

**Koordinationschemische Eigenschaften  
von all-*cis*-2,4,6-Triaminocyclohexanol und  
1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades des Doktors  
der Naturwissenschaften der Naturwissenschaftlich-Technischen  
Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von

**Philipp Altenhofer**

Saarbrücken 2016

Tag des Kolloquiums:	29.04.2016
Dekan:	Prof. Dr.-Ing. D. Bähre
Berichterstatter:	Prof. Dr. K. Hegetschweiler PD. Dr. R. Kautenburger
Vorsitz:	Prof. Dr. J. Jauch
Akademischer Mitarbeiter:	Dr. A. Ullrich

## **Ich bedanke mich**

bei Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler für die interessante Themenstellung, für sein großes Vertrauen in meine Person und Fähigkeiten sowie seine ständige Bereitschaft Probleme zu diskutieren,

bei Dr. Bernd Morgenstern, Dr. Christian Neis sowie Angela Klein für die hervorragende Zusammenarbeit, unzähligen Tipps, Anregungen und Diskussionen, die wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben,

bei meinen VertieferInnen und Bachelorkandidatinnen: Marius Weber, Tanja Klein, Kerstin Staub und Lisa Burger. Sie haben mit wichtigen Erkenntnissen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben,

bei Dr. Volker Huch für das Durchführen der Röntgenstrukturanalysen und bei Dr. Bernd Morgenstern sowie Dr. Christian Neis für das Verfeinern der Röntgenstrukturdaten,

bei Susanne Harling für das Messen der Elementaranalysen,

bei Dr. Bernd Morgenstern, Angela Klein sowie Jan Bernading für die kritische Durchsicht des Manuskripts,

bei der lange Zeit guten Seele des Arbeitskreises „Dr.“ Anton Zschka für die vielen schönen Stunden und eine tolle Zeit,

bei allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises, für sehr viele schöne Stunden, sodass die Zeit viel zu schnell vorbei ging,

bei meiner Familie, meinen Freunden und meiner Freundin, die die ganze Zeit an mich geglaubt haben und mich immer unterstützt haben.

## Ligandverzeichnis

aaz	6-Methyl-1,4-diazepan-6-amin
<i>cis</i> -dapi	<i>cis</i> -3,5-Diaminopiperidin
daci	1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit
dacidp	1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit-N,N´dipropionsäure
dacidpn	1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit-N,N´dipropionitril
D-Ara-tn	1-Amino-3-(N-D-arabinosyl)propan
daza	1,4-Diazepan-6-amin
py <sub>2</sub> daci	1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit
r-tacp	(1R, 2S, 4r)-Triaminocyclopentan
tach	all- <i>cis</i> -1,3,5-Triaminocyclohexan
tachol	all- <i>cis</i> -2,4,6-Triaminocyclohexanol
taci	1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit
tn	1,3-Diaminopropan

# Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung .....	I
Abstract .....	II
Zusammenfassung .....	III
1. Einleitung .....	- 1 -
1.1. Polyaminopolyalkohole .....	- 1 -
1.2. Die Liganden 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit und all- <i>cis</i> -2,4,6-Triaminocyclohexanol .....	- 4 -
1.3. Ziel und Motivation dieser Arbeit .....	- 7 -
2. Synthese und Eigenschaften der Liganden .....	- 8 -
2.1. Der Ligand 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit .....	- 8 -
2.1.1. Synthese von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit .....	- 8 -
2.1.2. Potentiometrische Titration von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit .....	- 9 -
2.2. Derivatisierung von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit mit Pyridincarbaldehyd .....	- 11 -
2.3. Der Ligand 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit .....	- 12 -
2.3.1. Synthese von 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit .....	- 12 -
2.3.2. Strukturaufklärung von 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit .....	- 18 -
2.3.3. NMR-Titration von 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit .....	- 20 -
2.3.4. Potentiometrische Titration von 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit .....	- 21 -
2.4. Der Ligand 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit- N,N'-dipropionsäure .....	- 23 -
2.4.1. Synthese von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit- N,N'-dipropionsäure .....	- 23 -
2.4.2. Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie .....	- 24 -
2.4.3. NMR-Titration von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit- N,N'-dipropionsäure .....	- 26 -
2.4.4. Potentiometrische Titration von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit- N,N'-dipropionsäure .....	- 27 -

2.4.4.1.	Vergleich der Deprotonierungskonstanten der Liganden <i>daci</i> , <i>py</i> <sub>2</sub> <i>daci</i> und <i>dacidp</i> .....	- 29 -
2.5.	Der Ligand <i>all-cis-2,4,6-Triaminocyclohexanol</i> .....	- 30 -
2.5.1.	Synthese von <i>all-cis-2,4,6-Triaminocyclohexanol</i> .....	- 30 -
2.5.2.	Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie .....	- 31 -
2.5.3.	NMR-Titration von <i>2,4,6-Triaminocyclohexanol</i> .....	- 33 -
2.5.4.	Potentiometrische Titration von <i>2,4,6-Triaminocyclohexanol</i> .....	- 39 -
3.	Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden <i>daci</i> und <i>tachol</i> .....	- 41 -
3.1.	Bestimmung von Stabilitätskonstanten .....	- 41 -
3.2.	Koordinationschemische Eigenschaften von <i>daci</i> .....	- 42 -
3.2.1.	Koordinationschemische Eigenschaften mit $\text{Co}^{3+/2+}$ .....	- 42 -
3.2.1.1.	Festkörperstruktur von $\text{Co}^{3+}$ mit <i>daci</i> .....	- 47 -
3.2.1.2.	Cyclovoltammetrische (CV) Messungen des <i>cis</i> -[Co(III)( <i>daci</i> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub> .....	- 50 -
3.2.2.	Koordinationschemische Eigenschaften mit $\text{Ni}^{2+}$ .....	- 50 -
3.2.2.1.	Bestimmung der Stabilitätskonstanten.....	- 50 -
3.2.2.2.	Festkörperstruktur von $\text{Ni}^{2+}$ mit <i>daci</i> .....	- 55 -
3.2.3.	Koordinationschemische Eigenschaften mit $\text{Cu}^{2+}$ .....	- 58 -
3.2.4.	Koordinationschemische Eigenschaften mit $\text{Zn}^{2+}$ .....	- 62 -
3.2.5.	Festkörperstruktur von $\text{Cd}^{2+}$ .....	- 69 -
3.2.6.	Zusammenfassung.....	- 75 -
3.3.	Koordinationschemische Eigenschaften von <i>tachol</i> .....	- 77 -
3.3.1.	Koordinationschemische Eigenschaften mit $\text{Mn}^{2+}$ .....	- 77 -
3.3.1.1.	Bestimmung der Stabilitätskonstanten.....	- 77 -
3.3.2.	Koordinationschemische Eigenschaften mit $\text{Co}^{3+/2+}$ .....	- 78 -
3.3.2.1.	Bestimmung der Stabilitätskonstanten von $\text{Co}^{2+}$ .....	- 78 -
3.3.2.2.	Cyclovoltammetrische (CV) Messungen des <i>cis</i> -[Co(III)( <i>tachol</i> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub> .....	- 82 -
3.3.2.3.	Kristallstruktur des <i>cis</i> -[Co(III)( <i>tachol</i> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O.....	- 83 -
3.3.2.4.	Kristallstruktur des <i>trans</i> -[Co(III)( <i>tachol</i> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O .....	- 86 -
3.3.2.5.	Kristallstruktur des [Co(III) <i>tachol</i> Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]ClO <sub>4</sub> .....	- 89 -
3.3.3.	Koordinationschemische Eigenschaften mit $\text{Ni}^{2+}$ .....	- 94 -

3.3.4.	Koordinationschemische Eigenschaften mit $\text{Cu}^{2+}$ .....	- 99 -
3.3.5.	Koordinationschemische Eigenschaften mit $\text{Zn}^{2+}$ .....	- 105 -
3.3.6.	Koordinationschemische Eigenschaften mit $\text{Gd}^{3+}$ .....	- 110 -
3.3.7.	Festkörperstruktur von $\text{Pt}^{4+}$ .....	- 111 -
3.3.8.	Zusammenfassung.....	- 113 -
4.	Experimenteller Teil.....	- 115 -
4.1.	Chemikalien .....	- 115 -
4.2.	Analytik .....	- 115 -
4.3.	Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	- 117 -
4.3.1.	Konditionierung bzw. Reinigung des Kationentauschers .....	- 117 -
4.3.2.	Konditionierung bzw. Reinigung des Anionentauschers .....	- 117 -
4.3.3.	Konditionierung bzw. Reinigung der Sephadextrennsäule.....	- 117 -
4.4.	Synthese von 1,2,3-Triacetyropyrogallol.....	- 118 -
4.5.	Synthese von 4,6 Dinitropyrogallol .....	- 119 -
4.6.	Synthese von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit .....	- 120 -
4.7.	Synthese von <i>cis</i> -[Co(III)(daci) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub> .....	- 121 -
4.8.	Synthese von <i>cis</i> -[Co(III)(daci) <sub>2</sub> ]Br <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O.....	- 122 -
4.9.	Synthese von <i>trans</i> -[Ni(daci) <sub>2</sub> ]SO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O .....	- 123 -
4.10.	Synthese von [Cd <sub>2</sub> (daci) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O .....	- 123 -
4.11.	Synthese von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit-N,N'-dipropionsäure... - 124 -	
4.12.	Synthese von 1,3-Bis((2-pyridyl)methyl)amino)-1,2,3-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit..... - 125 -	
4.13.	Synthese von [Cu <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> py <sub>3</sub> daci) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> · 11 H <sub>2</sub> O .....	- 126 -
4.14.	Synthese von 2,4,6-Triaminocyclohexanol.....	- 127 -
4.15.	Synthese von 2,4,6-Triaminocyclohexanol.....	- 128 -
4.16.	Trennung der Co <sup>3+</sup> -Isomere von 2,4,6-Triaminocyclohexanol sowie die Synthese von <i>cis</i> -[Co(tachol) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub> · 3 HCl .....	- 129 -
4.17.	Synthese von <i>cis</i> -[Co(III)(tachol) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O .....	- 130 -
4.18.	Synthese <i>trans</i> -[Co(III)(tachol) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	- 130 -
4.19.	Synthese von [Co(tachol)Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]ClO <sub>4</sub> .....	- 131 -
4.20.	Synthese von [Pt(tachol)Cl <sub>5</sub> ]ClO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O .....	- 131 -

5. Kristallographischer Anhang.....	- 132 -
6. Spektrenanhang.....	- 140 -
7. Literaturverzeichnis .....	- 148 -

### Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Liganden 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit (daci) und all-*cis*-2,4,6-Triaminocyclohexanol (tachol) ausgehend von den jeweiligen aromatischen Vorstufen in reiner Form synthetisiert. Mit Hilfe potentiometrischer und spektrophotometrischer Titrations wurden die koordinationschemischen Eigenschaften der Liganden mit den Metallen  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  für den Liganden daci und mit den Metallen  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  sowie  $\text{Gd}^{3+}$  für den Liganden tachol untersucht. Diese ergaben für die beiden Liganden eine ausschließlich faciale Koordination über die triaxiale NNO-Position am daci und NNN-Position am tachol. Für den Liganden tachol konnten in Lösung mehrkernige Komplexspezies mit  $\text{Cu}^{2+}$  identifiziert werden.

Des Weiteren konnten Festkörperstrukturen des Liganden tachol mit  $\text{Co}^{3+}$  und  $\text{Pt}^{4+}$  und des Liganden daci mit  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , sowie  $\text{Cd}^{2+}$  synthetisiert werden. Hierbei zeigte sich für die Struktur mit  $\text{Cd}^{2+}$ , dass daci ebenfalls als zweizähniger Ligand fungieren kann. Die Ausbildung von Kettenstrukturen, die über Wasserstoffbrücken verbunden sind, zeigte ebenfalls die Fähigkeit des Liganden daci zur Ausbildung von mehrkernigen Komplexen.

Um die Komplexbildungseigenschaften des Liganden daci zu verbessern, wurde dieser durch reduktive Aminierung zum 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit ( $\text{py}_2\text{daci}$ ) und durch Alkylierungsreaktionen zum 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit-N,N'-dipropionsäure (dacidp) umgesetzt.

## Abstract

In this work the ligands 1,3-diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inositol (daci) and all-*cis*-2,4,6-triaminocyclohexanol (tachol) were synthesized out of their aromatic precursor. The coordination properties of daci with  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  and tachol with  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  as well as  $\text{Gd}^{3+}$  were determined with potentiometric and spectrophotometric titrations. The result of this data is that the two ligands coordinate over the triaxiale position. For the ligand daci it is the NNO- and for mononuclear complex species of tachol it is the NNN-coordination mode. With this methods it could be shown that tachol is able to form polynuclear complex species with  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous solution.

Furthermore it was possible to form crystal structures from the ligand tachol with  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Pt}^{4+}$  as well as from the ligand daci with the metal cations  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ . The crystal structure of daci and  $\text{Cd}^{2+}$  shows that daci is able to act as a bidentate ligand which forms linear chains with  $\text{Cd}^{2+}$ . The different chains are bridged over weak hydrogen bonds.

In order to enhance complexing properties of the ligand daci it was derivatised with reductive alkylation to the 1,3-bis(2-pyridylmethyl)amine)-1,2,3-trideoxy-*cis*-inositol ( $\text{py}_2\text{daci}$ ) and with alkylation reactions to the 1,3-diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit-N,N'-dipropionicacid (dacidp).

### Zusammenfassung

Ausgehend von ihren aromatischen Vorstufen konnten die Liganden 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit (*daci*) und *all-cis*-2,4,6-Triaminocyclohexanol (*tachol*) durch katalytische Hydrierung mit einem Pt/Rh-Katalysator in reiner Form synthetisiert werden. Die Strukturaufklärung erfolgte mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie.

Für den Liganden *daci* konnten die Deprotonierungskonstanten im 0,1 M KCl-Medium bei 25 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre zu  $pK_{S1} = 7,605(2)$  und  $pK_{S2} = 9,219(2)$ , sowie im 1 M KCl-Medium bei 25 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre zu  $pK_{S1} = 8,00(1)$  und  $pK_{S2} = 9,48(1)$  bestimmt werden.

Für den Liganden *tachol* ergab die NMR-Titration folgende  $pK_S$ -Werte:  $pK_{S1} = 7,2(2)$ ,  $pK_{S2} = 8,5(1)$  und  $pK_{S3} = 10,2(1)$ . Mit Hilfe der Potentiometrie konnten die Deprotonierungskonstanten im 0,1 M KCl-Medium bei 25 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre zu  $pK_{S1} = 6,83(1)$ ,  $pK_{S2} = 8,31(1)$  und  $pK_{S3} = 9,83(1)$ , sowie im 1 M KCl-Medium bei 25 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre zu  $pK_{S1} = 7,29(1)$ ,  $pK_{S2} = 8,67(1)$  und  $pK_{S3} = 10,04(1)$  bestimmt werden. Des Weiteren wurden die Liganden hinsichtlich ihrer Stabilität mit verschiedenen Metallen der ersten Übergangsreihe untersucht. Für den Liganden *tachol* konnten Stabilitätskonstanten mit Ni<sup>2+</sup> unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre, bei 25 °C und im 0,1 M KCl-Medium zu  $\log\beta_{110} = 10,90(4)$ ,  $\log\beta_{120} = 18,1(1)$  und  $\log\beta_{12-1} = 8,6(2)$  bestimmt werden. Für Cu<sup>2+</sup> ergaben die potentiometrischen Titrationen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre, bei 25 °C und im 0,1 M KCl-Medium folgende Stabilitätskonstanten:  $\log\beta_{220} = 26,42(1)$ ,  $\log\beta_{22-1} = 18,45(3)$ ,  $\log\beta_{22-2} = 9,74(3)$ ,  $\log\beta_{22-3} = -1,5(1)$ ,  $\log\beta_{120} = 16,1(1)$  sowie  $\log\beta_{12-1} = 6,4(1)$ . Mit Hilfe von spektrophotometrischen Titrationen konnten die mehrkernigen Spezies bestätigt, sowie die Koordination an das Metall bestimmt werden. Daneben wurden für Zn<sup>2+</sup> folgende Bruttobildungskonstanten im 0,1 M KCl-Medium unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre und bei 25 °C bestimmt:  $\log\beta_{110} = 7,13(1)$  und  $\log\beta_{11-1} = -1,37(1)$ . Im 1M KCl-Medium ergaben sich unter sonst gleichen Bedingungen die Stabilitätskonstanten von *tachol* mit Zn<sup>2+</sup> zu  $\log\beta_{110} = 7,51(1)$  und  $\log\beta_{120} = 11,12(7)$ . Für alle einkernigen Spezies konnte die Koordination über die triaxiale NNN-Position festgestellt werden.

Zusätzlich wurden die Metalle Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, sowie Gd<sup>3+</sup> hinsichtlich ihrer Komplexstabilität untersucht. Es zeigte sich, dass die Komplexbildung mit den Metallen Mn<sup>2+</sup> bzw. Gd<sup>3+</sup> zu schwach ist und dass Co<sup>2+</sup> für diese Bestimmung zu Oxidationsempfindlich ist. Diese Neigung konnte jedoch genutzt werden, um die Untersuchung der Komplexbildung im Festkörper zu realisieren. Es konnten sowohl 1:1-Komplexe, als auch *cis*- und *trans*-1:2-Komplexe mit *tachol* und Co<sup>3+</sup> erhalten werden. Das Redoxpotential für den *cis*-[Co(*tachol*)<sub>2</sub>]<sup>3+/2+</sup> lässt sich mittels Cyclovoltammetrie sich zu -281 mV gegen NHE bestimmten.

Neben den Festkörperstrukturen mit Co<sup>3+</sup> konnte noch eine weitere Struktur mit Pt<sup>4+</sup> erhalten werden. Für den Liganden *daci* konnten Stabilitätskonstanten für die Metalle Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>

sowie  $Zn^{2+}$  bestimmt werden. Für  $Co^{2+}$  wurde die Stabilitätskonstante unter Ar-Atmosphäre, bei 25 °C und im 0,1 M KCl-Medium zu  $\log\beta_{110} = 5,49(1)$  bestimmt. Die potentiometrischen Batch-Titrationen ergaben für  $Ni^{2+}$  folgende  $\log\beta$ -Werte:  $\log\beta_{110} = 7,66(3)$ ,  $\log\beta_{11-1} = -1,0(3)$  sowie  $\log\beta_{120} = 13,54(5)$ . Die Stabilitätskonstanten konnten mit  $Cu^{2+}$  unter  $N_2$ -Atmosphäre, bei 25 °C sowie im 0,1 M KCl-Medium zu  $\log\beta_{110} = 9,22(1)$ ,  $\log\beta_{11-1} = 2,00(6)$ ,  $\log\beta_{11-2} = -7,03(6)$  und  $\log\beta_{120} = 15,55(4)$  bestimmt werden. Mit  $Zn^{2+}$  konnten die Bruttobildungskonstanten unter  $N_2$ -Atmosphäre, bei 25 °C und im 0,1 M KCl-Medium zu  $\log\beta_{110} = 5,10(1)$ ,  $\log\beta_{120} = 9,28(3)$  sowie  $\log\beta_{12-1} = -0,04(9)$  ermittelt werden. Aus diesen ergibt sich für den Liganden *daci*, dass dieser ausschließlich über die heteroatomare, triaxiale NNO-Bindungsstelle an die untersuchten Metallzentren koordiniert.

Zusätzlich zu den gemessenen Stabilitätskonstanten konnten Einkristalle mit den Metallen  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  sowie  $Cd^{2+}$  synthetisiert werden. Hierbei zeigte sich für das Cd-*daci*-System die Fähigkeit des Liganden *daci* zur Ausbildung von netzwerkartigen Strukturen.

Über eine Derivatisierung des *daci* mittels reduktiver Aminierung mit Pyridincarbaldehyd und  $NaBH_4$  konnte der Ligand 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit mit den  $pK_S$ -Werten ( $I = 0,1$  M KCl,  $T = 25$  °C,  $N_2$ -Atmosphäre):  $pK_{S1} < 1,7$ ,  $pK_{S2} = 1,76(5)$ ,  $pK_{S3} = 5,96(1)$  und  $pK_{S4} = 7,75(1)$  erhalten werden. Die erhaltenen  $pK_S$ -Werte wurden mit Hilfe der NMR-Titration zu  $pK_{S2} = 1,6(1)$ ,  $pK_{S3} = 6,6(1)$  und  $pK_{S4} = 8,2(2)$  bestätigt.

Durch die Derivatisierung mit Acrylnitril konnte in einer 1,4-Michaeladdition der Ligand 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit-*N,N'*-dipropionsäure mit den  $pK_S$ -Werten ( $I = 0,1$  M KCl,  $T = 25$  °C,  $N_2$ -Atmosphäre):  $pK_{S1} = 2,84(2)$ ,  $pK_{S2} = 3,61(2)$ ,  $pK_{S3} = 7,60(2)$  und  $pK_{S4} = 9,36(2)$  erhalten werden. Die erhaltenen  $pK_S$ -Werte konnten mit Hilfe der NMR-Titration zu  $pK_{S2} = 3,3(5)$ ,  $pK_{S3} = 8,3(2)$  sowie  $pK_{S4} = 10,0(2)$  bestätigt werden.

# 1. Einleitung

## 1.1. Polyaminopolyalkohole

Komplexbildner rückten im letzten Jahrhundert immer mehr in den Fokus von Forschung und Entwicklung. Ihr Einsatzbereich erstreckt sich dabei über medizinische, medizinisch diagnostische Anwendungen bis hin zur technischen Anwendbarkeit. Je nach Anwendungsbereich unterscheiden sich die Anforderungen an die verwendeten Liganden. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei zum einen auf einer hohen Komplexstabilität und zum anderen auf einer gewissen Selektivität der Liganden gegenüber der für die Anwendung relevanten Metallionen.<sup>1</sup>

Sowohl die Stabilität als auch die Selektivität lassen sich durch die Wahl des Ligandgrundgerüsts (zyklisch, azyklisch) und die Wahl der funktionellen Gruppen steuern.<sup>1</sup> So haben verschiedene Ligandatome nach dem HSAB-Prinzip eine unterschiedliche Tendenz an Metallatome zu koordinieren.<sup>2</sup> Es hat sich gezeigt, dass eine Mischung verschiedener funktioneller Gruppen die Vielseitigkeit des Liganden erhöht.<sup>3</sup> Bei der Komplexbildung selbst ist es wichtig, dass ausschließlich 5- bzw. 6-gliedrige Chelatringe gebildet werden, da diese den größten Beitrag zur Komplexstabilität besitzen.<sup>1</sup>

Eine Klasse, die viele dieser Eigenschaften besitzt, ist die Klasse der zyklischen Polyaminopolyalkohole (PAPAs). Nach dem HSAB-Prinzip gehören sowohl die OH- als auch die NH<sub>2</sub>-Gruppe zur Klasse der harten Lewis-Basen, wobei Sauerstoff gegenüber Stickstoff härter ist und weichere Lewis-Säuren somit bevorzugt über den Stickstoff koordiniert werden.<sup>1-4</sup> Aufgrund der Vielzahl der funktionellen Gruppen und der damit verbundenen Möglichkeit pro Ligand mehrere Metalle zu binden sind PAPA-Liganden in der Lage netzwerkartige Strukturen auszubilden.<sup>5</sup> So zeigten bereits frühere Arbeiten, dass Liganden, mit einem (CHX)<sub>n</sub>-Gerüst ( $n > 3$  und  $X = \text{NH}_2$  oder OH), aus sterischen Gründen nicht in der Lage sind mit allen funktionellen Gruppen an ein Metallzentrum zu binden.<sup>6,7</sup> Somit könnte diese Klasse von Liganden als neue und nützliche Ergänzung zu den im Bereich der netzwerkbildenden Liganden bereits standardmäßig verwendeten Bausteinen<sup>8-10</sup> angesehen werden. Die Dichte der koordinierenden Gruppen versetzt die Liganden der Klasse der Polyaminopolyalkohole und deren Komplexe in die Lage, Wasserstoffbrücken auszubilden. Diese Eigenschaft erleichtert den Aufbau supramolekularer Netzwerke durch eine Stabilisierung der Strukturen über diese Wasserstoffbrücken.<sup>5</sup>

Das von Quadbeck und Röhm im Jahr 1956 erstmals synthetisierte 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-*cis*-inosit (taci)<sup>11</sup> gehört dabei wohl zum bestuntersuchten Vertreter dieser Klasse.<sup>12,13,14</sup> Abbildung 1 zeigt diesen Liganden und die beiden möglichen Sesselkonformere.

## 1. Einleitung



Abbildung 1: Sesselkonformere des 1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inosit (*taci*)

Diese unterscheiden sich durch die räumliche Ausrichtung der funktionellen Gruppen am Cyclohexangrundgerüst. Bei einer stehen die Aminogruppen in axialer und die OH-Gruppen in äquatorialer Position (links). Bei der über den gesamten pH-Bereich dominierenden Konformation ist dies genau umgekehrt (rechts).<sup>14</sup> Aufgrund der hohen Anzahl an funktionellen Gruppen und der Möglichkeit der Sesselinversion besitzt der Ligand *taci* 4 verschiedene Koordinationsmodi (Abbildung 2).

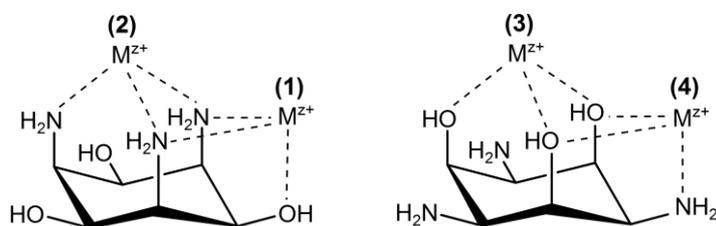


Abbildung 2: Verschiedene Koordinationsmodi des *taci*.

Zum einen hat der Ligand die Möglichkeit über die triaxiale Position als reiner Aminligand (2) oder reiner Polyalkohol (3) zu koordinieren. Zum anderen wäre eine Komplexbildung über eine der beiden gemischtvalenten side-on Bindungsstellen (1) und (4) möglich. Alle vier Koordinationsstellen lassen bei einer tridentaten Bindung jedoch nur eine faciale Koordination des Liganden an ein Metallzentrum zu. Die adamantanähnliche homoatomare Koordination stellt jedoch andere Anforderungen an die Metalle, als die heteroatomare side-on Bindungsstelle. Es konnte gezeigt werden, dass kleine Atome die Koordination über die Position (2) oder (3) bevorzugen, wohingegen die Komplexbildung größerer Kationen über die Kavität (1) und (4) erfolgt.<sup>13,15</sup>

PAPA-Liganden sind im Metallkomplex, in denen die Liganden über die O-Atome koordinieren, zu einem intramolekularen Protonentransfer befähigt, was dazu führt, dass man einen zwitterionischen Liganden erhält. Dieser Effekt rührt daher, dass die Amine als interne Base fungieren können. Die zwitterionische Form wird vor allem dann interessant, wenn kleine hochgeladene Kationen koordinieren, da diese die intrinsische Azidität der OH-Gruppen erhöhen und somit die zwitterionische Form dominant wird. Dies impliziert eine erhöhte Stabilität des Komplexes im sauren pH-Bereich.<sup>3</sup> Abbildung 3 verdeutlicht dies in einem Vergleich zwischen *taci* und einem reinen Polyalkohol. Im Gegensatz zum *taci* ist beim reinen Polyalkohol eine externe Base zur Deprotonierung der OH-Gruppen notwendig.

# 1. Einleitung

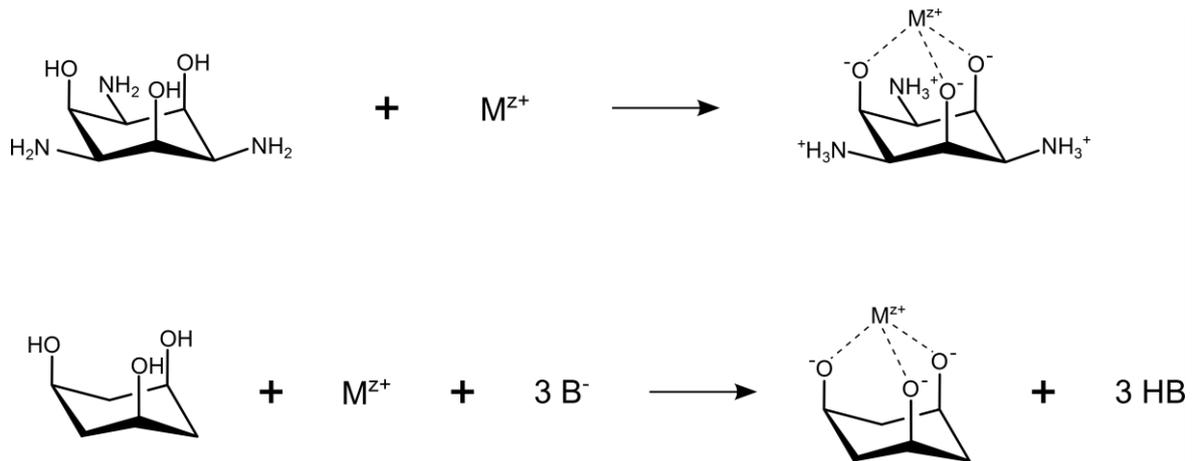


Abbildung 3: Koordination und Deprotonierung eines reinen Polyalkohols (unten) im Vergleich zum taci (oben).

Neben der Möglichkeit der Koordination eines Metallzentrums sind PAPA-Liganden ebenfalls dazu in der Lage, mehrkernige Metallkomplexe zu bilden. Am besten wird dies, im Falle des taci, mit den Lanthanoiden  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  und  $Dy^{3+}$  deutlich. Alle kristallisieren in der Form  $[M_3(H\text{-}_3\text{taci})_2]^{3+}$ . Als Beispiel, wie diese Metalle vom Liganden komplexiert werden, zeigt Abbildung 4 den  $Gd_3(H\text{-}_3\text{taci})_2$ -Komplex.<sup>16</sup> Hierbei wird  $Gd^{3+}$  ausschließlich tridentat über den Koordinationsmodus (4), wie man es für Metalle mit großen Ionenradien erwarten würde, gebunden. Die deprotonierten OH-Gruppen dienen im Komplex als Oxobrücke zwischen den Metallzentren. Aufgrund der hohen Koordinationszahl des Metallzentrums sind die übrigen Koordinationsstellen des  $Gd^{3+}$  von jeweils zwei  $H_2O$ -Molekülen besetzt.

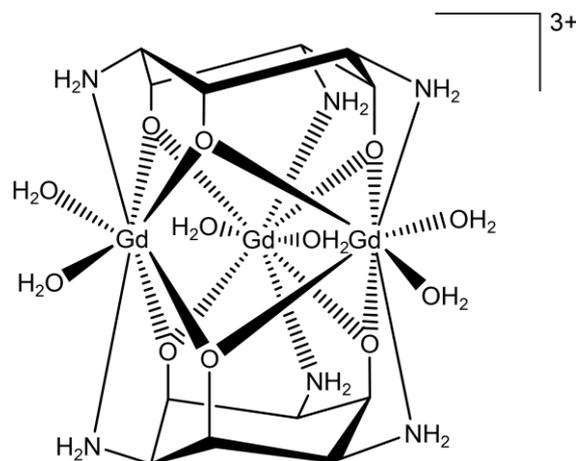


Abbildung 4: Schematische Darstellung des  $[Gd_3(H\text{-}_3\text{taci})_2(H_2O)_6]^{3+}$ -Komplex.

## 1.2. Die Liganden 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit und all-*cis*-2,4,6-Triaminocyclohexanol

Zwei weitere Vertreter aus der Gruppe der PAPA-Liganden stellen das 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit (*daci*) und der Ligand all-*cis*-2,4,6-Triaminocyclohexanol (*tachol*) dar. Diese beiden Liganden sind im Vergleich zu ihrem strukturverwandten Vertreter, dem *taci*, in der Literatur noch relativ unbekannt. Wie dieser, lassen sich auch diese beiden aus den jeweiligen Nitroaromaten durch Hydrierung herstellen. Bei *daci*, welches erstmals von Dijkstra im Jahre 1968 hergestellt wurde,<sup>17</sup> geht man vom Pyrogallol als Grundkomponente aus. Es zeigte sich, dass bei der Hydrierung von 4,6-Dinitropyrogallol 6 Nebenprodukte zum 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit entstehen. Sie fanden heraus, dass durch mehrmaliges Umkristallisieren des Rohproduktes mit Methanol nur eine Reinheit von 70 – 80 % erreicht werden konnte. Durch eine aufwendigere Chromatographie über Kieselgel und anschließender fraktionierter Kristallisation der relevanten Fraktionen, konnte eine hohe Reinheit erreicht werden. Unter Zuhilfenahme der Umkristallisation des Rohproduktes ergaben die Arbeiten von Merten<sup>5,18</sup> eine Reinheit von knapp 90 %. Unter zu Hilfenahme dieses Rohproduktes ist es ihm jedoch gelungen Einkristalle zu erhalten.<sup>19</sup> Abbildung 5 zeigt das Syntheschema ausgehend vom 4,6-Dinitropyrogallol, sowie die unterschiedlichen Sesselkonformere (i) und (ii) des Liganden.

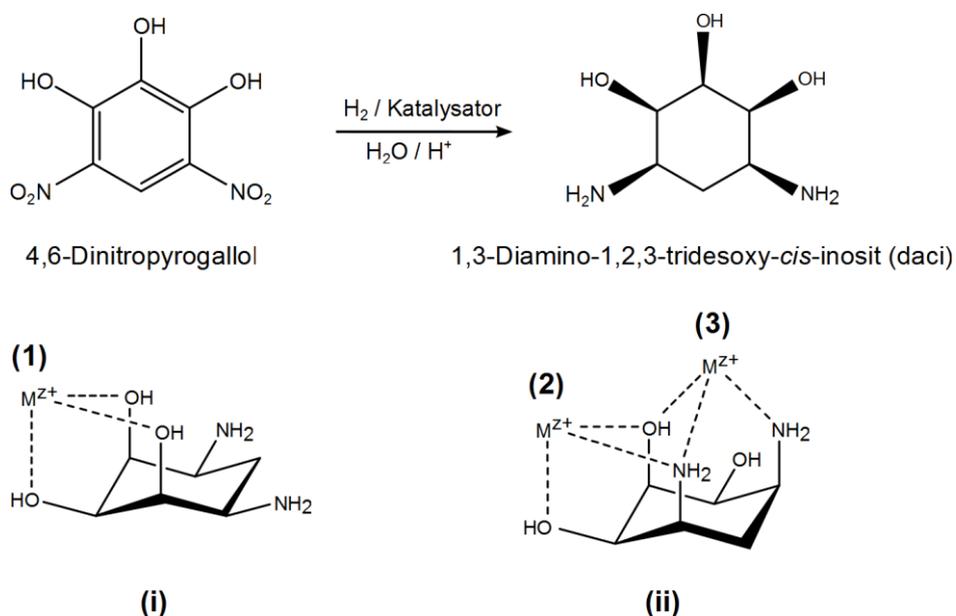


Abbildung 5: Schema zur Synthese des PAPA-Liganden *daci* (oben) sowie die Darstellung der beiden Sesselkonformere (i) und (ii) bei der Komplexbildung mit Metallen. In (1) koordiniert *daci* side-on als reiner Polyalkohol. In den anderen beiden koordiniert der Ligand jeweils über einen gemischten Donorsatz, wobei (2) über eine side-on und (3) über eine triaxiale Koordination verläuft.

## 1. Einleitung

Wie *taci* besitzt auch der Ligand *daci* unterschiedliche Koordinationsmodi und ist bei Komplexbildung über drei funktionelle Gruppen ausschließlich zur facialen Koordination befähigt. *daci* verfügt gegenüber seinem strukturverwandten Vertreter dem *taci* jedoch nur über drei mögliche Koordinationsstellen. Zum einen als reiner Polyalkohol über drei OH-Gruppen in *ax.-äqu.-ax.*-Position (1). Zum anderen besteht die Möglichkeit über die triaxiale Position (3) sowie eine weitere *side-on* Nische (2) an das Metallzentrum anzugreifen. Die beiden letztgenannten Positionen verfügen dabei über einen gemischten Donorsatz. Den Liganden *tachol* gewinnt man durch Hydrierung der Pikrinsäure (Abbildung 6). Dieser wurde erstmals von Merten im Jahr 2012 synthetisiert. Allerdings ist es ihm auch hierbei durch Umkristallisation mit Methanol lediglich gelungen, eine Reinheit von 95 % zu erzielen.<sup>5,18</sup>

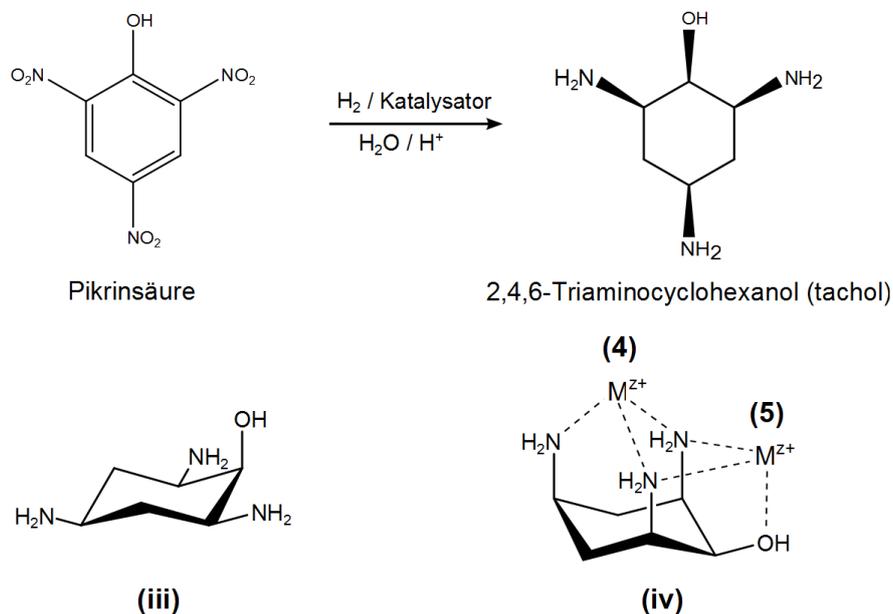


Abbildung 6: Schema zur Synthese des Liganden *tachol* (oben) sowie die Darstellung der beiden Sesselkonformere (iii) und (iv) bei der Komplexbildung mit Metallen (unten). Mögliche Koordinationen können nur in (iv) über eine triaxiale Position (4) und eine NNO-Koordination (5) erfolgen.

*tachol* kann sowohl über eine homoatomare triaxiale Position (4) als auch über eine gemischtvalente NNO *side-on* Koordination (5) Metalle binden. Bei *tachol* ist jedoch nur eines der beiden möglichen Sesselkonformere (iv) zur Koordination befähigt.

Erste Untersuchungen hinsichtlich der koordinationschemischen Eigenschaften der Liganden *tachol* und *daci* wurden ebenfalls von Merten durchgeführt. Für den Liganden *daci* ist es unter anderem gelungen, einen 5-kernigen Kupferkomplex zu synthetisieren (Abbildung 7).<sup>5,18</sup>

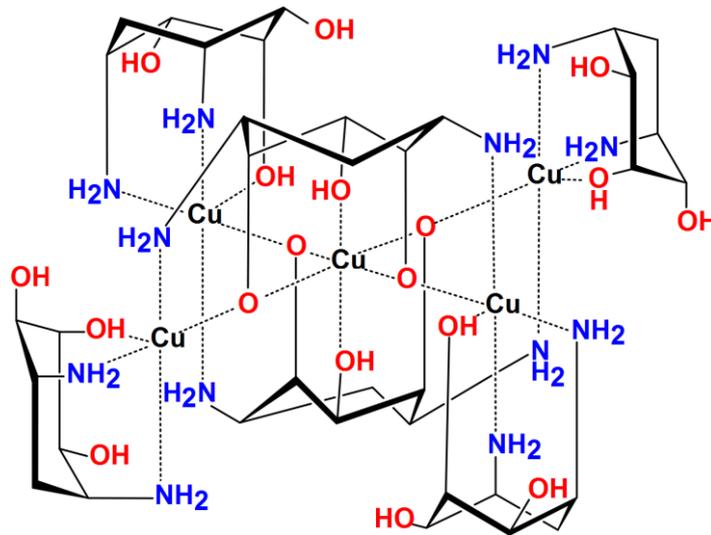


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Kristallstruktur des fünfkernigen  $[\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{-daci})_2]^{6+}$ -Komplex. Zur besseren Übersicht sind die OH-Gruppen in rot und die Amine in blau dargestellt, sowie die H-Atome am Kohlenstoffgrundgerüst weggelassen.

Hierbei befinden sich vier  $\text{Cu}^{2+}$ -Atome in der äußeren Sphäre und sind jeweils quadratisch pyramidal von zwei daci Liganden koordiniert. Ein Ligand bindet dabei über die triaxiale Position (3) der andere bindet zweizählig über ein Alkoholat und eine Aminfunktion. Das zentrale Kupfer ist verzerrt oktaedrisch von zwei daci Einheiten über den Koordinationsmodus (1) gebunden. Vier dieser OH-Gruppen sind dabei deprotoniert und dienen als Brückenligand zu den  $\text{Cu}^{2+}$ -Atomen in der äußeren Sphäre. Messungen zur magnetischen Suszeptibilität zeigten leichte ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Kupferionen in der äußeren Sphäre, sowie antiferromagnetische Kopplungen zwischen dem zentralen  $\text{Cu}^{2+}$  und den  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in der äußeren Sphäre.<sup>5,18</sup>

Im Komplex finden sich zudem sowohl starke intramolekulare Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen, als auch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Anionen und Wassermolekülen, ebenfalls in Form von Wasserstoffbrückenbindungen. Die Korrelationen zwischen den Anionen und der Komplexeinheit führt zur Ausbildung von Kanälen, in die die oben angesprochenen Wassermoleküle eingelagert werden können.<sup>5,18</sup> In einer vorangegangenen Arbeit konnte unter zu Hilfenahme dieses Komplexes der Ligand daci in reiner Form erhalten werden.<sup>20</sup>

Für den Liganden tachol ist es Herrn Merten ebenfalls gelungen Einkristalle zu synthetisieren.<sup>21</sup> Im speziellen konnte er neben den Einkristallen des reinen Liganden auch welche mit den Metallen Zink und Nickel erhalten.<sup>5,18</sup> Aus diesen Arbeiten lässt sich noch nicht erkennen, ob der Ligand tachol in der Lage ist mehrkernige Metall-Komplexe zu bilden. Bei allen Strukturen zeigt sich, dass der Ligand ausschließlich über die triaxiale Position (4) koordiniert.

### 1.3. Ziel und Motivation dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der komplexchemischen Eigenschaften der Liganden tachol und daci. Dabei sollte an die Arbeiten von Merten angeknüpft werden. Erstens galt es, einen geeigneten Aufreinigungsschritt zu finden, um den Liganden tachol in reiner Form zu erhalten.

Im Speziellen sollten dann die Eigenschaften der Liganden, sowohl in Lösung mittels potentiometrischer und UV-VIS spektroskopischer Methoden, als auch im Festkörper, durch gezielte Synthese von Einkristallen untersucht werden. Diese wiederum sollten mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Besonderes Augenmerk sollte dabei auf die Bildung von mehrkernigen Komplexspezies gelegt werden.

Als weiteres Ziel sollte die Derivatisierung des Liganden daci vorangetrieben werden. Durch zusätzliche funktionelle Gruppen sollten die Zähigkeit und somit auch die Eigenschaften zur Komplexbildung verändert werden. So kann z.B. durch die Einführung funktioneller Gruppen mit niedrigen  $pK_S$ -Werten die Komplexbildung im Sauren verstärkt werden.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

### 2.1. Der Ligand 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

#### 2.1.1. Synthese von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

Die Synthese des Liganden 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit (daci) erfolgte nach Anlehnung an eigene Vorarbeiten.<sup>20</sup> Hierbei wurde von Pyrogallol ausgegangen. Dieses wurde in einer dreistufigen Synthese zum Liganden daci umgesetzt. Abbildung 8 zeigt das Syntheschema der Reaktion.

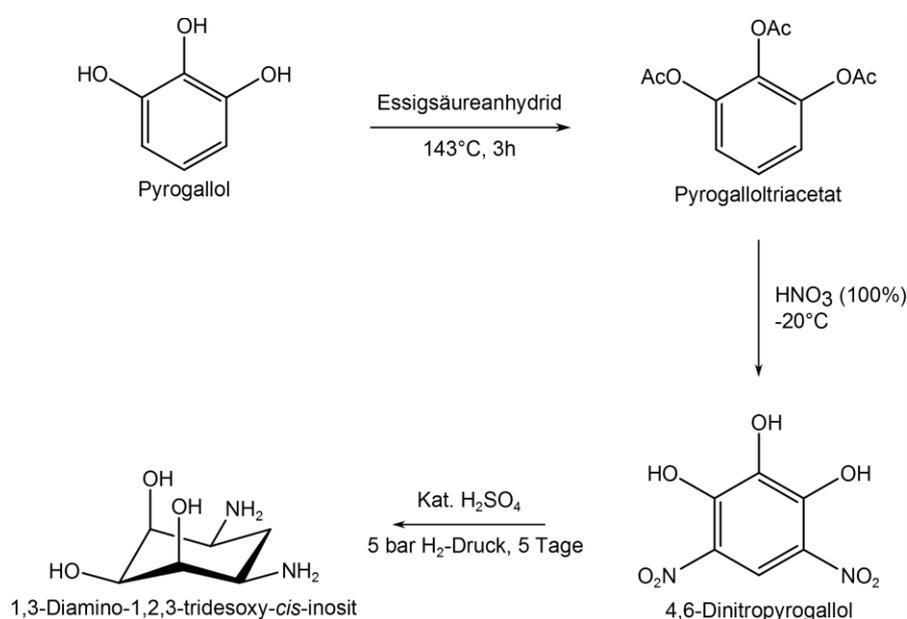


Abbildung 8: Syntheschema von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit.

Im ersten Schritt erfolgte die Einführung von OH-Schutzgruppen mittels Essigsäureanhydrid. Im zweiten Reaktionsschritt wurde das Pyrogalloltriacetat mit HNO<sub>3</sub> zum 4,6-Dinitropyrogallol umgesetzt. Der letzte Schritt stellte die Hydrierung der Nitroverbindung mit einem Pt / Rh-Katalysator dar. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls analog zu vorherigen Arbeiten.<sup>20</sup> Hierbei wurde das Rohprodukt zunächst aus schwefelsaurer Lösung mit Methanol umkristallisiert und anschließend mit Hilfe des oben beschriebenen Kupferkomplexes gereinigt.

### 2.1.2. Potentiometrische Titration von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

Der Ligand *daci* besitzt zwei basische Zentren in Form von primären Aminen. Dementsprechend sollten sich mittels potentiometrischer Titration zwei  $pK_S$ -Werte ermitteln lassen. Da der Ligand sehr hygroskopisch ist, wurde zunächst eine Stammlösung hergestellt, deren Zusammensetzung über Säure-Base-Titrationen bestimmt wurde. Hierfür wurden bei der Auswertung mit Hyperquad 2008<sup>22</sup> die Ligand-, die  $H^+$ -Ionenkonzentration und die  $pK_S$ -Werte freigegeben.

Für die Bestimmung der  $pK_S$ -Werte wurden 1 mM Lösungen von *daci* bei 25 °C unter  $N_2$ -Atmosphäre und einer Ionenstärke von 0,1 M respektive 1 M an KCl mit 0,1 M KOH titriert. Die unterschiedlichen  $pK_W$ -Werte für das 1 M KCl-Medium zeigten dabei nur einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die  $pK_S$ -Werte (Tabelle 1). Die Auswertung der Titrationskurven erfolgte ebenfalls mit dem Programm Hyperquad 2008,<sup>22</sup> wobei die Teilchenverteilungen mit dem Programm HYSS 2009<sup>23</sup> simuliert wurden. Abbildung 9 zeigt die Titrationskurve mit zugehörigem Fit (links) und die Teilchenverteilung (rechts) des Liganden *daci*. Die Schnittpunkte der Kurven der Teilchenverteilung geben dabei immer die Lage der  $pK_S$ -Werte wieder.

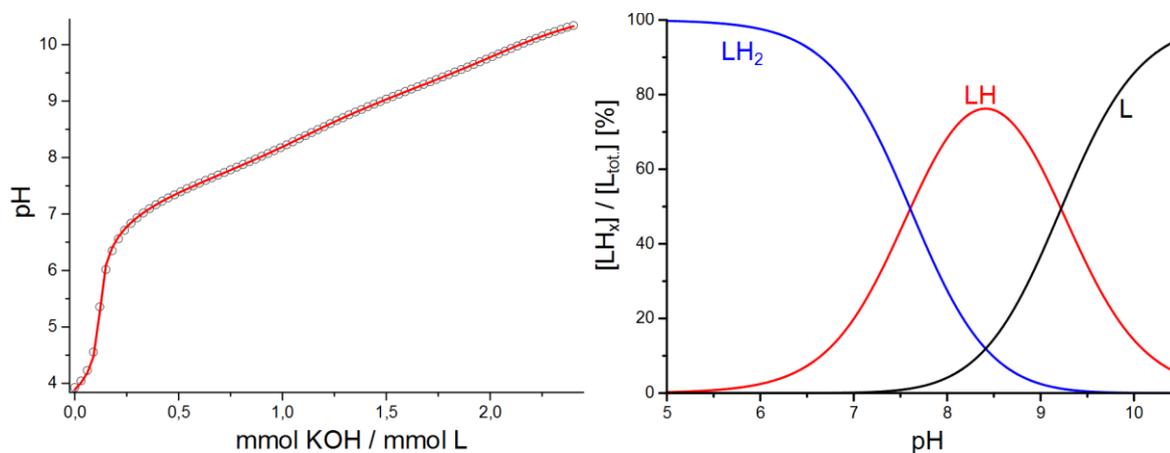


Abbildung 9: Gemessene (Kreise) und mit Hyperquad 2008<sup>22</sup> berechnete (rote Linie) Titrationskurve von *daci* ( $N_2$ -Atmosphäre, 25 °C,  $I = 0,1$  M KCl, links); mit HYSS 2009<sup>23</sup> simulierte Teilchenverteilung ( $[L]_{tot.} = 1$  mM, rechts).

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Tabelle 1: Ergebnisse der potentiometrischen Titration von daci bei 25 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Inertelektrolyt	0,1 M KCl	1 M KCl	
Titrationstyp	kontinuierlich		
c (Ligand) [mmol/l]	1,00		
Titrationmittel	0,1 M KOH	0,1 M KOH <sup>a</sup>	
Zugabe pro Messpunkte [ml]	0,022	0,018	
Mischzeit [s]	60		
Anzahl der Messungen	5	6	
Anzahl der Messpunkte	81	73	
Zugabevolumen [ml]	1,87	1,269	
pH-Bereich	4,81 – 10,65	5,23 – 10,38	
pK <sub>S1</sub> <sup>*</sup>	7,606(3) <sup>b</sup>	8,00(1) <sup>c</sup>	8,01(1) <sup>d</sup>
pK <sub>S2</sub> <sup>*</sup>	9,213(2) <sup>b</sup>	9,49(1) <sup>c</sup>	9,46(1) <sup>d</sup>
σ	1,254	1,445	1,616

\* Für den Liganden H<sub>x</sub>L gilt:  $K_{s,i} = [LH_{x-i}] \cdot [H] \cdot [LH_{(x+1)-i}]^{-1}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> (<sup>a</sup> 0,1 M KOH mit 0,9 M an KCl; <sup>b</sup> pK<sub>w</sub> = 13,78<sup>24</sup>; <sup>c</sup> pK<sub>w</sub> = 13,75<sup>24</sup>; <sup>d</sup> Mit dem Programm Elektrodenkalibrierung bestimmter experimenteller pK<sub>w</sub> = 13,82<sup>25</sup> (Mittelwert über sechs Messungen)). (σ entspricht Güte des Fit)

Eine weitere Methode zur Bestimmung von pK<sub>S</sub>-Werten bietet neben der klassischen Potentiometrie, die NMR-Spektroskopie. Eine genauere Beschreibung der Methode erfolgt in Abschnitt 2.3.3. Ein Vergleich der pK<sub>S</sub>-Werte, die mit Hilfe der Potentiometrie bestimmt wurden, mit denen aus der NMR-Titration<sup>20</sup> zeigt unter der Berücksichtigung des Isotopieeffekts und dass für die NMR-Titration keine konstante Ionenstärke wurde, eine gute Übereinstimmung (Tabelle 2).

Tabelle 2: Vergleich der pK<sub>S</sub>-Werte aus den potentiometrischen Messungen sowie der NMR-Titration.

	Potentiometrie (I = 0,1 M KCl)	NMR-Titration <sup>20</sup>
pK <sub>S1</sub>	7,605(2)	8,00
pK <sub>S2</sub>	9,219(2)	9,54

## 2.2. Derivatisierung von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit mit Pyridincarbaldehyd

Wie in Abschnitt 1.3 erwähnt ist ein Ziel dieser Arbeit, die Derivatisierung des Liganden 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit, um dessen Zähnnigkeit zu erhöhen. Hierbei hat sich in der Arbeitsgruppe die Umsetzung mit Pyridin-2-carbaldehyd als einfach durchzuführen und zielführend erwiesen.<sup>26-29</sup> Abbildung 10 zeigt das Syntheschema der Umsetzung von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit mit Pyridin-2-carbaldehyd zu den einfach bis vierfach alkylierten Produkten (i) - (iv).

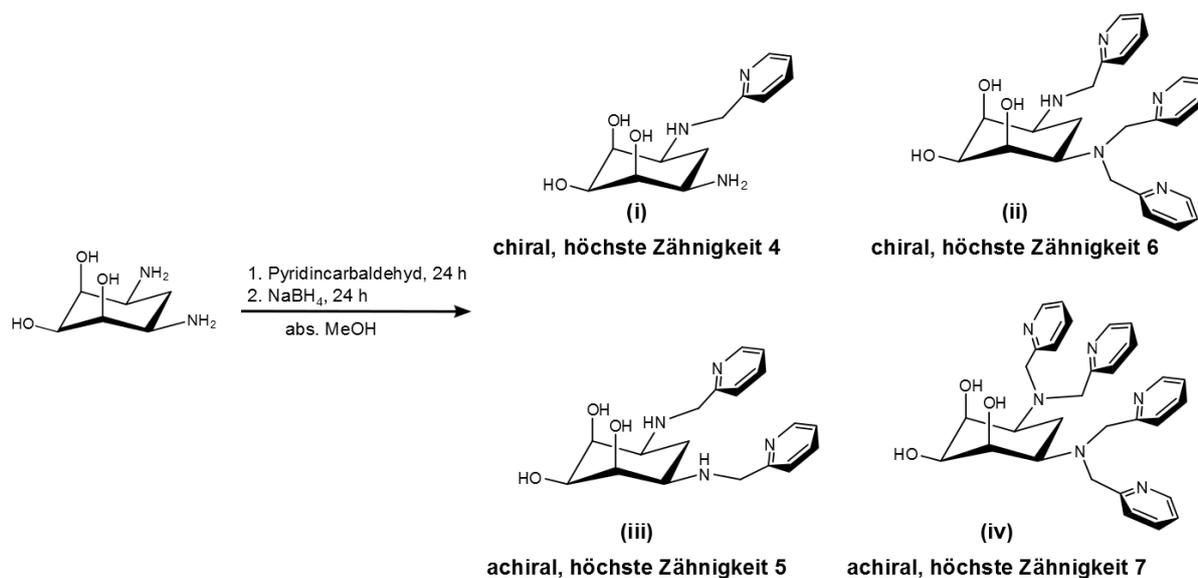


Abbildung 10: Syntheschema zur Umsetzung von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit mit Pyridin-2-carbaldehyd zu den möglichen Produkten 1-(Pyridin-2-ylmethyl)amino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit (i), 1-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-2-(Pyridin-2-ylmethyl)amino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit (ii), 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit (iii) sowie 1-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-2-bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit (iv).

Je nach Alkylierungsgrad können dabei theoretisch zwei chirale Liganden (i) und (ii) sowie zwei achirale Liganden (iii) und (iv) gebildet werden. Läuft beispielsweise die Koordination an ein Metallzentrum am Grundgerüst des Liganden immer über die triaxiale Bindungsstelle (siehe Abbildung 5), so kann (i) beispielsweise als 4-zähniger Ligand fungieren. Legt man diesen Koordinationsmodus für alle Derivate zu Grunde, so kann die Zähnnigkeit für die Derivate (ii)-(iv) bis auf sieben für den Liganden (iv) erhöht werden. Für Metalle mit einer KZ = 6, wäre bei dieser Art der Komplexierung für die Liganden (i) und (iii) zwei bzw. eine Koordinationsstelle frei, die für katalytische Reaktionen genutzt werden könnte.

Neben diesen Koordinationen wäre eine dreizähnige für die Derivate (i) und (iii) über die OH-Gruppe des Grundgerüsts, das sekundäre Amin sowie über den Pyridinstickstoff möglich. Die Liganden (ii) und (iv) könnten bei diesem Koordinationsmodus als 4-zähniger Ligand dienen. Zudem wären die Liganden (ii) - (iv) in der Lage mehrkernige Komplexe zu bilden. Abbildung 11 zeigt zum einen die dreizähnige Koordination über OH-NH-NPy sowie eine

mögliche mehrkernige Spezies ausgehend von (iii). Die mit X gekennzeichneten freien Koordinationsstellen könnten einerseits wie oben erwähnt zur katalytischen Reaktion oder zum Aufbau Netzwerkartiger Strukturen genutzt werden.

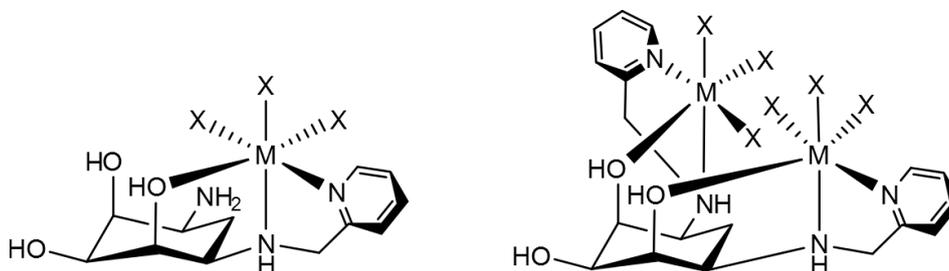


Abbildung 11: Mögliche dreizählige Koordination von (i) an ein Metallzentrum (KZ = 6), sowie die Koordination von (iii) an zwei Metallzentren (KZ = 6) zur Darstellung mehrkerniger mehrkerniger Komplexspezies. Die mit X gekennzeichneten Positionen symbolisieren freie, nicht vom Liganden besetzte, Koordinationsstellen am Metallzentrum.

### 2.3. Der Ligand 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

#### 2.3.1. Synthese von 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

Für die Synthese von 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit (py<sub>2</sub>daci (iii), Abbildung 10) wurde daci mit Pyridin-2-carbaldehyd zum zweifach alkylierten Produkt umgesetzt. Hierbei wurde bei der Synthese in Anlehnung an vorangegangene Arbeiten verfahren.<sup>26,30-32</sup> Abbildung 12 zeigt erneut das Syntheschema für diese Umsetzung vergleichbar zu Abbildung 10. Das primäre Amin des Liganden greift im ersten Reaktionsschritt den Carbonylkohlenstoff des Aldehyds an. Hierbei kommt es in einer Additions- / Eliminierungsreaktion, bei der H<sub>2</sub>O eliminiert wird, zur Iminbildung. Dieses wird in einer reduktiven Aminierungsreaktion mit NaBH<sub>4</sub> als Reduktionsmittel zum Amin reduziert. Aufgrund der in Abschnitt 2.2 diskutierten möglichen mehrfach Alkylierung, wurde eine Reinigung der Reaktionsmischung über eine Sephadexsäule durchgeführt. Dass die Synthese nicht glatt zu einem Produkt verlief, zeigten NMR-Spektren nach der Reduktion mit NaBH<sub>4</sub>.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

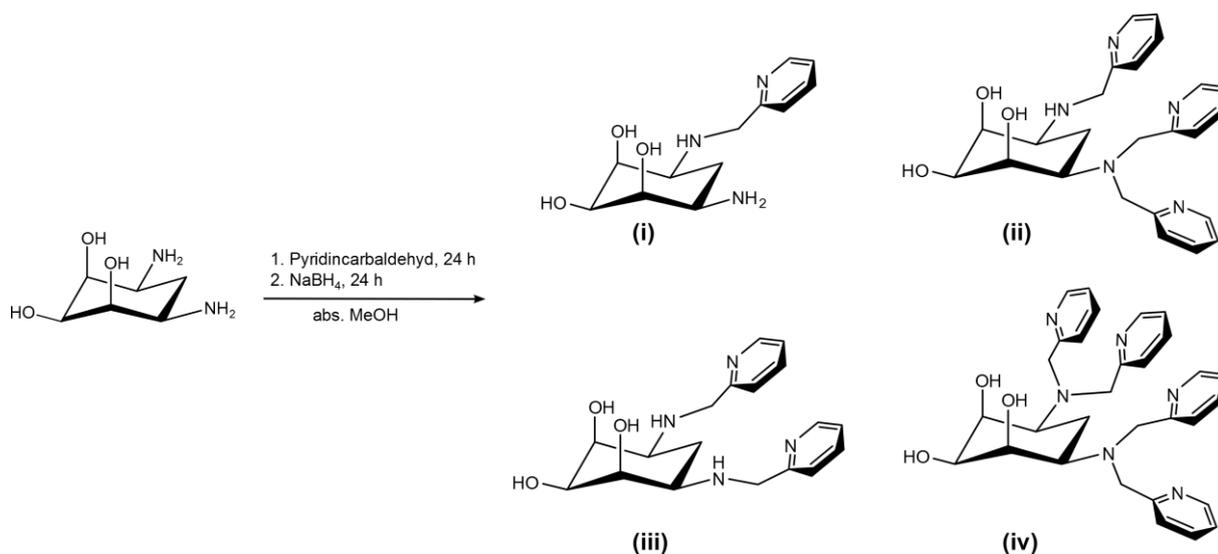


Abbildung 12: Syntheschema von 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-trideoxy-*cis*-inositol (iii), sowie mögliche bei der Reaktion entstehende Nebenprodukte.

Bei der Aufreinigung durch Sephadexchromatographie wurde die Reaktionslösung im Verhältnis 1:1 mit CuSO<sub>4</sub> versetzt und ein pH-Wert > 10 eingestellt. Die Trennung der verschiedenen Kupferspezies mittels Sephadexchromatographie erfolgt einerseits nach der Größenausschlusschromatographie und andererseits nach unterschiedlicher Ladung, je nach gebildetem Komplex. Als Elutionsmittel wurde Na<sub>3</sub>Citrat verwendet. Es konnten zwei, respektive drei Banden isoliert werden, wobei zwei davon sehr schwach waren. Die Trennung der Reaktionsprodukte über eine Sephadexsäule verlief schwieriger als bei ähnlichen Versuchen vorheriger Arbeiten. Um eine scharfe Trennung der entstandenen Produkte zu erhalten wurden verschiedene Parameter, die einen Einfluss auf das Trennverhalten haben, verändert. Neben der Variation der Konzentration des Laufmittels der Sephadexsäule wurde parallel dazu die Säulenlänge verändert. Neben den Parametern der Sephadextrennung wurden auch Parameter beim nachfolgenden Entsalzen über einen Kationentauscher verändert. Die Säulenlänge des Kationentauschers wurde jedoch immer konstant bei 70 cm belassen. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Variation der verschiedenen Trennparameter.<sup>31</sup>

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Tabelle 3: Parameter zur Optimierung der Trennung mittels Sephadex- und anschließender Kationentauschersäule. Die rot gekennzeichneten Fraktionen enthalten das 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

Sephadexsäule			Kationentauschersäule				
Länge	Auftrennung	c(Na <sub>3</sub> Citrat) [M]	Elutionsmittel HCl				
63 cm	1.Bande	0,05	-	-	-	-	-
	2.Bande	0,2	2   H <sub>2</sub> O	2   0,5 M	2   1 M	3   3 M	2   6 M
	1.Bande	0,05	-	-	-	-	-
	2.Bande	0,1	1   H <sub>2</sub> O	2   0,5 M	3   1 M	2   3 M	2   6 M
70 cm	1.Bande	0,05	-	-	-	-	-
	2.Bande	0,05	1   H <sub>2</sub> O	2   0,5 M	1   1 M	2   3 M	2   6 M
	3.Bande	0,05	-	-	-	-	-
	1.Bande	0,05	-	-	-	-	-
	2.Bande	0,05	1   H <sub>2</sub> O	1   0,5 M	2   1 M	2   3 M	2   6 M
	3.Bande	0,05	-	-	-	-	-

Es zeigt sich, dass die Säulenlänge der Sephadexsäule, wie es zu erwarten war, den größten Optimierungsparameter darstellt. Ab einer Säulenlänge von 70 cm können drei Kupferbanden isoliert werden, wobei sich nach dem Kationentauscher in der ersten und dritten kein sauberes Produkt isolieren lässt. Die in Tabelle 3 rot markierten Fraktionen zeigen das zweifach alkylierte 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit an.

Da, wie bereits erwähnt, in allen anderen Fraktionen kein sauberes Produkt erhalten werden konnte, wurden die nach der Sephadextrennung erhaltenen Banden untersucht. Hierbei konnten in der dritten Bande, nach der Sephadexsäule, durch Abdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur kleine Einkristalle zu erhalten, welche der Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden konnten. Abbildung 13 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur des über die Sephadex getrennten „Cu<sub>4</sub>L<sub>2</sub>-Komplexes“ (L = (ii) in Abbildung 10). Dieser kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C<sub>2/c</sub> (Nr. 15). Die Verfeinerung der Struktur ergab folgende R-Werte, R<sub>1</sub> = 6,29 % und wR<sub>2</sub> = 16,75 %. Im Komplex sind vier Cu<sup>2+</sup> an zwei Ligandeneinheiten gebunden. Die Ligandeneinheit entspricht dabei der Molekülstruktur (ii) aus Abbildung 11 bzw. Abbildung 12. In der in Abbildung 13 gezeigten Struktur sind drei verschiedene Koordinationsmodi des Kupfers realisiert. Cu01 und Cu04 wird hierbei quadratisch-planar koordiniert. Cu01 wird dabei von zwei deprotonierten OH-Gruppen einer Ligandeneinheit (O208, O209) gebunden. Die anderen beiden Koordinationsstellen werden von einem sekundären Amin (N125) und einem Pyridinstickstoff (N132) der zweiten Ligandeneinheit besetzt. Das Ligandatom O209 dient hierbei als Brückenligand und bindet gleichzeitig an Cu03. Dieses Cu<sup>2+</sup> wird zusätzlich noch von N225, N232, Cl2 und Cl3 quadratisch pyramidal gebunden. O208 fungiert als weiterer Brückenligand in dieser Struktur und bindet neben Cu01 an Cu02. Als weitere Liganden der verzerrten trigonal-bipyramidalen Struktur des Cu02 dienen das tertiäre Amin N210 sowie die beiden Pyridinstickstoffe N224, N217 wie auch Cl1. Cu04 ist, wie oben erwähnt, in dieser Struktur

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

quadratisch-planar von N124, N110, N117 und Cl4 umgeben. Bei N117 und N124 handelt es sich dabei um zwei Pyridinstickstoffe, wobei N110 als tertiäres Amin bindet. Um bei einer 5-fach Koordination, wie sie bei Cu02 und Cu03 vorliegt, entscheiden zu können, ob es sich hierbei um eine quadratisch pyramidale, oder um eine trigonal-bipyramidale Struktur handelt, kann eine Berechnung nach Addison durchgeführt werden.<sup>33</sup>

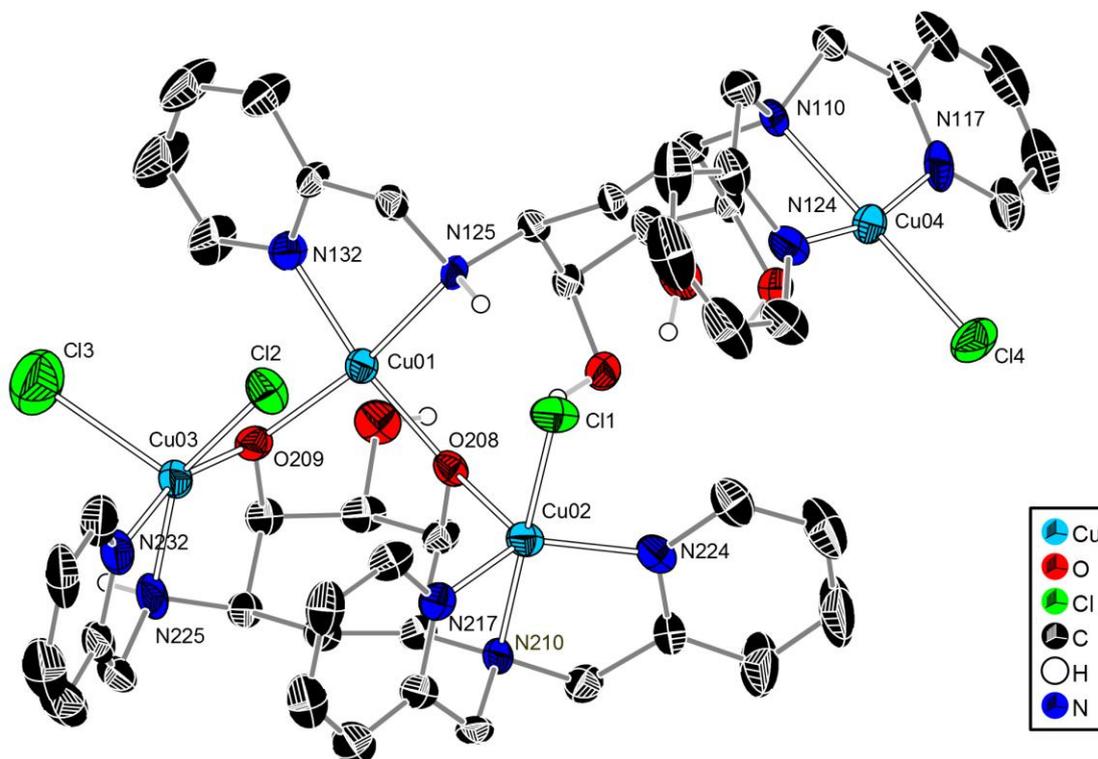


Abbildung 13: Ortep-Darstellung von  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{py}_3\text{daci})_2\text{Cl}_4]^{2+}$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sowie die Gegenionen und Lösemittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Für eine ideale quadratische Pyramide gilt dabei  $\alpha = \beta = 180^\circ$ .  $\beta$  beschreibt dabei den größeren der beiden basalen Winkel. Der Ligand A steht dabei immer in axialer Position über der BCDE-Ebene (Abbildung 14). Da in den meisten Strukturen M oberhalb dieser Ebene in Richtung des Liganden A liegt, gilt für  $\alpha = \beta < 180^\circ$ . Betrachtet man nun die Differenz  $\beta - \alpha$ , so gilt für das Ergebnis mit einem Winkel von  $0^\circ$ , dass es sich um ein Koordinationspolyeder mit  $C_{4v}$ -Symmetrie (quadratisch pyramidal) handelt. Beträgt das Ergebnis  $60^\circ$ , so handelt es sich um eine  $D_{3h}$ -Symmetrie (trigonal-bipyramidale Struktur).

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

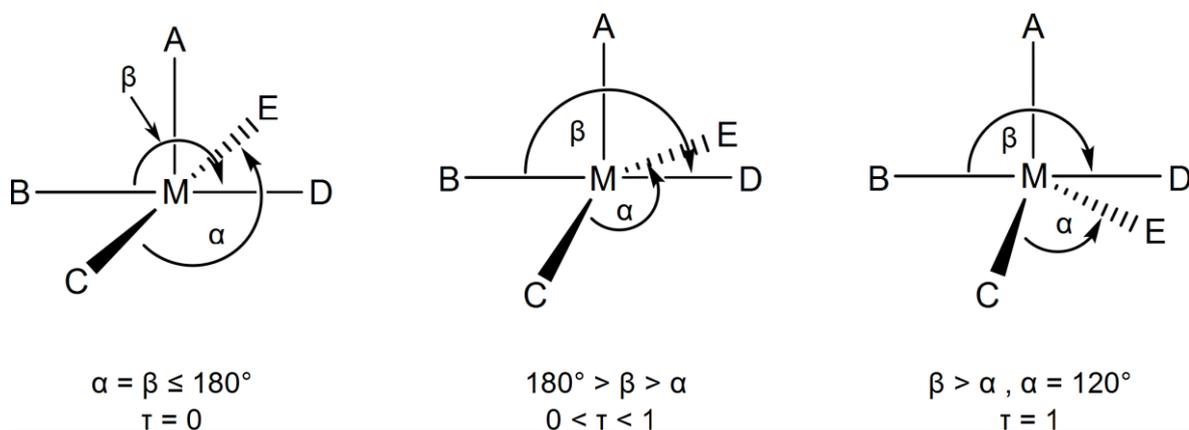


Abbildung 14: Schematische Darstellung einer Koordination, bei der fünf Liganden an ein Metallzentrum koordinieren.  $\beta$  beschreibt dabei den größeren der beiden basalen Winkel. Links: ideal quadratisch pyramidale Struktur. Mitte: Struktur ideal quadratisch pyramidal und ideal trigonal bipyramidal. Rechts ideal trigonal bipyramidale Struktur.

Addison definiert nun den Parameter  $\tau = (\beta - \alpha) / 60^\circ$  als Kriterium dafür, ob ein Koordinationspolyeder  $C_{4v}$ -Symmetrie oder  $D_{3h}$ -Symmetrie besitzt. Für  $\tau = 0$  liegt somit eine ideale quadratische Pyramide und für  $\tau = 1$  eine ideale trigonale Bipyramide vor.<sup>33</sup> Betrachtet man nun die Bindungswinkel zwischen relevanten Atomen, so lassen sich die Koordinationspolyeder nach Tabelle 4 einordnen.

Tabelle 4: Strukturparameter  $\tau$  zur Charakterisierung der 5-fach koordinierten Zentralatomen Cu02 Cu03 nach Addison.

Atom	Winkel		$\tau$
	$\alpha$	$\beta$	
Cu02	140,4 (N217 - Cu - N224)	177,8 (Cl1 - Cu - N210)	0,62
Cu03	150,8 (Cl2 - Cu - N225)	162,2 (N232 - Cu - O209)	0,19

Demnach findet sich für Cu03 eine Geometrie in Richtung der  $C_{4v}$ -Symmetrie, wohingegen das Koordinationspolyeder um Cu02 mehr einer  $D_{3h}$ -Symmetrie zuzuordnen ist.

Betrachtet man jeweils die beiden basalen Winkel der Kupferionen Cu01 und Cu04, so ist zu erkennen, dass diese alle  $< 180^\circ$  sind (Tabelle 5). Somit handelt es sich nicht um eine ideal quadratisch planare Koordination. Beide Kupferatome liegen nicht innerhalb der quadratischen Fläche. Cu01 ist um 0,022(1) Å und Cu04 um 0,049(1) Å von der Grundfläche angehoben.

Dass die Winkel zwischen den Atomen N124-Cu04-N110 und N117-Cu04-N110 deutlich kleiner, als die  $90^\circ$  der ideal quadratisch planaren Fläche sind, ist der Struktur des Liganden geschuldet. Das gleiche Phänomen, dass die Winkel zwischen einem koordinieren Amin- und einem Pyridinstickstoff kleiner sind als die  $90^\circ$ , beobachtet man bei Cu01. Das gleiche konnte schon für die Kupfer-Kristalle der  $py_xdaza$ -Derivate ( $x = 1, 2$  oder  $3$ ) beobachtet werden.<sup>26</sup> Somit kann festgehalten werden, dass aufgrund der Struktur des Liganden die ideale quadratisch planare Struktur wohl nicht erreicht werden kann.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungswinkel (°) von  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{py}_3\text{daci})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ .

O208-Cu01-O209	94,4(2)	N124-Cu04-N117	164,2(3)
O208-Cu01-N132	169,0(3)	N124-Cu04-N110	82,4(3)
O209-Cu01-N132	91,8(2)	N117-Cu04-N110	83,8(3)
O208-Cu01-N125	94,6(2)	N124-Cu04-Cl4	97,5(2)
O209-Cu01-N125	165,4(2)	N117-Cu04-Cl4	96,3(2)
N132-Cu01-N125	81,3(2)	N110-Cu04-Cl4	179,7(2)

Die Bindungsabstände zwischen den  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen und den koordinierenden Ligandatomen (Tabelle 6) weichen für fast alle Stickstoffliganden von denen, die man aus der Literatur kennt, ab.<sup>34</sup> So weisen die Bindungslängen der Pyridinstickstoffe sowohl für die 4-, als auch für die 5-fach Koordination kleinere Bindungslängen auf, wobei die Abweichung für die quadratisch planare Koordination nicht sehr groß ist. Bei der Koordination über fünf funktionelle Gruppen ist die Abweichung deutlicher. Die Bindungslängen für die sekundären Amine sind für N225 kleiner und für N125 größer, als die in der Literatur beschriebenen. Einzig die Abstände der tertiären Amine sind dagegen im Bereich der Literaturwerte. Die Abweichung der Bindungslängen der Chlorid Liganden liegt ebenfalls im Rahmen dessen was man aus der Literatur kennt.<sup>34</sup>

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) von  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{py}_3\text{daci})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ .

Cu01 - O208	1,953(5)	Cu04 - Cl4	2,275(2)
Cu01 - O209	1,963(5)	Cu04 - N124	1,981(7)
Cu01 - N132	1,978(6)	Cu04 - N117	2,003(8)
Cu01 - N125	2,089(6)	Cu04 - N110	2,076(6)
Cu03 - Cl2	2,288(2)	Cu02 - O208	2,238(5)
Cu03 - Cl3	2,487(3)	Cu02 - N217	2,016(7)
Cu03 - O209	1,948(6)	Cu02 - N224	2,038(7)
Cu03 - N232	1,987(8)	Cu02 - N210	2,055(6)
Cu03 - N225	2,010(7)	Cu02 - Cl1	2,255(2)

### 2.3.2. Strukturaufklärung von 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

Die Strukturaufklärung des Liganden 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit erfolgte mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie. Anhand der  $C_3$ -Symmetrie des Liganden würde man im  $^1\text{H}$ -Spektrum 11 Signale und im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum 10 Signale erwarten (Abbildung 15). Aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Umgebung der Signale  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^{5'}$  fallen diese jedoch zu einem Signal zusammen. Die Strukturaufklärung erfolgte ausgehend von den  $\text{CH}_2$ -Gruppen, welche mittels DEPT135 (Abbildung 95) identifiziert wurden. Neben diesen konnte auch C6 bestimmt werden, da dieses als quartäres C-Atom keine Resonanz im DEPT135 (Abbildung 95) zeigt. Um zu entscheiden, welches der phasenverschobenen  $^{13}\text{C}$ -Signale zu C4 bzw. C5 gehört, wurde das CH-Cosy-Spektrum (Abbildung 92) herangezogen. Aus diesem ist eindeutig zu schließen, dass das Signal bei 44 ppm zu C5 gehören muss, da dieses mit den Protonen koppelt, die eine chemische Verschiebung von 4,87 ppm und eine Integration von 4 H-Atomen aufweisen. C4 koppelt dagegen mit  $\text{H}^4_{\text{ax}}$  bzw.  $\text{H}^4_{\text{äqu}}$ , die im  $^1\text{H}$ -Spektrum aufgrund der Stellung im Ring, getrennt zu finden sind. Die Protonen in äquatorialer Position sind aufgrund der magnetischen Anisotropie tieffeldverschoben und somit bei höheren ppm zu finden.<sup>35</sup> Ausgehend von der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Cyclohexangrundgerüsts, erfolgt die Zuordnung der restlichen Signale des Rings.  $\text{H}^4_{\text{ax}}$  und  $\text{H}^4_{\text{äqu}}$  zeigen im HH-Cosy-Spektrum eine starke Kopplung zu  $\text{H}^3$  (Abbildung 16).

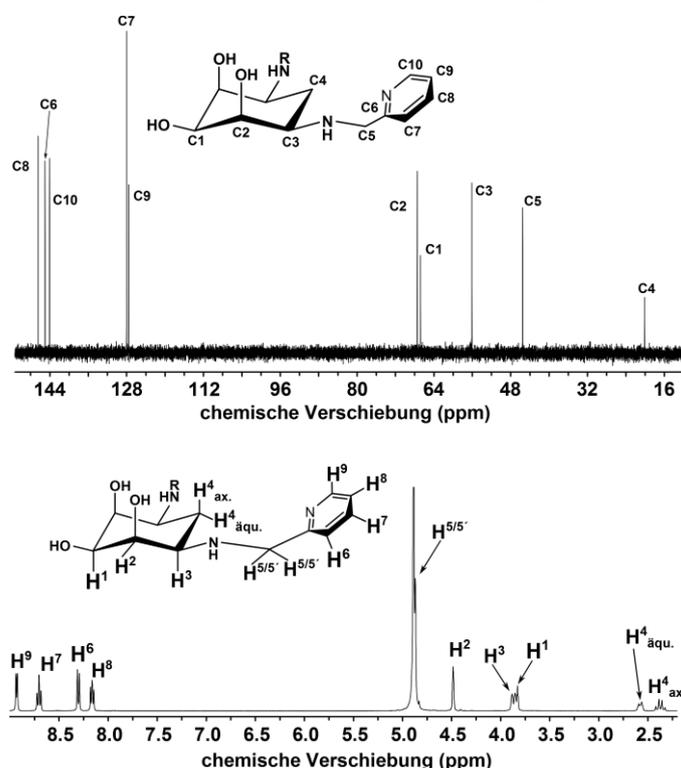


Abbildung 15: Zuordnung der NMR-Signale des py<sub>2</sub>daci sowohl im  $^{13}\text{C}$ - (oben) als auch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (unten) (pH\* = 1,00, R = Pyridin-2-ylmethyl).

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Somit ist C3 durch das Kopplungssignal im CH-Cosy ebenfalls eindeutig zugeordnet. Im HH-Cosy zeigt H<sup>3</sup>, neben der Kopplung zu den beiden Signalen der CH<sub>2</sub>-Gruppe, eine weitere Kopplung zu H<sup>2</sup>. H<sup>2</sup> kann ebenfalls herangezogen werden, um H<sup>4</sup><sub>ax.</sub> von H<sup>4</sup><sub>äqu.</sub> zu unterscheiden, da im zweidimensionalen Protonenspektrum eine W-Kopplung zwischen H<sup>2</sup> und H<sup>4</sup><sub>äqu.</sub> in Abbildung 16 zu sehen ist.

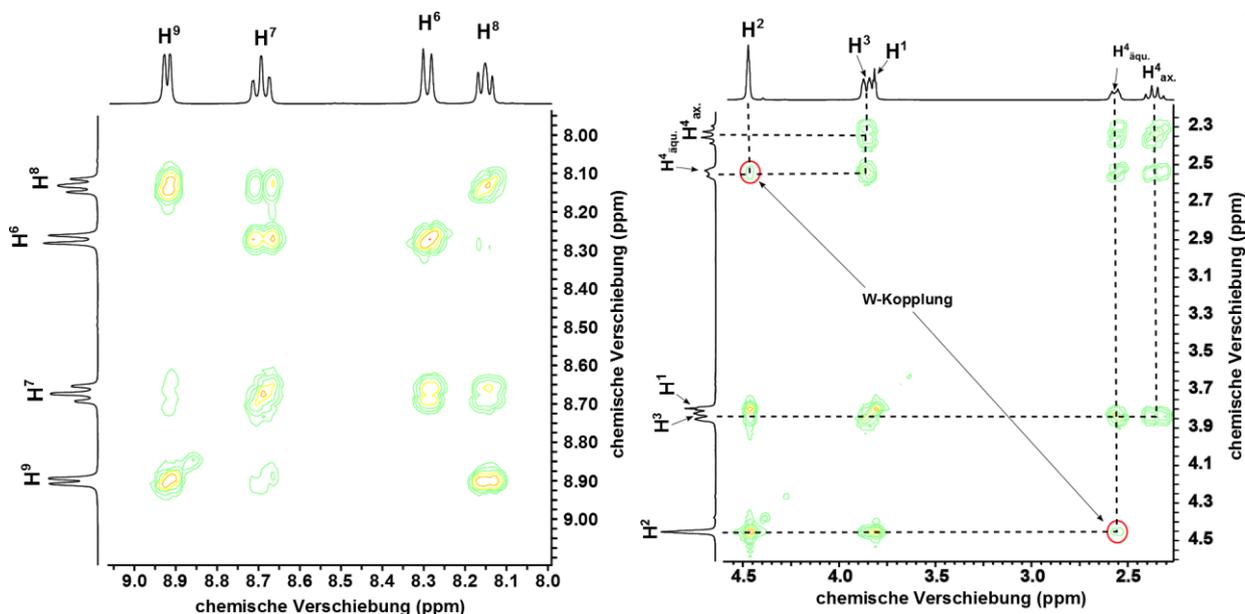


Abbildung 16: HH-Cosy-Spektrum von py<sub>2</sub>daci (pH\* = 1,00). Links: Kopplungen zwischen den aromatischen Protonen. Rechts: Kopplungen zwischen den Protonen am Cyclohexangrundgerüst.

Die Zuordnung von H<sup>1</sup> erfolgt durch die Kopplung von H<sup>2</sup> und H<sup>1</sup> im HH-Cosy-Spektrum. Die Zuordnung der jeweiligen <sup>13</sup>C-Signale erfolgte ebenfalls durch die Resonanzen im CH-Cosy-Spektrum (Abbildung 92).

Die Zuordnung der Signale des Pyridinrings erfolgte neben den Kopplungen in den zweidimensionalen Spektren durch das Aufspaltungsmuster und der chemischen Verschiebung im <sup>1</sup>H-Spektrum. Aufgrund der para- bzw. ortho-Position der Signale H<sup>9</sup> und H<sup>7</sup> zum Pyridin-Stickstoff, sollten diese am stärksten tieffeldverschoben sein.<sup>35</sup> Das Dublett bei 8,92 ppm kann so H<sup>9</sup> zugeordnet werden. Durch die Kopplung im HH-Cosy konnte somit H<sup>8</sup> eindeutig durch die Kopplung mit H<sup>9</sup> identifiziert werden. Da H<sup>8</sup> neben H<sup>9</sup> noch mit H<sup>7</sup> koppeln kann, können H<sup>7</sup> und H<sup>6</sup> somit ebenfalls präzise unterschieden werden. Die Zuordnung der Signale im <sup>13</sup>C-Spektrum erfolgten wiederum, wie beim Cyclohexangrundgerüst, durch das jeweilige Kopplungssignal des Protons mit dem <sup>13</sup>C-Kern im CH-Cosy-Spektrum (Abbildung 92).

Bestätigt wurden diese Überlegungen durch das Messen eines CH-Longrange-Spektrums. In diesem ist unter anderem eine schwache <sup>3</sup>J-Kopplung zwischen C5 und H<sup>6</sup> sowie eine starke Kopplung zwischen C10 und H<sup>7</sup> zu sehen (Abbildung 93).

### 2.3.3. NMR-Titration von 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

Die NMR-Spektroskopie kann nicht nur zur Aufklärung der Struktur einer chemischen Verbindung genutzt werden, sondern sie kann ebenfalls zur Bestimmung von  $pK_S$ -Werten herangezogen werden. Hierbei macht man sich zu Nutze, dass die an einem Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome in der Nähe des basischen Zentrums bei einer Protonierung entschirmt und ihre Resonanzen zu tieferem Feld (höheren ppm-Werten) verschoben werden. Aus den gemessenen Spektren lässt sich weiterhin eine Aussage über den Ort der Protonierung treffen, da der Effekt des Shifts der Wasserstoffatome am Ort der Protonierung stärker ausgeprägt ist und mit zunehmender Entfernung zur protonierten Stelle abnimmt.<sup>36</sup> Darüber hinaus kann mit Hilfe der NMR-Titration überprüft werden, ob die Konformation in einem zyklischen Ringsystem über den gemessenen  $pH^*$ -Bereich gleich ist.

Die für die Bestimmung der  $pK_S$ -Werte benötigten NMR-Spektren stammen dabei aus der Arbeit von Kerstin Staub.<sup>31</sup>

Aufgrund der  $C_S$ -Symmetrie mit einer Spiegelebene innerhalb des untersuchten Moleküls, ist keine Bestimmung von 4 Mikrokonstanten möglich. Die ermittelten  $pK_S$ -Werte sind daher als Makrokonstanten anzusehen. Abbildung 17 zeigt die Abhängigkeit der Protonen-Signale vom  $pH^*$ -Wert.

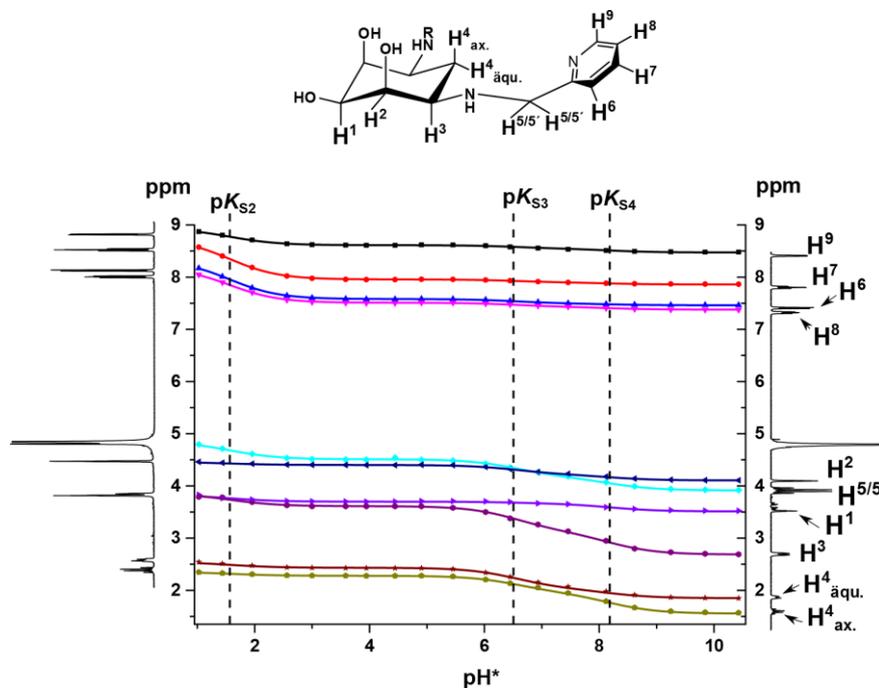


Abbildung 17: NMR-Titration von  $py_2daci$  im  $pH^*$ -Bereich von 1,00 – 10,74. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in ppm angegeben. Die Symbole entsprechen den gemessenen Resonanzen und die durchgezogenen Linien dem mit dem Programm NMR-Titration berechneten Fit. Die gestrichelten senkrechten Linien kennzeichnen die Lage der  $pK_S$ -Werte, (R = Pyridin-2-ylmethyl).

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Es ist zu erkennen, dass die ersten beiden Protonierungen, ausschließlich die Protonenresonanzen im zyklischen Grundgerüst beeinflussen. Dies lässt sich daran erkennen, dass keines der aromatischen Protonen-Signale durch die Protonierung beeinflusst wird. Somit können die aus diesen Sprüngen ermittelten  $pK_S$ -Werte den beiden sekundären Aminen zugeordnet werden.  $pK_{S2}$  entspricht der Protonierung eines der beiden Pyridinstickstoffe, da ausschließlich Signale in direkter Nähe zum Pyridinring beeinflusst werden. Die Ergebnisse der NMR-Titration sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7:  $pK_S$ -Werte von  $py_2daci$  sowie Angabe der ppm-Werte für die entsprechenden Makroteilchen, die aus der Auswertung mit dem Programm NMR-Titration<sup>38</sup> erhalten wurden.

Spezies	Chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]										$pK_S$ -Wert
	H <sup>9</sup>	H <sup>7</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>8</sup>	H <sup>5/5'</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>1</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup> <sub>äqu.</sub>	H <sup>4</sup> <sub>ax.</sub>	
L	8,47	7,86	7,46	7,38	3,91	4,11	3,51	2,69	1,85	1,56	
LH	8,55	7,90	7,49	7,43	4,17	4,22	3,66	3,13	2,03	1,96	$pK_{S4} = 8,2(2)$
LH <sub>2</sub>	8,61	7,96	7,58	7,51	4,51	4,40	3,70	3,61	2,43	2,28	$pK_{S3} = 6,6(1)$
LH <sub>3</sub>	8,94	8,74	8,34	8,19	4,86	4,46	3,83	3,86	2,55	2,36	$pK_{S2} = 1,6(1)$

Obwohl man aufgrund der Struktur des Liganden und seiner 4 basischen Zentren ebenfalls 4  $pK_S$ -Werte erwarten würde, konnten mit dieser Methode nur drei bestimmt werden. Dies liegt zum einen darin begründet, dass das Programm für die Bestimmung des  $pK_S$ -Wertes immer zwei Plateaus, welche den Sprung begrenzen, benötigt. Aus diesem Sprung bestimmt sich dann die Deprotonierungskonstante. Diese Voraussetzung ist für den Messbereich der ersten beiden  $pK_S$ -Werte nicht gegeben. Zum anderen könnte dies drin begründet liegen, dass  $pK_{S1} < 0$  ist und deshalb, mit dieser Methode nicht bestimmt werden kann.

### 2.3.4. Potentiometrische Titration von 1,3-Bis((pyridin-2-ylmethyl)amino)-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

Zur Bestimmung der  $pK_S$ -Werte wurden kontinuierliche potentiometrische Titrations bei 25 °C, unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre und im 0,1 M KCl-Medium durchgeführt. Da der Ligand, wie er aus der Synthese gewonnen wird sehr hygroskopisch ist, wurden die Deprotonierungskonstanten ausgehend von einer Stammlösung bestimmt. Die Konzentrationsbestimmung der Stammlösung erfolgte, wie die Bestimmung der  $pK_S$ -Werte, mit dem Programm Hyperquad 2008.<sup>22</sup> Die Bestimmung der Konzentration der Stammlösung erfolgte über die Auswertung von 5 Titrations. Die Einstellungen sowie die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Tabelle 8: Ergebnisse der potentiometrischen Titration von py<sub>2</sub>daci bei 25 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Inertelektrolyt	0,1 M KCl
Titrationstyp	kontinuierlich
c (Ligand) [mmol/l]	1,00
Titrationmittel	0,1 M KOH
Zugabe pro Messpunkte [ml]	0,028
Mischzeit [s]	120
Anzahl der Messungen	5
Anzahl der Messpunkte	91
Zugabevolumen [ml]	2,52
pH-Bereich	2,66 – 10,75
pK <sub>S1</sub> *	< 1,7
pK <sub>S2</sub> *	1,76(5)
pK <sub>S3</sub> *	5,96(1)
pK <sub>S4</sub> *	7,75(1)

\* Für den Liganden H<sub>x</sub>L gilt:  $K_{S,i} = \frac{[LH_{x-i}] \cdot [H]}{[LH_{(x+1)-i}]}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> ( $\sigma = 1,55$ , entspricht Güte des Fit).

Aufgrund der vier basischen Zentren würde man für den Liganden py<sub>2</sub>daci eigentlich vier pK<sub>S</sub>-Werte erwarten. Allerdings konnten mit der hier verwendeten Methode nur drei bestimmt werden. Hierbei handelt es sich um die der beiden Amine sekundären Amine und eines der beiden Pyridinstickstoffe. Abbildung 18 zeigt die Titrationskurve mit dem von Hyperquad 2008<sup>22</sup> berechneten Fit und die Teilchenverteilung.

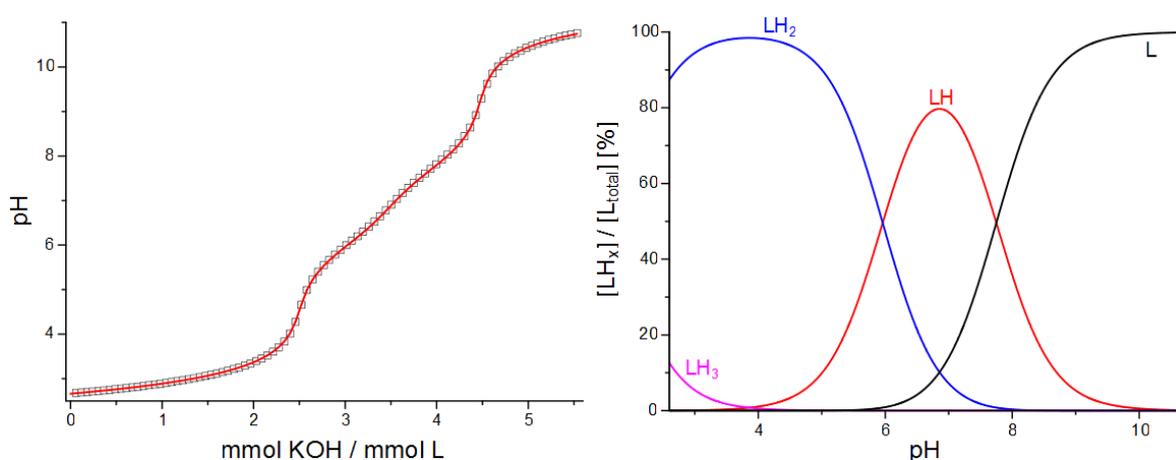


Abbildung 18: Gemessene (Quadrate) und mit Hyperquad 2008<sup>22</sup> berechnete Titrationskurve (rote Linie) von py<sub>2</sub>daci (N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 25 °C, I = 0,1 M KCl, links); mit HYSS 2009<sup>23</sup> simulierte Teilchenverteilung ( $[L]_{tot.} = 1$  mM, rechts).

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

---

Die einfach protonierte Spezies LH ist zwischen pH 6 - 8 das dominierende Teilchen. Bei pH-Werten unter 6 überwiegt LH<sub>2</sub>. LH<sub>3</sub> tritt bei pH-Werten kleiner 3 signifikant in Erscheinung. Die geringe prozentuale Häufigkeit im gemessenen pH-Bereich ist der Grund für die im Vergleich zu den beiden anderen Spezies hohe Standardabweichung. Vergleicht man die gemessenen pK<sub>S</sub>-Werte mit denen aus der NMR-Titration, unter der Berücksichtigung des Isotopieeffekts und dass bei der NMR-Titration keine konstante Ionenstärke gegeben ist, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung (Tabelle 9).

Tabelle 9: Vergleich der Deprotonierungskonstanten von py<sub>2</sub>daci.

	Potentiometrische Titration	NMR-Titration
pK <sub>S2</sub>	1,76(5)	1,6(1)
pK <sub>S3</sub>	5,96(1)	6,6(1)
pK <sub>S4</sub>	7,75(1)	8,2(2)

### 2.4. Der Ligand 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit-N,N´dipropionsäure

#### 2.4.1. Synthese von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit-N,N´dipropionsäure

Die Synthese des 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit-N,N´dipropionsäure (dacidp) erfolgte in Anlehnung an die Synthese von Whitmore.<sup>37,39</sup> Abbildung 19 zeigt die Reaktionsgleichung für diese Synthese. Hierfür wurde der deprotonierte Ligand daci in Methanol vorgelegt, mit Acrylnitril versetzt und 24 h bei RT gerührt. Dabei greift das Amin des daci in einer 1,4-Michael-Addition die Doppelbindung des Acrylnitrils an. Im Anschluss wurde das Lösemittel der Reaktionslösung am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit Diethylether und Hexan gewaschen. Dies dient dem Entfernen des im Überschuss eingesetzten Acrylnitrils. Ohne weitere Aufarbeitung und Charakterisierung wurde das 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit-N,N´dipropionitril (dacidpn) mit 25 %iger NaOH verseift. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit 6 M HCl ein pH-Wert zwischen zwei und drei eingestellt. Die saure Lösung wurde im Anschluss auf einen Kationentauscher gegeben. Im Anschluss wurde mit verschiedenen Konzentrationen HCl eluiert, wobei ein steigender Säuregradient verwendet wurde. Das Produkt konnte mit guten Ausbeuten (≈ 80 %) aus der 1 M bzw. 3 M Fraktion rein erhalten werden.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

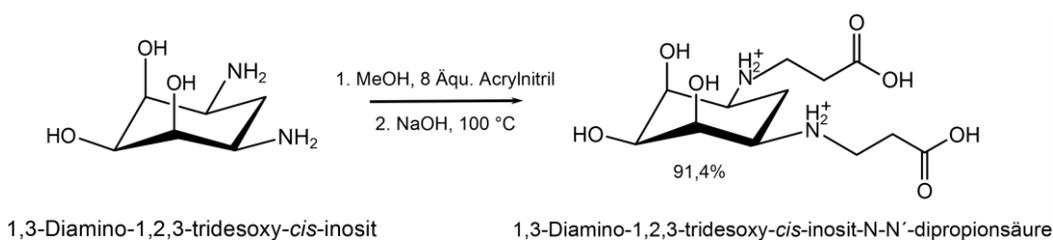


Abbildung 19: Reaktionsgleichung der Synthese von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit-N,N'-dipropionsäure (dacidp).

### 2.4.2. Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie

Die Strukturaufklärung des Liganden dacidp erfolgte unter zu Hilfenahme der ein- und zweidimensionalen NMR-Spektroskopie. Aufgrund der  $C_5$ -Symmetrie des Moleküls erwartet man im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum sieben Signale, wohingegen im  $^1\text{H}$ -Spektrum 9 Signale erwartet werden. Die Spektren zeigen jedoch für die Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR nur 7 Signale. Dies liegt daran, dass die chemische Umgebung der Protonen  $\text{H}^5$  bzw.  $\text{H}^{5'}$  und  $\text{H}^6$  bzw.  $\text{H}^{6'}$  so ähnlich ist, dass sie im  $^1\text{H}$ -NMR nicht aufgelöst werden können (Abbildung 20).

Mit einem DEPT135-Experiment (Abbildung 96) konnten die drei  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Liganden identifiziert werden.  $\text{C}4$  wurde anhand der Kopplung im CH-Cosy-Spektrum mit den beiden H-Atomen  $\text{H}^{4_{\text{ax}}}$  und  $\text{H}^{4_{\text{äqu}}}$ , die als einzige Signale bei diesem  $\text{pH}^*$  getrennt zu finden sind, identifiziert (Abbildung 97). Des Weiteren können diese beiden H-Atome aufgrund ihrer axialen bzw. äquatorialen Stellung im Ring identifiziert werden. Die magnetische Anisotropie führt dazu, dass  $\text{H}^{4_{\text{äqu}}}$  bei höheren ppm-Werten zu finden ist. Ein weiterer Aspekt, der die Zuordnung erleichtert, ist das Aufspaltungsmuster der beiden H-Atome, welches identisch mit dem der beiden Wasserstoffatome am C4 ist, das vom Liganden daci schon erläutert wurde.<sup>20</sup> Durch die Kopplung im HH-Cosy zwischen  $\text{H}^{4_{\text{ax}}}$  und  $\text{H}^{4_{\text{äqu}}}$  konnte  $\text{H}^3$  eindeutig zugeordnet werden. Durch die Kopplung zwischen  $\text{H}^3$  und dem direkt benachbarten C-Atom konnte C3 identifiziert werden.  $\text{H}^2$  wurde zum einen über die Kopplung zwischen  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^2$  im HH-Cosy und zum anderen über eine W-Kopplung zwischen  $\text{H}^{4_{\text{äqu}}}$  und  $\text{H}^2$  zugeordnet (Abbildung 98). Die Zuordnung von C3 erfolgte wiederum über das CH-Cosy-Spektrum (Abbildung 97). Als letzte Atome im Ring fehlen dann noch  $\text{H}^1$  und C1. Diese konnten durch die Kopplung zwischen  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^1$  zweifelsfrei zugeordnet werden. C1 erfolgte wiederum analog über das Signal im CH-Cosy-Spektrum (Abbildung 97).

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

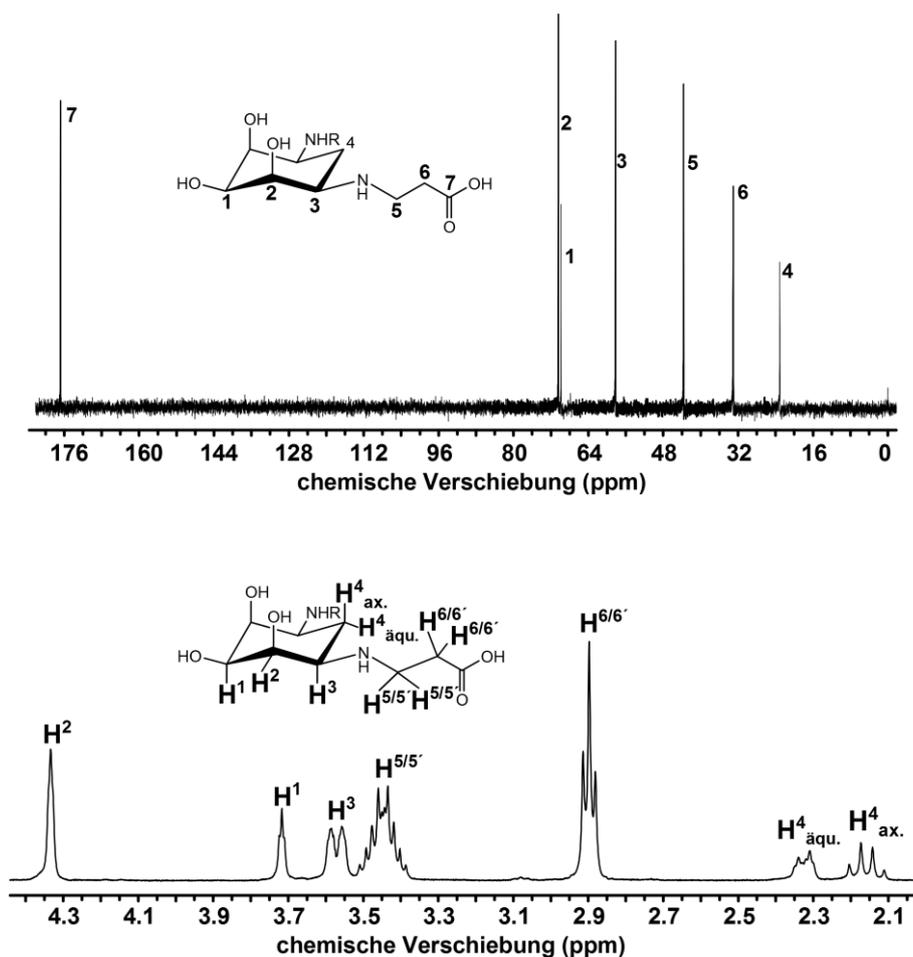


Abbildung 20: Zuordnung der NMR-Signale des  $^{13}\text{C}$ - sowie des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des dacidp (R =  $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ,  $\text{pH}^* = 1,00$ ).

Wie anfangs schon erwähnt, zeigte das DEPT135-Experiment neben C4 noch zwei weitere phasenverschobene Signale. Zusätzlich ist das Signal bei 176 ppm verschwunden. Da alle C-Atome einer Carbonylfunktion im DEPT135 nicht zu sehen sind, muss es sich bei diesem um C7 handeln (Abbildung 96). Zusätzlich dazu weist es mit einer chemischen Verschiebung  $>160$  ppm eine charakteristische Verschiebung für Carbonylkohlenstoffe auf. Durch eine CH-longrange-Messung konnte eine Kopplung zwischen C3 und  $\text{H}^5 / \text{H}^{5'}$  gefunden werden (Abbildung 99). Die Signale  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^{5'}$  lassen sich aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Verschiebung nicht genauer charakterisieren. Durch die Kopplung zwischen  $\text{H}^5 / \text{H}^{5'}$  und C5 im CH-Cosy ist C5 eindeutig charakterisiert. Somit sind die beiden nicht zugeordneten Signale im  $^1\text{H}$ -Spektrum  $\text{H}^6$  bzw.  $\text{H}^{6'}$  und im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum C6 (Abbildung 97).

2.4.3. NMR-Titration von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit-*N,N'*-dipropionsäure

Zur Durchführung der NMR-Titration wurden 480 mg *dacidp* in 8 ml D<sub>2</sub>O gelöst und mit TMSP als Referenzsubstanz versetzt. Der pH\*-Wert wurde mit 1 M DCI auf 1 eingestellt. Die Einstellung des pH\*-Werts wurde mit einer Glaselektrode überprüft, welche mittels Dreipunktskalibrierung im wässrigen Medium kalibriert wurde. Der pH\* wurde mit Hilfe von 0,1 M und 1 M KOD in 0,5er-Schritten eingestellt. Mit Hilfe der ausgewerteten Spektren wurden die einzelnen Signale der <sup>1</sup>H-Spektren zugeordnet und die pK<sub>s</sub>-Werte, sowie die chemische Verschiebung der einzelnen Spezies, mit Hilfe des Programms NMR-Titration<sup>38</sup> bestimmt (Abbildung 21).

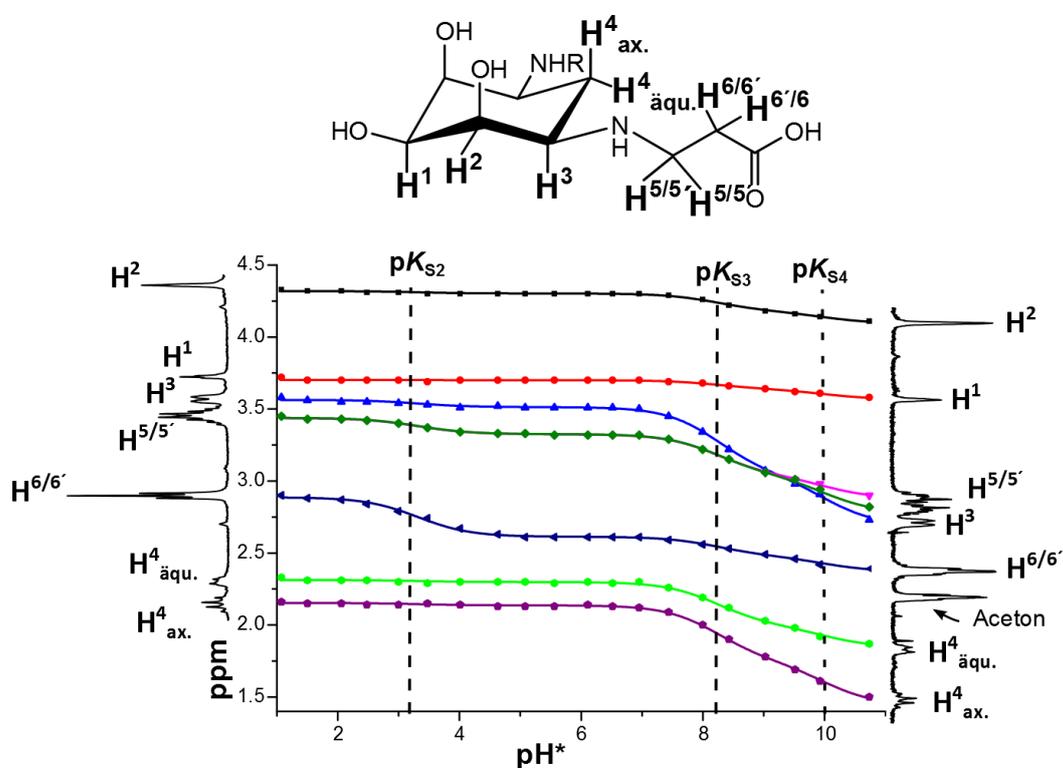


Abbildung 21: NMR-Titration von *dacidp* im pH\*-Bereich von 1,07 – 10,74. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in ppm angegeben. Die Symbole entsprechen den gemessenen Resonanzen und die durchgezogenen Linien dem mit dem Programm NMR-Titration berechneten Fit. Die gestrichelten senkrechten Linien kennzeichnen die Lage der pK<sub>s</sub>-Werte (R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH).

Tabelle 10 zeigt die erhaltenen Ergebnisse der NMR-Titration. Zum einen sind die chemischen Verschiebungen der einzelnen Spezies sowie die pK<sub>s</sub>-Werte dargestellt. Wie oben erwähnt, lassen sich mit der NMR-Titration auch Aussagen über den Ort der Protonierung treffen. Betrachtet man Abbildung 21 genauer, so lässt sich feststellen, dass die beiden ersten Protonierungen ausschließlich an den sekundären Aminen stattfinden, da ein starker Shift an H<sup>4</sup><sub>ax.</sub> bzw. H<sup>4</sup><sub>äqu.</sub> zu beobachten ist, wohingegen H<sup>6/6'</sup> davon fast unberührt bleibt. H<sup>6/6'</sup> erfährt dagegen einen starken Shift bei der Protonierung der Carbonsäuren, bei welcher sich die

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

anderen Signale mit Ausnahme von  $H^{5/5'}$  nicht ändern. Auch hier lassen sich analog zum  $py_2daci$  nur drei der vier  $pK_S$ -Werte bestimmen. Hier liegt der Hauptgrund jedoch darin begründet, dass  $pK_{S1}$  und  $pK_{S2}$  nicht eindeutig durch ein Plateau voneinander getrennt sind.

Tabelle 10:  $pK_S$ -Werte von  $dacidp$  sowie Angabe der ppm-Werte für die entsprechenden Makroteilchen, die aus der Auswertung mit dem Programm NMR-Titration<sup>38</sup> erhalten wurden.

Spezies	Chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]								$pK_S$ -Wert
	$H^2$	$H^1$	$H^3$	$H^{5/5'}$	$H^{5/5'}$	$H^{6/6'}$	$H^4_{ax.}$	$H^4_{äqu.}$	
L	4,10	3,57	2,69	2,88	2,77	2,36	1,84	1,45	
LH	4,17	3,64	3,05	3,03	3,03	2,48	2,00	1,74	$pK_{S4} = 10,0(2)$
LH <sub>2</sub>	4,30	3,70	3,51	3,32	3,32	2,61	2,30	2,14	$pK_{S3} = 8,3(2)$
LH <sub>3</sub>	4,32	3,70	3,56	3,44	3,44	2,89	2,31	2,15	$pK_{S2} = 3,3(5)$

### 2.4.4. Potentiometrische Titration von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit-N,N'dipropionsäure

Die Bestimmung der  $pK_S$ -Werte erfolgte im 0,1 M KCl Medium bei 25 °C unter  $N_2$ -Atmosphäre.<sup>39</sup> Da der Ligand, der aus der Synthese als Hydrochlorid gewonnen wurde, hygroskopisch ist, wurden die Säurekonstanten durch Titration einer Stammlösung bestimmt. Zur Bestimmung der Konzentration der Stammlösung wurden sechs Titrations durchgeföhrt. Da der Ligand bei der Titration mittels KOH in einem pH-Bereich zwischen 3,5 - 8 ausfiel, wurde die Titration aus dem Basischen mit HCl durchgeföhrt. Hierbei konnte kein Niederschlag beobachtet werden. Die bei der Auswertung erhaltenen  $pK_S$ -Werte sowie die Titrationsbedingungen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Tabelle 11: Ergebnisse der potentiometrischen Titration von dacidp bei 25 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Inertelektrolyt	0,1 M KCl
Anzahl der Messungen	5
c(Ligand) [mmol/L]	1
Titrationmittel	0,1 M HCl
Titrationstyp	kontinuierlich
Anzahl der Messpunkte	101
Zugabe je Messpunkt [mL]	0,025
pH-Bereich	2,8 -10,7
V(HCl) [mL]	2,5
Mischzeit [s]	60
pK <sub>S1</sub> *	2,84(2)
pK <sub>S2</sub> *	3,61(2)
pK <sub>S3</sub> *	7,60(2)
pK <sub>S4</sub> *	9,36(2)

\* Für den Liganden H<sub>x</sub>L gilt:  $K_{S,i} = [\text{LH}_{x-i}] \cdot [\text{H}] \cdot [\text{LH}_{(x+1)-i}]^{-1}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> ( $\sigma = 1,67$ , entspricht Güte des Fit).

Abbildung 22 zeigt die gemessene Titrationskurve mit dem aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> berechneten Fit (links). Die Teilchenverteilung (rechts) zeigt, dass im sauren pH-Bereich der drei- bzw. vierfach protonierte Ligand die dominierenden Spezies sind. LH<sub>2</sub> dominiert zwischen pH 4 und 7,5. Der einfach protonierte bzw. der vollständig deprotonierte Ligand überwiegen ab pH 7,6 bzw. 9,4.

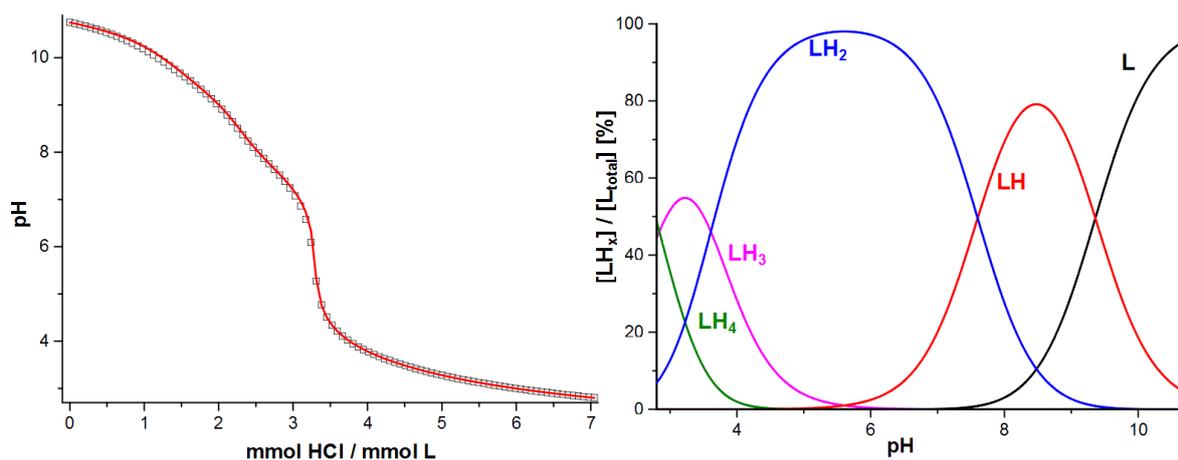


Abbildung 22: Gemessene (Quadrate) und mit Hyperquad 2008<sup>22</sup> berechnete (rote Linie) Titrationskurve von dacidp (N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 25 °C, I = 0,1 M KCl, links), mit HYSS 2009<sup>23</sup> simulierte Teilchenverteilung ([L]<sub>tot.</sub> = 1 mM, rechts).

Ein Vergleich der pK<sub>S</sub>-Werte aus der NMR-Titration und den Daten aus der Potentiometrie ist in Tabelle 12 gegeben. Unter der Berücksichtigung des Isotopieeffekts und dass bei der

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

NMR-Titration keine konstante Ionenstärke gewährleistet ist und bei einer anderen Temperatur gemessen wurde, stimmten die Werte der Deprotonierungskonstanten des dacidp gut überein.

Tabelle 12: Vergleich der Deprotonierungskonstanten des dacidp aus der Potentiometrie und der NMR-Titration.

$pK_S$ -Wert	Potentiometrie	NMR-Titration
$pK_{S4}$	9,36(2)	10,0(2)
$pK_{S3}$	7,60(2)	8,3(2)
$pK_{S2}$	3,61(2)	3,3(5)
$pK_{S1}$	2,84(2)	

### 2.4.4.1. Vergleich der Deprotonierungskonstanten der Liganden daci, py<sub>2</sub>daci und dacidp

Ein Vergleich der Deprotonierungskonstanten der Liganden daci, py<sub>2</sub>daci und dacidp ist in Tabelle 13 dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die Einführung eines Propionsäurerestes nur einen geringen Einfluss auf die Basizität der Amine des Grundgerüsts hat. Die geringe Erhöhung des  $pK_{S2}$  vom daci gegenüber dem  $pK_{S4}$  des dacidp ist durch den sehr geringen +I-Effekt des eingefügten Restes zu erklären. Dieses Phänomen ist auch bei der Derivatisierung des Liganden taci zum tacitp zu beobachten.<sup>40,41</sup>

Tabelle 13: Ein Vergleich der Deprotonierungskonstanten der Liganden daci, dacidp und py<sub>2</sub>daci (T = 25 °C, I = 0,1 M KCl).

$pK_S$ -Wert	daci	dacidp	py <sub>2</sub> daci
$pK_{S1}$	7,605(2)	2,84(2)	< 1,5
$pK_{S2}$	9,219(2)	3,61(2)	1,76(5)
$pK_{S3}$	-	7,60(2)	5,96(1)
$pK_{S4}$	-	9,36(2)	7,75(1)

Vergleicht man nun die Veränderung der  $pK_S$ -Werte der Amine des daci durch die Einführung eines Pyridylmethyl-Restes, so lässt sich hier eine Abnahme der Basizität der Amine des Grundgerüsts feststellen. Dies ist dem starken -I-Effekt des Pyridinrestes geschuldet und deckt sich mit Beobachtungen ähnlicher Verbindungen.<sup>26,27</sup> Aufgrund der Einführung dieser neuen funktionellen Gruppen, sollten die neuen Liganden in der Lage sein, im Gegensatz zum underivatisierten Ligand, Metalle bei niedrigeren pH-Werten zu binden. Darüber hinaus sollten sie, wie am Beispiel der Pyridinylmethyl-Derivate (Abschnitt 2.2) gezeigt, in der Lage sein mehrkernige Komplexe zu bilden.

### 2.5. Der Ligand all-*cis*-2,4,6-Triaminocyclohexanol

#### 2.5.1. Synthese von all-*cis*-2,4,6-Triaminocyclohexanol

Die Synthese des Liganden all-*cis*-2,4,6-Triaminocyclohexanol (tachol) erfolgte in Anlehnung an die Synthese von Günther Merten.<sup>5,18</sup> Ausgehend von Pikrinsäure wurde der Ligand tachol in einer einstufigen Synthese hergestellt. Genaue Angaben zur Ausbeute lassen sich bei dieser Reaktion nicht machen, da es sich bei der Pikrinsäure, als aromatische Trinitroverbindung, um einen potentiellen Sprengstoff handelt und diese nicht in trockenem Zustand verwendet werden sollte. Zur besseren Handhabung sind diese Art von Verbindungen deshalb immer in feuchtem Zustand zu lagern und zu verwenden. Somit kann keine genaue Molmasse des Edukts zur Bestimmung der Ausbeute eingesetzt werden.

Für die Reaktion wurde die feuchte Pikrinsäure in schwefelsaurer Lösung suspendiert sowie mit einem Pt/Rh-Katalysator versetzt und mehrere Tage in einem Autoklaven bei 5 bar H<sub>2</sub>-Druck hydriert. Die Schwefelsäure dient dabei der Protonierung der Aminogruppen, die bei der Reduktion der Nitrogruppen entstehen. Dies erhöht die Stabilität und Löslichkeit aromatischer Amine. Die Hydrierung der Nitrogruppen erfolgte bei Raumtemperatur. Zur Verringerung der Reaktionszeit bei gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeute, wurde die Reaktionstemperatur für die Kernhydrierung erhöht. In Abbildung 23 ist die Reaktionsgleichung für die Synthese des Liganden tachol dargestellt.

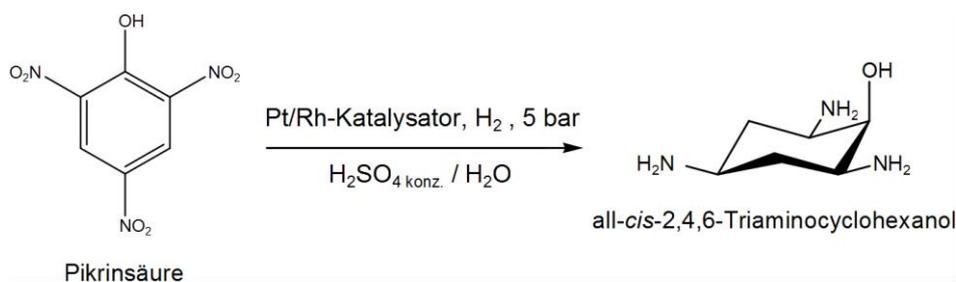


Abbildung 23: Reaktionsgleichung für die Synthese von all-*cis*-2,4,6-Triaminocyclohexanol (tachol).

Für die Aufreinigung wurden zwei Methoden entwickelt. Bei der ersten Methode wurde in Anlehnung an die Reinigung des Liganden daci und taci verfahren.<sup>14,20</sup> Hierfür wurde das Rohprodukt aus der Synthese mit NiSO<sub>4</sub> im Verhältnis 1:1 gemischt und mit NH<sub>4</sub>OH-Lösung ein pH > 10 eingestellt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur eingedampft und die gebildeten Kristalle abfiltriert. Im Anschluss wurden die erhaltenen Kristalle in wenigen Millilitern 0,5 M HCl gelöst, um den gebildeten Komplex zu zerstören. Die grüne Lösung wurde auf einen DOWEX 50 W-X2 Kationentauscher gegeben und dieser mit 1 l H<sub>2</sub>O, 5 l 0,25 M HCl,

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

2 l 0,5 M HCl, 1 l 1 M HCl, 1 l 3 M HCl und 1 l 6 M HCl gespült. Das Produkt konnte aus der 3 M Fraktion rein isoliert werden.

Bei der zweiten Methode, wurde das Rohprodukt aus einer schwefelsauren wässrigen Lösung mit Methanol umkristallisiert. Hierbei ist auf den pH-Wert zu achten, da nur der vollständig protonierte Ligand in dem Lösemittelgemisch unlöslich ist.

### 2.5.2. Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie

Nachdem es Herrn Merten nicht gelungen ist, den Liganden tachol in reiner Form in Lösung zu charakterisieren,<sup>18,21</sup> soll dies hier nun mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie im wässrigen Medium anhand sauberer NMR-Spektren noch einmal dargelegt werden. Aufgrund der  $C_S$ -Symmetrie des Liganden erwartet man im  $^1\text{H}$ -Spektrum fünf Signale und im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum vier Signale. Abbildung 24 zeigt die Zuordnung der Signale im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektrum. Die Zuordnung erfolgte ausgehend von der  $\text{CH}_2$ -Gruppe (C3) im Molekül. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum konnte C3 über ein DEPT135 Experiment (Abbildung 102) zugeordnet werden. Ausgehend hiervon wurden die Atome  $\text{H}^3_{\text{äqu.}}$  und  $\text{H}^3_{\text{ax.}}$  über CH-Cosy-Spektren zugeordnet (Abbildung 101). Die Zuweisung, welches Signal zu  $\text{H}^3_{\text{äqu.}}$  und welches zu  $\text{H}^3_{\text{ax.}}$  gehört, erfolgte über zwei Faktoren, die nachfolgend beschrieben werden. Da  $\text{H}^4$  im HH-Cosy-Spektrum nur eine Kopplung zu den Wasserstoffatomen der Methylengruppe ergibt, konnte dieses somit zweifelsfrei zugeordnet werden (Abbildung 25). Die Zuordnung von C4 erfolgte mit einem CH-Cosy Experiment.

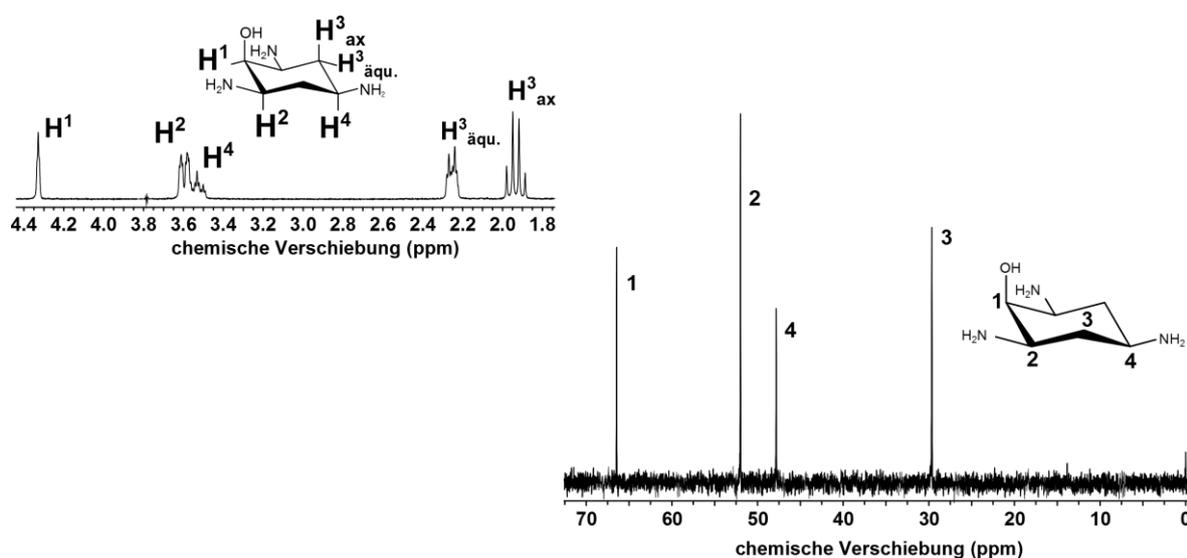


Abbildung 24: Zuordnung der NMR-Signale von tachol im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektrum ( $^1\text{H}$ - oben links,  $^{13}\text{C}$ -Spektrum unten rechts,  $\text{pH}^* = 3,21$ ).

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Neben  $H^4$  koppeln die Protonen der Methylengruppe zusätzlich mit  $H^2$ . Diese Kopplung konnte ebenfalls im HH-Cosy-Spektrum beobachtet werden. Durch die Identifizierung von  $H^2$  konnte über die Kopplung im CH-Cosy C2 eindeutig identifiziert werden (Abbildung 101). Die beiden übrigen Signale  $H^1$  und C1 konnten dann über HH-Cosy- bzw. CH-Cosy-Kopplungen zwischen  $H^2$  und  $H^1$  bzw.  $H^1$  und C1 zugeordnet werden.

Dass tachol, die in Abbildung 23 gezeigte Konformation besitzt, stützt sich auf drei Befunde. Als ersten konnte eine W-Kopplung zwischen  $H^{3_{\text{äqu.}}}$  und  $H^1$  im HH-Cosy-Spektrum ausgemacht werden (Abbildung 25), die nur dann zu sehen ist, wenn das Cyclohexangrundgerüst in der oben gezeigten Konformation vorliegt (Abbildung 24).

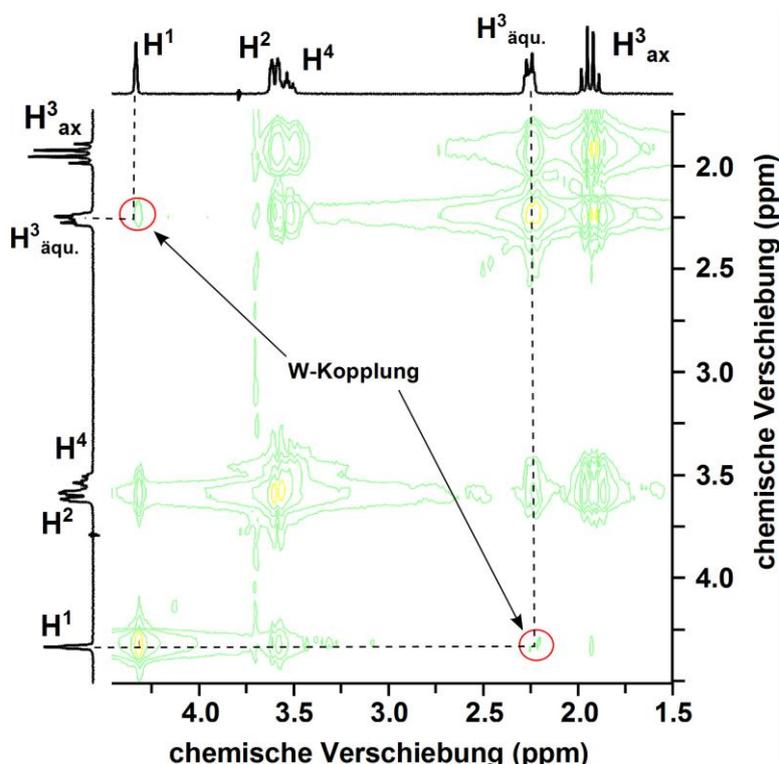


Abbildung 25: HH-Cosy-Spektrum von tachol. Die rot eingekreisten Signale zeigen die W-Kopplung zwischen  $H^1$  und  $H^{3_{\text{äqu.}}}$  ( $\text{pH}^* = 3,21$ ).

Als zweiten Befund kann man das Aufspaltungsmuster von  $H^{3_{\text{ax.}}}$  (ddd) aufführen. Theoretisch würde man für die geminale Kopplung zwischen  $H^{3_{\text{ax.}}}$  und  $H^{3_{\text{äqu.}}}$  eine Konstante im Bereich zwischen  $J^2 = 10 - 14$  Hz und eine Aufspaltung zum Dublett erwarten. Da die chemische Umgebung für  $H^4$  und  $H^2$  annähernd gleich ist, sollte die jeweilige Kopplungskonstante zu  $H^{3_{\text{ax.}}}$  gleich groß sein. Als Aufspaltungsmuster für  $H^{3_{\text{ax.}}}$  würde man wiederum ein Dublett sowohl zu  $H^4$ , als auch zu  $H^2$  erwarten. Für die ax.-ax.-Kopplung zwischen  $H^{3_{\text{ax.}}}$  und  $H^4$  bzw.  $H^2$  ist eine Kopplungskonstante im Bereich zwischen 6 - 13 Hz zu erwarten. Somit überlappen die obere Grenzen für eine ax.-ax.-Kopplung zwischen  $H^{3_{\text{ax.}}}$  und  $H^4$  bzw.  $H^2$  mit der unteren Grenze für eine geminale Kopplung zwischen  $H^{3_{\text{ax.}}}$  und  $H^{3_{\text{äqu.}}}$ . Falls alle Kopplungskonstanten zusätzlich annähernd gleich sind, sollte das theoretische Aufspaltungsmuster aus Abbildung 26 erhalten

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

werden.<sup>42</sup> Vergleicht man dieses mit dem für  $H^3_{ax}$  aus Abbildung 24, so zeigt sich genau das, welches sich aus den theoretischen Überlegungen ergeben sollte. Als dritten und letzten Punkt zeigt ein NOESY-Spektrum die Kopplung zwischen  $H^4$  und  $H^2$  über den Raum (Abbildung 103).

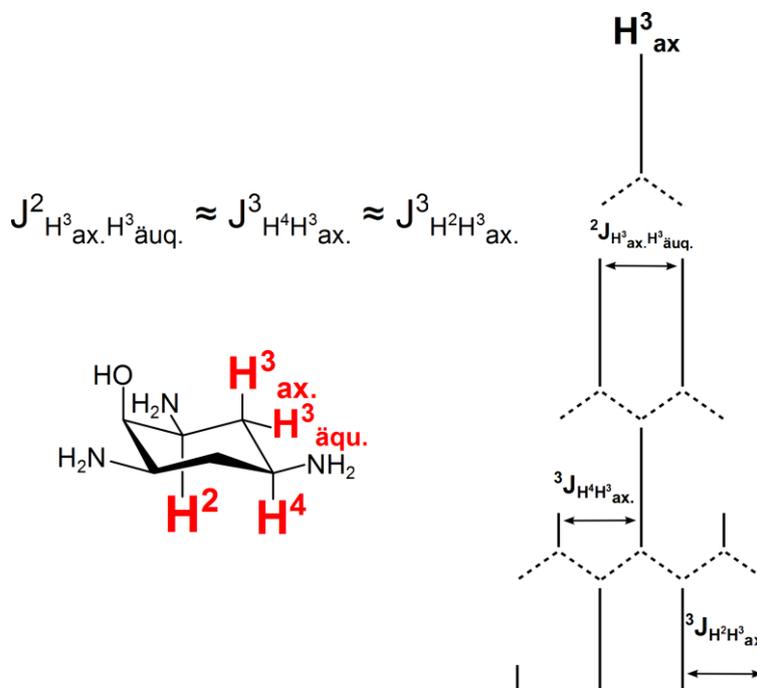


Abbildung 26: Schematische Erklärung zum Aufspaltungsmuster von  $H^3_{ax.}$

### 2.5.3. NMR-Titration von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Zur Durchführung einer NMR-Titration wurden 326 mg des vollständig protonierten Liganden tachol in 13 ml  $D_2O$  mit TMS $P$  als Referenzsubstanz gelöst. Die Einstellung des  $pH^*$  erfolgte mit KOD bzw. DCI. Als Titrationsbereich zur Bestimmung der  $pK_S$ -Werte wurde ein Bereich von 5,81 – 11,28 gewählt. Für den Abstand zwischen zwei Messpunkten wurden  $\approx 0,3$   $pH^*$ -Einheiten gesetzt. Die Einstellung des  $pH^*$  erfolgte mit einer NMR-Elektrode der Firma Hamilton, welche im wässrigen Medium über eine Dreipunktskalibrierung kalibriert wurde. Die Zuordnung der Signale erfolgte unter zu Hilfenahme der Ergebnisse der Strukturaufklärung. Die Berechnung des Fit's sowie die Bestimmung der  $pK_S$ -Werte erfolgte mit dem Programm NMR-Titration.<sup>38</sup> In Abbildung 27 ist der Verlauf der NMR-Titration des Liganden tachol dargestellt. Anhand des Titrationsverlaufs lässt sich erkennen, dass der Ligand über den gesamten  $pH^*$ -Bereich in der in Abbildung 27 gezeigten Konformation vorliegt und somit keiner Sesselinversion unterliegt. Dieser Befund konnte mit Hilfe einer Strukturaufklärung bei  $pH^* > 11$  bestätigt werden.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

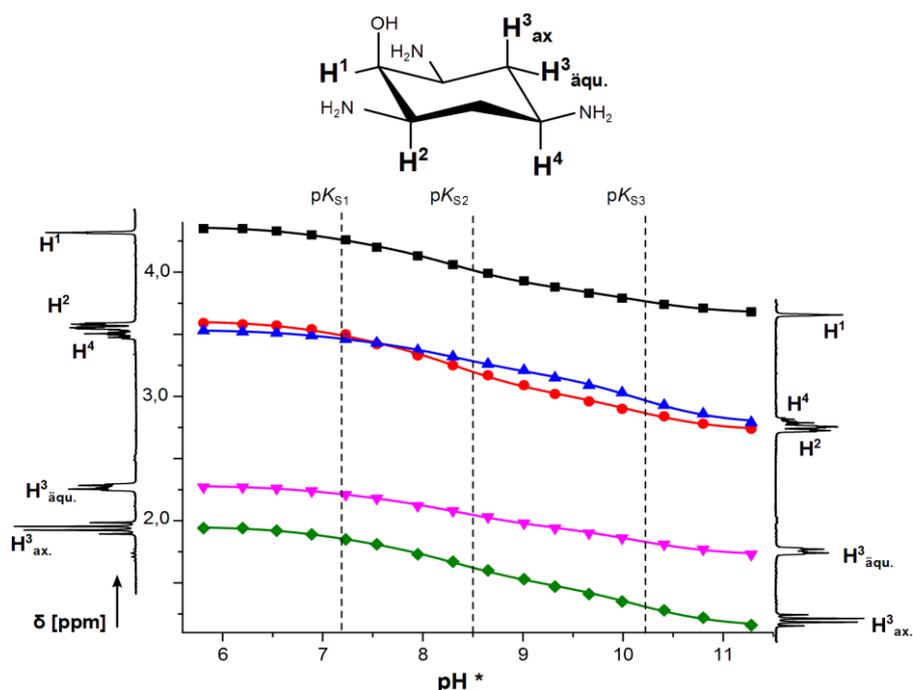


Abbildung 27: NMR-Titration von tachol im pH\*-Bereich von 5,81 – 11,28. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in ppm angegeben. Die Symbole entsprechen den gemessenen Resonanzen und die durchgezogenen Linien dem mit dem Programm NMR-Titration berechneten Fit. Die gestrichelten senkrechten Linien kennzeichnen die Lage der  $pK_S$ -Werte.

Die aus der NMR-Titration bestimmten  $pK_S$ -Werte sowie die Protonenverschiebung der verschiedenen Spezies sind in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14:  $pK_S$ -Werte von tachol sowie Angabe der ppm-Werte für die entsprechenden Makroteilchen, die aus der Auswertung mit dem Programm NMR-Titration<sup>38</sup> erhalten wurden.

Spezies	Chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]					$pK_S$ -Wert
	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>4</sup>	H <sup>3</sup> <sub>äqu.</sub>	H <sup>3</sup> <sub>ax.</sub>	
L	3,67	2,72	2,77	1,72	1,14	
LH	3,86	3,01	3,17	1,94	1,47	$pK_{S3} = 10,2(1)$
LH <sub>2</sub>	4,18	3,40	3,41	2,16	1,79	$pK_{S2} = 8,5(1)$
LH <sub>3</sub>	4,36	3,60	3,54	2,28	1,95	$pK_{S1} = 7,2(2)$

Um eine Aussage über die Protonierungssequenz (s. Abbildung 28) machen zu können, wurden Berechnungen mit Hilfe von Abschirmkonstanten durchgeführt. Diese beschreiben den Shift des betreffenden Protons ausgehend vom freien Liganden L. Für die nachfolgenden Berechnungen werden die Abschirmkonstanten als additiv angesehen. Die Änderung der chemischen Verschiebung eines Protons ( $\Delta\delta$ , Formel 1), ist dabei die Differenz zwischen der chemischen Verschiebung im Sauren ( $\delta_S$ ) und der im Basischen ( $\delta_B$ ).

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

$$\Delta\delta = \delta_S - \delta_B$$

Formel 1: Differenz zwischen der chemischen Verschiebung im Sauren ( $\delta_S$ ) und der im Basischen ( $\delta_B$ ).

$\delta_S$  ist dabei abhängig vom Grad der Protonierung. Für tachol kann  $\delta_S$ , wie in Tabelle 14 beschrieben, für drei verschiedene Protonierungsgrade stehen.  $\delta_B$  steht dabei immer für die chemische Verschiebung des vollständig deprotonierten Liganden L.

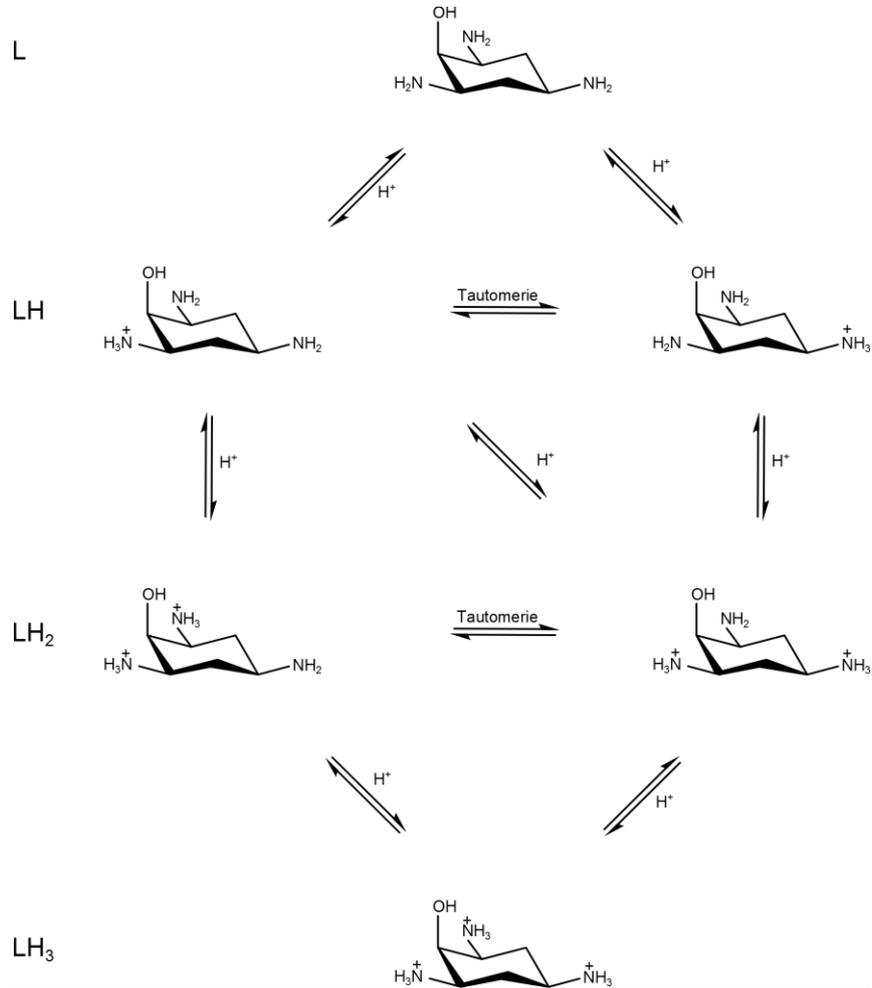


Abbildung 28: Protonierungssequenz von tachol. L beschreibt den vollständig deprotonierten Ligand.

Die für die Berechnung verwendeten Abschirmkonstanten werden nach Abbildung 29 definiert und lassen sich nach nachfolgendem Gleichungssystem berechnen. Die Zahlenwerte ergeben sich dabei aus dem Programm NMR-Titration, als Differenz der chemischen Verschiebung bei maximaler Protonierung und vollständiger Deprotonierung.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

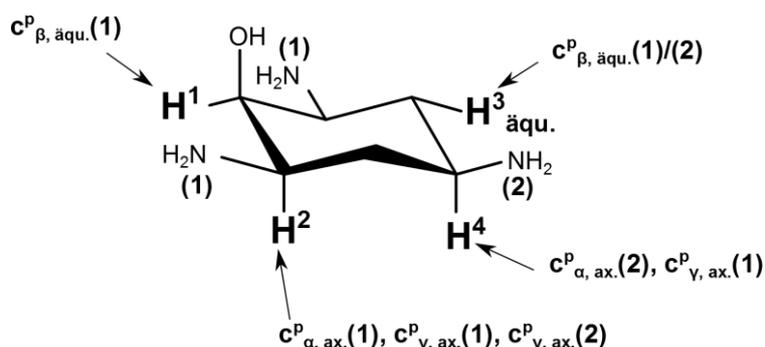


Abbildung 29: Abschirmkonstanten für die Protonierung ( $c^P$ ) von tachol.  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  geben die Entfernung zum Ort der Protonierung an. Die in der Klammer angegebene Zahl beschreibt das Amin, welches protoniert wird.

$$\begin{aligned}
 \text{H}^1 & : & 2 \cdot c^P_{\beta, \text{äqu.}(1)} & = & 0,69 & \text{(I)} \\
 \text{H}^3_{\text{äqu.}} & : & c^P_{\beta, \text{äqu.}(1)} + c^P_{\beta, \text{äqu.}(2)} & = & 0,56 & \text{(II)} \\
 \text{H}^4 & : & c^P_{\alpha, \text{ax.}(2)} + 2 \cdot c^P_{\gamma, \text{ax.}(1)} & = & 0,77 & \text{(III)} \\
 \text{H}^2 & : & c^P_{\alpha, \text{ax.}(1)} + c^P_{\gamma, \text{ax.}(1)} + c^P_{\gamma, \text{ax.}(2)} & = & 0,88 & \text{(IV)}
 \end{aligned}$$

Die Abschirmkonstanten sollten für jedes Amin, egal ob N(1) oder N(2) protoniert wird, gleich sein, da es sich bei allen um primäre Amine handelt. Deshalb gilt:

$$\begin{aligned}
 c^P_{\alpha, \text{ax.}(1)} & = & c^P_{\alpha, \text{ax.}(2)} \\
 c^P_{\beta, \text{äqu.}(1)} & = & c^P_{\beta, \text{äqu.}(2)} \\
 c^P_{\gamma, \text{ax.}(1)} & = & c^P_{\gamma, \text{ax.}(2)}
 \end{aligned}$$

Somit vereinfacht sich das obige Gleichungssystem zu:

$$\begin{aligned}
 \text{H}^1 & : & 2 \cdot c^P_{\beta, \text{äqu.}} & = & 0,69 & \text{(I)'} \\
 \text{H}^3_{\text{äqu.}} & : & 2 \cdot c^P_{\beta, \text{äqu.}} & = & 0,56 & \text{(II)'} \\
 \text{H}^4 & : & c^P_{\alpha, \text{ax.}} + 2 \cdot c^P_{\gamma, \text{ax.}} & = & 0,77 & \text{(III)'} \\
 \text{H}^2 & : & c^P_{\alpha, \text{ax.}} + 2 \cdot c^P_{\gamma, \text{ax.}} & = & 0,88 & \text{(IV)'}
 \end{aligned}$$

Aufgrund dieser Tatsache, ist das Gleichungssystem für die verwendeten Abschirmkonstanten überbestimmt. Um dieses Problem zu umgehen, werden die Gleichungen (I)' und (II)' sowie die Gleichungen (III)' und (IV)' zusammengefasst. Somit bildet sich  $c^P_{\beta, \text{äqu.}}$  direkt aus dem Mittelwert der chemischen Verschiebung der Gleichungen (I)' und (II)'.  $c^P_{\alpha, \text{ax.}}$  und  $c^P_{\gamma, \text{ax.}}$  lassen sich analog aus dem Mittelwert der chemischen Verschiebung der Gleichungen (III)' und (IV)' bestimmen. Allerdings muss hierzu noch eine weitere Näherung<sup>36</sup> gemacht werden:

$$c^P_{\alpha, \text{ax.}} \approx 9 \cdot c^P_{\gamma, \text{ax.}}$$

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

---

Für die Abschirmkonstanten lassen sich somit folgende Werte berechnen:

$$C_{\beta, \text{äqu.}}^p = 0,313$$

$$C_{\alpha, \text{ax.}}^p = 0,675$$

$$C_{\gamma, \text{ax.}}^p = 0,075$$

Mit Hilfe dieser Abschirmkonstanten lässt sich nun für die erste Protonierungsstufe die prozentuale Verteilung der Mikroteilchen an den Makroteilchen bestimmen (Tabelle 15). Die prozentuale Verteilung  $P_i$  berechnet sich dabei nach Formel 2:

$$P_i = \frac{(\Delta\delta_{\text{beobachtet}} - [B])}{([A] - [B])} \cdot 100$$

**Formel 2: Berechnung der prozentualen Verteilung  $P_i$ .**

**Tabelle 15: Berechnete und beobachtete chemische Verschiebung anhand der Abschirmkonstanten für LH.**

	<b>100% Protonierung an N(1) [A]</b>	<b><math>P_i</math> [%]</b>	<b>100% Protonierung an N(2) [B]</b>	<b><math>P_i</math> [%]</b>	<b><math>\Delta\delta_{\text{beobachtet}}</math></b>
H <sup>1</sup>	0,313	61	0	39	0,19
H <sup>3</sup> <sub>äqu.</sub>	$0,5 \cdot 0,313 = 0,1565$	59	0,313	41	0,22
H <sup>2</sup>	$(0,5 \cdot 0,075 + 0,5 \cdot 0,675) = 0,375$	72	0,075	28	0,29
H <sup>4</sup>	0,075	46	0,675	54	0,4
		Ø 60		Ø 40	

Tabelle 15 zeigt, dass zu 60 % an N(1) und zu 40 % an N(2) protoniert wird. Es handelt sich hierbei also um eine annähernd statistische Verteilung.

Ein Vergleich, der mit den Abschirmkonstanten berechneten chemischen Verschiebungen mit denen, die mit dem Programm NMR-Titration errechnet wurden, ist in Tabelle 16 gegeben. Die Werte zeigen, unter Berücksichtigung der gemachten Näherungen, für H<sup>1</sup> und H<sup>3</sup><sub>äqu.</sub> eine sehr gute Übereinstimmung und für H<sup>2</sup> relativ gute Übereinstimmung. Für H<sup>4</sup> lässt sich keine gute Übereinstimmung finden.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

**Tabelle 16: Vergleich der dem Programm NMR-Titration berechneten  $\Delta\delta$  und den aus den Abschirmkonstanten bestimmten  $\Delta\delta$  für LH.**

	$\Delta\delta_{\text{Abschirmkonstanten}}$	$\Delta\delta_{\text{NMR-Titration}}$
H <sup>1</sup>	$0,60 \cdot 0,313 = 0,188$	0,19
H <sup>3</sup> <sub>äqu.</sub>	$0,60 \cdot 0,1565 + 0,40 \cdot 0,313 = 0,219$	0,22
H <sup>2</sup>	$0,60 \cdot 0,375 + 0,40 \cdot 0,075 = 0,255$	0,29
H <sup>4</sup>	$0,60 \cdot 0,075 + 0,40 \cdot 0,675 = 0,315$	0,4

Tabelle 17 zeigt die prozentuale Verteilung der Mikroteilchen für die zweifache Protonierung (LH<sub>2</sub>). Hierbei wird zwischen den Mikroteilchen unterschieden, bei denen einmal N(2) und N(1) protoniert sein kann und im anderen Fall zweimal N(1). Die Verteilung ergibt, dass zu 56 % an N(2) und N(1) und zu 44 % zweimal an N(1) protoniert wird. Es lässt sich in Folge dessen auch bei der zweiten Protonierung von einer statistischen Verteilung sprechen.

**Tabelle 17: Berechnete und beobachtete chemische Verschiebung anhand der Abschirmkonstanten für LH<sub>2</sub>.**

	100 % N(1) 100 % N(1) [A]	P <sub>i</sub> [%]	100 % N(2) [B] 100 % N(1)	P <sub>i</sub> [%]	$\Delta\delta_{\text{beobachtet}}$
H <sup>1</sup>	$2 \cdot 0,313 = 0,626$	63	0,313	37	0,51
H <sup>3</sup> <sub>äqu.</sub>	0,313	19	$0,313 + 0,5 \cdot 0,313 = 0,4695$	81	0,44
H <sup>2</sup>	0,75	77	$0,5 \cdot (0,675 + 0,075) + 0,075 = 0,45$	23	0,68
H <sup>4</sup>	$2 \cdot 0,075 = 0,15$	18	$0,675 + 0,075 = 0,75$	82	0,64
		Ø 44		Ø 56	

Ein Vergleich der mit den Abschirmkonstanten berechneten chemischen Verschiebungen mit denen, die mit dem Programm NMR-Titration berechnet sind, wurde ebenfalls für LH<sub>2</sub> durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 gegeben.

**Tabelle 18: Vergleich der dem Programm NMR-Titration berechneten  $\Delta\delta$  und den aus den Abschirmkonstanten bestimmten  $\Delta\delta$  für LH<sub>2</sub>.**

	$\Delta\delta_{\text{Abschirmkonstanten}}$	$\Delta\delta_{\text{NMR-Titration}}$
H <sup>1</sup>	$0,44 \cdot 0,626 + 0,56 \cdot 0,313 = 0,45$	0,51
H <sup>3</sup> <sub>äqu.</sub>	$0,44 \cdot 0,313 + 0,56 \cdot 0,4695 = 0,4$	0,44
H <sup>2</sup>	$0,44 \cdot 0,75 + 0,56 \cdot 0,45 = 0,58$	0,68
H <sup>4</sup>	$0,44 \cdot 0,15 + 0,56 \cdot 0,75 = 0,49$	0,64

Analog zu der Betrachtung der Werte für LH lässt sich auch hier von einer relativ guten Übereinstimmung sprechen, wenngleich die Abweichungen hier höher sind. Es lässt sich festhalten, dass sowohl die erste als auch die zweite Protonierung sehr unspezifisch und wohl rein statistisch ablaufen. Somit kann anhand dieser Betrachtung, keine Bevorzugung eines der in Abbildung 28 gezeigten Mikroteilchen ausgemacht werden.

### 2.5.4. Potentiometrische Titration von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Der Ligand tachol besitzt drei basische Zentren in Form von primären Aminen. Demzufolge sollten sich analog zur NMR-Titration drei  $pK_S$ -Werte für diesen Liganden bestimmen lassen. Da der Ligand sehr hygroskopisch ist, wurde zunächst eine Stammlösung hergestellt, deren Zusammensetzung über Säure-Base-Titrationskurven bestimmt wurde. Hierfür wurden bei der Auswertung mit Hyperquad 2008<sup>22</sup> die Ligand-, die  $H^+$ -Ionenkonzentration und die  $pK_S$ -Werte freigegeben. Die Bestimmung der Konzentration erfolgte durch Mittelwertbildung aus sechs Messungen.

Für die Bestimmung der  $pK_S$ -Werte wurden 1 mM Lösungen von tachol bei 25 °C unter  $N_2$ -Atmosphäre mit 0,1 M KOH titriert. Die Auswertung der Titrationskurven erfolgte ebenfalls mit dem Programm Hyperquad 2008,<sup>22</sup> wobei die Teilchenverteilungen mit dem Programm HYSS 2009<sup>23</sup> simuliert wurden. Abbildung 30 zeigt die Titrationskurve (links), sowie die Teilchenverteilung (rechts) von tachol im 0,1 M KCl Medium. Die Titrationskurve zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Werten und dem berechneten Fit. Die Schnittpunkte der Kurven in der Teilchenverteilung zwischen den nacheinander entstehenden Spezies geben die Lage der  $pK_S$ -Werte an.

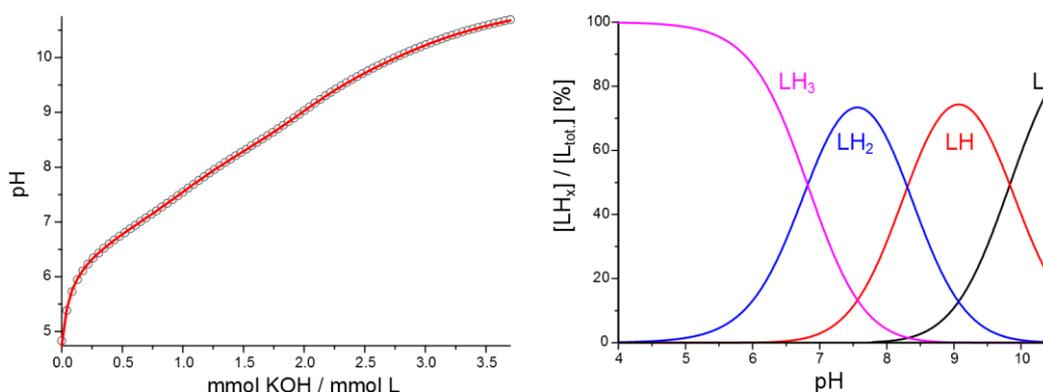


Abbildung 30: Gemessene (Kreise) und mit Hyperquad 2008<sup>22</sup> berechnete (rote Linie) Titrationskurve von tachol ( $N_2$ -Atmosphäre, 25 °C,  $I = 0,1$  M KCl, links), mit HYSS 2009<sup>23</sup> simulierte Teilchenverteilung ( $[L]_{tot} = 1$  mM, rechts).

Tabelle 19 zeigt die aus 6 bzw. 4 Messungen bestimmten  $pK_S$ -Werte sowohl im 0,1 M als auch 1 M KCl Medium. Ein Vergleich der  $pK_S$ -Werte in den unterschiedlichen Medien zeigt, dass geringe Unterschiede zwischen den beiden Inertelektrolytkonzentrationen festzustellen sind.

## 2. Synthese und Eigenschaften der Liganden

Es gibt dagegen kaum Unterschiede bei den beiden unterschiedlichen  $pK_W$ -Werten im 1 M KCl-Medium. Abgesehen von  $pK_{S3}$ , bei dem eine minimale Abweichung zu finden ist, sind die anderen beiden innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

Tabelle 19: Ergebnisse der potentiometrischen Titration von tachol bei 25 °C unter  $N_2$ -Atmosphäre.

Inertelektrolyt	0,1 M KCl	1 M KCl	
Titrationstyp	kontinuierlich		
c (Ligand) [mmol/l]	1,00		
Titrationmittel	0,1 M KOH	0,1 M KOH <sup>a</sup>	
Zugabe pro Messpunkt [ml]	0,022		
Mischzeit [s]	60		
Anzahl der Messungen	6	4	
Anzahl der Messpunkte	86	70	
Zugabevolumen [ml]	1,87	1,518	
pH-Bereich	4,81 – 10,65	5,23 – 10,38	
$pK_{S1}^*$	6,83(1) <sup>b</sup>	7,30(1) <sup>c</sup>	7,29(1) <sup>d</sup>
$pK_{S2}^*$	8,31(1) <sup>b</sup>	8,67(1) <sup>c</sup>	8,68(1) <sup>d</sup>
$pK_{S3}^*$	9,83(1) <sup>b</sup>	10,06(1) <sup>c</sup>	10,01(1) <sup>d</sup>
$\sigma$	1,402	1,534	1,488

\* Für den Liganden  $H_xL$  gilt:  $K_{s,i} = [LH_{x-i}] \cdot [H] \cdot [LH_{(x+1)-i}]^{-1}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> ( $\sigma$  entspricht Güte des Fit). (<sup>a</sup> 0,1 M KOH mit 0,9 M an KCl; <sup>b</sup>  $pK_W = 13,78^{24}$ ; <sup>c</sup>  $pK_W = 13,75^{24}$ ; <sup>d</sup> Mit dem Programm Elektrodenkalibrierung bestimmter Experimenteller  $pK_W = 13,82^{25}$  (Mittelwert über 4 Messungen)).

Vergleicht man die  $pK_S$ -Werte aus den potentiometrischen Messungen, mit denen aus der NMR-Titration (Tabelle 20), so zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Die Abweichungen resultieren aus der Tatsache des Isotopieeffekts und dass bei der Bestimmung der Säurekonstanten mittels NMR-Spektroskopie, keine konstante Ionenstärke, sowie eine andere Temperatur verwendet wurden.

Tabelle 20: Vergleich der mittels Potentiometrie und NMR-Spektroskopie bestimmten  $pK_S$ -Werte.

	Potentiometrie (0,1 M KCl)	NMR-Spektroskopie
$pK_{S1}$	6,83(1)	7,2(2)
$pK_{S2}$	8,31(1)	8,5(1)
$pK_{S3}$	9,83(1)	10,2(1)

## 3. Koordinationschemische Eigenschaften der Liganden daci und tachol

### 3.1. Bestimmung von Stabilitätskonstanten

Für die Bestimmung der thermodynamischen Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe, wurden sowohl kontinuierliche, als auch diskontinuierliche potentiometrische Titrations durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird sich zu Nutze gemacht, dass die Metallionen ( $M^{z+}$ ) mit den Protonen ( $H^+$ ) als Lewis-Säuren in Konkurrenz um den Liganden (L) als Lewis-Base stehen (Formel 3).



Formel 3: Konkurrenzreaktion zwischen Metallionen und Protonen um den Ligand

So erfolgt bei der Komplexbildung eine Freisetzung von Protonen, die sich in der pH-Wertabsenkung widerspiegelt. Je stärker die Komplexbildung, desto mehr Protonen werden freigesetzt. Somit kann die pH-Wertabsenkung als quantitatives Maß für die Komplexstabilität herangezogen werden. Aus der Differenz der Titrationskurve des reinen Liganden und der Titrationskurve des Liganden mit einem Metallsalz lässt sich dann die Stabilitätskonstante ( $\log\beta_{MLH}$ , M, L, H = stöchiometrische Koeffizienten für den Anteil an M, L, und H im Komplex) bestimmen. Die Auswertung erfolgt mit speziellen Computerprogrammen. Damit eine Berechnung durchgeführt werden kann, muss sich jeder Punkt der Titration im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Um dies zu überprüfen, muss für jedes Verhältnis eine Hin- und Rücktitration durchgeführt werden.

## 3.2. Koordinationschemische Eigenschaften von *daci*

### 3.2.1. Koordinationschemische Eigenschaften mit $\text{Co}^{3+/2+}$

Für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten von *daci* mit  $\text{Co}^{2+}$  wurde im 0,1 M KCl Medium, bei 25 °C, unter Argon-Atmosphäre und mit Argon entgastem Wasser titriert. Es mussten verschiedene Parameter wie Metall-Ligand-Verhältnisse, Mischzeiten und Zugabe Volumen variiert werden, um optimale Bedingungen zur Bestimmung der Bruttobildungskonstanten zu erreichen.

Im Metall-Ligand-Verhältnis von 1:1 wurde eine Übereinstimmung der Hin- und Rücktitration erreicht, sodass die Bestimmung der Stabilitätskonstante des 1:1-Komplexes erfolgen konnte. Tabelle 21 zeigt die Ergebnisse, sowie die Bedingungen für diese Bestimmung. Abbildung 31 zeigt die Teilchenverteilung und eine Titrationskurve der Messungen mit dem aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> berechneten Fit. Die Auswertung konnte lediglich bis zu einem pH-Wert von 7,43 durchgeführt werden, da im basischeren Bereich die Titrationskurven der Hin- und Rücktitration nicht mehr deckungsgleich sind. Aufgrund der Farbveränderung der Lösung von farblos nach blass rot bei höheren pH-Werten wurde auf die Bildung von  $[\text{CoL}_x]^{3+}$ -Spezies geschlossen.

**Tabelle 21: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ ) von  $\text{Co}^{2+}$  und *daci* bei T = 25°C, Ar-Atmosphäre.**

Methode	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich
Verhältnis (M:L)	1:1
Konzentrationen (L)	1 mM
Maßlösung	0,1 M KOH
Ionenstärke	0,1 M KCl
Messpunkte	54
Mischzeit	300
Zugabevolumen [ml]	0,848
pH-Bereich	3,32 - 7,43
Anzahl der Messungen	6
$\log \beta_{110}^*$	5,49(1)

\* $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^x \cdot [\text{L}]^y \cdot [\text{H}]^z$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad2008<sup>22</sup> ( $\sigma = 1,226$ , entspricht Güte des Fit).

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

Um nun die Stabilitätskonstante für den 120-Komplex zu bestimmen wurde das Verhältnis von Metall zu Ligand von 1:1 auf 1:2 angepasst.

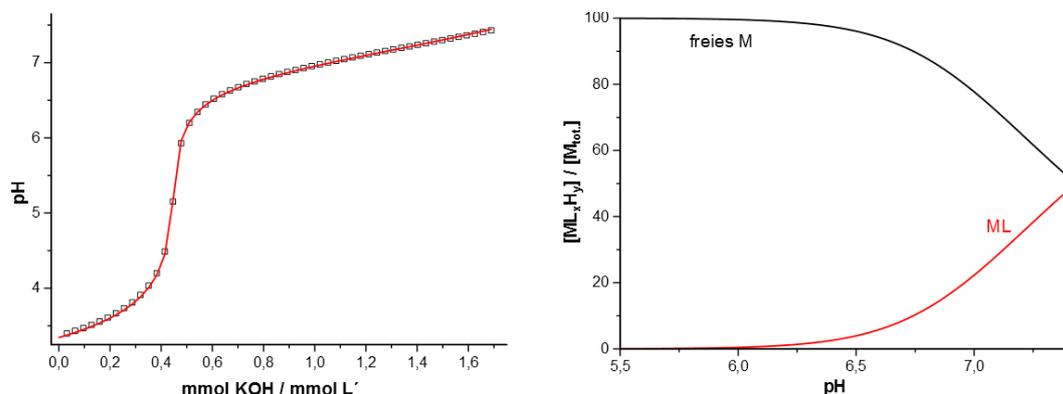


Abbildung 31: links: Titrationskurve (schwarze Quadrate) mit dem aus Hyperquad2008 bestimmten Fit (rot). Rechts: Mit HYSS 2009<sup>23</sup> simulierte Teilchenverteilung Co:daci 1:1;  $[L]_{tot.} = 1 \text{ mM}$ . ( $L' = H_2L^{2+} + 0,5 \text{ Äquivalente } H^+$ ).

Da sich eine Mischzeit von 300 s aus dem 1:1 Verhältnis als ausreichend erwies, wurde diese für die Titrationsen im 1:2 Verhältnis beibehalten. Es zeigte sich jedoch, dass die Hin- und Rücktitration so nicht zur Deckung gebracht werden konnte. Auch die Verringerung der Zugabemenge an KOH oder die Änderung der Mischzeiten führte nicht zur völligen Übereinstimmung der Messkurven (Abbildung 32). Es ließ sich analog zum 1:1-Verhältnis erkennen, dass bei höheren pH-Werten eine Farbveränderung auftrat. Dies deutete ebenfalls auf eine Oxidation der in Lösung befindlichen Komplexspezies hin. Um dies zu unterdrücken, wurde die Konzentration an Metall verringert, bei gleichzeitiger Beibehaltung der Ligandkonzentration. Diese sollte zu einer Komplexbildung der 1:2-Spezies bei niedrigeren pH-Werten führen und so die Oxidation unterdrücken.

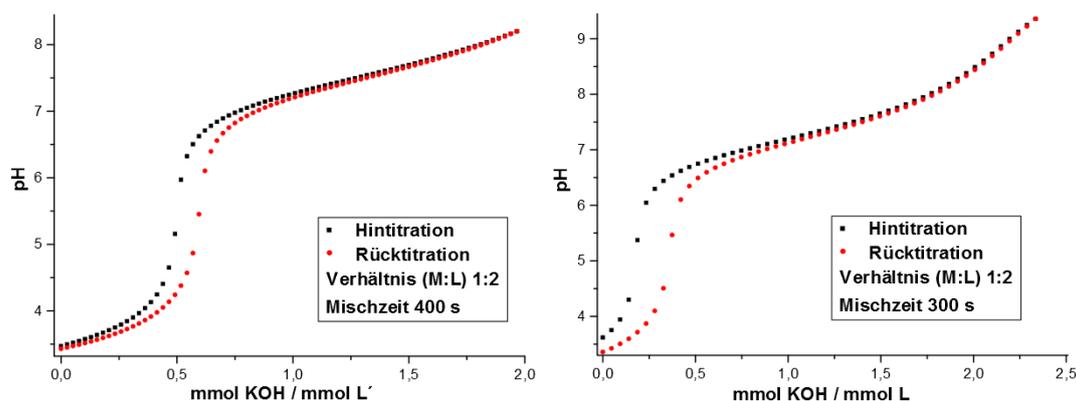


Abbildung 32: Hin- und Rücktitration von  $Co^{2+}$  mit daci ( $I = 0,1 \text{ M KCl}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ , Ar-Atmosphäre,  $L' = H_2L^{2+} + 0,5 \text{ Äquivalente } H^+$ ).

Wie in den anderen Verhältnissen auch, wurde auch hier zu Beginn bis zu einem  $pH \approx 10$  titriert, was sich jedoch wiederum als nicht zielführend herausstellte. In Anlehnung an die

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

Vorgehensweise in den anderen Verhältnissen, wurde dann ebenfalls der pH-Bereich sukzessive verkleinert (Abbildung 33). Auch diese Maßnahmen führte zu keinem Erfolg, weshalb zu dem Schluss gekommen werden muss, dass die Bruttobildungskonstante des  $ML_2$ -Komplexes über diese Methode nicht bestimmt werden kann.

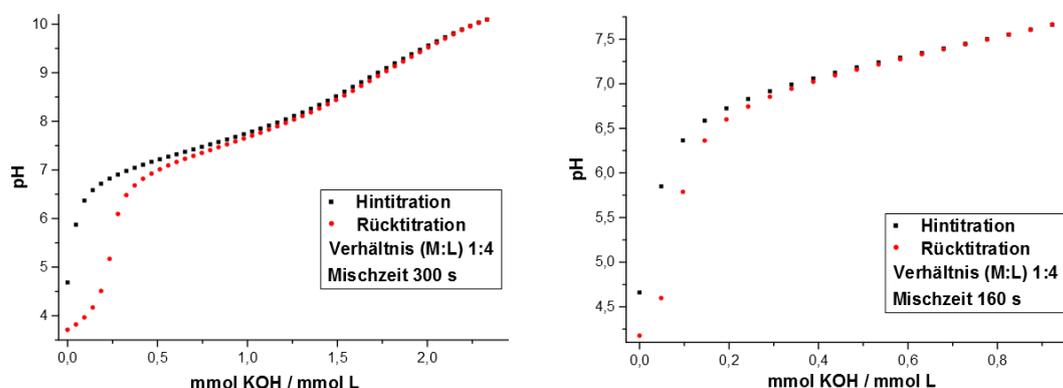
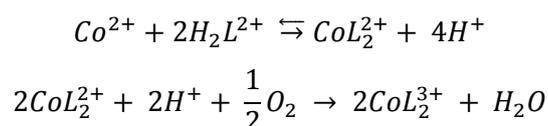


Abbildung 33: Hin- und Rücktitration von  $Co^{2+}$  mit daci ( $I = 0,1 \text{ M KCl}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Ar-Atmosphäre).

Um die Größenordnung der Stabilitätskonstante des  $ML_2$ -Komplexes dennoch abschätzen zu können, wurden im 1:4-Verhältnis nun sowohl die Hintitrationen, als auch die dazugehörigen Rücktitrationen ausgewertet. Bei beiden Auswertungen wurde der  $\log\beta_{110}$  als konstant vorgegeben. Unter der Annahme, dass unter den gewählten Bedingungen bei der Titration mit KOH keine Oxidation und bei der Rücktitration mit HCl die maximale Konzentration an oxidierten Spezies entstanden ist, bilden diese beiden Titrationskurven die obere bzw. untere Grenze, in welcher sich der Wert für den  $\log\beta_{120}$  befinden muss. Eine weitere Annahme ist, dass der  $[ML]^{2+}$ -Komplex im gemessenen Bereich nicht oxidiert und somit konstant bleibt. Als Oxidationsmittel wird für die Reaktion  $O_2$  angenommen, da sich dieser nur sehr schwer vollständig aus dem Lösemittel entfernen lässt. Die Hintitration sollte sich aufgrund der obigen Annahme direkt mit den eingesetzten Stoffmengen auswerten lassen. Da sich bei der Oxidation des  $[ML_2]^{2+}$ -Komplex zum  $[ML_2]^{3+}$ -Komplex die Stoffmenge an anfänglich eingesetztem M, L und H ändert, müssen diese bei der Rücktitration im Programm Hyperquad 2008<sup>22</sup> freigegeben werden. Die Änderung sollte sich nach Formel 4 im Verhältnis  $\Delta M \approx 2\Delta L \approx \Delta H$  bewegen.



Formel 4: Reaktionsgleichungen zur Oxidation des  $ML_2$ -Komplexes mit  $O_2$  als Oxidationsmittel.

Führt man dies nun bei den Rücktitrationen durch, so stellt man fest, dass die Anpassungen der Stoffmengen durch Hyperquad 2008<sup>22</sup> nicht den geforderten Verhältnissen entsprechen

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

---

(Tabelle 22, Zeile 1). Während die Stoffmenge des freien Metalls wie zu erwarten sinkt, wird die Stoffmenge des freien Liganden erhöht. Diese gegenläufige Änderung spricht gegen obige Annahmen, dass sich alle Parameter nach dem Verfeinern, verringern sollten. Zu dem ändern sich die Parameter nicht nach den in der Annahme (Formel 4) vorgegebenen Verhältnissen. Demnach wurde ein anderer Ansatz zur Bestimmung gewählt. Bei dieser Art der Auswertung wurden die prozentualen Änderungen der Stoffmengen für M und L vorgegeben und im Programm nicht verfeinert. Die Stoffmenge für H<sup>+</sup> wurde dagegen vom Programm verfeinert. Hier ergaben die Anpassungen der Stoffmengen für H<sup>+</sup> Werte, die mit den geforderten Verhältnissen in Einklang zu bringen sind (Tabelle 22, Zeile 2-4). Der beste  $\sigma$ -Wert, der eine Aussage über die Übereinstimmung zwischen Fit und gemessener Titrationskurve gibt, wurde für eine prozentuale Änderung der Stoffmengen von M um 3 % und für L um 6 % Prozent erreicht. Bei einer prozentualen Änderung der Stoffmengen von M um 4 % und für L um 8 % Prozent lassen sich die besten Übereinstimmungen der geforderten Verhältnisänderung finden. Daher wurden diese Stoffmengen für die weitere Auswertung herangezogen.

Tabelle 22: Prozentuale Änderung der eingesetzten Stoffmengen nach verfeinern mit Hyperquad 2008.<sup>22</sup>

Verfeinerung von	$\Delta M$ [%]	$\Delta L$ [%]	$\Delta H$ [%]	$\sigma$ -Wert
M, L, H	-23,9	+3,2	-3,2	0,4235
H	-1	-2	+1,5	1,153
H	-3	-6	-2,1	1,032
H	-4	-8	-3,9	1,118
H	-6	-12	-7,4	1,69

Die Ergebnisse für die Auswertung der Hin- und Rücktitrationen sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Zieht man die Fehlergrenzen mit in Betracht, so lässt sich eine relativ gute Übereinstimmung der Werte finden. Der Bereich für den tatsächlichen Wert konnte nach dieser Methode somit gut eingegrenzt werden.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

Tabelle 23: Vergleich der Auswertung der Hin- und der Rücktitration von  $\text{Co}^{2+}$  und *daci* bei  $T = 25^\circ\text{C}$ , Ar-Atmosphäre.

Methode	Potentiometrie	
Titrationstyp	Kontinuierlich	
Verhältnis (M:L)	1:4	
Konzentrationen (L)	1 mM	
Maßlösung	0,1 M KOH	0,1 M HCl
Ionenstärke	0,1 M KCl	0,1 M KCl
Messpunkte	32	32
Mischzeit	160	160
Zugabevolumen [ml]	0,744	0,744
pH-Bereich	4,62 - 8,26	4,02 - 8,26
Anzahl der Messungen	4	4
$\log \beta_{120}^*$	9,81(3)	9,94(7)

\* $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^x \cdot [\text{L}]^y \cdot [\text{H}]^z$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> ( $\sigma = 1,226$ , entspricht Güte des Fit)

Um nun eine Aussage darüber treffen zu können, über welchen Koordinationsmodus der Ligand *daci* an  $\text{Co}^{2+}$  komplexiert, kann zum einen auf die Kristallstruktur des *cis*- $[\text{Co}(\text{daci})_2]^{3+}$  verwiesen werden (Abschnitt 3.2.1.1). Hierbei ist allerdings zu beachten, dass der Ligand dabei in Lösung sowohl als *cis*-, als auch als *trans*-Komplex vorliegen kann. Dies spielt jedoch für die Bestimmung über welchen Koordinationsmodus der Ligand angreift keine Rolle. Zum anderen kann ein Vergleich mit bereits untersuchten Liganden erfolgen. Hierbei werden nur die Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe verglichen. Es bleibt anzumerken, dass die Bruttobildungskonstanten für den Liganden *daci* nicht unter den gleichen Bedingungen gemessen wurden wie die der Liganden 1,3-Diamino-2-propanol und 1,2,3-Triaminopropan (Tabelle 24), weshalb keine genaue Aussage anhand dieser Werte getroffen werden kann, welcher Ligand die stabileren Komplexe bildet.

Tabelle 24: Vergleich der Stabilitätskonstanten von  $\text{Co}^{2+}$  mit ausgewählten Polyaminoalkoholen und Polyaminen.

Ligand	$\log \beta_{110}$
<i>daci</i>	5,49(1)
1,3-Diamino-2-propanol	3,9 <sup>43</sup>
1,2,3-Triaminopropan	7,18(2) <sup>44</sup>
aaz	8,48(5) <sup>45</sup>

$\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^x \cdot [\text{L}]^y \cdot [\text{H}]^z$ ; <sup>1</sup> = 1 M  $\text{KNO}_3$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ; <sup>43</sup> = 0,15 M NaCl,  $T = 25^\circ\text{C}$ ; <sup>44</sup> = 0,1 M KCl,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Deshalb sollen diese auch nur als richtungsweisend betrachtet werden. Es ist zu erkennen, dass *daci* wohl über die NNO-Bindungsstelle koordinieren muss, da der  $\log \beta$ -Wert im Bereich

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

dessen liegt, was für eine NNO-Koordination zu erwartet ist. Eine Koordination über die side-on-Position wäre noch schwächer, da  $\text{Co}^{2+}$  nach dem HSAB-Prinzip weichere Liganden bevorzugt. Die niedrigere Stabilität gegenüber dem reinen Polyaminliganden aaz lässt sich durch die geringere Affinität der OH-Gruppen gegenüber dem Amin zum  $\text{Co}^{2+}$  nach dem HSAB-Prinzip erklären.<sup>2</sup>

#### 3.2.1.1. Festkörperstruktur von $\text{Co}^{3+}$ mit daci

Die Synthese des Co-daci-Komplexes erfolgte nach der Vorschrift in Abschnitt 4.8. Abbildung 34 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur, wobei die Gegenionen und Lösemittelmoleküle zur besseren Übersicht weggelassen wurden.

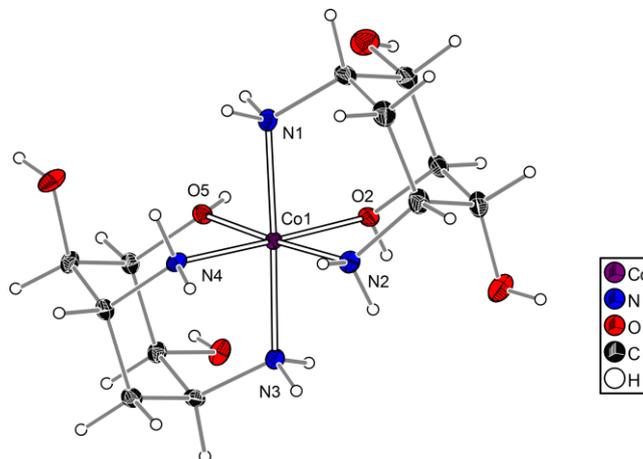


Abbildung 34: Ortep-Darstellung von *cis*-[Co(III)(daci)<sub>2</sub>]Br<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt. Die Gegenionen und Lösemittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

$\text{Co}^{3+}$  ist leicht verzerrt oktaedrisch von zwei Ligandeneinheiten umgeben, wobei jeder Ligand über die triaxiale NNO-Position an das Metall bindet. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem  $P2_1/c$  (Nr. 14). Die beiden axialständigen OH-Gruppen (O5 und O2) sind im Komplex *cis*-ständig angeordnet. Eine Verfeinerung der Struktur ergab folgende R-Werte,  $R_1 = 3,4 \%$  und  $wR_2 = 6,7 \%$ . Die C-C-Bindungen weichen nie mehr als drei Grad vom idealen Winkel von  $109,5^\circ$  ab. Tabelle 25 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von *cis*-[Co(III)(daci)<sub>2</sub>]Br<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O.

Co1 - O5	1,923(2)	N1 - Co1 - O2	87,15(7)	N3 - Co1 - N2	92,17(8)
Co1 - O2	1,947(2)	N1 - Co1 - N2	93,72(8)	O5 - Co1 - N4	90,75(7)
Co1 - N4	1,941(2)	N1 - Co1 - N4	91,94(8)	N4 - Co1 - N2	91,67(8)
Co1 - N3	1,980(2)	N3 - Co1 - O5	90,08(7)	N2 - Co1 - O2	90,01(7)
Co1 - N2	1,949(2)	N3 - Co1 - O2	90,80(7)	N4 - Co1 - O2	178,14(8)
Co1 - N1	1,972(2)	N3 - Co1 - N4	89,94(8)	N3 - Co1 - N1	173,76(8)
N1 - Co1 - O5	83,95(7)	O2 - Co1 - O5	87,55(7)	O5 - Co1 - N2	176,70(7)

Vergleicht man die gemessenen Abstände zwischen Co<sup>3+</sup> und den OH-Gruppen und Co<sup>3+</sup> und den Aminen, mit theoretischen Werten aus der Literatur, so zeigt sich, dass die Bindungslängen zwischen dem Metallzentrum und den Aminen im Rahmen der Fehlergrenzen identisch sind. Die gemessenen Abstände zwischen den OH-Gruppen und dem Zentralatom sind dagegen kürzer, als die nach der Literatur theoretisch erwarteten.<sup>34</sup> Demgegenüber werden in Tabelle 26 die Bindungslängen zwischen Co<sup>3+</sup> und den funktionellen Gruppen mit aus der CSD-Datenbank bekannten Aminliganden und Aminoalkohol-Liganden verglichen. Hier zeigt sich für beide funktionellen Gruppen eine sehr gute Übereinstimmung.

Tabelle 26: Vergleich verschiedener Co-N-Bindungslängen.

	Ligand	Bindungslänge [Å]
Co1 - N2	daci	1,949(2)
Co - N5	taci	2,167(2) <sup>12</sup>
Co - N <sub>exo</sub>	aaz	1,953 <sup>45</sup>
Co - N <sub>exo</sub>	daza	1,950 <sup>46</sup>
Co1 - O5	daci	1,923(2)
Co - O2	L*	1,921(5) <sup>47</sup>

\*L = 2-((3-aminopropyl)amino)ethanol

Zieht man nun die Gegenionen und Lösemittelmoleküle mit in die Betrachtung hinein, so ist zu erkennen, dass diese mit den NH<sub>2</sub>- und OH-Gruppen des Liganden Wasserstoffbrücken bilden (Abbildung 35). Im gezeigten Ausschnitt sind vier Komplexeinheiten an der Netzwerkbildung beteiligt. Die Bromidionen sind in diesem Netzwerk reine Wasserstoffbrückenakzeptoren, wohingegen die H<sub>2</sub>O-Moleküle, OH-Gruppen und Amine als reine Donoren agieren. N1 bildet als Wasserstoffbrückendonator eine Wasserstoffbrücke zu Br3, welches zudem noch von einer weiteren Komplexeinheit O6 über eine Wasserstoffbrücke koordiniert wird. O2 fungiert als Wasserstoffbrückendonator zu Br2. Dieses wird zusätzlich noch als Wasserstoffbrückenakzeptor von O4, ausgehend von einer weiteren Komplexeinheit, über

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

eine Wasserstoffbrücke koordiniert. Br1 ist als Wasserstoffbrückenakzeptor als einziges Gegenion vierfach koordiniert. Erstens über die Wasserstoffbrücke ausgehend von O8 und zweitens über O7. Die letzten beiden Wasserstoffbrücken, die an Br1 binden gehen von den OH-Gruppen O3 und O1 aus. Nach Steiner liegen alle Abstände im Bereich einer Wasserstoffbrücke außer die zwischen O7-H29  $\cdots$  Br1 und N1-H15  $\cdots$  Br3, da beide einen Abstand  $> 3,35 \text{ \AA}$  aufweisen. Allerdings werden beide aufgrund des Winkels, welcher  $> 160^\circ$  mit aufgeführt (Tabelle 27).

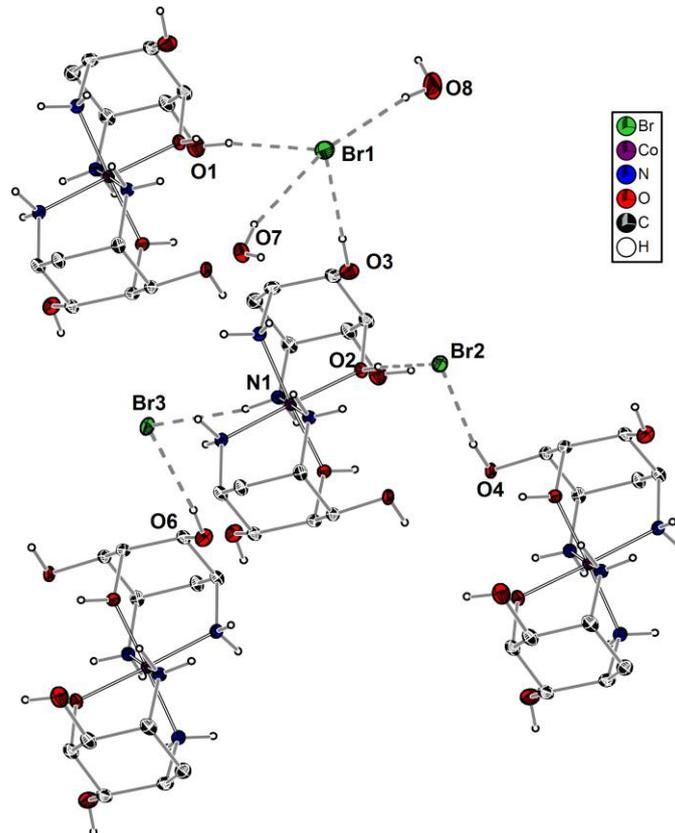


Abbildung 35: Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückennetzwerk der funktionellen Gruppen des Liganden und den Gegenionen bzw. Kristallwasser. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt. Die am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome zur besseren Übersicht weggelassen.

Tabelle 27: Wasserstoffbrücken [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] zwischen Donor- und Akzeptoratom.

X-H $\cdots$ A	Gem. Wasserstoffbrücke [ $\text{\AA}$ ]	Winkel zw. X und A [ $^\circ$ ]
N1-H15 $\cdots$ Br3	3,374(2)	169,0
O6-H28 $\cdots$ Br3	3,257(2)	165,0
O7-H29 $\cdots$ Br1	3,392(2)	162,5
O8-H31 $\cdots$ Br1	3,336(2)	168,9
O3-H26 $\cdots$ Br1	3,243(2)	174,7
O2-H19 $\cdots$ Br2	3,151(2)	174,0
O1-H25 $\cdots$ Br2	3,272(2)	166,0

X = Wasserstoffbrückendonor; A = Wasserstoffbrückenakzeptor

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

#### 3.2.1.2. Cyclovoltammetrische (CV) Messungen des *cis*-[Co(III)(daci)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>

Für die CV-Messungen wurde eine 6 mM Lösung des *cis*-[Co(III)(daci)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>-Komplex mit 0,5 M KCl als Inertelektrolyt angesetzt. Die Synthese des *cis*-[Co(III)(daci)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>-Komplex erfolgt nach Abschnitt 4.7. Die Lösung wurde bei drei verschiedenen pH-Werten (pH = 7,75, pH = 8,57, pH = 9,34) vermessen. Die Einstellung des pH erfolgte mit 3 M bzw. 1 M KOH. Die Cyclovoltammogramme wurden mit einer Gold-, Platin-, Glaskohlenstoff-, Quecksilbertropfelektrode und jeweils einer Ag/AgCl-Referenzelektrode aufgenommen. Bei allen Messungen wurden Scangeschwindigkeiten zwischen 10 - 1000 mVs<sup>-1</sup> verwendet. Das Beste Ergebnis wurde mit der Quecksilbertropfelektrode erzielt.

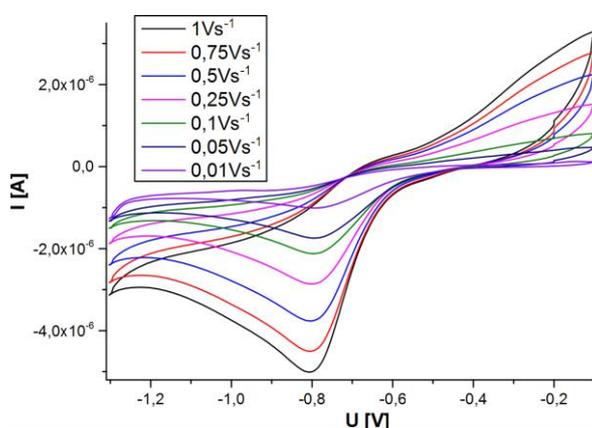


Abbildung 36: Cyclovoltammogramme des Co<sup>3+/2+</sup>-Komplexe mit daci (pH = 9,34, Quecksilbertropfelektrode, v = 10 - 1000 mVs<sup>-1</sup>) gemessen gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Aus Abbildung 36 ist zu erkennen, dass es sich bei dem *cis*-Co(III)-daci-Komplex um ein irreversibles Redoxsystem handelt. Es scheint, dass der Komplex unmittelbar nach der Reduktion zerfällt. Dieses Verhalten zeigte sich bei allen gemessenen pH-Werten und bei allen verwendeten Elektroden. Somit lässt sich das Redoxpotential dieses Komplexes nicht bestimmen.

#### 3.2.2. Koordinationschemische Eigenschaften mit Ni<sup>2+</sup>

##### 3.2.2.1. Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Ni<sup>2+</sup> mit dem Liganden daci wurden kontinuierliche potentiometrische Titrations durchgeführt.<sup>48</sup> Die Titrations wurden im M:L-Verhältnis von 1:1 durchgeführt. Es wurden zwei verschiedene Mischzeiten zur Überprüfung der Gleichgewichtseinstellung durchgeführt (Abbildung 37). Es zeigt sich, dass sowohl bei einer Mischzeit von 850 s (links), als auch nach einer Erhöhung auf 1800 s (rechts),

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

keine Gleichgewichtseinstellung erfolgt. Bei beiden Mischzeiten zeigten sich typische Hysteresen im Bereich der beiden pH-Sprünge. Auffallend ist, dass eine Erhöhung der Mischzeit gleichzeitig zu einer Annäherung im ersten Sprung und einem Auseinanderlaufen im zweiten Sprung führt.

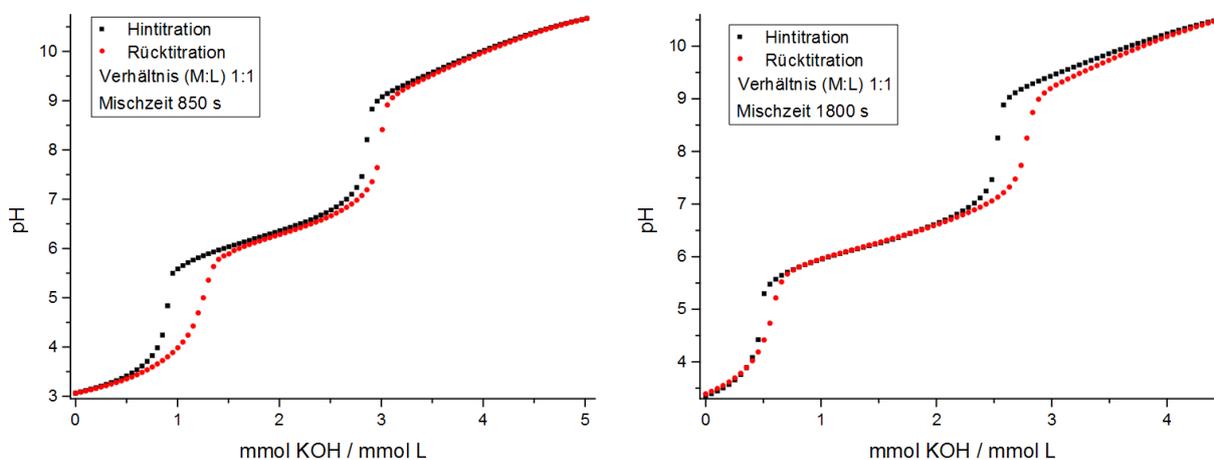


Abbildung 37: Hin- und Rücktitration von daci mit Ni<sup>2+</sup> im Verhältnis 1:1 (I = 0,1 M KCl, T = 25 °C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre).

Aufgrund der oben beschriebenen Probleme, lassen sich die Stabilitätskonstanten mit der kontinuierlichen potentiometrischen Titration nicht bestimmen. Daher erfolgte die Bestimmung dieser mit Hilfe des Batchverfahrens.

Bei dieser Methode wird im Gegensatz zur kontinuierlichen Methode jeder Messpunkt in einem separaten Messgefäß angesetzt und einzeln vermessen. Bei diesem Verfahren wird keine Rücktitration zur Überprüfung der Gleichgewichtseinstellung durchgeführt. Die Titration befindet sich bei dieser Methode im Gleichgewicht, wenn zwei nacheinander durchgeführte Messungen die gleichen pH-Werte liefern. Je nach System kann dies von ein bis zwei Tagen bis hin zu mehreren Wochen dauern.<sup>49</sup>

Die Ergebnisse aus den beiden Batchmessungen sind in Tabelle 28 zusammengefasst. Es ließen sich zwei plausible Teilchenmodelle mit je drei Komplexspezies anpassen. In beiden Modellen konnten sowohl die 1:1-Spezies als auch die 1:2-Spezies bestimmt werden, wobei sich die erhaltenen Werte für diese beiden, im Rahmen ihrer Fehlergrenzen, nicht unterscheiden. Des Weiteren konnte im Teilchenmodell (1) eine 1:1-Spezies verfeinert werden. Im zweiten Modell konnte die einfach deprotonierte 1:2-Spezies als drittes Teilchen bestimmt werden. Die beiden Teilchenverteilungen der verschiedenen Modelle sind in Abbildung 38 dargestellt.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

Tabelle 28: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ ) von  $\text{Ni}^{2+}$  mit *daci* bei  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

Methode	Potentiometrie	
Titrationstyp	diskontinuierlich	
Verhältnis (M:L)	1:2	
Konzentrationen (L)	1 mM	
Maßlösung	0,1 M KOH	
Ionenstärke	0,1 M KCl	
Messpunkte	40	
Mischzeit	2 Tage	
Zugabevolumen [ $\mu\text{l}$ ]	250	
pH-Bereich	3,79 - 10,05	
Anzahl der Messungen	2	
Teilchenmodell	1	2
$\log \beta_{110}^*$	7,66(3)	7,67(3)
$\log \beta_{120}^*$	13,54(5)	13,57(5)
$\log \beta_{12-1}^*$	-	3,0(2)
$\log \beta_{11-1}^*$	-1,0(2)	-
$\sigma$	0,454	0,475

\* $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^{-x} \cdot [\text{L}]^{-y} \cdot [\text{H}]^{-z}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> ( $\sigma$  entspricht Güte des Fit)

Es zeigt sich, dass der einfach deprotonierte Komplex deutlich früher an Bedeutung gewinnt, als dies bei der 12-1-Spezies im anderen Teilchenmodell der Fall ist. Jedoch ist die prozentuale Zunahme des  $\text{MLH}_{-1}$ -Komplex deutlich flacher, gegenüber der des  $\text{ML}_2\text{H}_{-1}$ . Da in beiden Teilchenmodellen, wie oben erwähnt, die Stabilitätskonstante des 1:1- als auch des 1:2-Komplex, innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind, wird hier ein Vergleich dieser Konstanten mit Strukturverwandten Liganden durchgeführt (Tabelle 29). Es bleibt jedoch zu bedenken, dass bei den Bestimmungen der Stabilitätskonstanten nicht immer gleiche Bedingungen gegeben sind.

Tabelle 29: Vergleich der Stabilitätskonstanten verschiedener Liganden mit  $\text{Ni}^{2+}$  und dem Liganden *daci* mit  $\text{Ni}^{2+}$ .

	$\text{L}^{50}$	$\text{L}'^{51}$	$\text{L}''^{52}$	<i>daci</i>	<i>taci</i> ''' <sup>53</sup>
$\log\beta_{110}$	7,32	6,31	5,56(2)	7,67(3)	12,37(1)
$\log\beta_{120}$	13,38	10,62	9,88	13,57(5)	20,94(1)

$\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^{-x} \cdot [\text{L}]^{-y} \cdot [\text{H}]^{-z}$ ; L = Ethylendiamin, L' = 1,3-Diaminopropan (I = 0,2 M KCl, T = 25 °C), L'' = 1,3-Diamino-2-propanol (T = 20 °C). ''' (I = 0,1 M KCl, T = 25 °C).

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

Aus diesem Vergleich wird dennoch deutlich, da die Höhe der Stabilitätskonstante im Bereich einer NNO-Koordination liegt, dass der Ligand *daci* wohl über die triaxiale Position an das Metall koordinieren muss. Der Vergleich mit dem Liganden *taci* zeigt, dass *daci* deutlich schwächere Komplexe bildet. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass *daci* gegenüber *taci* eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe weniger besitzt und diese nach dem HSAB-Prinzip stärker an weiche Metalle bilden als OH-Gruppen.<sup>2</sup>

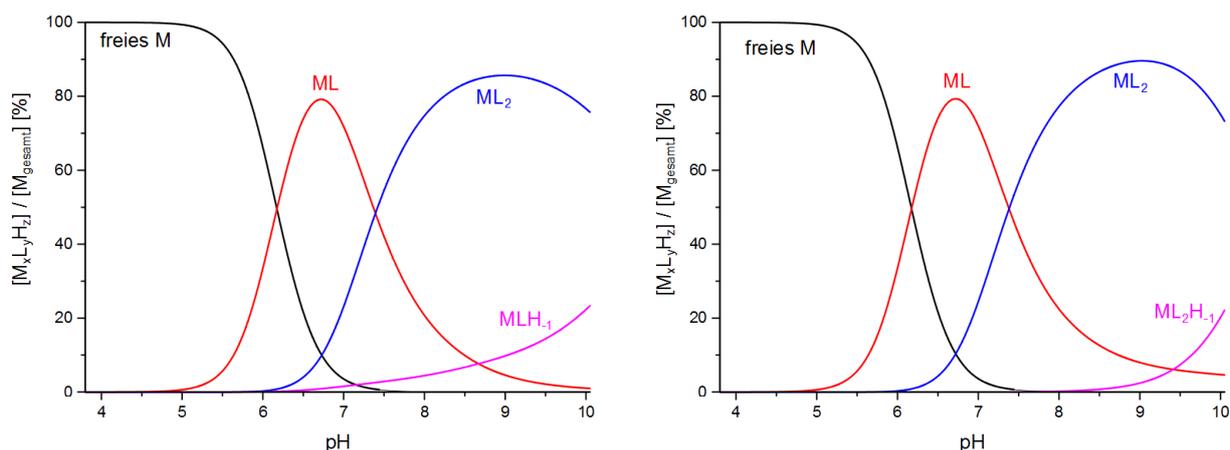


Abbildung 38: Mit HYSS 2009<sup>23</sup> simulierte Teilchenverteilungen von  $\text{Ni}^{2+}$  und *daci* (Verhältnis M:L 1:2,  $[\text{L}]_{\text{tot.}} = 1 \text{ mM}$ ).

Um nun eine Aussage darüber treffen zu können, welches Modell wahrscheinlicher ist, werden zunächst die Komplexspezies anhand ihrer möglichen Struktur verglichen. Sowohl für den 11-1- als auch für den 12-1-Komplex gibt es zwei mögliche Strukturvorschläge (Abbildung 39 / Abbildung 40).

Für die 11-1-Spezies kann die Deprotonierung der 110-Spezies an einer OH-Gruppe erfolgen, oder an einem der drei koordinierenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen (Abbildung 39). Gegen letzteren Fall spricht, dass der  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert von 8,6(2), für den ML-Komplex, um mehr als eine Größenordnung saurer ist, als der des freien  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ( $\text{p}K_{\text{S}} = 9,9$ ).<sup>4</sup> Dies würde gegen den Trend sprechen, dass die Azidität von Metallionen mit koordinierenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen, durch die Komplexbildung mit Aminliganden abnehmen sollte. Im zweiten Strukturvorschlag beschreibt der  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert, die Deprotonierung der koordinierenden OH-Gruppe, wobei dieser, für diese Reaktion ebenfalls viel zu niedrig wäre. Zwar sind Metalle in der Lage OH-Gruppen so zu azidifizieren, dass diese im wässrigen Medium deprotonieren,<sup>54</sup> jedoch ist eine Azidifizierung durch  $\text{Ni}^{2+}$  um mehr als 2,5  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Einheiten, wenn man für die freie OH-Gruppe einen  $\text{p}K_{\text{S}} \geq 12$  zu Grunde legt, sehr unwahrscheinlich und bisher nicht bekannt.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

#### MLH<sub>1</sub> - Spezies

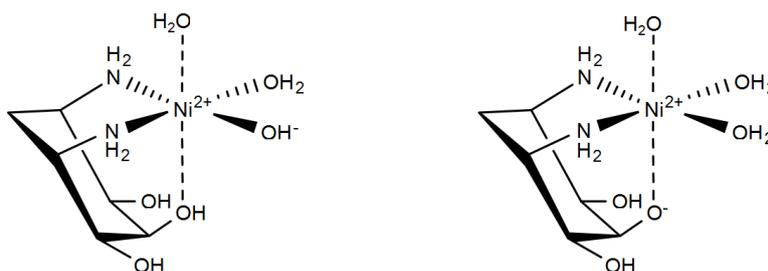


Abbildung 39: Strukturvorschläge für den MLH<sub>1</sub>-Komplex.

Beim ML<sub>2</sub>H<sub>1</sub> könnte die Deprotonierung wie beim 11-1-Komplex an einer koordinierenden OH-Gruppe erfolgen oder aber, sie erfolgt an einem Wassermolekül (Abbildung 40). Der pK<sub>S</sub>-Wert von 10,5(2) der 120-Spezies lässt darauf schließen, dass analog zur 11-1-Spezies, die Deprotonierung nicht an der OH-Gruppe erfolgen kann, da auch hier der pK<sub>S</sub>-Wert dafür wohl zu sauer ist.

#### ML<sub>2</sub>H<sub>1</sub> - Spezies

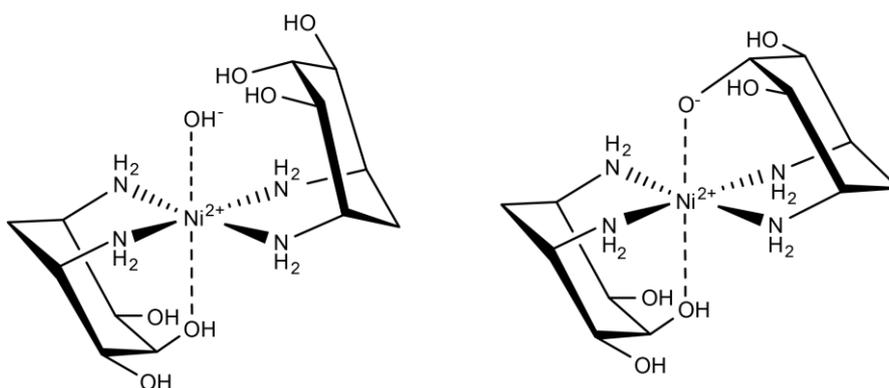


Abbildung 40: Strukturvorschläge für den ML<sub>2</sub>H<sub>1</sub>-Komplex.

Somit kann die Deprotonierung nur an einem koordinierenden H<sub>2</sub>O-Molekül erfolgen, welches die OH-Gruppe des Liganden verdrängt. Hierbei bestätigt sich auch der Trend, dass der pK<sub>S</sub>-Wert durch die Koordination des Liganden gegenüber dem des freien Ni(H<sub>2</sub>O)<sup>2+</sup> leicht erhöht ist. Des Weiteren spricht die labile Koordination der OH-Gruppe dafür, die sich in der niedrigen Stabilitätskonstante niederschlägt (Tabelle 29). Unterstützt wird diese These dadurch, dass deprotonierte Spezies in dieser Form auch bei Liganden auftreten, die deutlich stabilere Komplexe bilden. So neigt aaz, als zyklischer Triaminligand, mit einer deutlich höheren Stabilitätskonstante für den 120-Komplex (logβ<sub>120</sub> = 22,07(3)), ebenfalls zur Bildung von 12-1-Spezies. Zudem ist die individuelle Bildungskonstante vom [Ni(aaz)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Komplex, zum [Ni(aaz)<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>-Komplex mit logK<sub>aaz</sub> = -10,96<sup>45</sup> ebenfalls sehr ähnlich der, des daci mit

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

$\log K_{\text{daci}} = -10,5(2)$ . Aus diesen Überlegungen wird das Teilchenmodell (2) mit der deprotonierten 12-1-Spezies für die untersuchten Bedingungen als zutreffend betrachtet.

#### 3.2.2.2. Festkörperstruktur von $\text{Ni}^{2+}$ mit daci

Es wurden  $\text{daci} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NiSO}_4$  für die Synthese des  $\text{trans}[\text{Ni}(\text{daci})_2]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  verwendet. Die Edukte wurden dabei in wenigen Millilitern  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  ein  $\text{pH} > 10$  eingestellt. Durch das Eindiffundieren von Methanol bildeten sich violette Kristalle. Der Komplex (Abbildung 41) kristallisiert leicht verzerrt oktaedrisch in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  (Nr.4). Die Verfeinerung der Struktur ergab folgende R-Werte von  $R_1 = 2,7\%$  und  $wR_2 = 7,0\%$ .

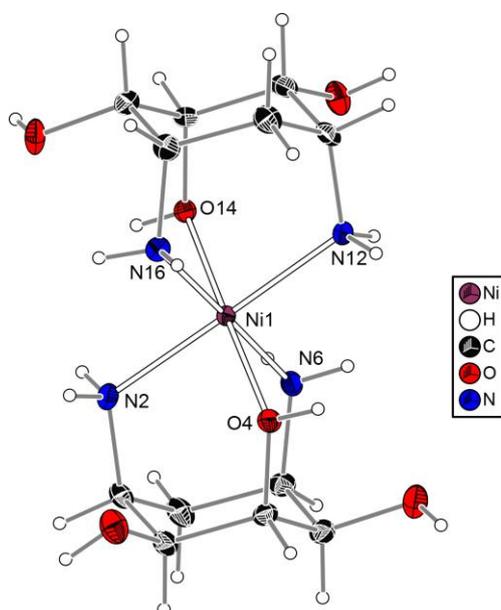


Abbildung 41: Ortep-Darstellung von  $\text{trans}[\text{Ni}(\text{daci})_2]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt. Die Gegenionen und Lösemittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

$\text{Ni}^{2+}$  wird dabei tridentat über die triaxiale NNO-Position des daci koordiniert, wobei sich die Liganden *trans* zueinander anordnen. Die leicht verzerrte Struktur des Komplexes, wird auch anhand der in Tabelle 30 aufgelisteten Bindungslängen und -winkel deutlich. Die drei diagonalen Bindungswinkel liegen mit einer Abweichung  $< 2^\circ$  alle nahe am Bereich eines idealen Oktaeders. Die leichte Verzerrung des Polyeders liegt hauptsächlich im Bindungswinkel zwischen O14 - Ni1 - N12 begründet. Dieser weicht mit  $\approx 5,5^\circ$  am meisten vom idealen Verhalten ab. Dies scheint jedoch für eine  $\text{NiN}_4(\text{OH})_2$ -Koordination nicht unüblich.<sup>47,55,56</sup>

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

Ein Vergleich zwischen den gemessenen Bindungslängen und denen nach Orpen zeigt sowohl für die Stickstoffliganden als auch für die OH-Gruppen im Rahmen der Fehlergrenzen keine Abweichung.<sup>34</sup>

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des *trans*-[Ni(daci)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O.

Ni1 - N16	2,097(2)	N16 - Ni1 - O14	89,34(8)	O4 - Ni1 - N12	95,05(8)
Ni1 - N12	2,109(2)	N16 - Ni1 - N2	90,60(9)	O14 - Ni1 - N2	93,97(8)
Ni1 - N6	2,110(2)	N16 - Ni1 - N6	178,68(9)	O14 - Ni1 - N6	90,23(8)
Ni1 - N2	2,122(2)	N16 - Ni1 - N12	89,99(9)	O14 - Ni1 - N12	84,42(9)
Ni1 - O14	2,100(2)	O4 - Ni1 - O14	178,88(8)	N12 - Ni1 - N2	178,28(11)
Ni1 - O4	2,099(2)	O4 - Ni1 - N2	86,55(9)	N12 - Ni1 - N6	91,21(9)
N16 - Ni1 - O4	91,64(8)	O4 - Ni1 - N6	88,80(8)	N6 - Ni1 - N2	88,18(9)

Ein Vergleich mit literaturbekannten Liganden, die Ni<sup>2+</sup> über NNO koordinieren zeigt, dass die gemessenen Bindungsabstände des *trans*-[Ni(daci)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, was die Ni-O-Abstände angeht, kürzer sind (Tabelle 31). Die Ni-N-Bindungsabstände des Ni-daci-Komplexes sind dagegen etwas länger. Für die Betrachtung wurden sowohl zyklische als auch azyklische Vertreter ausgewählt. Die Abweichungen könnten in den unterschiedlichen Chelat-Ringgrößen bei den ausgewählten Liganden begründet liegen. Bei den in Tabelle 31 gezeigten Liganden wechseln sich 5- und 6-gliedrige Chelatringe ab, wohingegen im *trans*-Ni-daci-Komplex ausschließlich Chelat-6-Ringe zu finden sind. Somit könnten die unterschiedlichen Ringgrößen zu einer Verzerrung im Komplex und somit zu den veränderten Bindungslängen führen.

Tabelle 31: Bindungslängen verschiedener Ni-Komplexe über eine NNO-Koordination.

	Bindungslänge [Å]	Ligand
Ni - N(1) / Ni - N(2)	2,094(3) / 2,078(3)	Bis{2-[(3-aminopropyl)amino]ethanolato} <sup>47</sup>
Ni - N(1) / Ni - N(2)	2,099(4) / 2,085(4)	L*
Ni - N(1) / Ni - N(2)	2,143(8) / 2,03(1)	D-Ara-tn <sup>56</sup>
Ni - O	2,170(2)	Bis{2-[(3-aminopropyl)amino] ethanolato} <sup>47</sup>
Ni - O(2)	2,149(4)	L*
Ni - O(2)	2,145(8)	D-Ara-tn <sup>56</sup>

L\* = 2,13-Bis(2-hydroxyethyl)-5,16-dimethyl-2,6,13,17-tetra-azatricyclo[16.4.0.0.0.]docosan<sup>55</sup>

Betrachtet man neben dem Komplex noch die Lösemittelmoleküle und Gegenionen, so lässt sich ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken ausmachen (Abbildung 42). Alle Bindungswinkel innerhalb des Wasserstoffbrückennetzwerkes sind dabei > 130°. An den Wasserstoffbrücken sind sowohl komplexgebundene, als auch freie funktionelle Gruppen des Liganden beteiligt. Alle gemessenen Wasserstoffbrücken, bis auf eine, sind dabei < 3,0 Å. Bei der

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

Wasserstoffbrücke zwischen N16-H...O3W handelt es sich aufgrund des längeren Bindungsabstand um eine schwächere (Tabelle 32).<sup>57</sup> In diesem Netzwerk fungieren O4W, N16 und O1W ausschließlich als Wasserstoffbrückendonormoleküle. Das Sulfat in Form der Sauerstoffe O2S und O4S sowie die OH-Gruppe O3 des Liganden zeigen ausschließlich Wasserstoffbrückenakzeptoreigenschaften. Die verbleibenden Wassermoleküle O2W, O3W sowie O5W zeigen die Fähigkeit sowohl als Wasserstoffbrückenakzeptor, als auch -donor zu agieren. Interessant ist in dieser Struktur des Weiteren, dass sich zwischen dem Sulfat und den drei Wassermolekülen O2W, O3W und O4W ein Ring ( $R_4^4(10)$ ) aus Wasserstoffbrücken ausbildet. Das Ringsystem besteht aus vier Molekülen, vier Wasserstoffbrücken sowie 10 Atomen.

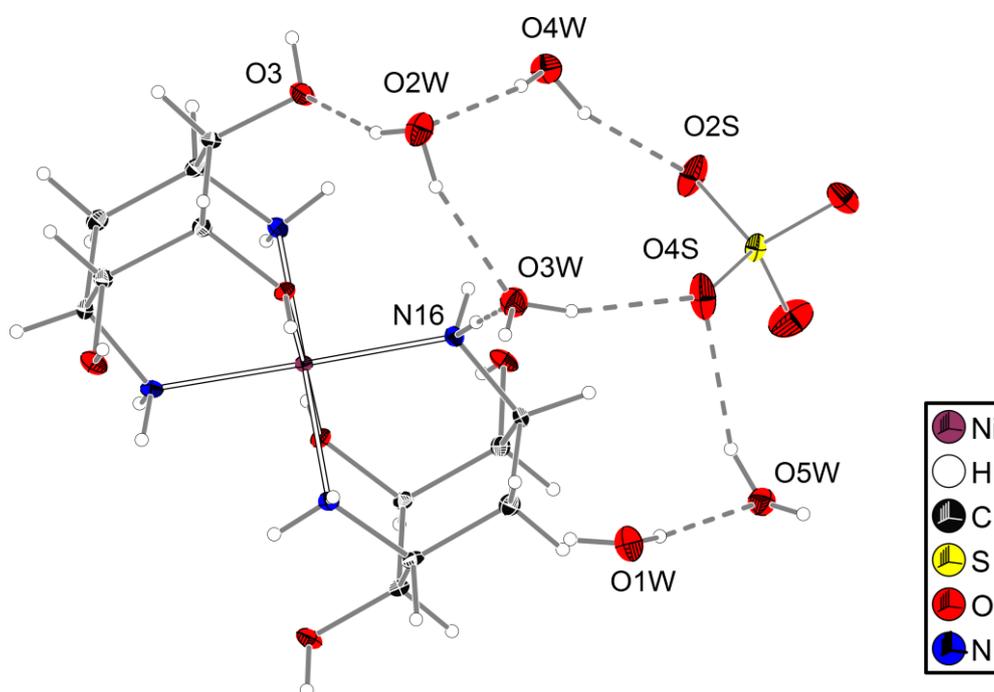


Abbildung 42: Ausgewählte Wasserstoffbrücken zwischen Lösemittelmoleküle, Gegenionen und Ligandatomen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt.

Tabelle 32: Gemessene Wasserstoffbrücken zwischen den Ligandatomen, den Lösemittelmolekülen und den Gegenionen.

X-H ... A	Bindungslänge [Å]	X-H ... A	Bindungslänge [Å]
O2W-H3W...O3	2,866(4)	N16-H16B...O3W	3,212(3)
O4W-H7W...O2W	2,866(4)	O3W-H6W...O4S	2,774(3)
O4W-H8W...O2S	2,723(4)	O5W-H10W...O4S	2,961(4)
O2W-H4W...O3W	2,752(3)	O1W-H2W...O5W	2,807(4)

X = Wasserstoffbrückendonor; A = Wasserstoffbrückenakzeptor

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

#### 3.2.3. Koordinationschemische Eigenschaften mit Cu<sup>2+</sup>

Für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten wurden potentiometrische Titrations bei 25 °C und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Inertelektrolyt wurde KCl verwendet, wobei die Ionenstärke 0,1 M betrug. Es wurden sowohl Metall-Ligand-Verhältnisse von 1:2 als auch von 2:3 titriert. Die Messdaten stammen hierbei aus der Bachelorarbeit von Kerstin Staub.<sup>31</sup> Aufgrund der damals vorläufigen pK<sub>S</sub>-Werte des Liganden daci (pK<sub>S1</sub> = 7,64; pK<sub>S2</sub> = 9,3) wird hier die Auswertung unter Verwendung der tatsächlichen Deprotonierungskonstanten des Liganden aufgezeigt. Alle Messungen wurden mit dem gleichen Teilchenmodell gemeinsam ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 zusammengefasst. Vergleicht man die Stabilitätskonstanten mit denen aus der Arbeit von Frau Staub,<sup>31</sup> so lässt sich festhalten, dass das MLH<sub>2</sub>-Teilchen (logβ<sub>11-2</sub> = -7,75) und die ML<sub>2</sub>-Spezies (logβ<sub>120</sub> = 15,82) abweichen. Die Werte für den ML (logβ<sub>110</sub> = 9,32) und MLH-1 (logβ<sub>11-1</sub> = 1,99) sind dagegen sehr ähnlich. Der 11-1-Komplex innerhalb der Fehlergrenzen sogar gleich.

Tabelle 33: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten (logβ<sub>xyz</sub><sup>\*</sup>) von Cu<sup>2+</sup> mit daci bei T = 25°C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre, I = 0,1 M KCl.

Methode	Potentiometrie	
Titrationstyp	kontinuierlich	
Verhältnis (M:L)	2:3	1:2
Konzentrationen (L)	1 mM	
Maßlösung	0,1 M KOH	
Ionenstärke	0,1 M KCl	
Messpunkte	101	
Mischzeit	1500	
Zugabevolumen [ml]	2,5	
pH-Bereich	3,35 - 9,18	3,35 - 8,97
Anzahl der Messungen	4	6
log β <sub>110</sub> <sup>*</sup>	9,22(1)	
log β <sub>11-1</sub> <sup>*</sup>	2,00(6)	
log β <sub>11-2</sub> <sup>*</sup>	-7,03(6)	
log β <sub>120</sub> <sup>*</sup>	15,55(4)	

\*β<sub>xyz</sub> = [M<sub>x</sub>L<sub>y</sub>H<sub>z</sub>] · [M]<sup>x</sup> · [L]<sup>y</sup> · [H]<sup>z</sup>. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> (σ = 1,923, entspricht Güte des Fit).

Abbildung 43 zeigt die Teilchenverteilungen für die beiden gemessenen Verhältnisse. Aus diesen ist zu erkennen, dass ausschließlich einkernige Spezies zu finden sind. Entgegen dem,

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

was Herr Merten in seinen Arbeiten zeigen konnte, nämlich dass der Ligand *daci* in der Lage ist, im Festkörper mehrkernige Komplexe zu bilden,<sup>18</sup> lässt sich dies für die Teilchen in Lösung nicht bestätigen. Im 2:3 Verhältnis sind die 1:1-Spezies über den gemessenen pH-Bereich die dominierenden Teilchen. Im 1:2-Verhältnis hingegen ist ab einem pH von  $\approx 7$  der 1:2-Komplex die Hauptspezies.

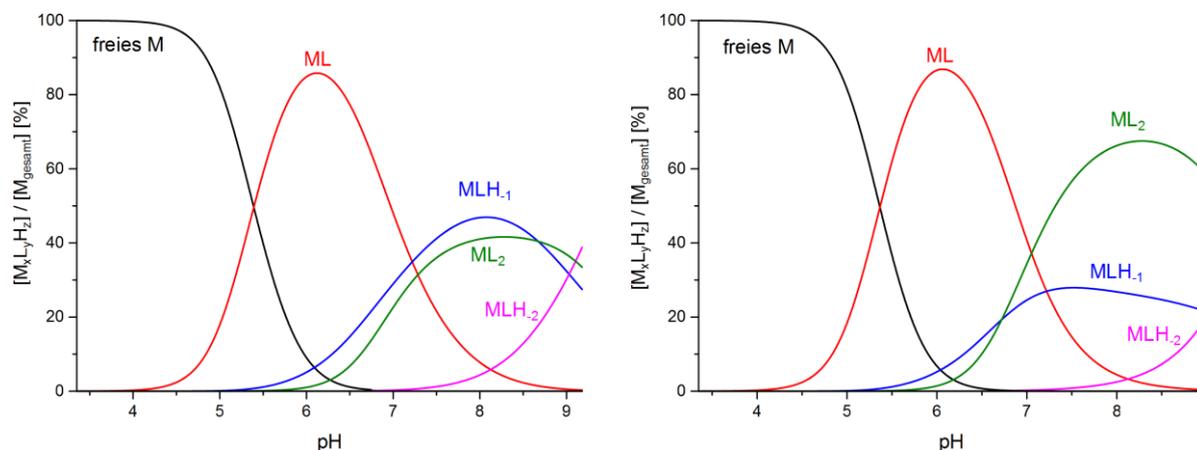


Abbildung 43: Mit HYSS 2009<sup>23</sup> simulierte Teilchenverteilung von  $\text{Cu}^{2+}$  und *daci* ( $[\text{L}]_{\text{tot}} = 1\text{mM}$ , links: Verhältnis M:L = 2:3, rechts: Verhältnis M:L = 1:2).

Um nun eine Aussage darüber treffen zu können, wie der Ligand *daci* an das Metallzentrum koordiniert, wird sich die intensiv blaue Färbung der Kupfer-Amin-Komplexe zu Nutze gemacht. Anhand charakteristischer Absorptionsmaxima lässt sich mit Hilfe der Spektrophotometrie eine Aussage über den Koordinationsmodus machen.<sup>6,58,59</sup> Somit wurden neben den potentiometrischen Titrationsen, noch spektrophotometrische Titrationsen durchgeführt. Hierbei wird nach jedem Zugabeschritt gleichzeitig zum pH-Wert ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. Um einigermaßen aussagekräftige Spektren zu erhalten, müssen die Bedingungen bei der Messung verändert werden. Die Konzentration des Metallsalzes muss im Falle von  $\text{Cu}^{2+}$  auf mindestens 4 mM erhöht werden, da sonst keine genügend hohe Absorption für das freie Kupfer detektiert werden kann. Eine Erhöhung der Metallkonzentration geht dabei mit einer Erhöhung der Konzentration des Liganden und somit schlussendlich auch der des Inertsalzes einher. Die Ergebnisse sowohl der potentiometrischen, als auch der spektrophotometrischen Titrationsen sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

Tabelle 34: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ ) von  $\text{Cu}^{2+}$  mit *daci* bei  $T = 25^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre,  $I = 0,1 \text{ M}$  bzw.  $I = 1 \text{ M KCl}$ .

Methoden	Potentiometrie		Potentiometrie	Spektrophotometrie
Titrationstyp	kontinuierlich		kontinuierlich	kontinuierlich
Verhältnis (M:L)	2:3	1:2	1:2	
Konzentrationen (L)	1 mM		8 mM	
Maßlösung	0,1 M KOH		1 M KOH	
Ionenstärke	0,1 M KCl		1 M KCl	
Messpunkte	101		101	
Mischzeit	1500		1500s	
Zugabevolumen [ml]	2,5		0,9	
pH-Bereich	3,35 - 9,18	3,35 - 8,97	3,67 - 9,35	
Anzahl der Messungen	4	6	3	3
$\log \beta_{110}^*$	9,22(1)		9,53(1)	10,5(6)
$\log \beta_{11-1}^*$	2,00(6)		3,03(3)	4,8(6)
$\log \beta_{11-2}^*$	-7,03(6)			
$\log \beta_{120}^*$	15,55(4)		16,21(2)	18,4(7)
$\log \beta_{12-1}^*$	-		6,85(3)	-

\* $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^x \cdot [\text{L}]^y \cdot [\text{H}]^{-z}$ . Die bei der Potentiometrie in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> ( $\sigma = 0,985$ , entspricht Güte des Fit). Bei der Spektrophotometrie wurden die in Klammern angegebenen Standardabweichungen nach  $s = \sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 / n - 1}$  berechnet.

Unter der Berücksichtigung, dass bei der Auswertung der potentiometrischen Daten in Tabelle 34 eine andere Ionenstärke verwendet wurde, stimmen die bestimmten Stabilitätskonstanten aus dem 1M KCl-Medium relativ gut mit denen aus dem 0,1 M KCl-Medium überein. Dass bei den Titrationen im 1 M KCl Medium das  $\text{MLH}_2$ -Teilchen nicht bestätigt werden konnte, ist der Tatsache geschuldet, dass nur im 1:2-Verhältnis gemessen wurde. Zudem scheinen die höheren Konzentrationen an Metall und Ligand die Bildung der Minorpezies, in Form der  $\text{MLH}_2$ -Spezies zu unterdrücken.

Die Stabilitätskonstanten aus der Spektrophotometrie wurden aus den UV-Vis-Spektren mit Hilfe der Software ReactLab EQUILIBRIA<sup>60</sup> ermittelt. Links ist in Abbildung 44 der dreidimensionale Konturplot aller Spektren gezeigt. Auf der rechten Seite sind die Individualspektren, der für die Absorption verantwortlichen Teilchen dargestellt. Die Individualspektren werden mit Hilfe des Programms ReactLab bestimmt. Die Absorption des freien Metalls wurde für die Auswertung als bekannt vorgegeben.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

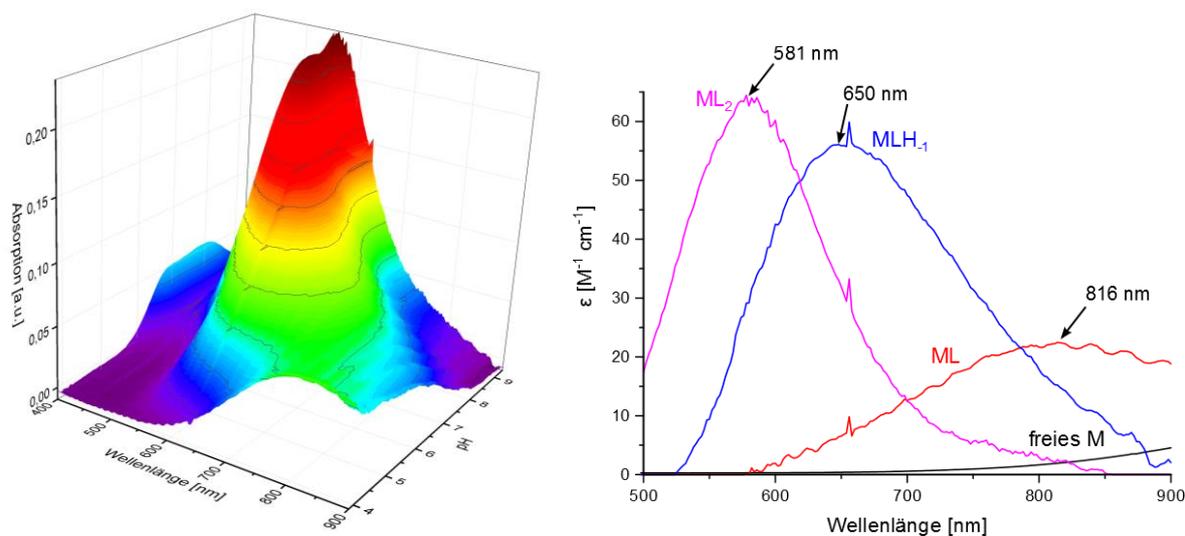


Abbildung 44: Links: UV-Vis-Spektren als 3D-Konturplot für die spektrophotometrische Bestimmung der Stabilitätskonstanten ( $I = 1 \text{ M KCl}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ -Atmosphäre). Rechts: Mit ReactLab berechnete Individualspektren.

Die Stabilitätskonstanten aus der Spektrophotometrie weichen von denen, die mit Hilfe der reinen potentiometrischen Daten bestimmt wurden ab. Ein Grund hierfür könnte das starke Rauschen der Spektren sein. Dieses schlägt sich auch in den oben gezeigten Individualspektren nieder, weshalb die bestimmten Stabilitätskonstanten aus der Spektrophotometrie nicht als 100 % belastbar angesehen werden können.

Das Individualspektrum für den ML-Komplex, mit  $\lambda_{\text{max.}} = 816 \text{ nm}$  lässt sich einer CuNO-Koordination zuordnen. Das Absorptionsmaximum von 581 nm für die 1:2-Spezies liegt im Bereich für eine *trans*-CuN<sub>4</sub>-Koordination. Anhand des Maximums kann jedoch nicht eindeutig bestimmt werden, ob die OH-Gruppe an der Koordination beteiligt ist oder nicht. Das Maximum bei 650 nm deutet für die einfach deprotonierte ML-Spezies auf eine CuN<sub>2</sub>-*cis*-Koordination hin (Tabelle 35).<sup>6</sup>

Tabelle 35: Korrelation zwischen Anzahl der Stickstoffatome die an Cu<sup>2+</sup> koordinieren und die Lage der Absorptionsmaxima.

Koordination von N an Cu <sup>2+</sup>	Absorptionsmaxima [nm]
CuN <sub>4</sub>	500 – 600
CuN <sub>2</sub> - <i>cis</i>	640 – 680

Die Koordination an das Metallzentrum und die möglichen Strukturvorschläge zu Bildung der Komplexspezies sind in Abbildung 45 anhand eines schematischen Reaktionsverlaufs gezeigt. Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> wird hierbei im ersten Schritt vom Liganden über die bidentate NO-Bindungsstelle koordiniert, wobei das nicht koordinierende Amin als interne Base fungiert und somit nicht mehr an ein Metall angreifen kann. Durch Zugabe einer externen Base, kann dieses wieder

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

deprotoniert werden. Dadurch kommt es wohl zu einer Tautomerie, bei der das deprotonierte Amin am Metall angreift, die Alkoxo-Gruppe die Bindung zum Metall löst und gleichzeitig ein am Metallzentrum koordiniertes Wasser deprotoniert. Die Bildung des  $ML_2$ -Komplexes geht vom  $ML$ -Komplex aus. Bei diesem lagert sich ein weiterer Ligand analog zum 1:1-Komplex in *trans*- oder *cis*-Position an. Abbildung 45 zeigt exemplarisch nur den *trans*-Komplex. Dieser in Klammern angegebene Komplex konnte mit Hilfe der Spektrophotometrie nicht nachgewiesen werden und soll hier nur als mögliches Zwischenprodukt angegeben werden. Nach der Anlagerung kommt es wiederum zu einer Tautomerisierung, bei der die Alkoxo-Gruppen die Bindung zum Metall lösen und die protonierten Amine deprotonieren. Diese greifen dann am Metallzentrum an und können somit den mittels UV-Vis-Spektroskopie gefundenen *trans*- $ML_2$ -Komplex bilden.

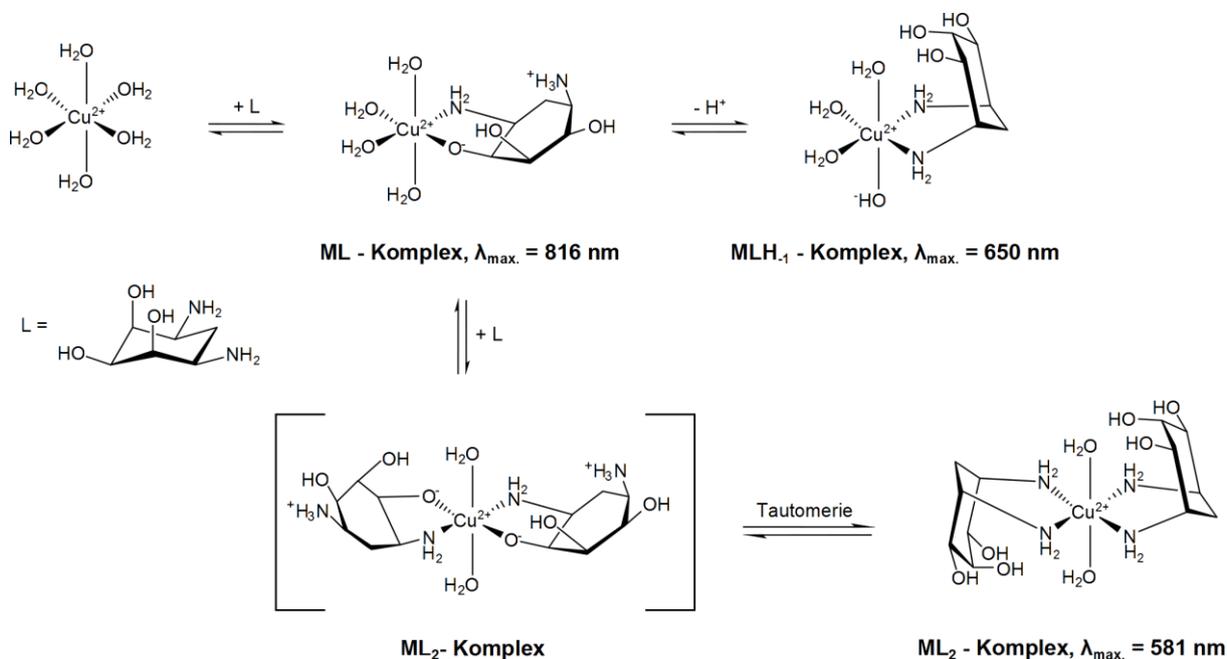


Abbildung 45: Reaktionsschema sowie Strukturvorschläge für die mittels UV-Vis-Spektroskopie gefundenen Komplexe, sowie der in Klammern angegebene Komplex, welcher als Zwischenprodukt angesehen wird und nicht mittels Spektrophotometrie detektiert werden kann.

#### 3.2.4. Koordinationschemische Eigenschaften mit $Zn^{2+}$

Für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten wurden potentiometrische Titrations bei 25 °C und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Inertelektrolyt wurde KCl verwendet, wobei die Ionenstärke 0,1 M betrug. Es wurden sowohl Metall-Ligand-Verhältnisse von 1:2-Verhältnis als auch von 1:4-Verhältnis titriert. Alle Messungen wurden mit dem gleichen Teilchenmodell gemeinsam ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 36 zusammengefasst. Da ab einem pH = 8,5 für das 1:2 und einem pH = 9,0 für das 1:4-Verhältnis die Messungen merkliche Abweichungen zwischen Hin- und Rücktitration aufzeigten, konnten die Titrations nur bis zu

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

diesen pH-Werten ausgewertet werden. Es wird vermutet, dass es bei höheren pH-Werten zu einer Niederschlagsbildung kommt.

Tabelle 36: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ ) von  $Zn^{2+}$  mit *daci* bei  $T = 25^\circ C$  unter  $N_2$ -Atmosphäre.

Methode	Potentiometrie	
Titrationstyp	kontinuierlich	
Verhältnis (M:L)	1:2	1:4
Konzentrationen (L)	1 mM	
Maßlösung	0,1 M KOH	
Ionenstärke	0,1 M KCl	
Messpunkte	61	
Mischzeit	1500	
Zugabevolumen [ml]	1,08	
pH-Bereich	3,25 - 8,5	3,25 - 9,0
Anzahl der Messungen	6	5
$\log \beta_{110}^*$	5,10(1)	
$\log \beta_{120}^*$	9,28(3)	
$\log \beta_{12-1}^*$	-0,04(9)	

\* $\beta_{xyz} = [M_xL_yH_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> ( $\sigma = 1,418$ , entspricht Güte des Fit).

Die Teilchenverteilungen (Abbildung 46) zeigen, dass sowohl im 1:2 Verhältnis (rechts) als auch im 1:4 Verhältnis (links) die Komplexbildung ab einem pH = 6,5 beginnt. In dem gemessenen Titrationsbereich ist für das 1:2 Verhältnis bis zu einem pH von  $\approx 8,75$  der ML-Komplex die dominierende Spezies. Im 1:4 Verhältnis ist der ML-Komplex zwischen pH  $\approx 7,5$  und 8,5 dominierend und wird dann vom  $ML_2$  ab einem pH  $\approx 8,5$  als Hauptspezies abgelöst. Die einfach deprotonierte  $ML_2H_{-1}$ -Spezies tritt in beiden Verhältnissen ab einem pH  $\approx 8,5$  in signifikanten Mengen auf. Die hohe Standardabweichung für den  $ML_2H_{-1}$ -Komplex lässt sich auf den geringen prozentualen Anteil im gemessenen Titrationsbereich des 1:2-Verhältnisses zurückführen. In beiden Teilchenverteilungen ist gegen Ende der Titration noch freies Metall vorhanden, welches für die Niederschlagsbildung verantwortlich sein könnte. Im 1:4- sind es  $\approx 1-2\%$  und im 1:2-Verhältnis sind es zwischen 4-5% unkomplexiertes Metall.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

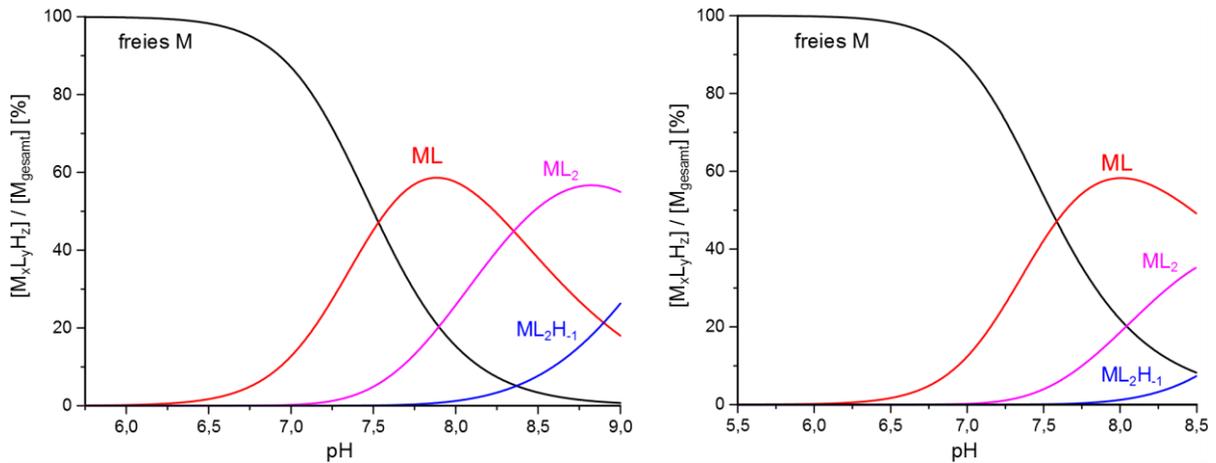


Abbildung 46: Mit HYSS 2009<sup>23</sup> simulierte Teilchenverteilung von Zn mit daci ( $[L]_{\text{tot}} = 1\text{mM}$ , links: Verhältnis M:L = 1:4, rechts: Verhältnis M:L = 1:2).

Der Ligand daci verfügt, wie in Abschnitt 1.2 beschrieben, über drei verschiedene Koordinationsmöglichkeiten. Es stellt sich nun die Frage, wie der Ligand an Zink bindet. Ein Vergleich der erhaltenen Stabilitätskonstanten mit denen literaturbekannter Liganden zeigt, dass es sich hierbei mit Sicherheit sowohl im 1:1- als auch im 1:2-Komplex um eine Koordination über die NNO-Bindungsstelle handeln muss (Tabelle 37). Ein direkter Vergleich der Stabilitätskonstanten, hinsichtlich welcher Ligand die stärkeren Komplexe bildet, lässt sich nicht führen, da unterschiedliche Bedingungen verwendet wurden.

Tabelle 37: Vergleich der Stabilitätskonstante daci mit  $\text{Zn}^{2+}$  und literaturbekannten Liganden.

	daci	$\text{L}^{43}$	$\text{en}^{52}$
$\log\beta_{110}$	5,10(1)	4,60	5,77(6)
$\log\beta_{120}$	9,28(3)	9,02	10,83

$\beta_{xyz} = [M_xL_yH_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ ; L = 1,3-Diamino-2-propanol ( $I = 1\text{ M KNO}_3$ ,  $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ). ( $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ )

Anhand der Stabilitätskonstanten kann leider keine eindeutige Aussage darüber gemacht werden, welche der deprotonierten 1:2-Spezies wahrscheinlicher ist (Abbildung 47). Die Deprotonierung einer koordinierenden OH-Gruppe wäre aufgrund der individuellen Konstanten von  $\log K = 9,2(1)$  jedoch eher unwahrscheinlich. Plausibler scheint da im Gegenzug mehr das Verdrängen der koordinierenden OH-Gruppe durch ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül, da die Stabilitätskonstante des 120-Komplexes gering ist und die OH-Gruppe eher schwach an das Metallzentrum bindet. Die Konstante von  $\log K = 9,2(1)$  würde für eine solche Deprotonierung eines koordinierenden  $\text{H}_2\text{O}$  sprechen, wenn dem reinen  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$  ein  $pK_s$  von  $\approx 9$  zugrunde gelegt wird.<sup>4</sup>

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

#### ML<sub>2</sub>H<sub>-1</sub> - Spezies

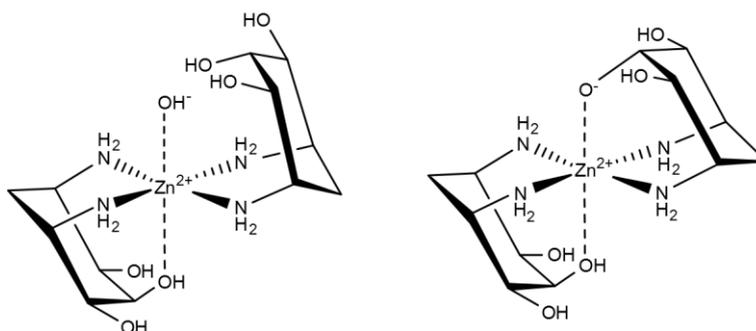


Abbildung 47: Strukturvorschläge für die deprotonierte 1:2-Spezies. *cis*- / *trans*-Isomerie wird hier vernachlässigt.

Um die Aussage der NNO-Koordination zu untermauern, wurde neben dem Vergleich der Stabilitätskonstanten eine NMR-Titration mit Zn<sup>2+</sup> und daci in D<sub>2</sub>O durchgeführt. Hierfür wurden zwei Lösungen gleicher Konzentration hergestellt, wobei die eine den reinen deprotonierten Liganden, mit einem pH\*-Wert von 9,94 und die andere ZnSO<sub>4</sub> enthielt. Aus Abbildung 48 lässt sich ableiten, dass es ab einer Stoffmengenzugabe von 4,07 mmol Zn<sup>2+</sup> zu einer Komplexbildung kommt. Bis zu einer Zugabe von 36,62 mmol Zink nimmt die Intensität der Komplexsignale zu. Der Shift der Protonen des reinen Liganden hin zu höheren ppm, lässt sich durch die Erniedrigung des pH\*-Wertes erklären. Dieser ändert sich, da sich im basischen durch die erhöhte Zugabe an Zink, Zn(OH)<sub>2</sub> bildet und somit OH<sup>-</sup>-Ionen verbraucht werden. Die neu entstandenen Komplexsignale shiften hingegen nur minimal, was auf einen in diesem pH\*-Bereich stabilen Komplex hindeutet. Die Verbreiterung der Signale bei erhöhter Zink-Zugabe, lässt sich zum einen auf die Anwesenheit des Zinks zurückführen, da komplexgebundenes Zink mit freiem Zink, welches als labiles Kation gilt, in Lösung austauscht und somit für die komplexgebundenen Protonen keine scharfen Signale realisiert werden können. Zum anderen ist die Komplexbildung für das NMR-Experiment so schnell, dass dies ebenfalls zu einer Verbreiterung der Signale führt. Die Signalverbreiterung konnte unterdrückt werden, indem NMR-Spektren bei 5 °C gemessen wurden.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

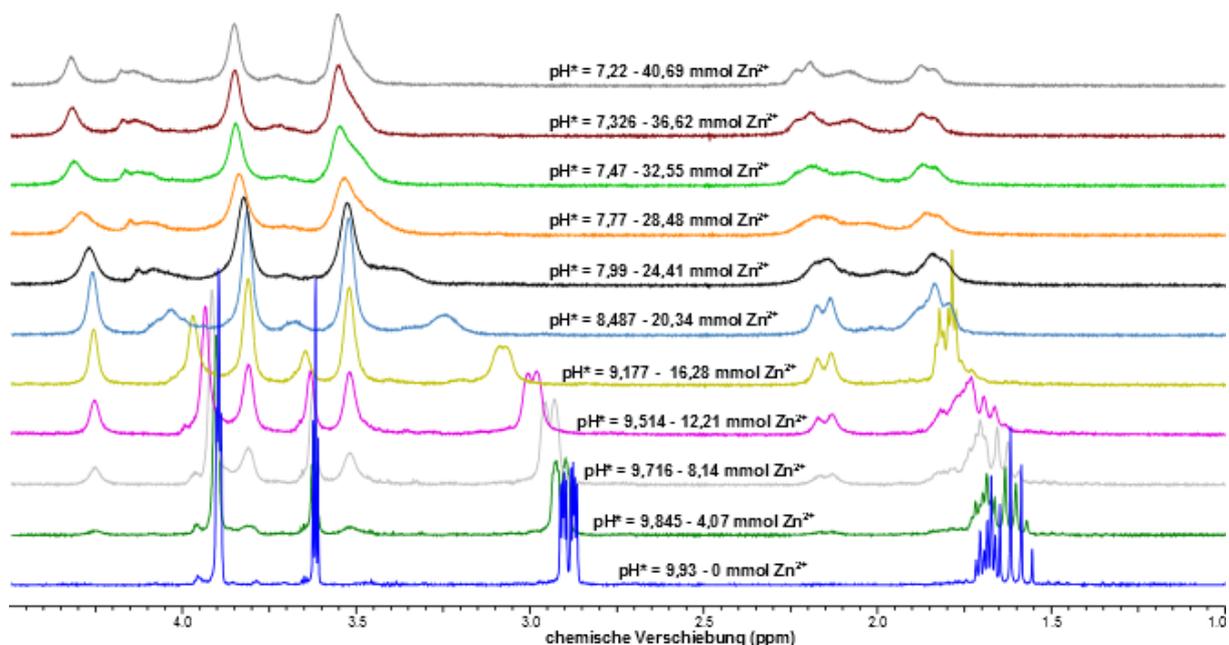


Abbildung 48: NMR-Spektren mit steigenden Stoffmengen an Zn<sup>2+</sup>.

Abbildung 49 zeigt zum einen das Spektrum des reinen Liganden (blau), ohne die Zugabe von Zn<sup>2+</sup> noch einmal als Referenz und zum anderen, das Spektrum nach der Zugabe von 40,69 mmol Zn<sup>2+</sup>-Lösung (grün), welches bei 278 K aufgenommen ist. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand einer HH-Cosy Messung bei 278 K (Abbildung 104) und durch Integration der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 278 K. Die Signale wurden auf H1\* normiert. Vergleicht man die Integrationen, so stellt man fest, dass die Signale für den Komplex fast doppelt so groß sind, wie die für den reinen Liganden. Anhand der NMR-Spektren kann jedoch nicht entschieden werden, ob es sich bei dem Komplex um eine 1:1- oder eine 1:2-Spezies handelt. Aus den gemessenen Spektren lässt sich lediglich ableiten, dass die Koordination über die NNO-Bindungsstelle erfolgen muss, da es zu einer Sesselinversion kommt. Diese ist daran zu erkennen, dass die axialen Protonen (H<sup>1</sup>, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>) des freien Liganden gegenüber den äquatorialen Protonen (H<sup>2</sup>, H<sup>5</sup>) bei niedrigeren ppm zu sehen sind. Im Komplex nehmen die Protonen (H<sup>1\*</sup>, H<sup>3\*</sup>, H<sup>4\*</sup>) nun eine äquatoriale Position ein und sind somit bei tieferem Feld zu finden, als die im Komplex axialen Protonen (H<sup>2\*</sup>, H<sup>5\*</sup>).

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

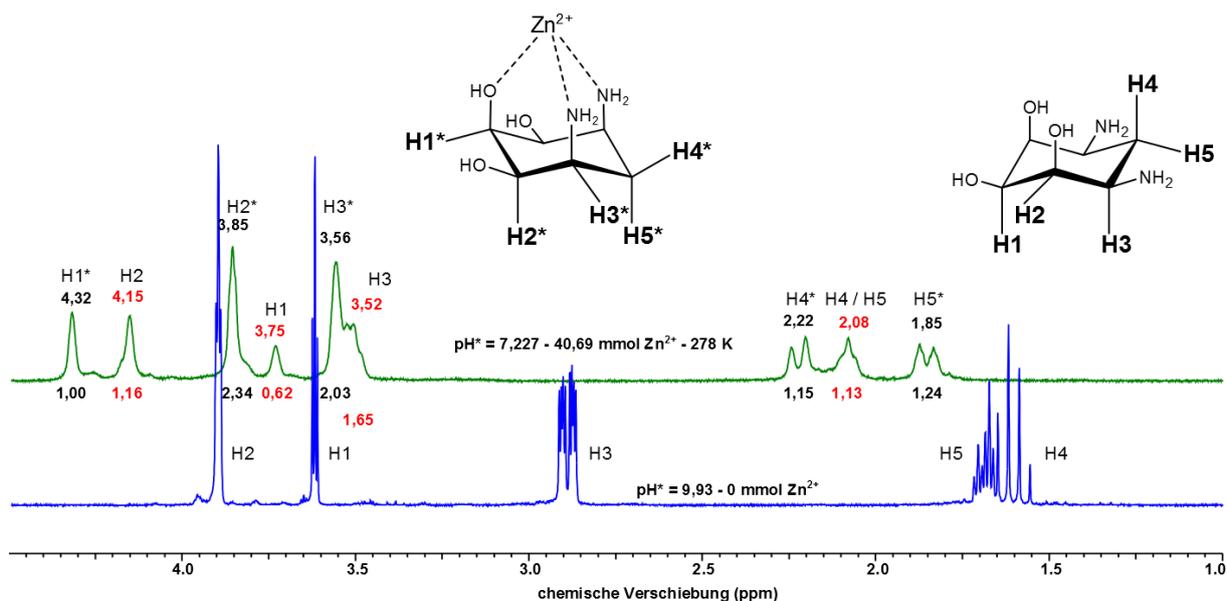


Abbildung 49: NMR-Spektrum bei des reinen Liganden (blau) 298K. NMR-Spektrum bei Zugabe von 40,69 mmol  $\text{Zn}^{2+}$  und 278K (grün). Die roten Zahlen geben die chemische Verschiebung (ppm) des freien Liganden und die zugehörige Integration an. Die schwarzen Zahlen geben die chemische Verschiebung (ppm) des komplexierten Liganden und die zugehörige Integration an. Normiert wurde hierbei auf  $\text{H}^1$  des im Komplex gebundenen Liganden.

Um nun eine Aussage darüber zu machen, wie viel Komplex gebildet wird, wurde eine NMR-Titration in Anlehnung an die Variante des Jobs-Plots gemacht. Hierfür wurden zwei Lösungen gleicher Konzentration hergestellt. Die Lösungen wurden nachfolgend so gemischt, dass sich die Gesamtkonzentration der Lösung nicht ändert.

Dabei wurde ähnlich verfahren, wie bei der oben beschriebenen NMR-Titration. 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure (MES) dient dabei aufgrund seines  $\text{pK}_s$  von 6,1 als Puffer und darüber hinaus als Referenzsubstanz, auf welche die Signale der Komplexspezies und die des freien Liganden normiert werden sollen. Die eine Lösung enthielt den Liganden daci ( $c(\text{daci}) = 157,3 \text{ mM}$ ) sowie die Referenzsubstanz (MES-Puffer  $c(\text{MES}) = 1,979 \text{ M}$ ). Die andere Lösung enthielt  $\text{ZnSO}_4$  ( $c(\text{Zn}^{2+}) = 157,5 \text{ mM}$ ) sowie die Referenzsubstanz (MES-Puffer  $c(\text{MES}) = 1,979 \text{ M}$ ). Die Lösungen wurden auf einen  $\text{pH}^* = 6,16$  eingestellt da dieser die Grenze für die Bildung von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  nach einer  $\text{pK}$ -Rechnung darstellt. Eine Simulation mit HYSS 2009<sup>23</sup> ergab, dass bei gleicher Konzentration der Reaktionspartner  $\approx 19 \%$  des 1:1 Komplexes bei diesem  $\text{pH}$ -Wert gebildet werden sollten (Abbildung 50).

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

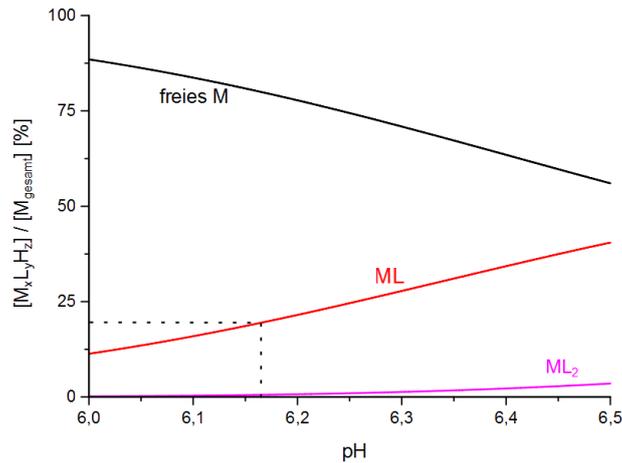


Abbildung 50: Mit HYSS 2009<sup>23</sup> simulierte Teilchenverteilung von Zn mit daci ( $[L]_{\text{tot.}} = 157 \text{ M}$  im Verhältnis M:L = 1:1).

Diese Menge an Komplexspezies sollte ausreichen, um mittels NMR-Spektroskopie detektiert werden zu können. Es zeigte sich, dass entgegen der simulierten Teilchenverteilung keine messbare Komplexbildung zu erkennen war (Abbildung 51). Es kann somit keine genauere Aussage über die mittels NMR-Spektroskopie gefundene Spezies gemacht werden.

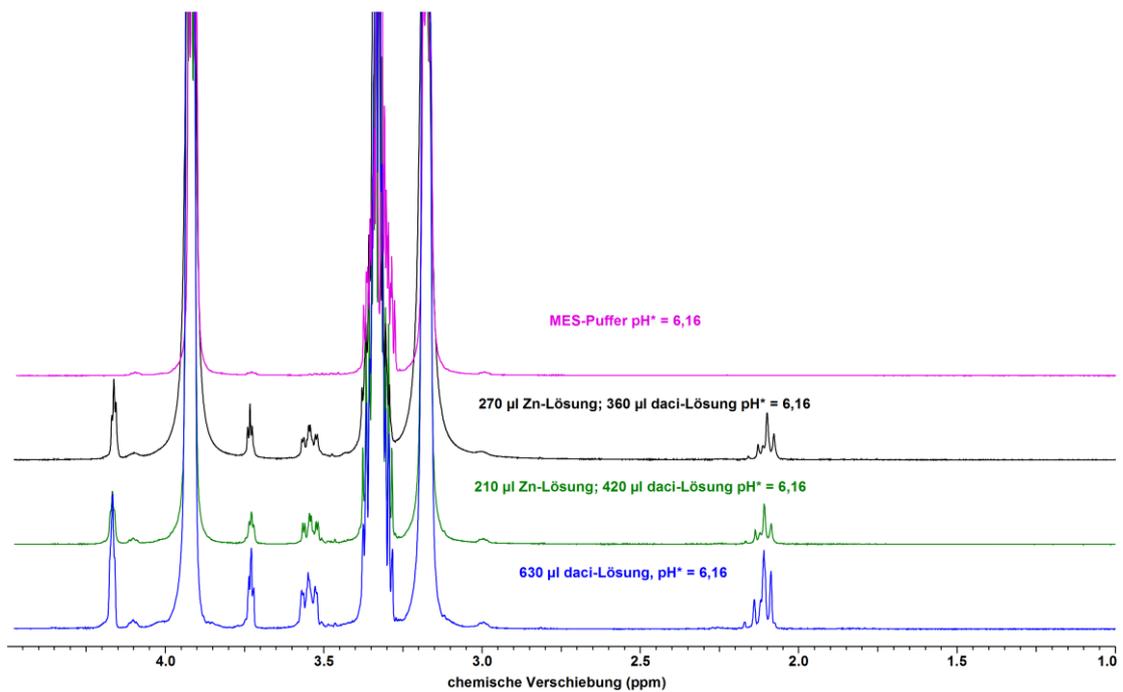


Abbildung 51: NMR-Spektren mit steigender Stoffmenge an  $\text{Zn}^{2+}$  bei  $\text{pH}^* = 6,16$ . 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure bei  $\text{pH}^* = 6,16$  (rosa).

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

#### 3.2.5. Festkörperstruktur von $\text{Cd}^{2+}$

Für die Synthese von  $[\text{Cd}_2(\text{daci})_2\text{Br}_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurden  $\text{daci} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CdBr}_2$  im Verhältnis 2 zu 1 in wenigen Millilitern  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, und mit  $\text{KOH}$  ein pH zwischen 6 und 7 eingestellt. Durch eindiffundieren von Methanol bildeten sich nach wenigen Tagen farblose Kristalle. Der Komplex kristallisiert dabei im tetragonalen  $I4_1cd$  (Nr. 110) Kristallsystem. Die Verfeinerung ergab folgende R-Werte,  $R_1 = 4,0 \%$  und  $wR_2 = 7,8 \%$ .

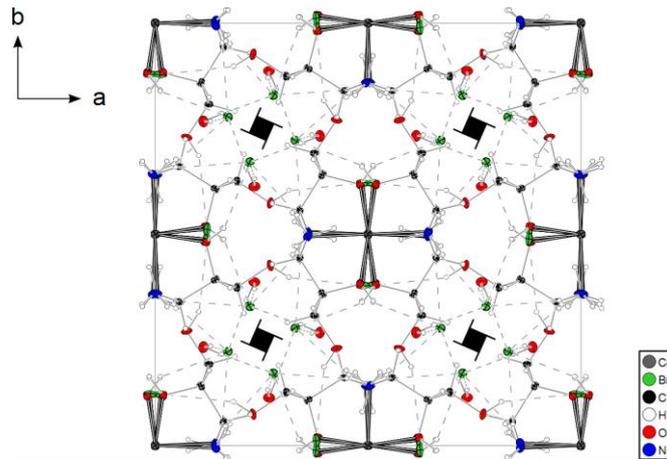


Abbildung 52: Blick in die Einheitszelle in  $\vec{c}$ -Richtung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt. Im Zentrum der vier Bromidionen ist die vierzählige Schraubenachse eingezeichnet.

Abbildung 52 zeigt einen Blick entlang der  $\vec{c}$ -Achse auf die Einheitszelle. Neben dem ausgedehnten Wasserstoffbrückennetzwerk, auf welches später eingegangen wird, lässt sich ausgehend von den vier Bromid Ionen, die nicht an das Zentralatom gebunden sind, die vierzählige Schraubenachsen in Richtung  $\vec{c}$  erkennen. Zur besseren Übersicht wird diese Schraubenachse in Abbildung 53 durch eine zentrale Projektion in Richtung  $\vec{c}$  hervorgehoben.

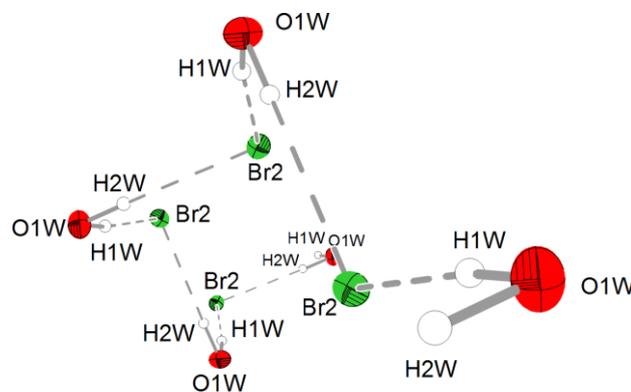


Abbildung 53: Zentrale Projektion entlang der 4-zähligen Schraubenachse auf die 4 Bromid Ionen, sowie die über Wasserstoffbrücken gebundenen Wassermoleküle. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

Es ist zu erkennen, dass Br<sub>2</sub> ausschließlich als Wasserstoffbrückenakzeptor fungiert, wohingegen die Wassermoleküle O1W über H1W und H2W sowohl als Wasserstoffbrückenakzeptor, als auch als Wasserstoffbrückendonator fungieren. Die Bindungslänge dieser Wasserstoffbrücken, sowie die Winkel sind in Tabelle 41 zusammengefasst.

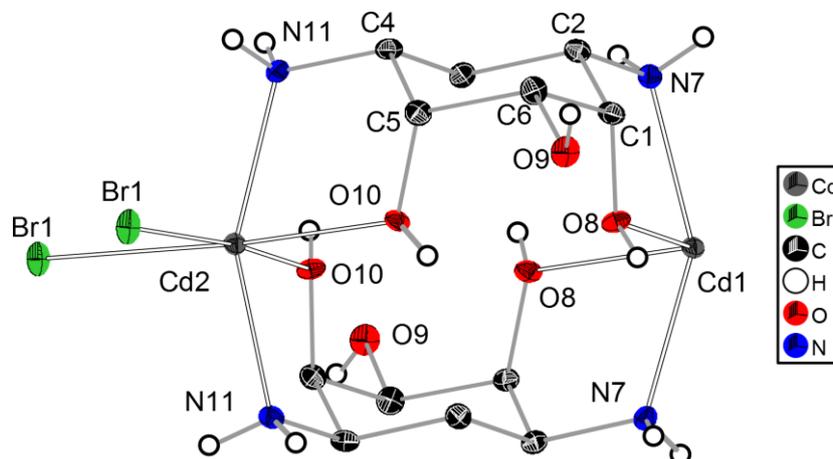


Abbildung 54: Ortep-Darstellung von  $[\text{Cd}_2(\text{daci})_2\text{Br}_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt. Die Gegenionen, Lösemittelmoleküle und H-Atome am Kohlenstoffgrundgerüst sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Abbildung 54 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur, bei der  $\text{Cd}^{2+}$  zweimal bidentat über die N-O-Bindungsstelle von jeweils einem daci koordiniert wird. Die beiden Br<sup>-</sup>-Ionen ergänzen die Oktaedergeometrie. Die oktaedrische Koordinationsgeometrie ist hierbei stark verzerrt, was in Abbildung 55 durch die kantenverknüpften Oktaeder um die beiden  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen zusätzlich hervorgehoben wird. Die Kanten zwischen den Bromidionen Br1-Br1 sowie den Sauerstoffatomen O10-O10 und O8-O8 sind dabei gegeneinander verdreht. Die Kanten zwischen den beiden Bromidionen und den Sauerstoffatomen O8-O8 und die Kanten zwischen den Sauerstoffatomen O8 - O8 und O10 - O10 sind stark verdreht. Die Kanten zwischen den beiden O10 im Vergleich zu den Kanten zwischen den beiden Br1 sind dagegen nur leicht verdreht (Tabelle 38).

Tabelle 38: Verdrehungswinkel zwischen den Kantenverknüpften Oktaedern.

Kanten	Verdrehungswinkel [°]
O8 - O8 zu Br1 - Br1	14,65(5)
O8 - O8 zu O10 - O10	18,33(7)
Br1 - Br1 zu O10 - O10	3,68(5)

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

In Tabelle 39 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefasst. Die Verzerrung ist neben den Winkeln im Oktaeder am Stärksten in der Vergrößerung des Tetraederwinkels zwischen Cd2-N11-C4 auf  $113,7(2)^\circ$ , sowie zwischen Cd1-N7-C2 auf  $115,7(2)^\circ$  zu erkennen. Die Auswirkungen auf das zyklische Grundgerüst des Liganden sind jedoch nur gering. Diese spiegeln sich am deutlichsten in der Aufweitung des Tetraederwinkels zwischen den Kohlenstoffatomen C5-C6-C1 in einer Abweichung um  $4^\circ$  wider.

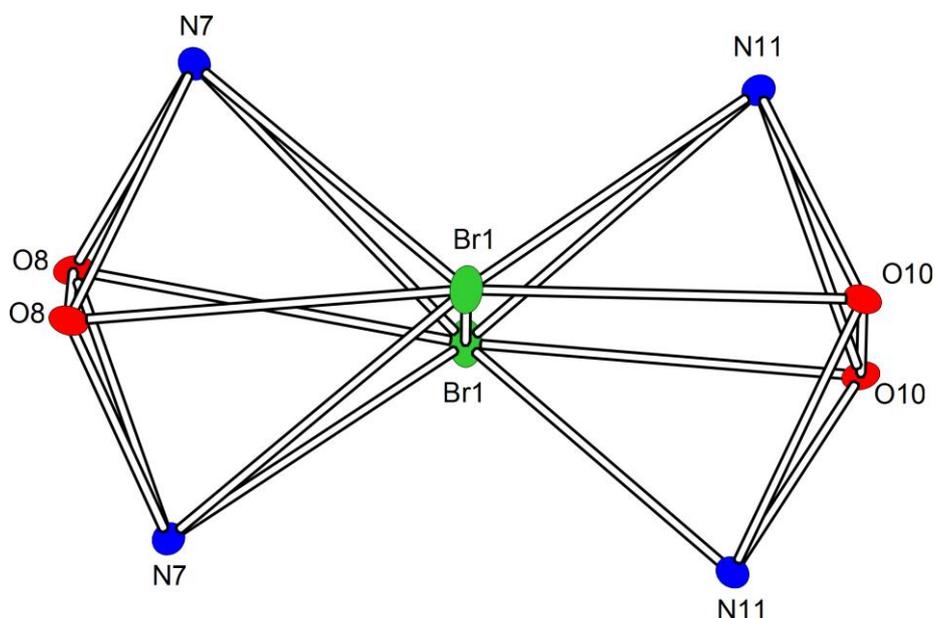


Abbildung 55: Schematische Darstellung der  $\text{Cd}^{2+}$ -Koordinationspolyeder. Die Cd-Ionen sind dabei zur besseren Übersicht weggelassen.

Tabelle 39: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des  $[\text{Cd}_2(\text{daci})_2\text{Br}_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die mit ' gekennzeichneten Atome sind symmetrieäquivalente Atome, wobei ' =  $-x+1, -y+1, z$ ; '' =  $x, -y+1, z+1/2$ ; '''' =  $x, -y+1, z-1/2$  bedeutet.

Cd1 - N7	2,253(3)	O8 - Cd1 - O8'	98,3(1)	N11 - Cd2 - O10	72,31(9)
Cd1 - O8	2,444(2)	N7 - Cd1 - Br1	98,74(7)	O10' - Cd2 - O10	97,8(1)
Cd1 - Br1	2,7312(5)	N7' - Cd1 - Br1	103,50(7)	N11 - Cd2 - Br1''''	94,28(8)
Cd2 - N11	2,261(3)	O8 - Cd1 - Br1	168,06(6)	N11' - Cd2 - Br1''''	105,34(7)
Cd2 - O10	2,402(2)	O8' - Cd1 - Br1	88,21(6)	O10' - Cd2 - Br1''''	173,72(6)
Cd2 - Br1''''	2,7515(5)	Br1 - Cd1 - Br1'	87,24(2)	O10 - Cd2 - Br1''''	87,94(6)
N7-Cd1-N7'	149,1(2)	Cd1 - Br1 - Cd2'	93,17(1)	Br1'''' - Cd2 - Br1''''	86,43(2)
N7 - Cd1 - O8	71,65(9)	N11 - Cd2 - N11'	153,1(2)	Cd2-N11-C4	113,7(2)
N7' - Cd1 - O8	88,09(9)	N11 - Cd2 - O10'	89,89(9)	Cd1-N7-C2	115,7(2)

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

---

Vergleicht man die Bindungslängen der Ligandatome N7 und N11 zu Cd<sup>2+</sup> untereinander, stellt man fest, dass diese, wenn man die Fehlergrenzen mit in die Betrachtung einbezieht fast gleich sind. Zwischen den Atomen O10 und O8 und Cd<sup>2+</sup> ist dies nicht zu beobachten. Hier ist der Unterschied zwischen den Bindungslängen mit einer Abweichung auf der zweiten Nachkommastelle deutlich größer.

Ein Vergleich mit den theoretischen Bindungslängen nach Orpen bzw. Shannon und den gemessenen zeigt, dass die Bindungen zwischen den Stickstoff und Cd<sup>2+</sup> verkürzt und zwischen den Bromid Liganden, sowie den OH-Gruppen und Cd<sup>2+</sup> verlängert sind (Tabelle 40).

Tabelle 40: Vergleich der gemessenen Bindungslänge mit den Bindungslängen nach Orpen bzw. Shannon.

	Gem. Bindungslänge [Å]	Literatur [Å]
Cd1 - Br1	2,7312(5)	2,611 <sup>34</sup>
Cd1 - N7	2,253(3)	2,291 <sup>34</sup>
Cd1 - N11	2,261(3)	
Cd1 - O10	2,402(2)	2,270 <sup>61</sup>
Cd1 - O8	2,444(2)	

Der Komplex bildet lineare Koordinationspolyeder in Richtung  $\vec{c}$ , die über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der OH-Gruppe O9 und den Bromid Ionen Br1 in Richtung  $\vec{a}$  miteinander verbunden sind. Dass Cd<sup>2+</sup> in der Lage ist Koordinationspolyeder über Halogenide zu bilden ist bereits bekannt.<sup>62,63</sup> Die Ausbildung von mehrkernigen Sandwichkomplexen zyklischer Liganden mit Cd<sup>2+</sup> konnte bisher noch nicht gezeigt werden. Die Länge der Wasserstoffbrückenbindung zwischen O9 und Br1 liegt jedoch mit einem Abstand von 3,439(2) Å etwas über dem, was man für eine Wasserstoffbrücke zwischen einer OH-Gruppe und einem Bromid erwarten würde.<sup>57</sup>

Abbildung 56 zeigt die Kettenbildung der einzelnen Sandwichkomplexe innerhalb der  $\vec{a}\vec{c}$ -Ebene, sowie die Verbrückung dieser Ketten durch Wasserstoffbrücken.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

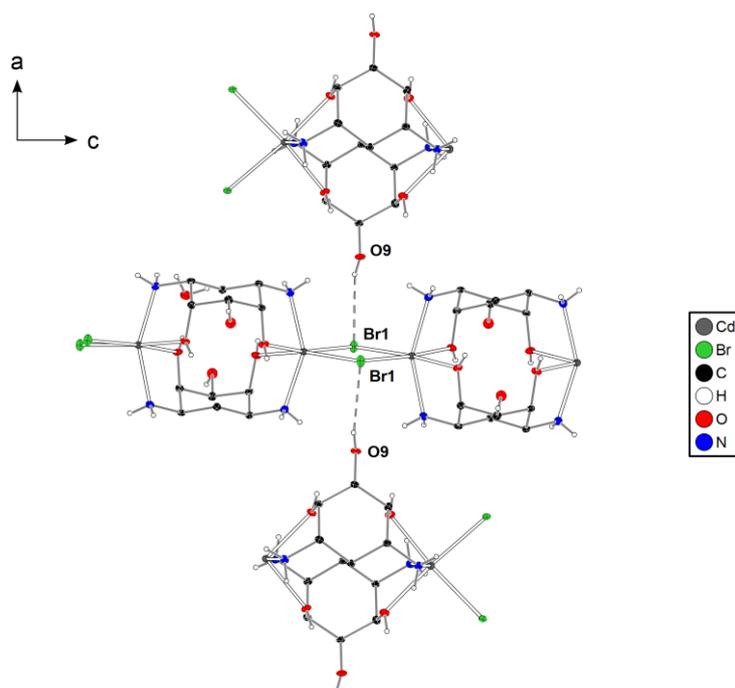


Abbildung 56: Verknüpfung der linearen Koordinationspolyeder in  $\vec{c}$ -Richtung über Wasserstoffbrückenbindungen in  $\vec{a}$ -Richtung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt.

Neben den Wasserstoffbrücken zwischen den linearen Komplexketten in Abbildung 56 bilden sich noch Wasserstoffbrücken zwischen den nicht an der Komplexbildung beteiligten Bromid Ionen aus (Abbildung 57). Br2 dient dabei ausschließlich als Wasserstoffbrückenakzeptor und wird von vier Wasserstoffbrückendonoren koordiniert. Dabei handelt es sich um OH-, NH<sub>2</sub>-Gruppen, sowie Wassermoleküle. Der Blick entlang der  $\vec{c}$ -Achse zeigt, dass die im Kristall eingelagerten Wassermoleküle und den OH- bzw. NH<sub>2</sub>-Gruppen des Liganden Wasserstoffbrücken zu den Bromid Ionen Br2 ausbilden. Die Wasserstoffbrücken zwischen Br2 und den Wassermolekülen wurde unter anderem schon in Abbildung 53 gezeigt. Die in Tabelle 41 aufgelisteten Abstände zwischen Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren zeigt, dass es sich hierbei wohl um schwache Wechselwirkungen handelt.

Tabelle 41: Wasserstoffbrücken [Å] und Winkel zwischen Donor- und Akzeptoratom [°].

X-H...A	Gem. Wasserstoffbrücke [Å]	Winkel zw. X und A [°]
O9-H9O... Br1	3,439(2)	151,2
O8-H8O ... Br2	3,385(3)	147,3
O1W-H1W...Br2	3,302(3)	172,6
O1W-H2W...Br2	3,279(3)	171,0
N11-H11B... Br2	3,464(3)	154,6

X = Wasserstoffbrückendonor; A = Wasserstoffbrückenakzeptor

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

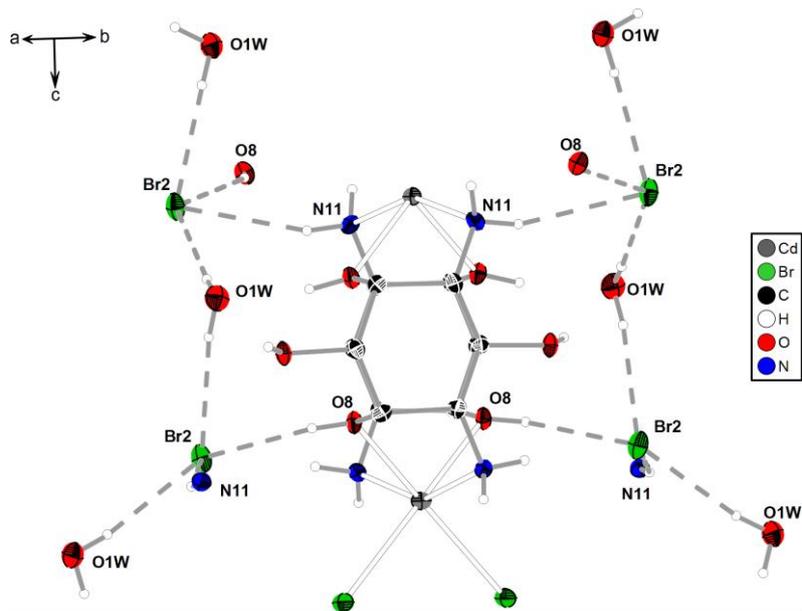


Abbildung 57: Ein Ausschnitt der Verknüpfung der Koordinationspolyeder über Wasserstoffbrücken zwischen den freien Bromid Ionen (Br2), als Wasserstoffbrückenakzeptoren und den OH- bzw. NH<sub>2</sub>-Gruppen, sowie Wassermolekülen als Wasserstoffbrückendonoren. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt. Die Wasserstoffatome am Cyclohexangrundgerüst sind zur besseren Übersicht weggelassen.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

#### 3.2.6. Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass der Ligand *daci* in der Lage ist, als dreizähliger Ligand eine faciale Koordination mit Metallen der ersten Übergangsreihe einzugehen. Dies wurde zum einen durch einen Vergleich der Stabilitätskonstanten der 1:1- bzw. 1:2-Komplexe mit bereits untersuchten Liganden erreicht. Zum anderen konnte dieses Verhalten durch synthetisierte Einkristalle des Liganden mit Ni<sup>2+</sup> und Co<sup>3+</sup> untermauert werden. Somit lässt sich für die untersuchten Metalle der ersten Übergangsreihe ausnahmslos eine Komplexierung über die NNO-Bindungsstelle feststellen. Dies unterstützt auch die Theorie, dass kleine Kationen vornehmlich über die triaxiale Bindungsstelle koordiniert werden.<sup>15</sup>

Tabelle 42 gibt abschließend eine Übersicht über alle bestimmten logβ-Werte. Da für den logβ<sub>120</sub> von Co<sup>2+</sup> kein eindeutiger Wert bestimmt werden konnte, wird dort der Bereich, in welchem der tatsächliche Wert liegt sollte, angegeben. Anhand der bestimmten Stabilitätskonstanten kann festgestellt werden, dass der Ligand *daci* mit Kupfer die stärksten und mit Zink die schwächsten Komplexe bildet. Dies gilt sowohl für die 1:1-Komplexe mit den individuellen Konstanten logK<sub>1</sub> (= logβ<sub>110</sub>), als auch für die 1:2-Komplexe mit den individuellen Konstanten logK<sub>2</sub>.

Tabelle 42: Übersicht der mit *daci* bestimmten Stabilitätskonstanten (I = 0,1 M KCl, T = 25 °C, N<sub>2</sub> / Ar-Atmosphäre).

	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
logβ <sub>110</sub> <sup>*</sup>	5,49(1)	7,66(3)	9,22(1)	5,10(1)
logβ <sub>11-1</sub> <sup>*</sup>	-	-1,0(3)	2,00(6)	-
logβ <sub>11-2</sub> <sup>*</sup>	-	-	-7,03(6)	-
logβ <sub>120</sub> <sup>*</sup>	9,81(3) - 9,94(7)	13,54(5)	15,55(4)	9,28(3)
logβ <sub>12-1</sub> <sup>*</sup>	-	-	-	-0,04(9)
logK <sub>2</sub> <sup>*</sup>	-	5,90(4)	6,33(3)	3,5(2)

\*β<sub>xyz</sub> = [M<sub>x</sub>L<sub>y</sub>H<sub>z</sub>] · [M]<sup>x</sup> · [L]<sup>y</sup> · [H]<sup>z</sup>. Die Berechnung der logK<sub>2</sub>-Werte erfolgte mit dem Programm Hyperquad 2008.<sup>22</sup> Die Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008.<sup>22</sup>

Betrachtet man nur die Werte der Stabilitätskonstanten für die 110-Komplexe und setzt diese in Bezug zur Ordnungszahl der Metalle, so lässt sich feststellen, dass *daci* im Gegenzug zu seinem strukturverwandten Vertreter dem *taci* ein Ligand ist, der sich nach der von Irving und Williams postulierten Reihe verhält (Abbildung 58).<sup>43</sup>

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit

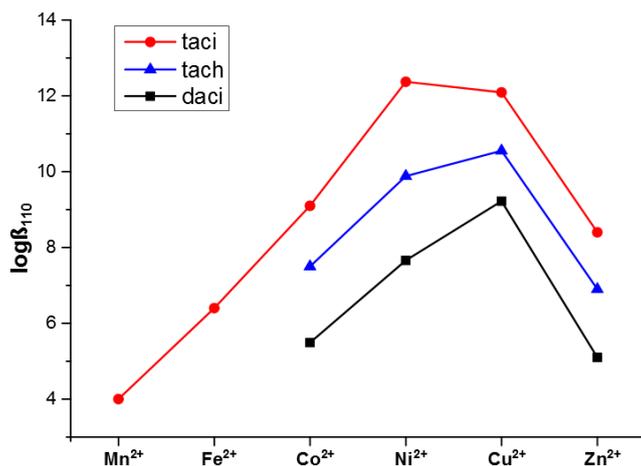


Abbildung 58: Irving-Williams-Reihe der Liganden taci, tach und daci.

Neben denen in Tabelle 42 aufgelisteten Stabilitätskonstanten, zeigt auch Abbildung 59, bei der die Titrationskurven der untersuchten Metalle in den untersuchten Verhältnissen abgebildet sind, dass daci mit Cu<sup>2+</sup> die stärkste pH-Wertabsenkung in Bezug zu der des reinen Liganden besitzt und somit die stärksten Komplexe bildet.

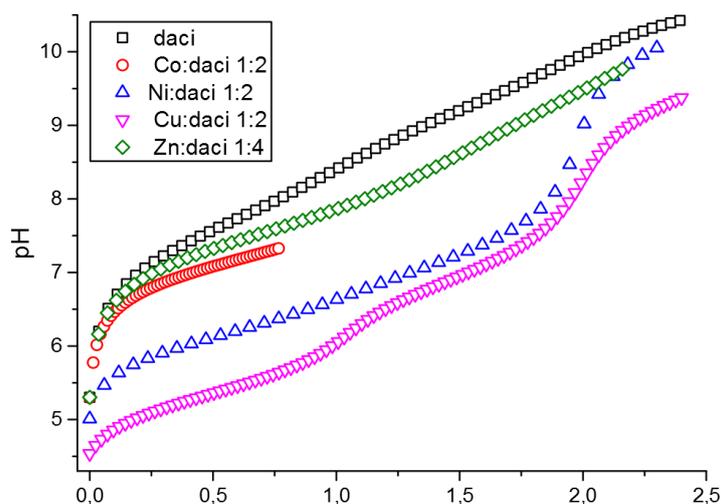


Abbildung 59: Titrationskurven des Liganden daci mit und ohne die Übergangsmetalle (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>). Für alle Titrationen ist [L] = 1mM (I = 0,1 M KCl, T = 25 °C).

Die zu Beginn in dieser Arbeit gestellte Frage, ob der Ligand neben Cu<sup>2+</sup> in der Lage ist, mit weiteren Metallen mehrkernige Komplexe zu bilden, muss für die in Lösung untersuchten Komplexspezies verneint werden. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass mit der in Abschnitt 3.2.5 beschriebenen Cd<sup>2+</sup>-Struktur ein weiterer Beweis dafür gefunden wurde, dass der Ligand im Festkörper durchaus in der Lage ist, mehrkernige Strukturen auszubilden. Anhand dieser Struktur konnte ebenfalls die Fähigkeit des Liganden daci untermauert werden, Netzwerke über Wasserstoffbrücken im Festkörper auszubilden.<sup>5</sup>

## 3.3. Koordinationschemische Eigenschaften von tachol

### 3.3.1. Koordinationschemische Eigenschaften mit $Mn^{2+}$

#### 3.3.1.1. Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Bei dem Versuch die Stabilitätskonstanten von tachol mit  $Mn^{2+}$  zu bestimmen wurden kontinuierliche potentiometrische Titrationskurven im 0,1 M KCl Medium bei 25 °C sowohl unter  $N_2$ -Atmosphäre als auch unter Ar-Atmosphäre mit Argon entgastem Wasser durchgeführt. Es wurden sowohl Verhältnisse von Metall zu Ligand 1:2, als auch 1:4 titriert. Trotz der Variation der Verhältnisse, der Mischzeit und der Zugabemenge konnten keine Konstanten bestimmt werden.

Im 1:2-Verhältnis kam es unter  $N_2$ -Atmosphäre im basischen Bereich der Titrationskurve zur braun Färbung mit anschließender Niederschlagsbildung. Dies lässt auf die Bildung von  $Mn(OH)_2$  mit anschließender Oxidation durch Sauerstoff zu Braunstein schließen.

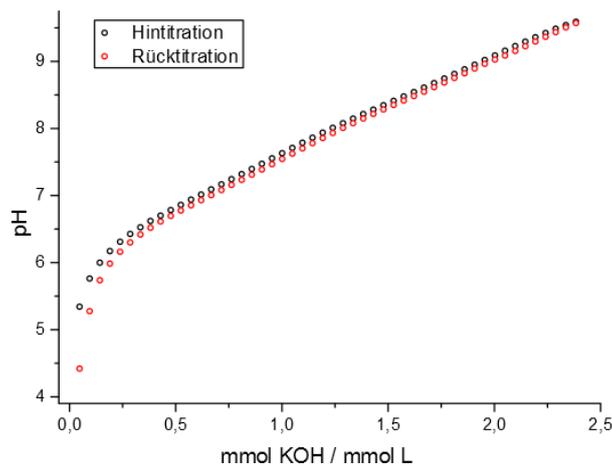


Abbildung 60: Hintitration (schwarz) und Rücktitration (rot) im 1:2 Verhältnis (M:L) von  $Mn^{2+}$  mit tachol (Ar-Atmosphäre,  $I = 0,1$  M KCl,  $T = 25$  °C).

Um dies zu unterbinden, wurde die Titration unter sonst gleichen Bedingungen mit Argon entgastem Wasser und unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Jedoch zeigte sich auch hier eine leichte braune Färbung, wobei die Niederschlagsbildung nicht so stark zu beobachten war. Abbildung 60 zeigt eine Hin- und Rücktitration von  $Mn^{2+}$  und tachol im ML-Verhältnis 1:2 unter Ar-Atmosphäre und mit Argon entgastem Wasser, die die Niederschlagsbildung in Form einer pH-Wert Absenkung verdeutlichen soll.

Als nächster Schritt, wurde die Konzentration an Ligand auf 2 mM erhöht, wobei die Metallkonzentration nicht verändert wurde. Dies sollte die Bildung des 1:1-Komplex begünstigen und gleichzeitig die Niederschlagsbildung des  $Mn(OH)_2$  mit anschließender Oxidation verhindern. Leider konnte auch hiermit kein Erfolg erzielt werden. Als

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Schlussfolgerung lässt sich festhalten, dass der Ligand tachol keine ausreichend starke Komplexe mit  $Mn^{2+}$  bildet. Abbildung 61 verdeutlicht dies, da gegenüber der reinen Ligandkurve (rot) und der Metall-Ligand-Titrationskurve (schwarz) keine pH-Wertabsenkung zu erkennen ist. Die minimale Absenkung bei pH-Werte  $> 9$  lässt mehr auf die Bildung von Braunstein schließen.

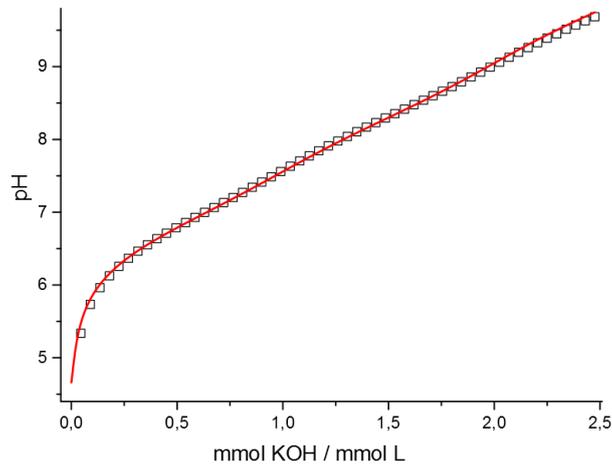


Abbildung 61: schwarz: Titrationskurve von  $Mn^{2+}$  mit tachol im Verhältnis 1:4 ( $[L]_{tot.} = 2 \text{ mM}$ ). rot: mit HYSS 2009<sup>23</sup> simulierte Tritrationskurve von tachol ( $[L]_{tot.} = 2 \text{ mM}$ ).

#### 3.3.2. Koordinationschemische Eigenschaften mit $Co^{3+/2+}$

##### 3.3.2.1. Bestimmung der Stabilitätskonstanten von $Co^{2+}$

Für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten von  $Co^{2+}$  mit tachol wurden kontinuierliche potentiometrische Titrations durchgeführt. Die Titrations wurden bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der  $Co(II)N_x$ -Spezies ( $1 \leq x \leq 6$ ) unter Ar-Atmosphäre mit Argon entgastem Wasser durchgeführt. Um die bestmöglichen Gleichgewichtseinstellungen zu ermitteln wurden viele verschiedene Titrations durchgeführt, bei denen die Parameter angepasst werden mussten. Zum einen wurde die Mischzeit pro Messpunkt und zum anderen die Zugabe an KOH variiert. Darüber hinaus wurde das Verhältnis zwischen Metall und Ligand verändert, wobei die Stoffmenge an Ligand immer gleich bei  $1 \text{ mM}$  belassen wurde.

Begonnen wurde mit einer Mischzeit von  $170 \text{ s}$  pro Messpunkt und einer Gesamtzugabe an  $0,1 \text{ M KOH}$  von  $1,8 \text{ ml}$ . Die Titrationskurve (Abbildung 62, links) zeigt drei Sprünge. Einer zu Beginn der Titration, wo nahezu  $100 \%$  freies Metall vorliegt. Die anderen beiden liegen bei höheren pH-Werten. Der zweite Sprung beginnt bei einem pH-Wert von  $\approx 7,5$  und der dritte bei  $\approx 8,5$ . Durch Vergleichen der Hin- und Rücktitration zeigt sich, dass kein Gleichgewicht vorliegt. Die Abweichungen in den pH-Werten zwischen den beiden Titrationskurven beginnen,

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

die Rücktitration betrachtend, bei pH = 8,58. Um nun überprüfen zu können, ob es sich hierbei um ein Oxidationsproblem, oder die falsche Länge der Mischzeit handelte, wurde nur der Teil der Titrationskurve betrachtet, bei dem die Kurven nicht deckungsgleich sind.

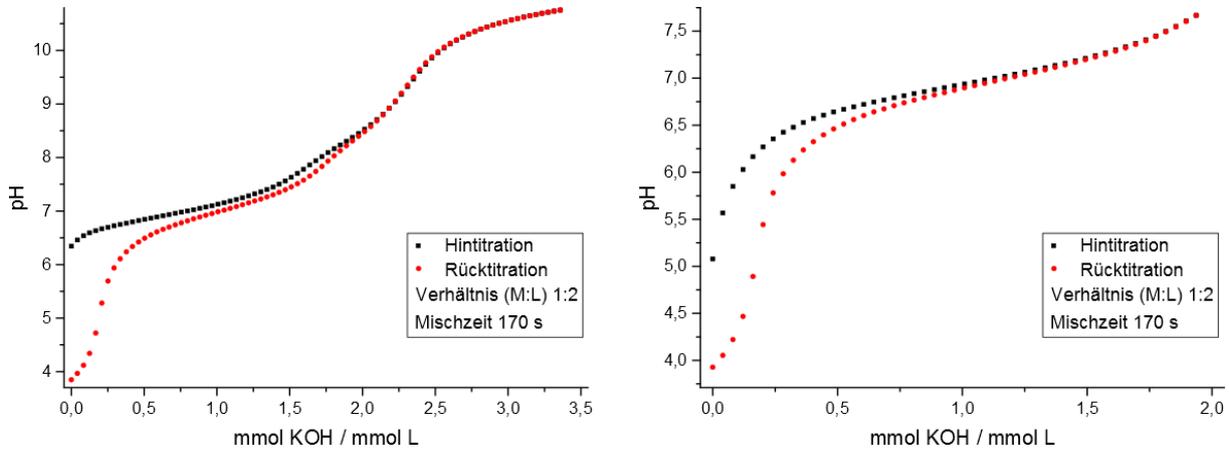


Abbildung 62: Hin- und Rücktitration von  $\text{Co}^{2+}$  mit tachol ( $I = 0,1 \text{ M KCl}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ar}$ -Atmosphäre) bei unterschiedlicher Zugabemenge an  $0,1 \text{ M KOH}$ .

Somit wurde nun bis in den Pufferbereich zwischen dem zweiten und dritten Sprung titriert, da die Hin- und Rücktitration im Anschluss deckungsgleich sind. Es zeigte sich, dass nun bei der Rücktitration bei gleicher Mischzeit bis zu einer Zugabe von  $\approx 0,4 \text{ ml } 0,1 \text{ M HCl}$ , die beiden Titrationskurven die gleichen Werte liefern (Abbildung 62, rechts). Es kann somit ausgeschlossen werden, dass die Abweichung zwischen dem zweiten und dritten Puffergebiet, ein Problem der zu gering gewählten Mischzeit ist. Es wird somit vermutet, dass die Abweichungen der Titrationskurven im zweiten Sprung (Abbildung 62, links) auf die Bildung von inertem  $\text{Co(III)tachol}$ -Komplex zurückzuführen sind. Diese könnten durch Oxidation von  $\text{Co(II)(tachol)}_x$ -Spezies ( $1 \leq x \leq 2$ ) im Basischen entstehen. Um diese Bildung zu unterdrücken wurde die Gesamtzugabe an  $\text{KOH}$  auf  $504 \text{ } \mu\text{l}$  begrenzt, da die Bildung der Oxidationsempfindlichen  $\text{Co(II)N}_3^-$ , respektive  $\text{Co(II)N}_6^-$ -Spezies bevorzugt, im Basischen passiert. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Unterschiede zwischen Hin- und Rücktitration weiter minimieren ließen.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

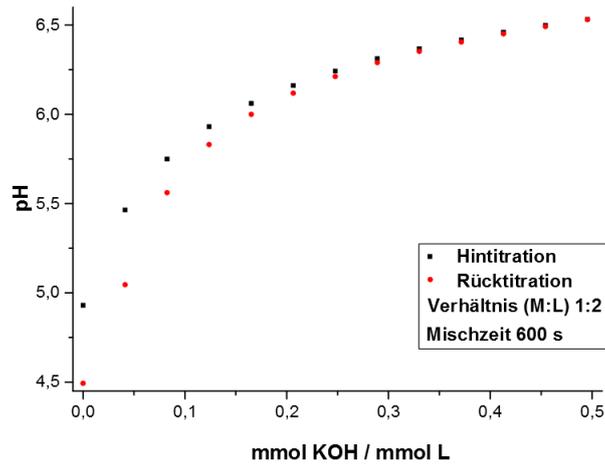


Abbildung 63: Hin- und Rücktitration von  $\text{Co}^{2+}$  mit tachol ( $I = 0,1 \text{ M KCl}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Ar-Atmosphäre).

Eine weitere Verringerung der Gesamtzugabe an KOH auf nun  $252 \mu\text{l}$  brachte keine weitere Annäherung zwischen den gemessenen Kurven. Als nächstes wurde nun der Parameter der Mischzeit pro Messpunkt variiert. Eine Erhöhung der Mischzeit von anfangs  $170 \text{ s}$  pro Messpunkt auf zunächst  $300 \text{ s}$  und im Anschluss  $600 \text{ s}$  zeigte, dass es nicht ausschließlich die Bildung der inerten  $\text{Co(III)}$ -Spezies sein konnte, die für die Abweichung zu Beginn der Titration verantwortlich war (Abbildung 63). Eine zwischenzeitliche Erhöhung der Mischzeit auf  $1200 \text{ s}$  pro Messpunkt zeigte im Vergleich zur Mischzeit mit  $600 \text{ s}$  keine deutliche Annäherung der Messkurven.

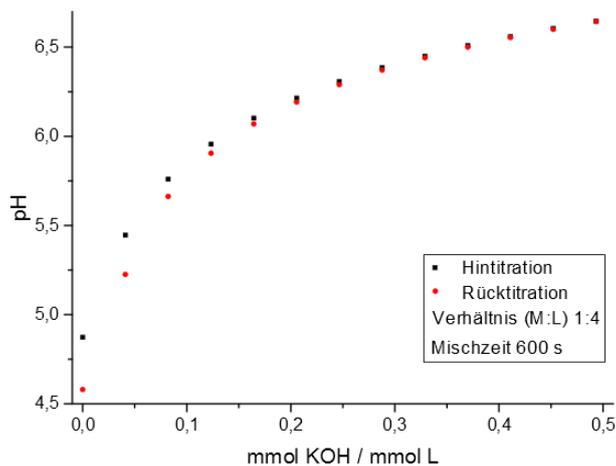


Abbildung 64: Hin- und Rücktitration von  $\text{Co}^{2+}$  mit tachol ( $I = 0,1 \text{ M KCl}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Ar-Atmosphäre).

Somit wurde eine Mischzeit zwischen zwei Messpunkten von  $600 \text{ s}$  als ideal angesehen. Da die beiden Titrationskurven allerdings immer noch in den Punkten des Sprungs voneinander abwischen, wurde nun das Verhältnis von Metall zu Ligand verändert. Nachfolgend wurde das Verhältnis auf  $1:4$  verändert, wobei die Ligandkonzentration, wie oben beschrieben, bei  $1 \text{ mM}$  belassen wurde. Auch wurde für die erste Messung in diesem Verhältnis eine Mischzeit von  $600 \text{ s}$  gewählt, da sich diese in den vorherigen Versuchen als die Beste herausgestellt hat.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Die Änderung der Verhältnisse gegenüber den vorher betrachteten bewirkt eine Annäherung der beiden Titrationskurven (Abbildung 64). Da die beiden Titrationskurven immer noch nicht deckungsgleich waren, wurde nun die Mischzeit von 600 s auf 1200 s verdoppelt. Es zeigte sich jedoch, dass dies zu einer Vergrößerung der Unterschiede zwischen den beiden Titrationskurven führt. Dieser Umstand lässt sich dadurch erklären, dass das Überangebot an freiem Liganden die Komplexbildung begünstigt. Dies klingt zunächst positiv, berücksichtigt man jedoch dabei, dass bei erhöhter Bildung der Komplexspezies und gleichzeitiger Erhöhung der Mischzeit auch die Neigung zur Oxidation begünstigt wird, ist das auseinanderlaufen der Titrationskurven leicht zu verstehen. Im nächsten Schritt wurde der Titrationsbereich, unter den oben optimierten Bedingungen, auf  $\approx 3,3$  mmol KOH / mmol L erweitert. Das Vergleichen der Hin- und Rücktitration lieferte das gleiche Ergebnis wie zuvor (Abbildung 65). Auch hier sind die Titrationskurven nur nach dem dritten Sprung deckungsgleich.

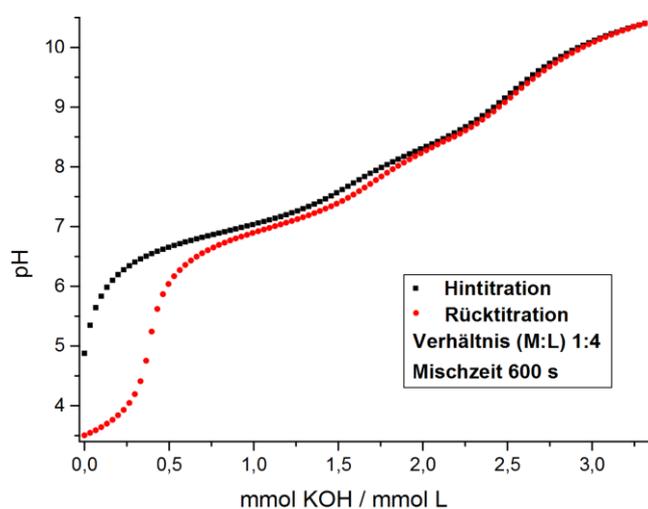


Abbildung 65: Hin- und Rücktitration von  $\text{Co}^{2+}$  mit tachol ( $I = 0,1$  M KCl,  $25$  °C, Ar-Atmosphäre).

Aus den gemessenen Titrations lässt sich zusammenfassend sagen, dass sich die Stabilitätskonstanten von  $\text{Co}^{2+}$  mit tachol nicht bestimmen lassen, da die Oxidation von  $[\text{CoL}_x]^{2+}$  zu  $[\text{CoL}_x]^{3+}$  ( $1 \leq x \leq 2$ ) wohl schon bei der Hintitration mit KOH beginnt.

Um die  $\log\beta$ -Werte für die  $\text{ML}$ - und  $\text{ML}_2$ -Spezies abschätzen zu können werden zwei Extremfälle, analog zu den Auswertungen der Co-daci-Titrations, betrachtet. Die Annahmen hierfür sind zum einen, dass bei der Hintitration noch keine Oxidation stattgefunden hat und zum anderen, dass die maximale Oxidation bei der Rücktitration erreicht wird. Somit müssen die realen  $\log\beta$ -Werte zwischen denen, für die aus der Auswertung der Hintitration und die aus der Rücktitration erhaltenen liegen. Für die Auswertung wurde analog zu den Auswertungen der Co-daci-Messungen in Abschnitt 3.2.1 verfahren. Allerdings traten bei dieser Auswertung größere Probleme auf, sodass die Konstanten nicht bestimmt werden konnten. Es konnte kein gemeinsames Teilchenmodell für die Auswertung gefunden werden, was zu keiner plausiblen Anpassung der Konstanten führte.

#### 3.3.2.2. Cyclovoltammetrische (CV) Messungen des *cis*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>

Die Synthese des *cis*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>-Komplex für die Bestimmung des Redoxpotentials erfolgte nach Abschnitt 4.16. Für die CV-Messungen wurde eine 6 mM Lösung des *cis*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>-Komplexes mit 0,5 M KCl als Inertelektrolyt angesetzt. Die Lösung wurde bei zwei verschiedenen pH-Werten (7,34, 10,46) vermessen. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit 3 M bzw. 1 M KOH unter Zuhilfenahme einer Glaselektrode, welche über eine Dreipunktskalibrierung kalibriert wurde. Die Cyclovoltammogramme wurden mit einer Quecksilbertropf- und einer Ag/AgCl-Elektrode als Referenzelektrode aufgenommen, wobei Scangeschwindigkeiten zwischen 10 - 1000 mVs<sup>-1</sup> aufgenommen wurden. Aus Abbildung 66 lässt sich schließen, dass es sich bei dem Komplex um ein quasireversibles Redoxsystem handelt. Anhand der Auftragung von Peakstrom, gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeit, ist zu erkennen, dass die Redoxreaktion diffusionskontrolliert abläuft.

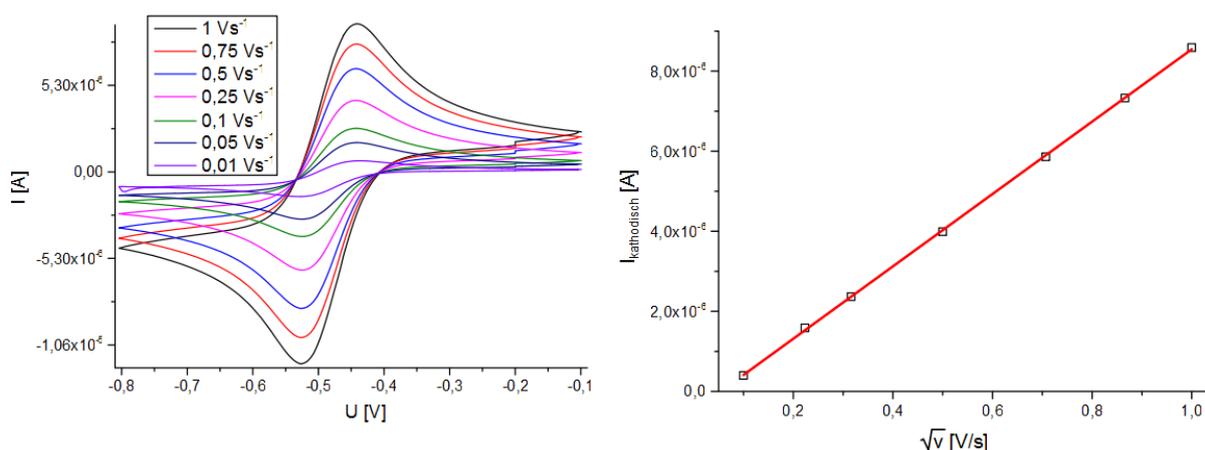


Abbildung 66: Cyclovoltammogramme des Co<sup>3+/2+</sup>-tachol-Komplex (pH = 10,46, Quecksilbertropfelektrode, *v* 10 - 1000 mVs<sup>-1</sup>) gemessen gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (links). Auftragung der Stromstärke gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeit *r* = 0,99993 (rechts).

Bei der Auswertung der Cyclovoltammogramme erhält man bei pH = 10,46 ein Redoxpotential von -281 mV gegen NHE mit einer mittleren Peakseparation von 85,4 mV.

Tabelle 43: Redoxpotentiale verschiedener Co(III)-Komplexe.

Komplex	Redoxpotential gegen NHE [mV]
[Co(daza) <sub>2</sub> ] <sup>3+/2+</sup>	-210 <sup>46</sup>
[Co(r-tacp) <sub>2</sub> ] <sup>3+/2+</sup>	-240 <sup>50</sup>
[Co(tachol) <sub>2</sub> ] <sup>3+/2+</sup>	-281
[Co(taci) <sub>2</sub> ] <sup>3+/2+</sup>	-370 <sup>12</sup>

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Somit stabilisiert tachol die Oxidationsstufe +III des Cobalts besser als der Ligand r-tacp und daza (Tabelle 43). Dies ist dem Umstand geschuldet, dass tachol, im Gegensatz zu den Liganden daza und r-tacp, ausschließlich sechsgliedrige Chelatringe ausbildet und diese nach Hancock für kleinere Kationen besser geeignet sind.<sup>64</sup> Dass tachol ein weniger negatives Potenzial als der Ligand taci besitzt, konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht geklärt werden.

#### 3.3.2.3. Kristallstruktur des *cis*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O

Die Synthese des Co-tachol-Komplexes erfolgte ausgehend von tachol · 3/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O im Verhältnis 2 zu 1. Die genaue Synthese und Trennung der Isomere ist in Abschnitt 4.16, respektive 4.17 beschrieben. Das Verfeinern der Daten aus der Röntgendiffraktion ergab folgende R-Werte, R<sub>1</sub> = 2,64 %, wR<sub>2</sub> = 7,3 %. Die Verbindung kristallisiert im triklinen P $\bar{1}$  Kristallsystem (Nr. 2). Abbildung 67 zeigt einen Ausschnitt aus der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur, wobei die Gegenionen und die Lösemittelmoleküle aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen wurden.

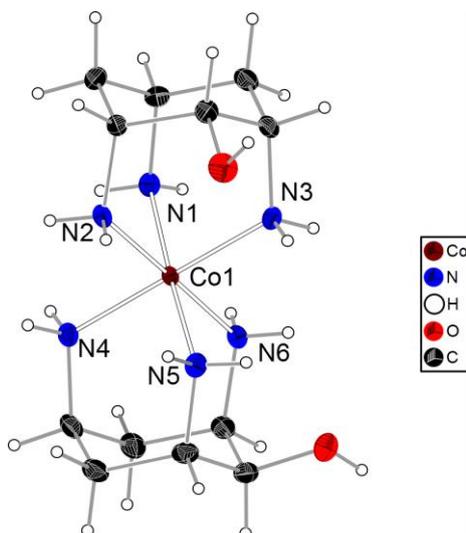


Abbildung 67: Ortep-Darstellung von *cis*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt. Die Lösemittelmoleküle und Gegenionen sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Co<sup>3+</sup> wird im Komplex leicht verzerrt oktaedrisch von zwei tachol-Einheiten umgeben, wobei tachol ausschließlich über die triaxiale NNN-Position koordiniert. Bei diesem Komplex stehen die beiden OH-Gruppen des Liganden auf der gleichen Seite, wodurch die *cis*-Konfiguration bestimmt wird. Tabelle 44 zeigt ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel. Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen und dem Zentralatom weichen untereinander ab, wobei die Bindungslängen zwischen Co1 - N5, Co1 - N3 und Co1 - N6, wenn man die Fehlergrenzen mit in Betrachtung einbezieht gleich sind. Darüber hinaus sind die

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Bindungslängen zwischen Co1 - N2 und Co1 - N4 im Rahmen der Fehlergrenzen gleich. Die stärkste Abweichung im Vergleich zu den anderen Bindungslängen findet sich bei Co1 - N1. Vergleicht man die gemessenen, mit den theoretischen Bindungslängen nach Orpen (1,965 Å<sup>34</sup>), so lässt sich auch hier, vor allem für Co1 - N1 eine relativ große Abweichung erkennen. Vergleicht man die Bindungslängen des *cis*-[Co(tachol)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> mit denen anderer zyklischer Triamine, wie dem aaz, oder dem strukturverwandten taci, so lässt sich feststellen, dass die Bindungslängen beim aaz kürzer und bei taci länger sind.<sup>12,46</sup> Die Bindungswinkel weichen um zwei bis drei Grad zum idealen Oktaeder ab, was für die oben erwähnte minimale Verzerrung spricht (Tabelle 44).

Tabelle 44: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des *cis*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O.

Co1 - N6	1,976(2)	N(3)-Co(1)-N(1)	89,81(7)	N(4)-Co(1)-N(1)	90,96(7)
Co1 - N5	1,972(2)	N(3)-Co(1)-N(2)	90,48(7)	N(5)-Co(1)-N(6)	88,17(7)
Co1 - N4	1,981(2)	N(3)-Co(1)-N(4)	179,15(7)	N(5)-Co(1)-N(4)	91,10(7)
Co1 - N3	1,972(2)	N(3)-Co(1)-N(5)	88,14(7)	N(5)-Co(1)-N(2)	91,33(7)
Co1 - N2	1,982(2)	N(3)-Co(1)-N(6)	90,10(7)	N(5)-Co(1)-N(1)	177,69(7)
Co1 - N1	1,992(2)	N(4)-Co(1)-N(6)	90,24(7)	N(6)-Co(1)-N(2)	179,22(6)
N(2)-Co(1)-N(1)	89,73(7)	N(4)-Co(1)-N(2)	89,17(7)	N(6)-Co(1)-N(1)	90,79(7)

Zieht man die Gegenionen und Lösemittelmoleküle in die Betrachtung mit ein, so fällt auf, dass sich zwischen den verschiedenen Perchlorationen und dem Komplex ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken ausbildet. Abbildung 68 zeigt einen Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückennetzwerk.

Tabelle 45: Gemessene Wasserstoffbrücken zwischen den Wasserstoffbrückendonoren und Wasserstoffbrückenakzeptoren.

X-H...A	Abstand [Å]	X-H...A	Abstand [Å]
N3-H17...O3	3,071(2)	O1-H10...O9	2,888(2)
N6-H23...O3	3,195(2)	N2-H15...O13	2,976(2)
N5-H21...O6	3,064(2)	N4-H20...O13	3,033(2)
N6-H24...O4	2,975(2)	O15-H2W...O14	2,913(3)
N1-H14...O4	3,077(3)	N4-H19...O14	3,024(2)
O2-H2O...O7	2,759(2)	N1-H13...O14	3,064(2)

X = Wasserstoffbrückendonoren; A = Wasserstoffbrückenakzeptoren

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Hierbei agieren die Sauerstoffe der Perchlorat Ionen ausschließlich als Wasserstoffbrückenakzeptoren. Die  $\text{NH}_2$ -Gruppen, OH-Gruppen und Wassermoleküle fungieren ausschließlich als Wasserstoffbrückendonoren. Eine Übersicht aller gemessenen Wasserstoffbrücken ist in Tabelle 45 gegeben. Alle Wasserstoffbrücken liegen in einem Bereich zwischen 2,5 - 3,2 Å und jeder Winkel ist größer als  $130^\circ$  ist. Die längste Wasserstoffbrücke findet sich mit 3,195(2) Å zwischen N6-H23...O3. Die kürzeste Wasserstoffbrücke bildet sich zwischen der OH-Gruppe O2 und dem Sauerstoffatom O7 des Perchlorations Cl2 aus, was sich durch die hohe Elektronegativität der Sauerstoffatome und der damit verbundenen Neigung zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken erklären lässt.

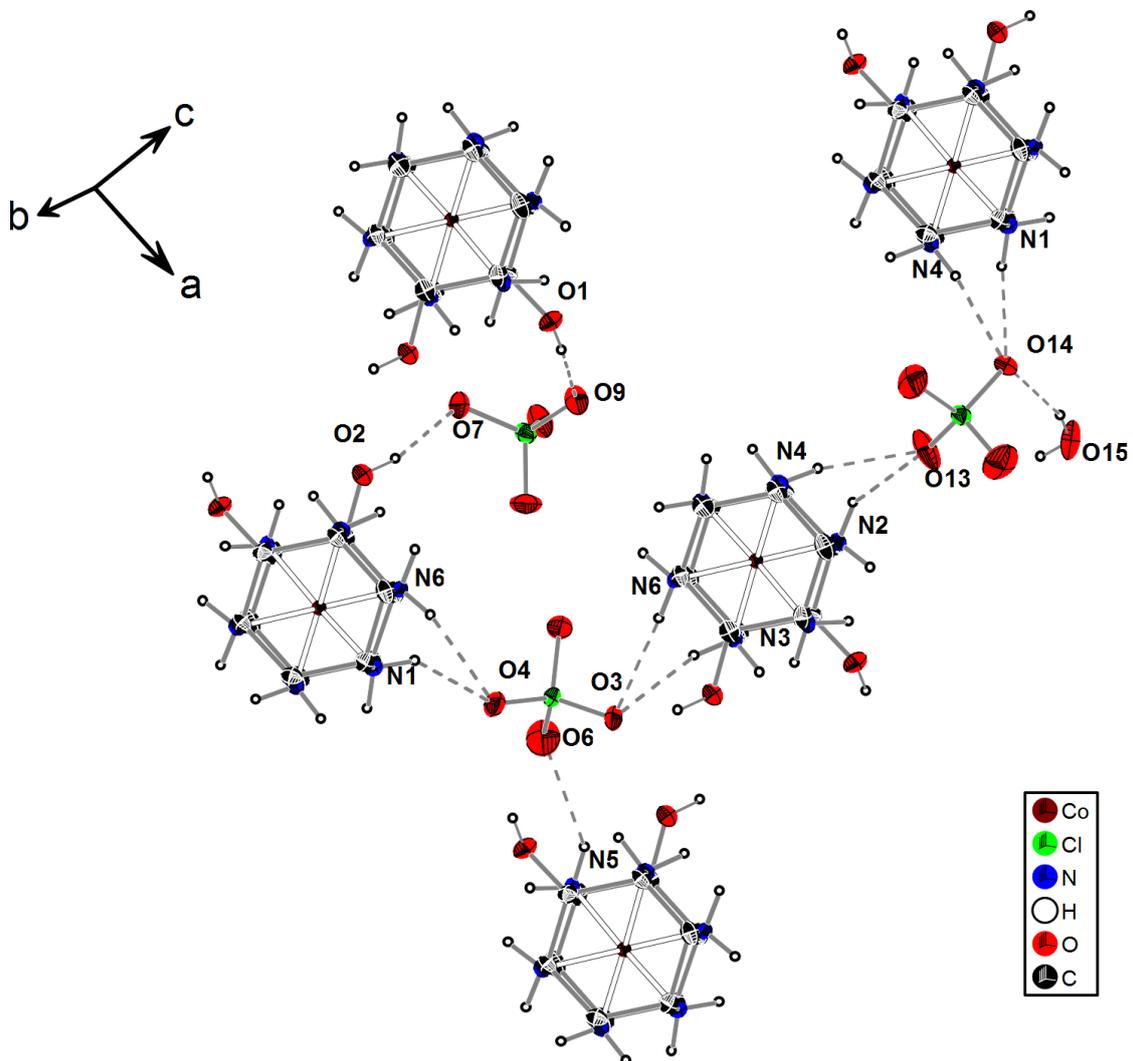


Abbildung 68: Blick in einen Ausschnitt aus der Einheitszelle des *cis*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O. Ausgewählte Wasserstoffbrücken zwischen Lösemittelmoleküle, Gegenionen und Ligandatomen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt. Die am C gebundenen H-Atome sind zur besseren Übersicht weggelassen.

#### 3.3.2.4. Kristallstruktur des *trans*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O

Die genaue Synthese und Trennung der Isomere ist in Abschnitt 4.16 respektive 4.18 beschrieben. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Kristallstruktur Pna2<sub>1</sub> (Nr. 33). Das Verfeinern der Daten aus der Röntgendiffraktometrie ergab folgende R-Werte: R<sub>1</sub> = 7,15 %, wR<sub>2</sub> = 15,1 %. Die relativ hohen R-Werte lassen sich durch die Fehlordnung der Sauerstoffatome am Perchlorat (Cl3), sowie den Lösemittelmolekülen erklären. Abbildung 69 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur.

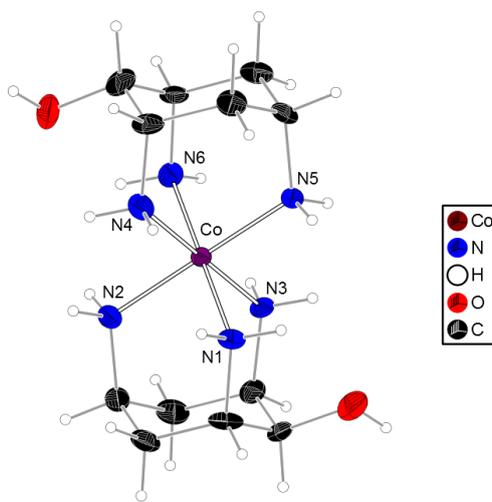


Abbildung 69: Ortep-Darstellung von *trans*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt. Die Gegenionen und Lösemittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Co(III) wird von zwei tachol-Liganden facial komplexiert, wobei der Ligand ausschließlich über die triaxiale NNN-Position angreift. Die Anordnung der Liganden erfolgt in *trans*-Position, wobei sich eine fast ideale oktaedrische Koordinationsgeometrie ergibt. Die maximale Abweichung zu den idealen Winkeln im Oktaeder ist immer < 2 ° (s. Tabelle 46). Ein Vergleich der gemessenen Bindungslängen und denen nach Orpen<sup>34</sup> zeigt im Rahmen der Fehlergrenzen eine geringe Abweichung. Die größte Abweichung respektive die längste Bindung findet sich zwischen Co-N2. Die kürzeste ist zwischen Co-N5, wobei diese im Rahmen der Fehlergrenzen mit denen aus der Literatur am besten übereinstimmt.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Tabelle 46: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des *trans*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O.

Co - N6	1,977(5)	N(2)-Co-N(5)	179,2(2)	N(3)-Co-N(1)	88,5(2)
Co - N5	1,968(5)	N(2)-Co-N(4)	90,5(2)	N(4)-Co-N(6)	89,0(2)
Co - N4	1,979(5)	N(2)-Co-N(3)	89,7(2)	N(4)-Co-N(5)	90,3(2)
Co - N3	1,981(5)	N(2)-Co-N(1)	89,9(2)	N(4)-Co-N(1)	91,1(2)
Co - N2	1,990(5)	N(3)-Co-N(6)	91,5(2)	N(5)-Co-N(6)	89,8(2)
Co - N1	1,979(5)	N(3)-Co-N(5)	89,5(2)	N(5)-Co-N(1)	90,2(2)
N(2)-Co-N(6)	90,0(2)	N(3)-Co-N(4)	179,4(2)	N(6)-Co-N(1)	179,9(3)

Mit Blick in die  $\vec{ab}$ -Ebene lassen sich die Wasserstoffbrücken zwischen den Perchlorationen als Wasserstoffbrückenakzeptoren und den Amin- bzw. OH-Gruppen als Wasserstoffbrückendonoren erkennen (Abbildung 70). Aufgrund der starken Fehlordnung der Sauerstoffatome am Cl3 sind diese Wasserstoffbrücken hier nicht eingezeichnet.

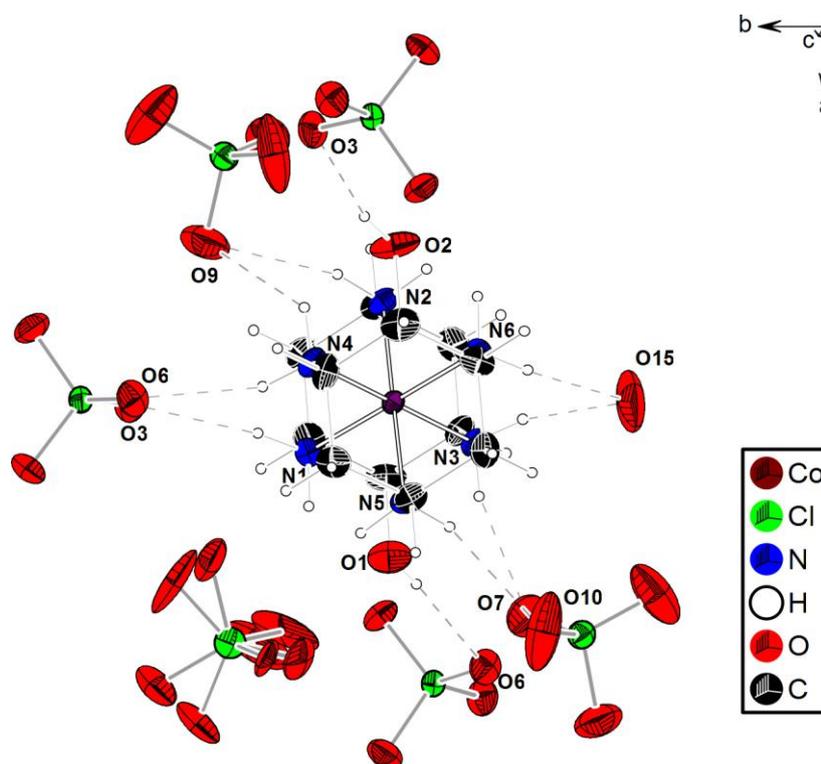


Abbildung 70: Blick in einen Ausschnitt aus der Einheitszelle des *trans*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O. Die Wasserstoffbrücken der Sauerstoffatome am Cl3 werden aufgrund deren Fehlordnung nicht berücksichtigt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt.

Die gemessenen Bindungslängen der Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 47 zusammengestellt. Alle liegen in einem Bereich zwischen 2,5 - 3,2 Å und jeder Winkel ist größer 130°. Die längste Wasserstoffbrücke findet sich zwischen N5-H5D···O10. Die kürzeste

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Brücke wird zwischen O15 und dem Amin N3 gemessen. Aufgrund der großen Ausdehnung der Schwingungsellipsoide des O15, werden diese Werte jedoch nicht genauer diskutiert.

Tabelle 47: Gemessene Wasserstoffbrücken zwischen den Wasserstoffbrückendonoren und Wasserstoffbrückenakzeptoren des *trans*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O.

X-H···A	Abstand [Å]	X-H···A	Abstand [Å]
O2-H14···O3	2,990(1)	N2-H2A···O9	3,173(1)
N1-H1B···O3	3,066(1)	N4-H4A···O9	3,151(1)
O1-H13···O6	2,955(1)	N5-H5D···O10	3,176(1)
N4-H4B···O6	3,026(1)	N3-H3C···O15	2,898(1)
N3-H3D···O7	3,046(1)	N6-H6A···O15	2,915(1)

X = Wasserstoffbrückendonoren; A = Wasserstoffbrückenakzeptoren

Nimmt man die fehlgeordneten Perchlorationen (Cl3) mit in Betrachtung, dann kann man sogar von einer kettenähnlichen Anordnung der Komplexe in  $\vec{a}$ -Richtung sprechen. Hierbei dienen die beiden Perchlorationen (Cl2 und Cl3) bzw. deren O-Atome als Wasserstoffbrückenakzeptoren (Abbildung 71).

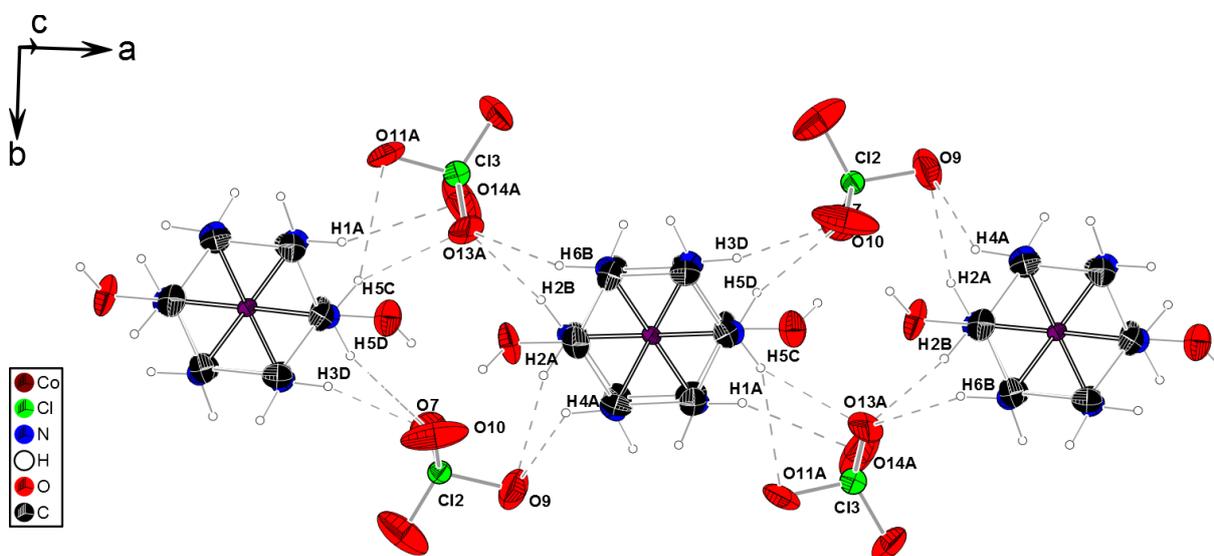


Abbildung 71: Wasserstoffbrücken zwischen den Perchlorationen und den koordinierenden Stickstoffatomen des *trans*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O. Für Cl3 ist nur eines beiden fehlgeordneten Perchlorat Ionen gezeichnet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt.

#### 3.3.2.5. Kristallstruktur des $[\text{Co(III)tacholCl}_2\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$

Der Co(III)tachol-Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr. 11) und wurde nach der Synthese 4.16 respektive 4.19 hergestellt. Das Verfeinern der Kristalldaten ergab folgende R-Werte:  $R_1 = 2,7 \%$ ,  $wR_2 = 6,9 \%$ . Die asymmetrische Einheit setzt sich dabei aus vier verschiedenen Komplexmolekülen und zwei unterschiedlichen Gegenionen zusammen.  $\text{Co}^{3+}$  ist dabei über die drei Amine des Liganden, über zwei Chlorid Atome und über ein Wassermolekül koordiniert (Abbildung 72).

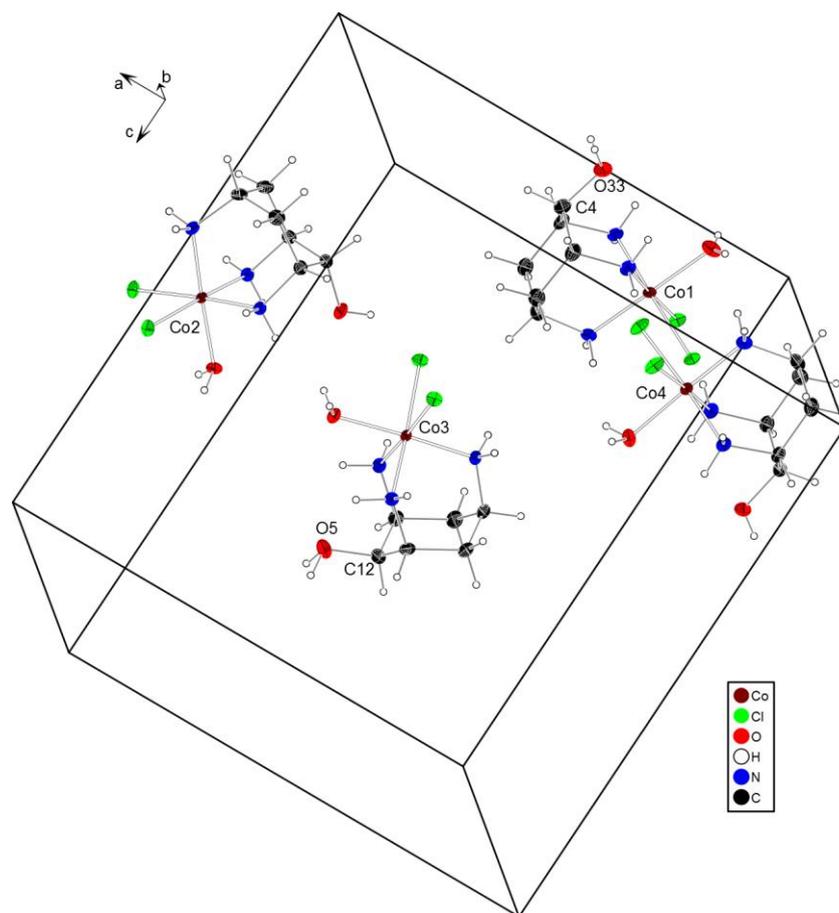


Abbildung 72: Die Ortep-Darstellung stellt einen Ausschnitt aus der asymmetrischen Einheit von  $[\text{Co(III)tacholCl}_2\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  dar. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt. Die nicht im Komplex gebundenen Gegenionen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die OH-Gruppen am C12 bzw. C4 zeigen eine Fehlordnung hinsichtlich ihrer Wasserstoffe. Da sich sowohl O5, als auch O33 auf einer Spiegelebene innerhalb des Komplexmoleküls befinden, liegt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der H-Atome zu je 50 % auf jeder Seite der Spiegelebene. Eine weitere Fehlordnung ergibt sich bei den Sauerstoffatomen der Perchlorationen Cl6. Sowohl die Bindungswinkel, als auch die Bindungslängen zwischen den

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Ligandatomen und dem jeweiligen Zentralatom weichen zwischen den einzelnen Komplexen nur geringfügig ab, weshalb die Diskussion dieser anhand der jeweiligen Mittelwerte erfolgt. Abbildung 73 zeigt exemplarisch eine solche Komplexeinheit.  $\text{Co}^{3+}$  ist dabei leicht verzerrt oktaedrisch von den Liganden umgeben (Tabelle 48). tachel koordiniert dabei wie erwähnt über die triaxiale Bindungsstelle. Weiterhin wird das Metallzentrum von einem  $\text{H}_2\text{O}$  Molekül (O), welches *trans*-ständig zu einem Amin ( $\text{N}'$ ) steht, sowie zwei Chlorid Ionen komplexiert. Diese stehen gegenüber den übrigen beiden  $\text{NH}_2$ -Gruppen ( $\text{N}''$ ).

Tabelle 48: Mittelwerte der Bindungswinkel des  $[\text{Co}(\text{III})(\text{tachel})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ .

	Winkel [°]		Winkel [°]
$\text{N}'\text{-Co- N}''$	91,8	$\text{O-Co-Cl}$	90,6
$\text{N}''\text{-Co- N}''$	91,2	$\text{N}'\text{-Co-Cl}$	90,6
$\text{N}'\text{-Co-O}$	178,3	$\text{N}''\text{-Co-Cl}$	89,2
$\text{N}''\text{-Co-O}$	87,0	$\text{N}''\text{-Co-Cl}$	177,6
$\text{N}'\text{-Co-Cl}$	90,6	$\text{O-Co-Cl}$	90,6
$\text{N}''\text{-Co-Cl}$	177,6	$\text{Cl-Co-Cl}$	90,5
$\text{N}''\text{-Co-Cl}$	89,2		

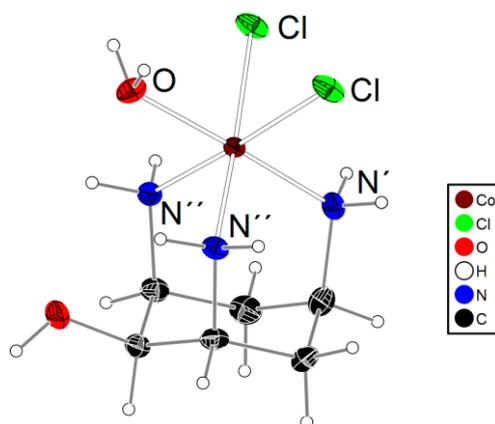


Abbildung 73: Ortep-Darstellung eines der Komplexmoleküle aus der Elementarzelle des  $[\text{Co}(\text{III})(\text{tachel})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt.

Die gemessenen Bindungsabstände zwischen  $\text{Co}^{3+}$  und den primären Aminen sind gegenüber denen nach Orpen deutlich kleiner. Der Abstand der Chloridionen dagegen zeigt bei diesem Vergleich eine sehr geringe Abweichung. Die größte Abweichung gegenüber den Literaturwerten zeigt das koordinierende Wasser (Tabelle 49). Vergleicht man die Co-N-Bindungslängen des 1:1 Komplexes mit denen der 1:2-Komplexe in Abschnitt 3.3.2.3 und 3.3.2.4, so lässt sich im Schnitt ein kürzerer Abstand beim 1:1-Komplex ausmachen. Ein

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Grund für die verkürzte Bindung der primären Amine könnte ein *trans*-Einfluss des Liganden tachol auf die beiden zu diesem Liganden *trans* ständigen Cl-Liganden sein. Dieser hat für die Amine zur Folge, dass die Bindungslänge zum Metall verkürzt, wohingegen die Bindungslänge der Liganden *trans* zu den Aminen verlängert wird. Dieses Phänomen des *trans*-Einflusses wurde bis jetzt am häufigsten bei quadratisch planaren Pt<sup>2+</sup>-Komplexen untersucht, wobei dieser Einfluss dort eine Verkürzung der Pt<sup>2+</sup>-Cl-Bindung, bei gleichzeitiger Verlängerung der Pt<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>-Bindung zur Folge hat.

Tabelle 49: Vergleich der Mittelwerte der Bindungslängen des [Co(III)(tachol)Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> mit theoretischen Bindungslängen nach Orpen, sowie [Co(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup> und [Co(NH<sub>3</sub>)]<sup>3+</sup>.

	Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]
Co - N''	1,938	Co - N	1,965 <sup>34</sup>	Co-NH <sub>3</sub>	1,958 <sup>65</sup>
Co - N'	1,925				
Co - O	1,967	Co - OH <sub>2</sub>	2,085 <sup>34</sup>	Co-OH <sub>2</sub>	1,975 <sup>66</sup>
Co - Cl	2,265	Co - Cl	2,260 <sup>34</sup>		

Ein weiterer Grund für die verkürzte Bindung im 1:1-Komplex könnte der Tatsache geschuldet sein, dass der 1:2-Komplex, im Gegensatz zu der 1:1-Spezies, hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen den koordinierenden Aminen sterisch etwas anspruchsvoller ist und sich die Bindungslänge damit ausdehnt. Ähnliches konnte bei dem Liganden taci beobachtet werden.<sup>13</sup>

Eine weitere Auffälligkeit ist, dass die Mittelwerte der Abstände zwischen den axial ständigen Aminen bei den 1:2-Komplexen größer als bei den 1:1-Komplexen sind. Zusätzlich lässt sich erkennen, dass bei der Zunahme der Co-N-Bindungslänge, für die hier gezeigten Co-taci- bzw. Co-tachol-Komplexe, auch die N-N-Abstände größer werden (Tabelle 50).

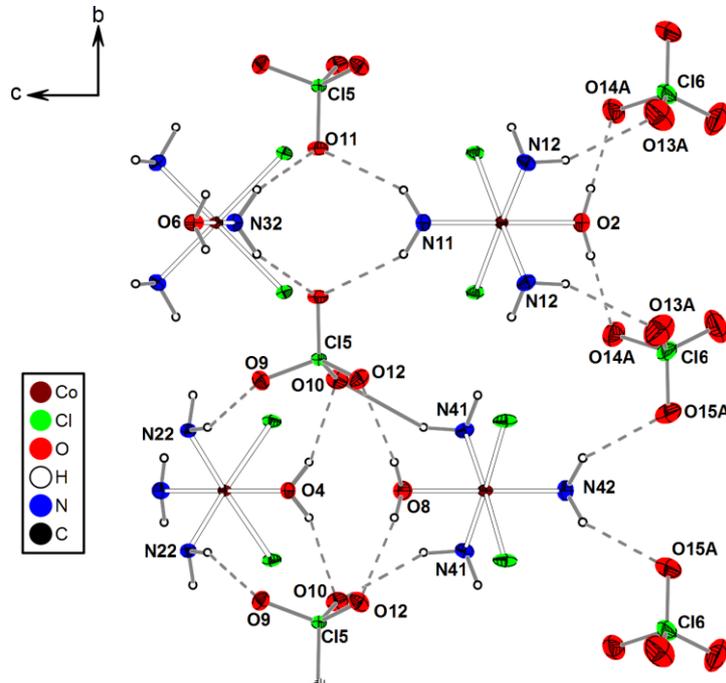
Tabelle 50: N-N-Abstände zwischen den axial ständigen Aminen des [Co(tachol)Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>3+</sup>-Komplex, des *cis*-[Co(tachol)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Komplex sowie des [Co(taci)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Komplex.

Komplex	Ø Co-N-Bindungslängen [Å]	Ø der N-N Abstände [Å]
[Co(tachol)Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O] <sup>3+</sup>	1,932	2,766
<i>cis</i> -[Co(tachol) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup>	1,979	2,797
[Co(taci) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup>	2,167 <sup>12</sup>	2,979

Zieht man nun die in Abbildung 72 nicht berücksichtigten Perchlorationen mit in die Betrachtung ein, so lässt sich ein kompliziertes Wasserstoffbrückenbindungssystem innerhalb des Kristalls feststellen. Abbildung 74 zeigt die Wasserstoffbrücken zwischen den Perchlorationen Cl5 und Cl6 und den an der Komplexbildung beteiligten Aminen bzw.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Wassermolekülen. Das Kohlenstoffgrundgerüst wird zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Die Vernetzung erfolgt entlang der  $\vec{a}$ - und  $\vec{b}$ -Achse, wobei hier nur die Verknüpfung in  $\vec{b}$ -Richtung dargestellt ist. Die Vernetzung in  $\vec{a}$ -Richtung erfolgt über die Atome O6 und N32.



**Abbildung 74: Wasserstoffbrücken zwischen den Perchlorationen und den an der Komplexbildung beteiligten Ligandatomen. Das Kohlenstoffgrundgerüst wurde zur besseren Übersicht weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt. Von den fehlgeordneten Perchlorationen (Cl6) ist nur eines gezeichnet.**

Alle Wasserstoffbrücken liegen, was den Abstand zwischen Donor und Akzeptor angeht, in einem Bereich zwischen 2,7 - 3,2 Å. Die Winkel der gemessenen Bindung sind hierbei 130 °. Neben Wasserstoffbrücken zwischen den Ligandatomen und den Gegenionen, bilden sich ebenso Wasserstoffbrücken zwischen drei unterschiedlichen Komplexeinheiten aus (Abbildung 75). Im Gegensatz zu den in Abbildung 74 beschriebenen handelt es sich hier allerdings nur um schwache Wechselwirkungen. Die Abstände zwischen Donor und Akzeptor liegen zwar mit durchschnittlich 2,9 Å im Bereich einer moderaten Bindungsstärke,<sup>57</sup> allerdings ist der Winkel mit  $\approx 109^\circ$  dafür sehr ungünstig.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

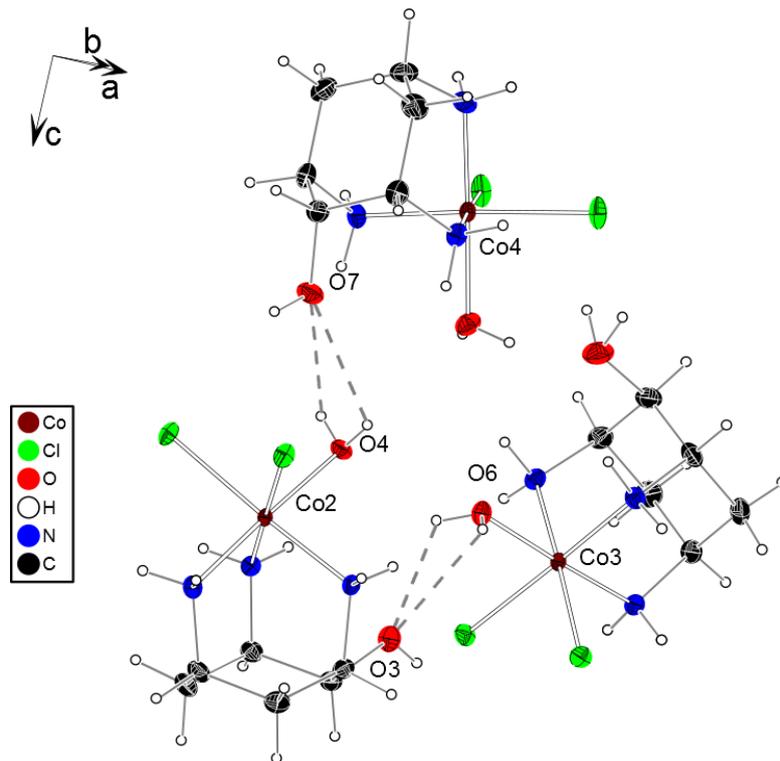


Abbildung 75: Wasserstoffbrücke zwischen den verschiedenen Komplexeinheiten. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt.

#### 3.3.3. Koordinationschemische Eigenschaften mit Ni<sup>2+</sup>

Für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Ni<sup>2+</sup> mit tachol wurden sowohl kontinuierliche potentiometrische Titrationskurven, als auch Titrationskurven nach dem Batch-Verfahren durchgeführt. Alle Titrationskurven wurden bei 25 °C und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgenommen. Die kontinuierlichen Titrationskurven wurden im 1:1 und 1:2 Verhältnis gemessen. Die beiden Batchtitrationen wurden nur im 1:2 Verhältnis angesetzt.

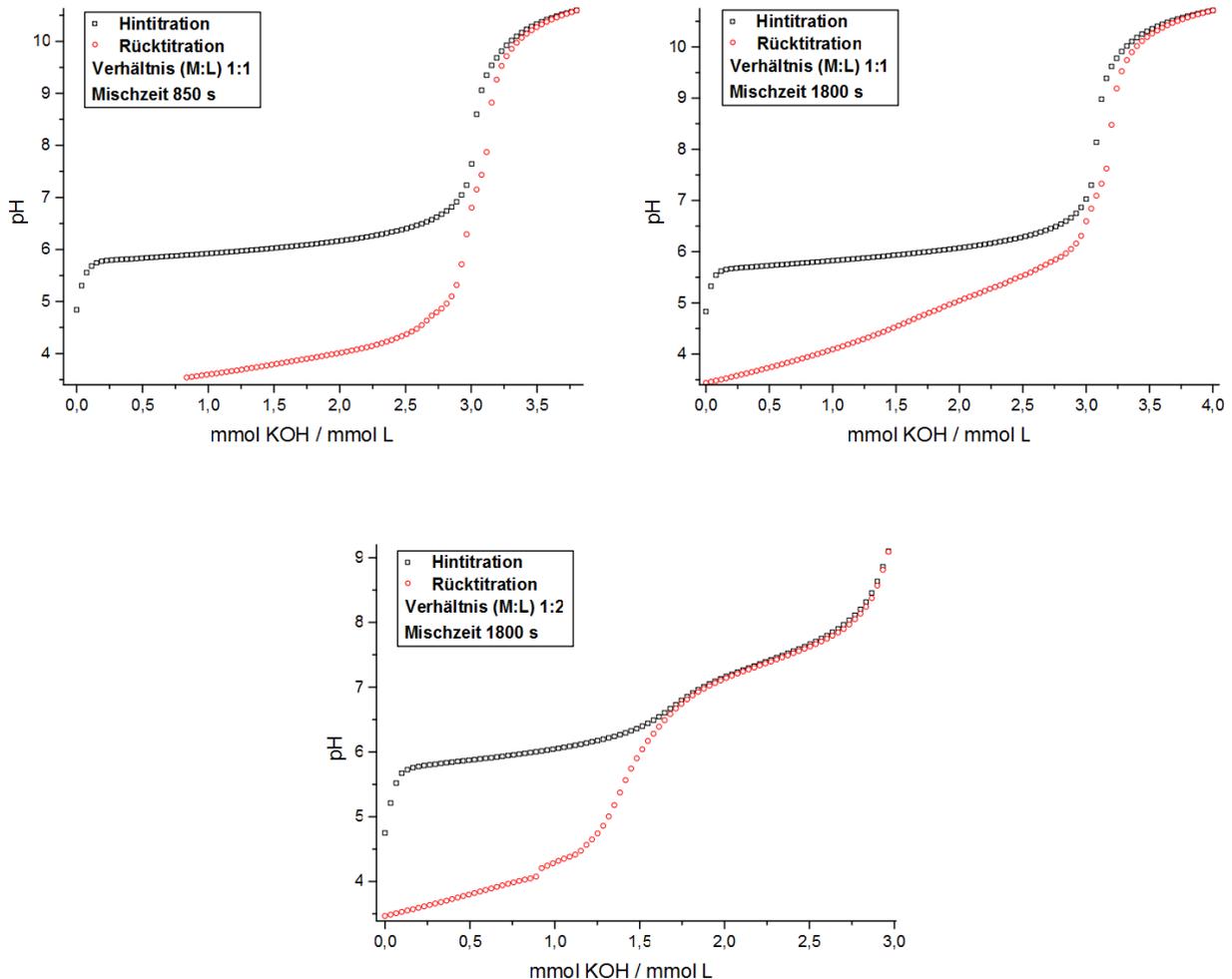


Abbildung 76: Kontinuierlich gemessene Titrationskurven von tachol mit Ni<sup>2+</sup> im 1:1-Verhältnis (oben) und 1:2-Verhältnis (unten). Es sind sowohl die Hintitration (schwarz) als auch die Rücktitration (rot) dargestellt (N<sub>2</sub>-Atmosphäre I = 0,1 M KCl, T = 25 °C).

Abbildung 76 zeigt verschiedene Titrationskurven, aufgenommen im kontinuierlichen Titrationsbetrieb. Bei allen Titrationskurven ist ein deutliches Problem bei der Gleichgewichtseinstellung zu beobachten. Die Titrationskurven der Hin- und Rücktitration im 1:1-Verhältnis zeigen sowohl bei einer Mischzeit von 850 s, als auch bei einer Mischzeit von 1800 s kein deckungsgleiches Verhalten (oben). Es lässt sich jedoch eine Verbesserung bei der Erhöhung der Mischzeit von 850 s auf 1800 s erkennen.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Das gleiche Bild liefert die Betrachtung der Hin- und Rücktitration im 1:2-Verhältnis. Hier wurde direkt eine Mischzeit von 1800 s gewählt (unten). Es zeigt sich zwar, dass hier eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Titrationskurven ab dem zweiten Sprung ( $\approx 1,6$  Äqu.) gegeben ist, allerdings lässt sich auch hier keine Mischzeit für eine Gleichgewichtseinstellung zur kontinuierlichen Titration finden. Eine weitere Erhöhung der Mischzeit würde zu fehlerhaften Messergebnissen im basischen Bereich führen, da die verwendeten Elektroden im stark basischen Medium über einen längeren Zeitraum (Mischzeiten  $> 1800$  s pro Messpunkt) keine verlässlichen Werte liefern. Aus diesem Grund wurde, wie beim Ni-daci-System erwähnt, das Batchverfahren zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten verwendet. Hierfür wurden zwei diskontinuierliche Messungen im 1:2-Verhältnis angesetzt und vermessen. Die Ergebnisse sowie die Messparameter sind in Tabelle 51 angegeben.

Tabelle 51: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ ) von  $\text{Ni}^{2+}$  mit tachol bei  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

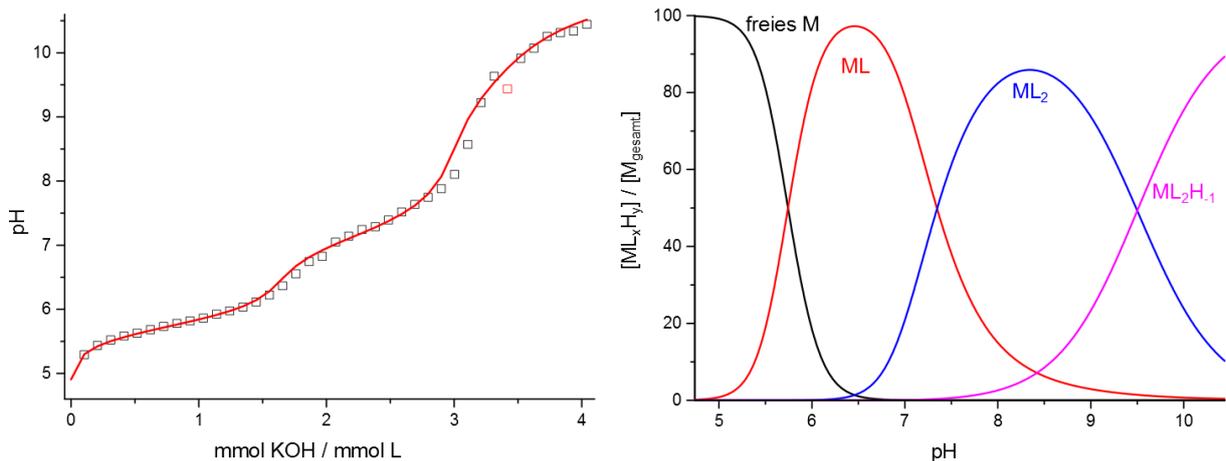
Methode	Potentiometrie	
Titrationstyp	diskontinuierlich	
Verhältnis (M:L)	1:2	
Konzentrationen (L)	1 mM	
Maßlösung	0,1 M KOH	
Ionenstärke	0,1 M KCl	
Messpunkte	40	
Mischzeit	2 Tage	
Zugabevolumen [ $\mu\text{l}$ ]	390	
pH-Bereich	4,74 - 10,44	
Anzahl der Messungen	2	
Teilchenmodell	1	2
$\log \beta_{110}^*$	10,90(4)	10,90(4)
$\log \beta_{120}^*$	18,1(1)	18,1(1)
$\log \beta_{12-1}^*$	8,6(2)	-
$\log \beta_{11-2}^*$	-	-6,1(2)
$\sigma$	1,124	1,143

\* $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^x \cdot [\text{L}]^y \cdot [\text{H}]^z$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> ( $\sigma$  entspricht Güte des Fit).

Es konnten für das Ni-tachol-System zwei plausible Teilchenmodelle gefunden werden. Im ersten Modell konnte eine 1:1-, eine 1:2- sowie eine deprotonierte 1:2-Spezies verfeinert werden. Die relativ hohen Standardabweichungen für die beiden 1:2-Spezies sind vor allem der diskontinuierlichen Messmethode geschuldet. Darüber hinaus sind im Bereich der  $\text{ML}_2$ -Spezies aufgrund des Sprungs wenig Punkte, was ebenfalls eine Erhöhung der Standardabweichung zur Folge haben kann. Abbildung 77 zeigt zum einen die Titrationskurve

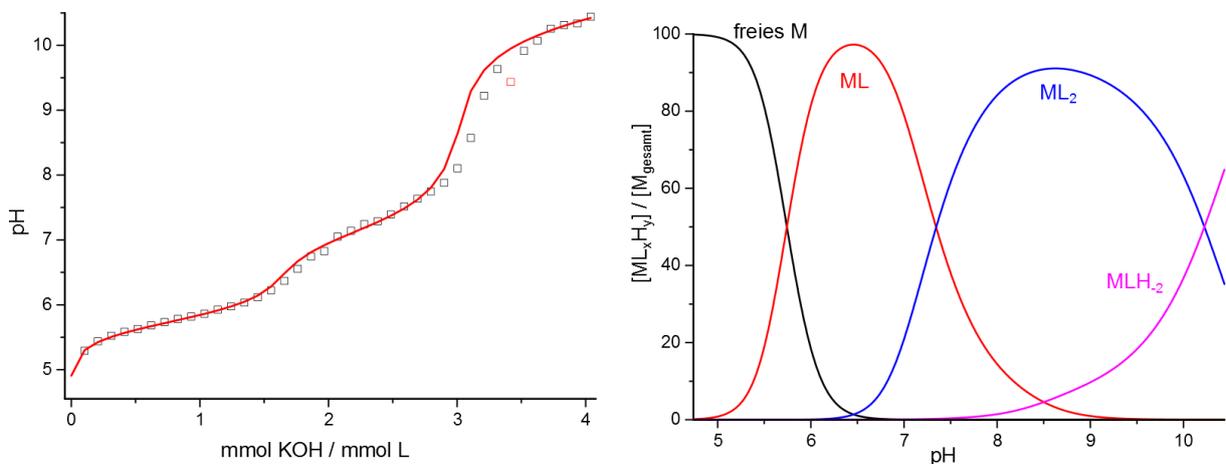
### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

und zum anderen die Teilchenverteilung der Batchtitration nach Teilchenmodell 1. Der bei der Titrationskurve rot eingezeichnete Punkt wurde für die Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten nicht berücksichtigt. Die 1:1 Spezies bildet sich ab einem pH von  $\approx 5$  zu signifikanten Mengen und erreicht bei  $\text{pH} = 6,5$  ihr Maximum. Das Maximum des 1:2-Komplex liegt im pH-Bereich von 8,5. Bei höheren pH-Werten gewinnt die deprotonierte 1:2-Spezies zunehmend an Bedeutung.



**Abbildung 77:** links: Titrationskurve (schwarze Quadrate) mit dem aus Hyperquad2008 bestimmten Fit (rot). Der rot gekennzeichnete Punkt wurde für die Berechnung der Stabilitätskonstanten nicht berücksichtigt ( $\text{N}_2$ -Atmosphäre,  $I = 0,1 \text{ M KCl}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Rechts: Mit HYSS 2009<sup>23</sup> simulierte Teilchenverteilung Ni:tachol 1:2;  $[\text{L}] = 1 \text{ mM}$ .

Im zweiten Teilchenmodell (Tabelle 51 / Abbildung 78) konnten eine 1:1-Spezies, eine zweifach deprotonierte 1:1-Spezies und der 120-Komplex bestimmt werden. Bei beiden Teilchenmodellen lässt sich kein Unterschied zwischen den bestimmten Konstanten aufgrund der Standardabweichung treffen. Lediglich der Fit des Teilchenmodells mit der  $\text{MLH}_2$ -Spezies zeigt einen minimal schlechteren Wert.



**Abbildung 78:** links: Titrationskurve (schwarze Quadrate) mit dem aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> bestimmten Fit (rot). Der rot gekennzeichnete Punkt wurde für die Berechnung der Stabilitätskonstanten nicht berücksichtigt ( $\text{N}_2$ -Atmosphäre,  $I = 0,1 \text{ M KCl}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Rechts: Mit HYSS 2009<sup>23</sup> simulierte Teilchenverteilung Ni:tachol 1:2;  $[\text{L}]_{\text{tot.}} = 1 \text{ mM}$ .

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Um nun eine Aussage über die Koordination des Liganden an das Metallzentrum treffen zu können, wird zunächst ein Vergleich der Stabilitätskonstanten für den 1:1- und den 1:2-Komplex mit bekannten bzw. in dieser Arbeit untersuchten zyklischen Triaminen bzw. Polyaminopolyalkoholen durchgeführt. Da in beiden vorgestellten Teilchenmodellen die gleichen Werte für die 1:1-Spezies mit  $\log\beta_{110} = 10,90(4)$  und für die 1:2-Spezies mit  $\log\beta_{120} = 18,1(1)$  bestimmt wurden, wird bei der Diskussion dieser Werte nicht zwischen den unterschiedlichen Modellen unterschieden (Tabelle 52).

Tabelle 52: Vergleich der Stabilitätskonstanten von tachol mit  $\text{Ni}^{2+}$  und ausgewählter zyklischer Triamine und Polyaminopolyalkoholen.

	aaz <sup>''45</sup>	daza <sup>''45</sup>	tach <sup>''67</sup>	taci <sup>''53</sup>	tachol	daci
$\log \beta_{110}$	11,34(2)	10,53	9,88	12,37(1)	10,90(4)	7,66(3)
$\log \beta_{120}$	22,16(2)	20,53	-	20,94(1)	18,1(1)	13,54(5)
$\log K_2$	10,82	10		8,27	7,2	5,88

$$\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^x \cdot [\text{L}]^y \cdot [\text{H}]^z; \quad (I = 0,1 \text{ M KCl}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

Wie die zyklischen Triamine aaz, daza und tach, koordiniert auch taci als reines Polyamin über seine drei Amine. Daneben koordiniert der Ligand daci über die NNO-Bindungsstelle. Demzufolge muss tachol ebenfalls über die Triaxiale NNN-Position koordinieren, da die Stabilitätskonstante im Bereich der zyklischen Triamine liegt.

Neben dem Vergleich der Stabilitätskonstanten, zeigen auch die von Merten synthetisierten Ni-tachol-Komplexe ausschließlich die Bindung über die triaxiale Position (Abbildung 79).<sup>18</sup>

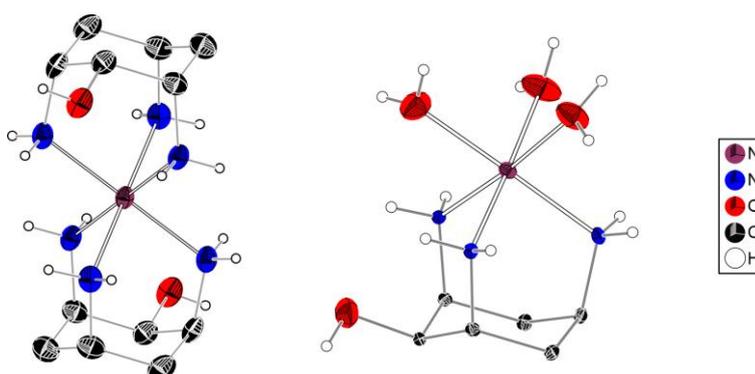


Abbildung 79: Ortep-Darstellung der 1:1- und 1:2-Komplexe von Ni-tachol. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt. Die H-Atome am Grundgerüst sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Somit gibt es für die deprotonierte Spezies des jeweiligen Teilchenmodells, abgesehen von *cis-* / *trans*-Isomerie, zwei mögliche Strukturen für die  $\text{MLH}_{-2}$ -Spezies und zwei für den  $\text{ML}_2\text{H}_{-1}$ -Komplex (Abbildung 80).

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

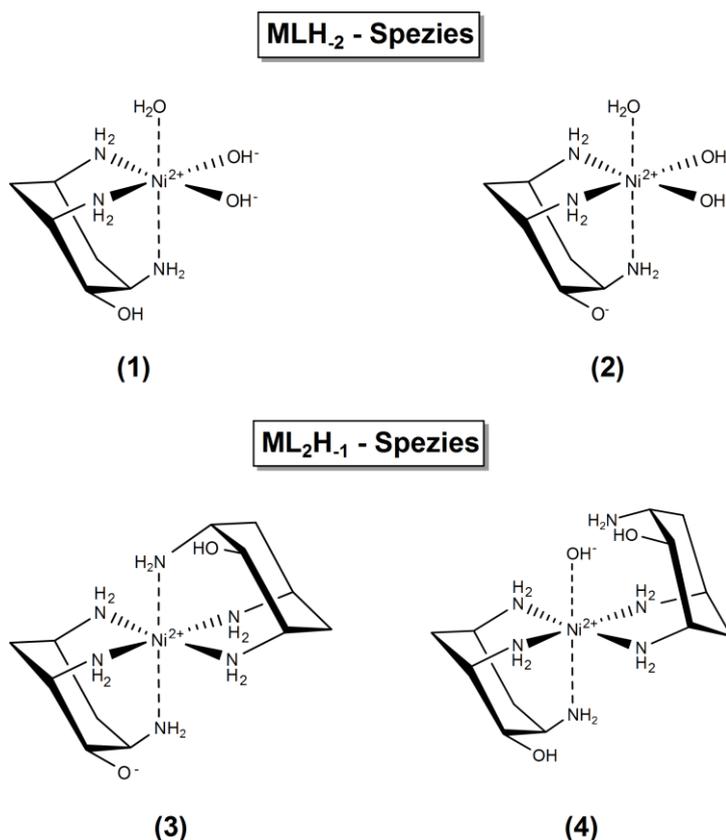


Abbildung 80: Strukturvorschläge für MLH<sub>2</sub> - und ML<sub>2</sub>H<sub>1</sub> - Spezies. *cis* / *trans*-Isomerie wird nicht berücksichtigt.

Bei der 11-2-Spezies kann die Deprotonierung zum einen, an den an das Metallzentrum koordinierenden H<sub>2</sub>O-Molekülen erfolgen **(1)**, oder zum anderen an einem koordinierenden H<sub>2</sub>O-Molekül und der nicht koordinierenden OH-Gruppe **(2)**. Der log $\beta$ -Wert von -6,1(2) ist jedoch für den zweifach deprotonierten Nickel-Komplex **(1)** viel zu hoch, wenn man bei einem pK<sub>S</sub>-Wert des Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> von  $\approx 10$  davon ausgeht,<sup>4</sup> dass durch die Koordination eines Aminliganden die Deprotonierungskonstante des freien M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> erhöht werden müsste. Ebenfalls zu hoch ist dieser Wert für den Strukturvorschlag **(2)**, denn auch hier müsste neben dem H<sub>2</sub>O-Molekül noch eine nicht koordinierende OH-Gruppe deprotoniert werden, deren pK<sub>S</sub>-Wert ebenfalls > 12 ist.

Die Deprotonierung kann für die 1:2-Teilchen einerseits an der nicht koordinierenden OH-Gruppe des Liganden erfolgen **(3)** (Abbildung 80). Die individuelle Deprotonierungskonstante ergibt hierfür einen Wert von log K<sub>dep.</sub> = 9,5(2), welcher jedoch für eine Deprotonierung einer nicht koordinierenden OH-Gruppe (pK<sub>S</sub> > 12) zu niedrig ist. Aus diesem Grund scheint diese Struktur nicht besonders plausibel. Andererseits könnte der ML<sub>2</sub>H<sub>1</sub>-Komplex über ein Wasser realisiert werden, welches ein vorher gebundenes Amin verdrängt und dann deprotoniert wird **(4)**. Bei der Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Ni<sup>2+</sup> und aaz wurde ebenfalls eine deprotonierte ML<sub>2</sub>H<sub>1</sub>-Spezies gefunden. Da bei aaz dieses Teilchen nur durch Verdrängen einesamins erfolgen kann und die individuelle Bildungskonstante für den ML<sub>2</sub>H<sub>1</sub> Ni tachol-Komplex von log K = 9,5(2) für eine

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Deprotonierung einer nicht koordinierenden OH-Gruppe zu gering ist, wird für den Liganden tachol die Struktur **(4)** postuliert.<sup>45</sup> Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Teilchenmodell mit den deprotonierten 1:2-Teilchen, bei denen die Bildung über eine Verdrängung eines koordinierenden Amin läuft, zutreffend ist.

#### 3.3.4. Koordinationschemische Eigenschaften mit Cu<sup>2+</sup>

Für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten wurden potentiometrische Titrations bei 25 °C und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Inertelektrolyt wurde KCl verwendet, wobei die Ionenstärke 0,1 M betrug. Es wurden sowohl Metall-Ligand-Verhältnisse von 1:2, als auch von 1:1 titriert. Alle Messungen wurden mit dem gleichen Teilchenmodell gemeinsam ausgewertet. Die Ergebnisse der verschiedenen Messreihen sind in Tabelle 53 zusammengefasst. Die Auswertung ergab sowohl mehrkernige Spezies in Form M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>x</sub> (-3 ≤ x ≤ 0) als auch einkernige ML<sub>2</sub>H<sub>x</sub>-Komplexe (x = 0, -1).

Tabelle 53: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten (logβ<sub>xyz</sub><sup>\*</sup>) von Cu<sup>2+</sup> mit tachol bei T = 25°C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Methode	Potentiometrie	
Titrationstyp	kontinuierlich	
Verhältnis (M:L)	1:1	1:2
Konzentrationen (L)	1 mM	
Maßlösung	0,1 M KOH	
Ionenstärke	0,1 M KCl	
Messpunkte	101	
Mischzeit	200	
Zugabevolumen [ml]	2,0	
pH-Bereich	3,35 - 10,01	3,36 - 10,44
Anzahl der Messungen	6	6
log β <sub>220</sub> <sup>*</sup>	26,42(1)	
log β <sub>22-1</sub> <sup>*</sup>	18,45(3)	
log β <sub>22-2</sub> <sup>*</sup>	9,74(3)	
log β <sub>22-3</sub> <sup>*</sup>	-1,5(1)	
log β <sub>120</sub> <sup>*</sup>	16,1(1)	
log β <sub>12-1</sub> <sup>*</sup>	6,4(1)	

\*β<sub>xyz</sub> = [M<sub>x</sub>L<sub>y</sub>H<sub>z</sub>] · [M]<sup>x</sup> · [L]<sup>y</sup> · [H]<sup>z</sup>. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> (σ = 2,069, entspricht Güte des Fit).

Aus den Teilchenverteilungen (Abbildung 81) ist zu erkennen, dass die Komplexbildung in beiden Verhältnissen ab einem pH ≈ 5 merklich beginnt und in beiden Verhältnissen die

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

mehrkernigen Teilchen die dominierenden Spezies sind. Zu Beginn der Titration bildet sich zuerst der  $M_2L_2$ -Komplex, welcher über 3 pH-Einheiten die dominierende Spezies ist. Im pH-Bereich zwischen 8 und 8,5 ist das  $M_2L_2H_{-1}$  und am Ende der Titration das  $M_2L_2H_{-2}$ -Teilchen dominierend. Die Koordination von zwei Ligand Einheiten an ein Metallzentrum tritt nur im 1:2-Verhältnis auf. Im gemessenen pH-Bereich werden nie mehr als 25 % dieser einkernigen Spezies gefunden.

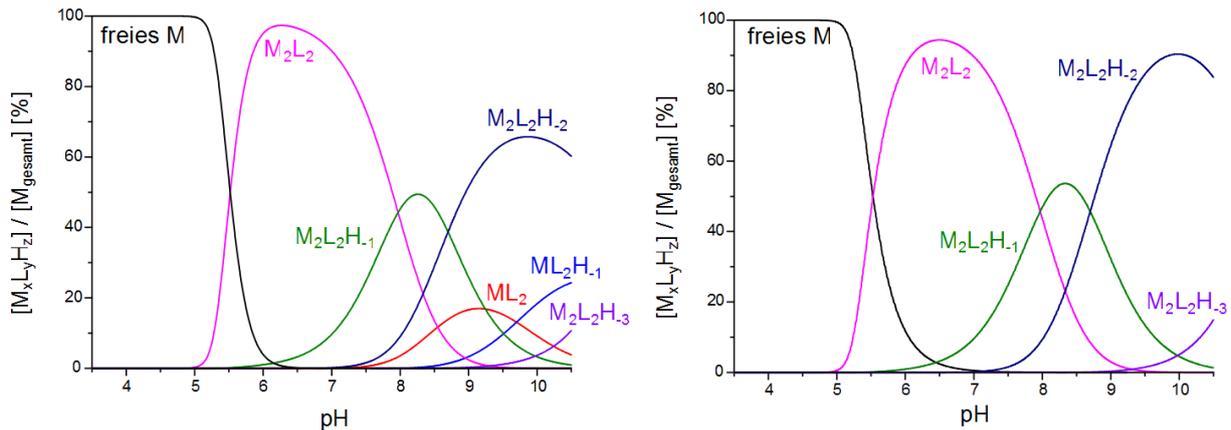


Abbildung 81: Mit HYSS 2009<sup>23</sup> simulierte Teilchenverteilung der Cu-tachol-Auswertung ( $[L] = 1\text{mM}$ , links: Verhältnis  $M:L = 1:2$ , rechts: Verhältnis  $M:L = 1:1$ ).

Vergleicht man die Stabilitätskonstante ( $\log\beta = 16,1(1)$ ) des  $ML_2$ -Komplexes mit der des Strukturverwandten *taci* ( $\log\beta = 18,79(1)$ ), so fällt auf, dass die des Cu-tachol-Komplexes um mehr als zwei Einheiten kleiner ist.<sup>53</sup> Hierbei bleibt anzumerken, dass die Stabilitätskonstanten der Cu-*taci*-Komplexe im 0,1 M  $KNO_3$  gemessen wurden. Abgesehen vom Einfluss des Inertsalzes, könnte die geringere Stabilität sicher in der für den Liganden ungünstigen triaxialen Position der koordinierenden Amine liegen. Um über die Amine am  $Cu^{2+}$  anzugreifen, unterläuft tachol genauso wie *taci* eine Sesselinversion. Im Gegensatz zum *taci*, ist der Energieaufwand zur Sesselinversion beim tachol aufgrund der zwei fehlenden OH-Gruppen womöglich größer und somit die triaxiale Position der Amine ungünstiger. Zum anderen könnte man aus dieser Tatsache darauf schließen, dass tachol mit  $Cu^{2+}$  keine N6 Koordination eingeht, was aufgrund der 4+2 Koordination des Cu- $d^9$ -Systems durchaus denkbar ist (Abbildung 82). Als mögliche Strukturvorschläge könnten demnach eine  $CuN_6$ - (**1**), eine  $CuN_5$ - (**2**) sowie eine *trans*- $CuN_4$ -Koordination (**3**) denkbar sein.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

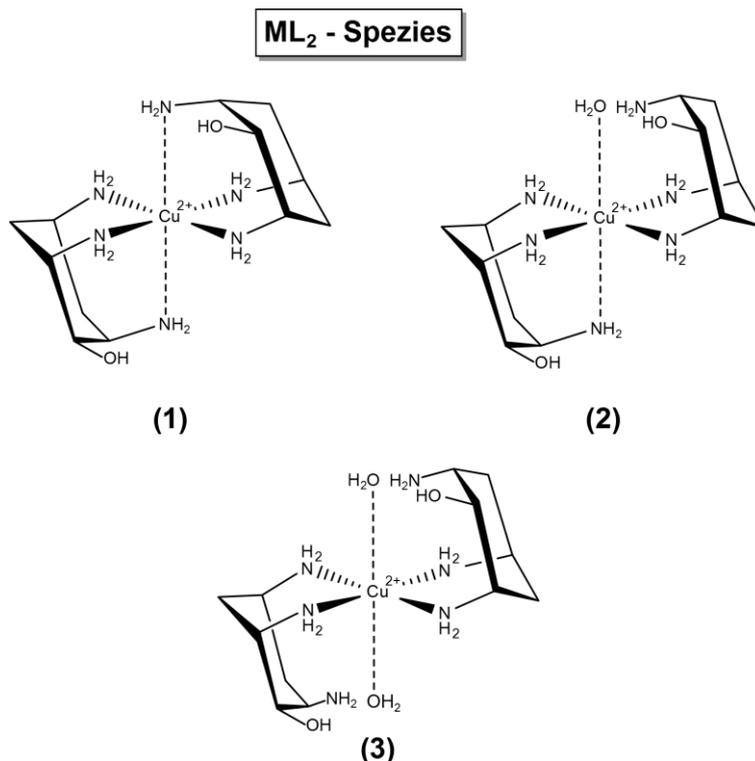


Abbildung 82: Strukturvorschläge für ML<sub>2</sub>-Komplexe

Bei der Deprotonierung zur ML<sub>2</sub>H<sub>x</sub>-Spezies wird wahrscheinlich ein H<sub>2</sub>O-Molekül ausgehend von Komplex **(2)** oder **(3)** in axialer Position deprotoniert. Die relativ hohe Standardabweichung für die ML<sub>2</sub>H<sub>x</sub>-Spezies ist zum größten Teil dadurch zu erklären, dass diese Teilchen im gemessenen pH-Bereich nur knapp über 20% vorliegen.

Es stellte sich nun die Frage, wie tachol im M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>-Komplex an Cu<sup>2+</sup> komplexiert und ob eine Kupfer-N6-Koordination realisiert werden kann. Für die erste Fragestellung sind in Abbildung 83 zwei mögliche Koordinationen für die mehrkernigen Spezies aufgezeigt. Im ersten Fall **(4)** werden zwei Cu<sup>2+</sup> verzerrt oktaedrisch von zwei Ligandeneinheiten koordiniert. Dabei dient die deprotonierte OH-Gruppe des tachol als Brückenligand. Die Deprotonierung könnte durch einen intramolekularen Protonentransfer zwischen den nicht koordinierenden Aminen und der OH-Gruppe begünstigt sein. Dass PAPA-Liganden dazu in der Lage sind, wurde schon in der Einleitung am Liganden taci gezeigt.<sup>3</sup> Die Deprotonierung hin zum M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>-3</sub> könnte dann über die beiden protonierten Amine und ein am Kupfer verbleibendes Wassermolekül ablaufen.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

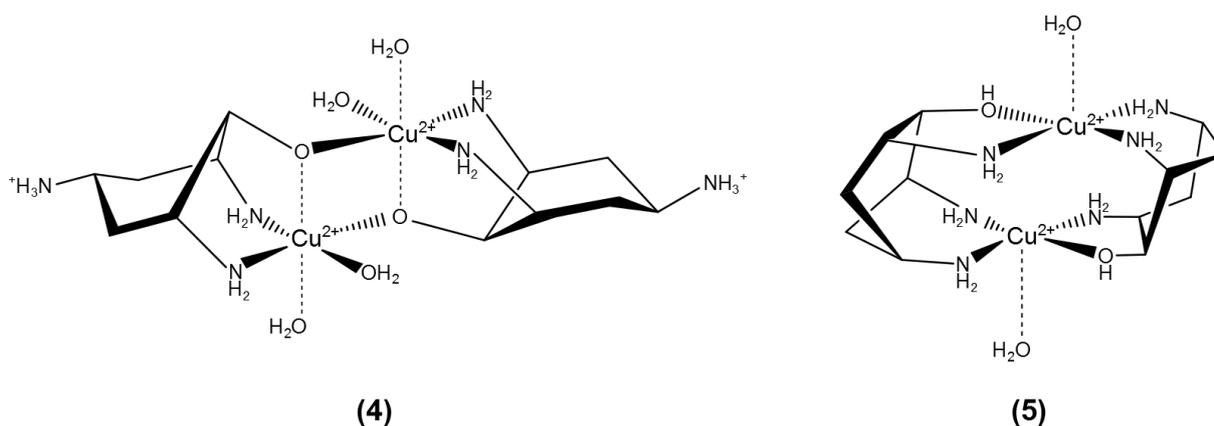


Abbildung 83: Mögliche Koordinationsmodi für den  $M_2L_2$ -Komplex von tachol mit  $Cu^{2+}$ .

Im zweiten Fall **(5)** werden die beiden Kupferionen von zwei Liganden quadratisch pyramidal gebunden. Dabei greift eine Ligandeneinheit jeweils bidentat am  $Cu^{2+}$  an. Hier könnte die Deprotonierung zum einen über die beiden axial gebundenen  $H_2O$  Moleküle und eine OH-Gruppe ablaufen, zum anderen über zwei OH-Gruppen und ein axial gebundenes Wasser. Zur Überprüfung, welcher der beiden Koordinationsmodi vorliegen könnte, wurden spektrophotometrische Messungen in Kombination mit potentiometrischen Messungen durchgeführt. Hierbei erfolgte bei jedem potentiometrisch aufgenommenen Messwert gleichzeitig die Aufnahme eines UV-Vis-Spektrums.

Um eine genügend starke Absorption des freien  $Cu^{2+}$  messen zu können, musste die Konzentration des Metalls und somit auch die des Liganden erhöht werden. Hierzu wurde im 1 M KCl-Medium gemessen. Die für die Messungen verwendeten Parameter sind in Tabelle 54 zusammengefasst.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Tabelle 54: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ ) von  $\text{Cu}^{2+}$  mit tachol für die potentiometrischen und spektrophotometrischen Messungen bei  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

Methode	Potentiometrie		Spektrophotometrie	
Titrationstyp	kontinuierlich		kontinuierlich	
Verhältnis (M:L)	1:1	1:2	1:1	1:2
Konzentrationen (M)	4 mM		4 mM	
Maßlösung	1 M KOH		1 M KOH	
Ionenstärke	1 M KCl		1 M KCl	
Messpunkte	101		101	
Mischzeit	200		200	
Zugabevolumen [ml]	0,8	1,6	0,8	1,6
pH-Bereich	4,36 - 10,08	4,15 - 11,37	4,36 - 10,08	4,15 - 11,37
Anzahl der Messungen	2	3	2	2
$\log \beta_{220}^*$	28,10(1)		29,07(4)	28,4(2)
$\log \beta_{22-1}^*$	19,59(6)		-	-
$\log \beta_{22-2}^*$	10,17(7)		-	-
$\log \beta_{120}^*$	16,79(5)		-	20,7(2)
$\log \beta_{12-1}^*$	6,75(6)		-	-

\* $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^x \cdot [\text{L}]^y \cdot [\text{H}]^z$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> ( $\sigma = 1,354$ , entspricht Güte des Fit). Bei der Spektrophotometrie wurden die in Klammern angegebenen Standardabweichungen nach  $s = \sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 / n - 1}$  berechnet.

Die Auswertung der potentiometrischen und spektrophotometrischen Messungen ergab für die 220-Spezies ähnliche  $\log\beta$ -Werte, wobei sich die  $\log\beta$ -Werte der  $\text{ML}_2$ -Teilchen stark unterscheiden. Ein Grund für die unterschiedlichen Werte konnte nicht gefunden werden. Die Bruttobildungskonstante der  $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3$ -Spezies ließ sich unter diesen Bedingungen nicht bestimmen, da sie in beiden Verhältnissen nur zu geringerem prozentualem Anteil vorkommt. Bei der spektrophotometrischen Auswertung konnten lediglich das  $\text{M}_2\text{L}_2$ - und das  $\text{ML}_2$ -Teilchen berechnet werden. Eine mögliche Erklärung hierfür wird später nachgeliefert. Da die spektrophotometrischen Titrationsen mit dem Programm ReactLab ausgewertet wurden, konnte keine gemeinsame Auswertung durchgeführt werden. Die in Tabelle 54 angegebenen Werte sind Mittelwerte aus den jeweiligen Einzel Messungen

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

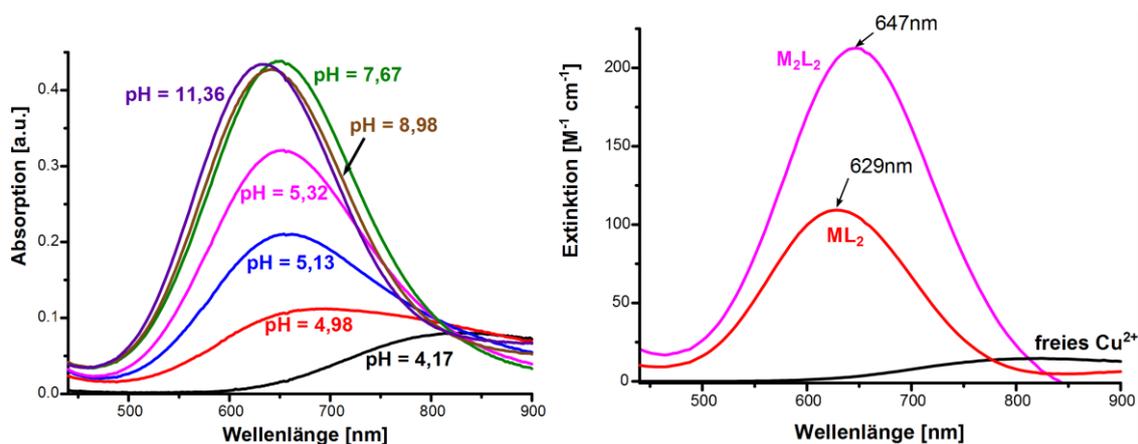


Abbildung 84: pH-Abhängigkeit der Vis-Spektren von Cu<sup>2+</sup> mit tachol (links). Mit ReactLab berechnete Individualspektren der berechneten Teilchen (rechts).

Abbildung 84 zeigt sowohl die mit dem Programm ReactLab ermittelten Individualspektren, als auch ausgewählte Spektren bei bestimmten pH-Werten. Hierbei ist ein Shift der Absorptionsmaxima von hohen Wellenlängen bei pH = 4,17 für das freie Kupfer hin zu niedrigeren Wellenlängen bei pH = 11,36 für die Komplexspezies erkennbar. Die Absorptionsmaxima der Individualspektren lassen auf eine bestimmte Koordination des Liganden an das Metallzentrum schließen.<sup>6,46</sup>

Tabelle 55: Korrelation zwischen Anzahl der Stickstoffatome die an Cu<sup>2+</sup> koordinieren und die Lage der Absorptionsmaxima.

Koordination von N an Cu <sup>2+</sup>	Absorptionsmaxima [nm]
CuN <sub>3</sub> meridional	600 – 620
CuN <sub>3</sub> facial	660 – 700
CuN <sub>4</sub>	500 – 600
Cu N <sub>2</sub> - <i>cis</i>	640 – 680
CuN <sub>6</sub>	615 – 640

Setzt man nun die gefundenen Absorptionsmaxima in Zusammenhang mit der möglichen Koordination der Stickstoffatome an das Cu<sup>2+</sup>, so lässt sich feststellen, dass für das M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>-Teilchen nur eine Kupfer-N<sub>2</sub>-*cis*-Koordination in Frage kommt. Betrachtet man nun die vorgeschlagenen Koordinationsmodi, so unterstützt nur Koordination **(1)** in Abbildung 83 dieses Ergebnis. Durch diese Art der Komplexbildung lässt sich auch erklären, warum die beiden deprotonierten Spezies bei der spektrophotometrischen Auswertung nicht auftauchen. Die Deprotonierung der beiden Amine hat keinen Einfluss auf die Absorption, da beide nicht in räumlicher Nähe zum Zentralatom liegen.

Anhand des Absorptionsmaximums ( $\lambda_{\max.} = 629$ ) für die ML<sub>2</sub>-Spezies kann Struktur **(3)** aus Abbildung 82 ausgeschlossen werden, da  $\lambda_{\max.}$  nicht im Bereich für eine CuN<sub>4</sub>-Koordination

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

liegt (Tabelle 55). Eine Kupfer N<sub>5</sub>-Koordinationsstelle (**2**) besitzt gegenüber einer N<sub>4</sub>-Koordinationsstelle einen rot-shift von  $\approx 50$  nm (Pentaamin-Effekt) und würde somit in dem Bereich der gefundenen Wellenlänge liegen.<sup>6,46</sup> Zusätzlich wäre bei einer N<sub>5</sub>-Koordinationsstelle noch durch H<sub>2</sub>O besetzt, welches dann zur ML<sub>2</sub>H<sub>-1</sub> deprotonieren könnte. Eine Kupfer N<sub>6</sub>-Koordinationsstelle (**3**) passt ebenfalls zum Absorptionsmaximum der berechneten ML<sub>2</sub>-Spezies. Ob der 1:2-Komplex nun über fünf oder sechs Stickstoffatome koordiniert wird, lässt sich abschließend nicht eindeutig sagen.

#### 3.3.5. Koordinationschemische Eigenschaften mit Zn<sup>2+</sup>

Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Zn<sup>2+</sup> und tachol wurden bei 25 °C und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Es wurden Metall-Ligand-Verhältnisse von 1:2 und 1:4 gewählt. Die Messparameter und Messergebnisse sind in Tabelle 56 zusammengefasst. Die Auswertung der Messungen im 1:2-Verhältnis erfolgten gemeinsam, aber nicht gemeinsam mit den Messungen im 1:4-Verhältnis, da dort eine andere Inertelektrolytkonzentration verwendet wurde.

Tabelle 56: Titrationsparameter und Stabilitätskonstanten ( $\log\beta_{xyz}$ ) von Zn<sup>2+</sup> mit tachol für die potentiometrischen Messungen bei T = 25°C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Methode	Potentiometrie		
Titrationstyp	kontinuierlich		
Verhältnis (M:L)	1:2	1:4	
Konzentrationen (L)	1 mM	4 mM	
Maßlösung	0,1 M KOH	1 M KOH	
Ionenstärke	0,1 M KCl	1 M KCl	
Messpunkte	91	77	
Mischzeit	800	1200	
Zugabevolumen [ml]	1,8	0,532	
pH-Bereich	3,3 - 9,59	4,42 - 9,85	
Anzahl der Messungen	7	5	
Teilchenmodell		1	2
$\log \beta_{110}$	7,13(1)	7,59(3)	7,58(4)
$\log \beta_{11-1}$	-1,37(1)	-	-1,60(9)
$\log \beta_{120}$	-	11,26(7)	-
$\sigma$	1,467	1,313	1,503

\* $\beta_{xyz} = [M_xL_yH_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008<sup>22</sup> ( $\sigma$  = Entspricht der Güte des Fit der Titrationskurve).

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

In beiden Verhältnissen konnte nur bis zu einem pH-Wert von knapp 10 titriert werden. Im 1:2-Verhältnis bildete sich bei höheren pH-Werten ein Niederschlag. Für das 1:4-Verhältnis traten bei höheren pH-Werten Probleme bei der Gleichgewichtseinstellung auf, die jedoch nicht genauer zu definieren waren. Die in beiden Verhältnissen gefundenen 110-Spezies ergaben unter der Berücksichtigung der unterschiedlichen Ionenstärke ähnliche Werte. Der einfach deprotonierte 1:1-Komplex konnte im 0,1 M KCl bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 bestimmt werden. Im 1:4-Verhältnis konnten neben dem 110-Teilchen bei zwei unterschiedlichen Teilchenmodellen entweder nur der 1:2-Komplex, oder die 11-1-Spezies berechnet werden. Sowohl die Auswertung mit 11-1-Spezies, als auch die Auswertung mit 120-Spezies lieferten plausible Ergebnisse. Eine gleichzeitige Berechnung aller drei Spezies konnte nicht realisiert werden. Die in Tabelle 56 gezeigte Auswertung für das Teilchenmodell 1 lieferte sowohl eine kleinere Standardabweichungen für die zu verfeinerten Werte und als auch einen besseren  $\sigma$ -Wert für den berechneten Fit, weshalb dieser Auswertung die größere Aussagekraft beigemessen wird.

Die Teilchenverteilungen (Abbildung 85) zeigen sowohl für das 1:2-, als auch für das 1:4-Verhältnis, dass die Bildung des 110-Komplexes ab  $\text{pH} \approx 6,5$  an Bedeutung gewinnt. Die 1:2-Spezies im 1:4-Verhältnis und die 11-1-Spezies im 1:2-Verhältnis treten ab einem pH von 8,5 bzw. 7,5 zu höheren Prozenten in Erscheinung. Ein Unterschied zwischen den Teilchenverteilungen ist zum einen im starken Abfall des freien Metalls und dem damit verbundenen steilen Anstieg des 110-Komplexes im 1:4-Verhältnis auszumachen. Zum anderen ist im 1:4-Verhältnis die ML-Spezies über einen größeren pH-Bereich die dominierende Spezies. Beides ist auf die Erhöhung der Konzentrationen der Reaktionspartner zurückzuführen. Die Konzentrationsabhängigkeit zur Bildung der jeweiligen Spezies könnte somit auch der Grund dafür sein, warum die 11-1- respektive die 120-Spezies nur in einem der beiden gemessenen Verhältnisse bestimmt werden konnte.

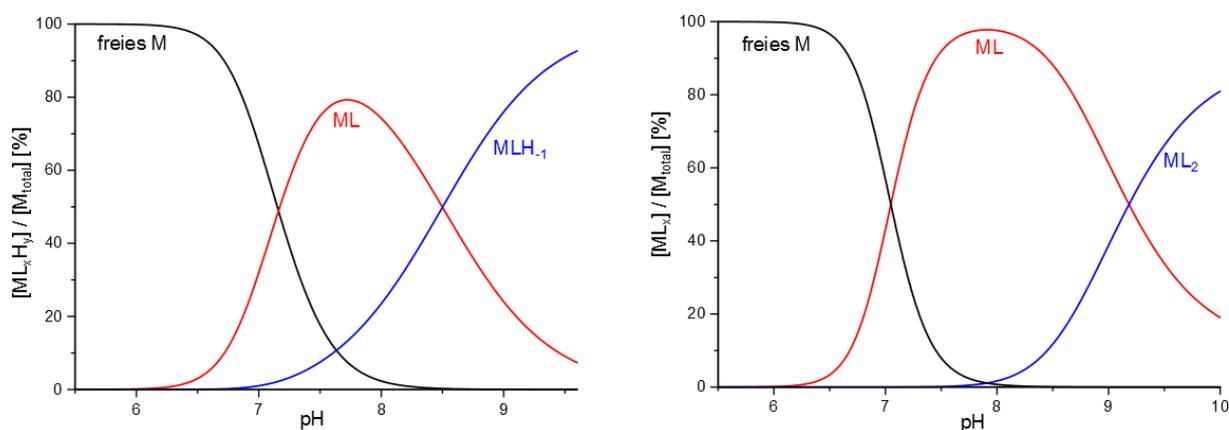


Abbildung 85: Mit HYSS 2009<sup>23</sup> simulierte Teilchenverteilung für das System Zn:tachol im 1:2 Verhältnis (links) und im 1:4 Verhältnis (rechts).

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Vergleicht man die Stabilität der 110-Komplexe von tachol und  $Zn^{2+}$  mit literaturbekannten zyklischen Triaminen bzw. Polyaminopolyalkoholen, so kann man feststellen, dass taci die stabilsten Komplexe bildet (Tabelle 57).

Bei den ersten drei Liganden taci, tachol und tach muss eine Sesselinversion stattfinden, damit diese über die drei Aminogruppen koordinieren können. Diese Sesselinversion ist mit einem Energieaufwand verbunden. Es zeigt sich, dass der Ligand taci diese Sesselinversion besser realisieren kann und somit eine höhere Stabilitätskonstante, als der untersuchte Ligand tachol, aufweist. Ein Grund hierfür sind die zusätzlichen OH-Gruppen in 2,4,6-Position im Falle des taci, die die Energie für die Sesselinversion minimieren. tach hingegen zeigt eine niedrigere Stabilität, da es keine OH-Gruppen besitzt, die den Energieaufwand für die ungünstige triaxiale NNN-Position verringern. Die Liganden *cis*-dapi und aaz weisen eine höhere Stabilität als tachol auf, da sie im Gegensatz zum tachol keiner direkten Sesselinversion bei der Koordination unterworfen sind.

Tabelle 57: Vergleich der Stabilitätskonstanten verschiedener Liganden mit  $Zn^{2+}$ .

	taci <sup>'53</sup>	tachol	tach <sup>'67</sup>	aaz <sup>'45</sup>	<i>cis</i> -dapi <sup>'68</sup>
$\log\beta_{110}$	8,40(1)	7,13(1)	6,90(5)	8,14(6)	7,93

$$\beta_{xyz} = [M_xL_yH_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}; \quad I = 0,1 \text{ M KCl}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Neben der potentiometrischen Titration konnte auch mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass mindestens zwei verschiedene Komplexspezies gebildet werden. Für die NMR-Titration wurden zwei Lösungen mit jeweils gleicher Konzentration angesetzt. Zum einen wurde der über einen Anionentauscher deprotonierte Ligand tachol in  $D_2O$  gelöst und zum anderen wurde  $ZnSO_4$  in  $D_2O$  gelöst.

Wie schon beim Liganden daci, mussten auch hier die NMR-Spektren bei einer Temperatur von 278 K aufgenommen werden, da die Komplexbildung mit Zink zu einer starken Verbreiterung der Signale führte. Die Senkung des  $pH^*$ -Wertes kann, wie es schon bei der NMR-Titration von daci mit Zink beobachtet wurde, auf die Bildung von  $Zn(OH)_2$  zurückgeführt werden. Aus diesem Grund konnte die NMR-Titration auch nur bis zu einer Zugabe von 270 ml  $Zn^{2+}$ -Lösung durchgeführt werden.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

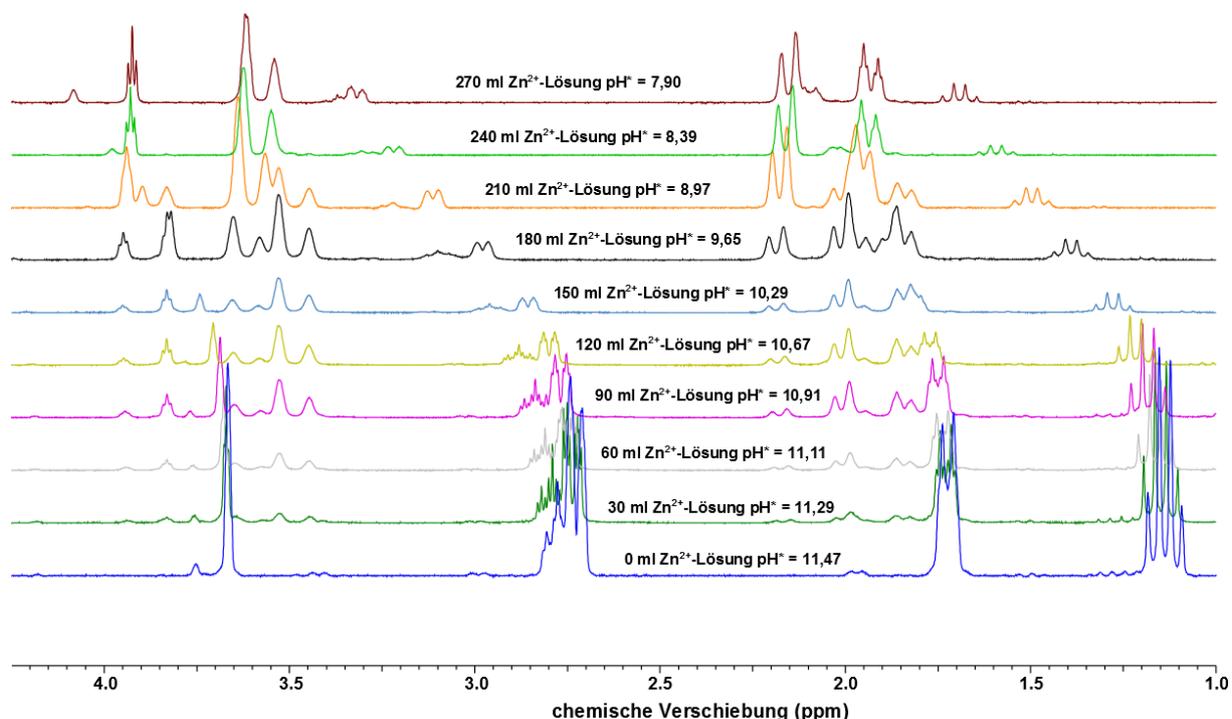


Abbildung 86: NMR-Spektren mit steigenden Stoffmengen an Zn<sup>2+</sup> (T = 278K).

Abbildung 86 gibt einen Überblick über den Verlauf der NMR-Titration und zeigt, dass mit steigender Zinkzugabe zum einen der pH\* sinkt, was ein Shiften der Signale des freien Liganden zur Folge hat, und zum anderen, dass zusätzliche Signale in Form von Komplexspezies an Signalintensität zunehmen. Diese unterliegen im gemessenen pH\*-Bereich keinem Shift. Es ist zu erkennen, dass mindestens zwei unterschiedliche Komplexspezies bei der NMR-Titration auftreten (Abbildung 87). Die Signale der Protonen, die mit (1)' - (5)' bzw. (1)'' - (5)'' gekennzeichnet sind, gehören jeweils zu den Protonensignalen der verschiedenen Komplexe. Die Signale (1)' - (5)' bilden sich bei höheren pH\*-Werten und einem Überschuss an Ligand. Diese Signale könnten auf die *trans*-ML<sub>2</sub>-Spezies hindeuten (Tabelle 58), da die C<sub>2h</sub>-Symmetrie der *trans*-ML<sub>2</sub>-Spezies die gleiche Anzahl an Signalen wie die des freien Liganden mit C<sub>S</sub>-Symmetrie aufweist. Aufgrund der C<sub>2</sub>-Symmetrie würde man für den *cis*-ML<sub>2</sub>-Komplex acht Signale erwarten, weshalb dieser hier nicht gebildet wird. Die Signale (1)'' - (5)'' sind bei niedrigeren pH\*-Werten und somit bei höherer Zn<sup>2+</sup>-Zugabe zu finden. Somit können diese auf die Bildung der 1:1-Spezies hinweisen. Auch bei diesen zeigt sich aufgrund der gleichen Symmetrie (C<sub>S</sub>), wie der des freien Liganden, die gleiche Anzahl an Signalen und die gleiche Integration (Tabelle 58). Die Integrationen in Tabelle 58 beziehen sich immer nur auf die Signale der jeweiligen Komplexspezies.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

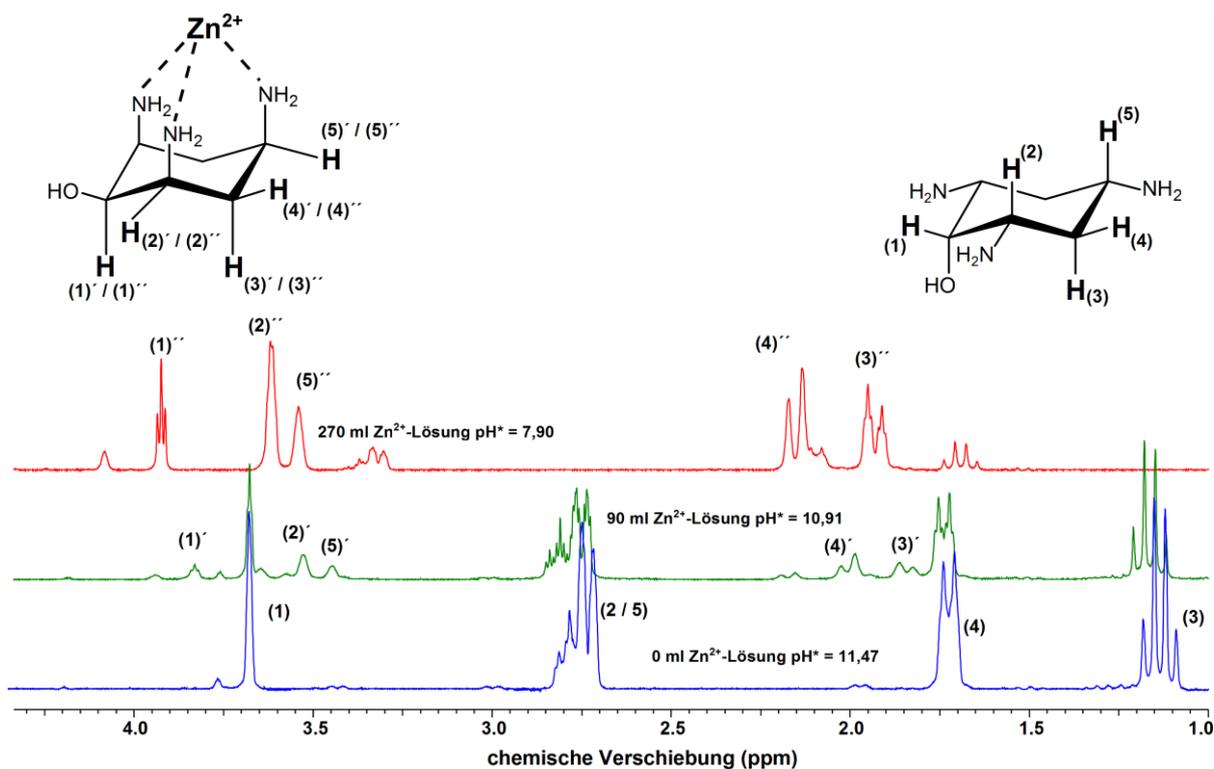


Abbildung 87: NMR-Spektren zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Komplexspezies (T = 278 K).

Die durch die Integration gewonnenen Informationen können jedoch nicht als Beweis für das Vorliegen der 1:1- bzw. der *trans*-ML<sub>2</sub>-Spezies angesehen werden, da die Integration nur zwischen den Signalen, die zu einem Komplex gehören, erfolgte. Um eine abschließende Aussage darüber zu machen, wie viel Ligand im Komplex gebunden ist, müsste analog zur Messung mit *daci* eine Referenzsubstanz zugefügt werden, anhand derer das Verhältnis von freiem zu komplexgebundenem Ligand bestimmt werden könnte. Zusätzlich müsste die Bildung von Zn(OH)<sub>2</sub> unterdrückt werden.

Tabelle 58: Übersichtstabelle der chemischen Verschiebung der Signale der verschiedenen Komplexe (T = 278 K).

	pH* = 11,47				
Signal	(1)	(2 / 5)	(4)	(3)	
δ [ppm]	3,66	2,76	1,72	1,14	
Integration	1	3	2	2	
	pH* = 10,91				
Signal	(1)´	(2)´	(4)´	(3)´	(5)´
δ [ppm]	3,89	3,53	2,01	1,84	3,45
Integration	2	4	4	4	2
	pH* = 7,90				
Signal	(1)´´	(2)´´	(4)´´	(3)´´	(5)´´
δ [ppm]	3,92	3,62	2,15	1,93	3,54
Integration	1	2	2	2	1

#### 3.3.6. Koordinationschemische Eigenschaften mit $Gd^{3+}$

Für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten, wurden Metall-Ligand-Titrationsen bei 25 °C unter  $N_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Dafür wurde zunächst ein Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 titriert. Bei diesem zeigte sich, dass sich ab einem pH-Wert von  $\approx 7,6$  ein Niederschlag bildete (Abbildung 88).

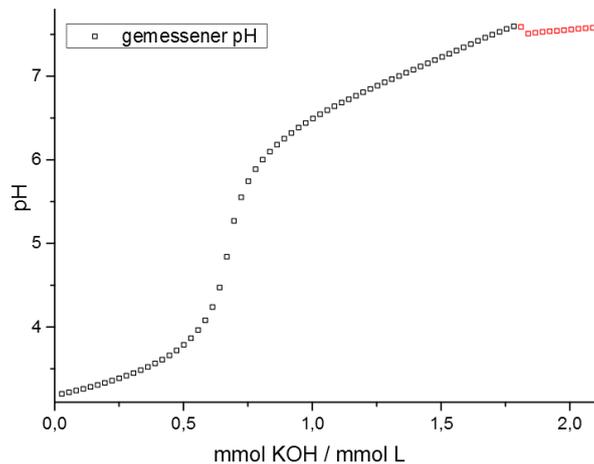


Abbildung 88: Titrationskurve von  $Gd^{3+}$  mit tachol im Verhältnis 1:2 ( $I = 0,1M$  KCl,  $N_2$ -Atmosphäre, 25 °C). Die rotmarkierten Messpunkte zeigen die Niederschlagsbildung.

Die Niederschlagsbildung könnte auf das Auftreten von  $Gd(OH)_3$  zurückzuführen sein. Um die Bildung des Hydroxids zu unterdrücken, wurde das Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 auf 1:4 verändert. Trotz einer Verdopplung der Ligandkonzentration, bildete sich weiterhin ein Niederschlag, der nur anhand des abfallenden Potentials analog zu Abbildung 88 zu erkennen ist. Es konnte mit dem bloßen Auge keine Niederschlagsbildung im Titrationsgefäß erkannt werden. Es lässt sich festhalten, dass die Komplexbildung zwischen  $Gd^{3+}$  und tachol sehr schwach und mit dieser Methode aufgrund des bei  $\approx 7,6$  auftretenden Niederschlags nicht zu bestimmen ist.

#### 3.3.7. Festkörperstruktur von Pt<sup>4+</sup>

Für die Synthese von  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{tachol})\text{Cl}_5]\text{ClO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurden tachol und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  im Verhältnis 1:1 in wenigen Millilitern  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und 3h erhitzt. Im Anschluss wurde durch  $\text{HClO}_4$  ein pH zwischen 2 und 3 eingestellt und die Lösung bei Raumtemperatur eindampfen gelassen. Abbildung 89 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur

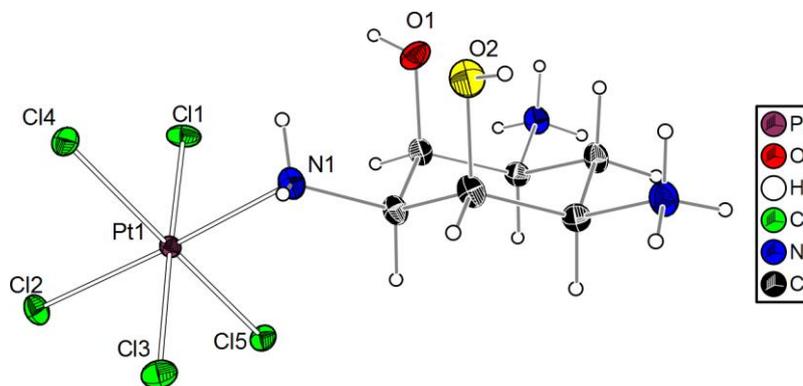


Abbildung 89: Ortep-Darstellung von  $[\text{Pt}(\text{tachol})\text{Cl}_5]\text{ClO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt. Die unterschiedliche Färbung der Sauerstoffatome gibt den Grad der Fehlordnung an (rot 60%, gelb 40%). Die Gegenionen und Lösemittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

$\text{Pt}^{4+}$  wird verzerrt oktaedrisch von fünf Chlorid und einem Amin vom Liganden tachol umgeben. Die verbleibenden beiden Amine N2 und N3 des Liganden sind protoniert. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit R-Werten von  $R_1 = 2,03 \%$  und  $wR_2 = 5,4 \%$ . Das O-Atom des Liganden ist in dieser Kristallstruktur fehlt geordnet, wobei das Besetzungsverhältnis O1 60 % zu O2 40 % ist. Die unterschiedliche Färbung der Sauerstoffatome O1 (rot) und O2 (gelb) sollen diese Fehlordnung im Kristall deutlich machen soll.

Tabelle 59: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des  $[\text{Pt}(\text{tachol})\text{Cl}_5]\text{ClO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Pt(1)-N(1)	2,086(2)	N(1)-Pt(1)-Cl(4)	84,78(6)	Cl(1)-Pt-Cl(2)	91,28(2)
Pt(1)-Cl(1)	2,3135(6)	N(1)-Pt(1)-Cl(3)	87,95(7)	Cl(2)-Pt-Cl(5)	89,11(2)
Pt(1)-Cl(2)	2,3139(6)	N(1)-Pt(1)-Cl(2)	175,69(6)	Cl(2)-Pt-Cl(4)	91,22(2)
Pt(1)-Cl(3)	2,3151(6)	N(1)-Pt(1)-Cl(1)	90,42(7)	Cl(2)-Pt-Cl(3)	90,36(2)
Pt(1)-Cl(4)	2,3171(6)	Cl(1)-Pt-Cl(5)	88,32(2)	Cl(3)-Pt-Cl(5)	91,58(2)
Pt(1)-Cl(5)	2,3233(6)	Cl(1)-Pt-Cl(4)	91,20(2)	Cl(4)-Pt-Cl(5)	179,42(2)
N(1)-Pt(1)-Cl(5)	94,90(6)	Cl(1)-Pt-Cl(3)	178,36(2)	Cl(4)-Pt-Cl(3)	88,90(2)

Vergleicht man die gemessenen Bindungsabstände (Tabelle 59) mit denen nach Orpen,<sup>34</sup> so sind die im oben gezeigten Komplex für Cl<sup>-</sup> kürzer, die Bindung zum Amin hingegen länger.

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Die Verzerrung des Koordinationspolyeders geht dabei hauptsächlich vom N1 aus. Alle von diesem Atom ausgehenden Bindungswinkel weichen am Stärksten vom idealen Verhalten ab.

Tabelle 60: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren.

X-H...A	Abstand [Å]	X-H...A	Abstand [Å]
N2-H10...O11	2,8344(1)	N3-H13...O9	2,8966(1)
O11-H26...O8	3,0584(1)	N3-H12...O4	3,0743(1)
O8-H28...O9	2,8503(1)	N3-H14...O12	2,8695(1)
O9-H18...O10	2,8280(1)		

X = Wasserstoffbrückendonoren; A = Wasserstoffbrückenakzeptoren

Zieht man die Lösemittelmoleküle und Gegenionen in die Betrachtung mit ein, so lässt sich ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken zwischen den H<sub>2</sub>O-Molekülen, dem Liganden und dem Perchlorat als Gegenion erkennen (Abbildung 90). Alle gemessenen Wasserstoffbrücken (Tabelle 60) liegen in einem Bereich zwischen 2,7 - 3,2 Å. Alle dazugehörigen Winkel sind > 130°. Die protonierten Amine sind dabei ausschließlich Wasserstoffbrückendonoren. Die Wassermoleküle O11, O8 und O9 agieren sowohl als Wasserstoffbrückendonor, als auch als -akzeptor. Die Wassermoleküle O12 und O10 sowie O4 des Perchlorat fungieren in dieser Struktur ausschließlich als Wasserstoffbrückenakzeptoren.

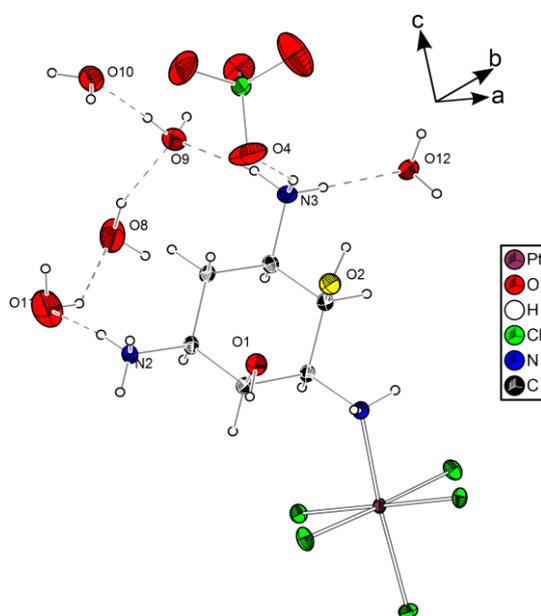


Abbildung 90: Wasserstoffbrücken von [Pt(tachol)Cl<sub>5</sub>]ClO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem fest vorgegebenen Radius dargestellt. Die unterschiedliche Färbung der Sauerstoffatome gibt den Grad der Fehlordnung an (rot 60%, gelb 40%).

#### 3.3.8. Zusammenfassung

Die in Abschnitt 3.3 und folgende erhaltenen Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass der Ligand tachol mit den untersuchten Metallen der ersten Übergangsreihe eher schwache Komplexe bildet. Die Komplexbildung erwies sich mit den Metallen  $Mn^{2+}$  aus der ersten Übergangsreihe und  $Gd^{3+}$  aus der Gruppe der Lathanoide als so schwach, dass keine Stabilitätskonstante bestimmt werden konnte.

Neben diesen Metallen machte auch die Oxidationsempfindlichkeit der  $CoL_x$ -Spezies ( $1 \leq x \leq 2$ ) die Bestimmung der Stabilitätskonstanten unmöglich. In diesem Zusammenhang konnte allerdings die Koordination über die triaxiale NNN-Position für drei verschiedene  $Co^{3+}$ -Komplexe bestätigt werden. Aus den Daten der Einkristalldiffraktometrie konnte zudem entnommen werden, dass diese einkernigen Metallkomplexe des Liganden in der Lage sind netzwerkartige Strukturen in Form von Wasserstoffbrücken auszubilden.

Das Redoxpotential ( $E = -281$  mV gegen NHE) des  $cis-[Co(tachol)]^{3+/2+}$ -Systems ist vergleichbar mit dem des taci und anderer zyklischer Triamine. Zudem unterstützt es die von Hancock durchgeführte Untersuchung hinsichtlich der Stabilität von fünfgliedrigen bzw. sechsgliedrigen Chelatringen gegenüber großen bzw. kleinen Ionen.<sup>64</sup>

Aus den Stabilitätskonstanten für  $Ni^{2+}$  und  $Zn^{2+}$  ergibt sich, dass der Ligand die Metalle sowohl was die 1:1-, als auch was die 1:2-Komplexe angeht ausschließlich über die triaxiale NNN-Koordination komplexiert. Bei diesen Metallen konnte ebenfalls gezeigt werden, dass tachol ausschließlich einkernige Komplexe bildet. Tabelle 61 gibt einen Überblick, über die in dieser Arbeit erhaltenen Stabilitätskonstanten. Die geringere Stabilität gegenüber dem strukturverwandten Liganden taci<sup>53</sup> lässt sich darin begründen, dass tachol zur Koordination über die drei primären Amine eine Sesselinversion durchführen muss. Diese benötigt mehr Energie, als dies beim taci, aufgrund zweier zusätzlicher OH-Gruppen, der Fall ist.

Tabelle 61: Vergleich der Stabilitätskonstanten von tachol mit  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Zn^{2+}$ .

	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	
	0,1 M KCl	0,1 M KCl	0,1 M KCl	1 M KCl
$\log\beta_{110}^*$	10,90(4)	-	7,13(1)	7,51(1)
$\log\beta_{11-1}^*$	-	-	-1,37(1)	-
$\log\beta_{220}^*$	-	26,42(1)	-	-
$\log\beta_{22-1}^*$	-	18,45(3)	-	-
$\log\beta_{22-2}^*$	-	9,74(3)	-	-
$\log\beta_{22-3}^*$	-	-1,5(1)	-	-
$\log\beta_{120}^*$	18,1(1)	16,1(1)	-	11,12(7)
$\log\beta_{12-1}^*$	8,6(2)	6,4(1)	-	-

\* $\beta_{xyz} = [M_xL_yH_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen entsprechen dem dreifachen Wert aus Hyperquad 2008.<sup>22</sup>

### 3. Koordinationschemische Eigenschaften von 2,4,6-Triaminocyclohexanol

Neben den oben gezeigten Stabilitätskonstanten, wird die Reihenfolge der Komplexstärke auch durch die Auftragung der einzelnen Metall-Titrationskurven in Bezug zu der des reinen Liganden deutlich (Abbildung 91).

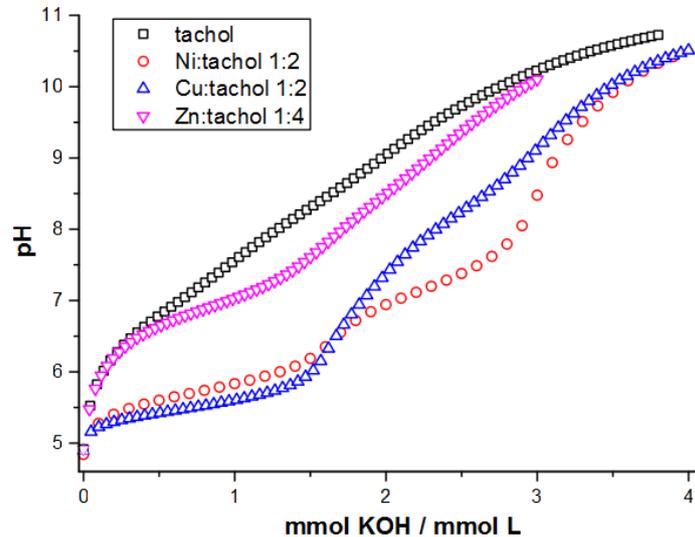


Abbildung 91: Titrationskurven des Liganden tachol mit und ohne die Übergangsmetalle (Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>). Für alle Titrationen ist [L] = 1mM (I = 0,1 M KCl, T = 25 °C).

Dass der Ligand, wie seine strukturverwandten Vertreter daci und taci in der Lage ist mehrkernige Komplexe zu bilden, konnte anhand von potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrations mit Cu<sup>2+</sup> gezeigt werden. So ließen diese Ergebnisse die Schlussfolgerung zu, dass der Ligand im M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>-Komplex Kupfer über die side-on Nische koordiniert. Somit ist tachol im wässrigen Medium in der Lage Metalle der ersten Übergangsreihe sowohl über die triaxiale Position als auch über die side-on Bindungsstelle zu komplexieren.

Anhand der Pt<sup>4+</sup>-Struktur des tachol, kann geschlussfolgert werden, dass die Koordination der 1:1- respektive der 1:2-Komplexe für dieses Metall über eine der beiden in ortho Position zur OH-Gruppe stehenden Amine erfolgen sollte

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien waren von höchstmöglicher Reinheit und wurden von verschiedenen Chemikalienvertriebsgesellschaften wie z.B. Fluka AG, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Evonik und Merck AG bezogen.

Deuterierte Lösemittel und NMR-Referenzsubstanzen stammten von den Firmen CIL (Cambridge Isotope Laboratories), Armar, Euriso-Top und Aldrich.

Als Ionenaustauscherharze wurden DOWEX 1-X4 (Anionenaustauscher, 50 - 100 mesh, Cl-Form) und DOWEX 50 W-X2 (Kationenaustauscher, 100 - 200 mesh, H<sup>+</sup>-Form) der Firma Fluka AG verwendet. Des Weiteren wurde zur Trennung von Metall-Ligand-Komplexen SP-Sephadex C25 der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH verwendet.

Bei den potentiometrischen Titrationsen wurde entionisiertes Wasser, welches zusätzlich noch durch eine Millipore Synergie® Wasseraufbereitungsanlage der Firma Millipore GmbH vollentsalzt wurde, verwendet (SI = 0,05 µS/cm).

### 4.2. Analytik

**Elementaranalysen** (C, H, N) wurden von Frau Susanne Harling an einem CHN-900-Analysegerät der Firma LECO sowie einem Vario MicroCube der Firma Elementar im Servicezentrum Elementaranalytik Anorganische und Allgemeine Chemie am Campus Dudweiler durchgeführt.

Die Kristalle wurden von Dr. Volker Huch an einem X8 Apex CCD Diffraktometer von BrukerAXS vermessen. Die **Kristallstrukturanalyse** wurde von Dr. Volker Huch durchgeführt. Die Verfeinerung der Daten erfolgte von Dr. Volker Huch, Dr. Christian Neis sowie Dr. Bernd Morgenstern. Zum Lösen bzw. Verfeinern der Daten wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 verwendet.<sup>69</sup> Die Bilder der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond Version 3.0a erstellt.<sup>70</sup>

**NMR-Spektren** wurden an einem Avance Ultrashield 400 der Firma Bruker (Resonanzfrequenz 400,13 MHz für <sup>1</sup>H- bzw. 100,6 MHz für <sup>13</sup>C-Kern) aufgenommen.

Die Messtemperatur betrug, sofern nicht anders angegeben 21 °C. Als Lösemittel wurden CDCl<sub>3</sub>, Aceton-d<sub>6</sub> sowie D<sub>2</sub>O verwendet. Als Referenzsubstanzen dienten TMSP (Natrium(trimethylsilyl)propionat-d<sub>4</sub>) und für nicht wässrige Medien TMS (Tetramethylsilan),

wobei die chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm bezüglich der Referenz angegeben wurde. Bei Messungen in Abhängigkeit des  $\text{pH}^*$  wurde dieser durch die Zugaben von KOD oder DCI eingestellt. Die  $\text{pH}^*$ -Wert-Einstellung erfolgte mit einer Glaselektrode der Firma Metrohm / Hamilton, welche im wässrigen Medium über eine Dreipunktskalibrierung kalibriert wurde. Die Auswertung der NMR-Titration erfolgte mit dem Programm NMR-Titration.<sup>38</sup> Die NMR-Spektren wurden mit dem Programm ACD/NMR Processor Academic Edition Version 12.01 ausgewertet.

Für die durchgeführten **potentiometrischen Titrationsen** wurden  $\text{pH} / \text{mV}$  – Meter 713 / 780 sowie  $\text{pH}$  Module 867 der Firma Metrohm AG und Glaselektroden der Firma SCHOTT Instruments mit internem Iod / Iodid – Referenzsystem benutzt. Es wurden je 50 ml der Metall-Ligand- bzw. Ligand-Lösung mit 0,1 M (1 M) KOH bzw. 0,1 M (1 M) HCl der Firma Merck titriert. Zum Zudosieren der KOH bzw. HCl wurde eine vollautomatische Kolbenbürette (Dosimat 665 / 756 sowie Dosino 800) der Firma Metrohm AG verwendet. Sowohl die Steuerung der Titrationsapparatur, als auch die Datenaufnahme erfolgten vollautomatisch mit dem Programm Messlabor<sup>71</sup> oder dem Programm tiamo 2.4 der Firma Metrohm. Die Ionenstärke wurde durch die Zugabe eines Inertelektrolyten (KCl) auf 0,1 M (1 M) eingestellt. Zur Überprüfung der Potenzialkonstanz der Elektrode wurde vor und nach jeder Messung eine Kalibrierung der verwendeten Elektrode mit einer 2 mM (20 mM) HCl-Lösung durchgeführt. Aus der Kalibrierung wurde mit Hilfe des Programms Elektrodenkalibrierung,<sup>25</sup> sowie dem Programm TITKURVE<sup>72</sup> das Standardpotenzial der Elektrode ( $E^0$ ) ermittelt. Alle Messungen wurden unter standardisierten Bedingungen ( $T = 25\text{ °C}$ ,  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bzw. Ar-Atmosphäre) durchgeführt. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten erfolgte mit dem Programm HYPERQUAD (Version 2008).<sup>22</sup> Der  $\text{pH}$ -Wert ist definiert als  $-\log[\text{H}^+]$ , der Wert des Ionenproduktes des Wassers wurde für die unterschiedlichen Bedingungen wie folgt festgesetzt:  $\text{p}K_{\text{W}} = 13,78$  bei  $I = 0,1\text{ M}$  ( $13,75$  bei  $I = 1\text{ M}$ ) und  $25\text{ °C}$ ).<sup>24</sup> Für die Bestimmungen der  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte der Liganden daci und tachol im 1 M KCl-Medium wurde zusätzlich noch der experimentell bestimmte  $\text{p}K_{\text{W}}$ -Wert von 13,82 verwendet. Dieser ergibt sich aus einer Kalibrierung mit 20 mM HCl ( $I = 1\text{ M KCl}$ ,  $T = 25\text{ °C}$ ) durch Berechnung mit dem Programm Elektrodenkalibrierung.<sup>25</sup> Des Weiteren wurden die Stoffmengen der Metalle, der Liganden, sowie die  $\text{H}^+$ -Ionen (sofern nicht extra vermerkt) bei den Auswertungen als konstant vorgegeben.

**Spektrophotometrische Titrationsen** wurden mit einem Tidas-UV NIR/100-1 Diodenarray-Spektrophotometer der Firma J&M mit einer HELLMMA Tauchsonde durchgeführt. Hierbei wurde parallel zu einer potentiometrischen Messung an jedem Punkt der Titration ein UV/Vis-Spektrum der Titrationslösung aufgenommen. Die Auswertung der spektrophotometrischen Messungen erfolgte mit dem Programm ReactLab Equilibria.<sup>60</sup>

**Cyclovoltammetrische Messungen** wurden in einer BAS C2 Messzelle mit einem BAS 100B/W2 Potentiostaten bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet, deren Potential gegen NHE im wässrigen Medium mit Hilfe von  $\text{Phen}_3\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  in 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bestimmt wurde. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht verwendet, als Arbeitselektrode dienten entweder eine Quecksilbertropfelektrode (zur Bestimmung negativer Redoxpotentiale) oder eine Gold-, Platin- oder Glaskohlenstoffelektrode. Die Probelösungen wurden aus den Synthesen 4.7 sowie 4.16 hergestellt. Die Konzentration der Metallsalzlösungen wurde zwischen 5 und 6 mM gewählt. Als Inertelektrolyt wurde KCl (0,5 M) verwendet.

### 4.3. Allgemeine Arbeitsvorschriften

#### 4.3.1. Konditionierung bzw. Reinigung des Kationentauschers

Vor jeder Aufreinigung bzw. Trennung mittels Kationentauscher wurde das Harz (DOWEX 50 W-X2 100 - 200 mesh,  $\text{H}^+$ - Form) aus der Trennsäule entfernt und über Nacht in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  gequellt. Nach dem Quellen wurde das Harz wieder in die Säule gefüllt und mit 1 l 6 M HCl konditioniert. Im Anschluss wurde so lange mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, bis das Eluat eine neutrale Reaktion zeigt. Nach jeder Trennung wurde mit 1 l 6 M HCl gespült und wiederum so lange mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, bis das Eluat eine neutrale Reaktion zeigt.

#### 4.3.2. Konditionierung bzw. Reinigung des Anionentauschers

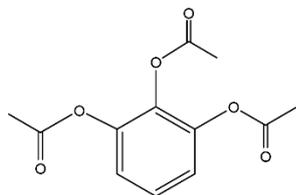
Vor jeder Benutzung des Anionentauschers wurde das Harz (DOWEX 1-X4, 50 - 100 mesh, Cl-Form) aus der Trennsäule entfernt und über Nacht in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  gequellt. Nach dem Quellen wurde das Harz wieder in die Säule gefüllt und mit 2 l 0,5 M NaOH in die  $\text{OH}^-$ - Form überführt. Im Anschluss wurde so lange mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, bis das Eluat eine neutrale Reaktion zeigt. Nach jeder Deprotonierung wurde mit 2 l 0,5 M HCl gespült und wiederum so lange mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, bis das Eluat eine neutrale Reaktion zeigt.

#### 4.3.3. Konditionierung bzw. Reinigung der Sephadextrennsäule

Vor jeder Trennung mittels Sephadex wurde das Harz (SP-Sephadex C25) aus der Säule entfernt und über Nacht in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  quellen lassen. Als Elutionsmittel wurde, falls nicht anders

vermerkt, 0,05 M Natriumcitratlösung verwendet. Nach der Trennung wurde immer mit 0,2 M Natriumcitratlösung und im Anschluss mit 3 l H<sub>2</sub>O gespült.

### 4.4. Synthese von 1,2,3-Triacetopyrogallol



30,04 g (238,36 mmol) Pyrogallol wurde mit 546 mg (6,66 mmol) Natriumacetat in 200 ml Essigsäureanhydrid gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h unter Rückfluss (143 °C) erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionslösung auf 1 l Eiswasser gegeben, der Feststoff abfiltriert und mit 3 l H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum erhielt man einen weißen Feststoff.<sup>5</sup>

#### Ausbeute:

59,49 g (236,02 mmol) 1,2,3-Triacetopyrogallol (99 %)

#### Charakterisierung:

##### NMR:

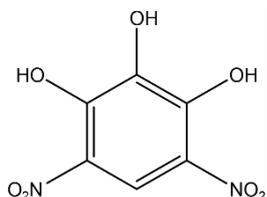
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 7.23 (t, J<sup>3</sup> = 8 Hz, 1H); 7.08 (d, J<sup>3</sup> = 8 Hz, 2H); 2.26 (s, 3H); 2.25 (s, 6H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 167.8; 166.9; 143.4; 134.5; 125.8; 120.6; 20.5; 20.1

CHN - Analyse: C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> M<sub>w</sub> = 252,06 g/mol

	C [%]	H [%]	N [%]
gemessen	57,04	4,38	-
berechnet	57,14	4,80	-

## 4.5. Synthese von 4,6 Dinitropyrogallol



80 ml rauchende  $\text{HNO}_3$  wurden auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss erfolgte die portionsweise Zugabe von 30,00 g (119,02 mmol) 1,2,3-Triacetyropyrogallol, wobei die Reaktionstemperatur nie über  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  stieg. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  für 30 min gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde im Anschluss auf 500 ml Eiswasser gegeben und der gelbrote Niederschlag abgesaugt und mit 1 l eisgekühltem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde in 500 ml  $\text{H}_2\text{O}$  mit 4 ml  $\text{HCl}$  (12 M) gegeben und so lange gekocht, bis der Niederschlag komplett gelöst war und sich eine dunkelrote Lösung gebildet hatte. Zum Fällen des Produktes wurde die Reaktionslösung langsam abgekühlt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:**

13,68 g (63,30 mmol) 4,6-Dinitropyrogallol (53 %)

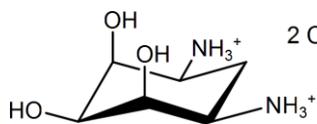
**Charakterisierung:****NMR:**

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{d}_6$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 8.51 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $\text{d}_6$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 148.8; 136.7; 128.7; 114.5

**CHN - Analyse:**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7$   $M_w = 216,11\text{ g/mol}$

	C [%]	H [%]	N [%]
gemessen	33,48	1,91	12,68
berechnet	33,35	1,87	12,96

4.6. Synthese von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit

2 Cl<sup>-</sup> 10,02 g (46,27 mmol) 4,6-Dinitropyrogallol, 3 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (56,28 mmol) und 250 ml H<sub>2</sub>O wurden mit 6 g feuchtem Katalysator (1,5 % Pt / 3,5 % Rh auf Kohle, Degussa, FG 105 XB/W) unter 5 bar

H<sub>2</sub>-Druck gerührt. Die Reduktion der Nitrogruppen zu Aminogruppen erfolgte bei 25 °C. Zur Reduktion wurden insgesamt 9 - 10 bar H<sub>2</sub> über zwei Tage verbraucht. Die Hydrierung des aromatischen Grundgerüsts wurde bei einer Wasserbadtemperatur von 45 °C durchgeführt. Der Verbrauch an H<sub>2</sub> betrug bei der Kernhydrierung über 5 Tage 7 - 8 bar. Nach Beendigung der Hydrierung wurde der Katalysator von der wässrigen Phase mittels Filtration getrennt und im Anschluss das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung erfolgte eine 3-malige Umkristallisation des Rohproduktes aus schwefelsaurer-wässriger- Lösung (pH 1-2), welche mit MeOH versetzt wurde. Das Zwischenprodukt (2,211g, 8,5 mmol) wurde im Anschluss über einen Kupferkomplex weiter aufgereinigt. Hierfür wurden die 2,211 g des Rohproduktes (H<sub>2</sub>daciSO<sub>4</sub>) in 160 ml 0,1 M KOH gelöst und mit 1,061 g (4,248 mmol) CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O versetzt. Die dunkelblaue Lösung wurde auf 40 ml eingeeengt und im Anschluss durch langsames Eindampfen an der Luft zur Kristallisation gebracht. Aus der Kristallisation wurden 2,002 g des Kupferkomplexes erhalten. Die Kristalle wurden im HCl-sauren Medium (pH = 0-1) gelöst. Zum Abtrennen des Kupfer wurde im Anschluss ein Kationentauscher (Dowex-50 W-X2) (Länge 80 cm, Durchmesser 3,5 cm) verwendet. Dieser wurde nach aufbringen der Kupfer-Ligand-Lösung mit 0,25 M HCl (3 l) und 0,5 M HCl (1,5 l) gespült. Den Ligand (1,0 g) in der Hydrochloridform erhielt man durch Elution mit 1 M HCl und Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer sowie trocken unter Hochvakuum.

**Ausbeute:**

1,0 g (4,13 mmol) 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit · 2 HCl · 0,4 H<sub>2</sub>O (8,9 %)

**Charakterisierung:****NMR:**

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, pH\* = 12,2, TMS, δ in ppm): 3.84 (s, 2H); 3.60 (m, 1H); 2.76 (ddd, J<sup>3</sup> = 11,98 Hz, J<sup>3</sup> = 6,36 Hz, J<sup>3</sup> = 2,20 Hz 2H); 1,61 (dt, J<sup>3</sup> = 12,47 Hz, J<sup>3</sup> = 4,40 Hz 1H); 1,49 (dt, J<sup>3</sup> = 12,47 Hz, J<sup>3</sup> = 12,47Hz)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, pH\* = 12,2, TMS, δ in ppm): 77.0; 72.4; 51.7; 33.9

**CHN - Analyse:**  $C_6H_4N_2O_7 \cdot 2 HCl \cdot 0,4 H_2O$   $M_w = 242,32 \text{ g/mol}$

	C [%]	H [%]	N [%]
<b>gemessen</b>	29,74	6,73	11,66
<b>berechnet</b>	29,74	6,99	11,56

#### 4.7. Synthese von *cis*-[Co(III)(daci)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>

255 mg (0,9798 mmol) daci · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 136 mg (0,4388 mmol) CoSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O wurden in 20 ml H<sub>2</sub>O gelöst und mit 1 M KOH auf einen pH > 9 eingestellt. Die Lösung wurde 22 h unter Luftzufuhr bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung eingeeengt und auf eine Sephadex-Säule (SP-Sephadex C25) mit einer Trennstrecke von 65 cm und einem Durchmesser von 3,5 cm gegeben. Als Elutionsmittel wurde 0,05 M Trinatriumzitat-Lösung verwendet. Es konnten fünf Banden abgetrennt werden. Diese wurden jeweils separat aufgefangen, am Rotationsverdampfer eingeeengt und mittels Kationentauscher (Dowex50 W-X2) entsalzt. Beim Entsalzen wurde jeweils mit 1 l H<sub>2</sub>O | 0,5 M HCl, 1 l 1 M HCl, 1 l 3M HCl, 1 l 6 M HCl eluiert.

Beim Entsalzen der vierten und fünften Bande wurde der *cis*-[Co(III)(daci)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub> in der 3 M HCl-Fraktion gefunden. Es konnten 61 mg des *cis*-Co(III)daci isoliert werden. Aus den übrigen Banden konnten keine Produkte erhalten werden.

#### Ausbeute:

61 mg (0,125 mmol) *cis*-[Co(III)(daci)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>

#### Charakterisierung:

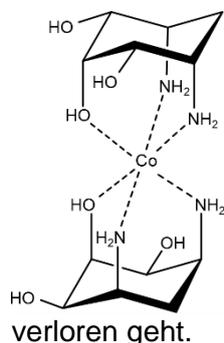
#### NMR:

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, TMSP, δ in ppm): 4.03 (s, 1H); 3.96 (s, 1H); 3.58 (s, 1H); 3.10 (s, 1H); 2.46 (s, 1H); 2.12 (m, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, TMSP, δ in ppm): 71.8; 68.8; 67.9; 48.2; 47.2; 30.3

**CHN - Analyse:**  $C_{12}H_{28}N_4O_6CoCl_3$   $M_w = 489,67 \text{ g/mol}$

	C [%]	H [%]	N [%]
<b>gemessen</b>	29,29	5,83	11,22
<b>berechnet</b>	29,43	5,76	11,44

4.8. Synthese von *cis*-[Co(III)(daci)<sub>2</sub>]Br<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O

29 mg (0,059mmol) des *cis*-Codaci-Komplex aus der Synthese in Abschnitt 4.7 wurden in 3 ml H<sub>2</sub>O gelöst und mit 4 Tropfen 48 %iger HBr versetzt. Die rotviolette Lösung wurde mehrere Tage bei RT belassen. Nach abdampfen des Lösemittels konnten Kristalle erhalten werden, welche mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Für die CHN-Analyse wurden die Kristalle unter Hochvakuum getrocknet, weshalb Kristallwasser verloren geht.

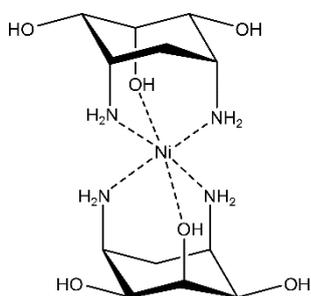
**Charakterisierung:****NMR:**

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, TMSP, δ in ppm): 4.03 (s, 2H); 3.96 (s, 2H); 3.58 (s, 2H); 3.10 (s, 1H); 2.46 (s, 1H) 2.12 (m 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, TMSP, δ in ppm): 71.9; 68.8; 67.9; 48.1; 47.3; 30.3

**CHN - Analyse:** C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>CoBr<sub>3</sub> · 0,66 H<sub>2</sub>O      M<sub>w</sub> = 634,91 g/mol

	C [%]	H [%]	N [%]
<b>gemessen</b>	22,80	4,61	8,54
<b>berechnet</b>	22,70	4,66	8,82

4.9. Synthese von *trans*-[Ni(daci)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O

Umgebungsluft an.

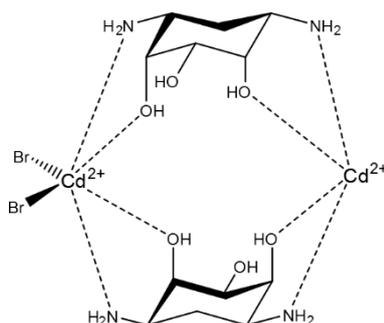
100 mg (0,384 mmol) daci · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden in 3ml H<sub>2</sub>O gelöst und mit 54 mg (0,192 mmol) NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O versetzt. Die Lösung wurde mit 25%-iger NH<sub>4</sub>OH-Lösung auf einen pH von 10 eingestellt. Durch langsames eindiffundieren von Methanol bildeten sich nach wenigen Tagen violette Kristalle, welche mittels Röntgendiffraktion untersucht werden konnten. Die Kristalle nehmen beim lagern Wasser aus der

## Charakterisierung:

**CHN - Analyse:** C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>NiSO<sub>4</sub> · 8 H<sub>2</sub>O

M<sub>w</sub> = 623,25 g/mol

	C [%]	H [%]	N [%]
<b>gemessen</b>	23,32	6,85	8,71
<b>berechnet</b>	23,13	7,12	8,99

4.10. Synthese von [Cd<sub>2</sub>(daci)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

100 mg (0,384 mmol) daci · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden in 2 ml H<sub>2</sub>O gelöst und mit 66 mg (0,192 mmol) CdBr<sub>2</sub> versetzt. Die Lösung wurde mit KOH auf einen pH von 6-7 eingestellt. Durch langsames eindiffundieren von Methanol bildeten sich nach wenigen Tagen farblose Kristalle, welche mittels Röntgendiffraktion untersucht werden konnten.

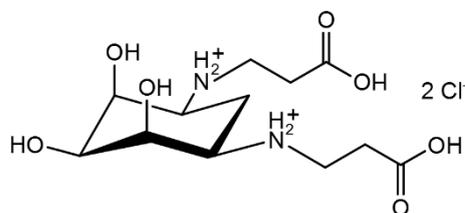
## Charakterisierung:

**CHN - Analyse:** C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Cd<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

M<sub>w</sub> 904,84 g/mol

	C [%]	H [%]	N [%]
<b>gemessen</b>	16,01	3,47	6,24
<b>berechnet</b>	15,93	3,57	6,19

### 4.11. Synthese von 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit-*N,N'*-dipropionsäure



610 mg (3,761 mmol) des deprotonierten Liganden *daci* wurden in 30 ml Methanol suspendiert, wobei nach 5 min eine klare Lösung entstand. Im Anschluss wurden 2 ml (30,15 mmol) Acrylnitril zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei RT gerührt. Nach entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wurde das Nitril dreimal mit jeweils 30 - 40 ml Diethylether und im Anschluss dreimal mit 30 - 40 ml Hexan gewaschen. Es wurde 1 g des 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit-*N,N'*-dipropionitril erhalten, welches ohne Charakterisierung weiter umgesetzt wurde. Zur weiteren Umsetzung wurde das 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit-*N,N'*-dipropionitril in 8 ml 25 %iger NaOH aufgenommen und 4h unter Rückfluss erhitzt sowie 24 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und im Anschluss mit 6 M HCl ein pH-Wert zwischen 2-3 eingestellt. Nach Aufbringen auf einen Kationentauscher (Dowex-50 W-X2) (Länge 70 cm, Durchmesser 3,5 cm) wurde mit je 1 l H<sub>2</sub>O, 0,25 M HCl, 0,5 M HCl, 1 M HCl, 3 M HCl, 6 M HCl eluiert. Sowohl die 1 M als auch die 3 M Fraktion wurden bis zur Trockne einrotiert. Es wurden 1,3 g Produkt erhalten.

#### Ausbeute:

1,3 g (2,996 mmol) 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit-*N,N'*-dipropionsäure · 3,5 HCl (79,7 %)

#### Charakterisierung:

#### NMR:

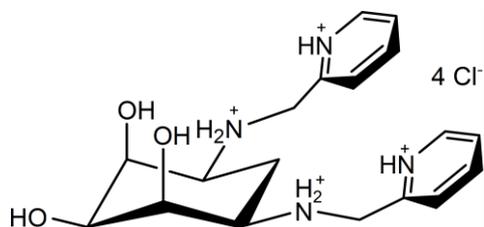
<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, TMSP, δ in ppm): 4,33 (s, 2H); 3,72 (s, 1H); 3,57 (m, 2H); 3,45 (m, 4H); 2,9 (m, 4H); 2,33 (m, 1H); 2,16 (m, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, TMSP, δ in ppm): 176.8; 70.4; 69.8; 58.2; 43.7; 33.0; 23.1

CHN - Analyse: C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 3,5 HCl M<sub>w</sub> = 433,93 g/mol

	C [%]	H [%]	N [%]
gemessen	33,16	6,01	6,39
berechnet	33,22	5,92	6,46

### 4.12. Synthese von 1,3-Bis((2-pyridyl)methyl)amino)-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit



In 18 ml (0,41 mol) Methanol wurden 500 mg (1,84 mmol) 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suspendiert. Nach der Zugabe von 1 ml (7,3 mmol) Triethylamin zum Deprotonieren und Lösen des Eduktes wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur

gerührt. Es war ein Farbumschlag vom zuvor farblosen ins leicht gelbliche zu beobachten. Anschließend wurden langsam 2 ml (20,7 mmol) wasserfreier frischdestillierter Pyridin-2-carbaldehyd zugegeben. Der Reaktionsansatz rührte im Anschluss über Nacht bei Raumtemperatur. Die nachfolgende Zugabe von 800 mg Natriumborhydrid erfolgte portionsweise, um ein zu starkes erwärmen der Reaktionsmischung zu verhindern. Nach weiterem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung milchig gelb. Daraufhin wurde die Reaktion abgebrochen, indem durch Zugabe von 3 M HCl ein pH von eins eingestellt wurde. Zur Abtrennung des durch die Reduktion eingebrachten Natriums wurde die zuvor eingeeengte Lösung auf einen Kationenaustauscher (70 cm Länge, 3,5 cm Durchmesser) gegeben. Eluiert wurde mit 1 l H<sub>2</sub>O, 1 l 0,5M HCl, 1,5 l 1 M HCl, 2 l 3 M HCl und 2 l 6 M HCl. Es wurden zwei Fraktionen erhalten, wobei keine der beiden reines Produkt enthielt. 490 mg Feststoff wurden mit 3 M HCl eluiert und 385 mg Feststoff waren in der 6 M Fraktion enthalten.

Zur weiteren Aufreinigung des Produktgemisches wurden die erhaltenen Fraktionen vereinigt und mittels Sephadexchromatographie gereinigt. Hierfür wurde das py<sub>x</sub>daci-Gemisch (1 ≤ x ≤ 4) im Verhältnis 1:1 mit CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O versetzt und mit KOH ein pH > 9 eingestellt. Die Trennung per Sephadexsäule ergab drei blaufarbene Banden, von denen die intensivste zweite Bande weiter über einen Kationentauscher entsalzt wurde. Folgender Lösemittelgradient wurde dabei verwandt: 1 l H<sub>2</sub>O, 1 l 0,5 M HCl, 2 l 1 M HCl, 2 l 3 M HCl, 2 l 6 M HCl. Das Produkt eluierte mit 6 M HCl. Es konnten nach dem Trocknen unter Hochvakuum 245 mg (24,5 %) des zweifach substituierten daci als schwach gelb gefärbter, sehr hygroskopischer Feststoff erhalten werden.

**Ausbeute:**

245 mg (0,450 mmol) 1,3-Bis((2-pyridyl)methyl)amino)-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit · 3 H<sub>2</sub>O · 4 HCl (24,5 %)

**Charakterisierung:****NMR:**

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, pH\* = 1.95, TMS, δ in ppm): 8.72 (d, 2H, J<sup>3</sup> = 5.2); 8.19 (td, 2H, J<sup>3</sup> = 7.8, J<sup>3</sup> = 1.5); 7.80 (d, 2H, J<sup>3</sup> = 7.8); 7.71 (td, 2H, J<sup>3</sup> = 7.8, J<sup>3</sup> = 1.5); 4.61 (s, 4H); 4.42 (m, 2H); 3.74 (t, 1H, J<sup>3</sup> = 2,9); 3.69 (dt, 2H, J<sup>3</sup> = 12.0, J<sup>3</sup> = 2.7); 2.47 (dt, 1H, J<sup>2</sup> = 12, J<sup>3</sup> = 4); 2.31 (ddd, 1H, J<sup>2</sup> = 12.4, J<sup>3</sup> = 12.4, J<sup>3</sup> = 12.4).

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, pH\* = 1.0, TMS, δ in ppm): 149.6; 148.3; 147.4; 131.2; 130.8; 70.7; 70.1; 59.3; 48.8; 23.4.

**CHN - Analyse:** C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O · 4 HCl M<sub>w</sub> = 544,3 g/mol

	C [%]	H [%]	N [%]
<b>gemessen</b>	39,93	6,33	9,58
<b>berechnet</b>	39,72	6,30	10,29

### 4.13. Synthese von [Cu<sub>4</sub>(H-<sub>2</sub>py<sub>3</sub>daci)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> · 11 H<sub>2</sub>O

Zur Synthese von [Cu<sub>4</sub>(H-<sub>2</sub>py<sub>3</sub>daci)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> · 11 H<sub>2</sub>O wurde die dritte Bande aus der Trennung nach Abschnitt 4.12 genommen und das Lösemittel unter Laboratmosphäre abdampfen gelassen. Es konnten kleine Kristalle erhalten werden, welche der Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden konnten.

## 4.14. Synthese von 2,4,6-Triaminocyclohexanol



9,34 g feuchte Pikrinsäure wurden mit 5,00 g Katalysator (1,5 % Pt / 3,5 % Rh auf Kohle, Degussa, FG 105 XB/W) und 5,1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (>98 %) in 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$  in einem Autoklavengefäß suspendiert und unter  $\text{H}_2$ -Druck (5 bar) gerührt. Die Reduktion der Nitrogruppen erfolgte bei RT, wobei zwischen 5 und 6 bar  $\text{H}_2$  über zwei Tage verbraucht wurden. Nachdem bei RT kein Verbrauch an Wasserstoff mehr zu erkennen war, wurde die Temperatur zur Kernhydrierung auf 45 °C erhöht. Bei der Kernhydrierung wurden wiederum 2-3 bar  $\text{H}_2$  verbraucht. Während der Reduktion veränderte sich die Farbe der Reaktionsmischung von einer gelben Suspension über grün hin zu einer klaren Lösung. Nach beenden der Reaktion wurde die Lösung mittels Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 30-40 ml eingeeengt. Das Umkristallisieren erfolgte durch langsames zu tropfen von Methanol bis zu einer leichten Trübung. Nach 24 h bei 4 °C bildete sich ein weißer Feststoff, welcher abgesaugt wurde und am Hochvakuum getrocknet wurde. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, bis der Ligand in reiner Form erhalten werden konnte. Es konnten 1,35 g des Liganden erhalten werden.

**Ausbeute:**

1,35 g (3,955 mmol) 2,4,6-Triaminocyclohexanol ·  $\text{H}_2\text{SO}_4$

**Charakterisierung:****NMR:**

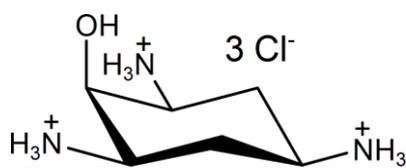
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{pH}^* = 3.21$ , TMS,  $\delta$  in ppm):** 4.33 (m, 1H); 3.60 (dt, 2H,  $J^3 = 12.7$ ,  $J^3 = 3.4$ ); 3.53 (tt, 1H,  $J^3 = 12.5$ ,  $J^3 = 3.9$ ); 2.26 (dt, 2H,  $J^3 = 12.5$ ,  $J^3 = 3.9$ ); 1.94 (ddd, 2H,  $J^3 = 12.5$ ,  $J^3 = 12.5$ ,  $J^3 = 12.5$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{pH}^* = 3.21$ , TMS,  $\delta$  in ppm):** 66.5; 52.0; 47.9; 29.7.

**CHN - Analyse:**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$   $M_w = 341,36 \text{ g/mol}$

	C [%]	H [%]	N [%]
gemessen	21,67	5,45	12,10
berechnet	21,11	5,61	12,31

## 4.15. Synthese von 2,4,6-Triaminocyclohexanol



8,7 g feuchte Pikrinsäure wurden mit 5,00 g Katalysator (1,5 % Pt / 3,5 % Rh auf Kohle, Degussa, FG 105 XB/W) und 5,2 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (>98 %) in 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$  in einem Autoklavengefäß suspendiert und unter  $\text{H}_2$ -Druck (5 bar) gerührt. Die Reduktion der Nitrogruppen erfolgte bei RT, wobei zwischen 5 und 6 bar  $\text{H}_2$  über zwei Tage verbraucht wurden. Nachdem bei RT kein Verbrauch an Wasserstoff mehr zu erkennen war, wurde die Temperatur zur Kernhydrierung auf 45 °C erhöht. Bei der Kernhydrierung wurden wiederum 2-3 bar  $\text{H}_2$  verbraucht. Während der Reduktion veränderte sich die Farbe der Reaktionsmischung von einer gelben Suspension über grün hin zu einer klaren Lösung. Nach beenden der Reaktion wurde die Lösung mittels Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 30-40 ml eingeeengt. Das Umkristallisieren erfolgte durch langsames zu tropfen von Methanol bis zu einer leichten Trübung. Das erhaltene, stark verunreinigte Produkt (1,942 g) wurde mit 1,752 g (6,67 mmol)  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  ein pH > 10 eingestellt. Durch abdampfen der Lösung unter Laboratmosphäre konnten 570 mg Kristalle erhalten werden. Die Mutterlauge wurde mit wenigen Millilitern  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt. Nach erneutem abdampfen konnten wiederum 402 mg Kristalle erhalten werden. Die Kristallfraktionen wurden vereinigt, in wenigen Millilitern 0,5 M HCl gelöst und auf einen Kationentauscher (Dowex-50 W-X2) (Länge 70 cm, Durchmesser 3,5 cm) gegeben. Es wurde mit 1 l  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 l 0,25 M HCl, 2 l 0,5 M HCl, und je 1 l 1 M HCl, 3 M HCl und 6 M HCl eluiert. Das Produkt eluierte mit der 3 M Fraktion. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Durch trocknen unter Hochvakuum konnten 570 mg (2,239 mmol)  $\text{tachol} \cdot 3 \text{HCl}$  erhalten werden.

**Ausbeute:**

570 mg (2,239 mmol) 2,4,6-Triaminocyclohexanol · 3 HCl

**Charakterisierung:****NMR:**

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , pH\* = 3.16, TMS,  $\delta$  in ppm):** 4.33 (m, 1H); 3.60 (dt, 2H,  $J^3 = 12.7$ ,  $J^3 = 3.4$ ); 3.53 (tt, 1H,  $J^3 = 12.5$ ,  $J^3 = 3.9$ ); 2.26 (dt, 2H,  $J^3 = 12.5$ ,  $J^3 = 3.9$ ); 1.94 (ddd, 2H,  $J^3 = 12.5$ ,  $J^3 = 12.5$ ,  $J^3 = 12.5$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , pH\* = 3.16, TMS,  $\delta$  in ppm):** 66.5; 52.0; 47.9; 29.7.

**CHN - Analyse:**  $C_6H_{15}N_3O \cdot 3 HCl$   $M_w = 254,59 \text{ g/mol}$

	C [%]	H [%]	N [%]
<b>gemessen</b>	28,14	6,93	16,17
<b>berechnet</b>	28,31	7,13	16,51

#### 4.16. Trennung der $Co^{3+}$ -Isomere von 2,4,6-Triaminocyclohexanol sowie die Synthese von *cis*- $[Co(tachol)_2]Cl_3 \cdot 3 HCl$

111 mg (0,436 mmol) tachol  $\cdot 3 HCl$  und 52 mg (0,219 mmol)  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  wurden in 21 ml  $H_2O$  gelöst und mit 3 M KOH ein pH-Wert von 10 eingestellt. Die Lösung wurde 24 h unter  $O_2$ -Zufuhr bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung eingengt und auf eine Sephadex-Säule (SP-Sephadex C25) mit einer Trennstrecke von 65 cm und einem Durchmesser von 3,5 cm gegeben. Als Elutionsmittel wurde 0,05 M Trinatriumzitat-Lösung verwendet. Es konnten zwei rote und eine gelbe Bande abgetrennt werden. Diese wurden jeweils separat aufgefangen, am Rotationsverdampfer eingengt und mittels Kationentauscher (Dowex-50 W-X2) entsalzt. Beim Entsalzen wurde jeweils mit 1 l  $H_2O$  1 l 0,5 M HCl, 1 l 1 M HCl, 2 l 3M HCl, 2 l 6 M HCl eluiert.

Beim Entsalzen der gelben Bande wurde das Produkt in der 3 M HCl-Fraktion gefunden. Es konnten 61 mg (0,134 mmol) *cis*- $Co(III)(tachol)_2$  isoliert werden. Aus den übrigen Banden konnten keine reinen Produkte isoliert werden. Nach dem Entsalzen der zweiten roten Bande über Kationentauscher konnten 60 mg eines Gemisches isoliert werden.

##### **Ausbeute:**

61 mg (0,108 mmol) *cis*- $[Co(tachol)_2]Cl_3 \cdot 3 HCl$  (49,3 %)

##### **Charakterisierung:**

##### **NMR:**

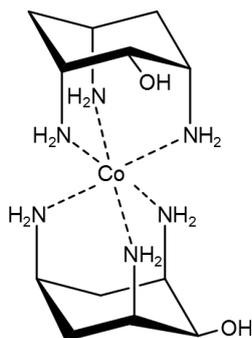
$^1H$ -NMR ( $D_2O$ , TMSP,  $\delta$  in ppm): 4.05 (s, 2H); 2.88 (m, 6H); 2.03 (m, 8H)

$^{13}C$ -NMR ( $D_2O$ , TMSP,  $\delta$  in ppm): 68.0; 47.9; 47.5; 42.1; 33.1; 32.9

CHN - Analyse:  $C_{12}H_{30}N_6O_2CoCl_3 \cdot 3 HCl$   $M_w = 565,08 \text{ g/mol}$

	C [%]	H [%]	N [%]
gemessen	25,92	5,57	14,24
berechnet	25,52	5,89	14,88

#### 4.17. Synthese von *cis*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O



18 mg (0,039 mmol) des *cis*-Cotachol-Komplex aus der Trennung nach 4.16. wurden in 3ml H<sub>2</sub>O gelöst, wobei eine hell-gelbe Lösung entstand. Durch abdampfen dieser Lösung konnten jedoch keine Kristalle erhalten werden. Der Rückstand wurde mit 2ml H<sub>2</sub>O und 4 Tropfen HClO<sub>4</sub> versetzt. Nach abdampfen über mehrere Tage wurden gelbe Kristalle erhalten, welche mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden.

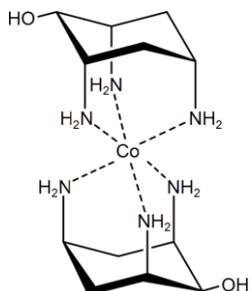
Charakterisierung:

NMR:

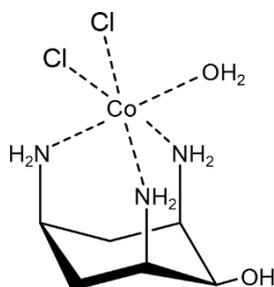
<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, TMS, δ in ppm): 4.05 (s, 2H); 2.88 (m, 6H); 2.03 (m, 8H)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, TMS, δ in ppm): 68.0; 47.9; 47.5; 42.1; 33.1; 32.9

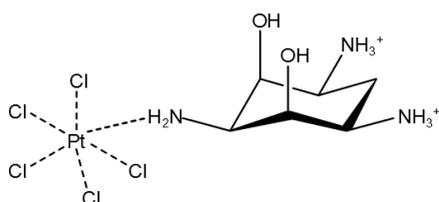
#### 4.18. Synthese *trans*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>



60 mg des Complexgemisches aus der Trennung nach 4.16. wurden in 5 ml H<sub>2</sub>O gelöst, wobei eine dunkel rote Lösung entstand. Mit HClO<sub>4</sub> wurde ein pH = 1 eingestellt. Durch abdampfen der Lösung über mehrere Tage wurden rot-violette Kristalle erhalten, welche mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden.

4.19. Synthese von  $[\text{Cotacho}(\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ 

60 mg des Komplexbesetztes aus der Trennung nach 4.16. wurden in 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, wobei eine dunkel rote Lösung entstand. Mit  $\text{HClO}_4$  wurde ein  $\text{pH} = 1$  eingestellt. Durch abdampfen der Lösung über mehrere Tage wurden dunkel rote Kristalle erhalten, welche mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden.

4.20. Synthese von  $[\text{Pt}(\text{tachol})\text{Cl}_5]\text{ClO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 

101 mg (0,397 mmol) tachol · 3 HCl und 106 mg  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurden in 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und 3h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Im Anschluss wurde die gelbe Lösung auf 10 ml eingengt und heiß filtriert. Durch Zugabe von  $\text{HClO}_4$  und NaOH wurde ein  $\text{pH}$  von 2-3 eingestellt. Nach abdampfen des Lösemittels wurden Kristalle erhalten, die mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Durch trocknen im Hochvakuum verlieren die Kristalle Kristallwasser.

## Charakterisierung:

## NMR:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 4.65 (s, 1H); 3.50 (m, 3H); 2.47 (m, 1H); 2.20 (m, 1H); 1.93 (m, 2H)

CHN - Analyse:  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{OPtCl}_5\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $M_w = 637,03\text{g/mol}$

	C [%]	H [%]	N [%]
gemessen	11,96	3,09	6,06
berechnet	11,30	3,01	6,6

## 5. Kristallographischer Anhang

**[Cu<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>py<sub>3</sub>daci)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> · 11 H<sub>2</sub>O**

Identifikationscode	sh3282_a	
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>80,50</sub> Cl <sub>6</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>10</sub> O <sub>18,25</sub>	
Formelmasse	1556,58 g/mol	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellparameter	a = 17,764(8) Å	α = 90°
	b = 27,101(8) Å	β = 93,90(7)°
	c = 27,565(11) Å	γ = 90°
Zellvolumen	13240(9) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1,562 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1,582 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	6420	
Kristallgröße	0,40 x 0,35 x 0,20 mm <sup>3</sup>	
theta - Bereich	2,53 bis 25,00°	
hkl - Bereich	-21 ≤ h ≤ 21, -32 ≤ k ≤ 32, -32 ≤ l ≤ 32	
Gemessene Reflexe	46773	
Unabhängige Reflexe	11058 [R(int) = 0,1019]	
Vollständigkeit bis theta = 25°	94,7%	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	11058 / 246 / 779	
Güte des Fit von F <sup>2</sup>	0,808	
R- Werte [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0629, wR <sub>2</sub> = 0,1491	
R- Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,1224, wR <sub>2</sub> = 0,1675	
Restelektronendichte/ größte Lücke	1,476 und -2,285 e, Å <sup>-3</sup>	

***cis*-[Co(III)(daci)<sub>2</sub>]Br<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O**

Identifikationscode	sh3466	
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> Br <sub>3</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	
Formelmasse	659,08	
Temperatur	152(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zellkonstanten	a = 8,3811(9) Å	α = 90°
	b = 18,502(2) Å	β = 90,685(8)°
	c = 13,471(2) Å	γ = 90°
Volumen	2088,8(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	2,096 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	6,608 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1312	
Kristallgröße	0,16 x 0,12 x 0,11 mm <sup>3</sup>	
theta-Bereich	1,87 to 33,14°,	
hkl-Bereich	-12<=h<=12, -28<=k<=28, -20<=l<=20	
gemessene Reflexe	28310	
unabhängige Reflexe	7917 [R(int) = 0,0398]	
Vollständigkeit bis theta = 33,14°	99,3 %	
Max. und min. Transmission	0,5410 und 0,4104	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	7917 / 99 / 325	
Güte des Fit von F <sup>2</sup>	1,025	
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0341, wR2 = 0,0601	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0622, wR2 = 0,0659	
Restelektronendichte / größte Lücke	1,016 und -0,966 eÅ <sup>-3</sup>	

***trans*-[Ni(daci)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> • 5H<sub>2</sub>O**

Identifikationscode	sh3370	
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>15</sub> S	
Formelmasse	569,23	
Temperatur	213(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P 2(1)	
Zellkonstanten	a = 7,172(3) Å	α = 90°,
	b = 17,828(8) Å	β = 110,17(5)°,
	c = 9,458(3) Å	γ = 90°,
Volumen	1135,2(8) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1,665 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1,027 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	604	
Kristallgröße	0,60 x 0,44 x 0,30 mm <sup>3</sup>	
theta-Bereich	3,10 to 26,00°,	
hkl-Bereich	-8 ≤ h ≤ 8, -21 ≤ k ≤ 21, -11 ≤ l ≤ 11	
Gemessene Reflexe	8972	
Unabhängige Reflexe	4237 [R(int) = 0,0332]	
Vollständigkeit bis theta = 26,00°	96,2 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0,7481 und 0,5777	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	4237 / 25 / 379	
Güte des Fit von F <sup>2</sup>	1,065	
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0273, wR2 = 0,0698	
R-Werte (all data)	R1 = 0,0287, wR2 = 0,0759	
Absolute Strukturparameter	0,046(10)	
Restelektronendichte / größte Lücke	0,546 und -0,313 eÅ <sup>-3</sup>	

**[Cd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>daci)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O**

Identifikationscode	sh3214	
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> Br <sub>4</sub> Cd <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	
Formelmasse	904,86	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	I4(1)cd	
Zellkonstanten	a = 15,3863(10) Å	α = 90°,
	b = 15,3863(10) Å	β = 90°,
	c = 20,0874(14) Å	γ = 90°,
Volumen	4755,5(5) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Dichte (berechnet)	2,528 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	8,555 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3456	
Kristallgröße	0,65 x 0,34 x 0,32 mm <sup>3</sup>	
theta-Bereich	2,76 to 34,99°,	
hkl-Bereich	-21<=h<=24, -24<=k<=22, -32<=l<=31	
Gemessene Reflexe	22466	
Unabhängige Reflexe	5189 [R(int) = 0,0441]	
Vollständigkeit bis theta = 34,99°	99,9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0,1705 und 0,0719	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5189 / 10 / 164	
Güte des Fit von F <sup>2</sup>	1,032	
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0332, wR2 = 0,0752	
R-Werte (all data)	R1 = 0,0400, wR2 = 0,0783	
Absolute Strukturparameter	0,020(8)	
Restelektronendichte / größte Lücke	1,476 und -2,285 eÅ <sup>-3</sup>	

***cis*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O**

Identifikationscode	sh3570	
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>3</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	
Formelmasse	665,72	
Temperatur	132(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 9,2628(5) Å	α = 80,316(3)°,
	b = 9,9876(6) Å	β = 80,388(3)°,
	c = 13,3127(7) Å	γ = 86,437(3)°,
Volumen	1196,27(12) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1,848 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1,138 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	688	
Kristallgröße	0,41 x 0,20 x 0,07 mm <sup>3</sup>	
theta-Bereich	1,57 to 24,99°,	
hkl-Bereich	-10<=h<=10, -11<=k<=11, -15<=l<=15	
Gemessene Reflexe	22515	
Unabhängige Reflexe	4016 [R(int) = 0,0308]	
Vollständigkeit bis theta = 24,99°	95,7 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0,9205 und 0,6539	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	4016 / 16 / 384	
Güte des Fit von F <sup>2</sup>	1,185	
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0243, wR2 = 0,0710	
R-Werte (all data)	R1 = 0,0264, wR2 = 0,0730	
Restelektronendichte / größte Lücke	0,377 und -0,382 eÅ <sup>-3</sup>	

***trans*-[Co(III)(tachol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**

Identifikationscode	sh3617	
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	
Formelmasse	663,70	
Temperatur	163(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pna2(1)	
Zellkonstanten	a = 15,965(4) Å	α = 90°,
	b = 12,592(3) Å	β = 90°,
	c = 11,993(3) Å	γ = 90°,
Volumen	2410,8(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1,829 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1,129 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1368	
Kristallgröße	0,22 x 0,10 x 0,06 mm <sup>3</sup>	
theta-Bereich	2,06 to 28,72°,	
hkl-Bereich	-21<=h<=19, -17<=k<=16, -12<=l<=16	
Gemessene Reflexe	18366	
Unabhängige Reflexe	5535 [R(int) = 0,0389]	
Vollständigkeit bis theta = 28,72°	99,8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0,9312 und 0,7925	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5535 / 67 / 373	
Güte des Fit von F <sup>2</sup>	1,042	
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0502, wR2 = 0,1338	
R-Werte (all data)	R1 = 0,0715, wR2 = 0,1510	
Absolute Strukturparameter	0,00	
Restelektronendichte / größte Lücke	1,549 und -0,557 eÅ <sup>-3</sup>	

**[Co(III)tachoICl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O](ClO<sub>4</sub>)**

Identifikationscode	sh3629	
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>16,75</sub> Cl <sub>3</sub> CoN <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	
Formelmasse	392,25	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/m	
Zellkonstanten	a = 13,9549(5) Å	α = 90°,
	b = 12,3795(5) Å	β = 90,362(2)°,
	c = 15,5176(6) Å	γ = 90°,
Volumen	2680,68(18) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1,944 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1,903 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1598	
Kristallgröße	0,39 x 0,15 x 0,09 mm <sup>3</sup>	
theta-Bereich	1,31 to 30,66°,	
hkl-Bereich	-19<=h<=19, -17<=k<=17, -22<=l<=22	
Gemessene Reflexe	59479	
Unabhängige Reflexe	8594 [R(int) = 0,0304]	
Vollständigkeit bis theta = 30,66°	99,5 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0,8534 und 0,5210	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	8594 / 82 / 433	
Güte des Fit von F <sup>2</sup>	1,050	
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0268, wR2 = 0,0657	
R-Werte (all data)	R1 = 0,0330, wR2 = 0,0690	
Restelektronendichte / größte Lücke	1,089 und -0,854 eÅ <sup>-3</sup>	

**[Pt(tachol)Cl<sub>5</sub>]ClO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O**

Identifikationscode	sh3490	
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>10</sub> Pt	
Formelmasse	709,10	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 7,7981(2) Å	α = 83,2210(6)°,
	b = 8,8032(3) Å	β = 79,7560(6)°,
	c = 15,7549(5) Å	γ = 82,9570(12)°,
Volumen	1051,13(6) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte (berechnet)	2,240 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	7,485 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	688	
Kristallgröße	0,48 x 0,24 x 0,07 mm <sup>3</sup>	
theta-Bereich	1,32 to 30,51°,	
hkl-Bereich	-11<=h<=11, -12<=k<=12, -22<=l<=22	
Gemessene Reflexe	39118	
Unabhängige Reflexe	6417 [R(int) = 0,0328]	
Vollständigkeit bis theta = 30,51°	99,9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0,6224 und 0,1236	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	6417 / 69 / 326	
Güte des Fit von F <sup>2</sup>	1,070	
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0197, wR2 = 0,0536	
R-Werte (all data)	R1 = 0,0203, wR2 = 0,0540	
Restelektronendichte / größte Lücke	1,337 und -1,357 eÅ <sup>-3</sup>	

6. Spektrenanhang

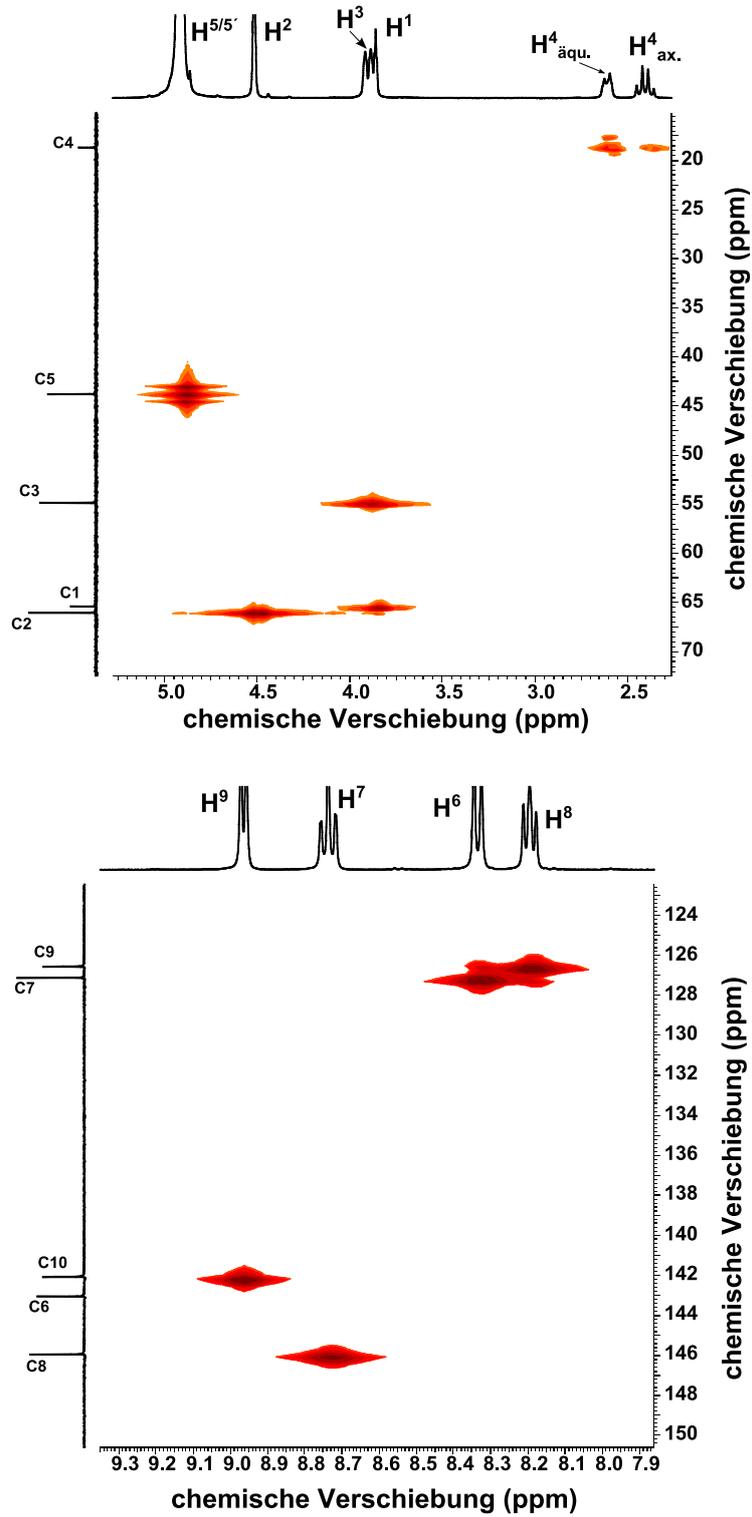


Abbildung 92: CH-Cosy-Spektrum py<sub>2</sub>daci (pH\* = 1.00).

## 6. Spektrenanhang

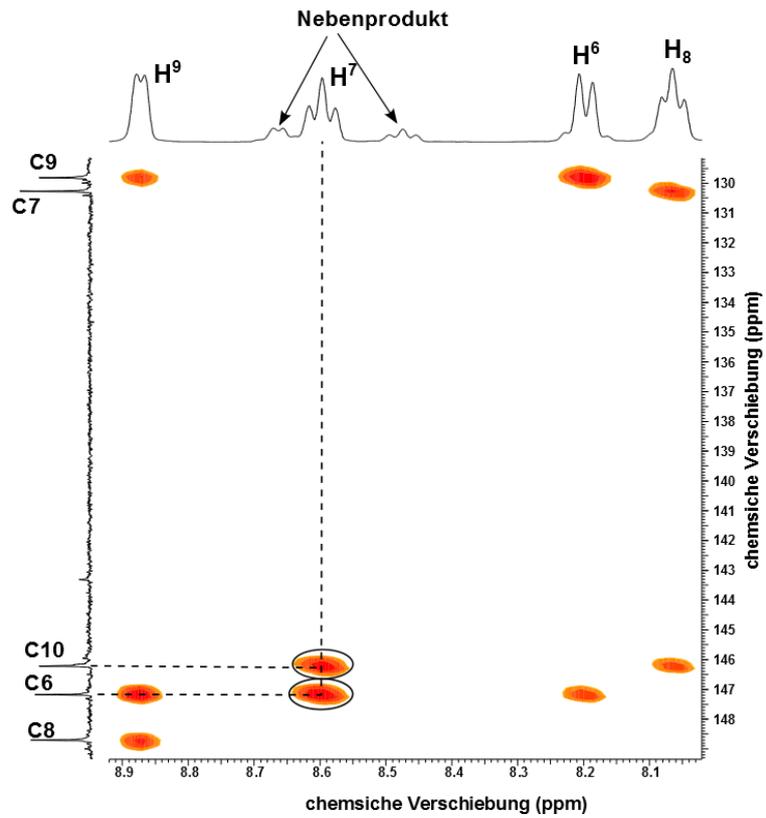
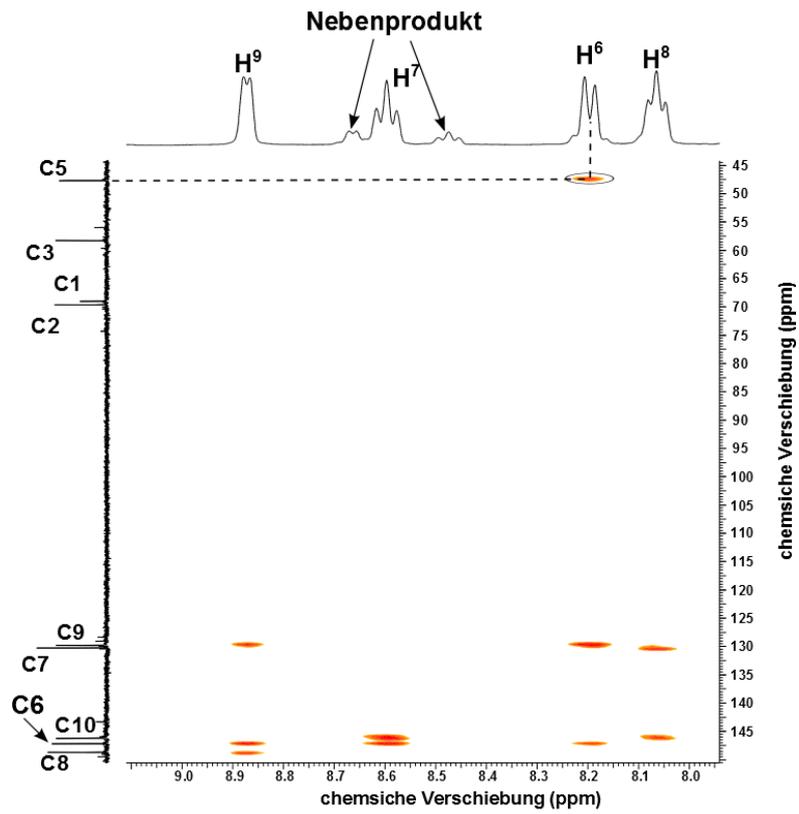


Abbildung 93: CH-longrange-Spektrum  $py_2daci$  ( $pH^* = 1,00$ ).

## 6. Spektrenanhang

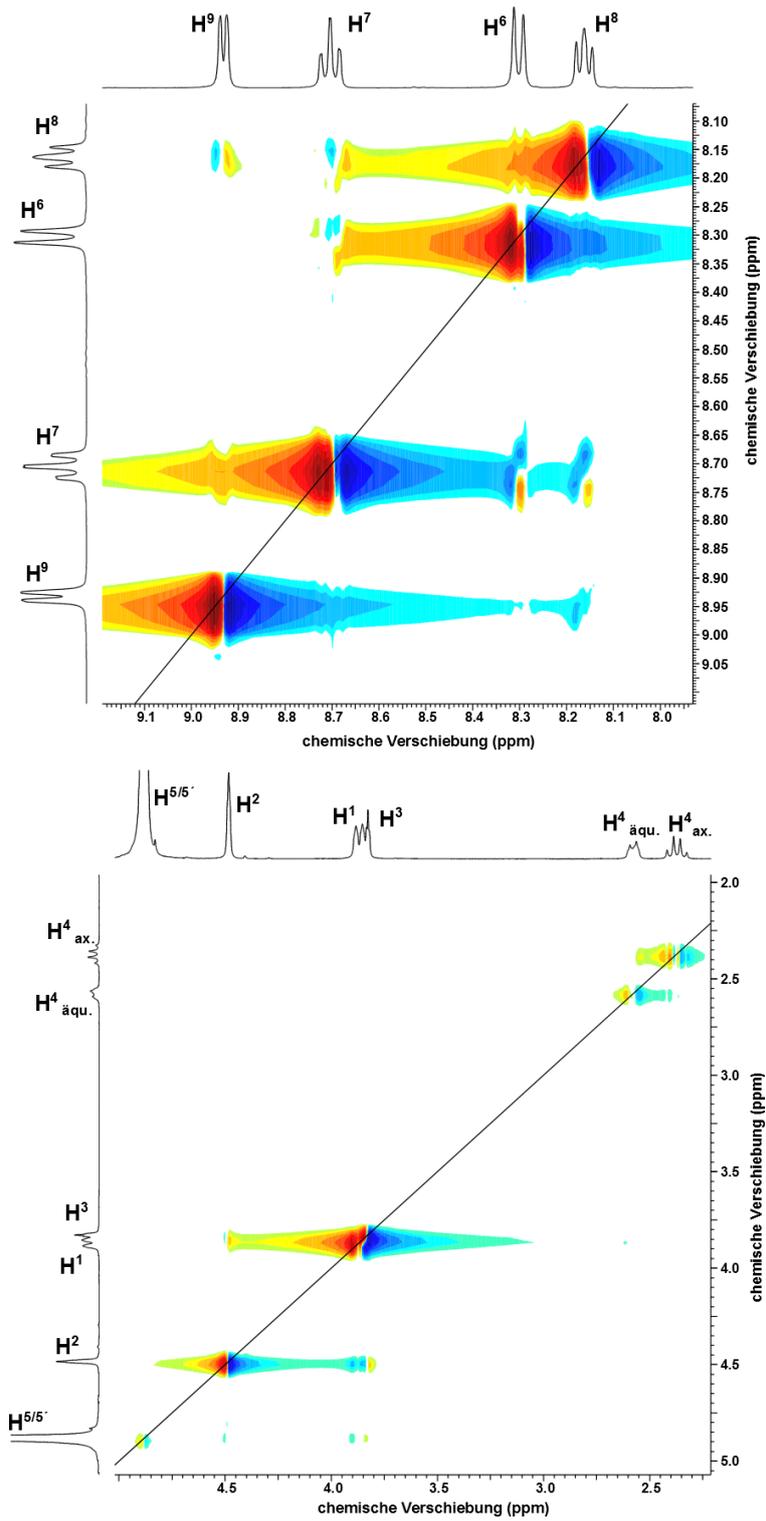


Abbildung 94: NOESY-Spektrum py<sub>2</sub>daci (pH\* = 1,00).

## 6. Spektrenanhang

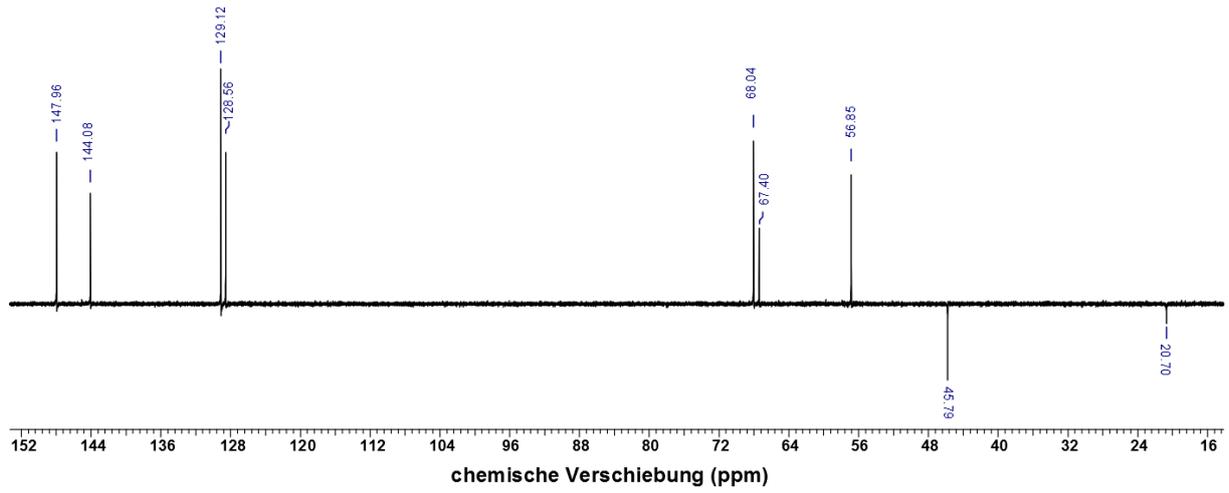


Abbildung 95: DEPT135-Spektrum py<sub>2</sub>daci (pH\* = 1,00).

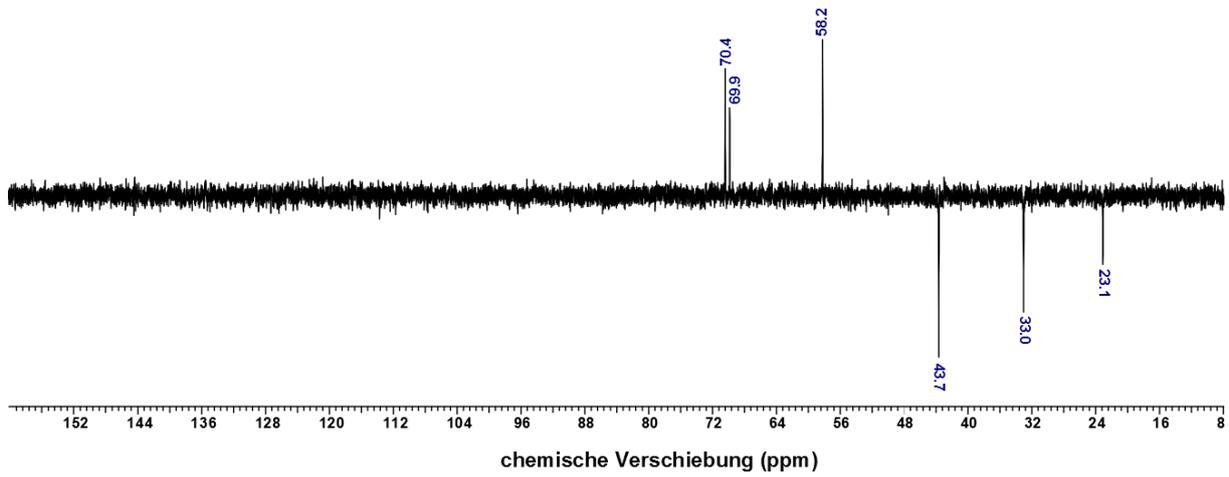


Abbildung 96: DEPT135-Spektrum dacidp (pH\* = 1,00).

## 6. Spektrenanhang

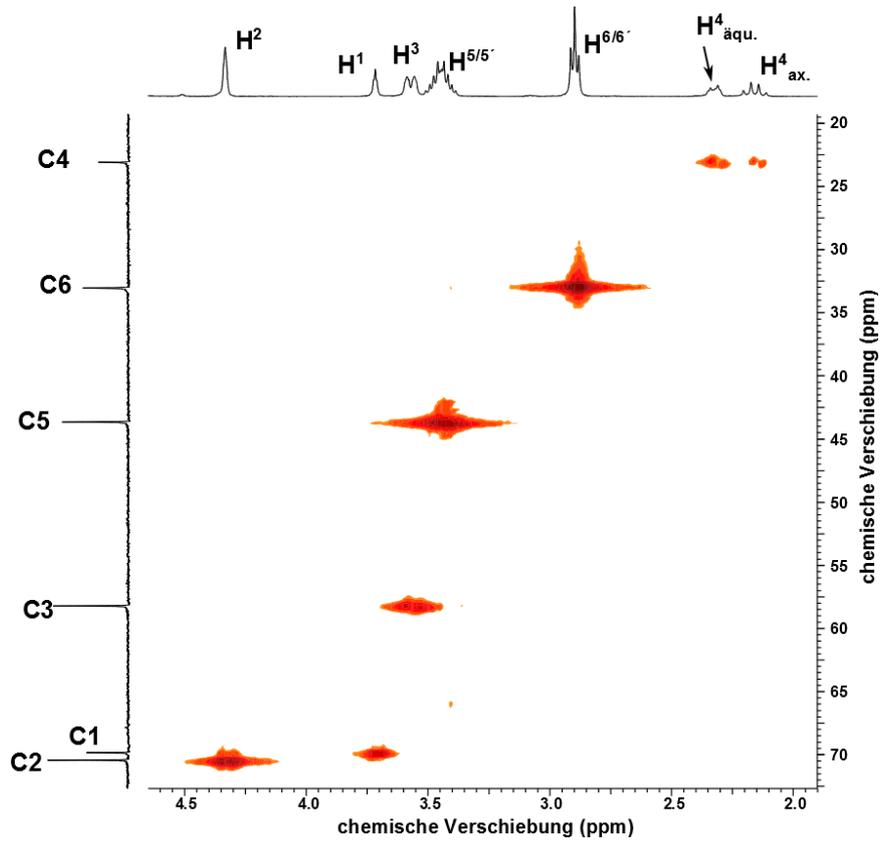


Abbildung 97: CH-Cosy-Spektrum dacidp ( $\text{pH}^* = 1,00$ ).

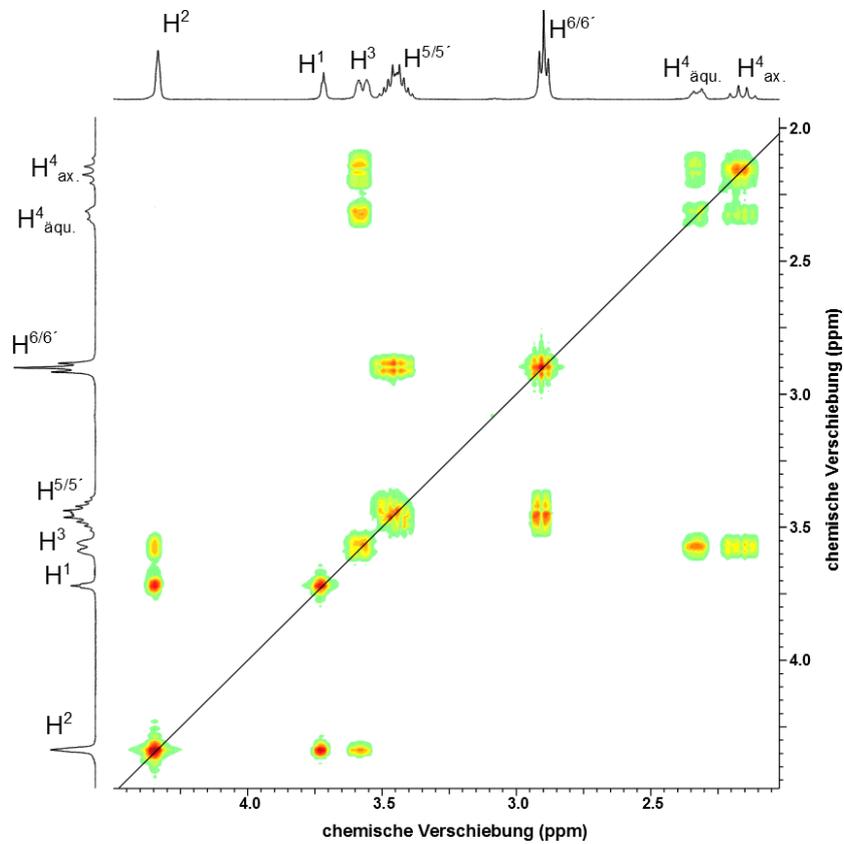


Abbildung 98: HH-Cosy-Spektrum dacidp ( $\text{pH}^* = 1,00$ ).

## 6. Spektrenanhang

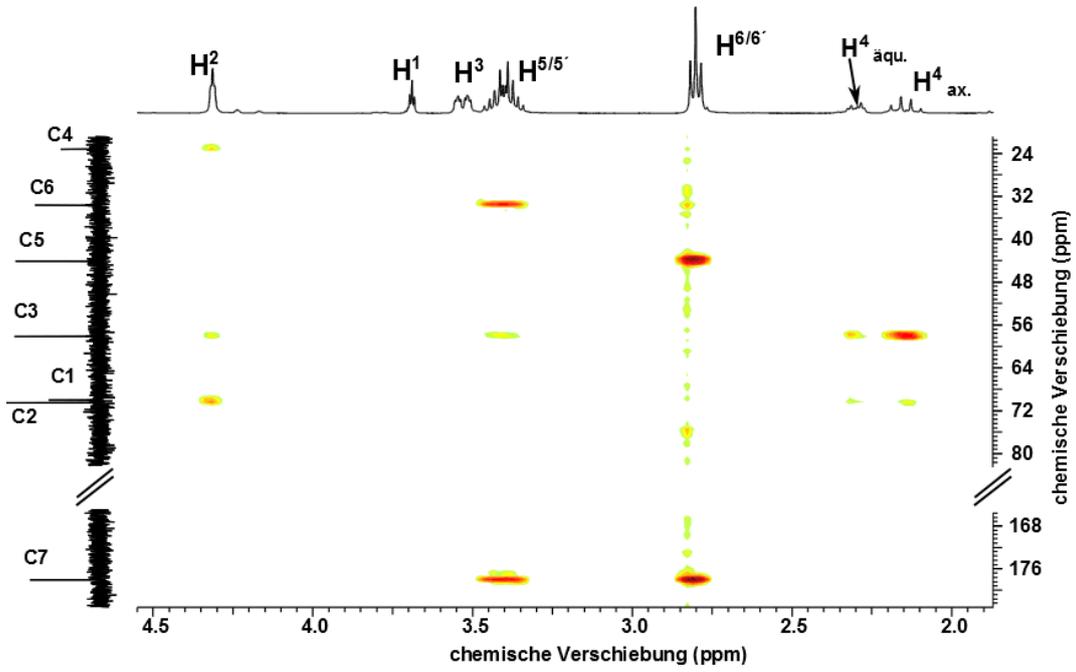


Abbildung 99: CH-longrange-Spektrum dacidp (pH\* = 2,87).

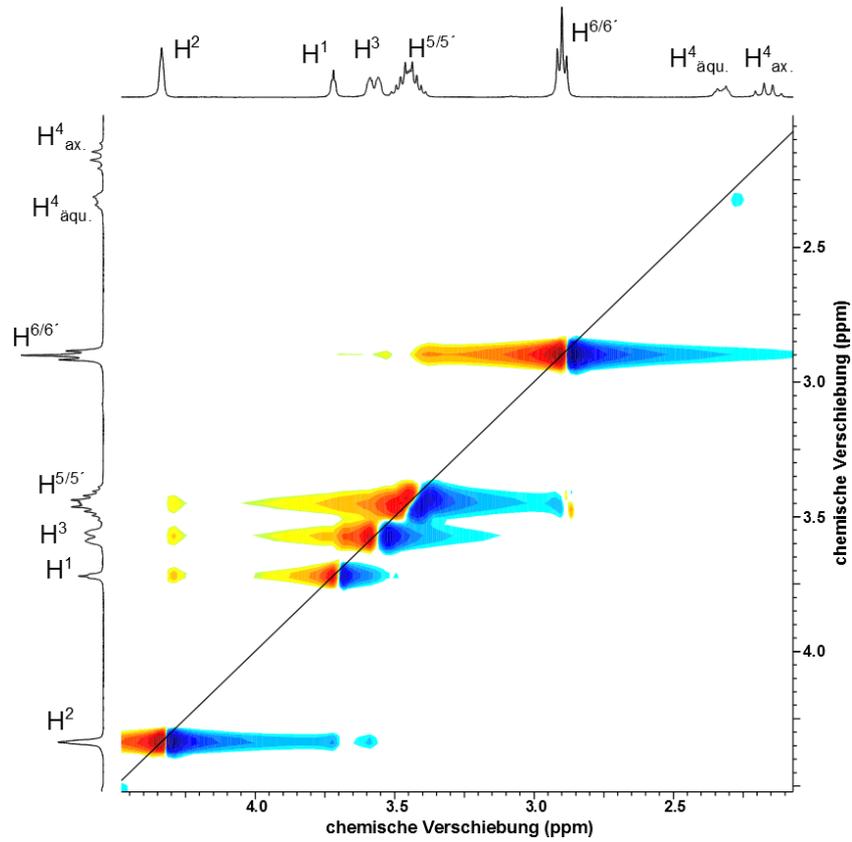


Abbildung 100: NOESY-Spektrum dacidp (pH\* = 1,00)

## 6. Spektrenanhang

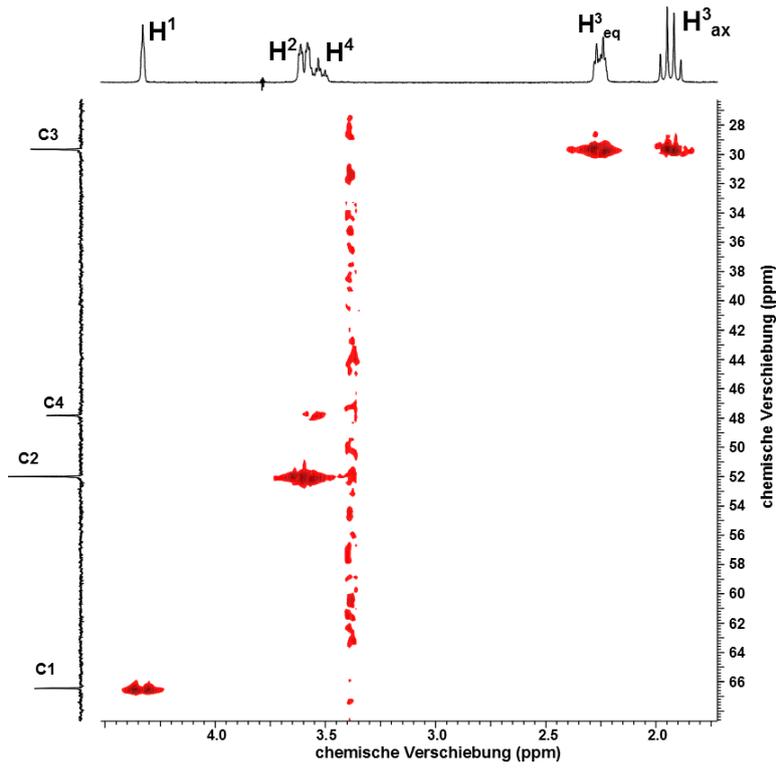


Abbildung 101: CH-Cosy-Spektrum tachol (pH\* = 1,00).

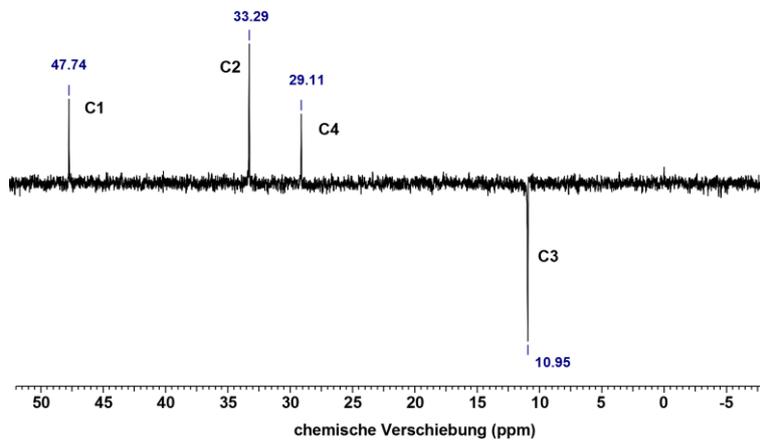


Abbildung 102: DEPT135-Spektrum tachol (pH\* = 1,00).

## 6. Spektrenanhang

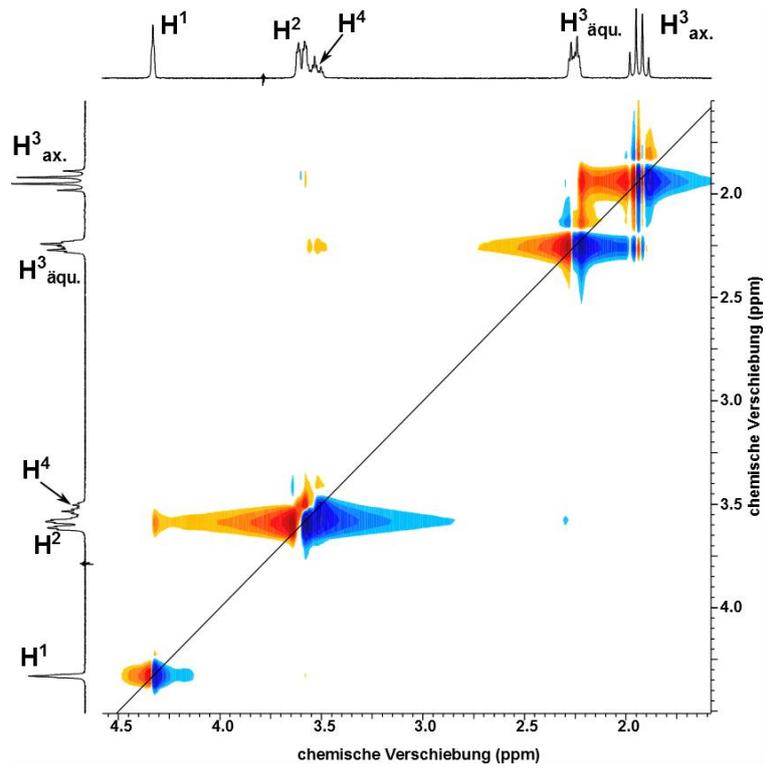


Abbildung 103 : NOESY-Spektrum tachol ( $\text{pH}^* = 1,00$ )

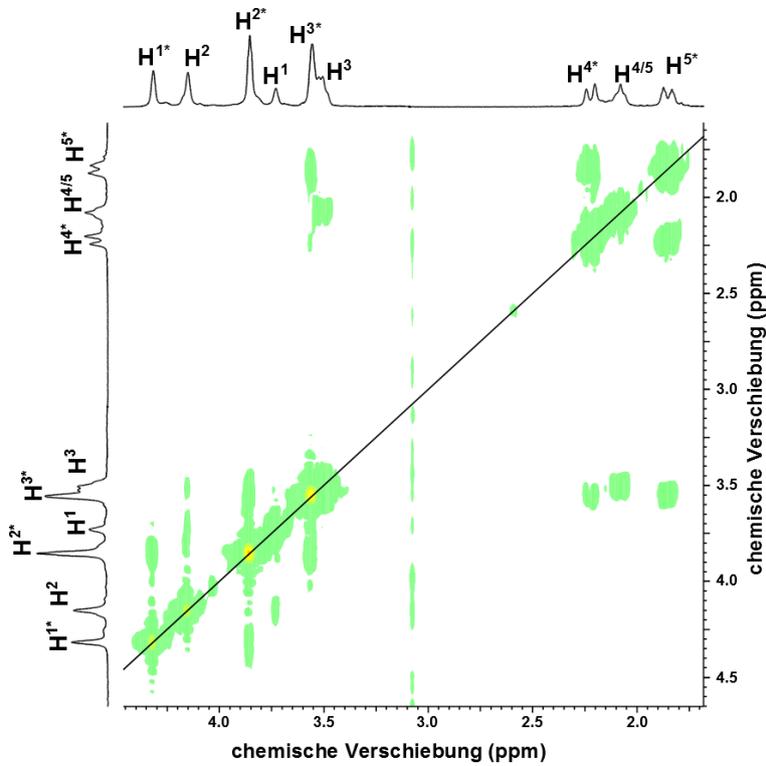


Abbildung 104: HH-Cosy-Spektrum Zn-daci ( $\text{pH}^* = 7,23$ ;  $40,69 \text{ mmol Zn}^{2+}$ ).

## 7. Literaturverzeichnis

- (1) R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1875-1914.
- (2) R. G. Pearson, *Journal of Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- (3) K. Hegetschweiler, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 239–249.
- (4) D. T. Richens, *Chemistry of Aqua Ions*; Wiley-VCH, **1997**.
- (5) G. J. Merten, C. Neis, S. Stucky, V. Huch, E. Rentschler, H. Natter, R. Hempelmann, K. Stöwe and K. Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 31-35.
- (6) A. Zimmer, D. Kuppert, T. Weyhermüller, I. Müller and K. Hegetschweiler, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 917-931.
- (7) Y. V. Mironov, N. G. Naumov, K. A. Brylev, O. A. Efremova, V. E. Fedorov, K. Hegetschweiler, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1317-1321.
- (8) A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8328–8344.
- (9) S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.
- (10) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658.
- (11) G. Quadbeck, E. Röhm, *Chem. Berichte* **1956**, *89*, 1645-1648.
- (12) M. Ghisletta, L. Hausherr-Primo, K. Gajda-Schrantz, G. Machula, L. Nagy, H. W. Schmalte, G. Rihs, F. Endres, K. Hegetschweiler, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 997-1008.
- (13) K. Hegetschweiler, R. D. Hancock, M. Ghisletta, T. Kradofer, V. Gramlich, H. W. Schmalte, *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 5273-5284.
- (14) M. C. Ghisletta, Dissertation, ETH, **1994**.
- (15) K. Hegetschweiler, M. Wörle, M. D. Meienberger, R. Nesper, H. W. Schmalte, R. D. Hancock, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *250*, 35-47.
- (16) R. Hedinger, M. Ghisletta, K. Hegetschweiler, E. Toth, A. E. Merbach, R. Sessoli, D. Gatteschi, V. Gramlich, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 6698-6705.
- (17) D. Dijkstra, *Recueil* **1968**, *87*, 163-180.
- (18) G. J. Merten, Universität des Saarlandes, **2012**.
- (19) C. Neis, G. J. Merten, P. Altenhofer, K. Hegetschweiler, *Acta Crystallographica Section E* **2012**, *68*, o1411-o1412.
- (20) P. Altenhofer, Diplomarbeit, **2011**.
- (21) C. Neis, G. J. Merten, K. Hegetschweiler, *Acta Crystallographica Section E* **2012**, *68*, o1899-o1900.
- (22) P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **1996**, *43*, 1739-1753.
- (23) L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *184*, 311-318.
- (24) F. H. Sweeton, R. E. Mesmer, C. F. Baes, *Journal of Sol. Chem.* **1974**, *3*, 191-214.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- (25) M. Basters, Elektrodenkalibrierung (unveröffentlicht), Universität des Saarlandes, **2012**.
- (26) C. Neis, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2009**.
- (27) M. Becker, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2015**.
- (28) J. Huppert, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2006**.
- (29) J. Sander, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2000**.
- (30) H. Chong, F. M. Torti, S. V. Torti, M. W. Brechbiel *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8072-8078.
- (31) K. Staub, Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes, **2012**.
- (32) T. Bowen, R. P. Planalp, Martin W. Brechbiel, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* **1996**, *6*, 807-810.
- (33) A. W. Addison, T. N. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- (34) A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1-83.
- (35) H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*; 5. Auflage ed.; Wiley-VCH: Heidelberg, **2012**.
- (36) J. L. Sudmeier, C. N. Reilley *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 1698-1706.
- (37) F. C. Whitmore, H. S. Mosher, R. R. Adams, R. B. Taylor, E. C. Chapin, C. Weisel, W. Yanko, *Journal of Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 725-731.
- (38) M. Basters, NMR-Titration (unveröffentlicht), Universität des Saarlandes, **2012**.
- (39) L. Burger, Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes, **2013**.
- (40) P. Altenhofer, Vertiefungsarbeit, Universität des Saarlandes, **2009**.
- (41) S. Lauria, Dissertaion, Universität des Saarlandes, **2013**.
- (42) C. Pretsch, S. Seibl, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*; Dritte Auflage, Springer-Verlag, **1986**.
- (43) E. Gonick, W. C. Fernelius, B. E. Douglas, *Journal of Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6506-6507.
- (44) R. Cini, A. Sabatini., A. Vacca, F. Zanobini, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 212-219.
- (45) C. Neis, D. Petry, A. Demangeon, B. Morgenstern, D. Kuppert, J. Huppert, S. Stucky, K. Hegetschweiler, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10092-10107.
- (46) J. Romba, D. Kuppert, B. Morgenstern, C. Neis, S. Steinhauser, T. Weyhermüller and K. Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 314-328.
- (47) K. Nieminen, *Inorg. Chim. Acta.* **1986**, *119*, 61-66
- (48) M. Weber, Vertiefungsarbeit, Universität des Saarlandes, **2012**.
- (49) A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants*; Wiley-VCH, **1992**.
- (50) T. Davies, S. S. Singer, L. A. K. Staveley *J. Chem. Soc.* **1954**, 2304-2311.
- (51) A. Gergely, I. Sovago, *Inorganica Chimica Acta* **1976**, *20*, 19-25.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- (52) C. R. Bertsch, W. C. Fernelius, B. P. Block, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 444-450.
- (53) K. Hegetschweiler, V. Gramlich, M. Ghisletta, H. Samaras, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 2341-2346.
- (54) K. Hegetschweiler, M. Ghisletta, T. F. Fässler, R. Nesper, H. W. Schmalte, G. Ribs *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 2032-2041.
- (55) Shin-Geol Kang, Mi-Seon. Kim, Jang-Sik Choi, Dongmok Whangb, Kimoon Kim, *J.Chem. Soc. Dalton Trans* **1995**, 363-366.
- (56) T. Tanase, *J.Chem.Soc. Dalton Trans* **1998** 345-352.
- (57) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
- (58) R. M. Dyson, S. Kaderlib, G. A. Lawrancea, M. I. Maedera, A. D. Zuberbühler, *Analytica Chimica Acta* **1997**, 353 381-393.
- (59) H. Sigel, R. B. Martin *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 385-426.
- (60) Jplus Consulting Pty Ltd, Ltd, Version 1.10E, Karawara, Australia.
- (61) R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *32*, 751-767.
- (62) C. C. Hines, W. M. Reichert, S. T. Griffin, A. H. Bond, P. E. Snowwhite, R. D. Rogers *Journal of Molecular Structure* **2006**, *796*, 76-85.
- (63) M. Hakimi, Z. Mardani, K. Moeini, F. Morh, M. A. Fernandes *Polyhedron* **2014**, *67*, 27-35.
- (64) R. D. Hancock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 253.
- (65) R. P. Sharma, R. Bala, R. Sharma, P. Venugopalan *Journal of Molecular Structure* **2004**, *694*, 229-23.
- (66) I. Stein, U. Ruscshewitz, *Zeitschrift für Naturforschung* **2011**, *66b*, 471-478.
- (67) R. F. Childers, R. A. D. Wentworth, L. J. Zompa *Inorganic Chemistry* **1971**, *10*, 302-306.
- (68) J. W. Pauly, J. Sander, D. Kuppert, M. Winter, G. J. Reiss, F. Zürcher, R. Hoffmann, T. F. Fässler, K. Hegetschweiler, *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6*, 2830-2846.
- (69) G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.
- (70) K. Brandenburg, Version 3.0a, **1997-2004**.
- (71) SienTec GmbH, Messlabor, Universität des Saarlandes, **2002**.
- (72) K. Hegetschweiler, TITKURVE Programm Titrationskurve Vers 1.1 (unveröffentlicht), ETH Zürich, **1993**.