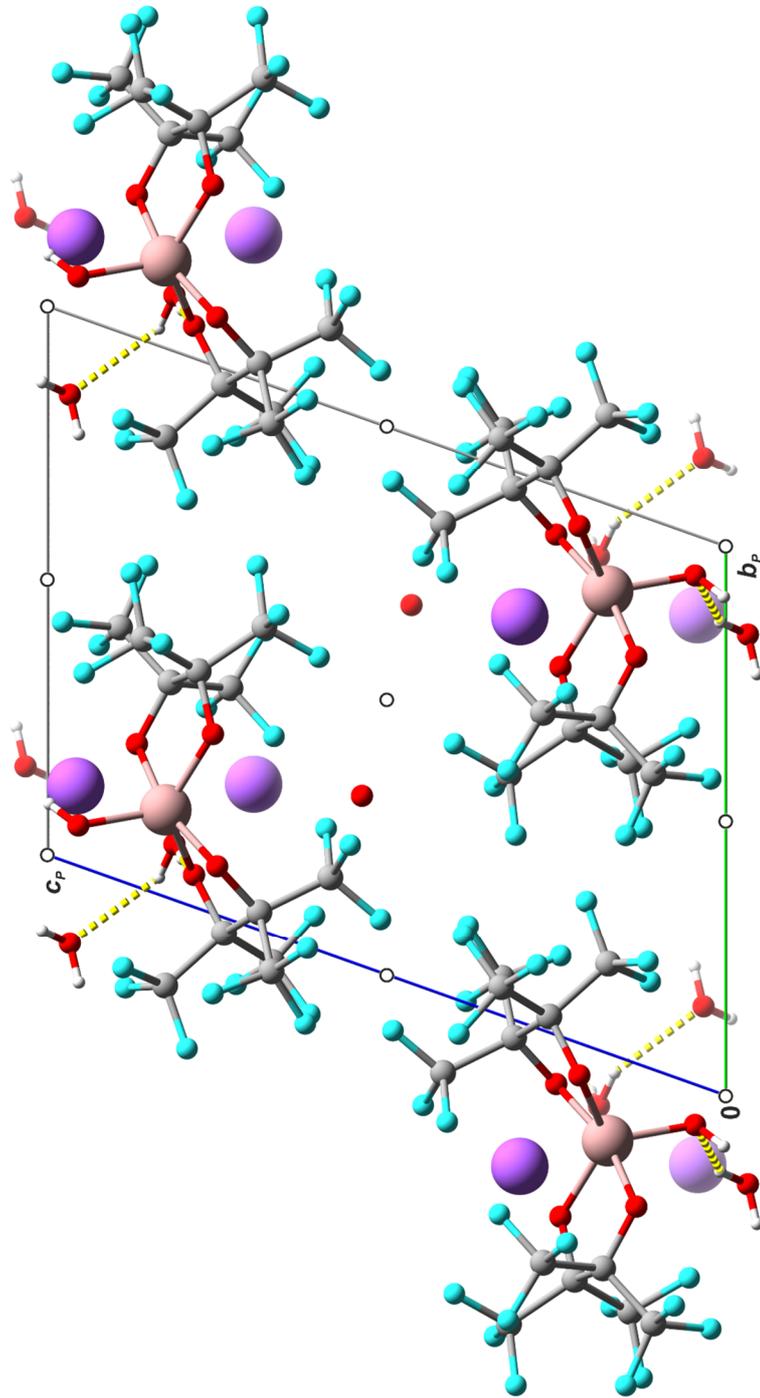


Abbildung 7.33: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **37** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ entlang $[100]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Natrium blauviolett, Sauerstoff rot, Fluor türkis und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

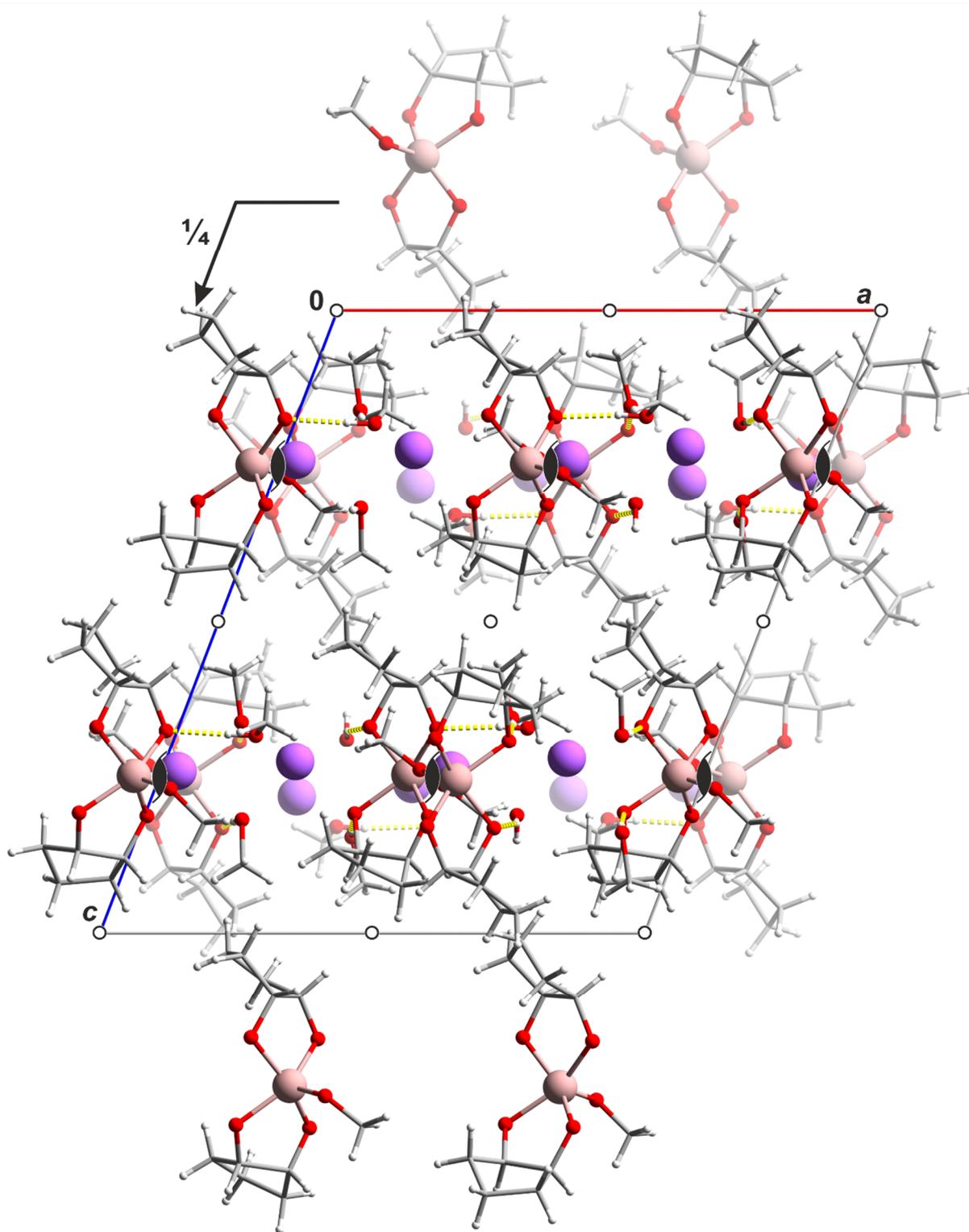


Abbildung 7.34: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **38** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ entlang $[0\bar{1}0]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Natrium blauviolett, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

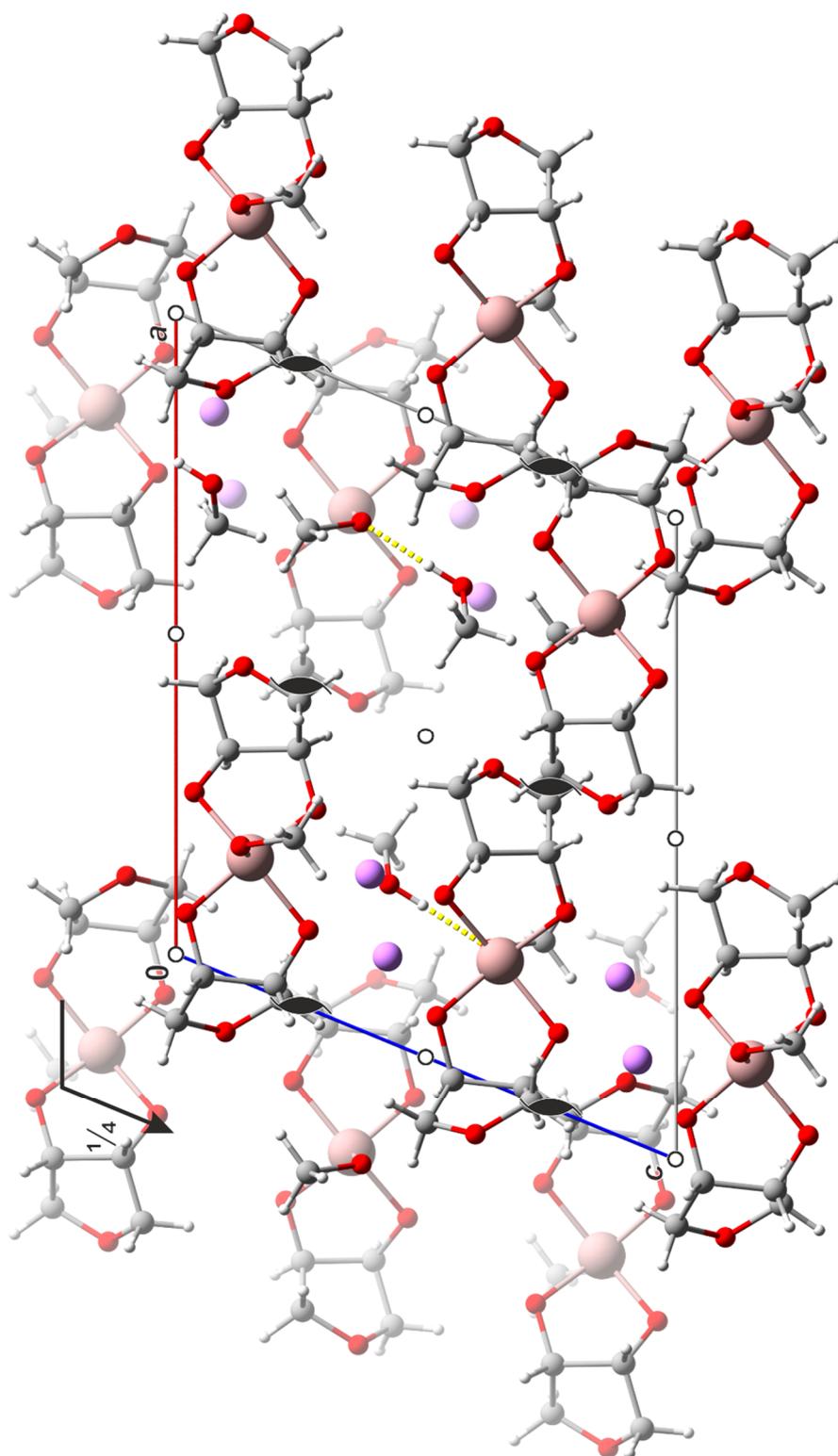


Abbildung 7.35: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **39** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ entlang $[0\bar{1}0]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Lithium hellblau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt. Zur Übersicht ist hier nur das *anti-syn*-Konformer abgebildet, die *anti-anti*-Anordnung hat nahezu den gleichen Anteil in der Kristallstruktur.

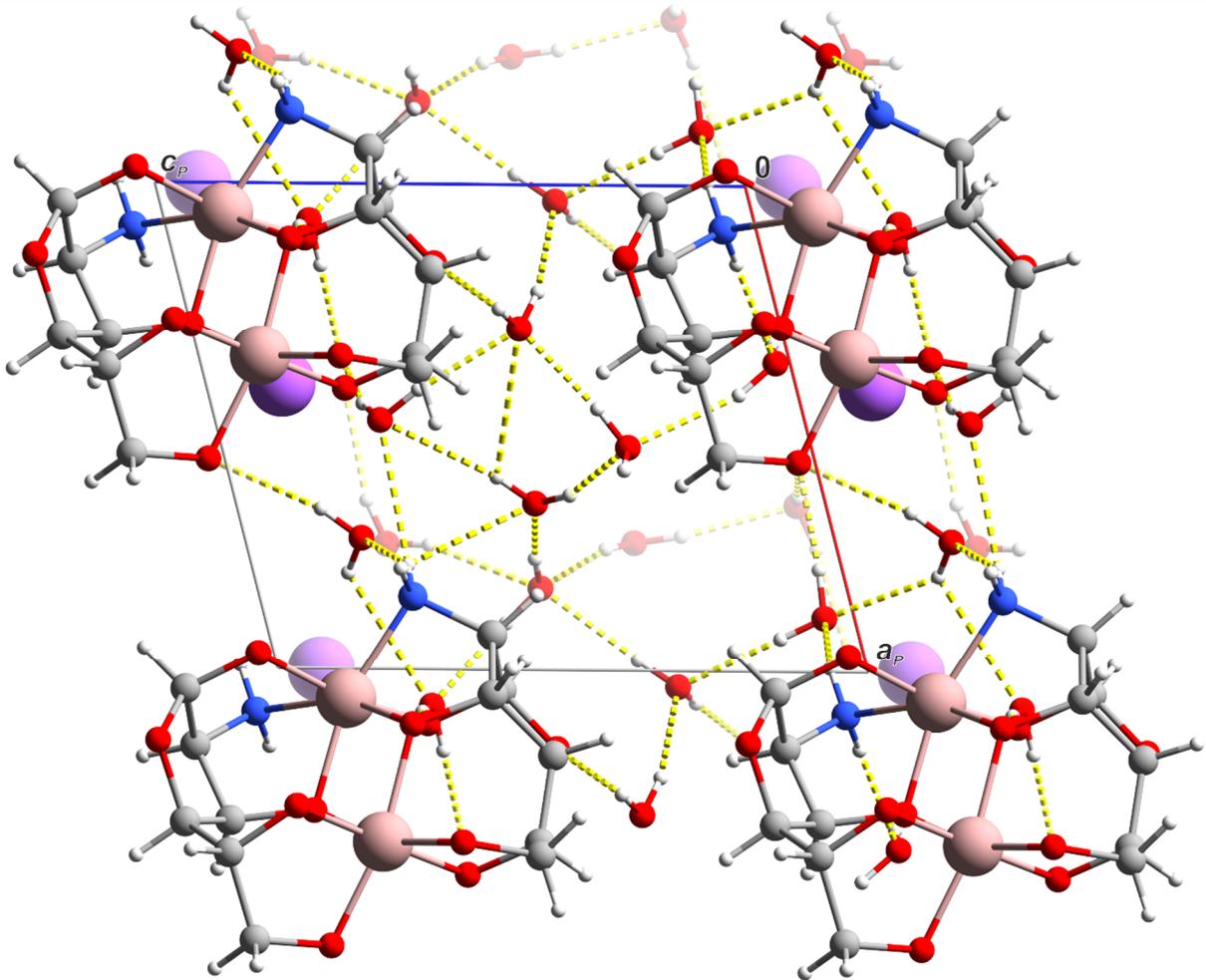


Abbildung 7.36: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **40** in der triklinen Raumgruppe $P1$ entlang $[0\bar{1}0]$. Farbschema: Kohlenstoff grau, Gallium rosa, Natrium blauviolett, Stickstoff blau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

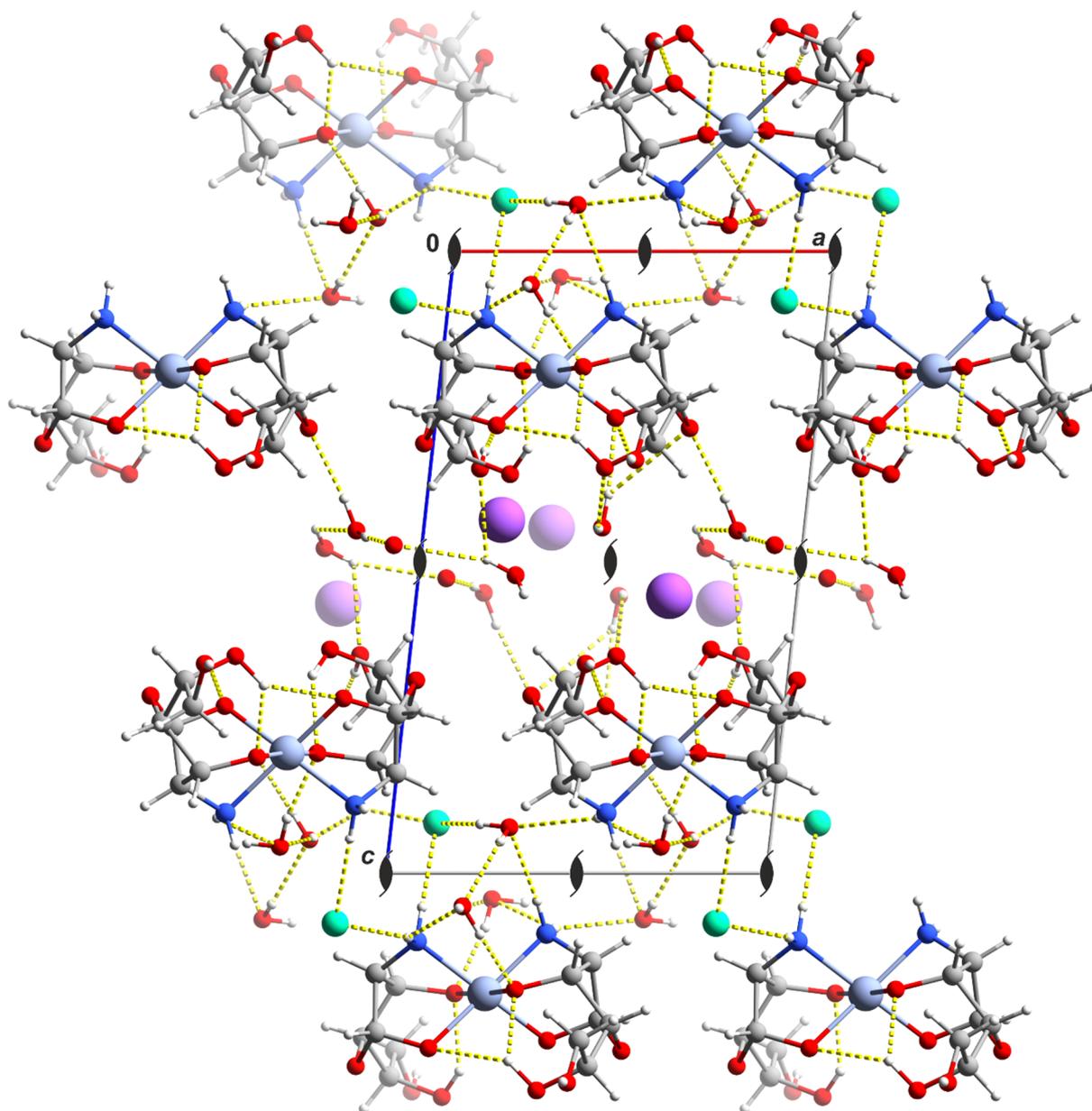


Abbildung 7.37: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **41** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ entlang $[0\bar{1}0]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Chrom violett, Natrium blauviolett, Stickstoff blau, Sauerstoff rot, Chlor mintgrün und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

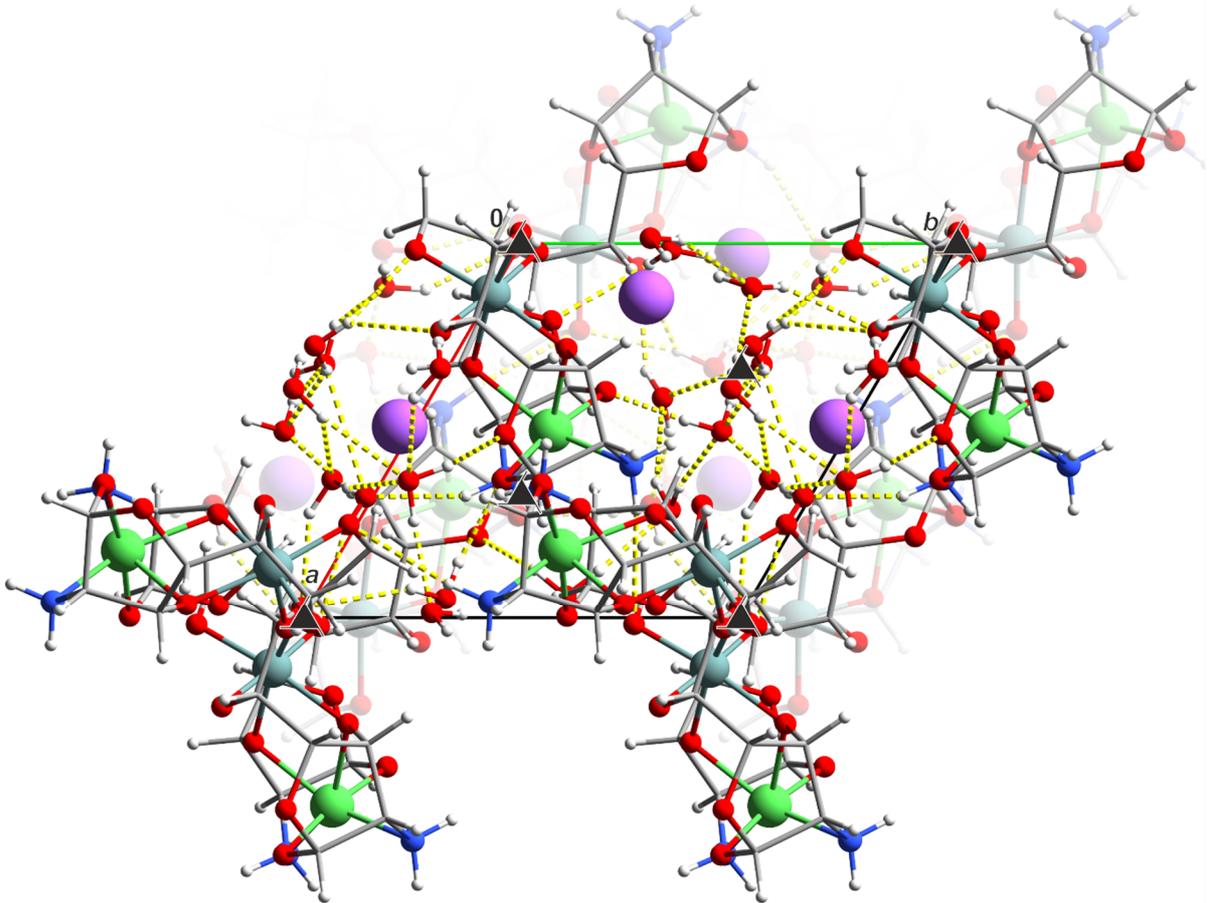


Abbildung 7.38: Konventionelle POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **42** in der trigonalen Raumgruppe $P3_2$ entlang $[00\bar{1}]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P3_2$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Nickel grün, Germanium türkis, Natrium blauviolett, Stickstoff blau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

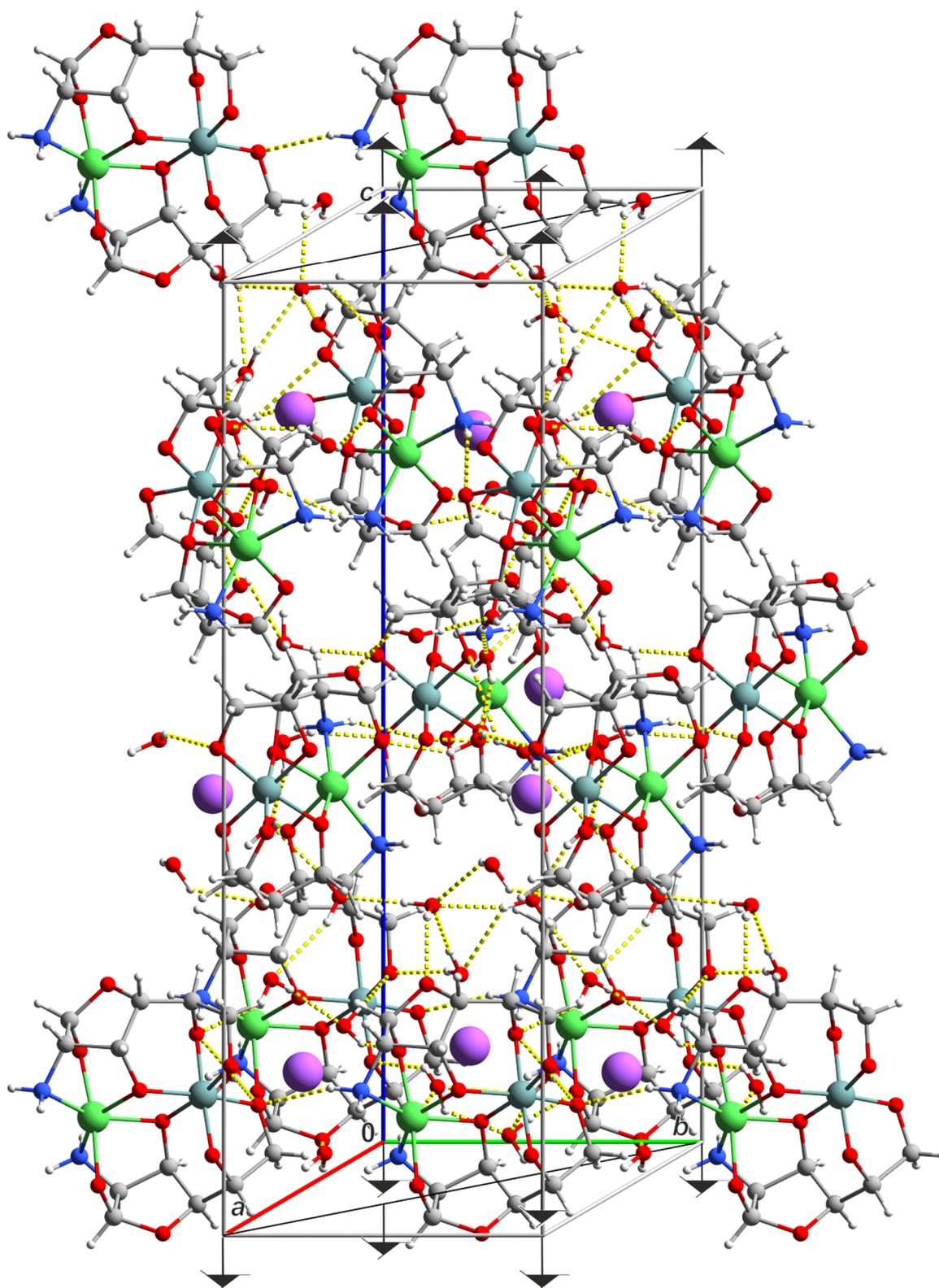


Abbildung 7.39: Nicht-konventionelle POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von **42** in der trigonalen Raumgruppe $P3_2$. Der Verlauf der 3_2 -Schraubenachsen innerhalb der Zelle ist analog zu den 4_1 - und 4_2 -Schraubenachsen mit nicht-standardisierten Symbolen gekennzeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Nickel grün, Germanium türkis, Natrium blauviolett, Stickstoff blau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

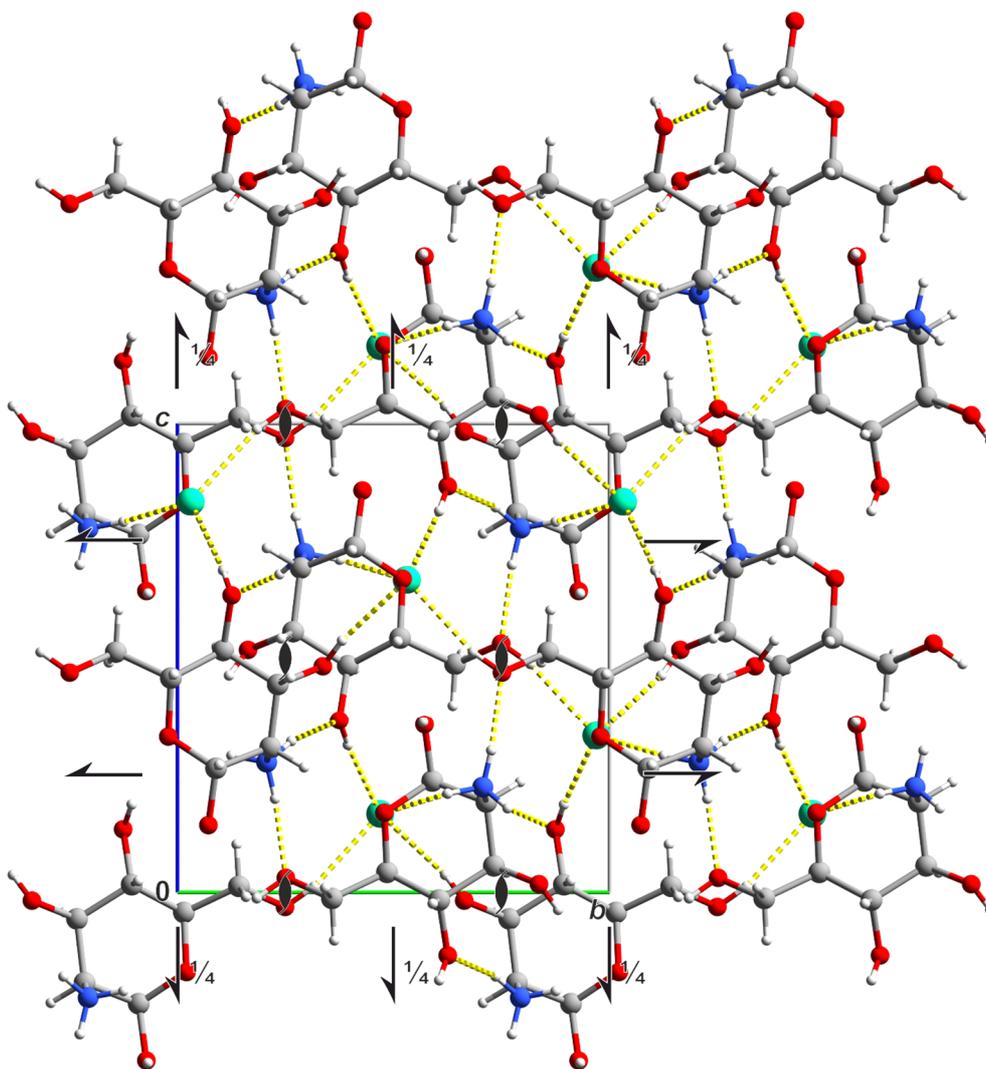


Abbildung 7.40: POV-Ray-Darstellung der Kristallstruktur von Mannosamin-Hydrochlorid in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ entlang $[\bar{1}00]$. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Farbschema: Kohlenstoff grau, Stickstoff blau, Sauerstoff rot, Chlor mintgrün und Wasserstoff weiß. H-Brücken sind gelb dargestellt.

7.4 Kristallographische Daten

Nachfolgend sind tabellarisch die kristallografischen Daten der kristallinen Verbindungen aufgeführt (Tab. 7.6–7.17, S. 299–310). Details zur Verfeinerung sind auf S. 311 zu finden.

Tabelle 7.6: Kristallographische Daten von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}_8(\text{L-tartH}_{-2})_4(\text{L-tartH}_{-1})_2(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{Li}_7[\text{Cu}_8(\text{L-tartH}_{-2})_4(\text{L-tartH}_{-1})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (**3**) und $\text{Na}_7[\text{Cu}_8(\text{L-tartH}_{-2})_4(\text{L-tartH}_{-1})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O} \cdot 0.66\text{MeOH}$ (**4**).

	2	3	4
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Co}_2\text{Cu}_8\text{N}_{13.50}\text{O}_{51.50}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{Cu}_8\text{Li}_7\text{NO}_{63}$	$\text{C}_{24.66}\text{H}_{68.66}\text{Cu}_8\text{NNa}_7\text{O}_{65.66}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1939.65	1919.56	2099.19
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	14.3925(16)	15.8381(5)	12.9001(7)
$b/\text{\AA}$	16.3240(19)	16.5226(5)	16.2183(8)
$c/\text{\AA}$	16.0805(19)	23.5796(7)	16.0100(9)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	101.5166(27)	90	102.843(2)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	3701.9(12)	6170.5(3)	3265.8(3)
Z	2	4	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.740	2.066	2.135
μ/mm^{-1}	2.792	2.841	2.739
Kristallgröße/mm	$0.800 \times 0.100 \times 0.030$	$0.100 \times 0.090 \times 0.050$	$0.400 \times 0.100 \times 0.100$
Temperatur/K	100(2)	100(2)	100(2)
Diffraktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.5	2.5	2.5
ϑ -Bereich/ $^\circ$	2.871–25.46	2.713–26.41	3.212–26.39
Reflexe für Metrik	9897	9995	9051
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.69605–0.7452	0.6688–0.7454	0.6296–0.7454
Reflexe gemessen	57184	134754	85079
unabh. Reflexe	13652	12686	13292
R_{int}	0.0643	0.0373	0.0373
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0720	0.0248	0.0339
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	11349	11630	12945
x, y (Wichtung)	0.1569, 154.7183	0.0258, 12.4335	0.0263, 0.3795
Verfeinerung	a, b	b, c	b, c
Flack-Parameter	0.050(7)	-0.001(3)	0.010(3)
Parameter	445	1034	994
restraints	1	57	127
$R(F_{\text{obs}})$	0.1183	0.0285	0.0200
$R_w(F^2)$	0.3100	0.0678	0.0516
S	1.021	1.041	1.038
shift/error _{max}	0.001	0.002	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	4.145	1.087	0.376
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	-3.180	-0.736	-0.615
Messcode	tv064	tv153	uv228
CCDC-Nr.	-	1423088	-

Tabelle 7.7: Kristallographische Daten von $K_2Na_4[Cu(L-tarH_{-2})_2] \cdot 12H_2O$ (**5**), $Na_6[Cu(L-tarH_{-2})_2] \cdot 9H_2O$ (**6**) und $Na_6[Cu(L-tarH_{-2})_2] \cdot 14H_2O$ (**7**).

	5	6	7
Summenformel	$C_8H_{28}CuK_2Na_4O_{24}$	$C_{24}H_{12}Cu_3Na_{18}O_{63}$	$C_8H_{32}CuNa_6O_{26}$
$M_r/g\ mol^{-1}$	742.00	1912.78	745.81
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P1$	$P2_1$	$P1$
$a/\text{\AA}$	8.9730(6)	8.7483(7)	8.6696(9)
$b/\text{\AA}$	8.9830(6)	15.4698(13)	9.2147(9)
$c/\text{\AA}$	9.3926(6)	23.851(2)	10.0012(9)
$\alpha/^\circ$	69.7686(18)	90	69.774(9)
$\beta/^\circ$	65.9615(18)	90.353(8)	74.030(8)
$\gamma/^\circ$	76.429(2)	90	66.509(10)
$V/\text{\AA}^3$	644.87(7)	3227.8(5)	678.76(13)
Z	1	2	1
$\rho/g\ cm^{-3}$	1.911	1.968	1.825
μ/mm^{-1}	1.339	1.237	1.007
Kristallgröße/mm	$0.15 \times 0.10 \times 0.08$	$0.270 \times 0.198 \times 0.056$	$0.170 \times 0.100 \times 0.091$
Temperatur/K	100(2)	300(2)	173(2)
Diffraktometer	Bruker D8Venture	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	2.5	2.00	2.00
ϑ -Bereich/ $^\circ$	3.023–26.44	4.272–29.011	4.169–26.372
Reflexe für Metrik	9951	1591	1914
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6961–0.7454	0.90037–1.00000	0.94433–1.00000
Reflexe gemessen	20261	7890	3757
unabh. Reflexe	4890	7195	3253
R_{int}	0.0326	0.0386	0.0238
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0324	0.1028	0.0699
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4655	5360	2996
x, y (Wichtung)	0.0271, 0	0.1204, 0	0, 0
Verfeinerung	b, d	b	b, d
Flack-Parameter	0.010(6)	0.03(2)	0.008(13)
Parameter	440	973	456
<i>restraints</i>	39	1	51
$R(F_{obs})$	0.0221	0.0756	0.0305
$R_w(F^2)$	0.0510	0.2171	0.0546
S	1.047	1.046	0.899
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e\ \text{\AA}^{-3}$	0.374	1.294	0.412
min. Restdichte/ $e\ \text{\AA}^{-3}$	-0.227	-0.754	-0.449
Messcode	rv273	so075	ro062
CCDC-Nr.	1423090	1423092	1423089

Tabelle 7.8: Kristallographische Daten von $\text{Cs}_6[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**8**), $[\text{Cu}_2(\text{L-tartH}_{-2})(\text{NH}_3)_4]$ (**9**) und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L-tart})_2$ (**12**).

	8	9	12
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Cs}_6\text{CuO}_{20}$	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_6$	$\text{C}_8\text{H}_{38}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{15}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1297.24	341.27	613.54
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P2_1$
$a/\text{Å}$	9.1667(4)	7.2716(7)	7.7216(5)
$b/\text{Å}$	17.5342(7)	9.5378(10)	15.7435(11)
$c/\text{Å}$	9.6760(4)	14.9563(15)	9.4118(6)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	116.2770(10)	90	99.550(2)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{Å}^3$	1394.52(10)	1037.30(18)	1128.29(13)
Z	2	4	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	3.089	2.185	1.806
μ/mm^{-1}	8.579	4.122	1.971
Kristallgröße/mm	$0.178 \times 0.160 \times 0.047$	$0.100 \times 0.050 \times 0.030$	$0.191 \times 0.085 \times 0.028$
Temperatur/K	100(2)	100(2)	100(2)
Diffraktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.5	2.5	2.5
ϑ -Bereich/ $^\circ$	2.478–27.19	3.115–26.39	2.587–26.39
Reflexe für Metrik	227	6428	172
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.4918–0.7455	0.5815–0.7454	0.6348–0.7454
Reflexe gemessen	44574	12364	28236
unabh. Reflexe	6171	2109	4625
R_{int}	0.0295	0.0552	0.1043
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0173	0.0414	0.0695
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	6055	1857	2974
x, y (Wichtung)	0.0132, 0.9411	0.0551, 6.9577	0.0320, 0
Verfeinerung	b, c	b, c, e	b, c, e
Flack-Parameter	0.012(7)	0.047(12)	-0.021(11)
Parameter	375	150	331
restraints	25	6	34
$R(F_{\text{obs}})$	0.0132	0.0461	0.0422
$R_w(F^2)$	0.0303	0.1136	0.0836
S	1.069	1.053	0.994
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.003
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	0.985	3.365	0.355
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	-0.384	-0.718	-0.375
Messcode	sv039	tv326	sv042
CCDC-Nr.	1423091	-	-

Tabelle 7.9: Kristallographische Daten von $[\{\text{Cu}_2(\text{rac-tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**13**), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\}_3][\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\}_2](\text{rac-tart})_6$ (**15**) und $\text{Li}_{14}[\{\text{Ni}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{L-tartH-}_2)_3\}\{\text{Ni}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{D-tartH-}_2)_3\}] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ (**16**).

	13	15	16
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{Cu}_4\text{O}_{33}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{114}\text{Cu}_6\text{N}_{28}\text{O}_{39}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{52.08}\text{Li}_7\text{Ni}_3\text{O}_{41.54}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1008.59	1800.67	1085.92
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1/m$	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	8.8025(3)	9.7053(4)	29.1158(8)
$b/\text{\AA}$	11.1164(4)	15.3151(7)	13.1582(3)
$c/\text{\AA}$	16.1524(6)	22.5940(10)	22.4979(6)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	92.307(3)	90.217(4)	111.1975(9)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1579.27(10)	3358.3(3)	8036.0(4)
Z	2	2	8
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	2.121	1.781	1.795
μ/mm^{-1}	2.786	1.980	1.518
Kristallgröße/mm	$0.184 \times 0.088 \times 0.052$	$0.262 \times 0.141 \times 0.101$	$0.100 \times 0.100 \times 0.020$
Temperatur/K	173(2)	173(2)	100(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.48	2.00	2.5
ϑ -Bereich/ $^\circ$	4.208–29.741	4.181–28.040	3.141–25.08
Reflexe für Metrik	3062	3321	9880
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.91707–1.00000	0.86286–1.00000	0.693800–0.745200
Reflexe gemessen	10972	19803	84237
unabh. Reflexe	4003	7326	7096
R_{int}	0.0495	0.0514	0.0522
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0551	0.0595	0.0292
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3190	5461	6094
x, y (Wichtung)	0.0544, 1.4342	0.0650, 1.8040	0.0352, 64.2583
Verfeinerung	b, c	b, c, e, g	b, c
Flack-Parameter	f	f	f
Parameter	276	486	704
restraints	12	11	79
$R(F_{\text{obs}})$	0.0433	0.0548	0.0380
$R_w(F^2)$	0.1165	0.1461	0.0964
S	1.060	1.026	1.048
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	1.045	1.356	1.432
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	-0.869	-1.156	-0.932
Messcode	vo004	to015	uv429

Tabelle 7.10: Kristallographische Daten von $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OTf})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**17**) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{L-tart})$ (**19**) und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{rac-tart})$ (**21**).

	17	19	21
Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_{24}\text{F}_6\text{NiO}_{18}\text{S}_2$	$\text{C}_4\text{H}_{21}\text{N}_5\text{NiO}_7$	$\text{C}_4\text{H}_{21}\text{N}_5\text{NiO}_7$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	573.04	309.97	309.97
Kristallsystem	trigonal	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$R\bar{3}$	$P2_1$	$Ama2$
$a/\text{\AA}$	9.3323(3)	6.2018(3)	15.2553(8)
$b/\text{\AA}$	9.3323(3)	15.3172(7)	9.8570(5)
$c/\text{\AA}$	21.9371(12)	6.3949(3)	7.8418(4)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	90	100.107(4)	90
$\gamma/^\circ$	120	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1654.58(14)	598.05(5)	1179.18(10)
Z	3	2	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.725	1.721	1.746
μ/mm^{-1}	1.191	1.657	1.681
Kristallgröße/mm	$0.451 \times 0.386 \times 0.271$	$0.270 \times 0.220 \times 0.150$	$0.200 \times 0.200 \times 0.200$
Temperatur/K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.00	2.00	2.5
ϑ -Bereich/ $^\circ$	4.368–27.462	4.190–28.719	3.320–27.12
Reflexe für Metrik	1311	1243	3868
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.50281–1.00000	0.90755–1.00000	0.6944–0.7455
Reflexe gemessen	2093	2038	7610
unabh. Reflexe	841	1745	1240
R_{int}	0.0160	0.0146	0.0311
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0197	0.0382	0.0205
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	819	1687	1198
x, y (Wichtung)	0.0280, 0.8603	0.0219, 0	0.0272, 0.9396
Verfeinerung	b, c	b, c, e	b, c, e, h
Flack-Parameter	f	0.010(15)	h
Parameter	57	155	98
restraints	6	6	4
$R(F_{\text{obs}})$	0.0191	0.0230	0.0214
$R_w(F^2)$	0.0531	0.0523	0.0521
S	1.070	0.974	1.090
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.390	0.440	0.413
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	-0.375	-0.423	-0.232
Messcode	ro067	so046	sv237

Tabelle 7.11: Kristallographische Daten von $[\{\text{Fe}_2(\text{L-tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**22**), $[\{\text{Fe}(\text{rac-tart-})(\text{H}_2\text{O})_2\}_{n/n}]$ (**23**) und $[\{\text{Cu}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,5\text{H-2})(\text{H}_2\text{O})\}_{n/n}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**24**).

	22	23	24
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_{17}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{FeO}_8$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CuO}_9$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	497.92	239.95	277.67
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$	$Pbca$
$a/\text{\AA}$	7.8603(7)	6.7076(4)	11.9154(8)
$b/\text{\AA}$	11.2572(9)	7.3684(4)	9.1473(5)
$c/\text{\AA}$	18.3310(16)	8.9480(6)	15.8910(10)
$\alpha/^\circ$	90	69.990(2)	90
$\beta/^\circ$	90	81.387(2)	90
$\gamma/^\circ$	90	64.777(2)	90
$V/\text{\AA}^3$	1622.0(2)	375.93(4)	1732.02(19)
Z	4	2	8
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	2.039	2.120	2.130
μ/mm^{-1}	1.883	2.022	2.557
Kristallgröße/mm	$0.136 \times 0.066 \times 0.048$	$0.080 \times 0.060 \times 0.010$	$0.090 \times 0.070 \times 0.030$
Temperatur/K	133(2)	100(2)	100(2)
Diffraktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.5	2.5	2.5
ϑ -Bereich/ $^\circ$	3.351–27.53	2.422–27.15	3.082–27.13
Reflexe für Metrik	260	4046	5175
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.8014–0.8621	0.6767–0.7455	0.6581–0.7455
Reflexe gemessen	29498	6485	21643
unabh. Reflexe	3715	1670	1903
R_{int}	0.0492	0.0212	0.0699
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0333	0.0199	0.0326
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3450	1482	1538
x, y (Wichtung)	0.0209, 0.9791	0.0250, 0.2988	0.0421, 1.8223
Verfeinerung	b, d	b, c	b, c
Flack-Parameter	-0.006(7)	f	f
Parameter	279	139	148
<i>restraints</i>	17	6	8
$R(F_{\text{obs}})$	0.0260	0.0206	0.0325
$R_w(F^2)$	0.0559	0.0544	0.0806
S	1.057	1.062	1.081
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.563	0.406	0.666
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	-0.580	-0.323	-0.429
Messcode	rv452	tv114	tv297

Tabelle 7.12: Kristallographische Daten von $[\{\text{Cu}(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,6H}_{-2})(\text{H}_2\text{O})_2\}_n] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**25**), $\text{KNa}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,6H}_{-3})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**26**) und $\text{K}_{0.58}\text{Li}_{7.42}[\text{Cu}_2(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,3,4,5,6H}_{-6})_2] \cdot 17.21\text{H}_2\text{O}$ (**27**).

	25	26	27
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{CuO}_{12}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Cu}_4\text{K}_2\text{Na}_2\text{O}_{42}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{42.42}\text{Cu}_2\text{K}_{0.58}\text{Li}_{7.42}\text{O}_{33.21}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	343.73	1386.96	919.54
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	6.2510(2)	11.0612(8)	24.0091(10)
$b/\text{\AA}$	7.1260(3)	11.2088(8)	14.6178(6)
$c/\text{\AA}$	7.4320(3)	17.6883(13)	10.9125(4)
$\alpha/^\circ$	97.8350(13)	89.690(2)	90
$\beta/^\circ$	108.1100(13)	90.613(3)	114.9455(15)
$\gamma/^\circ$	107.5330(12)	98.040(2)	90
$V/\text{\AA}^3$	290.22(2)	2171.3(3)	3472.6(2)
Z	1	2	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.967	2.121	1.759
μ/mm^{-1}	1.946	2.277	1.409
Kristallgröße/mm	$0.100 \times 0.090 \times 0.010$	$0.080 \times 0.070 \times 0.050$	$0.100 \times 0.080 \times 0.070$
Temperatur/K	100(2)	100(2)	100(2)
Diffraktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.5	2.5	2.5
ϑ -Bereich/ $^\circ$	3.716–26.37	1.151–25.40	2.946–30.52
Reflexe für Metrik	6681	9745	9914
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6948–0.7454	0.676400–0.745200	0.6980–0.7461
Reflexe gemessen	9384	66543	30816
unabh. Reflexe	1181	7809	5288
R_{int}	0.0281	0.0510	0.0483
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0180	0.0279	0.0431
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1142	7068	4274
x, y (Wichtung)	0.0549, 0.4241	0.0224, 12.8626	0.0443, 10.7290
Verfeinerung	b, c	b, c, g	b, c
Flack-Parameter	f	f	f
Parameter	113	719	311
restraints	9	37	29
$R(F_{\text{obs}})$	0.0333	0.0432	0.0425
$R_w(F^2)$	0.0963	0.1005	0.1122
S	1.130	1.111	1.056
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	1.178	1.347	1.130
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	-0.669	-0.610	-0.769
Messcode	uv619	uv103	uv726

Tabelle 7.13: Kristallographische Daten von $[\text{Cu}_6(\text{rac-Glc1,6A}_2\text{1,2,3,4,5,6H-}_6)_2(\text{NH}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**29**), $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**30**), $\text{Na}_4[\text{Ga}_2(\text{L-tarH-}_2)_2(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**31**).

	29	30	31
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{56}\text{Cu}_6\text{N}_8\text{O}_{28}$	$\text{C}_6\text{H}_{22}\text{CuN}_4\text{O}_7$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Ga}_2\text{Na}_4\text{O}_{20}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1141.88	325.81	665.62
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	20.9682(9)	7.6090(3)	8.2587(3)
$b/\text{\AA}$	11.9470(5)	14.2966(5)	8.3227(3)
$c/\text{\AA}$	15.2646(6)	12.3385(6)	29.2252(12)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	91.739(3)	98.198(3)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	3822.1(3)	1328.50(10)	2008.79(13)
Z	4	4	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.984	1.629	2.201
μ/mm^{-1}	3.382	1.677	2.871
Kristallgröße/mm	$0.270 \times 0.128 \times 0.064$	$0.435 \times 0.221 \times 0.105$	$0.070 \times 0.060 \times 0.020$
Temperatur/K	173(2)	123(2)	100(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.00	2.00	2.5
ϑ -Bereich/ $^\circ$	4.252–28.912	4.233–27.482	3.219–25.69
Reflexe für Metrik	2211	3067	9980
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.55213–1.00000	0.80434–1.00000	0.696400–0.745300
Reflexe gemessen	6830	8800	30898
unabh. Reflexe	4276	3017	3812
R_{int}	0.0457	0.0264	0.0413
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0670	0.0280	0.0347
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3442	2627	3671
x, y (Wichtung)	0.0653, 0	0.0283, 0.7143	0.0203, 0.5476
Verfeinerung	b, c, e	b, c, e	b, c
Flack-Parameter	f	f	0.014(5)
Parameter	296	175	345
restraints	16	9	21
$R(F_{\text{obs}})$	0.0483	0.0265	0.0204
$R_w(F^2)$	0.1305	0.0674	0.0486
S	1.036	1.046	1.034
shift/error _{max}	0.001	0.002	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	1.230	0.478	0.713
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	-1.289	-0.363	-0.252
Messcode	to014	uo038	uv534

Tabelle 7.14: Kristallographische Daten von $\text{Li}_6[\text{Ga}(\text{L-tartH}_{-2})_2\text{OH}]\cdot 11.67\text{H}_2\text{O}$ (**32**), $\text{Li}_7[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5})_2]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**33**) und $\text{Na}_7[\text{Ga}(\text{Xyl}1,5\text{A}_21,2,3,4,5\text{H}_{-5})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**34**).

	32	33	34
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{28.34}\text{GaLi}_6\text{O}_{24.67}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{38}\text{GaLi}_7\text{O}_{30}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{GaNa}_7\text{O}_{25}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	589.08	756.70	778.97
Kristallsystem	hexagonal	monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P6_422$	$P2_1$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	19.6855(3)	12.1698(5)	8.5616(7)
$b/\text{\AA}$	19.6855(3)	10.7314(4)	8.8539(8)
$c/\text{\AA}$	25.8973(9)	12.1793(5)	9.6047(9)
$\alpha/^\circ$	90	90	65.767(2)
$\beta/^\circ$	90	113.3169(11)	77.737(3)
$\gamma/^\circ$	120	90	76.203(2)
$V/\text{\AA}^3$	8691.2(4)	1460.70(10)	639.35(10)
Z	12	2	1
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.175	1.720	2.023
μ/mm^{-1}	1.012	1.058	1.307
Kristallgröße/mm	$0.900 \times 0.500 \times 0.500$	$0.10 \times 0.09 \times 0.01$	$0.200 \times 0.200 \times 0.010$
Temperatur/K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.5	2.5	2.5
ϑ -Bereich/ $^\circ$	2.861–24.72	2.631–27.13	3.156–27.13
Reflexe für Metrik	9766	9918	1797
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6866–0.7451	0.6849–0.7455	0.6515–0.7455
Reflexe gemessen	98720	18351	8197
unabh. Reflexe	4977	3376	2800
R_{int}	0.0399	0.0476	0.0705
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0126	0.0304	0.0755
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4544	3043	2097
x, y (Wichtung)	0.0608, 8.8550	0.0268, 2.1926	0.0344, 0.6360
Verfeinerung	a, b, i	b, c, h	b, c
Flack-Parameter	-0.019(3)	h	f
Parameter	308	518	244
restraints	20	91	20
$R(F_{\text{obs}})$	0.0405	0.0368	0.0431
$R_w(F^2)$	0.1198	0.0801	0.0916
S	1.159	1.068	1.016
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.467	0.628	0.790
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	-0.309	-0.656	-0.566
Messcode	sv190	sv355	sv179

Tabelle 7.15: Kristallographische Daten von $K_{24}[(Ga_6(Xy1,5A_21,2,3,4,5H_{-5})_6)_2] \cdot 132H_2O$ (**35**), $Na_2[Ga(EthdH_{-2})_2 \cdot (EthdH_{-1})] \cdot 5Ethd$ (**36**) und $Na_2[Ga(FpinH_{-2})_2OH] \cdot 3H_2O$ (**37**).

	35	36	37
Summenformel	$C_{15}H_{31}Ga_3K_6O_{32}$	$C_{16}H_{43}GaNa_2O_{16}$	$C_{12}H_7F_{24}GaNa_2O_8$
$M_r/g\ mol^{-1}$	1167.16	607.20	850.88
Kristallsystem	trigonal	monoklin	triklin
Raumgruppe	$R\bar{3}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	25.5623(3)	8.3211(2)	8.2197(7)
$b/\text{\AA}$	25.5623(3)	19.6067(5)	11.5021(11)
$c/\text{\AA}$	27.2977(7)	16.4576(5)	14.2055(14)
$\alpha/^\circ$	90	90	68.811(3)
$\beta/^\circ$	90	90.158(3)	81.791(3)
$\gamma/^\circ$	120	90	69.761(3)
$V/\text{\AA}^3$	15447.4(5)	2685.04(12)	1174.69(19)
Z	18	4	2
$\rho/g\ cm^{-3}$	2.258	1.502	2.406
μ/mm^{-1}	3.185	1.127	1.442
Kristallgröße/mm	$0.200 \times 0.040 \times 0.030$	$0.400 \times 0.287 \times 0.216$	$0.150 \times 0.150 \times 0.100$
Temperatur/K	100(2)	173(2)	100(2)
Diffraktometer	Bruker D8Venture	Oxford XCalibur	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.5	2.00	2.5
ϑ -Bereich/ $^\circ$	2.369–27.12	4.257–28.282	3.056–27.12
Reflexe für Metrik	9228	4805	2713
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6246–0.7455	0.95422–1.00000	0.6680–0.7455
Reflexe gemessen	66533	19068	14997
unabh. Reflexe	7589	6628	5155
R_{int}	0.0777	0.0349	0.0792
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0407	0.0411	0.0837
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	6128	5258	3627
x, y (Wichtung)	0.0170, 103.7876	0.0307, 0.7626	0.0348, 2.4002
Verfeinerung	b, c	b, h	c, h
Flack-Parameter	f	f	f
Parameter	576	350	442
restraints	67	15	7
$R(F_{obs})$	0.0338	0.0330	0.0472
$R_w(F^2)$	0.0619	0.0795	0.1028
S	1.036	1.038	1.017
shift/error _{max}	0.002	0.002	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	2.399	0.447	1.628
min. Restdichte/e \AA^{-3}	-0.923	-0.387	-0.561
Messcode	tv331	uo097	tv231

3;

Tabelle 7.16: Kristallographische Daten von $\text{Na}_4[\{\text{Ga}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\text{OMe}\}_2]\cdot 5\text{MeOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**38**), $\text{Li}_2[\text{Ga}(\text{AnErytH}_{-2})_2\text{OMe}]\cdot 2\text{MeOH}$ (**39**) und $\text{Na}_2[\text{Ga}_2(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH}_{-4})_2]\cdot 12.33\text{H}_2\text{O}$ (**40**).

	38	39	40
Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{60}\text{Ga}_2\text{Na}_4\text{O}_{16}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{GaLi}_2\text{O}_8$	$\text{C}_{12}\text{H}_{42.66}\text{Ga}_2\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{22.33}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	872.15	350.85	757.83
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P1$
$a/\text{\AA}$	15.9016(11)	13.6986(16)	8.7474(4)
$b/\text{\AA}$	13.3543(7)	9.7772(10)	8.8282(4)
$c/\text{\AA}$	19.6387(18)	11.4557(13)	9.8732(4)
$\alpha/^\circ$	90	90	94.2028(12)
$\beta/^\circ$	110.664(9)	112.511(3)	102.8732(12)
$\gamma/^\circ$	90	90	104.8995(13)
$V/\text{\AA}^3$	3902.1(5)	1417.4(3)	711.36(5)
Z	4	4	1
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.485	1.644	1.769
μ/mm^{-1}	1.490	1.973	2.019
Kristallgröße/mm	$0.175 \times 0.149 \times 0.097$	$0.090 \times 0.070 \times 0.020$	$0.120 \times 0.100 \times 0.030$
Temperatur/K	123(2)	100(2)	100(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.00	2.5	2.5
ϑ -Bereich/ $^\circ$	4.150–28.775	2.836–24.13	3.437–27.14
Reflexe für Metrik	3849	2374	6603
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.93095–1.00000	0.6281–0.7450	0.6335–0.7455
Reflexe gemessen	24104	14363	8781
unabh. Reflexe	9025	2264	5108
R_{int}	0.0533	0.1006	0.0152
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0741	0.0594	0.0449
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	5649	1717	4842
x, y (Wichtung)	0.0434, 0.0724	0.0297, 7.2657	0, 0
Verfeinerung	b, c, h	b, c	b, c, e
Flack-Parameter	f	f	0.009(5)
Parameter	450	184	469
restraints	5	51	46
$R(F_{\text{obs}})$	0.0461	0.0528	0.0173
$R_w(F^2)$	0.1163	0.1192	0.0406
S	1.038	1.080	0.856
shift/error _{max}	0.012	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.914	0.840	0.317
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	-0.582	-0.548	-0.259
Messcode	uo062	tv282	tv279

Tabelle 7.17: Kristallographische Daten von $\text{Na}_{1.75}[\text{Cr}(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_{0.75}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**41**), $\text{Na}_2[\text{NiGe}(\beta\text{-D-Manf}2\text{NH}_2)_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**42**) und $\text{Man}2\text{N}\cdot\text{HCl}$.

	41	42	Man2N·HCl
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_{0.75}\text{CrN}_2\text{Na}_{1.75}\text{O}_{17}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{38}\text{GeN}_2\text{Na}_2\text{NiO}_{20}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ClNO}_5$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	599.23	707.72	215.63
Kristallsystem	monoklin	trigonal	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1$	$P3_2$	$P2_12_12_1$
$a/\text{Å}$	9.1762(4)	8.7826(5)	8.3434(3)
$b/\text{Å}$	8.4717(3)	8.7826(5)	10.0684(4)
$c/\text{Å}$	15.2617(6)	28.2537(19)	11.0546(5)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	96.1943(15)	90	90
$\gamma/^\circ$	90	120	90
$V/\text{Å}^3$	1179.49(8)	1887.3(3)	928.64(7)
Z	2	3	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.683	1.868	1.542
μ/mm^{-1}	0.682	2.072	0.404
Kristallgröße/mm	$0.090 \times 0.060 \times 0.050$	$0.314 \times 0.232 \times 0.155$	$0.100 \times 0.030 \times 0.020$
Temperatur/K	100(2)	173(2)	100(2)
Diffraktometer	Bruker D8Venture	Oxford XCalibur	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.5	2.00	2.5
ϑ -Bereich/ $^\circ$	3.454–25.40	4.328–28.848	3.668–26.50
Reflexe für Metrik	9983	1735	9872
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6995–0.7452	0.92023–1.00000	0.7157–0.7420
Reflexe gemessen	11349	3712	37213
unabh. Reflexe	2304	3069	1916
R_{int}	0.0509	0.0286	0.0665
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0218	0.0608	0.0277
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2281	2933	1847
x, y (Wichtung)	0.0244, 1.4821	0.0285, 5.5607	0.0061, 1.3011
Verfeinerung	b, c, e, g	b, c, e	b, c, e
Flack-Parameter	0.07(3)	0.030(19)	0.06(3)
Parameter	317	403	133
<i>restraints</i>	21	36	4
$R(F_{\text{obs}})$	0.0319	0.0456	0.0382
$R_w(F^2)$	0.0786	0.1026	0.0834
S	1.134	1.085	1.163
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	0.466	1.095	0.324
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	-0.453	-0.598	-0.275
Messcode	tv485	uo003	uv577

Details zur Verfeinerung:

Im Folgenden werden die Fußnoten erläutert. Einzelne Fehlordnungen spezifischer Kristallstrukturen und die entsprechende Lösung (Aufteilung von Splitlagen etc.) sind hier nicht angegeben. Diese können dem Abschnitt zur Beschreibung der jeweiligen Molekülstruktur im Ergebnisteil und/oder der Archivdatei bzw. im Falle von tv064 und sv190 der cif-Datei entnommen werden.

^a Die Kristallstruktur wurde aufgrund Verfeinerungsprobleme (hohe Anzahl von fehlgeordneten Atomen außerhalb des Komplexmoleküls, Verzwilligungen höheren Grades etc.) und infolgedessen hoher *R*-Werte nicht archiviert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei $U_{H,iso}$ an das jeweilige Trägeratom mit $U_{H,iso} = 1.2 U_C$ für CH_2 und CH sowie $U_{H,iso} = 1.5 U_C$ für CH_3 gekoppelt ist.

^c Die Lagen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden für jedes Kristallwassermolekül getrennt mittels *restraints* verfeinert. Demnach wurden der O-H-Abstand auf 0.83 Å und der H...H-Abstand auf 1.31 Å fixiert. $U_{H,iso}$ ist an das jeweilige Trägeratom mit $U_{H,iso} = 1.5 U_O$ gekoppelt.

^d Die Lagen aller an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden mittels *restraints* verfeinert. Demnach wurde eine freie Variable für alle Wasserstoffatome definiert, welche den idealen O-H-Abstand in Å repräsentiert (0.83). Der H...H-Abstand sollte dem 1.57-fachen dieses Wertes entsprechen.

^e Die Lagen der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei $U_{H,iso}$ an das jeweilige Trägeratom mit $U_{H,iso} = 1.2 U_N$ gekoppelt ist.

^f Zentrosymmetrische Verbindung, daher hier keine Flack-Parameter

^g Die Struktur wurde als meroedrischer, pseudo-meroedrischer, partiell-meroedrischer oder nicht-meroedrischer Zwilling verfeinert.

^h Die Struktur wurde als Inversionszwilling verfeinert.

ⁱ Aufgrund verminderter Kristall- und Datenqualität konnte die Elektronendichte außerhalb des Komplexmoleküls (= restliche Lösungsmittelmoleküle, Lithium-Ionen) nicht zuverlässig zugeordnet werden. Zur Klärung der Summenformel wurde die SQUEEZE-Routine angewendet,^[265] sodass $R_w(F^2)$, $R(F_{obs})$ und die höchste verbliebene Restelektronendichte reduziert wurden. Die angegebene Summenformel und die molare Masse wurden aus der verbleibenden Elektronendichte ermittelt (s. Kap. 3.9.2, S. 119).

8 Literaturverzeichnis

- [1] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693–1708.
- [2] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. -L Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689–1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555–1573.
- [3] A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants*, 2. Auflage, Wiley-VCH Weinheim **1992**.
- [4] O. Labisch, *Offenkettige Monosaccharide als Liganden*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- [5] G. Kramer, *Deprotonierte Zuckersäuren als Liganden in Kohlenhydrat-Metall-Komplexen*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [6] J. Lehmann, H. G. Redlich, *Kohlenhydrate*, 2. Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart **1996**.
- [7] P. M. Dewick, *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*, 3. Auflage, John Wiley & Sons Chichester **2011**.
- [8] J. F. Robyt, *General Properties, Occurrence and Preparations of Carbohydrates* in: *Glycoscience*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg **2008**.
- [9] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3422–3458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3358–3393.
- [10] R. J. Ferrier, *The Organic Chemistry of Sugars*, CRC Press Boca-Raton, Florida, USA, **2005**.
- [11] E. O. Lippmann, *Die Chemie der Zuckerarten*, Friedrich Vieweg und Sohn Braunschweig **1904**.
- [12] B. Gyurcsik, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 81–149.
- [13] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *64*, 43–45.
- [14] T. Allscher, P. Klüfers, P. Mayer, *Carbohydrate-Metal Complexes: Structural Chemistry of Stable Solution Species* in: *Glycoscience*, Springer-Verlag Berlin · Heidelberg **2008**.
- [15] P. Klüfers, T. Kunte, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **2004**, *630*, 553–557.
- [16] M. J. McKay, H. M. Nguyen, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1563–1595.
- [17] G. Werther, *J. Prakt. Chem.* **1844**, *32*, 385–411.
- [18] Á. Dörnyei, E. Garribba, T. Jakusch, *Dalton Trans.* **2004**, *2*, 1882–1891.
- [19] T. Mehtiö, M. Toivari, M. G. Wiebe, A. Harlin, M. Penttilä, A. Koivula, *Crit. Rev. Biotechnol.* **2015**, *8551*, 1–13.
- [20] C. A. Carpenter, *Mannaric acid and mannaric acid polyamides: Synthesis and Characterization*, Dissertation, The University of Montana Missoula **2008**.
- [21] A. J. Galbis, M. G. García-Martín, *Monomers, polymers and composites from renewable resources* in: *Sugars as Monomers*, Elsevier Amsterdam **2008**.
- [22] P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides*, John Wiley & Sons Chichester, **1995**.
- [23] O. Sohst, B. Tollens, *Liebigs Ann. Chem.* **1888**, 1–27.
- [24] H. Kiliani, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 3006–3009.
- [25] C. L. Mehlretter, C. E. Rist, *Agr. Food Chem.* **1953**, *1*, 779–783.

- [26] T. N. Smith, K. Hash, C. L. Davey, H. Mills, H. Williams, D. E. Kiely, *Carbohydr. Res.* **2012**, *350*, 6–13.
- [27] M. R. Hinton, M. Manley-Harris, K. I. Hardcastle, D. E. Kiely, *J. Carbohydr. Chem.* **2013**, *32*, 68–85
- [28] C. A. Carpenter, K. I. Hardcastle, D. E. Kiely, *Carbohydr. Res.* **2013**, *376*, 29–36.
- [29] N. Merbouh, J. M. Bobbitt, C. Brückner, *J. Carbohydr. Chem.* **2002**, *21*, 65–77.
- [30] C. Ford, *The Biochemistry of Organic Acids in the Grape in: The Biochemistry of the Grape Berry* **2012**, 67–88.
- [31] S. DeBolt, D. R. Cook, C. M. Ford, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 5608–5613.
- [32] H. Fehling, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1848**, 106–113.
- [33] S. Albrecht, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 280–284.
- [34] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Auflage, Wiley and sons, New York · Chichester · Weinheim **1999**.
- [35] N. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter Berlin **2007**.
- [36] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter Berlin **2015**.
- [37] Die Europäische Arzneibuchkommission, *Europäisches Arzneibuch*, 8. Auflage, Deutscher Apothekerverlag Stuttgart und Govi-Verlag Eschborn **2014**.
- [38] US Pharmacopeial Convention, *United States Pharmacopeia* *38*, National Formulary *33*, Rockville **2015**.
- [39] F. Bullheimer, E. Seitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, 2347–2352.
- [40] F. Bullheimer, E. Seitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 817–823.
- [41] W. Traube, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, 3220–3232.
- [42] R. Belford, R. Missavage, *Chem. Commun.* **1971**, 1970–1971.
- [43] R. J. Missavage, R. L. Belford, I. C. Paul, *J. Coord. Chem.* **1972**, *2*, 145–157.
- [44] B. Y. N. D. Chasteen, R. L. Belford, N. Chasteen, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 169–175.
- [45] J. Lefebvre, *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.* **1957**, *54*, 601–619.
- [46] E. Bottari, M. Vicedomini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 1463–1473.
- [47] K. Blomqvist, E. R. Still, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3730–3734.
- [48] L. Johansson, *Acta Chem. Scand. A* **1980**, *34*, 495–506.
- [49] J. Piispanen, L. H. J. Lajunen, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 241–247.
- [50] M. Rashidipour, Z. Derikvand, A. Shokrollahi, Z. Mohammadpour, A. Azadbakht, *Arab. J. Chem.* **2013**, DOI 10.1016/j.arabjc.2013.12.010.
- [51] S. C. Khurana, I. J. Nigam, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 159–160.
- [52] L. Meites, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3269–3275.
- [53] A. Kereichuk, I. Churikova, V. Tikhorimov, *Zh. Neorg. Khim.* **1978**, *23*, 2436–2441.
- [54] V. Simeon, K. Voloder, O. A. Weber, *Anal. Chim. Acta* **1969**, *44*, 309–313.
- [55] J. K. Sircar, K. L. Yadava., *J. Chem. Eng. Data* **1982**, *27*, 231–233.
- [56] J. H. Dunlop, R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1260–1264.
- [57] L. Johansson, R. Larsson, *Chem. Scripta* **1975**, *7*, 67–75.
- [58] L. Johansson, *Chem. Scripta* **1975**, *7*, 102–110.
- [59] R. Treptow, *Inorg. Chem.* **1970**, *3647*, 1969–1971.

- [60] A. Cotton, *Ann. Chim. Phys.* **1896**, *8*, 347–432.
- [61] G. S. Manku, A. N. Bhat, B. D. Jain, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 2533–2543.
- [62] Y.-H. Liu, S.-H. Lee, J.-C. Chiang, P.-C. Chen, P.-H. Chien, C.-I. Yang, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16857–16867.
- [63] F. Jian, P. Zhao, Q. Wang, *J. Coord. Chem.* **2005**, *58*, 1133–1138.
- [64] C. K. Prout, J. R. Carruthers, F. J. C. Rossotti, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3336–3342.
- [65] H. Soyulu, *Hacett. Bull. Nat. Sci. Eng.* **1982**, 61–73.
- [66] D. Saravanabharathi, M. Obulichetty, S. Rameshkumar, M. Kumaravel, *Synthetic Met.* **2012**, *162*, 1519–1523.
- [67] Y. N. Zayats, V. Y. Mosin, V. V. Kozlov, G. A. Shevchenko, *Russ. J. Coord. Chem.* **1992**, *18*, 249–252.
- [68] Y. I. Sal'nikov, A. A. Solovskikh, V. V. Chevela, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1982**, *6*, 836–838.
- [69] I. V. Pyatniskii, N. A. Lipkovskaya, A. Y. Nazarenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1986**, *31*, 683–689.
- [70] Z. N. Glebov, A. M. Khramov, A. S. Kirillova, E. V. Yusupov, Sh. T. Sal'nikov, Yu. I. Yusupov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1990**, *35*, 1304–1307.
- [71] E. Bottari, A. Rufolo, *Monatsh. Chem.* **1968**, *99*, 2383–2389.
- [72] C. F. Timberlake, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1229–1240.
- [73] F. H. J. Lin, C. Horváth, *J. Chromatogr. A* **1992**, *589*, 185–195.
- [74] G. K. R. Makar, M. L. D. Touche, D. R. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1016.
- [75] C. B. Monk, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2456–2458.
- [76] V. Salvado, X. Ribas, M. Valiente, *Talanta* **1992**, *39*, 73–76.
- [77] V. Salvadó, X. Ribas, M. Blanco, M. Valiente, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *137*, 155–159.
- [78] M. Bobtelsky, J. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2286–2290.
- [79] J. P. Gallet, R. A. Paris, *Anal. Chim. Acta* **1967**, *39*, 341–348.
- [80] E. Mentasti, C. Baiocchi, *J. Coord. Chem.* **1980**, *10*, 229–237.
- [81] G. Jayme, W. Verburg, *Reyon. Zellwolle und andere Chemiefasern* **1954**, *32*, 275–279.
- [82] Y. B. Komkov, Y. A. Ivanov, M. A. Shagisultanova, G. A. Yakovlev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1983**, *28*, 1609–1611.
- [83] H. Vu-Manh, F. Wendler, H. B. Öztürk, T. Bechtold, *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 195–201.
- [84] J. E. Hanby, D. C. Johnson, *J. Polym. Sci. Part A1* **1969**, *7*, 2983–2994.
- [85] F. R. Venema, J. Peters, H. van Bekkum, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *191*, 1–8.
- [86] F. R. Venema, J. Peters, H. Van Bekkum, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *191*, 261–270.
- [87] I. A. Sheka, I. S. Chaus, T. T. Mityureva, *The Chemistry of Gallium*, Elsevier Amsterdam · London · New York **1966**.
- [88] A. S. Skorik, N. A.; Artish, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1985**, *30*, 1130–1132.
- [89] L. Johansson, B. Nordén, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *29*, 189–192.
- [90] J. T. Wroblewski, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *150*, 269–277.
- [91] R. Tapscott, R. Belford, I. Paul, *Inorg. Chem.* **1968**, *735*, 356–364.
- [92] R. B. Ortega, C. F. Campana, R. E. Tapscott, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1980**, *B36*, 1786–1788.
- [93] H. Beeson, R. Tapscott, E. Duesler, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *2*, 5–13.
- [94] J. G. Forrest, C. K. Prout, *J. Chem. Soc. A* **1967**, *6*, 1312.

- [95] J. Garcia-Jaca, T. Rojo, J. L. Pizarro, A. Goñi, M. I. Arriortua, *J. Coord. Chem.* **1993**, *30*, 327–336.
- [96] J. L. Pizarro, J. García-Jaca, T. Rojo, M. I. Arriortua, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1994**, *C50*, 1394–1396.
- [97] H. Soyulu, *Z. Kristallogr.* **1985**, *1985*, 255–260.
- [98] C. Ruiz-Pérez, M. Hernández-Molina, C. González-Silgo, T. López, C. Yanes, X. Solans, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1996**, *52*, 2473–2475.
- [99] J. Lu, H.-T. Liu, D.-Q. Wang, M.-J. Niu, S.-N. Wang, *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, *41*, 641–648.
- [100] M. Parvez, Masoumeh Tabatabaee, Atefeh Gholamighavamabad, Elaheh Khabiri, *J. Inorg. Organomet. P.* **2011**, *21*, 627.
- [101] M. M. Bélombé, J. Nenwa, B. P. T. Fokwa, R. Dronskowski, *Z. Kristallogr.* **2009**, *224*, 241–242.
- [102] Y. Gu, M. Yang, *Cryst. Res. Technol.* **2008**, *43*, 1331–1334.
- [103] R. Wicharz, R. Wartchow, M. Jäckel, *Z. Kristallogr.* **1997**, *335*, 81–82.
- [104] L. Jiang, B. Q. Yang, G. D. Feng, *Asian J. Chem.* **2014**, *26*, 2667–2670.
- [105] F. Jian, Y. Qing, H. Xiao, P. Sun, *Anal. Sci.* **2005**, *21*, 95–96.
- [106] Q. Gao, Y.-B. Xie, D. Wang, *J. Chem. Crystallogr.* **2008**, *38*, 587–590.
- [107] S. Scherb, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2002**, *58*, m135–m136.
- [108] P. Zhu, W. Gu, L. Z. Zhang, X. Liu, J. L. Tian, S. P. Yan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2971–2974.
- [109] B.-G. Li, J. Mi, F.-M. Nie, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, *40*, 29–33.
- [110] B. Y. L. K. Templeton, D. H. Templeton, D. Zhang, A. Zalkin, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1985**, *41*, 363–365.
- [111] C. González-Silgo, J. González-Platas, C. Ruiz-Pérez, T. López, M. E. Torres, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1999**, *55*, 710–712.
- [112] B. Kamenar, D. Grdenić, C. K. Prout, *Acta Crystallogr., Sect. B.*, **1970**, *26*, 181–188.
- [113] M. E. Gress, R. A. Jacobson, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *8*, 209–217.
- [114] R. C. Palenik, K. A. Abboud, G. J. Palenik, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1034–1040.
- [115] K. Matsumoto, H. Kawaguchi, H. Kuroya, S. Kawaguchi, *B. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2424–2428.
- [116] X. Liu, R. Tian, C. Zhang, X. Zhi, Q. Pan, *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **2012**, *68*, m989–m990.
- [117] A. S.-F. Au-Yeung, H. H.-Y. Sung, J. A. K. Cha, A. W.-H. Siu, S. S.-Y. Chui, I. D. Williams, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 507–511.
- [118] E. A. Chebanenko, L. K. Minacheva, I. I. Seifullina, E. E. Martsinko, V. S. Sergienko, A. V. Churakov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2012**, *57*, 932–938.
- [119] E. E. Martsinko, A. G. Pesaroglo, L. K. Minacheva, I. I. Seifullina, V. S. Sergienko, A. V. Churakov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2011**, *56*, 26–31.
- [120] E. E. Martsinko, I. I. Seifullina, L. K. Minacheva, A. G. Pesaroglo, V. S. Sergienko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2008**, *53*, 1694–1702.
- [121] S. Yosef, M. Brodsky, B. Sredni, A. Albeck, M. Albeck, *ChemMedChem* **2007**, *2*, 1601–1606.
- [122] J. Ihringer, *Cyclodextrin-Komplexe Hochgeladener Metall-Kationen*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- [123] M. Weil, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2015**, *71*, 82–84.
- [124] M. T. M. Al-Dajani, H. H. Abdallah, N. Mohamed, M. Hemamalini, H.-K. Fun, *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **2010**, *66*, m774-775.

- [125] C.-J. Du, Q.-A. Zhang, L.-S. Wang, C.-L. Du, *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **2012**, *68*, m99–m100.
- [126] S.-M. Fang, Q. Zhang, M. Hu, E. C. Sañudo, M. Du, C.-S. Liu, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9617–26.
- [127] R. B. Ortega, R. E. Tapscott, C. F. Campana, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2517–2519.
- [128] M. Ivanov, A. Kosoy, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1975**, *31*, 2843–2848.
- [129] Z.-M. Zhang, Y.-G. Li, S. Yao, E.-B. Wang, Y.-H. Wang, R. Clérac, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 1581–1584.
- [130] P. Yin, Z.-M. Zhang, H. Lv, T. Li, F. Haso, L. Hu, B. Zhang, J. Bacsá, Y. Wei, Y. Gao, et al., *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6475.
- [131] A. Y. Fialkov, V. V. Grigor'eva, *Zh. Neorg. Khim.* **1957**, *2*, 287–297.
- [132] G. A. Popovich, A. V. Ablov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1964**, *9*, 586–590.
- [133] E. G. Chikryzova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1963**, *8*, 41–44.
- [134] E. G. Chikryzova, B. A. Orgiyan, L. G. Kiriya, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1967**, *12*, 1448–1453.
- [135] E. G. Chikryzova, E. E. Topaly, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1971**, *16*, 708–711.
- [136] Y. A. Fialkov, N. K. Davidenko, *Zh. Neorg. Khim.* **1967**, *2*, 307–316.
- [137] N. K. Davidenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1960**, *5*, 23–27.
- [138] T. Hoffmann, *Homo- und Heteroleptische Chrom(III)-Polyolato-Komplexe*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2005**.
- [139] E. E. Martsinko, L. K. Minacheva, I. I. Seifullina, A. G. Pesaroglo, V. S. Sergienko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2012**, *57*, 343–349.
- [140] E. E. Martsinko, L. K. Minacheva, I. I. Seifullina, E. A. Chebanenko, V. S. Sergienko, A. V. Churakov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2013**, *58*, 152–159.
- [141] E. E. Martsinko, A. G. Pesaroglo, L. K. Minacheva, I. I. Seifullina, V. S. Sergienko, A. V. Churakov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2011**, *56*, 190–196.
- [142] Z. Walaszek, J. Szemraj, M. Hanausek, A. K. Adams, U. Sherman, *Nutr. Res.* **1996**, *16*, 673–681.
- [143] Y. Wu, Y. Enomoto-Rogers, H. Masaki, T. Iwata, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3812–3819.
- [144] A. Aghaie, C. Lechaplais, P. Sirven, S. Tricot, M. Besnard-Gonnet, D. Muselet, V. De Berardinis, A. Kreimeyer, G. Gyapay, M. Salanoubat et al., *J. Biol. Chem.* **2008**, *283*, 15638–15646.
- [145] Y. Hirasaka, K. Umemoto, *Chem. Pharm. Bull.* **1965**, *13*, 325–329.
- [146] M. E. Gress, G. A. Jeffrey, *Carbohydr. Res.* **1976**, *50*, 159–168.
- [147] T. T. Denton, K. I. Hardcastle, M. K. Dowd, D. E. Kiely, *Carbohydr. Res.* **2011**, *346*, 2551–2557.
- [148] Y. Hirasaka, K. Umemoto, M. Sukegawa, I. Matsunaga, *Chem. Pharm. Bull.* **1965**, *13*, 677–680.
- [149] D. Horton, Z. Walaszek, *Carbohydr. Res.* **1982**, *105*, 95–109.
- [150] J. M. Brown, *Equilibration of D-Glucaric Acid in Aqueous Solution*, Dissertation, The University of Waikato, **2007**.
- [151] J. G. Velasco, J. Ortega, J. Sancho, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 889–895.
- [152] M. L. Bañón, J. Ortega, J. Sancho, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *78*, 173–177.
- [153] A. Lakatos, R. Bertani, T. Kiss, A. Venzo, M. Casarin, F. Benetollo, P. Ganis, D. Favretto, *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10*, 1281–90.
- [154] M. F. Mangiameli, J. C. González, S. Bellú, F. Bertoni, L. F. Sala, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9242–54.
- [155] Y.-K. Lv, C.-H. Zhan, Y.-L. Feng, *CrystEngComm.* **2010**, *12*, 3052.

- [156] Y.-K. Lv, C.-H. Zhan, Z.-G. Jiang, Y.-L. Feng, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 440–444.
- [157] M. S. Zavakhina, D. G. Samsonenko, D. N. Dybtsev, M. P. Yutkin, A. V. Virovets, V. P. Fedin, *Russ. Chem. B.* **2013**, *62*, 716–721.
- [158] F. Ferrier, A. Avezou, G. Terzian, D. Benlian, *J. Mol. Struct.* **1998**, *442*, 281–284.
- [159] B. F. Abrahams, M. Moylan, S. D. Orchard, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1848–51.
- [160] J. Bjerrum, *Untersuchungen über Kupferammoniakverbindungen II.*, Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule Kopenhagen, **1932**.
- [161] J. Bjerrum, C. J. Ballhausen, C. K. Jörgensen, *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8*, 1275–1289.
- [162] J. Bjerrum, V. Romano, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 1551–1560.
- [163] L. Trevani, J. Roberts, P. Tremaine, *J. Solution Chem.* **2001**, *30*, 585–622.
- [164] J. Fisher, J. Hall, *Anal. Chem.* **1967**, *1092*, 1550–1556.
- [165] K. Srinivasan, R. S. Subrahmanya, *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *31*, 233–244.
- [166] J. Bjerrum, I. Poulsen, *Acta Chem. Scand.* **1955**, *9*, 1407–1420.
- [167] W. S. Fyfe, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2023.
- [168] W. S. Fyfe, *J. Chem. Soc.* **1952**, 374, 2018–2023.
- [169] W. Haffenden, G. Lawson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1499–1503.
- [170] C. H. Muendel, H. B. Linford, W. A. Selke, *AIChE J.* **1961**, *7*, 133–137.
- [171] K. B. Nilsson, L. Eriksson, V. G. Kessler, I. Persson, *J. Mol. Liq.* **2007**, *131–132*, 113–120.
- [172] J. A. Baglio, P. A. Vaughan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 803–810.
- [173] J. A. Baglio, H. A. Weakliem, F. Demelio, P. A. Vaughan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 795–801.
- [174] H. Deng, Y. Qiu, C. Daignebonne, N. Kerbellec, O. Guillou, M. Zeller, S. R. Batten, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5866–5872.
- [175] W. L. Zhang, J. F. Ma, H. Jiang, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2007**, *63*, m2001.
- [176] M. Leskelä, J. Valkonen, H. Svanholt, A. Almenningen, O. Bastiansen, L. Fernholt, G. Gundersen, C. J. Nielsen, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, *Acta Chem. Scand. A* **1978**, *32*, 805–809.
- [177] F. Mazzi, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 137–141.
- [178] Y. V Mironov, Y. M. Gayfulin, S. G. Kozlova, A. I. Smolentsev, M. S. Tarasenko, A. S. Nizovtsev, V. E. Fedorov, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4359–4367.
- [179] A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, M. Barańska, Ł. Hetmańczyk, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *381*, 329–334.
- [180] P. Woidy, W. Meng, F. Kraus, *Z. Naturforsch.* **2014**, *69b*, 1–7.
- [181] T. Ueno, K. Nagasaki, T. Horikawa, M. Kawakami, K. Kondo, *Can. Mineral.* **2005**, *43*, 1653–1661.
- [182] B. W. Jaskula, D. A. Kramer, *Minerals Yearbook: Gallium, Various Years 1988–2012*, United States Geological Survey, **2014**.
- [183] B. W. Jaskula, *Mineral Commodity Summaries 2015: Gallium*, United States Geological Survey, **2015**.
- [184] A. N. Løvik, E. Restrepo, D. B. Müller, *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 8453–8461.
- [185] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars, S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 855–857.
- [186] A. Soni, V. Gupta, C. M. Arora, A. Dashora, B. L. Ahuja, *Sol. Energy* **2010**, *84*, 1481–1489.

- [187] F. Rösch, R. P. Baum, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 6104–6111.
- [188] J. Notni, *Nachr. Chem.* **2011**, 60, 645–649.
- [189] J. Notni, K. Pohle, H.-J. Wester, *EJNMMI Res.* **2012**, 2, 1–28.
- [190] M. F. Ferreira, G. Pereira, J. P. André, M. I. M. Prata, P. M. T. Ferreira, J. Martins, C. F. G. C. Geraldes, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 8037–8047.
- [191] M. Jakupec, B. Keppler, *Curr. Top. Med. Chem.* **2004**, 42, 283–296.
- [192] I. Romero-Canelón, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 12276–12291.
- [193] R. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1976**, A32, 751–767.
- [194] D. R. Lide, *Physical Constants of Organic Compounds*, Taylor And Francis, Boca-Raton, Florida, USA **2007**.
- [195] B. Hacht, *B. Kor. Chem. Soc.* **2008**, 29, 372–376.
- [196] M. Uchida, A. Okuwaki, *J. Solution Chem.* **1998**, 27, 965–978.
- [197] S. Bradley, R. Kydd, R. Yamdagni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 10, 1–5.
- [198] W. W. Rudolph, C. C. Pye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 4319–4327.
- [199] L. Michot, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6048–6056.
- [200] P. Sipos, T. Megyes, O. Berkesi, *J. Solution Chem.* **2008**, 37, 1411–1418.
- [201] G. S. Pokrovski, J. Schott, J.-L. Hazemann, F. Farges, O. S. Pokrovsky, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, 66, 4203–4222.
- [202] J. W. Akitt, D. Kettle, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, 27, 377–379.
- [203] T. Radnai, S. Bálint, I. Bakó, T. Megyes, T. Grósz, A. Pallagi, G. Peintler, I. Pálinkó, P. Sipos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 4023–32.
- [204] H. Pluskal, G. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 291, 67–75.
- [205] G. A. Romanov, E. A. Kopylova, A. I. Zazubin, M. P. Nikol'skaya, *Tr. Instituta Metall. i Obogashcheniya, Akad. Nauk Kazakhskoi SSR* **1975**, 50, 13–22.
- [206] I. I. Diakonov, G. S. Pokrovski, P. Bénézeth, J. Schott, J.-L. Dandurand, J. Escalier, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, 61, 1333–1343.
- [207] P. Benézéth, I. I. Diakonov, G. S. Pokrovski, J.-L. Dandurand, J. Schott, I. L. Khodakovsky, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, 61, 1345–1357.
- [208] E. Rather, J. T. Gatlin, P. G. Nixon, T. Tsukamoto, V. Kravtsov, D. W. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3242–3243.
- [209] M. Loeper, W. Geßner, D. Müller, M. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1483–1488.
- [210] K. Hegetschweiler, M. Ghisletta, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2032–2041.
- [211] M. Bartholomä, Synthese Und Komplexbildung neuartiger, multidentater Derivate von 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-*cis*-Inosit, Dissertation, Universität des Saarlandes Saarbrücken, **2007**.
- [212] K. Hegetschweiler, M. Ghisletta, L. Hausherr-Primo, T. Kradolfer, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1950–1953.
- [213] K. Dymock, G. J. Palenik, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1974**, 30, 1364–1366.
- [214] N. Bulc, L. Golič, J. Šiftar, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1984**, 40, 1829–1831.
- [215] P. Taylor, B. A. Borgias, S. J. Barclay, K. N. Raymond, *J. Coord. Chem.* **1986**, 15, 109–23.
- [216] F. Nepveu, F. Jasanada, L. Walz, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 211, 141–147.
- [217] E. Halevas, A. Hatzidimitriou, M. Bertmer, A. A. Vangelis, A. Antzara, C. Mateescu, A. Salifoglou,

- Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 4041–4059.
- [218] L. R. Bernstein, T. Tanner, C. Godfrey, B. Noll, *Metal-Based Drugs* **2000**, *7*, 33–47.
- [219] L. Pilia, E. Sessini, F. Artizzu, M. Yamashita, A. Serpe, K. Kubo, H. Ito, H. Tanaka, S. Kuroda, J. Yamada *et al.*, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 423–430.
- [220] J. Pauls, S. Chitsaz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2028–2034.
- [221] M. Matzapetakis, M. Kourgiantakis, M. Dakanali, A. Salifoglou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, I. Banyai, L. Iordanidis *et al.*, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1734–44.
- [222] N. Ghaschghaie, *Gallium(III)-Komplexe mit Bioliganden*, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2007**.
- [223] M. G. Goesten, C. Fonseca Guerra, F. Kapteijn, J. Gascon, F. M. Bickelhaupt, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 12034–12038.
- [224] M. Shibasaki, S. Matsunaga, J. Das, J. Roels, E. M. Vogl, N. Yamamoto, T. Iida, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2252–2260.
- [225] F. P. Glasser, R. A. Howie, Q. Kan, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1994**, *50*, 848–850.
- [226] F. Biegger, S. Barth, *Monatsh. Chem.* **2016**, *147*, 341–348.
- [227] R. D. Down, Jay H. Lehr, *Environmental Instrumentation and Analysis Handbook*, John Wiley and Sons Chichester **2005**.
- [228] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **1996**, *43*, 1739–1753.
- [229] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Ann. Chim.-Rome* **1999**, *89*, 45–49.
- [230] O. Masson, B. D. Steele, *J. Chem. Soc., Trans.* **1899**, *75*, 725–734.
- [231] J. Packer, I. Wark, *J. Chem. Soc., Trans.* **1921**, 1348–1355.
- [232] A. V. Ablov, G. A. Popovich, *Zh. Obshch. Khim.* **1954**, *24*, 974–978.
- [233] R. Scholder, R. Felsenstein, A. Apel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *45*, 138–144.
- [234] H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1090–1090.
- [235] S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996–1009.
- [236] S. Alvarez, M. Llunell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3288–3303.
- [237] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Wiley New York · London, **1963**.
- [238] J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. – A Eur. J.* **2004**, *10*, 190–207.
- [239] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1619–1636.
- [240] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637–1641.
- [241] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press New York **1999**.
- [242] A. V. Ablov, G. A. Popovich, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1961**, *6*, 431–433.
- [243] J. W. Ochterski, *Vibrational Analysis in Gaussian*, Gaussian, Inc., **1999**.
- [244] F.-X. Wurzenberger, *Ungewöhnliche Koordinationsfiguren in High-Spin-Eisen(II)-, -Cobalt(II)- und -Nickel(II)-Komplexen*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2014**.
- [245] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [246] J. C. A. Boeyens, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1978**, *8*, 317–320.
- [247] K. E. Gutowski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23196–23208.

- [248] P. E. Rush, J. D. Oliver, G. D. Simpson, G. O. Carlisle, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *37*, 1393–1395.
- [249] N. V. Chalov, *J. Appl. Chem.–USSR* **1948**, *21*, 486–495.
- [250] C. E. Cantrell, D. E. Kiely, G. J. Abruscato, J. M. Riordan, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3562–3567.
- [251] M. L. Wolfrom, E. Usdin, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4318–4320.
- [252] J. Fan, W. Sun, T. Okamura, K. Yu, N. Ueyama, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *319*, 240–246.
- [253] B. Zhang, Y. Zhang, J. Zhang, X. Yan, D. Zhu, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 5062–5065.
- [254] B. Weber, *Koordinationschemie*, Springer, Berlin · Heidelberg **2014**.
- [255] K. Dankhoff, B. Weber, *persönliche Mitteilung* **2017**.
- [256] N. A. G. Bandeira, B. Le Guennic, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 3465–3473.
- [257] F. Neese, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 526–563.
- [258] K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, *Applied Quantum Chemistry*, Reidel Dordrecht **1986**.
- [259] T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223–230.
- [260] T. Clark, P. von Ragué Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1981**, *2*, 20–29.
- [261] M. J. S. Dewar, Y. J. Zheng, *J. Mol. Struct-THEOCHEM* **1990**, *209*, 157–162.
- [262] J. M. Herbert, J. V. Ortiz, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11786–11795.
- [263] P. A. W. Dean, *J. Chem. Educ.* **2012**, *89*, 417–418.
- [264] R. E. Dinnebier, S. Vensky, M. Panthöfer, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1499–1507.
- [265] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2015**, *C71*, 9–18.
- [266] J. Akitt, *Multinuclear NMR*, Plenum Press New York **1987**.
- [267] J. P. André, H. R. Mäcke, *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *97*, 315–323.
- [268] J. W. Akitt, N. N. Greenwood, A. Storr, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4410–4416
- [269] D. Parker, B. P. Waldron, D. S. Yufit, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8001–8008.
- [270] N. Ghaschghaie, T. Hoffmann, M. Steinborn, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5535–5543.
- [271] T. Schwarz, D. Hess, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5544–5555.
- [272] F. O. Garces, R. J. Watts, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 529–536.
- [273] B.-M. Antti, B. K. S. Lundberg, N. Ingri, A. Haaland, Å. Pilotti, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3984–3994.
- [274] B.-M. Antti, H. A. Dåsnes, S. Husebye, Ø. Mikalsen, J. T. Southern, K. Edlund, M. Eliassen, C. Herskind, T. Laursen, P. M. Pedersen, *Acta Chem. Scand. A* **1975**, *29*, 76–88.
- [275] M. L. Hoppe, R. M. Laine, J. Kampf, M. S. Gordon, L. W. Burggraf, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 283–285; *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 287–289.
- [276] S. M. Biroš, B. M. Bridgewater, A. Villeges-Estrada, J. M. Tanski, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4051–4057.
- [277] G. Gainsford, T. Kemmitt, N. Milestone, *Inorg. Chem.* **1995**, 5244–5251.
- [278] G. Monsch, P. Klüfers, unveröffentlicht.
- [279] L. Tahsini, S. E. Specht, J. S. Lum, J. J. M. Nelson, A. F. Long, J. A. Golen, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14050–14063.
- [280] D. M. Barnhart, E. C. Lingafelter, *Cryst. Struct. Commun.* **1982**, *11*, 733–739.
- [281] S. A. Cantalupo, S. R. Fiedler, M. P. Shores, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1024–1029; *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 1000–1005.

- [282] X X. Wurzenberger, C. Neumann, P. Klüfers, *Angew. Chemie* **2013**, *125*, 5264–5266; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5159–5161.
- [283] M. Allan, C. J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5343–5344.
- [284] M. Vogt, *Polyolato-Komplexe des Siliciums in Festkörper und Lösung – Modellverbindungen für die Mobilisierung von Silicium in Organismen*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [285] P. Klüfers, C. Vogler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 908–912.
- [286] R. Betz, *Süße Gifte*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- [287] M. Hinrichs, F. R. Hofbauer, P. Klüfers, *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*, 4675–4683.
- [288] X. Kästele, P. Klüfers, F. Kopp, J. Schuhmacher, M. Vogt, *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11*, 6326–6346.
- [289] P. Klüfers, P. Mayer, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1373–1379.
- [290] J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1740–1748.
- [291] A. Geißelmann, P. Klüfers, B. Pilawa, *Angew. Chemie* **1998**, *110*, 1181–1184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1119–1121.
- [292] S. Illi, *Synthese und Komplexchemie von Zuckeraminosäuren*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München **2012**.
- [293] A. Blaskó, C. A. Bunton, S. Bunel, C. Ibarra, E. Moraga, *Carbohydr. Res.* **1997**, *298*, 163–172.
- [294] C. F. Hammer, R. A. Loranger, P. S. Schein, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1521–1531.
- [295] S. Seifert, *Synthese und Komplexbildungseigenschaften ausgewählter Maillard-Reaktionsprodukte*, Dissertation, Technische Universität Dresden, **2009**.
- [296] P. Gans, *GLEE Hilfe*, **2000**.
- [297] H. Sigel, A. D. Zuberbühler, *Anal. Chim. Acta* **1991**, *5*, 63–72.
- [298] I. Sóvágó, T. Kiss, A. Gergely, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1029–1080.
- [299] G. Gran, *Acta Chem. Scand.* **1950**, *4*, 559–577.
- [300] G. Gran, *Analyst* **1952**, *77*, 661.
- [301] G. Van Uitert, LeGrand, C. G. Haas, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *20*, 451–455.
- [302] I. Kron, S. L. Marshall, P. M. May, G. Hefter, E. Königsberger, *Monatsh. Chem.* **1995**, *126*, 819–837.
- [303] M. T. Beck, I. Nagypál, *Chemistry of Complex Equilibria*, Ellis Horwood Ltd. Chichester **1990**.
- [304] K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 268–277.
- [305] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 371–377.
- [306] J. Dorn, *Experimentelle Bestimmung und thermodynamische Modellierung von Löslichkeitsgleichgewichten im System $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-OAc}^-\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$* , Dissertation, Universität Hamburg, **2003**.
- [307] R. Jameson, M. Wilson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2607–2610.
- [308] R. Näsänen, P. Meriläinen, *Suom. Kemistil.* **1960**, *B33*, 197–199.
- [309] G. Carpéni, E. Boitard, R. Pilard, S. Poize, N. Sabiani, *Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1973**, *69*, 1445–1447.
- [310] R. Fischer, J. Byé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 2920–2929.
- [311] A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical Stability Constants Volume 1–5*, Plenum Press New York, **1974–1982**.

- [312] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 2344–2359.
- [313] J. J. R. Frausto da Silva, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 390.
- [314] R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1875–1914.
- [315] R. D. Hancock, A. E. Martell, *Supramol. Chem.* **1996**, *6*, 401–407.
- [316] R. D. Hancock, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 615–621.
- [317] E. Bottari, A. Liberti, A. Rufolo, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 201–206.
- [318] L. Johansson, *Acta Chem. Scand.* **1980**, *A34*, 507–514.
- [319] V. Mathivanan, M. Haris, *Pramana* **2013**, *81*, 177–187.
- [320] M. Saladini, E. Ferrari, L. Menabue, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *92*, 121–127.
- [321] A. V. Ablov, D. G. Batyr, *Zh. Neorg. Khim.* **1956**, *1*, 251–256.
- [322] J. Zhao, D.-S. Li, Y.-P. Wu, W.-W. Dong, Y.-Y. Wang, Q.-Z. Shi, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 957–960.
- [323] P. Klüfers, G. Kramer, H. Piotrowski, J. Senker, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1446–1453.
- [324] R. Saha, S. Biswas, G. Mostafa, *CrystEngComm.* **2011**, *13*, 1018–1028.
- [325] D.-S. Li, Y.-Y. Wang, P. Liu, X.-J. Luan, C.-H. Zhou, Q.-Z. Shi, *Huaxue Xuebao* **2005**, *63*, 1633–1637.
- [326] D. Li, C. Zhou, Y. Wang, F. Fu, *Chinese J. Chem.* **2006**, 1352–1358.
- [327] W. Meng, F. Xu, W. Xu, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2673–2675.
- [328] A. Elmali, *Turkish J. Phys.* **2000**, *24*, 667–672.
- [329] J. A. Bertrand, E. Fujita, D. G. VanDerveer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2022–2028.
- [330] R. Calvo, P. Levstein, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 216–220.
- [331] R. Calvo, R. P. Sartoris, H. L. Calvo, E. F. Chagas, R. E. Rapp, *Solid State Sci.* **2016**, *55*, 144–151.
- [332] J. Tang, J. S. Costa, A. Golobic, B. Kozlevcar, A. Robertazzi, A. V. Vargiu, P. Gamez, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5473–5479.
- [333] C. Biswas, M. G. B. Drew, S. Asthana, C. Desplanches, A. Ghosh, *J. Mol. Struct.* **2010**, *965*, 39–44.
- [334] P. Talukder, S. Sen, S. Mitra, L. Dahlenberg, C. Desplanches, J. P. Sutter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 329–333.
- [335] C. Desplanches, E. Ruiz, A. Rodríguez-Forteza, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5197–5205.
- [336] A. L. Pérez, N. I. Neuman, R. Baggio, C. A. Ramos, S. D. Dalosto, A. C. Rizzi, C. D. Brondino, *Polyhedron* **2016**, *123*, 404–410.
- [337] D. M. Barnhart, E. C. Lingafelter, *Cryst. Struct. Commun.* **1982**, *11*, 733–739.
- [338] C.-S. Chung, *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 1062–1064.
- [339] H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Z. Naturforsch.* **1970**, *25b*, 1327–1332.
- [340] S. H. Zhang, Y. D. Zhang, H. H. Zou, J. J. Guo, H. P. Li, Y. Song, H. Liang, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *396*, 119–125.
- [341] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, *Science* **2004**, *43*, 1831–1839.
- [342] R. H. Holm, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 1–71.
- [343] A. Sieber, C. Boskovic, R. Bircher, O. Waldmann, S. T. Ochsenein, G. Chaboussant, H. U. Güdel, N. Kirchner, J. van Slageren, W. Wernsdorfer, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, S. Janssen, F. Juranyi, H. Mutka, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4315–4325.

- [344] A. P. Ginsberg, J. A. Bertrand, R. I. Kaplan, C. E. Kirkwood, R. L. Martin, R. C. Sherwood, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 240–246.
- [345] G. Aromí, A. S. Batsanov, P. Christian, M. Helliwell, O. Roubeau, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* **2003**, 4466–4471.
- [346] M. A. Halcrow, J. Sun, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1995**, *4*, 4167–4177.
- [347] A. Zianna, M. Šumar Ristović, A. Hatzidimitriou, C. D. Papadopoulos, M. Lalia-Kantouri, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *118*, 1431–1440.
- [348] T. a Hudson, K. J. Berry, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3549–3556.
- [349] R. Ghosh, A. K. S., S. M. Pratik, A. Datta, R. Nath, S. Mandal, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 21195.
- [350] B. F. Abrahams, T. A. Hudson, R. Robson, *J. Mol. Struct.* **2006**, *796*, 2–8.
- [351] W. H. Casey, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1–16.
- [352] Z. L. Mensinger, W. Wang, D. A. Keszler, D. W. Johnson, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1019–1030.
- [353] W. H. Casey, M. M. Olmstead, B. L. Phillips, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4888–4890.
- [354] D. Parker, B. P. Waldron, D. S. Yufit, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8001.
- [355] P. O'Brien, H. Salacinski, M. Motevalli, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12695–12696.
- [356] C. H. F. Chang, T. P. Pitner, R. E. Lenkinski, J. D. Glickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1679–1683.
- [357] G. E. Hawkes, P. O'Brien, H. Salacinski, M. Motevalli, I. Abrahams, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1005–1011.
- [358] G. M. Escandar, A. C. Olivieri, M. Gonzalez-Sierra, A. A. Frutos, L. F. Sala, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 799–804.
- [359] C. H. F. Chang, T. P. Pitner, R. E. Lenkinski, J. D. Glickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5858–5863.
- [360] P. Klüfers, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1496–1498.
- [361] P. Klüfers, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 903–907.
- [362] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, *32*, 95–101.
- [363] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, *32*, 257–264.
- [364] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, *32*, 1133–1139.
- [365] H. Gampp, M. Maeder, Charles J. Meyer, Andreas D. Zuberbühler, *Talanta* **1986**, *33*, 943–951.
- [366] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [367] B. Bleaney, K. D. Bowers, *P. R. Soc. A* **1952**, *214*, 451–465.
- [368] STOE & Cie GmbH, **2007**.
- [369] Coelho Software, **2016**.
- [370] D. Ectors, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 1998–2001.
- [371] A. Le Bail, A. Jouanneaux, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 265–271.
- [372] G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie*, Springer Berlin · Heidelberg, **1969**.
- [373] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854.
- [374] H. Arend, J. J. Connelly, *J. Cryst. Growth* **1982**, *56*, 642–644.
- [375] A. Lentz, T. Fetzer, *Cryst. Res. Technol.* **1990**, *25*, 391–396.
- [376] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, *251*, 1349–1356.

- [377] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [378] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–305.
- [379] A. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [380] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [381] J. Tao, J. Perdew, V. Staroverov, G. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [382] C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–189.
- [383] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [384] S. Sinnecker, A. Rajendran, A. Klamt, M. Diedenhofen, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2235–2245.
- [385] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154101.
- [386] E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174104.
- [387] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [388] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson *et al.*, *Gaussian 09, Revision E.01*, **2009**.
- [389] F. Neese, F. Wennmohs, *Orca – An Ab Initio, DFT and Semiempirical SCF-MO Package*, **2011**.

Danksagung

Ich bedanke mich vor allem bei meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers für die interessante Themenstellung, den mir gewährten wissenschaftlichen Freiraum sowie für die wertvollen Tipps und Anregungen. Vielen Dank dafür, dass ich mich mit dieser vielfältigen und auch faszinierenden Chemie auseinandersetzen durfte!

Herrn Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens sowie für die hilfreichen Anregungen im Oberseminar.

Frau Prof. Dr. Birgit Weber und ihrer Doktorandin Katja Dankhoff danke ich für alle SQUID-Messungen.

Ich bedanke bei allen, die meine Arbeit korrekturgelesen haben, namentlich Dr. Christine Sturm, Dr. Anna Gallien, Sebastian Brück, Tobias Riggermann, Oliver Richter, Daniel Beck und Georg Monsch.

Lida Holowatyj-den Toom danke ich für die Hilfe bei allen organisatorischen Dingen, das Korrekturlesen meiner Publikation sowie ihre stets herzliche und hilfsbereite Art.

Christine Neumann danke ich für das Messen meiner zahlreichen NMR-Proben, die schnelle Bereitstellung passender Glasgeräte und für ihre Hilfestellung bei allen Fragen und Problemen im Arbeits- und Laboralltag.

Ich bedanke mich bei allen aus der Analytikabteilung für die Messung meiner Proben, im Einzelnen bei den Teams aus der Elementaranalytik (CHN und ICP), der Massenspektrometrie, der NMR-Spektroskopie und der Röntgenstrukturanalyse. Insbesondere möchte ich allen „Aufsetzern“ danken, die die Geduld hatten, meine manchmal winzigen Kristalle zu messen, namentlich Dr. Peter Mayer, Dr. Christine Sturm, Dr. Anja Belz, Sandra Albrecht, Daniel Beck und Helen Funk.

Danke auch an Dr. Franziska Hummel und Juliane Stahl für die Messung der zahlreichen Pulverdiffraktogramme und für die nachträgliche Verfeinerung.

Marion Sokoll danke ich für die Bereitstellung des Titrandos sowie für die wertvollen Tipps zur Handhabung dieses Titrierautomaten.

Ich möchte mich bei allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanken, die mich auf dem Weg zur Promotion begleitet und unterstützt haben. Danke für die tolle Aufnahme in die Gruppe, die angenehme Arbeitsatmosphäre, die manchen ausgelassenen Abende nach der Arbeit und den Unternehmungen fernab der Uni. Besonderer Dank geht hier an meine (ehemaligen) Laborkollegen Dr. Markus Wolf, Sebastian Brück, Helen Funk und an die „Enklave“ aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis, Johannes Mannsperger. Vielen Dank für die konstruktiven

Diskussionen und Hilfestellungen, wenn es mit der Chemie mal nicht so klappt, und auch für die entspannte Atmosphäre im Labor.

Danke auch an alle meine F-Praktikanten, die zum Erfolg meiner Arbeit beigetragen haben, im Einzelnen Patricia Liebhäuser, Desirée Heerdegen, Jakob Gaar, Markus Hillmeier und Dana Kaubitzsch.

Ich bedanke mich auch bei meinen Studienkollegen Matthias Roos und Enrico Greul, mit denen ich traditionell jeden Freitag das „Semesteressen“ zelebrieren konnte und die mich im Studium unterstützt haben. Danke auch für die tollen Unternehmungen und anregenden Unterhaltungen während meiner gesamten Zeit in München.

Ich möchte mich auch bei meinen Freunden in Ingolstadt bedanken, bei denen ich bei jedem Besuch in meiner Heimat einmal die Chemie vergessen konnte.

Der größte Dank geht an meine Eltern für die finanzielle und moralische Unterstützung während des gesamten Studiums und der Promotion!

Präsentationen und Publikationen

Poster:

T. G. Hörner, P. Klüfers: Was ist Fehlings Lösung? *11. Koordinationschemie-Treffen 2015*, Paderborn.

Vortrag:

T. G. Hörner, P. Klüfers: The system copper(II)/L-tartaric acid at pH 7 – complicated, but predictable, *13. Koordinationschemie-Treffen 2017*, Potsdam.

Publikation:

T. G. Hörner, P. Klüfers: The species of Fehling's solution, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1798–1807. DOI: 10.1002/ejic.201600168