

Synthese und Komplexbildung von
zyklischen Polyaminliganden auf der Basis
von 1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-
inosit und Cyclopentan

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität des Saarlandes

von

Sergej Gisbrecht

Saarbrücken

2018

Tag des Kolloquiums:	19.10.2018
Dekan:	Prof. Dr. G. Kickelbick
Berichterstatter:	Prof. Dr. K. Hegetschweiler Prof. Dr. A. Speicher
Vorsitz:	Prof. Dr. G. Kickelbick
Akad. Mitarbeiter:	Dr. A. Rammo

Ich bedanke mich bei

Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler für die interessante Themenstellung und die hervorragende Betreuung dieser Arbeit.

Anton Zäschka und Susanne Harling für das Messen von Elementaranalysen.

Dr. Volker Huch für das Messen der Kristalle und Dr. Christian Neis und Dr. Bernd Morgenstern für das Lösen und Verfeinern der Kristallstrukturen.

Anton Zäschka für die Bereitstellung des $[\text{Ni}(\text{taci})_2]^{2+}$ -Komplexes. Ohne seine jahrelange Erfahrung mit der äußerst anfälligen Synthese dieser Verbindung wären die Ausbeuten sicherlich stets schlechter ausgefallen.

Dr. Bernd Morgenstern für die Unterstützung bei NMR-Messungen.

Tanja Klein (Masterarbeit), Claude Gretsch (Bachelorarbeit), Matthias Arndt Marquardt (Bachelorarbeit), Marc Bambach (Staatsexamensarbeit), Jana Huber (Staatsexamensarbeit) und dem Vertiefungspraktikant Tobias Wiehn für die wertvollen Ergebnisse während der von mir betreuten Arbeiten.

den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises (Philipp Altenhofer, Matthias Basters, Martin Becker, Anna Goldammer, Volker Huch, Angela Klein, Nadine Koch, Silvia Lauria, Günter Merten, Bernd Morgenstern, Christian Neis, Barbara Kutzky, Thomas Schweizer, Stefan Stucky, Beate Tiefenbrunner, Sabine Wilbrand, Mandy Wild, Michael Weibert, Fabian Löffler, Jan Bernarding, Tim Scharding, Roland Beckedahl, Mateusz Piontek und Anton Zäschka) für die gute Arbeitsatmosphäre und ihre stete Hilfsbereitschaft.

meiner Familie, insbesondere meinen Eltern sowie meiner Frau Irina für ihre Unterstützung, Geduld und Liebe.

Teile der Ergebnisse dieser Arbeit wurden unter meiner Betreuung von Tanja Klein (Masterarbeit)^[1], Claude Gretsch (Bachelorarbeit)^[2], Matthias Arndt Marquardt (Bachelorarbeit)^[3], Marc Bambach (Staatsexamensarbeit)^[4], Jana Huber (Staatsexamensarbeit)^[5] und Tobias Wiehn (Vertiefung)^[6] erhalten.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

M. Bartholomä, S. Gisbrecht, S. Stucky, C. Neis, B. Morgenstern, K. Hegetschweiler; *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 3326 – 3340.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ax	axial
äq	Äquivalent
cosy	Correlated Spectroscopy
CV	cyclische Voltammetrie
δ	chemische Verschiebung [ppm]
eq	äquatorial
I	Ionenstärke
L	Ligand
M	Metallzentrum
M	Molarität [mol/l]
T	Temperatur
TMS	Tetramethylsilan
TMSP	Natrium(trimethylsilyl)propionat-d ₄
RV	Rotationsverdampfer
RT	Raumtemperatur
d	Tage
MM	Molecular Mechanics
h	Stunde

LIGANDABKÜRZUNGEN

abba	N-[6,8,9-Tris(benzyloxy)-3-oxo-2,4-diazabicyclo[3.3.1]non-7-yl]acetamid
ahba	7-Amino-6,8,9-trihydroxy-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on
bcl	1,1'-O-(Ethan-1,2-diyl)- <i>bis</i> (<i>cis</i> -inosit)
<i>bis</i> -taci	all- <i>cis</i> -N ¹ ,N ² - <i>Bis</i> (2,4,6-trihydroxy-3,5-di-aminocyclohexyl)ethan-1,2-diamin
<i>bis</i> -tacidp	3,3',3'',3'''-(((Ethane-1,2-diylbis(azanediyl))) <i>bis</i> (2,4,6-trihydroxycyclohexane-5,1,3-triyl))tetrakis(azanediyl))tetrapropionsäure
<i>bis</i> -tdci	6,6'-(Ethane-1,2-diylbis(methylazanediy)) <i>bis</i> (2,4-bis(dimethylamino)cyclohexane-1,3,5-triol)
<i>cis</i> -dap	<i>cis</i> -3,4-Diaminopyrrolidin
<i>cis</i> -dapi	<i>cis</i> -3,5-Diaminopiperidin
daza	1,4-Diazepan-6-amin
dota	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure
taci	1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit
tach	<i>cis</i> - 1,3,5-Triaminocyclohexan
tacn	1,4,7-Triazacyclononan
tbca	2,4,6-Tris(benzyloxy)-1,3,5-cyclohexantriamin
ttbn	6,8,9-Trihydroxy-7-({2-[(6,8,9-trihydroxy-3-oxo-2,4-diazabicyclo[3.3.1]non-7-yl)amino]ethyl}amino)-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on
<i>s</i> -tacp	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>s</i>)-Triaminocyclopentan
<i>r</i> -tacp	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>r</i>)-Triaminocyclopentan

INHALTSVERZEICHNIS

I.	KURZZUSAMMENFASSUNG	1
II.	ABSTRACT	2
III.	ZUSAMMENFASSUNG	3
1	Einleitung	5
1.1	<i>Bis-taci</i>	5
1.2	Koordinationsmodi von <i>bis-taci</i>	5
1.3	Mögliche Anwendung.....	7
1.4	Cyclische Triamine.....	8
1.5	Tacp.....	9
1.6	Koordinationsmodi von <i>r-</i> und <i>s-tacp</i>	10
1.7	Tacptn.....	11
1.8	Mögliche Anwendung.....	12
2	Ergebnisse und Diskussion	13
2.1	<i>Bis-taci</i>	13
2.1.1	Syntheschema	13
2.1.2	Synthese der Vorstufen von <i>bis-taci</i>	14
2.1.3	Synthese von <i>bis-taci</i>	14
2.1.4	Kristallstruktur von $[H_6bis-taci]Cl_6$	15
2.1.5	NMR-Titration von <i>bis-taci</i>	17
2.1.6	NMR-Strukturaufklärung von $[Ga(bis-taci)]^+$	21
2.1.6.1	Molecular Mechanics Grundlagen.....	22
2.1.6.2	Molecular Mechanics Berechnungen	22
2.1.6.3	NMR-Untersuchung von $[Ga(bis-taci)]^+$ -Komplex	24
2.2	Derivatisierung von <i>bis-taci</i>	30
2.2.1	Synthese von <i>bis-tdci</i>	30
2.2.2	Synthese von <i>bis-tacidp</i>	34

2.3	<i>r</i> - und <i>s</i> -tacp.....	36
2.3.1	Syntheschema von <i>r</i> - und <i>s</i> -tacp.....	36
2.3.2	Synthese von <i>r</i> - und <i>s</i> -tacp	36
2.3.3	Chlorideinlagerung und Ausbeutenverbesserung.....	41
2.3.4	Potentiometrische Untersuchungen	60
2.3.4.1	Grundlagen.....	60
2.3.4.2	Potentiometrische Untersuchungen von <i>r</i> -tacp und <i>s</i> -tacp mit Metallen der ersten Übergangsreihe.....	62
2.3.4.3	Untersuchungen mit Zn ²⁺	64
2.3.4.4	Untersuchungen mit Cu ²⁺	70
2.3.4.5	Untersuchungen mit Ni ²⁺	75
2.3.4.6	Untersuchungen mit Co ²⁺	84
2.3.4.7	Untersuchungen mit Fe ²⁺ und Mn ²⁺	93
2.3.4.8	Vergleich der komplexchemischen Eigenschaften von <i>r</i> -tacp und <i>s</i> - tacp mit Metallen der ersten Übergangsreihe.....	94
2.4	Kobalt(III)-Komplexe von <i>r</i> -tacp.....	99
2.4.1	Molecular Mechanics Berechnungen	99
2.4.2	Synthese von Co(III)-Komplexen mit <i>r</i> -tacp.....	100
2.4.3	<i>cis</i> -[Co(III)(<i>r</i> -tacp) ₂](ZnCl ₄)Cl	100
2.4.4	Strukturaufklärung von <i>cis</i> -[Co(III)(<i>r</i> -tacp) ₂] mittels NMR- Untersuchungen	104
2.4.5	Cyclovoltammetrie	106
2.4.6	<i>trans</i> -[Co(III)(<i>r</i> -tacp) ₂](ZnCl ₄)(Cl)(H ₂ O)	108
2.4.7	[Co(III)(<i>Hr</i> -tacp)(<i>r</i> -tacp)Cl]Cl ₃ (HCl)	110
2.5	Planung der Synthese von 1,2,3-Triaminocyclopentan.....	113
2.5.1	Syntheschema von 1,2,3-Triaminocyclopentan	113
2.5.2	Synthese von 2-Cyclopenten-1-ol	115
2.5.3	Synthese von 1,2,3-Cyclopentantriol.....	115
2.5.4	Synthese von 2,3-Isopropyliden-cyclopentan-1-ol.....	117

2.5.5	Veresterung nach Mitsunobu	121
2.5.6	Swern-Oxidation	121
2.5.7	Die Veresterung der OH-Gruppe.....	122
3	Experimenteller Teil.....	126
3.1	Chemikalien.....	126
3.2	Analytik.....	127
3.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	129
3.4	Synthese der organischen Verbindungen	131
3.4.1	Synthese von <i>bis-taci</i>	131
3.4.2	Synthese von <i>bis-tdci</i>	132
3.4.3	Synthese von <i>bis-tacidp</i>	133
3.4.4	Synthese von r- und s-tacp	134
3.4.4.1	Cracken von Dicyclopentadien.....	134
3.4.4.2	Synthese von 3,4-Epoxy-cyclopenten	134
3.4.4.3	Reduktion von 3,4-Epoxy-cyclopenten zu Cyclopent-3-en-1-ol	135
3.4.4.4	Synthese von 1,2,4-Cyclopentantriol.....	136
3.4.4.5	Synthese von Cyclopentan-1,2,4-tritoluolsulfonsäureester.....	137
3.4.4.6	Synthese von Triazidocyclopentan.....	139
3.4.4.7	Synthese von Triaminocyclopentan	139
3.4.4.8	Synthese von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2,4-Dichlorocyclopentan-1-toluolsulphonsäureester.....	141
3.4.4.9	Synthese von (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>R</i>)-2,4-Dichlorocyclopentan-1-toluolsulphonsäureester.....	142
3.4.4.10	Synthese von 2-Cyclopenten-1-ol	143
3.4.4.11	Synthese von 1,2,3-Cyclopentantriol.....	143
3.4.4.12	Synthese von 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-ol	144
3.4.4.13	Synthese von 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-Toluolsulphonat.....	145
3.5	Synthese der Komplexverbindungen.....	146
3.5.1	Umsetzung von r-tacp mit Kobalt	146

3.5.1.1	Synthese von <i>cis</i> -[Co(III)(<i>r</i> -taccp) ₂]Cl ₃	146
3.5.1.2	Synthese von <i>cis</i> -[Co(III)(<i>r</i> -taccp) ₂](ZnCl ₄)Cl.....	147
3.5.1.3	Synthese von <i>trans</i> -[Co(III)(<i>r</i> -taccp) ₂](ZnCl ₄)Cl	147
3.5.1.4	Synthese von [Co(III)(<i>Hr</i> -taccp)(<i>r</i> -taccp)Cl]Cl ₃ (HCl).....	148
3.5.1.5	Synthese von [Ni(<i>Hr</i> -taccp) ₂ (H ₂ O) ₂](SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂	148
4	Kristallographischer Anhang	149
5	Literaturverzeichnis	163

I. KURZZUSAMMENFASSUNG

Die Werte für die erste und letzte Protonierungskonstante des Liganden all-*cis*-N¹,N²-Bis(2,4,6-trihydroxy-3,5-diaminocyclohexyl)ethan-1,2-diamin (*bis-taci*) wurden mittels ¹H-NMR-Titration bestimmt. Die große Vielzahl an möglichen [Ga(*bis-taci*)]⁺-Komplexstrukturen konnte durch die Anwendung der NMR-Spektroskopie und Molecular Mechanics Berechnungen auf drei Strukturen begrenzt werden. Vom unkomplexierten Liganden konnte eine Kristallstruktur erhalten werden. Die beiden Derivate 6,6'-(Ethane-1,2-diylbis(methylazanediy))bis(2,4-bis(dimethylamino)cyclohexane-1,3,5-triol) (*bis-tdci*) und 3,3',3'',3'''-(((Ethane-1,2-diylbis(azanediy))bis(2,4,6-trihydroxycyclohexane-5,1,3-triyl))tetrakis(azanediy))tetrapropionicsäure (*bis-tacidp*) wurden synthetisiert und charakterisiert.

Des Weiteren ließen sich die koordinationschemischen Eigenschaften von (1*R*,2*S*,4*r*)-Triaminocyclopentan (*r-tacp*) und (1*R*,2*S*,4*s*)-Triaminocyclopentan (*s-tacp*) mit den späten Metallen der ersten Übergangsreihe bestimmen. Mit *r-tacp* konnten drei unterschiedliche Röntgenstrukturen mit Co³⁺ und eine Struktur mit Ni²⁺ erhalten werden. Die Variation der Konfiguration am C4-Atom des Cyclopentanringes ermöglichte eine zielgerichtete Synthese zu jeweils einem der beiden Konfigurationsisomere. Darüber hinaus wurde für einen Vergleich der koordinationschemischen Eigenschaften ein Synthesevorschlag zur Herstellung von 1,2,3-Triaminocyclopentan ausgearbeitet und präparativ für die ersten Stufen durchgeführt.

II. ABSTRACT

The values for the first and the last protonation constants of the ligand all-*cis*-N¹,N²-*Bis*(2,4,6-trihydroxy-3,5-diaminocyclohexyl)ethane-1,2-diamine (*bis-taci*) have been determined by ¹H-NMR-titration. NMR-spectroscopy-based tests and Molecular Mechanics calculations resulted in the reduction of a large number of possible [Ga(*bis-taci*)]⁺-complex structures to the number of three.

The crystal structure of the uncomplexed ligand could be determined. In addition, two derivatives 6,6'-(Ethane-1,2-diylbis(methylazanediy))bis(2,4-bis(dimethylamino)cyclohexane-1,3,5-triol) (*bis-tdci*) and 3,3',3'',3'''-(((Ethane-1,2-diylbis(azanediy))bis(2,4,6-trihydroxycyclohexane-5,1,3-triyl))tetrakis(azanediy))tetrapropionic acid (*bis-tacidp*) have been synthesized and characterized.

Furthermore, coordination characteristics of the (1*R*,2*S*,4*r*)-triaminocyclopentane (*r-tacp*) and (1*R*,2*S*,4*s*)-Triaminocyclopentane (*s-tacp*) have been determined by the late metals of the first transition row. With *r-tacp*, three different X-ray structures with Co³⁺ and a structure with Ni²⁺ could be obtained. The variation of configuration at the C4-atom of the cyclopentane ring facilitated a targeted synthesis of each of both configurational isomers separately. For a comparison of the coordination characteristics, an optional synthesis method for the preparation of 1,2,3-triaminocyclopentane has been elaborated and preparatively carried out for the first stages.

III. ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden ergänzende komplexchemische Untersuchungen des Liganden all-*cis*-N¹,N²-Bis(2,4,6-trihydroxy-3,5-diaminocyclohexyl)ethan-1,2-diamin (**bis-taci**) durchgeführt. Als erstes sollte die Strukturaufklärung des [Ga(*bis-taci*)]⁺-Komplexes in wässriger Lösung mittels NMR-Untersuchungen durchgeführt werden. Vorab wurde mit Hilfe von Molecular Mechanics Berechnungen die Gesamtenergie für die möglichen Strukturisomere des [Ga(*bis-taci*)]⁺-Komplexes aufgelistet und auf sechs Niederenergiestrukturen eingegrenzt. Durch anschließende NMR-Untersuchungen konnte belegt werden, dass der Komplex eine C₁-Symmetrie haben muss, wobei beide Cyclohexanringeinheiten unterschiedliche Konformationen aufweisen. Durch die gewonnenen Erkenntnisse konnte die Anzahl der möglichen Niederenergiestrukturen von sechs auf drei eingegrenzt werden. Eine ¹H-NMR-Titration bestätigte den ersten (pK_{s,1}=3,23) und letzten pK_s-Wert (pK_{s,6}=9,02), die jeweils aus den potentiometrischen Messungen gewonnen wurden. Außerdem konnte die Kristallstruktur des unkomplexierten Liganden in seiner protonierten Form bestimmt werden. Darüber hinaus sind zwei Derivate von *bis-taci* synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert worden. Durch reduktive Alkylierung konnte die Verbindung 6,6'-(Ethane-1,2-diylbis(methylazanediy))bis(2,4-bis(dimethylamino)cyclohexane-1,3,5-triol) (**bis-tdci**) synthetisiert werden. Durch 1,4-Addition von Acrylnitril an die Aminogruppen und anschließende basische Hydrolyse konnte 3,3',3'',3'''-(((Ethane-1,2-diylbis(azanediy))bis(2,4,6-trihydroxycyclohexane-5,1,3-triyl))tetrakis(azanediy))tetrapropionsäure (**bis-tacidp**) hergestellt werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten weitere koordinationschemische Experimente mit (1*R*,2*S*,4*r*)-Triaminocyclopentan (**r-tacp**) und (1*R*,2*S*,4*s*)-Triaminocyclopentan (**s-tacp**) durchgeführt werden. Die Synthese wurde bereits von Kadau durchgeführt und beschrieben. Die Trennung der beiden Isomere auf der Stufe der *p*-Toluolsulfonate erfolgte nach der von Löffler entwickelten HPLC-Trennmethode. Durch die potentiometrische Untersuchungen von *r*- und *s*-tacp mit Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ und Zn²⁺ wurden die Stabilitätskonstanten für die genannten Metall-Ligand Systeme bestimmt. Beide Liganden folgen im Allgemeinen dem Trend der Irving-Williams-Reihe, wobei die Komplexe von *r*-tacp höhere Stabilitäten aufweisen als die mit *s*-tacp. Für die [121]- und [120]-Komplexe von *r*-tacp mit Kupfer wurden auffallend niedrige Werte beobachtet. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das starre Ligandgerüst der Jahn-Teller-Stabilisierung entgegen wirkt und als Folge eine gemischte bidentale-tridentale Koordination der beiden *r*-tacp-Einheiten im Kupferkomplex vorliegt. Mit *r*-tacp

konnten drei unterschiedliche Einkristalle mit Co^{3+} und ein weiterer mit Ni^{2+} erhalten werden. Der $\text{cis}[\text{Co}(r\text{-tacp})_2]^{3+}$ -Komplex wurde mittels cyclischen Voltammetrie (CV) untersucht, wodurch ein Redoxpotential von -0,24 V bestimmt worden ist.

Es wurden Versuche zur Syntheseoptimierung bei dem Veresterungsschritt mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid durchgeführt. Außerdem wurde der Reaktionsmechanismus der Umsetzung von *p*-Toluolsulfonsäureesters mit LiCl aufgeklärt. Durch die erhaltene Kristallstruktur von (4*s*)-Chlorocyclopentan-(1*R*,2*S*)-ditoluolsulfonat konnte die Bildung von einfach chlorierten Spezies bestätigt werden. Die $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion bei der Bildung einfach chlorierter Spezies verläuft unter Inversion am C4-Atom, wodurch eine gezielte Synthese einer der beiden Isomere ermöglicht werden kann. Aus diesem Grund wurde der Veresterungsschritt der Synthese unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt und die Produkte wurden mittels Massen-, NMR- und IR-Spektroskopie sowie CHN-Analyse untersucht. Neben den einfachchlorierten Spezies wurden noch zweifach chlorierte Derivate ((1*R*,2*R*,4*R*)-2,4-Dichlorocyclopentan-1-toluolsulphonsäureester) und ((1*S*,2*R*,4*R*)-2,4-Dichlorocyclopentan-1-toluolsulphonsäureester) isoliert und charakterisiert. Es wurden die Reaktionsbedingungen bestimmt, die eine gezielte Synthese ermöglichen.

Für einen angemessenen Vergleich der koordinationschemischen Eigenschaften der beiden *tacp*-Isomere wurde ein Syntheseplan zur Herstellung von 1,2,3-*all-cis-tacp* ausgearbeitet und bis zur Stufe von 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-toluolsulphonat präparativ durchgeführt.

1 Einleitung

1.1 *Bis-taci*

Der erste Teil dieser Arbeit bezieht sich auf ergänzende komplexchemische Untersuchungen und die Derivatisierung von *bis-taci*. Als Ausgangsverbindung für die Synthese von *bis-taci* dient der Ligand 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-*cis*-Inosit (*taci*), welches als Nickel-*taci*-Komplex eingesetzt wird, wobei dieser zwei über Stickstoffatome an das Ni-Zentrum koordinierte *taci*-Einheiten enthält. Der Ligand *taci* gehört zu der Gruppe der Amino-Inosite und wurde zum ersten Mal 1956 von Quadbeck und Röhm^[7] synthetisiert und charakterisiert.

Die all-*cis*-Konfiguration der funktionellen Gruppen wurde 1966 von Lichtenthaler bewiesen.^[8] Trotz seiner interessanten Struktur und der großen Vielfalt an Synthese- und Komplexbildungsmöglichkeiten geriet dieser auf Grund der aufwendigen Syntheseroute, die über gefährliche Zwischenstufen verlief, für lange Zeit in Vergessenheit. Bei dieser Synthese wurde das explosionsgefährliche Trinitrosophloroglycin mit rauchender Salpetersäure zu Trinitrophloroglycin oxidiert.^[7]

1992 wurde ein anderer Syntheseweg von Hegetschweiler et. al. Vorgelegt.^[9-12] Bei dieser Synthese wurde Phloroglucin in einer Kupplungsreaktion mit dem Diazoniumsalz Na-4-Diazobenzoylsulfonsäure zu Trinatrium-tris-(*p*-sulfonatophenylazo)-phloroglucinol umgesetzt. Durch anschließende katalytische Hydrierung nach Nishimura in wässriger Schwefelsäure (H₂SO₄) entsteht das Endprodukt *taci*. Als Katalysator bei dieser Reaktion fungiert Rh/Pt. Die Synthese ist literaturbekannt, wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.^[9-12]

1.2 Koordinationsmodi von *bis-taci*

Nach dem HSAB-Prinzip werden sowohl die Sauerstoff- als auch die Stickstoffdonoren der *taci*-Liganden als harte Lewis Basen definiert, wobei die Hydroxygruppen im Vergleich zu den Aminogruppen als härtere Donoren eingestuft werden. Demzufolge koordinieren härtere Metalle überwiegend an die Hydroxygruppen und weichere Metalle bevorzugen die Koordination über etwas weicher eingestufte Stickstoffdonoren. Durch die Fähigkeit zur Sesselinversion des Cyclohexanringes kann der Ligand *taci* in Abhängigkeit von der Metall-Affinität zu N- bzw. O-Donoren seine Konformation ändern. Daraus ergeben sich interessante Koordinationsmodi der *taci*-Einheit. Des Weiteren bevorzugen große Kationen die periphere *side-on* Koordination (**ii** und **iii**), während kleineren Metallkationen über die triaxiale Koordination (**i** und **iv**) gebunden werden (Abb.1a). Zusätzlich zur (O,O,O)-

Einleitung

Koordination können Metalle entweder über neutrale Hydroxygruppen oder über deren zwitterionische Form gebunden werden, wobei das Zwitterion durch einen intramolekularen Protonentransfer von einem koordiniertem Sauerstoffatom zu einem nicht koordinierten Stickstoffatom entsteht (Abb.1b).^[13]

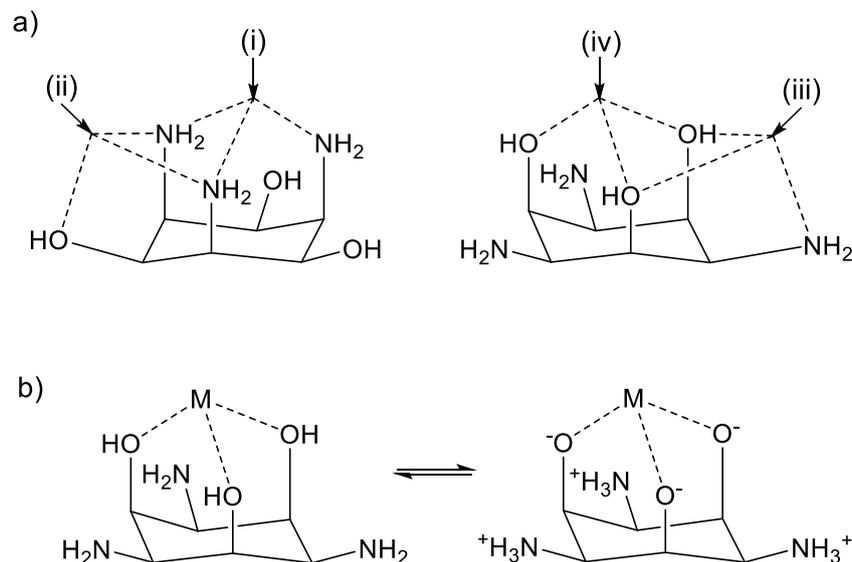


Abbildung 1: Mögliche Koordinationsmodi von 1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inosit.

Der Chelatligand bis-taci, der aus zwei über eine Ethylenbrücke verbundenen taci-Einheiten besteht, ist in der Lage, sowohl geschlossene einkernige als auch offene mehrkernige Komplexe zu bilden (Abb.2).

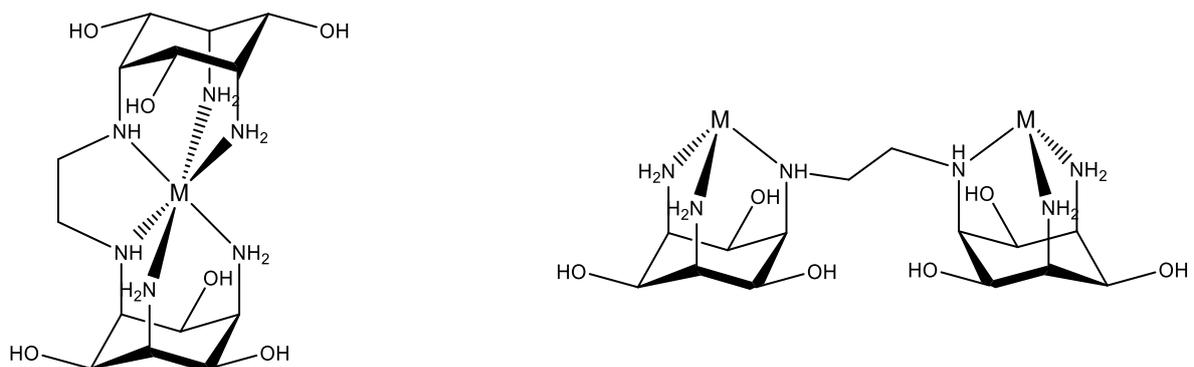


Abbildung 2: Mögliche 1:1 und 2:1 bis-taci-Komplexe.^[14]

Wenn man die vier verschiedenen Koordinationsmodi von taci auf das bis-taci-Molekül überträgt, ergeben sich schon zehn verschiedene Strukturkombinationen für die Bildung der 1 zu 1 Komplexe. Zusätzliche Strukturvariationen ergeben sich durch Berücksichtigung der möglichen *cis/trans*- oder *mer/fac*-Diastereomere, unterschiedliche zwitterionischen Formen sowie der *lell/ob*-Stellung der Ethylenbrücke im Komplex. Weitere strukturelle Unterschiede entstehen bei der Koordination der nicht-alkylierten und alkylierten Stickstoffdonoren und

Einleitung

der Möglichkeit von sekundären Stickstoffdonoren bei der Koordination an ein Metallzentrum Stereoisomere zu bilden. Diese Vielfalt an Koordinationsmöglichkeiten macht den Liganden *bis-taci* zu einer sehr interessanten Verbindung in Bezug auf die komplexbildenden Eigenschaften. Diese Eigenschaften der Liganden können durch Variation zusätzlich eingeführter Donoren oder Veränderung der schon vorhandenen Donoren beeinflusst werden. So kann durch die Einführung zusätzlicher Substituenten, die Donoratome enthalten, die Koordinationszahl erhöht werden.

1.3 Mögliche Anwendung

Die Alkylierung der Aminofunktionen mit Carbonsäuren würde die Anzahl der Donoren enorm erhöhen. Solche mit Carbonsäuren derivatisierten Amine werden bei den bildgebenden Diagnostikverfahren in der Medizin eingesetzt. Als Beispiel wäre der Ligand 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure (*dota*)^[15] zu nennen (Abb.3), dessen Komplexe bei der MRT als Kontrastmittel eine Anwendung gefunden haben.

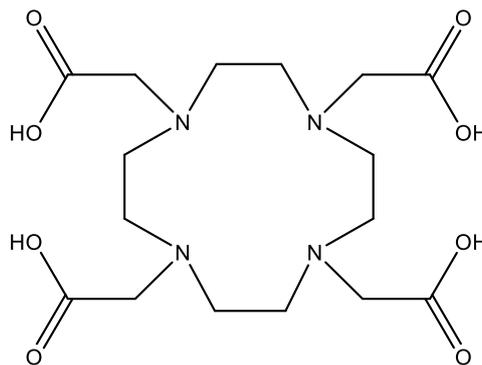


Abbildung 3: Der Ligand *dota*^[15].

Als Zentralatome bei solchen Komplexen dienen Seltenerdmetalle. Dazu wird hauptsächlich Gd(III) eingesetzt, welches in freier Form im menschlichen Körper jedoch toxisch wirkt.^[16] Aus diesem Grund müssen Komplexe eine hohe Stabilität unter physiologischen Bedingungen aufweisen. Zur weiteren Erhöhung der Effizienz der Kontrastmittelwirkung sind mehrkernige Spezies mit hohem Metallgehalt und hoher Stabilität erforderlich. In der Arbeitsgruppe Hegetschweiler wurden weitere neue, vielversprechende Metallkomplexe hergestellt und in Bezug auf ihre Eignung als Kontrastmittel untersucht.^{[17][18]} Im Rahmen dieses Projekts wurden auch die Verbindungen *bis-tdci* und *bis-tacidp* synthetisiert (Abb.4).

Einleitung

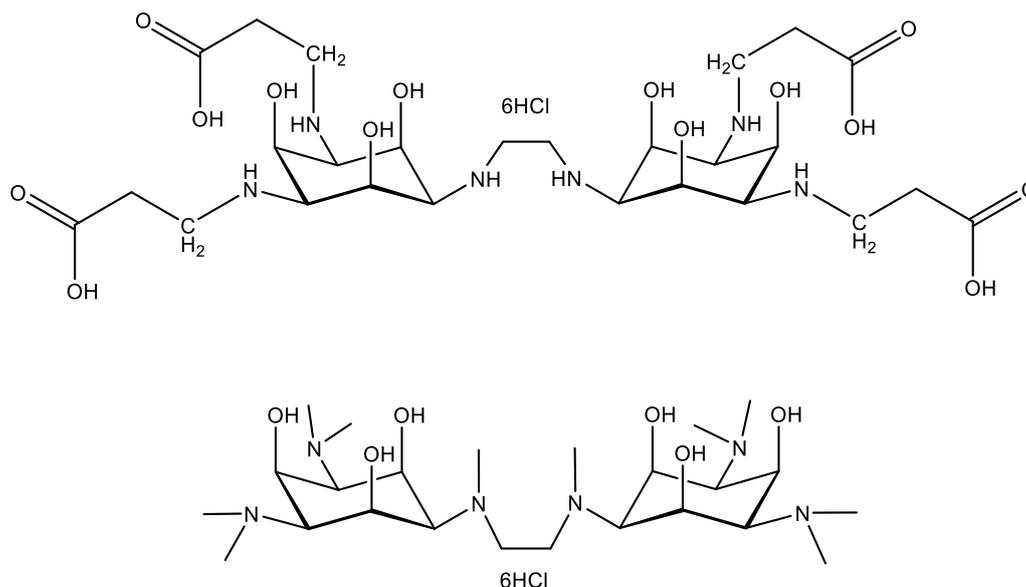


Abbildung 4: Die Liganden bis-tacidp (oben) und bis-tdci (unten).

1.4 Cyclische Triamine

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die cyclischen Triamine *r-tacp* und *s-tacp* auf ihre komplexchemischen Eigenschaften untersucht. Zudem wurde auch der Versuch der Synthese von 1,2,3-Triaminocyclopentan gestartet. Auch diese Liganden gehören zu der Klasse der cyclischen Polyamine. Sie bestehen aus einem cyclischen Grundgerüst, an das mehrere Aminogruppen gebunden sind. Die Größe des cyclischen Grundgerüsts und damit verbundene Starrheit, die Anzahl und die Stellung (exo- bzw endocyclisch) der Aminogruppen, die Größe der durch Koordination an ein Metallzentrum gebildeter Chelatringe^[19] und die Art und Anzahl der Substituenten, die eine Vororientierung der Aminofunktionen bewirken, beeinflussen die koordinationschemische Eigenschaften der Polyamine und können durch Variation das koordinationschemische Verhalten der Liganden verändern^[20]. In Abb. 5 sind einige Beispiele für cyclische Triamine mit unterschiedlichen Ringgrößen und Variationen in der Stellung der Aminogruppen dargestellt.

Einleitung

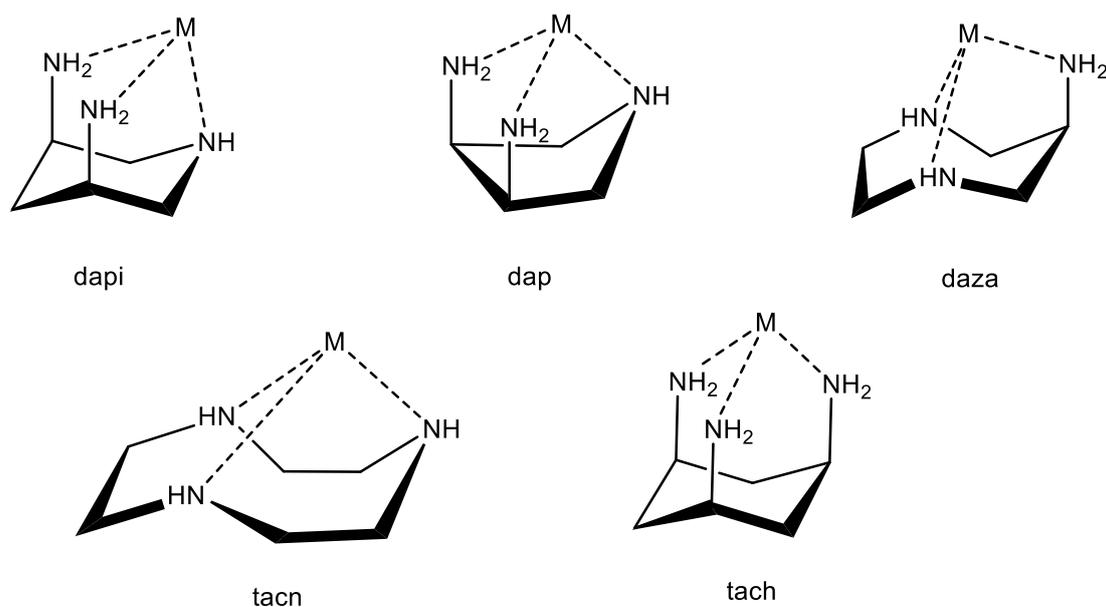


Abbildung 5: Potentiell facial koordinierende cyclische Triamine.

Die Liganden *cis*- 1,3,5-Triaminocyclohexan (tach) und 1,4,7-Triazacyclononan (tacn) gehören zu den am besten untersuchten cyclischen Triaminen. Der Ligand tach wurde von Martin et al. schon 1957^[21] synthetisiert und anschließend auf sein komplexchemisches Verhalten untersucht. Der Ligand tacn ist ebenfalls literaturbekannt, welcher von Koyama et al.^[22] 1972 synthetisiert und von Wieghardt^[23] in Bezug auf sein Koordinationsverhalten untersucht worden ist. Diese zwei Liganden zählen zu den ersten und bestuntersuchten Vertreter dieser Klasse, wohingegen die anderen drei Liganden *cis*-3,5-Diaminopiperidin (*cis*-dapi)^{[24][90]}, *cis*-3,4-diaminopyrrolidin (*cis*-dap)^{[25][26]} und 1,4-Diazepan-6-amin (daza)^[27] erst in den letzten Jahren von Hegetschweiler et al. synthetisiert wurden.

Alle diese Vertreter sind in der Lage facial an Metallzentren zu koordinieren. Die komplexchemischen Untersuchungen, die von Hegetschweiler et. al. durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass die Ringgröße bei der Koordination an ein Metallzentrum eine entscheidende Rolle spielt. So koordiniert *cis*-dap, trotz der vorhandenen Fähigkeit facial zu koordinieren, meist nur zweifach über die exocyclischen Aminofunktionen. Die Koordination von *cis*-dapi, das den gleichen Donorsatz besitzt jedoch mit einem 5-Ring anstatt eines 6-Rings, verläuft dagegen über alle drei Koordinationsstellen.^[24-26]

1.5 Tacp

Die Verbindung 1,2,4-Triaminocyclopentan (taccp) wurde erstmals 1993 von Enchev und Kanev^[28] modelliert, und von Kadau^[30] sowie parallel dazu von Bergstrom et al.^[29] in unterschiedlichen Syntheserouten synthetisiert. Als Basis dieser Verbindung diente ein

Einleitung

Cyclopentanring an dem drei exocyclische Aminogruppen in den Positionen 1, 2 und 4 angebracht sind. Nach Bergstrom et. al. wird tacp in einer zehnstufigen Synthese in reiner Form hergestellt. Die siebenstufige Synthese nach Kadau^[30] ist kürzer, lieferte aber ein Diastereomergemisch, dessen Trennung langwierig und zu Einbußen bei der Ausbeute führt. Die Trennung des Diastereomergemisches wurde in der Arbeit von Löffler ausgearbeitet.^[31] Eine Trennung der Diastereomere auf der Stufe der *p*-Toluolsulfonate erwies sich als die effizientere Methode. Nach dem Durchlauf der Synthese werden die beiden Isomere (1*R*,2*S*,4*r*)-Triaminocyclopentan (*r*-tacp) und (1*R*,2*S*,4*s*)-Triaminocyclopentan (*s*-tacp) isoliert.

1.6 Koordinationsmodi von *r*- und *s*-tacp

Tacp besteht aus einem Cyclopentanring als Grundgerüst und drei Aminogruppen an den Positionen 1, 2 und 4, wobei man zwischen der *s*- und *r*-Form unterscheidet (Abb.6). Der Unterschied der beiden Formen liegt in der Orientierung der Aminogruppe am Kohlenstoffatom in Position 4. Bei *r*-tacp sind alle drei Aminogruppen in *cis*-Stellung zueinander. Dagegen befindet sich bei *s*-tacp die Aminogruppe am C4-Atom unterhalb der Ringebene in einer *trans*-Stellung zu den beiden Aminogruppen in Positionen 1 und 2.

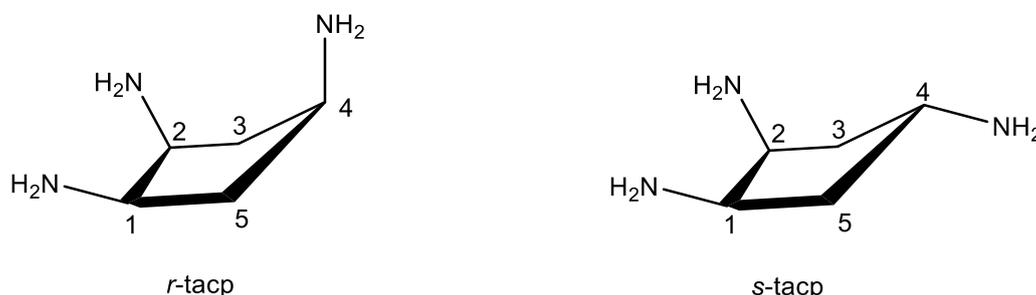


Abbildung 6: Die Liganden (1*R*,2*S*,4*r*)-Triaminocyclopentan (*r*-tacp) und (1*R*,2*S*,4*s*)-Triaminocyclopentan (*s*-tacp).

Durch die unterschiedliche Stellung der Aminogruppe in der vierten Position kommt es zu gravierenden Unterschieden bei der Koordination an einem Metallzentrum. Puhl^[32] hat festgestellt, dass sowohl *r*-tacp als auch *s*-tacp zuerst mit den Aminogruppen in Positionen 1 und 2 an einem Metallzentrum koordinieren. Durch die *cis*-Stellung der Aminogruppen ist *r*-tacp in der Lage facial über alle drei Aminofunktionen zu koordinieren, wohingegen das *s*-tacp durch die *trans*-Stellung der Amine nur zweizählig über die *cis*-ständigen Aminofunktionen koordinieren kann.

Einleitung

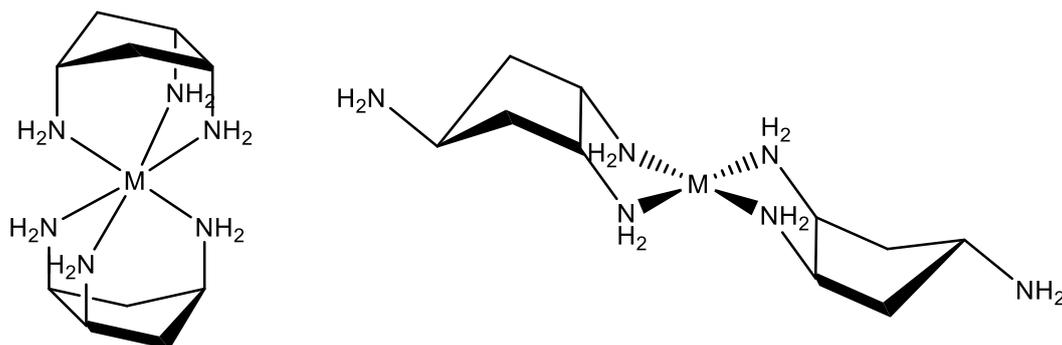


Abbildung 7: Mögliche 1:2-Komplexe für *s-tacp* (rechts) und *r-tacp* (links).

In Abb. 7 sind die möglichen 1:2 Komplexe der beiden Spezies dargestellt. Prinzipiell sind auch die 1:1 und 1:3 Komplexe möglich. Bei 1:1 Komplexen würden die gleichen Koordinationsunterschiede bei den beiden Liganden erwartet wie auch bei 1:2 Komplexen. Die 1:3 Komplexe, wobei drei Ligandeneinheiten an ein Metallzentrum koordinieren, sind ebenfalls vorstellbar. In diesem Fall würden beide Liganden ausschließlich über die Aminogruppen in den Positionen 1 und 2 koordinieren. Bei solchen Komplexen würde die Aminogruppe in C4-Position keine Auswirkung auf koordinationschemische Eigenschaften der gebildeten Komplexe haben, was sich in der gleichen Stabilitätskonstante für die gebildeten Spezies widerspiegeln würde.

1.7 Tacptn

Eine weitere Verbindung aus der Klasse der cyclischen Triamine ist *all-cis*-1,2,3-Cyclopentantriamin (tacptn). Diese Verbindung wurde bereits von Kuppert postuliert^[25], jedoch bis heute nicht synthetisiert. Der Ligand besitzt ein Cyclopentangrundgerüst mit drei exocyclischen, *cis*-ständigen Aminogruppen in Positionen 1, 2 und 3. Aufgrund seiner Konfiguration ist dieser Ligand in der Lage facial an ein Metallzentrum zu koordinieren, wobei zwei fünfgliedrige, ein sechsgliedriger sowie ein siebengliedriger Chelatring gebildet werden. Das *r-tacp* bildet dagegen in Metallkomplexen zwei Sechsringe und lediglich einen Fünfring aus (Abb. 8).

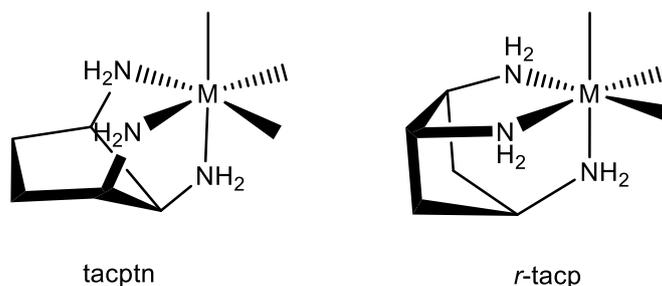


Abbildung 8: Facial koordinierende Liganden *tacptn* und *r-tacp*.

Einleitung

Der Vergleich der koordinationschemischen Eigenschaften der beiden Konfigurationsisomere *r*-tacp und tacptn wäre von großem Interesse. Aus diesem Grund soll im Rahmen dieser Arbeit eine Synthese zur Herstellung von tacptn ausgearbeitet und präparativ getestet werden.

1.8 Mögliche Anwendung

Tacp ist ein klassischer Komplexbildner und wäre in der Medizin anwendbar, sofern die Verbindung für den menschlichen Körper keine toxische Wirkung aufweisen würde. Durch Modifikation von tacp kann die Selektivität für bestimmte Metalle erzielt werden. Durch Derivatisierung der Aminofunktionen mit Carbonsäureresten würde die Verbindung mit einem gemischten Donorensatz entstehen, die durchaus stabile Komplexe mit seltenen Erdmetallen bilden kann. Beispielweise wäre für die Komplexe von Gadolinium eine Anwendung als Kontrastmittel in der Kernspintomographie denkbar.^[33] Die ersten Derivatisierungsversuche wurden bereits durchgeführt und die Verbindung auf der Basis von *s*-tacp mit acetatmodifizierten Aminofunktionen isoliert.^[34]

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Bis-taci

2.1.1 Syntheschema

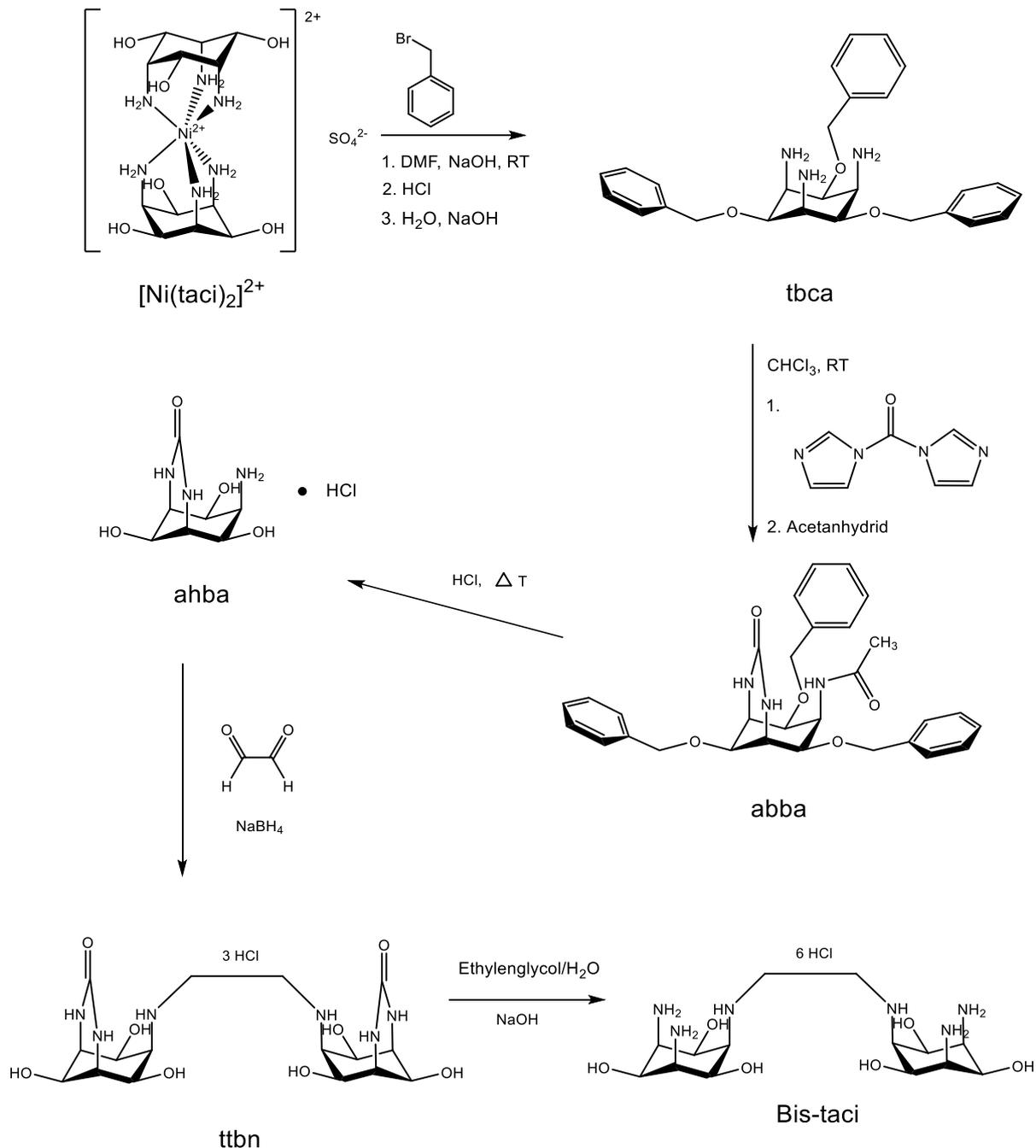


Abbildung 9: Syntheschema von bis-taci.

2.1.2 Synthese der Vorstufen von *bis-taci*

Im Laufe dieser Arbeit konnten die ergänzenden Untersuchungen an der Verbindung *bis-taci* (= 2,4-Diamino-6-({2-[(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)amino]ethyl)-amino)-1,3,5-cyclohexantriol) durchgeführt werden. Der Ligand *bis-taci* wurde bereits von Mark Bartholomä synthetisiert und in seiner Dissertation beschrieben.^[14] Bei dieser fünfstufigen Synthese (Abb.9) werden zwei *taci*-Einheiten über eine Ethylenbrücke an zwei Stickstoffatomen miteinander verknüpft. Diese Verknüpfung stellt hohe Anforderungen an die Synthese. Der Grund dafür ist die Anwesenheit mehrerer chemisch äquivalenter funktioneller Gruppen in einem Molekül. Diese Vielzahl an funktionellen Gruppen erfordert bei der Synthese eine geschickte und präzise Arbeitsweise mit den unterschiedlichen Schutzgruppen. Das Ausgangsmaterial (ein $[\text{Ni}(\text{taci})_2]^{2+}$ -Komplex) wurde im Arbeitskreis hergestellt und gereinigt. Die Synthese von *taci*^[9] wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Bei dem ersten Syntheseschritt wurde, um die Benzylierung der Aminogruppen zu vermeiden und um die Hydroxygruppen in eine reaktivere, äquatoriale Position zu überführen^[35], als Ausgangsverbindung der $[\text{Ni}(\text{taci})_2]^{2+}$ -Komplex eingesetzt. Die Synthese ist literaturbekannt^[36] und wurde von Bartholomä in leicht abgewandelter Form durchgeführt.^[14] Um bei der Verknüpfung von zwei *taci*-Einheiten eine intramolekulare Reaktion zu vermeiden, müssen zwei der drei Aminofunktionen geschützt werden. Als Schutzgruppe bietet sich die Einführung einer Harnstoffbrücke an.^[37] Dies konnte durch die Umsetzung von *tbca* in absolutem Chloroform mit 1,1'-Carbonyl-diimidazol (CODIM) in einer einfachen Reaktion erreicht werden. Anschließend wurden die Benzolschutzgruppen als auch die Acetylgruppe durch Verkochen in 6 M HCl entfernt. Da nur eine freie Aminogruppe zur Reaktion der Verbrückung zur Verfügung steht, stellt *ahba* für den weiteren Syntheseschritt eine optimale Ausgangsverbindung dar. Im nächsten Syntheseschritt wird *ahba* mit Glyoxal umgesetzt, das dabei entstandene Imin wird mittels Natriumborhydrid reduziert. Im letzten Schritt der Synthese muss die Harnstoffschutzgruppe entfernt werden.

2.1.3 Synthese von *bis-taci*

In diesem Syntheseschritt wird die Harnstoffschutzgruppe durch das Verkochen von *ttbn* in einem Ethylenglykol-Wasser-Gemisch (Verhältnis 3 zu 1) mit einem Überschuss an NaOH entfernt, wobei sich die Reaktionszeit auf ca. 24 Stunden beläuft (Abb.10). Das Rohprodukt der Entschützung wird durch Kationenaustauscherchromatographie aufgereinigt und beim Einengen der 6 M HCl-Fraktion fällt das Produkt als Hexachloridsalz aus. Man konnte *bis-taci* in protonierter Form als weiß-gelblichen Feststoff mit einer guten Ausbeute erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

Der eigentliche Syntheseweg wurde schon von Mark Bartholomä in seiner Dissertationsarbeit ausgearbeitet und beschrieben.^[14] In der vorliegenden Arbeit wurde diese Synthesemethode in einer leicht modifizierten Form umgesetzt.

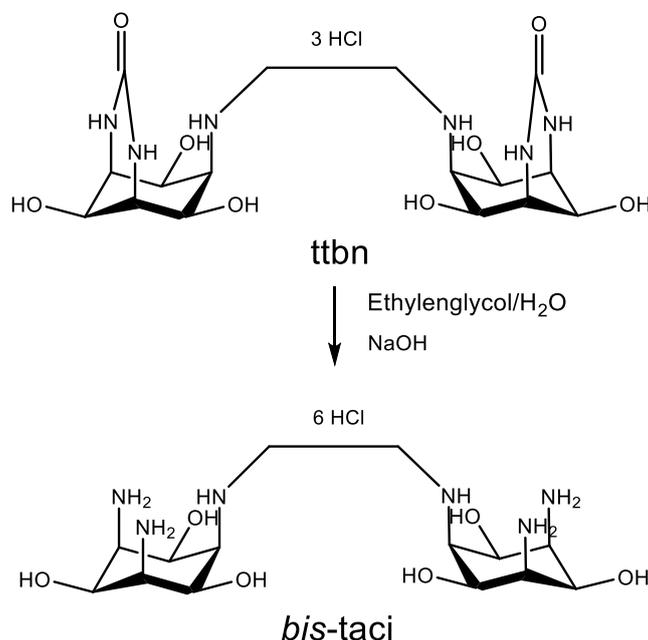


Abbildung 10 : Synthese von *bis-taci*.

Anstelle von KOH wird Natronlauge verwendet und das Ethylenglykol-Wasser-Gemisch wird im Verhältnis von 3 zu 1 statt des 2:1-Gemisches verwendet. Damit kann die höhere Temperatur erreicht werden, die man für die Abspaltung der Schutzgruppe benötigt. Zusätzlich muss die Reaktionszeit von 6 auf 23 Stunden erhöht werden, damit die vollständige Entschützung erreicht wird.

2.1.4 Kristallstruktur von [H₆*bis-taci*]Cl₆

Die Kristallstruktur des Liganden wurde schon in der Arbeit von Bartholomä^[14] vorgestellt, jedoch wies diese Struktur geringe Mengen an Natrium auf, so dass der Ligand in einer komplexierten Form vorlag. In dieser Arbeit gelang es den Liganden in einer unkomplexierten Form zu kristallisieren.

Der Ligand *bis-taci* wurde in wenig 3 M HCl gelöst und mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Durch langsames Verdunsten der 3 M HCl Lösung konnten Einkristalle in Form farbloser Nadeln erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Die Struktur konnte in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/c gelöst werden (Abb.11).

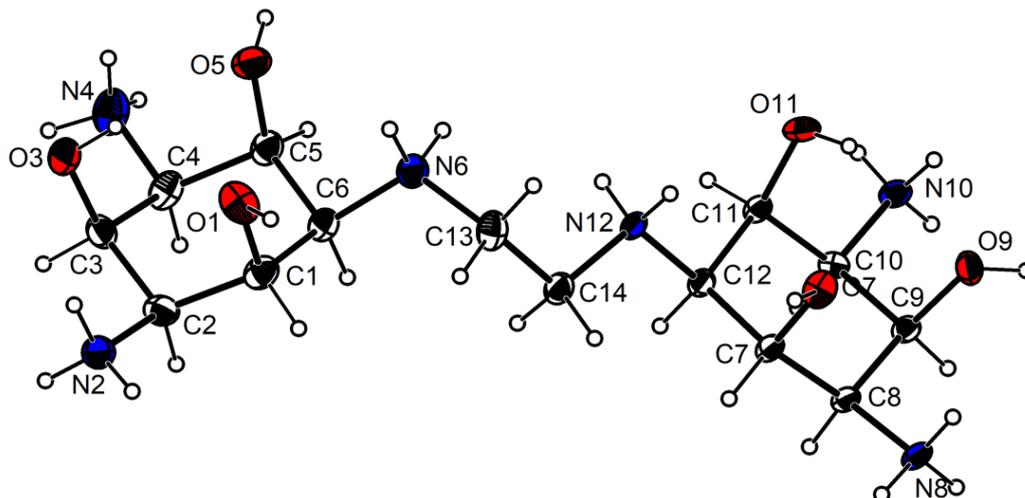


Abbildung 11: Darstellung des [bis-taci](HCl)₆. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Gegenionen nicht eingezeichnet.

Alle Stickstoffatome liegen protoniert vor und besetzen die äquatorialen Positionen der beiden Cyclohexanuntereinheiten. Als Gegenionen fungieren sechs Chlorid-Anionen, die in Abbildung 12 mit eingezeichnet sind. Die Struktur weist ein kompliziertes Netz an Wasserstoffbindungen auf.

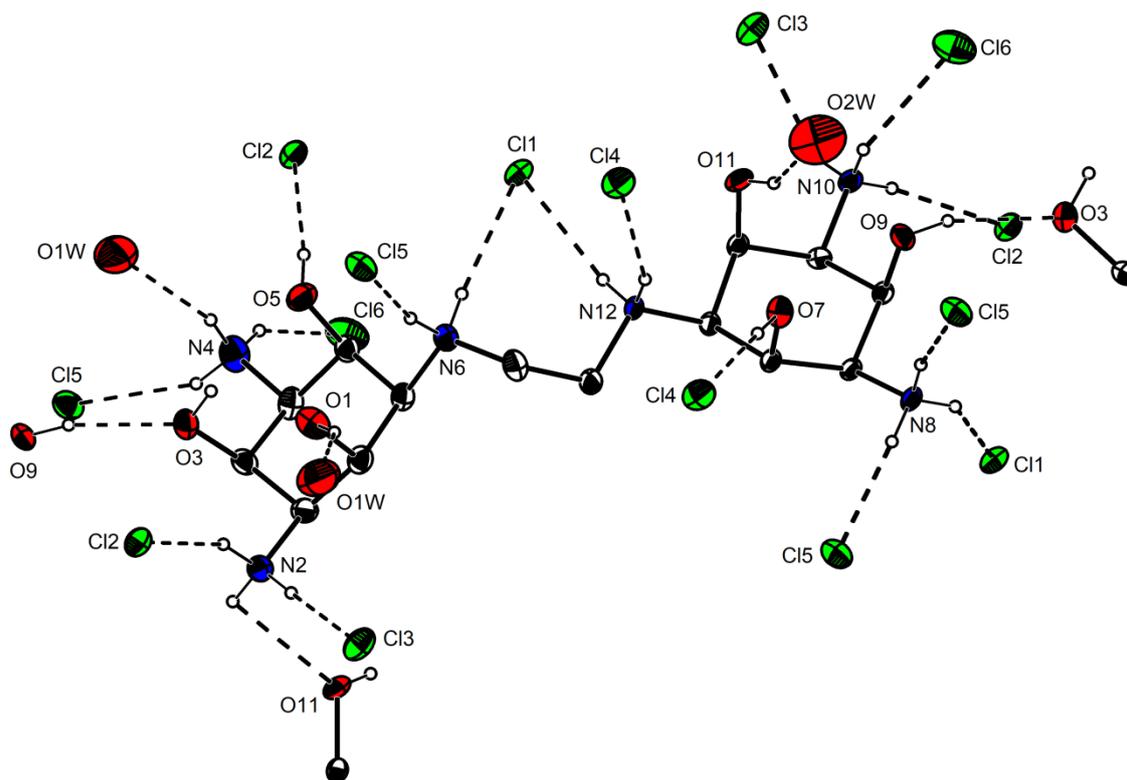


Abbildung 12: Darstellung des $[\text{bis-taci}](\text{HCl})_6$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen nicht eingezeichnet.

Die primären Aminogruppen N8 und N10 bilden jeweils drei H-Brücken zu den Cl-Gegenionen aus. Die ebenfalls primären Aminofunktionen N2 und N4 bilden einen unterschiedlichen Satz an H-Brücken aus. Von dem Stickstoffatom N4 werden zwei H-Brücken in Richtung der Cl-Gegenionen Cl6 und Cl5 und eine zum Kristallwasser O1W ausgebildet. N2 bildet zwar ebenfalls zwei H-Brücken zu den Gegenionen Cl2 und Cl3, jedoch wird N2 über die dritte H-Brücke mit dem Sauerstoffatom der Hydroxygruppe einer weiteren Ligandeneinheit verbunden. Von den sekundären Aminogruppen der Ethylenbrücke werden jeweils zwei H-Brücken zu den Cl-Gegenionen gebildet. Zudem werden H-Brücken zwischen den Hydroxygruppen an den Sauerstoffatomen O7 und O5 und den Gegenionen Cl4 und Cl2 beobachtet. Die Hydroxygruppen an den Sauerstoffatomen O1 und O11 bilden Wasserstoffbrücken zu den Kristallwassermolekülen O1W und O2W aus. Die Wasserstoffbrücken verbinden Liganden über die Hydroxygruppen an den Sauerstoffatomen O3 und O9 zu einer Kette.

2.1.5 NMR-Titration von *bis-taci*

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die pK_s -Werte des Liganden *bis-taci* mittels NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Das Experiment wurde bereits von M. Batholomä mit insgesamt 23 Proben durchgeführt, jedoch konnten keine pK_s -Werte bestimmt werden. Um

Ergebnisse und Diskussion

diese erfassen zu können wurde die Anzahl der gemessenen Proben auf 41 erhöht. Die Methode basiert auf der Verschiebung der Signale der H-Atome bei der Protonierung bzw. Deprotonierung der in der Nähe befindlichen funktionellen Gruppe. Bei der Protonierung der basischen Funktion werden die Protonen entschirmt und erscheinen folglich bei höheren Frequenzen im NMR-Spektrum,^[38] wobei der Effekt der Entschirmung, der auf das betrachtete Proton ausgeübt wird, mit zunehmender Entfernung zu der basischen funktionellen Gruppe abnimmt.^[39] Nimmt man das NMR-Spektrum bei unterschiedlichen pH*-Werten auf, so entsteht ein Verschiebungsmuster für die einzelnen Signale. Mit Hilfe dieses Musters können die pK_s-Werte ermittelt werden. Aus diesem Grund werden ¹H-NMR-Spektren in Abhängigkeit des pH*-Wertes aufgenommen (¹H-NMR Titration). Der pH*-Wert ist der abgelesene Wert am pH-Meter. Da die NMR-Proben jedoch im deuterierten Lösemittel angesetzt werden und die verschiedenen pH*-Werte durch Zugabe von NaOD und DCl eingestellt werden, entspricht der gemessene pH*-Wert nicht dem tatsächlichen pD-Wert der Lösung. Der pD-Wert kann durch die Beziehung $pD = pH^* + 0,4$ errechnet werden.^[41]

Um die pK_s-Werte des Liganden *bis-taci* mittels NMR-Spektroskopie zu bestimmen, wurden insgesamt 41 Proben in D₂O in einem pH-Bereich von pH* = 1,49 bis 12,35 angesetzt und der pH*-Wert entsprechend durch Zugabe von NaOD bzw. DCl eingestellt. Die Abb.13 zeigt den Verlauf der chemischen Verschiebungen der Protonen des Liganden in Abhängigkeit des pH*-Wertes. Die Auswertung der NMR-Titration erfolgte mit dem Programm NMR-Tit.^[40]

Ergebnisse und Diskussion

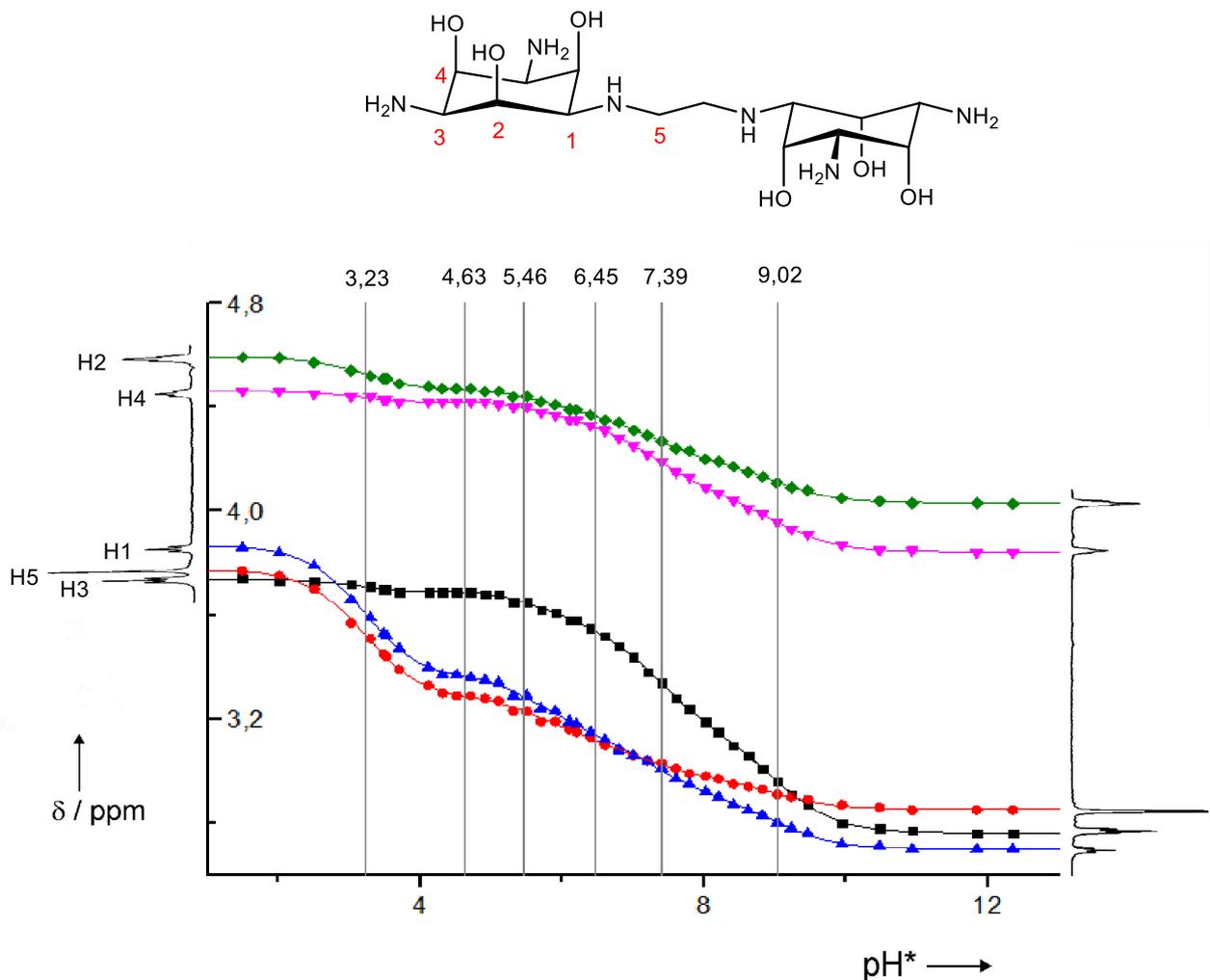


Abbildung 13: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ der Protonenresonanzen des bis-taci vom pH^* mit Zuordnungsschema. Die Symbole entsprechen den gemessenen Werten, die durchgezogenen Linien dem mit dem Programm NMR-Titration berechneten FIT.

Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale folgen dem üblichen Verlaufsmuster einer schrittweisen Deprotonierung der Aminogruppen mit zunehmendem pH^* . Aus Abb.13 ist zu erkennen, dass die einzelnen Resonanzen unter einem $\text{pH}^* = 2$ bzw. über einem $\text{pH}^* = 10$ keine Abhängigkeit von der pH^* -Änderung mehr zeigen, was auf eine vollständige Protonierung bzw. Deprotonierung des Liganden hindeutet. Der Entschirmungseffekt bei der schrittweisen Deprotonierung der Aminogruppen des Liganden bis-taci wirkt sich auf alle in der Nähe befindlichen Protonen in Abhängigkeit deren Entfernungen zu dieser funktionellen Gruppe. Aus diesem Grund zeigen die Signale bei niedrigeren Frequenzen, die den an die stickstofftragenden Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatomen zugeordnet sind, eine stärkere pH^* -Abhängigkeit. Aus den chemischen Verschiebungen der Signale werden mit NMR-Tit^[40] die pK_s -Werte bestimmt. Diese sind in der Tabelle 1 in der linken Spalte aufgelistet. Rechts werden die Vergleichswerte aus der potentiometrischen Titrationsuntersuchung gegenübergestellt, welche von Mark Bartholomä im Rahmen seiner Dissertation bestimmt wurden.^[14]

Tabelle 1: Vergleich der pK_s -Werte ($= -\log K_s$)[a] von $[H_x\text{bis-taci}]_{x+}$ ($0 \leq x \leq 6$) aus der Potentiometrie und der NMR-Bestimmung. [a] $K_{s,i} = [LH_{6-i}] \times [H] \times [LH_{7-i}]^{-1}$. [b] $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\mu = 0,1$. [c] $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\mu = 0.1 \text{ M KCl}$.

	NMR ^[b]	Potentiometrie ^[c]
$pK_{s,1}$	3,23	2,99
$pK_{s,2}$	4,63	5,63
$pK_{s,3}$	5,46	6,72
$pK_{s,4}$	6,45	7,38
$pK_{s,5}$	7,39	8,37
$pK_{s,6}$	9,02	9,07

Der erste und der letzte pK_s -Wert aus der NMR-Titration stimmten mit den durch potentiometrische Untersuchungen ermittelten Werten in guter Näherung überein. Die geringen Abweichungen der beiden Werte resultieren aus den unterschiedlichen Messmethoden. Bei der potentiometrischen Titrationsarbeiten arbeitet man im wässrigen Medium, dahingegen werden bei der NMR-Titration deuterierte Lösemittel eingesetzt. Der pH^* -Wert wird beim Aufsetzen der einzelnen Proben mit einer pH -Elektrode gemessen, die wiederum mit den kommerziell erhältlichen wässrigen Pufferlösungen kalibriert wird. Demzufolge entspricht der gemessene pH^* -Wert nicht der tatsächlichen $[D^+]$ -Konzentration in der Lösung.^[41]

Die $pK_{s,x}$ -Werte mit $1 < x < 6$ weichen leider von den Werten aus der potentiometrischen Bestimmung sehr stark ab und sind daher nicht aussagekräftig. Dies kann an der Vielzahl koexistierender Teilchen mit signifikanten Anteilen im pH -Bereich zwischen 5 und 8 liegen. Zudem stellt die Potentiometrie mit dem Auswerteprogramm Hyperquad2008^[71] eine effizientere Methode für pK_s -Werte-Bestimmungen dar. Bei dieser Methode wird eine Potentialänderung in Abhängigkeit von der Änderung der Protonenkonzentration der gemessenen Lösung aufgenommen. Die gemessenen Werte resultieren in eine Titrationskurve, dessen Verlauf für die Berechnung der einzelnen Punkte entscheidend ist. Bei einer NMR-Titration wird dagegen keine direkte Abhängigkeit von der Protonenkonzentration gemessen, sondern lediglich die Auswirkung der Deprotonierung bzw. Protonierung auf die in der Nähe befindlichen Protonen registriert. Da bei der Potentiometrie die direkte Potentialabhängigkeit von der Protonenkonzentration gemessen

und zudem im wässrigen Medium durchgeführt wird, stellt diese eine effizientere Bestimmungsmethode dar.

2.1.6 NMR-Strukturaufklärung von $[\text{Ga}(\text{bis-taci})]^+$

Die von Mark Bartholomä durchgeführten Untersuchungen der komplexchemischen Eigenschaften von *bis-taci*^[14] haben gezeigt, dass es nicht trivial ist eine einfache Extrapolation von $\text{M}(\text{taci})_2^-$ auf $\text{M}(\text{bis-taci})$ -Eigenschaften zu machen. Darunter zählen zum Beispiel die auffällig stabilen Komplexe mit Kupfer aber auch die beobachtete Kristallstruktur eines Gallium-Komplexes mit *bis-taci* als Ligand. Nach dem HSAB-Prinzip von Pearson wird Ga^{3+} als hartes Kation eingestuft, demnach besitzt dieses eine höhere Affinität zu etwas härter eingestuften O-Donoren als zu weniger harten N-Donoren.^[43] Zudem zählt das Ga^{3+} -Kation mit einem effektiven Ionenradius von $r_{\text{eff.}} = 62 \text{ pm}$ ^[44] zu den kleinen Kationen und bevorzugt eher die triaxiale Koordination. Die komplexchemische Untersuchungen von *taci* und dem strukturverwandten *cis*-Inosit ergaben, dass die kleineren Kationen die triaxiale Koordination bevorzugen und die großen eher die side-on Position besetzen.^[45, 46]

So kommt es bei der Koordination zweier *taci*-Einheiten an das Gallium zur Bildung einer gemischten N_3O_3 -Koordination, wobei ein *taci* Molekül in zwitterionischer Form über drei axialstehende deprotonierte Sauerstoffatome und die zweite *taci*-Einheit über axialständige Stickstoffdonoren koordiniert (siehe Abb.1).^[47] In Abbildung 14 ist die von Bartholomä gefundene $\text{Ga}(\text{bis-taci})$ -Kristallstruktur dargestellt.

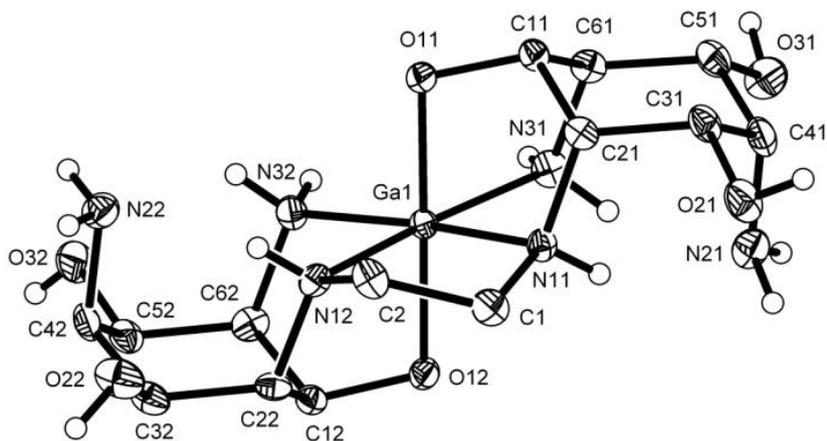


Abbildung 14: $\text{Ga}(\text{bis-taci})$ -Kristallstruktur.^[14]

Entgegen den Erwartungen koordiniert das Gallium³⁺-Kation in einer side-on-Nische der beiden *taci*-Untereinheiten, zudem weist diese Koordinationsgeometrie einen höheren Anteil an Stickstoffdonoren auf, was ebenfalls nicht typisch für Gallium³⁺-Kationen ist. Die molekulare Struktur von $[\text{Ga}(\text{bis-taci})]^+$ weist eine C_2 -Symmetrie auf. Die Rotationsachse läuft

Ergebnisse und Diskussion

durch das Ga-Zentrum und die Mitte der Ethylenbrücke. Infolge dieser Symmetrie sollte die Komplexverbindung einen verringerten Satz von Signalen liefern. In Wirklichkeit waren aber deutlich mehr Signale zu sehen als erwartet. In Anbetracht all dieser offenen Fragen in Bezug auf die koordinationschemische Eigenschaften des Liganden *bis-taci*, vor allem die Fragen bezüglich des Komplexes mit Ga^{3+} und dessen Verhalten in wässrigen Lösungen, sollten weitere Untersuchungen eingeleitet werden.

2.1.6.1 Molecular Mechanics Grundlagen

In den letzten Jahren gewannen die MM (Molecular Mechanics) Berechnungen immer mehr an Bedeutung, vor allem werden sie genutzt um die Wechselwirkungen zwischen Metallionen und organischen Liganden zu untersuchen und die Untersuchungsergebnisse zu interpretieren. Dabei wird die Gesamtenergie berechnet, welche eine Summe aus mehreren Energiebeiträgen darstellt. Diese einzelnen Energiebeiträge können nach der Annahme einiger Vereinfachungen durch Funktionen aus der klassischen Mechanik ausgedrückt werden. Bei den MM-Berechnungen werden Atome im Molekül durch starre Kugeln mit festem Radius dargestellt, die über Federkräfte miteinander verbunden sind. Als Federkräfte werden ausgehend von Referenzwerten alle Abweichungen von Bindungslängen und -winkeln, von Rotationswinkeln und von Interaktionen nicht kovalent gebundener Atome des Moleküls definiert. Zu den nicht kovalenten Interaktionen gehören die van-der-Waals-Kräfte und die Coulombschen Interaktionen, die zwischen allen geladenen Teilchen wirken. Die MM-Berechnungen wurden mit den Programmen HYPERCHEM^[48] und MOME97^[49] durchgeführt.

2.1.6.2 Molecular Mechanics Berechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Metallkomplexe mit Co^{3+} modelliert.^[50] Zur Durchführung von Berechnungen wurde der bereits literaturbekannte, erweiterte Parametersatz von Kuppert verwendet.^[51] Eine Validierung des Kraftfeldes für solche Komplexe wurde von Bygott *et al.* beschrieben.^[52]

Werden die vier verschiedenen Koordinationsmodi von *taci* (siehe Abb.1a) auf das *bis-taci*-Molekül übertragen, müssen bereits zehn verschiedene Strukturkombinationen für die beiden Untereinheiten in 1:1 Komplexen berücksichtigt werden. Werden zusätzlich *cis-/ trans-* oder *mer-/ fac*-Diastereomere, unterschiedliche zwitterionische Formen, sowie die *lel-/ ob*-Stellung der Ethylenbrücke berücksichtigt, steigt die Zahl der möglichen Strukturen enorm. Weitere strukturelle Unterschiede ergeben sich aus der Ungleichheit der nicht-alkylierten und alkylierten Stickstoffdonoren und der Möglichkeit sekundärer Stickstoffdonoren bei der

Ergebnisse und Diskussion

Koordination an ein Metallzentrum eine *R*- oder *S*-Konfiguration zu bilden. Allerdings sind aufgrund der relativ kurzen Bindungslänge der Ethylenbrücke einige dieser Strukturen nicht sinnvoll. Es ist offensichtlich, dass die relativ kurze Ethylenbrücken nicht in der Lage ist eine *trans*-(N-M-N) Anordnung zu überspannen, auch ist die Koordination über sechs Sauerstoffatome aus demselben Grund nicht realisierbar. Nach Ausschluss solcher stark gespannten Strukturen wurden insgesamt 15 mögliche Isomere für die MM-Berechnungen ausgewählt. Diesen wurden die Nummern von **1M** bis **15M** zugeordnet, wobei für einige dieser Isomerstrukturen zusätzlich noch die unterschiedlichen Konformationen und zwitterionische Formen berücksichtigt wurden. Die MM-Berechnungen werden mit Co(III) als Vertreter für relativ kleine Metallkationen mit definierter oktaedrischer Koordinationsgeometrie durchgeführt. Aus diesen Berechnungen resultieren insgesamt sechs Niederenergiestrukturen, die in Abbildung 15 dargestellt sind. Die am wenigsten gespannte Struktur ist die *trans-bis*-Typ (ii)- Struktur **M6**, in der auch $[\text{Ga}(\text{bis-taci})]^+$ im Kristall vorliegt. Die Gesamtdehnungsenergie dieser Struktur wurde willkürlich auf null gesetzt und die anderen Energien sind als Differenz angegeben.

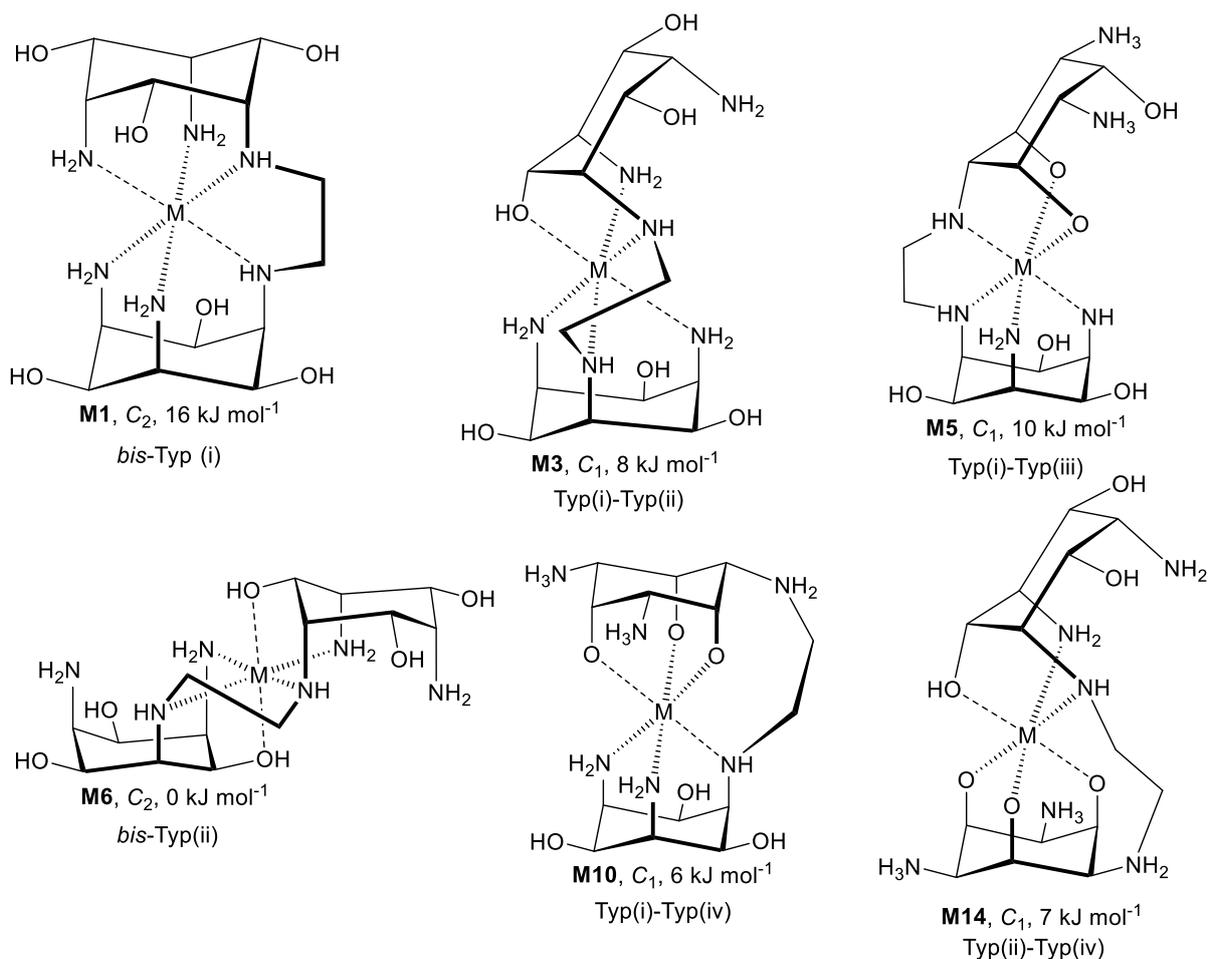


Abbildung 15: Schematische Darstellungen der sechs Niederenergiestrukturen für einen hexakoordinierten $[\text{ML}]^{z+}$ -Komplex. Die Angaben unter der jeweiligen Struktur enthalten die

Strukturnummer, die Symmetrie und relativen Gesamtdehnungsenergie (M6 wurde auf 0 gesetzt, die anderen sind als Differenz angegeben), berechnet für die entsprechenden Co^{III} -Komplexe.

Weitere Struktur-Isomere mit niedriger Energie sind vom *bis*-Typ (i) mit MN_6 -Koordination, Typ (i)-Typ(ii) mit MN_5O , Typ (i)-Typ (iii) mit MN_4O_2 , Typ (i)-Typ (iv) mit MN_3O_3 und vom Typ (ii)-Typ (iv) mit MN_2O_4 -Koordination (siehe Abb. 1a). Bei dem ersten Isomer mit MN_6 -Koordination wurde die Energie für die Strukturen mit der schrägen (*ob*) und parallelen (*lel*) Konformation berechnet, und laut dieser Berechnungen ist die *lel*- etwas stabiler ($5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als die *ob*-Konformation. Interessant ist, dass die Struktur **M6** mit dem *bis*-Typ (ii) als die stabilste Struktur der 15 gewählten Isomerstrukturen berechnet wurde, wohingegen für den Ligand *taci* diese Koordination nicht besonders günstig ist.^{[39][51][53][54]} Diese MM-Berechnungen, wenn man die sechs stabilsten Strukturen betrachtet, haben gezeigt, dass der Ligand *bis-taci* in der Lage ist sowohl mit nitrophilen als auch mit oxophilen Metallkationen stabile hexakoordinierte Chelatkomplexe zu bilden.

2.1.6.3 NMR-Untersuchung von $[\text{Ga}(\text{bis-taci})]^+$ -Komplex

Die MM-Berechnungen haben jedoch gezeigt, dass sowohl die Komplexe mit der C_2 -Symmetrie, als auch die C_1 -symmetrischen Komplexe entstehen können. In Abb.16 sind beide vereinfachten Symmetriemöglichkeiten mit der Durchnummerierung der einzelnen Atome, die in den ^1H - und ^{13}C -Spektren ein eigenes Signal liefern sollten, dargestellt.

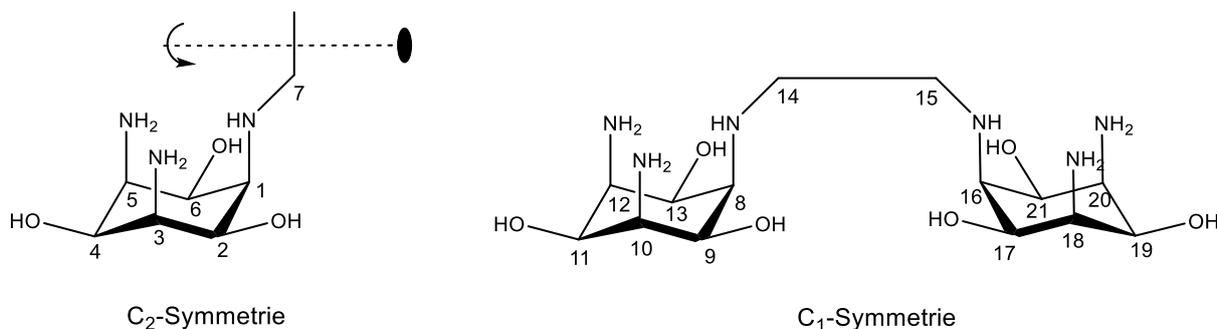


Abbildung 16: Symmetriemöglichkeiten für den Liganden *bis-taci* in einem Komplex mit Gallium. Die Nummerierung entspricht der Anzahl der erwarteten Signale im ^1H - und ^{13}C -Spektrum. Vereinfachte Darstellung, das Metallatom wurde nicht miteinbezogen.

Bei einer C_2 -Symmetrie, wie es bei **M1** und **M6** (Abb.15) der Fall ist, wären beide *taci*-Untereinheiten äquivalent zu einander, was einen Satz von insgesamt sieben Signalen liefern würde. Die restlichen vier Komplexe weisen eine C_1 -Symmetrie auf. Bei diesen Komplexen ist für jedes der einzelnen Atome ein eigenes Signal in ^1H - und ^{13}C -Spektrum zu erwarten. Die ersten Messungen haben gezeigt, dass deutlich mehr Signale im Spektrum zu

Ergebnisse und Diskussion

sehen sind, als es bei einem symmetrischen Molekül sein sollte. Als nächster Schritt wurden, mit den aus den MM-Berechnungen gewonnenen Informationen, die Koordination von *bis-taci* an Gallium in wässrigen Lösungen mittels NMR-Spektroskopie untersucht und aufgeklärt. Um den für die Auflösung der einzelnen Signale günstigsten pH*-Wert zu ermitteln, wurden mehrere Proben bei unterschiedlichen pH*-Werten gemessen. Der pH*-Wert von 6,8 hat sich als vorteilhaft erwiesen, wobei das Metall-Ligand Verhältnis auf 1 zu 1 festgesetzt wurde. Bei diesem pH*-Wert wurden ein- sowie zweidimensionale Spektren aufgenommen. Durch die Auswertung der zweidimensionalen Spektren konnten die Signale eindeutig zugeordnet werden. Um die Spektren besser interpretieren zu können wurden die einzelnen Atompositionen gemäß Abb. 16 durchnummeriert. Die Anzahl der einzelnen Atomresonanzen mit Abzug der Signale des freien Liganden entspricht der Anzahl, die bei einem C₁-symmetrischen Molekül erwartet wird.

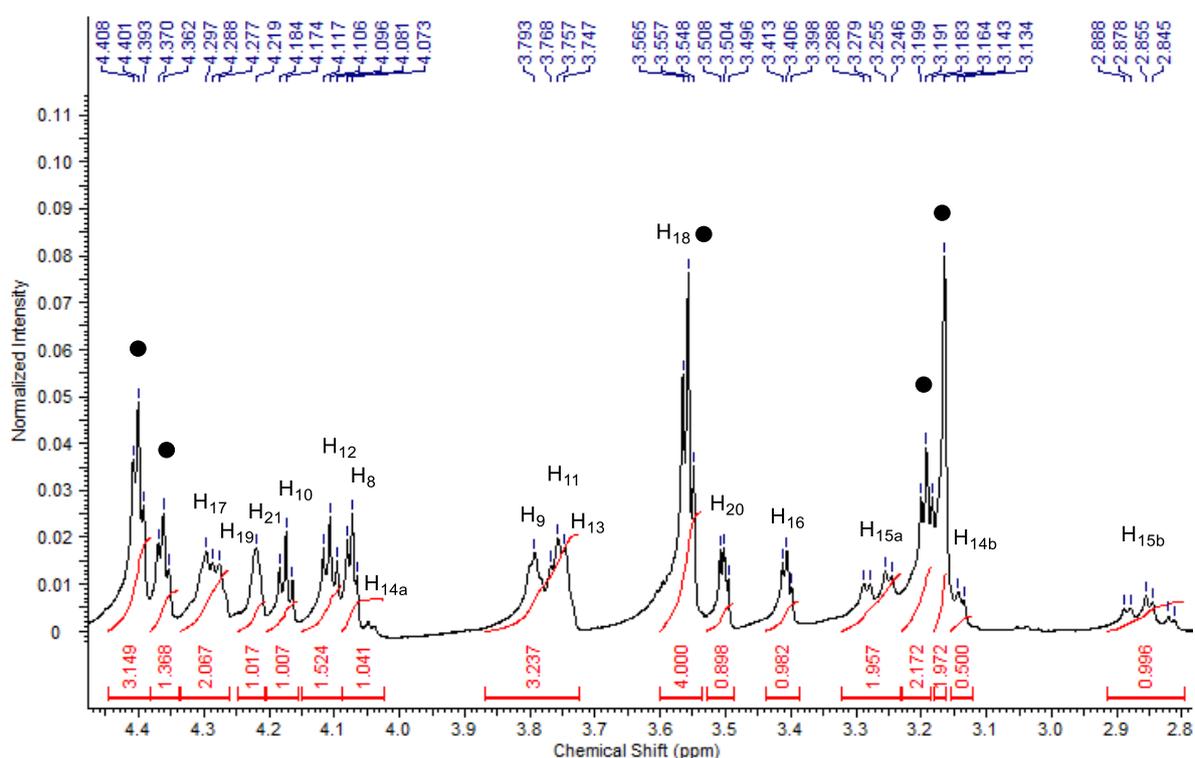


Abbildung 17: ¹H-Spektrum des [Ga(*bis-taci*)]⁺-Komplexes.

Ergebnisse und Diskussion

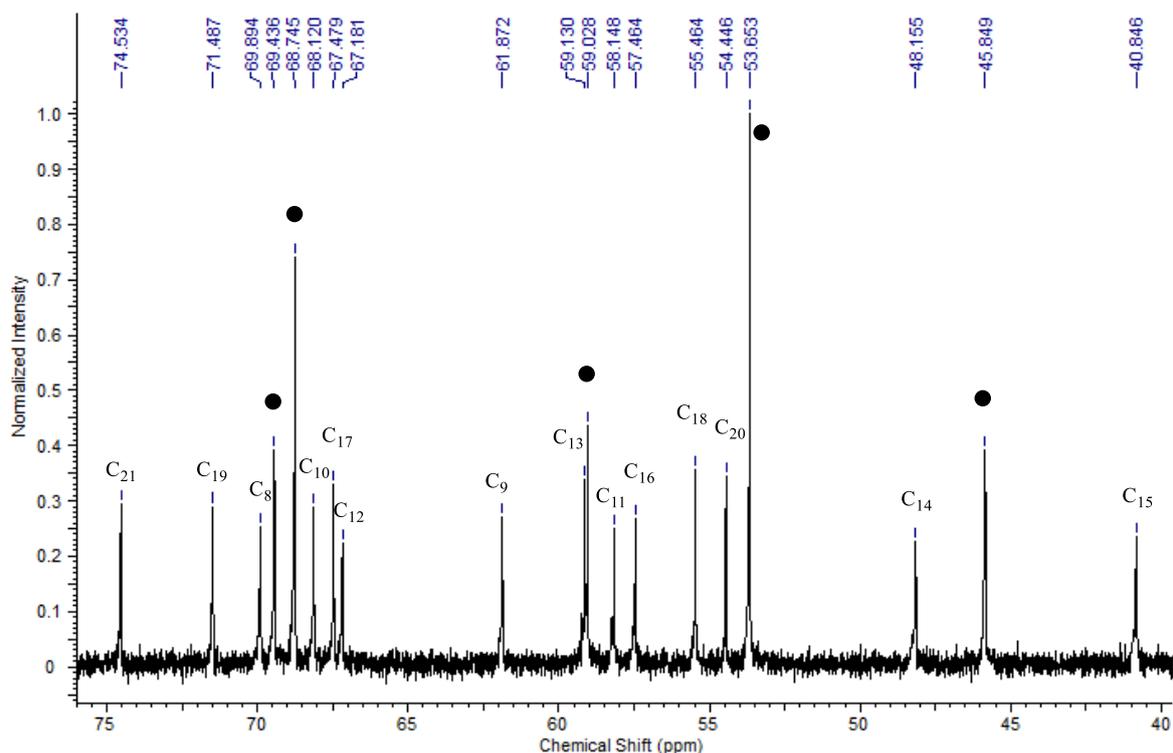


Abbildung 18: ^{13}C -Spektrum des $[\text{Ga}(\text{bis-taci})]^+$ -Komplexes.

In den Spektren sind die Signale sowohl des Gallium-Komplexes als auch des freien Liganden zu sehen. Die Peaks des freien Liganden wurden durch direkten Vergleich mit den Spektren von reinem *bis-taci* identifiziert. Diese sind in den beiden Spektren (Abb.17 und 18) mit einem Punkt markiert. Durch Aufnahme von dept 135 können die Brückenkohlenstoffatome eindeutig identifiziert werden, durch die Kopplung im CH-cosy werden auch die Protonen diesen Kohlenstoffatomen zugeordnet. Anschließend werden mit Hilfe der Kopplungsmuster der zweidimensionalen Untersuchungsmethoden CH-cosy und HH-cosy die Signale der Kohlenstoffatome und die Resonanzen der dazugehörigen Protonen exakt den einzelnen Ringen des Liganden zugeordnet. Diese Zuordnung ist in Abb.19 dargestellt, wobei die Konformationen der beiden Ringeinheiten noch geklärt werden muss.

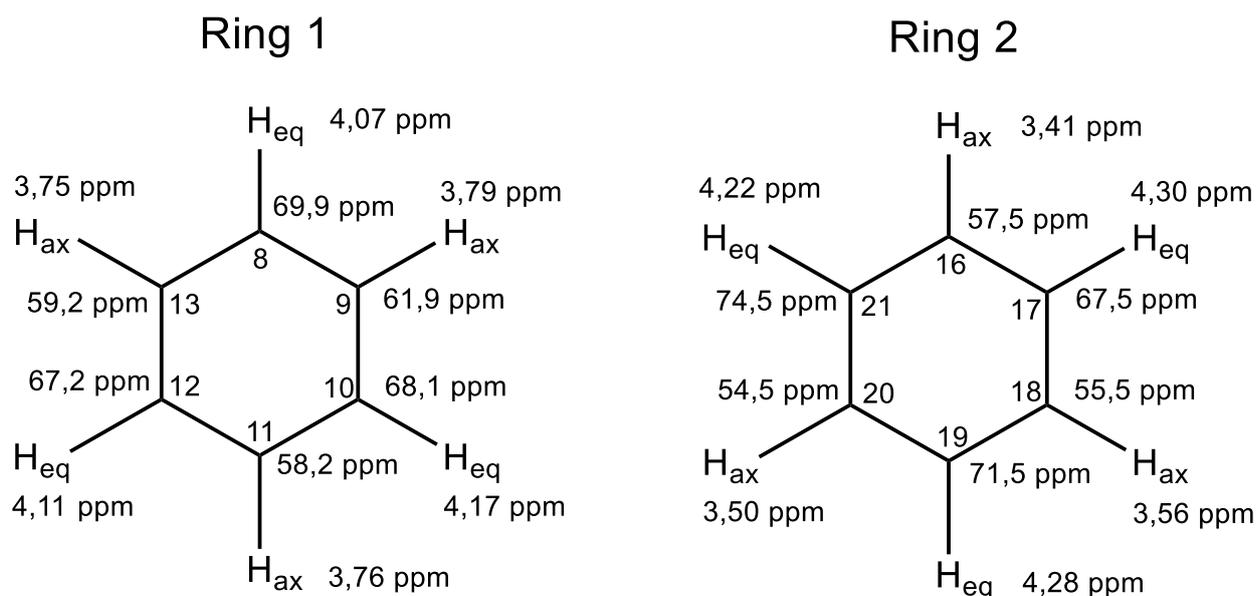
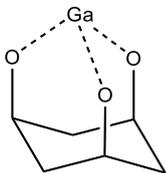
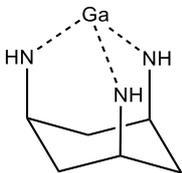


Abbildung 19: Die beiden Ringeinheiten des Liganden *bis-taci* mit dazugehörigen Resonanzen aus ^1H - und ^{13}C -Spektren.

Da der Ligand *taci*, welcher eine übergeordnete Struktur zum Ligand *bis-taci* darstellt, mit Gallium facialkoordinierte 1 zu 2 Komplexe mit einem gemischten Satz N_3O_3 -Koordination bildet, können durch den Vergleich der Resonanz-Verschiebungen auf die Konformation der beiden Ringeinheiten des Liganden *bis-taci* Rückschlüsse gezogen werden. Die von den einzelnen Resonanzen der H-(C-O), H-(C-N), C-N und C-O gebundenen Atome der beiden Ringe werden addiert und daraus die Mittelwerte gebildet. Diese werden daraufhin mit den Werten des $\text{Ga}(\text{taci})_2$ -Komplexes verglichen.^{[47][55]} Die Mittelwerte der beiden Ringstrukturen des Liganden *bis-taci* und die NMR-Werte des $\text{Ga}(\text{taci})_2$ -Komplexes sind in Tabelle 3 gegenübergestellt.

Tabelle 2: Mittelwerte der Resonanzen aus ^1H - und ^{13}C -Spektren des $\text{Ga}(\text{bis-taci})$ -Komplexes und die NMR-Werte des $\text{Ga}(\text{taci})_2$ -Komplexes.

	Ring 1 Mittelwerte	Ring 2 Mittelwerte		
H-C-O	4,12 ppm	4,27 ppm	4,33 ppm	3,98 ppm
H-C-N	3,77 ppm	3,49 ppm	3,42 ppm	3,65 ppm
C-N	59,8 ppm	55,8 ppm	56,0 ppm	58,1 ppm
C-O	68,4 ppm	71,2 ppm	73,1 ppm	67,7 ppm

Ergebnisse und Diskussion

Beim Vergleich der Mittelwerte wird deutlich, dass die beiden Ringstrukturen unterschiedliche Konformationen haben müssen. Bei Ring 1 weisen die Resonanzen der H-(C-N) im Vergleich zu den Frequenzwerten des zweiten Ringes höhere Werte auf. Der Mittelwert dieser Atomresonanzen liegt bei 3,77 ppm, was einer axialen Position entsprechen kann. Das bedeutet, dass die Signale der Protonen H-(C-O) eine Verschiebung zu den niedrigeren Frequenzwerten erfahren, d.h. die Signale für diese Protonen sollten bei ca. 4,0 ppm liegen, was auch der Fall ist. Die ^{13}C -Verschiebungen liefern ein ähnliches Ergebnis. Die Verschiebung der C-N-Kohlenstoffatome entspricht einer axialen Anordnung der Stickstoffatome, dagegen sprechen die Resonanzverschiebungen der C-O-Kohlenstoffatome für die äquatoriale Position der Sauerstoffatome. Bei der zweiten Ringeinheit deuten sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -Spektrum die Resonanzverschiebungen auf die Konformation mit der axialen Positionierung der Sauerstoffatome und folglich mit der äquatorialen Stellung der Stickstoffatome hin. Der Mittelwert der Protonenresonanzen H-(C-O) liegt bei 4,27 ppm, was dem Resonanzwert der Protonen in äquivalenter Position im *taci*-Einheit, welches *facial* über drei Sauerstoffatome an Gallium koordiniert, sehr nahe kommt (4,33 ppm). Die Verschiebungen der H-(C-N) Protonen dagegen deuten auf die axiale Positionierung. Der Vergleich der ^{13}C -Signale liefert das gleiche Resultat. Der Mittelwert der Resonanzen der C-N-Atome mit 55,8 ppm trifft fast exakt den Resonanzwert aminofunktionsragender Kohlenstoffatome mit der Aminogruppe in äquatorialer Position (56,0 ppm), dagegen deuten die Verschiebungen der C-O-Atome (71,2 ppm) eher auf die axiale Anordnung der Hydroxygruppen hin. Den letzten Beweis für die axiale Anordnung der Hydroxyfunktionen und äquatoriale Positionierung der Aminogruppen lieferte das HH-cosy Spektrum, das in Abbildung 20 dargestellt ist. Im Spektrum ist die Kopplung zwischen H_{17} und H_{21} deutlich zu erkennen. Dabei handelt es sich um eine sogenannte W-Kopplung (^4J -Kopplung), die nur bei bestimmter Positionierung der beteiligten Protonen und dazwischen liegenden Bindungen im Spektrum zu sehen ist, wobei der Verlauf der Bindungen zwischen beiden Protonen dem Buchstaben **W** ähnelt (Abb.20) Die W-Kopplung im Spektrum ist mit zwei Pfeilen markiert.

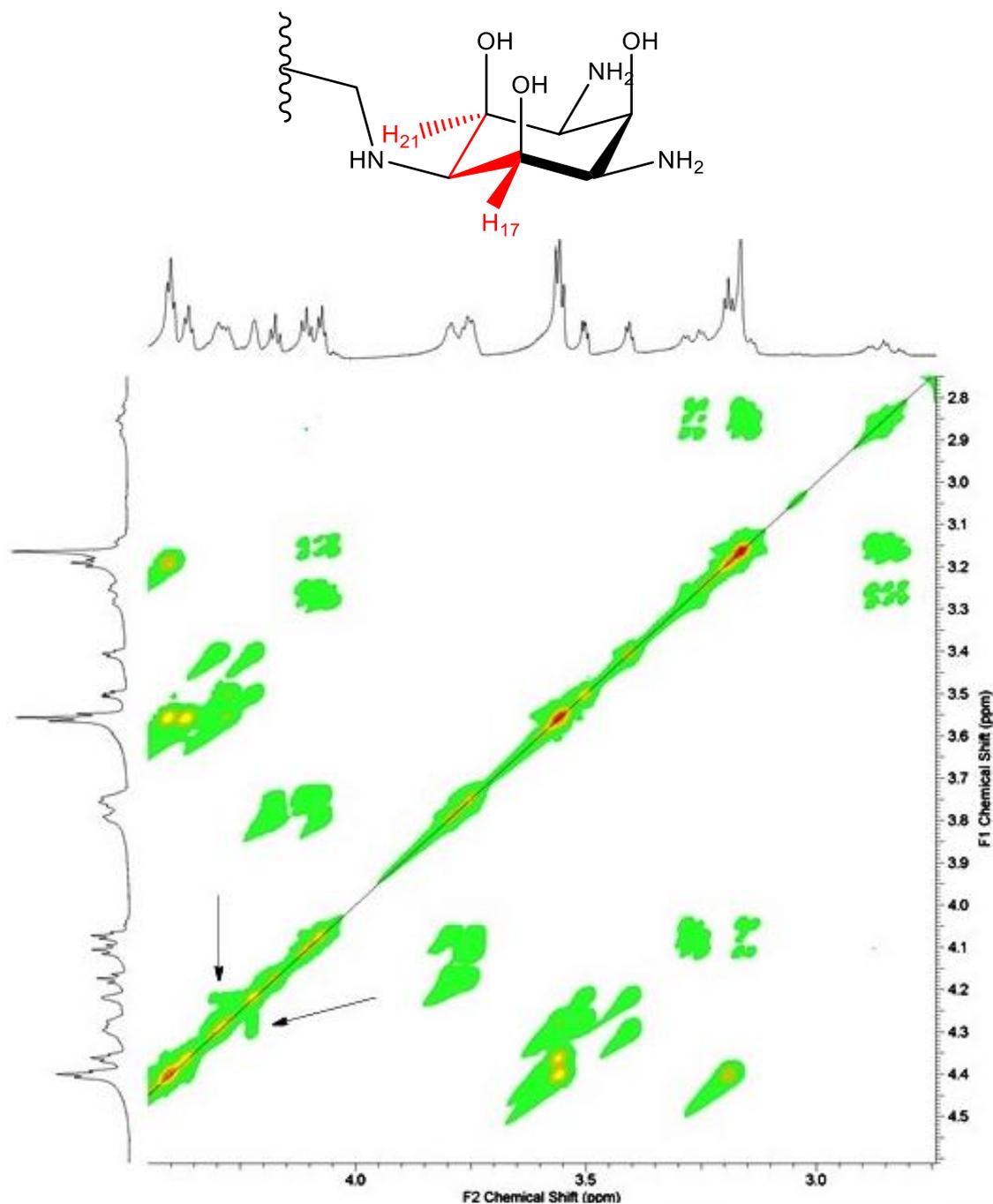


Abbildung 20: HH-cosy-Spektrum des $[Ga(bis-taci)]^+$ -Komplexes.

Die NMR-Untersuchungen haben gezeigt, dass der $Ga(bis-taci)$ -Komplex in gelöster Form nur eine C1-Symmetrie besitzt, wobei beide Ringe unterschiedliche Konformationen aufweisen. Mit diesen Erkenntnissen werden die sechs möglichen Strukturen, die zuvor mit Hilfe von MM-Berechnungen ermittelt wurden, auf drei Strukturen reduziert. Die beiden C2-symmetrischen Komplexe **M1** und **M6** scheiden auf Grund der Symmetrie aus. Der Komplex **M3** hat zwar die C1-Symmetrie, die beiden Ringe haben jedoch die gleiche Konformation,

was gegen die Resultate der NMR-Untersuchungen spricht. Somit reduziert sich die Anzahl der Strukturen auf **M5**, **M10** und **M14**. Da alle drei möglich sind, kann anhand der vorhandenen Informationen nicht genau gesagt werden welche in Wirklichkeit vorliegt. Die Struktur **M10** ist laut der MM-Berechnungen die stabilste der drei. Außerdem koordiniert *bis-taci* bei **M10** mit beiden Ringen facial an Gallium, was bei den kleinen Kationen wie Gallium eine bevorzugte Koordinationsgeometrie darstellt. Dieselbe Geometrie wurde auch beim übergeordneten Ligand *taci* im $\text{Ga}(\text{taci})_2$ -Komplex gefunden.^{[47][55]} Die **M14**-Struktur weist ähnliche Stabilität auf wie **M10**. Gegen diese Geometrie spricht die side-on Koordination einer *taci*-Untereinheit, was im Falle von Gallium eine eher ungünstige Koordination darstellt. Andererseits, da Gallium(III) nach dem HSAB-Prinzip als hartes Kation eingestuft wird^[56], bevorzugt dieses eher eine Koordination über etwas härter eingestufte Sauerstoffe als über weichere Stickstoffe. Dies spricht für die Koordinationsgeometrie **M14**, da bei dieser Gallium über N_2O_4 und bei **M10** nur über N_3O_3 koordiniert. **M5** besitzt die unwahrscheinlichste Koordinationsgeometrie der drei möglichen Strukturen, laut MM-Berechnungen ist diese auch am wenigsten stabil. Der Satz der Donoratome, der aus N_4O_2 mit niedrigem Anteil an Sauerstoffdonoren besteht, spricht gegen diese Struktur. Zusätzlich koordiniert Gallium bei einer *taci*-Untereinheit in der side-on Nische, was ebenfalls untypisch für kleinere Kationen ist.^{[45][46]}

2.2 Derivatisierung von *bis-taci*

2.2.1 Synthese von *bis-tdci*

Synthesestrategie

Ziel der Umsetzungen mit dem Liganden *bis-taci* ist eine Methylierung der Aminogruppen, um sowohl die Löslichkeit als auch die Stabilität von Metallkomplexen mit diesem Liganden positiv zu beeinflussen. Dazu werden zwei unterschiedliche Syntheserouten (Abb.21) angewendet: Bei der ersten Route handelt es sich um eine Leuckart-Wallach-Reaktion, als Reduktionsmittel dient Ameisensäure, und als Alkylierungsmittel wurde Formaldehyd benutzt. Bei der zweiten Route wird eine reduktive Alkylierung in einem Autoklav angewendet. Als Alkylierungsmittel wird, wie auch bei der ersten Syntheseroute, Formaldehyd benutzt.

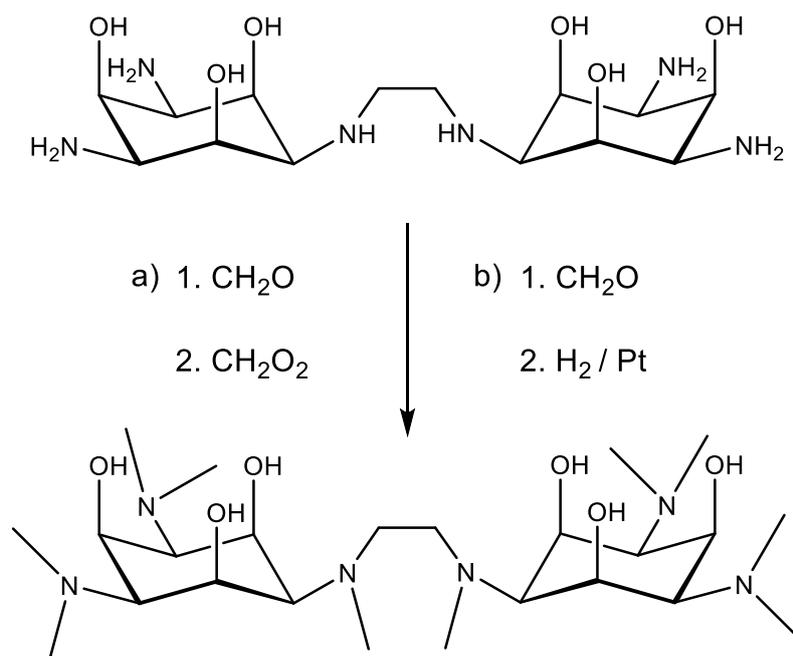


Abbildung 21: a) Reduktive Alkylierung mit Formaldehyd; b) Methylierung nach Leuckart-Wallach zur Darstellung der gewünschten Liganden bis-tdci.

a) *Methylierung nach Leuckart-Wallach:*

Die erste Synthesestrategie zur Darstellung von *bis-tdci* ist in der Literatur unter dem Namen Leuckart-Wallach-Reaktion bekannt.^{[57][58]} Es handelt sich um eine reduktive Alkylierung, bei der *bis-taci* mit einer stöchiometrischen Menge an Formaldehyd in Anwesenheit von Ameisensäure als Reduktionmittel umgesetzt wird.

Das Rohprodukt der Methylierung von *bis-taci* wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Anhand der Spektren war zu erkennen, dass eine Umsetzung stattfand: Im ¹H-NMR-Spektrum waren keine Signale des Edukts mehr erkennbar, die genaue Zuordnung der einzelnen Peaks war jedoch nicht möglich. Es ist offensichtlich, dass ein Produktgemisch vorliegt, da die erwarteten Signale der Methylgruppen mit hoher Integration ausgeblieben sind.

Eine mögliche Erklärung für die Entstehung eines Produktgemisches ist eine Epimerisierung der Aminogruppen.^[59] Diese Nebenreaktion bereitete schon bei der Umsetzung nach der Methode von Leuckart-Wallach des nicht-verbrückten Liganden *taci* Probleme. Dadurch war das Produkt nicht einheitlich, sondern ein Gemisch verschiedener Isomere. Als Zwischenprodukt dieser Reaktion wird die Bildung tetracyclischer Oxazolidinen postuliert, welche im Gleichgewicht mit der entsprechenden Iminform stehen (Abb.22).

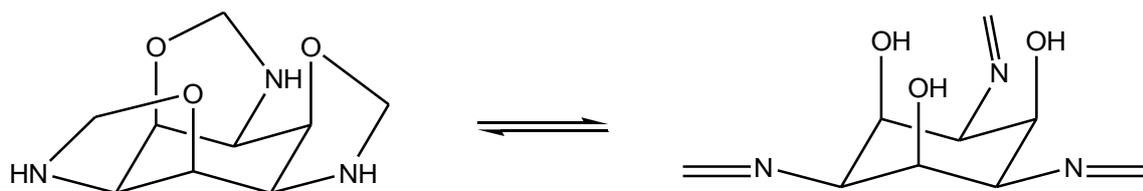


Abbildung 22: Zwischenprodukte der Umsetzung von taci zu tdc nach Leuckart-Wallach.

b) Reduktive Alkylierung:

Neben der Synthesestrategie a) wurde eine weitere Synthesestrategie zur Darstellung von *bis*-tdci angewendet. Dabei wird als erstes eine Methylierung der Stickstoffatome des *bis*-taci mit Formaldehyd durchgeführt. Durch anschließende katalytische Hydrierung im Autoklaven (mit 5 bar H₂-Druck) werden die intermediär gebildeten Imine reduziert (Abb.21). Als Katalysator dient Platindioxid. Die Synthese des nicht verbrückten Liganden taci zum methylierten Liganden tdc ist literaturbekannt^[60] und wurde in leicht abgewandelter Form angewendet. Das Produkt der Methylierung von *bis*-taci wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

In Abb. 23 ist das ¹H-Spektrum mit den zugeordneten Protonensignalen dargestellt und Abb. 24 zeigt die Zuordnung der Signale im ¹³C-Spektrum. Die Nummerierung der C-Atome erfolgt analog zu den H-Atomen. Das ¹H-Spektrum von *bis*-tdci in D₂O soll aufgrund der gemittelten C_{2v}-Symmetrie der Verbindung sieben Signale zeigen, im Spektrum sind aber nur sechs zu erkennen. Die Korrelation der 2D-NMR-Untersuchungsmethoden HH- und HC-cosy zeigt deutlich, dass die Signale der Protonen H7 und H5 überlagern und im ¹H-Spektrum als ein Multiplett bei 4,93 ppm erscheinen. Diesen wurden die Signale der jeweiligen Kohlenstoffatome eindeutig zugeordnet. Durch die dept135- und dept90-Messungen wurden die Signale der CH₂-Gruppe der Ethylenbrücke (51,59 ppm) und der CH₃-Gruppen (41,87 und 44,69 ppm) eindeutig identifiziert. Mittels CH-cosy konnten diesen ¹³C-Signalen die ¹H-Signale zugeordnet werden. Die Protonen der Ethylenbrücke sind chemisch äquivalent und erscheinen im Spektrum konsequenterweise als Singulett bei 3,76 ppm. Die Signale der CH₃-Gruppen sind hochfeldverschoben und erscheinen ebenfalls als zwei Singulette (3,06 und 3,14 ppm). Die restlichen zwei Signale wurden den Kohlenstoffen C4 und C6 zugeordnet, diese koppeln im CH-cosy zu den Protonen H4 und H6.

Ergebnisse und Diskussion

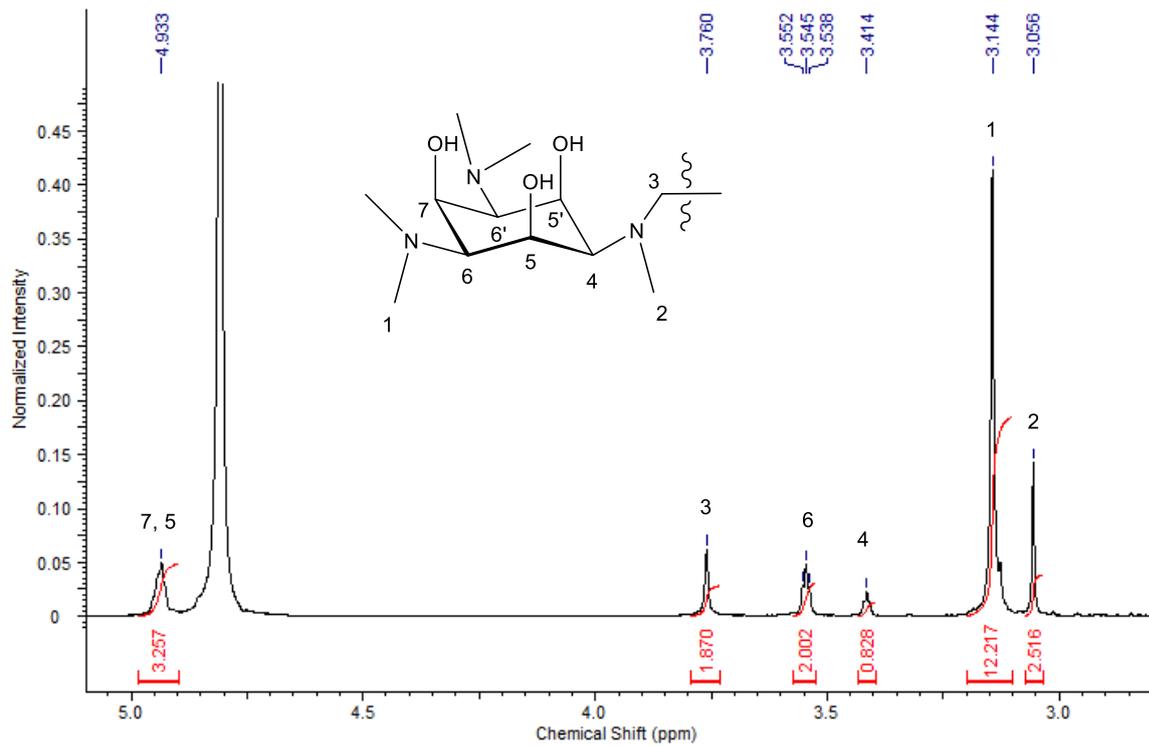


Abbildung 23: ¹H-Spektrum von bis-tdci in D₂O.

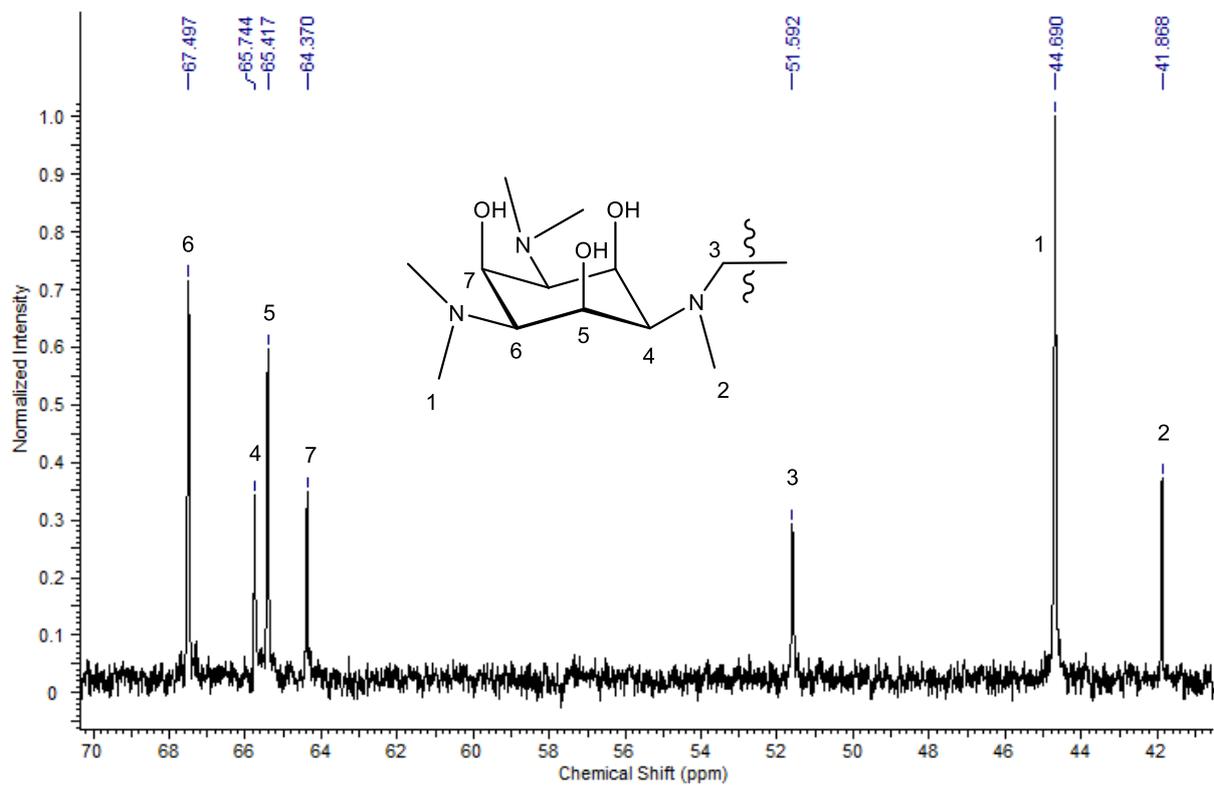


Abbildung 24: ¹³C-Spektrum von bis-tdci in D₂O.

2.2.2 Synthese von *bis-tacidp*

Ziel dieser Umsetzung ist eine selektive Derivatisierung der primären Aminofunktionen des *bis-taci*-Grundkörpers. Dabei werden die Substituenten eingeführt, die zusätzliche Donorfunktionen tragen, welche die Koordinationssphäre des Liganden erweitern würden. In Anlehnung an Whitmore *et al.*^[61] wurde Acrylnitril als Alkylierungsreagenz ausgewählt. Im Anschluss an die Alkylierung erfolgt eine Hydrolyse des Nitrils zu Carbonsäure. Die Alkylierung erfolgt nach einer nukleophilen 1,4-Addition. Das nukleophile Stickstoffatom greift am β -C-Atom des α - β -ungesättigten Nitrils an. Nukleophile Additionen sind dann möglich, wenn elektronenziehende Gruppen im Substrat vorhanden sind, wie in unserem Fall die CN-Einheit. Die Umwandlung des Nitrils in eine Carbonsäure erfolgt durch basische Hydrolyse. Abb. 25 zeigt das Syntheschema für diese Umsetzung.

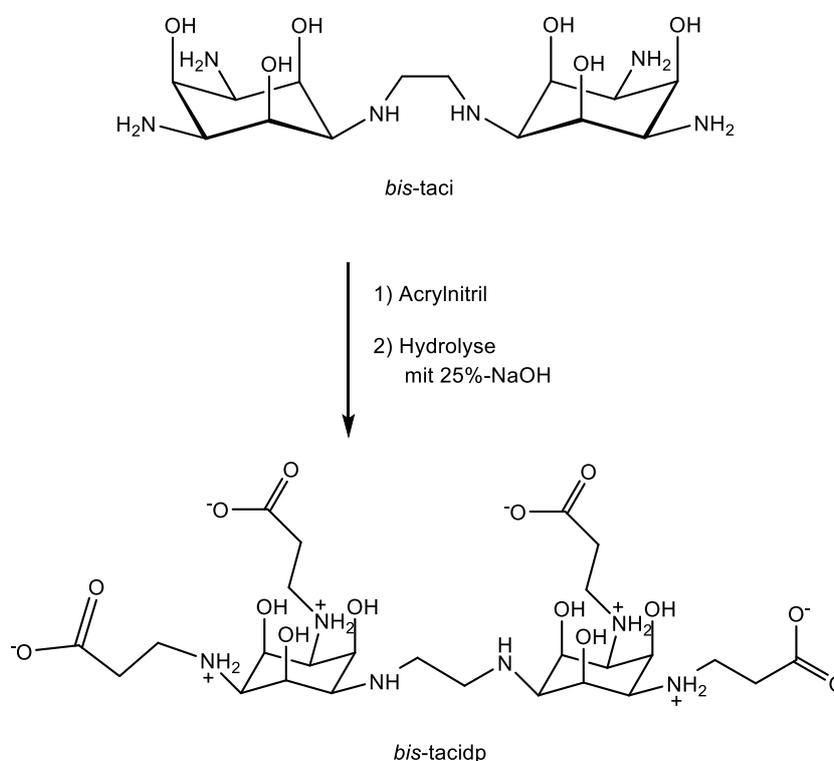


Abbildung 25: Synthese von *bis-tacidp*.

Das ^1H -Spektrum von *bis-tacidp* in D_2O lässt aufgrund der gemittelten C_{2v} -Symmetrie der Verbindung sieben Signale erwarten und im ^{13}C -Spektrum acht Signale. Abb. 26 zeigt das ^1H -Spektrum mit den zugeordneten Protonensignalen, Abb. 27 die Zuordnung der Signale im ^{13}C -Spektrum. Erfahrungsgemäß werden bei der Umsetzung von *bis-taci* mit Acrylnitril in Methanol, auch in Anwesenheit eines Überschusses an Alkylierungsmittel, ausschließlich die primären Aminogruppen alkyliert.^[17]

Ergebnisse und Diskussion

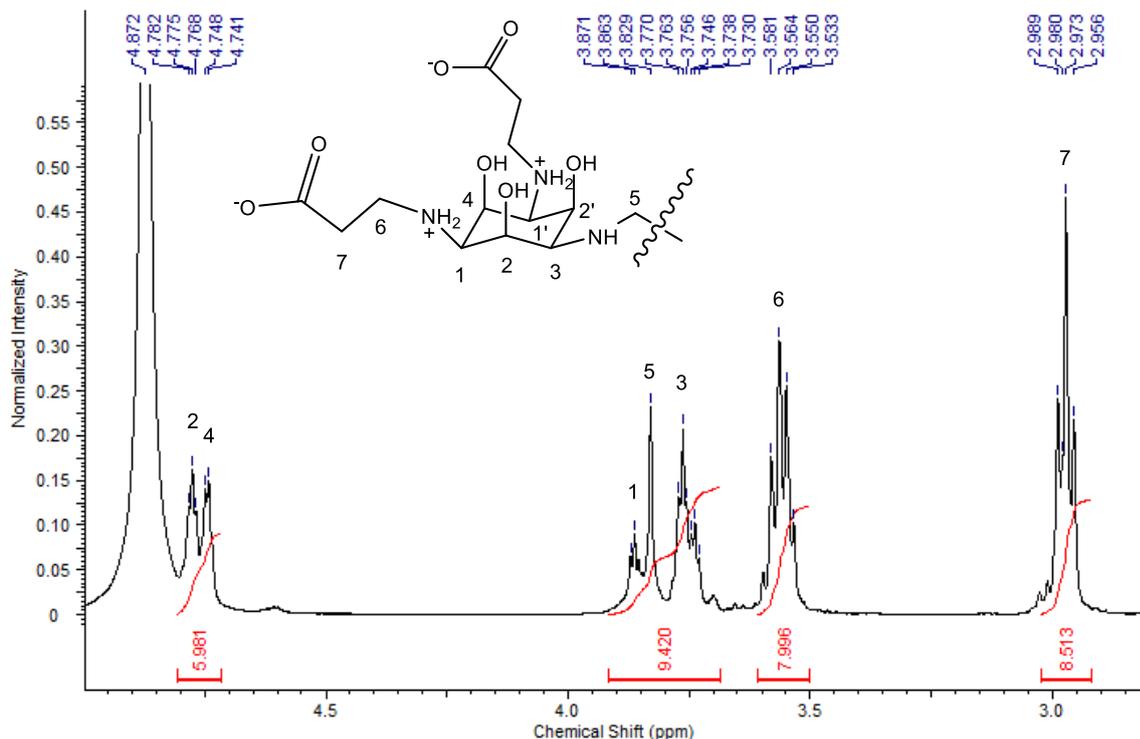


Abbildung 26: ¹H-Spektrum von bis-tacidp in D₂O.

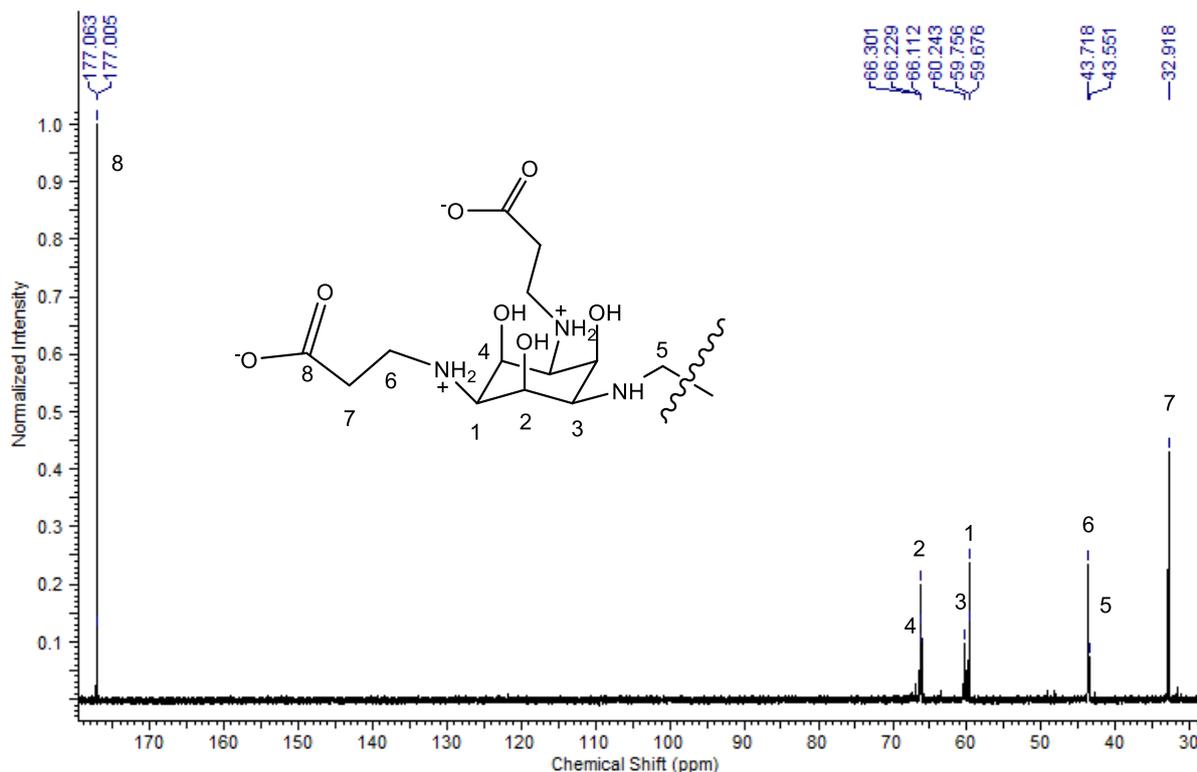


Abbildung 27: ¹³C-Spektrum von bis-tacidp in D₂O.

Anhand der NMR-Messungen kann belegt werden, dass die Umsetzung vollständig abgelaufen ist. Es sind keine Signale der Ausgangsverbindung mehr vorhanden.

2.3 *r*- und *s*-taccp

2.3.1 Syntheschema von *r*- und *s*-taccp

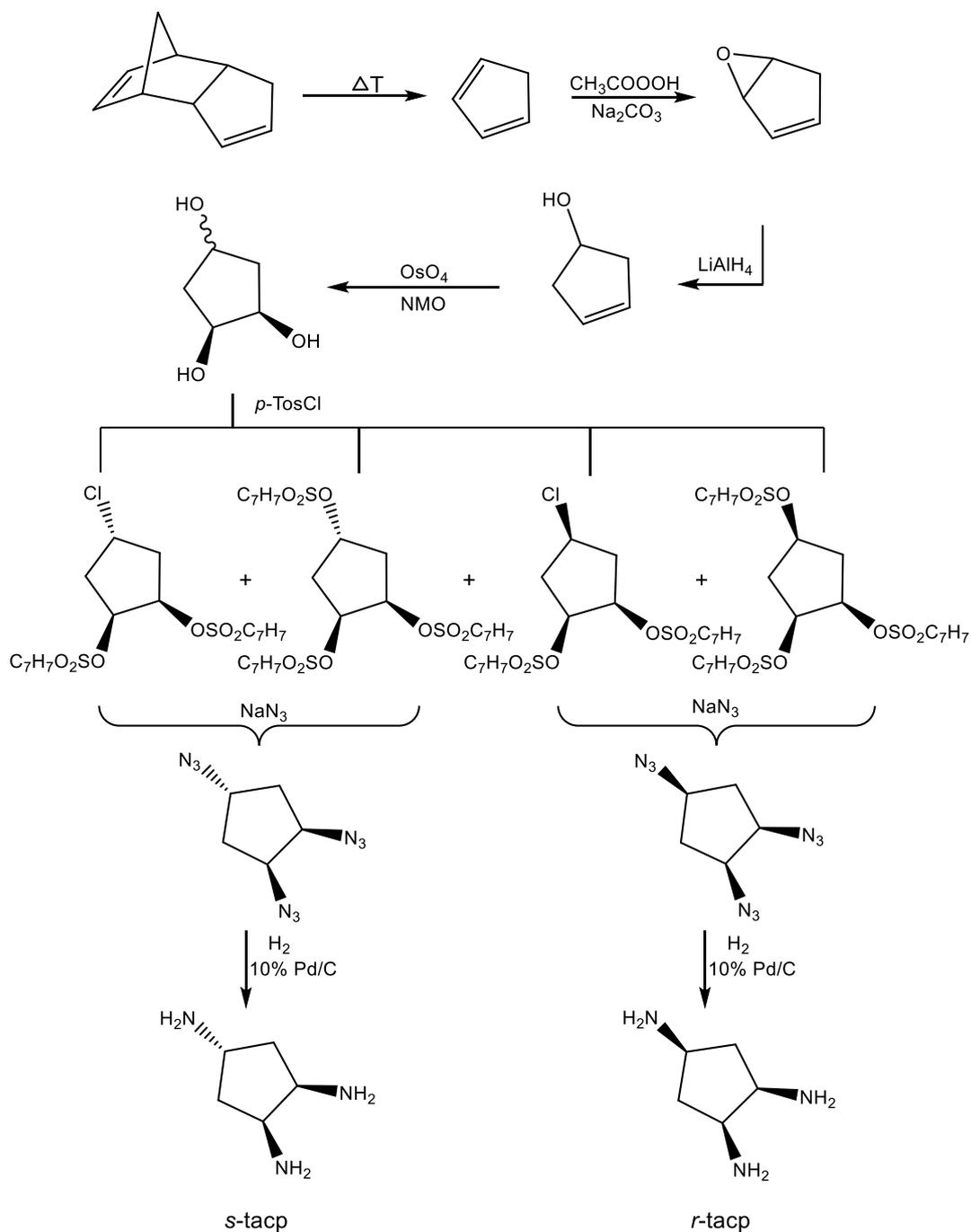


Abbildung 28: Syntheschema von *r*- und *s*-taccp.

2.3.2 Synthese von *r*- und *s*-taccp

Die Synthese wurde bereits im Rahmen der Staatsexamensarbeiten von Susanne Puhl^[32] und Sarah Kadau^[30] entwickelt, wobei nach Durchlaufen der Synthese ein Gemisch der beiden Isomere *s*-taccp und *r*-taccp entstand. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die gezielte

Ergebnisse und Diskussion

Synthese eines der beiden Isomere entwickelt und die beiden Liganden auf deren Komplexeigenschaften mit Metallen der ersten Übergangsreihe untersucht. Parallel zu Kadau wurde *tacp* von der Forschungsgruppe Bergstrom^[29] synthetisiert, jedoch ist der Syntheseweg von Kadau von der apparativen Seite einfacher.

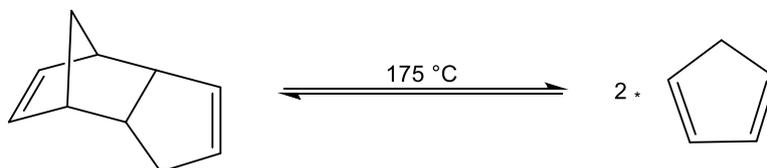


Abbildung 29: Cracken von Dicyclopentadien.

Im ersten Schritt der Synthese der beiden Liganden *s-tacp* und *r-tacp* wird Dicyclopentadien nach einer literaturbekannten Retro-Diels-Alder-Reaktion^{[63][64]} in zwei Monomere gespalten (Abb.29). Die Spaltung geschieht thermisch bei einer Temperatur von 175 °C. Da DCPD einen Siedepunkt von 170 °C besitzt und folglich, wie auch Cyclopentadien, in die Gasphase übergehen kann, wird bei dem Crackingprozess eine verspiegelte Vigreux-Kolonnen eingesetzt. Das Destillat wird im Eisbad aufgefangen.

Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion auf der Seite des Dimers, demzufolge muss das Destillat, um die Rückreaktion zum Dicyclopentadien zu vermeiden, bis zur Weiterverwendung permanent gekühlt und zeitnah für den weiteren Syntheseschritt eingesetzt werden.

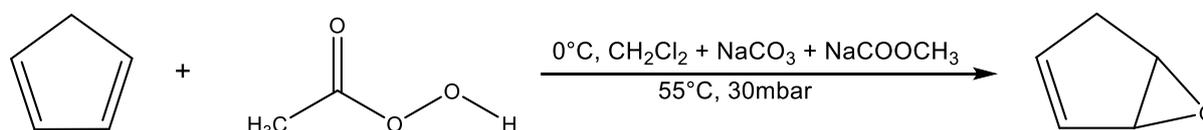


Abbildung 30: Synthese von 3,4-Epoxy-cyclopenten.

Anschließend an die Crackingreaktion wurde das gekühlte Cyclopentadien in einer Prileschajew-Reaktion an einer der zwei Doppelbindungen zu 3,4-Epoxy-cyclopenten umgesetzt (Abb.30). Als Orientierung gilt die Vorschrift von Crandall *et al.*^[65] Dabei wird zu einer auf 0 °C abgekühlten Suspension aus Dichlormethan und wasserfreiem Natriumcarbonat das frisch destillierte Cyclopentadien tropfenweise zugegeben. Zu der entstandenen Suspension wird Peroxyessigsäure, welche mit einer Spatelspitze Natriumacetat versetzt wurde, langsam unter ständigem Rühren hinzugegropft. Die Aufreinigung des Produkts erfolgt mit Hilfe einer Vakuumdestillation, wobei zu beachten ist, dass die Destillationsapparatur hinter dem Liebigkühler zusätzlich mit Trockeneis gekühlt werden muss, um ein Absaugen des Produktes in die Vakuumapparatur zu minimieren. Das Destillat wird im Eisbad aufgefangen.

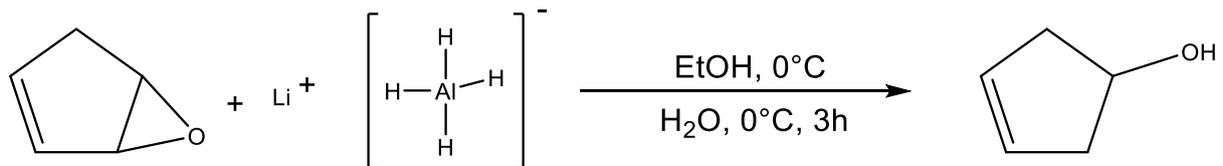


Abbildung 31: Synthese von Cyclopent-3-en-1-ol

Im nächsten Schritt der Synthese wird der erhaltene Epoxidring mit Lithiumaluminiumhydrid geöffnet (Abb.31). Dabei wird Lithiumaluminiumhydrid mit wasserfreiem Diethylether suspendiert und auf 0°C herabgekühlt. Zu dieser Suspension wird vorsichtig tropfenweise das 3,4-Epoxycyclopentadien hinzugegeben. Prinzipiell kann der Angriff des Anions bei dieser Reaktion an zwei Stellen (Positionen 3 und 4) erfolgen, was zur Bildung von Cyclopent-2-en-1-ol und Cyclopent-3-en-1-ol führen kann. In der Praxis bildet sich ausschließlich nur eines der beiden Isomere, das Cyclopent-3-en-1-ol. Der Grund für die Regioselektivität bei dieser Reaktion liegt im Unterschied der elektrostatischen Potentiale der einzelnen Kohlenstoffatome im Cyclopentan-Ring.^[66]

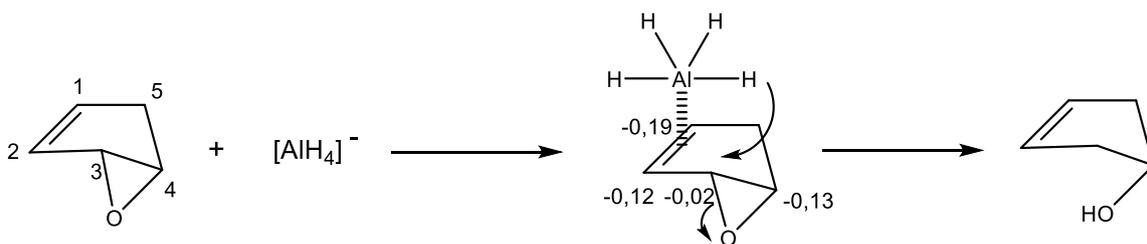
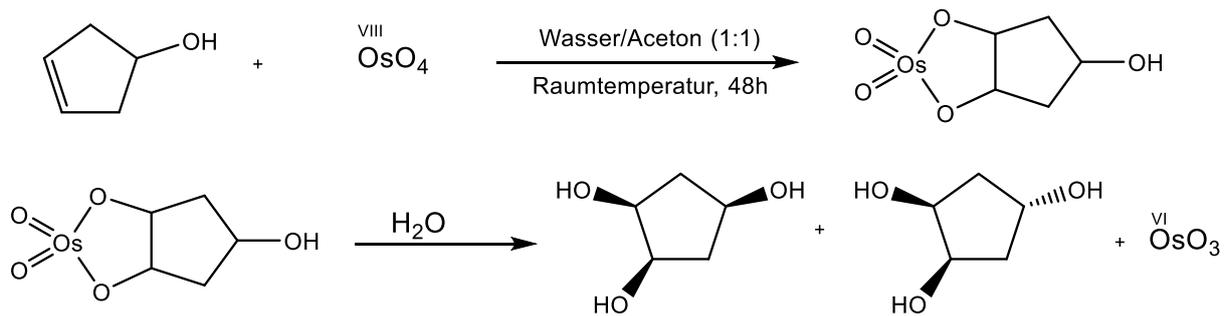


Abbildung 32: Reaktionsmechanismus der Epoxidöffnung.

Abbildung 32 zeigt das Reaktionsschema mit den elektrostatischen Potentialen der einzelnen Kohlenstoffatome, die für den Hydridtransfer relevant sind. Zunächst geschieht der Angriff des Aluminiumhydrids an die Doppelbindung des Cyclopentan-Rings. Daraufhin wird das Wasserstoffatom selektiv an das C3-Atom übertragen, da dort die Ladungsdichte signifikant geringer ist als am C4-Atom. Außerdem wird der Transfer des Wasserstoffatoms an der Position C3 durch die kürzere Entfernung zu der Doppelbindung, wo der Angriff des Aluminiumhydrids stattfindet, als die Position C4 zusätzlich begünstigt. Anschließend wird durch Zugabe von Wasser eine Hydrolysereaktion ausgelöst, wobei das Wasser langsam tropfenweise zugegeben werden muss, da eine Temperaturerhöhung und eine starke H₂-Gasentwicklung durch das Wasser ausgelöst werden.

Ergebnisse und Diskussion

cis-Dihydroxylierung



Regeneration von Katalysator

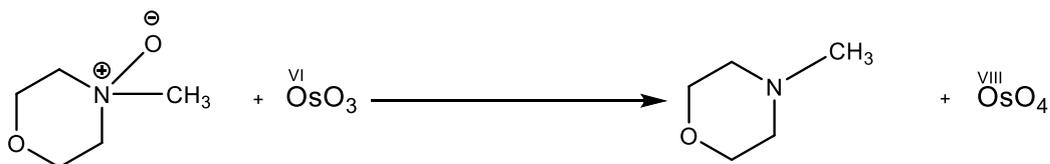


Abbildung 33: Synthese von 1,2,4-Cyclopentantriol.

Im vierten Schritt wird die verbliebene Doppelbindung von Cyclopent-3-en-1-ol in einer *cis*-Dihydroxylierung zum 1,2,4-Cyclopentantriol hydrolysiert (Abb.33). Als Vorlage für diese Reaktion dient die Vorschrift von Kuppert.^[25] Die Reaktion wird in einem 1:1-Gemisch aus Wasser und Aceton durchgeführt in welchem Cyclopent-3-en-1-ol und 4-Methylmorpholin-N-oxid Monohydrat (MNO) gelöst werden. Anschließend wird tropfenweise eine katalytische Menge an 2,5%-iger Osmiumtetroxid-tert-Butanol Lösung zugegeben. OsO_4 greift in einer *cis*-Aditionsreaktion die Doppelbindung des Cyclopentens an. Das entstandene Intermediat wird durch das in der Lösung vorhandene Wasser hydrolysiert, dabei entstehen zwei Hydroxylgruppen, die *cis* zu einander stehen. Da der Angriff von beiden Seiten des Ringes erfolgen kann, kommt es zur Ausbildung von zwei Isomeren: zu einem 1*R*,2*S*,4*R*-Cyclopentantriol, wo die beiden neuen OH-Gruppen in *cis*-Stellung zu der schon vorhandenen OH-Gruppe stehen, zum anderen 1*R*,2*S*,4*S*-Cyclopentantriol mit der *trans*-Stellung. Das Osmiumtetroxid wird bei der Reaktion zu Osmium(VI) reduziert und muss fortlaufend regeneriert werden. Als Reoxidationsmittel fungiert dabei 4-Methylmorpholin-N-oxid. Durch Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ wird das Osmiumtetroxid in eine nichtflüchtige Spezies reduziert. Um das Diastereomergemisch von MNO zu befreien wird die Reaktionslösung an einem Kationenaustauscher DOWEX 50 W-X2 adsorbiert und mit Wasser eluiert.

Ergebnisse und Diskussion

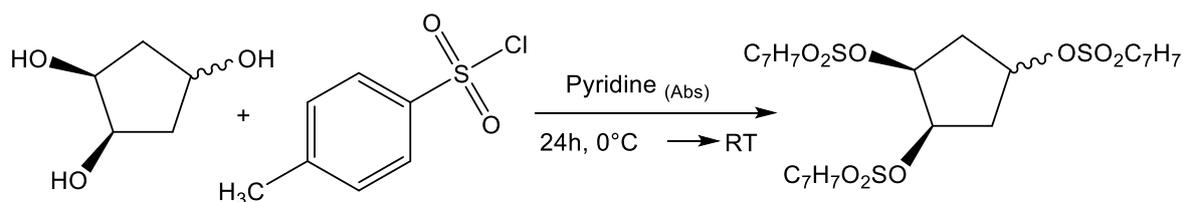


Abbildung 34: Synthese von Cyclopentan-1,2,4-tritoluolsulfonsäureester.

Das Gemisch beider Diastereomere wird ohne weitere Trennung bei der Veresterungsreaktion eingesetzt.^{[31][67]}

Dabei wird das Triolgemisch in absolutiertem Pyridin gelöst und auf 0°C herab gekühlt. Anschließend wird der kalten Lösung langsam *p*-Toluolsulfonsäurechlorid im Überschuss zugegeben, wobei sich die Farbe des Reaktionsgemisches von klar über gelb zu rot ändert. Die Lösung wird für 24 Stunden bei RT gerührt, dabei werden die Hydroxygruppen des Triols mit einer Tosylatgruppe verestert. Bei längerer Reaktionszeit kommt es zu einer weiteren nukleophilen Substitutionsreaktion. Dabei wird die Tosylgruppe an der Position 4 im Ring durch das im Verlaufe der Veresterungsreaktion frei gewordene Chlorid substituiert. Somit kommt es zur Bildung von zwei Diastereomerenpaaren, zum einen sind es die beiden dreifach veresterten Diastereomere, zum anderen sind es die Substitutionsprodukte aus der Folgereaktion. Falls Toluolsulfonsäure ausfällt, muss diese abfiltriert werden. Die Reaktionslösung wird in eine Mischung aus 3 M HCl und Eis gegossen. Es bildet sich eine Suspension, welche sich nach 24 Stunden im Kühlschrank als braunes Öl absetzt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das zurückgebliebene Öl wird in Acetonitril gelöst und auf die Säule der HPLC gebracht. Als Laufmittel dient ein Wasser/Acetonitril-Gemisch (30:70).

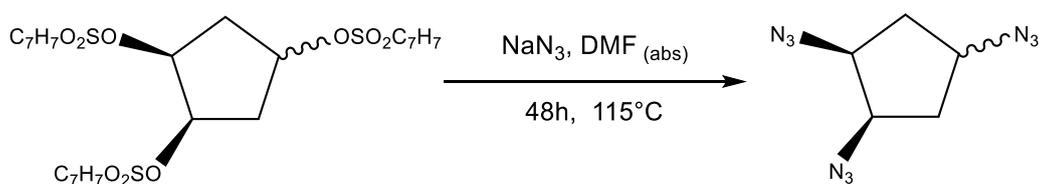


Abbildung 35: Synthese von Triazidocyclopentan.

Die durch HPLC getrennten Diastereomere werden einzeln in das entsprechende Azid überführt (Abb.35).^{[65][68]} Diese Reaktion wird in absolutiertem DMF durchgeführt, dabei werden die einzelnen Isomere mit im Überschuss vorliegenden Natriumazid für 48 Stunden bei 115°C umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert und das Filtrat mit darin gelöstem Produkt wird ohne weitere Aufarbeitung der Hydrierung zugeführt.

Ergebnisse und Diskussion

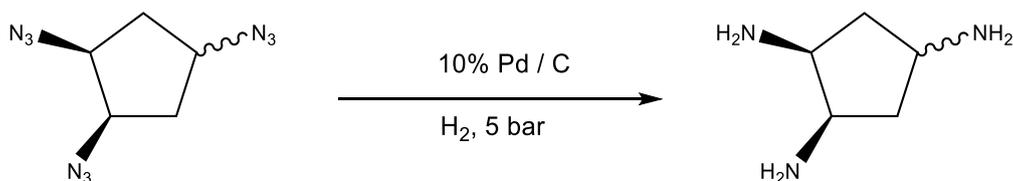


Abbildung 36: Synthese von Triaminocyclopentan.

Die Reaktionslösung aus der Vorstufe wird in einen Autoklaven für die Hydrierungsreaktion überführt. Bei dieser Reaktion wird die Vorschrift von Kuppert als Vorlage verwendet.^[25]

Die Reaktion wird im DMF unter einem Wasserstoffdruck von 5 bar durchgeführt, als Katalysator dient Palladium auf Kohlenstoff (10 % Pd/C). Bei der Aufarbeitung wird als erstes die Lösung vom Katalysator befreit, anschließend wird das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure auf pH 1 gebracht und mit destilliertem Wasser verdünnt. Diese Lösung wird danach an einem Kationenaustauscher DOWEX 50 WX2 absorbiert und zuerst mit Wasser und anschließend mit 0,5 M, 1 M, und 3 M HCl gespült. Das Produkt befindet sich in der 3 M Fraktion.

2.3.3 Chlorideinlagerung und Ausbeutenverbesserung

Die ersten Trennungsversuche auf der Stufe der *p*-Toluolsulfonate wurden von Löffler^[31] im Rahmen der Masterarbeit und von Gretsche^[2] im Rahmen der Vertiefungsarbeit durchgeführt. Beide erhielten bei der Trennung vier Produktpeaks (Abb.37). Die isolierten Substanzen aus den Peaks mit Retentionszeit 150-170 min und 180-200 min wurden als dreifach veresterte Toluolsulfonsäure-Derivate identifiziert. Bei den anderen beiden Substanzen handelt es sich um zweifach veresterte Derivate.

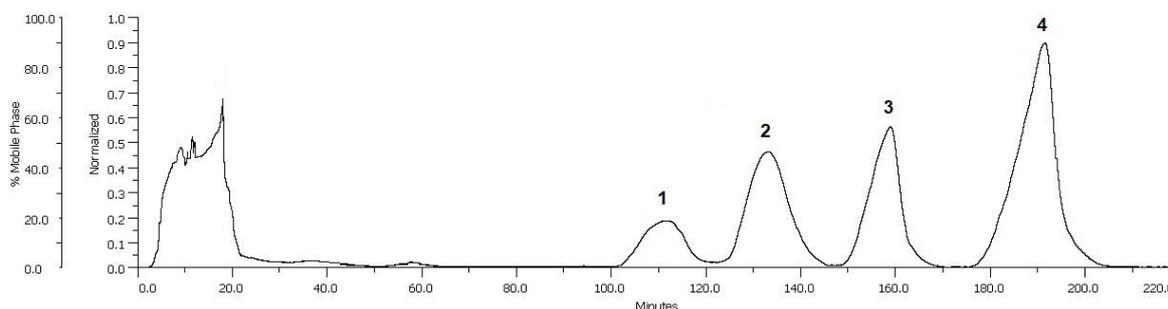


Abbildung 37: Verlauf einer HPLC-Trennung des Gemisches der *p*-Toluolsulfonate.

Da der Toluolsulfonsäurerest äußerst sperrig ist, wird bei jedem weiteren Veresterungsschritt die Erhöhung der sterischen Hinderung erwartet. Nachfolgend wird angenommen, dass die Veresterung der Hydroxygruppen nicht vollständig abläuft und eine OH-Gruppe erhalten bleibt. Die isolierten Substanzen aus Peak 1 und Peak 2 lieferten nach Umsetzung mit NaN₃

Ergebnisse und Diskussion

und anschließender Hydrierung beide wiederum *s*- und *r*-taccp. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der Annahme, da die Hydroxygruppe in organischen Lösemitteln eine schlechte Abgangsgruppe darstellt. Aus diesem Grund entstand die Entscheidung die beiden aus Peak 1 und 2 isolierten Verbindungen und die Veresterungsreaktion genauer zu untersuchen. Es wurden IR-, NMR-, und massenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im IR-Spektrum fehlte die für die OH-Gruppe charakteristische Schwingung bei ca. 3500 cm^{-1} . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lieferte ein ähnliches Ergebnis, es wurde kein Signal der Hydroxygruppe gefunden. Das ^{13}C -Spektrum enthielt zwar die erwartete Anzahl der Signale, jedoch war das für die OH-Gruppe tragendes C-Atom identifizierte Signal um 20 ppm zu einer niedrigeren Frequenz verschoben. Bei den Massenspektren wurde die Auftrennung der Signale gefunden, die darauf deutete, dass es sich um Chlor-Substituenten handeln könnte. Die für die Isotope des $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ typische Auftrennung der Signale ist zu erkennen. Die Vermutung, dass es sich hierbei um eine Cl-Funktion statt des unreaktiven Hydroxids handelt, wird durch die Kristallstruktur bestätigt. Einkristalle konnten von (4*s*)-Chlorocyclopentan-(1*R*,2*S*)-ditoluolsulfonat gewonnen werden. Bei dem (4*r*)-Chlorocyclopentan-(1*R*,2*S*)-ditoluolsulfonat ist die Kristallisation ausgeblieben.

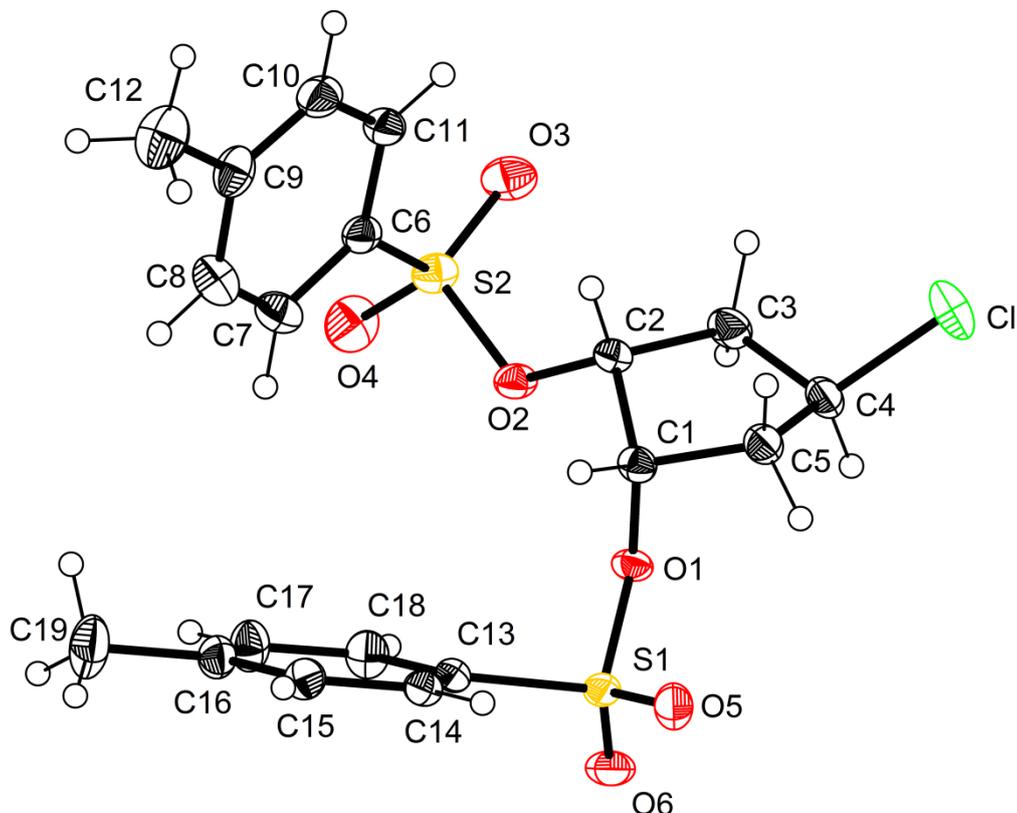


Abbildung 38: ORTEP Darstellung von (4*s*)-Chlorocyclopentan-(1*R*,2*S*)-ditoluolsulfonat. Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Durchmesser dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen der 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur von (4s)-Chlorocyclopentan-(1R,2S)-ditoluolsulfonat (Abb.38) zeigt, dass an der Position C4 ein Chlor-Atom statt der am Anfang vermuteten Hydroxygruppe hängt. Dies erklärt das Reaktionsverhalten und die Bildung von s- tacp, da die Chloridgruppe eine bessere Abgangsgruppe als das Hydroxid darstellt. Diese Erkenntnis bietet eine Möglichkeit zur Ausbeutenverbesserung und zur gezielten Synthese einer der beiden Formen von tacp. Bevor diese beiden Möglichkeiten geprüft werden können, muss vorab der Reaktionsmechanismus der Bildung von Nebenprodukten geklärt werden.

Als erstes sollten die Reaktionsbedingungen der Veresterung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid optimiert werden. Dafür wurde die Reaktionszeit untersucht. Die Zeit wurde bei ansonsten konstant gehaltenen Reaktionsparametern variiert. Die Rührzeit wurde auf 3 Stunden, 5 Tage und 12 Tage gesetzt. Die entstandenen Produktgemische wurden mittels HPLC getrennt und anhand der Retentionszeiten identifiziert. Bei 12 d im Vergleich zu 5 d Rührzeit ist eine deutliche Steigerung der Bildung von chlorierten Nebenprodukten zu erkennen. Bei 12 d übersteigt die Konzentration an Nebenprodukten die Konzentration an dreifach veresterten Spezies. Bei 3 h Rührzeit werden ausschließlich die beiden Diastereomere des Cyclopentan-1,2,4-tritoluolsulfonsäureesters erhalten. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Reaktion nach 3 h nicht vollständig abgelaufen ist. Aus diesem Grund wurde die Zeit auf 18 h erhöht.

Bei 18 h lagen ebenfalls beinahe ausschließlich die dreifach veresterten Spezies vor. Daraus lässt sich schließen, dass die Zusammensetzung des Produktgemisches von der Reaktionszeit abhängig ist. Zuerst kommt es bei der Umsetzung des Diastereomerengemisches des 1,2,4-Cyclopentantriols mit *p*-TosCl zu den dreifach veresterten Produkten. Mit zunehmender Reaktionszeit kommt es *in-situ* in einer Folgereaktion zur Bildung von chlorierten Spezies, wobei das angreifende Chlorid von dem bei der Veresterung eingesetzten Toluolsulfonsäurechlorid stammt (Abb.39).

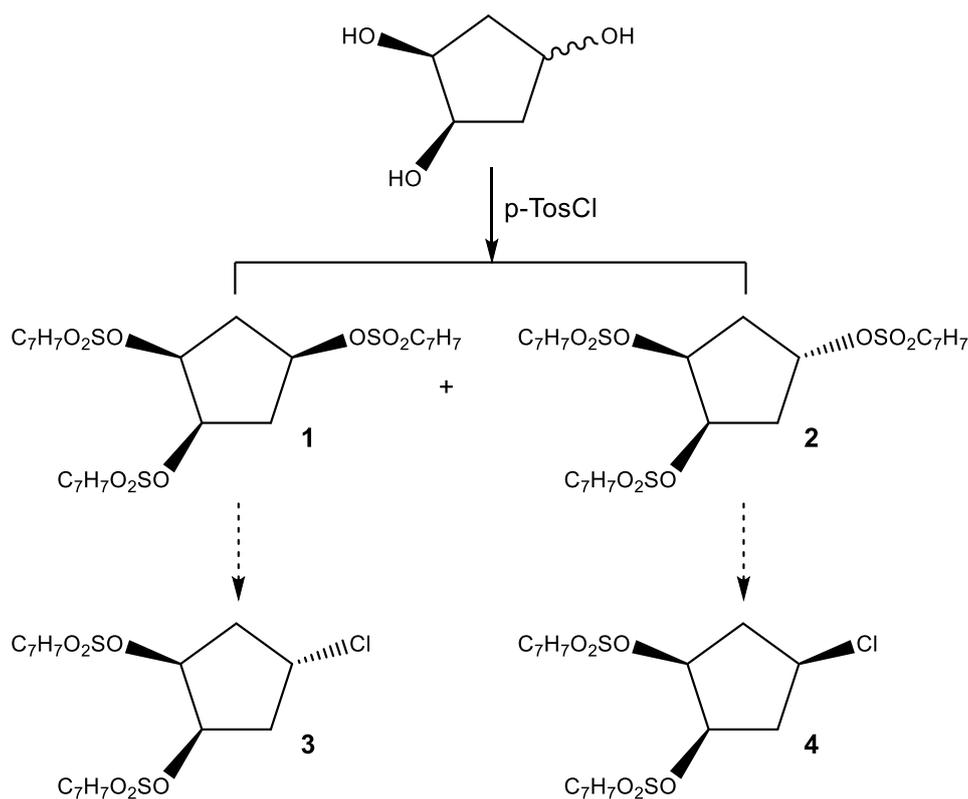


Abbildung 39: Die vier erhaltenen Produkte nach der HPLC-Trennung.

Um den Reaktionsmechanismus dieser Folgereaktion aufklären zu können, werden zusätzliche Untersuchungen eingeleitet. Dazu werden die dreifach veresterten Spezies in reiner Form mit LiCl umgesetzt. Die Lithiumchlorid-Umsetzung wird unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Die Reaktionszeit von 5 d wird bei allen Reaktionen konstant gehalten, wobei die LiCl-Menge und die Temperatur variiert werden. In Tabelle 3 sind die genauen Bedingungen für die LiCl-Umsetzung aufgelistet.

Tabelle 3: Bedingungen für die LiCl-Umsetzung.

Bedingungen	s-Cyclopentantritoluolsulfonat	r-Cyclopentantritoluolsulfonat
A	5 d, 3 eq, RT	5 d, 3 eq, RT
B	5 d, 3 eq, 60°C	5 d, 3 eq, 60°C
C	5 d, 10 eq, RT	5 d, 10 eq, RT
D	5 d, 25 eq, RT	-----

Unter den Reaktionsbedingungen **A** der beiden Spezies verläuft die Reaktion wie erwartet. Es bildet sich bei der Umsetzung beider Diastereomere eines der beiden Folgeprodukte. Die

Ergebnisse und Diskussion

erhaltenen Produkte der beiden Reaktionen wurden mittels analytischer HPLC untersucht und durch den Vergleich mit den Retentionszeiten der reinen Substanzen charakterisiert. Die reinen Substanzen wurden zuvor durch präparative HPLC isoliert und deren Retentionszeiten mittels analytischer HPLC bestimmt (Tab. 4).^[5]

Tabelle 4. Die Retentionszeiten der reinen Substanzen.

Verbindung 1	15,705 min	Verbindung 3	13,066 min
Verbindung 2	18,95 min	Verbindung 4	11,105 min

Bereits nach der ersten Reaktion beider Verbindungen mit LiCl unter Reaktionsbedingungen A wird deutlich, dass die Reaktionen nach einem nucleophilen Substitutionsmechanismus ablaufen. Da beide Folgeprodukte unter Inversion am C4 zu chlorierten Derivaten umgesetzt werden, handelt es sich offensichtlich um einen S_N2-Mechanismus. Aus den Chromatogrammen wird ersichtlich, dass es sich lediglich um Edukte und das jeweilige Folgeprodukt handelt. Das heißt bei der Umsetzung mit LiCl wird aus der Verbindung 1 das Substitutionsprodukt 3 und aus der Verbindung 2 das Produkt 4 gebildet (Abb.39). Da die Reaktion stereospezifisch abläuft, ermöglicht dies eine gezielte Synthese eines der beiden Liganden durch einen zusätzlichen Syntheseschritt. Da jedoch die Umsetzung zu chlorierten Derivaten nicht quantitativ abgelaufen ist, empfiehlt sich an der Quantitätssteigerung weiterzuarbeiten.

Als nächstes wird die Reaktion bei gleichbleibenden Bedingungen, jedoch einer Temperatur von 60°C untersucht. Des Weiteren wird die Auswirkung einer Erhöhung der Menge an LiCl auf die Quantität der Umsetzung geprüft. Die Reaktion von der Verbindung 1 zu Verbindung 3 läuft bei der Erhöhung der Menge an LiCl von 3eq auf 10eq nahezu vollständig. Jedoch treten im Gegensatz zur ersten Reaktion unter Reaktionsbedingungen A bei 11,1 min, 9,8 min und 9,4 min Retentionszeit zusätzliche Peaks auf. Ein ähnliches Ergebnis lieferte die Umsetzung bei höherer Temperatur, wobei die Zusatzpeaks deutlich größer werden. In Abbildung 40 ist ein Chromatogramm abgebildet, in welchem alle aufgetretenen Peaks deutlich zu sehen sind.

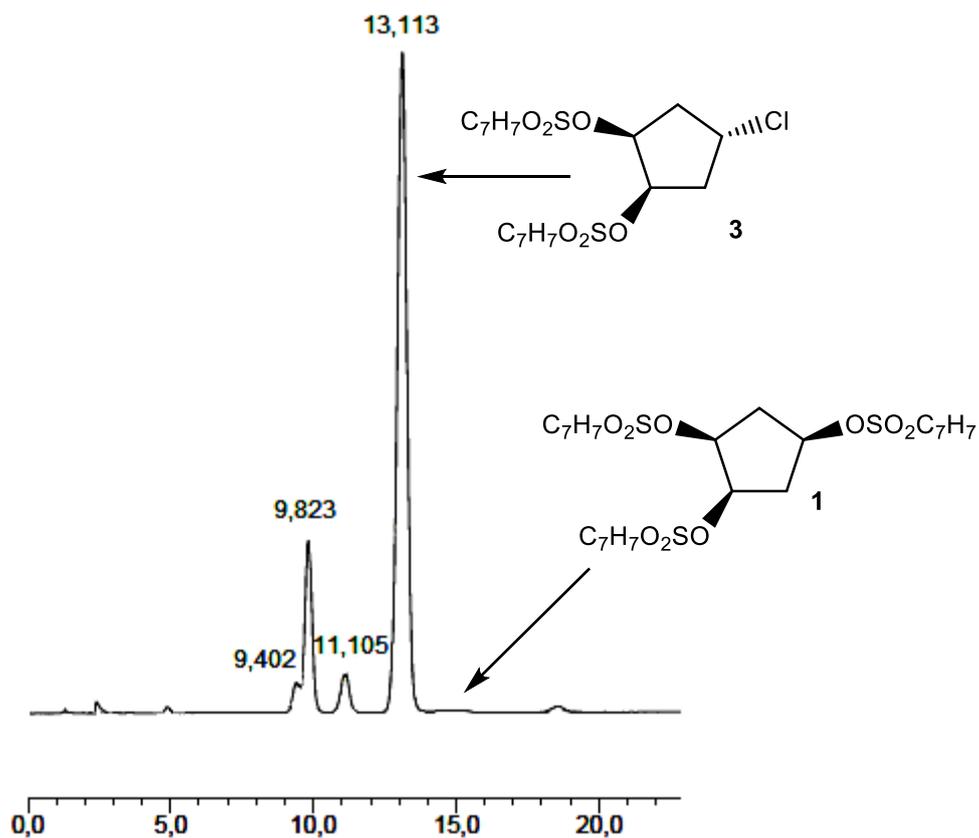


Abbildung 40: Chromatogramm einer Umsetzung von Verbindung 1 bei den Reaktionsbedingungen B (3 eq LiCl, T=60°C, 5 d Rührzeit).

Die Retentionszeiten und die Peakflächen einzelner Peaks der LiCl-Umsetzungen von (1*R*, 2*S*, 4*r*)-Cyclopentantritoluolsulfonat unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sind in der Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Die Retentionszeiten und die Peakflächen einzelner Peaks nach der HPLC-Trennung der LiCl-Umsetzung von (1R, 2S, 4r)-Cyclopentantritoluolsulfonat.

	Verbindung	1	3	4	5	6
A	t _R	14,76	12,72	-----	-----	-----
	Peakfläche [%]	39,91	60,09	-----	-----	-----
B	t _R	-----	13,11	11,11	9,82	9,40
	Peakfläche [%]	-----	79,88	4,2	13,19 ^[a]	0,84 ^[a]
C	t _R	15,18	13,06	11,1	9,8	
	Peakfläche [%]	1,7	95,24	0,43	1,9	

^[a] Die Peaks der Verbindungen **5** und **6**, die den Nebenprodukten der LiCl-Umsetzungen zugewiesen wurden (Abb.45), sind nicht Basislinie getrennt, wodurch die Quantifizierung der beiden Verbindungen nicht möglich ist.

Die nahezu quantitative Umsetzung von **1** zu **3** unter Reaktionsbedingungen C macht die gezielte Synthese von s-tacp möglich. Demnach kann s-tacp aus Verbindung **2** über den direkten Syntheseweg und aus Verbindung **1** über einen zusätzlich eingeschalteten Zwischenschritt synthetisiert werden (Abb.41).

Ergebnisse und Diskussion

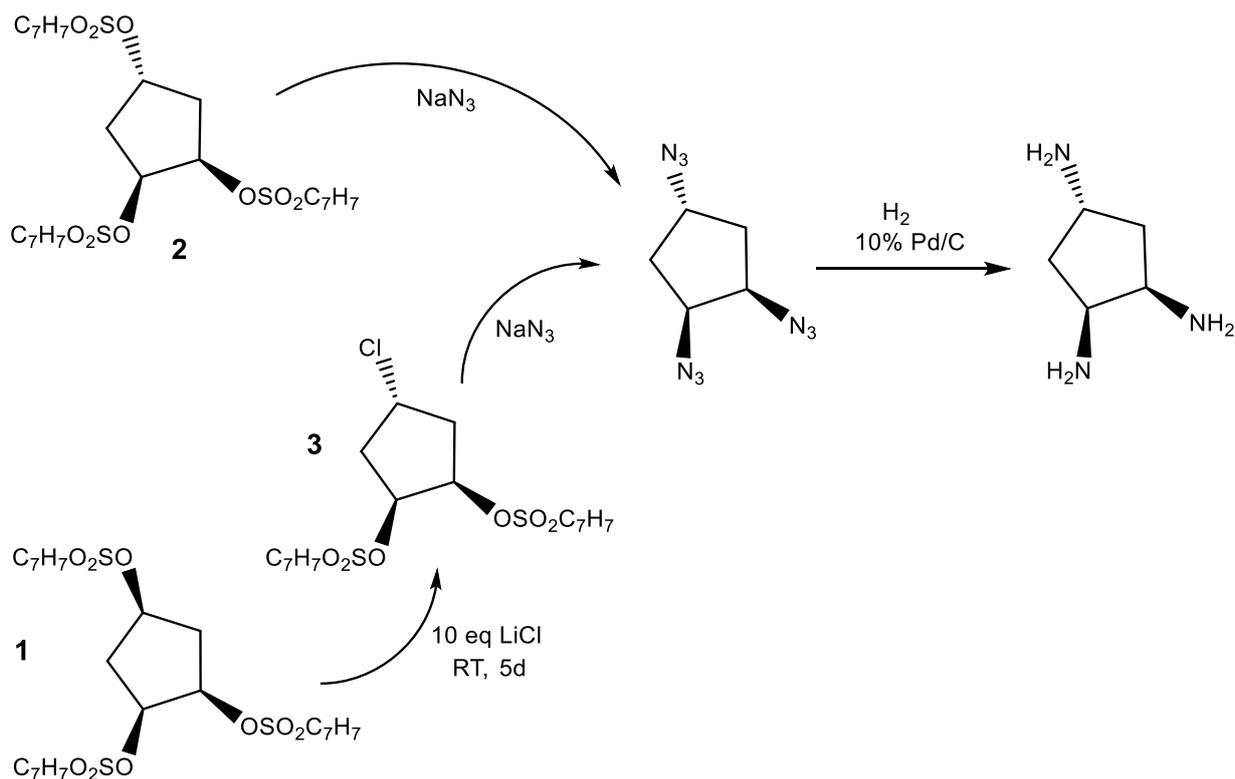


Abbildung 41: Reaktionsschema zur gezielten Synthese von *s*-tac.

Bei den analytischen HPLC-Untersuchungen der Reaktionsprodukte der Umsetzung von Verbindung **1** mit LiCl wurden zusätzliche Substanzpeaks bei ca. 9,4; 9,8 und 11,1 min registriert und isoliert. Durch den Vergleich mit den Retentionszeiten der reinen Substanzen, die zuvor separat bestimmt wurden, kann der Peak bei 11,1 min der Verbindung **4** zugeordnet werden. Dieses wird mittels massenspektroskopischer Untersuchungen bestätigt. In der Tabelle 6 sind die Massen der in der Gasphase vermuteten Spezies aufgelistet.

Tabelle 6: Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchungen der Verbindung mit einer Retentionszeit von 11,1 min. Gemessene (gem.) und berechnete (ber.) Massen (m/z) für die in der Gasphase vermuteten Spezies.

Spezies	gem.	ber.
$\text{M}((\mathbf{4})\{\text{NH}_4\}^+)$	461.8	462.1
$\text{M}((\mathbf{4})\{\text{Na}\}^+)$	466.6	467.0
$\text{M}((\mathbf{4})\{\text{H}\}^+)$	444.7	445.0

Ergebnisse und Diskussion

Die Bildung der Verbindung **4** widerspricht dem reinen S_N2-Reaktionsmechanismus. Liefere diese Reaktion nach einem S_N2-Mechanismus ab, sollte die Bildung von Spezies **4** ausbleiben, denn die S_N2-Reaktion führt zu einer vorhersehbaren Konfiguration des Stereozentrums. Da der Mechanismus über einen Übergangszustand abläuft, an dem zwei Moleküle gleichzeitig beteiligt sind, führt es zu einer Inversion. Die Bildung der Verbindung **4** kann auf zwei verschiedene Weisen erklärt werden. Zum einen liegt es womöglich an der S_N1-Reaktion, die parallel zu der S_N2-Reaktion verläuft. Zum anderen, ist die Entstehung der Verbindung **4** durch doppelte Inversion am C4-Atom denkbar. S_N2- und S_N1-Reaktionen können parallel ablaufen, wobei es lediglich eine Bevorzugung gibt, welche durch die Wahl der Reaktionsbedingungen gesteuert werden kann.^[69] Eine andere Erklärung für die Bildung der Verbindung **4** bei der Umsetzung von **1** zu **3** bietet die doppelte Inversion: In diesem Fall wird nach der S_N2-Substitution ein weiteres Mal nach S_N2-Mechanismus am selben C-Atom eine Substitutionsreaktion stattfinden. Durch zweifache Inversion am C4-Atom bei der LiCl-Umsetzung von Verbindung **1** bildet sich annahmegemäß die Verbindung **4**.

Die Verbindung **2** sollte ebenfalls unter den gleichen Reaktionsbedingungen (Tab. 4) zur Verbindung **4** umgesetzt werden. Die Dauer von 5 d sollte bei allen Umsetzungen konstant bleiben. Bei der Umsetzung mit 3eq LiCl bei RT (Reaktionsbedingungen **A**) konnte die quantitative Umsetzung von **2** zu **4** nicht erreicht werden. Analog der Umsetzung von Verbindung **1** sollte die Quantitätsänderung untersucht werden, welche durch die Temperaturerhöhung auf 60°C und durch erhöhte LiCl-Menge entstehen kann. Bei der Reaktion von Verbindung **2** zu Verbindung **4** mit 10eq an LiCl konnte die quantitative Umsetzung ebenfalls nicht erreicht werden. Bei diesem Diastereomer traten nach der Umsetzung mit dem erhöhten LiCl-Gehalt bei den Retentionszeiten von ca. 13,2; 9,8 und 9,4 min gleichfalls zusätzliche Peaks auf.

Ein ähnliches Ergebnis lieferte die Umsetzung bei höherer Temperatur, wobei die Zusatzpeaks deutlich größer wurden. Bei der Reaktion mit 10eq hat sich das Verhältnis zu Gunsten der chlorierten Spezies verschoben, es ist aber immernoch Edukt zu sehen.^[5] Die Erhöhung der LiCl-Menge auf 25eq führte jedoch nur noch zu einer Verbesserung der Ausbeute um ca. 5%. Eine weitere Erhöhung der LiCl-Menge ist nicht mehr sinnvoll. In Abbildung 42 ist ein Chromatogramm abgebildet, in welchem alle bei der Umsetzung von Spezies **2** mit LiCl aufgetretenen Peaks deutlich zu sehen sind.

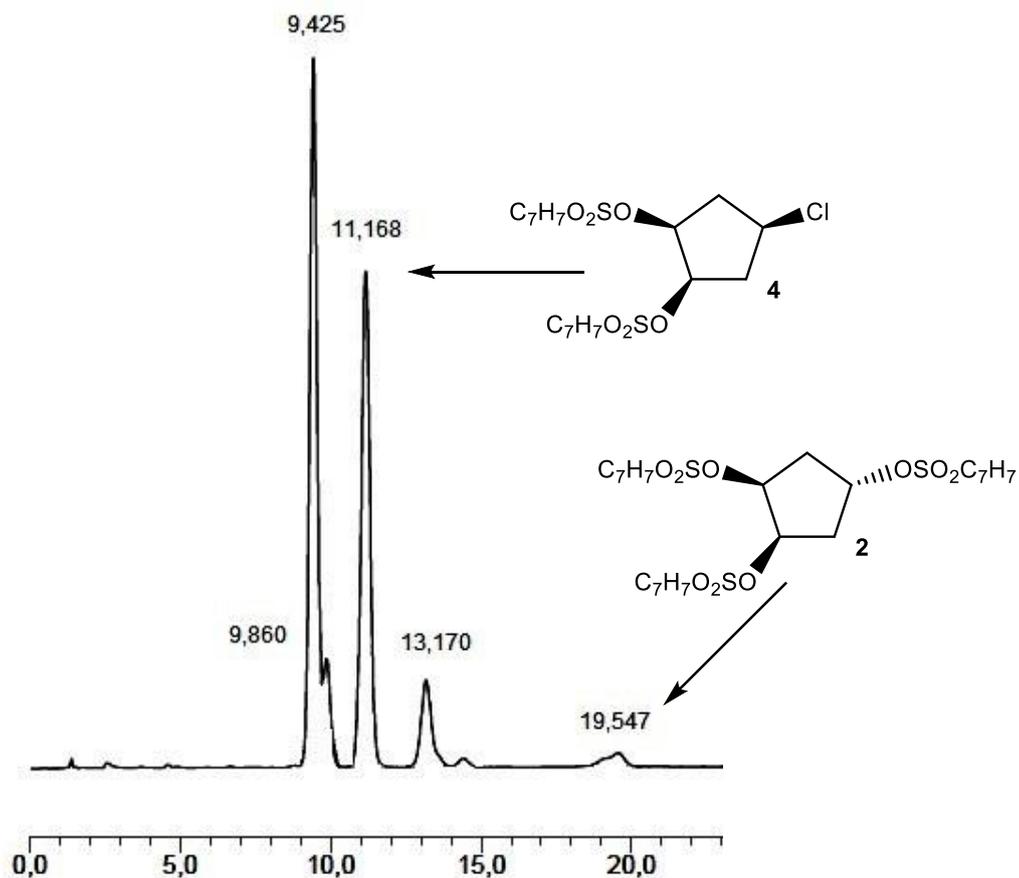


Abbildung 42: Chromatogramm der Umsetzung der Verbindung 2 unter Reaktionsbedingungen B (3 eq LiCl, $T=60^{\circ}\text{C}$, 5 d Rührzeit).

Die Retentionszeiten und die Peakflächen einzelner Peaks der Umsetzungen von (1R, 2S, 4s)-Cyclopentantritoluolsulfonat (Verbindung 2) mit LiCl unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7: Die Retentionszeiten und die Peakflächen einzelner Peaks nach der HPLC-Trennung der LiCl-Umsetzung von (1*R*, 2*S*, 4*s*)-Cyclopentantritoluolsulfonat (Verbindung 2).

	Verbindung	2	3	4	5	6
A	t_R	18,05	-----	10,81	-----	-----
	Peakfläche [%]	77,93	-----	20,09	-----	-----
B	t_R	19,55	13,17	11,17	9,86	9,43
	Peakfläche [%]	2,32	9,05	42,12	1,97 ^[a]	43,91 ^[a]
C	t_R	18,96	13,26	11,28		9,45
	Peakfläche [%]	38,45	0,97	56,35		3,18
D	t_R	18,64	13,1	11,07		9,33
	Peakfläche [%]	33,74	0,91	63,11		1,94

^[a] Die Peaks der Verbindungen **5** und **6**, die den Nebenprodukten der LiCl-Umsetzungen zugewiesen wurden (Abb.45), sind nicht Basislinie getrennt, wodurch die Quantifizierung der beiden Verbindungen nicht möglich ist.

Die Erhöhung der Quantität der Umsetzung von **2** zu **4** bei den Reaktionsbedingungen D steigerte die Ausbeute bei der Synthese von *r*-tacc. Somit lässt sich *r*-tacc direkt aus Verbindung **1** sowie aus Verbindung **2** über einen zusätzlichen Zwischenschritt herstellen.

Ergebnisse und Diskussion

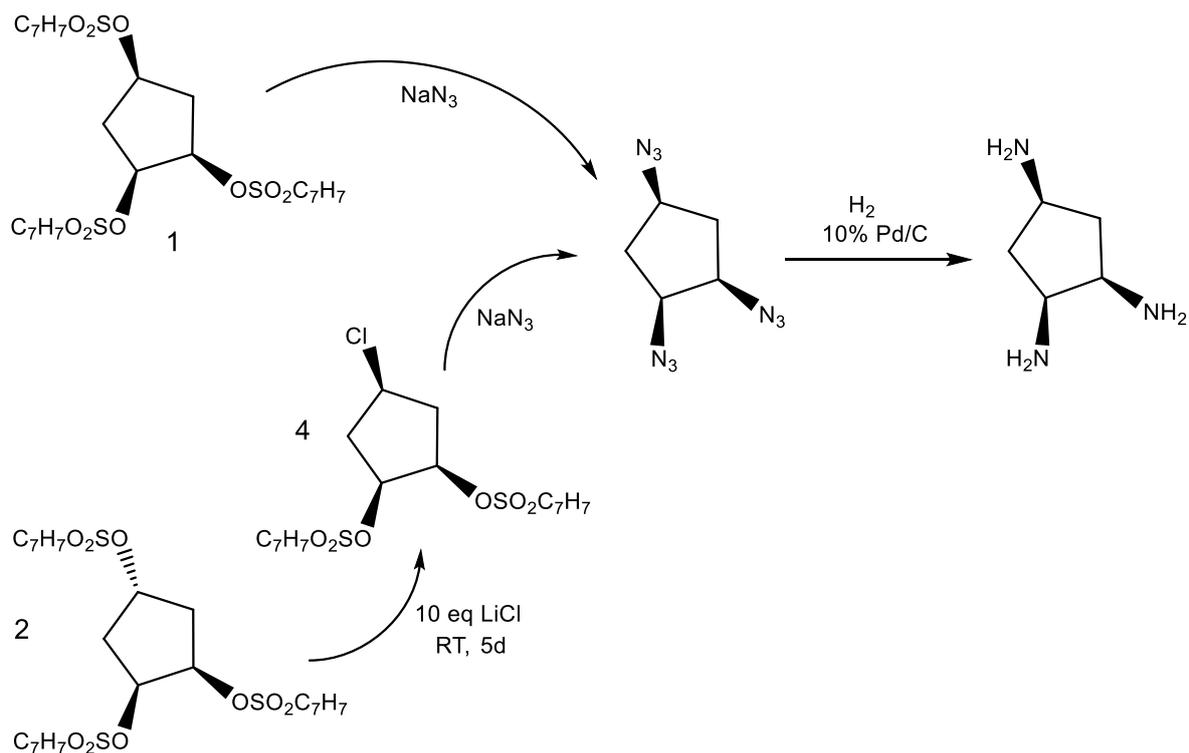


Abbildung 43: Syntheseweg um die Ausbeute an *r*-tacp zu erhöhen.

Analog zur LiCl -Umsetzung von Verbindung **1** verläuft die Reaktion nach dem $\text{S}_{\text{N}}2$ Mechanismus. Der Anteil der $\text{S}_{\text{N}}1$ bzw. $\text{S}_{\text{N}}2$ -Folgereaktion ist jedoch wesentlich höher, da die Zusatzpeaks, die bei den Retentionszeiten von 13,2 und 9,4 min auftreten, einen höheren prozentualen Anteil im Vergleich zu den Zusatzpeaks der Umsetzungen der Verbindung **1** aufweisen. Durch den Vergleich mit den Retentionszeiten der reinen Substanzen, die zuvor separat bestimmt wurden, lässt sich der Peak bei 13,2 min der Verbindung **3** zuordnen. Dies wurde mittels massenspektroskopischer Untersuchung bestätigt. In Tabelle 8 sind die Massen der in der Gasphase vermuteten Spezies aufgelistet.

Tabelle 8: Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchungen der Verbindung mit einer Retentionszeit von 13,2 min. Gemessene (gem.) und berechnete (ber.) Massen (m/z) für die in der Gasphase vermuteten Spezies.

Spezies	gem.	ber.
$\text{M}((\mathbf{3})\{\text{NH}_4\}^+)$	461.7	462.1
$\text{M}((\mathbf{3})\{\text{Na}\}^+)$	466.7	467.0
$\text{M}((\mathbf{3})\{\text{H}\}^+)$	444.7	445.0

Ergebnisse und Diskussion

Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten ist die sterische Hinderung von zwei Toluolsulfonsäure-Gruppen, die in Angriffsrichtung vom Nukleophil sitzen. Dadurch wird die S_N2 -Reaktion erschwert. Die Entstehung der Verbindung **3** kann wiederum auf zwei verschiedene Weisen erklärt werden. Zum einen kann es an der parallel ablaufender S_N1 -Reaktion liegen. Zum anderen würde die doppelte Inversion am C4-Atom die Entstehung der Verbindung **3** erklären. Für die begleitende S_N1 -Reaktion gilt dieselbe Argumentation wie bei der Umsetzungen der Verbindung **1**. Gegen die Interpretation durch Parallelmechanismen spricht wieder das Ausbleiben der Bildung von Spezies **3** bei der Umsetzung mit 3 eq LiCl bei RT (Reaktionsbedingungen A). Die doppelte Inversion, die in Folge zweier, sequentiell verlaufender S_N2 -Reaktionen am C4-Atom auftritt, ist hierbei ebenfalls denkbar und erklärt eventuell die Bildung der Verbindung **3**.

Die isolierten Substanzen von Peak bei ca. 9,8 min der LiCl-Umsetzungen des *r*-Cyclopentantritoluolsulfonats und von Peak bei ca. 9,4 min der LiCl-Umsetzungen des *s*-Cyclopentantritoluolsulfonats zeigten keine Signale im Massenspektrum. Die beiden Peaks kommen bei den Umsetzungen als Gemisch vor, einer spielt jedoch jeweils die dominierende Rolle. Da mittels MS keine Charakterisierung möglich ist, werden Ansätze der beiden Isomere unter Reaktionsbedingungen B im größeren Maßstab mit anschließender Trennung über eine präparative HPLC durchgeführt und die isolierten, unbekanntenen Produkte mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Da als Detektionsmethode bei der Trennung über HPLC UV/Vis-Spektroskopie eingesetzt wird blieb mindestens eine *p*-Tos-Gruppe als UV-aktive Gruppe nach der Umsetzung erhalten. Die NMR-Untersuchungen bestätigten dies ebenfalls. Die Integration der Signale im 1H -NMR-Spektrum passt lediglich auf eine vorhandene *p*-Tos-Gruppe. Aus den NMR-Spektren wird auch ersichtlich, dass die zweite *p*-Tos-Gruppe ebenfalls durch ein Chlorid substituiert wurde. Das Signal für das an der Substitution teilnehmende C-Atom ist im ^{13}C -Spektrum um ca. 20 ppm zur niedrigeren Frequenzen verschoben. Diese Verschiebung war schon bei der Charakterisierung von Verbindungen **3** und **4** zu sehen. Desweiteren sind im ^{13}C -Spektrum für die Kohlenstoffatome des Cyclopentanringes 5 getrennte Signale zu sehen, was bei einer C_1 -Symmetrie zu erwarten wäre. Dagegen weisen Edukt und einfach chloriertes Produkt C_5 -Symmetrie auf und liefern demzufolge nur drei Signale im ^{13}C -Spektrum (Abb.44). Experimentell wurde ermittelt, dass die *p*-Tos-Gruppe am C4-Atom reaktiver ist und bei beiden Isomeren zuerst durch ein Chlorid substituiert wird. In Folge dieser Erkenntnis und auf Grund der Symmetrierniedrigung kann die Aussage getroffen werden, dass die Substitution am C4 und C1 stattgefunden hat.

Ergebnisse und Diskussion

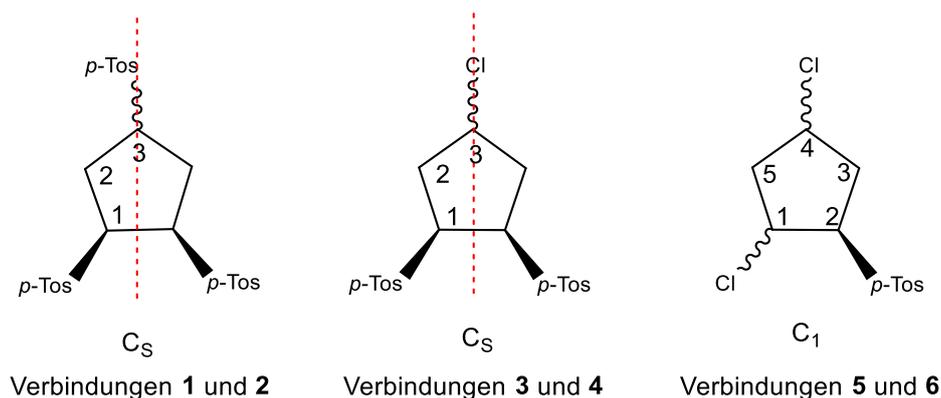


Abbildung 44: Symmetrie der Edukte und chlorierten Produkte.

Die NMR-Untersuchungen liefern Informationen über die bei den LiCl-Umsetzungen der beiden Isomere gebildete Nebenprodukte (diesen werden die Nummern **5** und **6** zugewiesen: siehe Abb.44), lassen jedoch keine direkte Aussage über deren Konfiguration zu. Dazu müssen mehrere Annahmen getroffen werden: Aus dem ^{13}C -NMR Spektrum geht hervor, dass die Verbindungen **5** und **6** (Abb. 45) zwei Chloratome besitzen. Es ist ebenfalls eine Tatsache, dass bei den Umsetzungen unter Reaktionsbedingungen A (3 eq an LiCl, RT, 5 d) aus der Spezies **1** die Verbindung **3** gebildet wird und aus der **2** die Verbindung **4** entsteht (Abb.45).

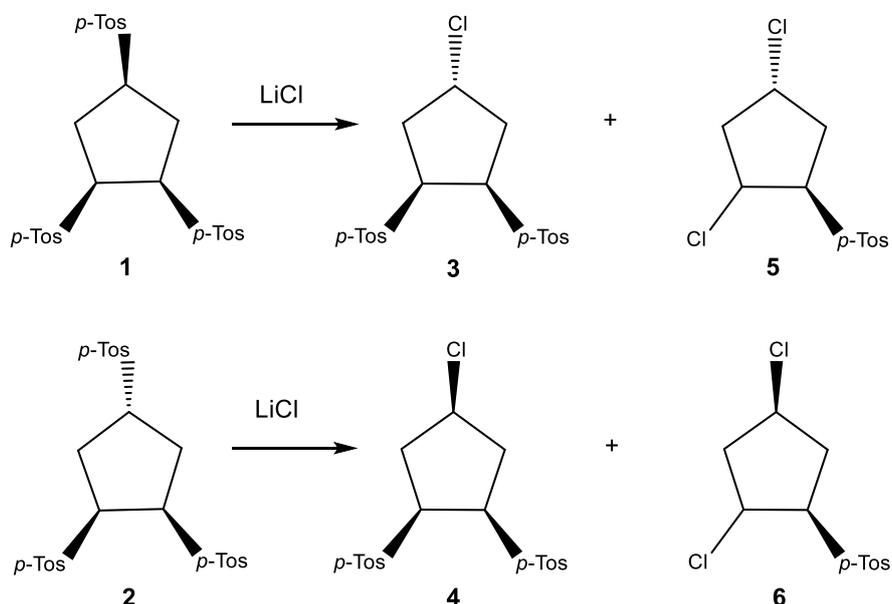


Abbildung 45: S_N2 -Reaktionen der beiden Konfigurationsisomere des Cyclopentantritoloilsulfonats. Die Produkte der doppelten Inversion bzw. der parallel ablaufenden S_N1 -Reaktion wurden vernachlässigt.

Da die C4-Position offensichtlich die reaktivste Position darstellt, bleibt die Behauptung bestehen, dass bei der 60°C-Umsetzung die Änderung der Konfiguration in Folge der S_N2 -Reaktion am C4-Atom zuerst abläuft. Experimentell wurde ermittelt, dass bei der 60°C-

Ergebnisse und Diskussion

Umsetzung der Verbindung **1** zwei Zusatzprodukte entstehen, deren Retentionszeiten bei 9,8 und 9,4 min liegen, wobei der Anteil der Verbindung mit der Retentionszeit von 9,8 min deutlich höher ist. Offensichtlich werden die gleichen Spezies bei der Umsetzung unter denselben Reaktionsbedingungen aus Verbindung **2** gebildet. Hierbei jedoch dominiert die Bildung der Verbindung mit der Retentionszeit von 9,4 min. Es lässt sich erkennen, dass bei beiden Umsetzungen die gleichen Spezies entstehen. In Anbetracht aller oben geschilderten Erkenntnisse, lässt sich die Aussage über die Konfiguration der gebildeten Spezies treffen. In Folge der Substitution in der C1-Position bildet sich aus der Verbindung **1** über die Verbindung **3** die Spezies **5** und aus **2** über **4** die Verbindung **6**. Durch die anschließende S_N2-Folgereaktion an der reaktiveren C4-Position, die nur zu einem geringeren Anteil abläuft, wird aus der Verbindung **5** die Spezies **6** und aus **6** die Verbindung **5** gebildet. In Abbildung 46 sind die Reaktionen der entstandenen zweifach chlorierten Produkte und deren Zuordnungen zu den Chromatographiepeaks dargestellt (um die Übersicht zu wahren wurden die einfach chlorierten Spezies vernachlässigt).

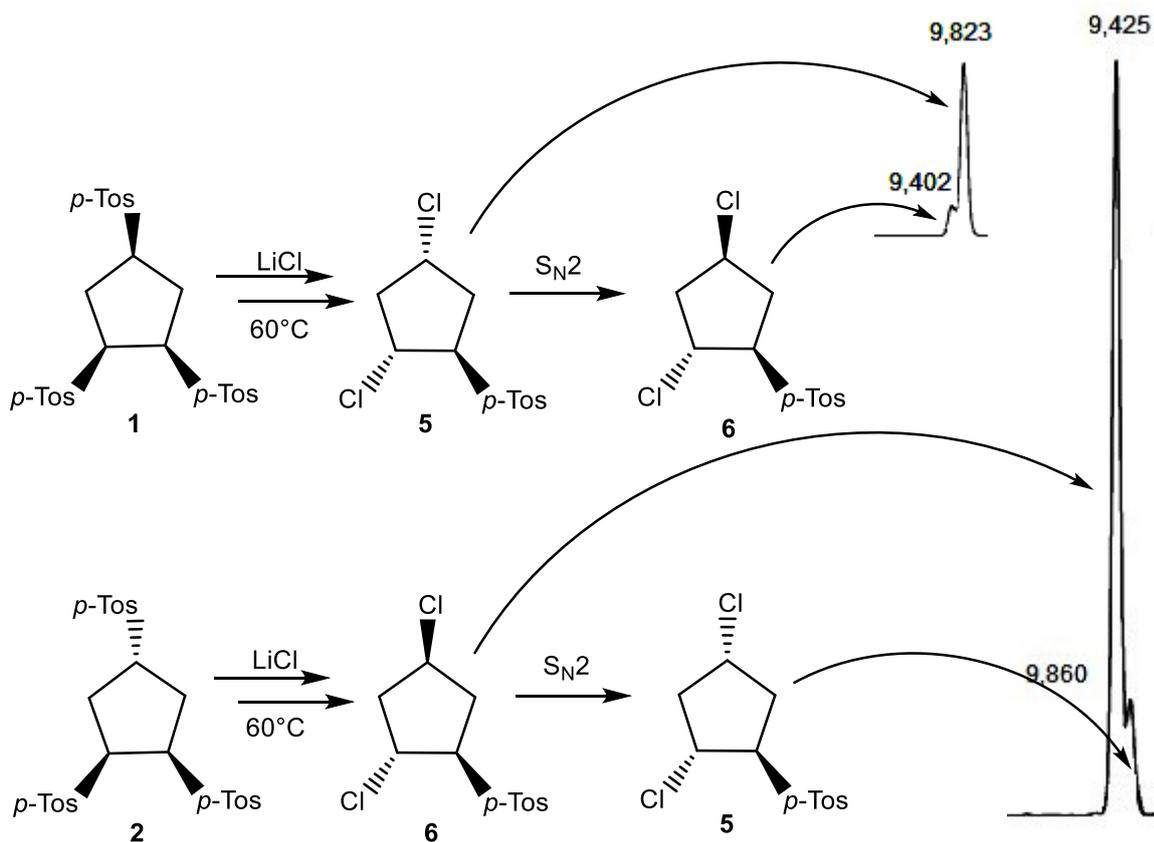


Abbildung 46: Die Bildung von zweifach chlorierten Spezies und die Zuordnung zu den Chromatographiepeaks. Die Bildung von einfachchlorierten Spezies wurde aus Übersichtsgründen ausgelassen.

Als Resultat lässt sich die Aussage treffen, dass bei der Umsetzung der Verbindung **1** die Spezies **5** gebildet wird, die wiederum durch eine zweite S_N2-Reaktion in der C4-Position in

Ergebnisse und Diskussion

die Verbindung **6** überführt wird. Das Gleiche gilt für die Umsetzung der Verbindung **2**, wobei bei dieser Reaktion die Verbindung **6** gebildet wird, die wiederum durch eine zweite Inversion am C4-Atom zur Spezies **5** umgesetzt wird.

Interpretation der NMR-Spektren

Das *r*-Cyclopentantritoluolsulfonat wurde mittels HPLC isoliert und mit 3eq LiCl bei 60°C umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug hierbei 5 d. Das Produktgemisch wurde zunächst mit Hilfe von präparativen HPLC getrennt und der unbekannte Peak isoliert. Dieser wurde anschließend NMR-spektroskopisch charakterisiert.

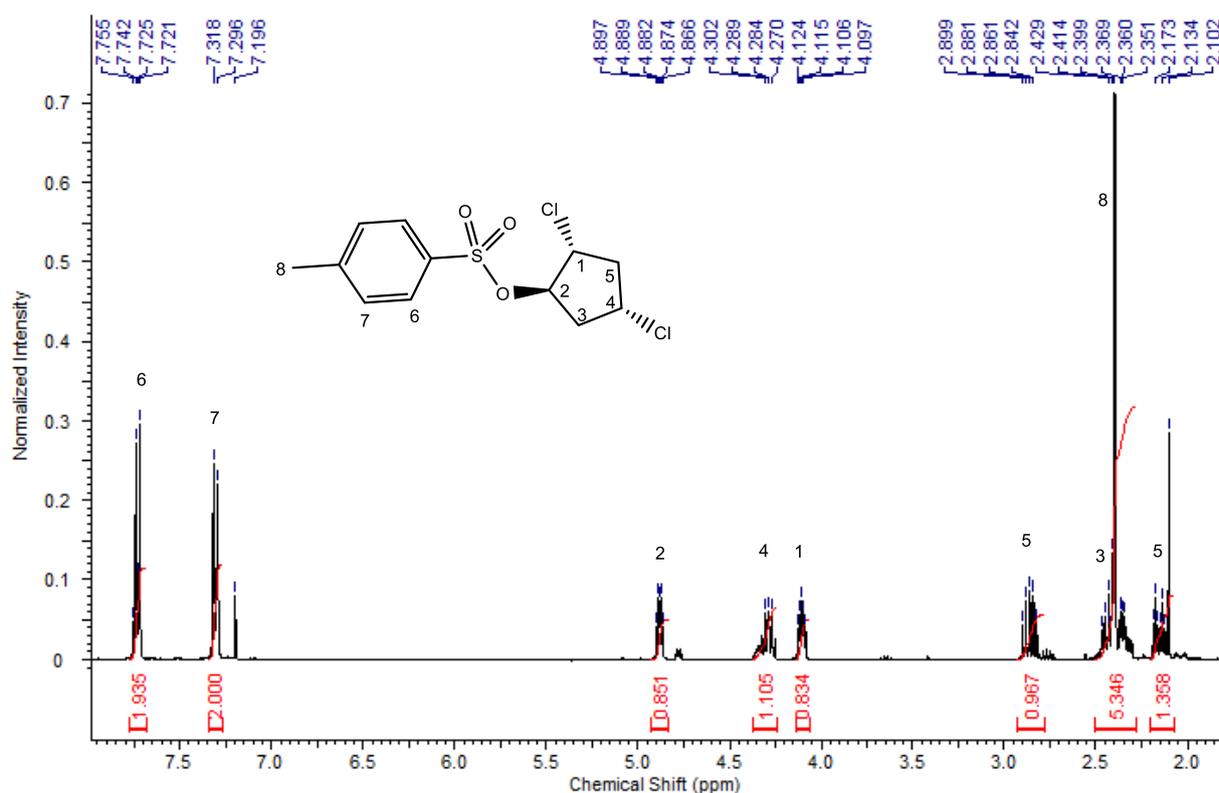


Abbildung 47: ¹H-Spektrum des unbekannten Peaks bei der Umsetzung des *r*-Cyclopentantritoluolsulfonats mit 3 eq LiCl bei 60°C.

In Abbildung 47 ist das ¹H-NMR-Spektrum abgebildet. Mit Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie wurden die Wasserstoffatome den C-Atomen zugeordnet. Des Weiteren wurden durch die Kopplung im HH-cosy von dem Proton des p-Tos-tragendem C-Atoms zu dem Proton des Cl-tragendem C-Atoms die oben diskutierte Stellung des zweiten Cl-Atoms der zweifach chlorierten Spezies bestätigt. Das Singulett bei 2,5 ppm gehört zur Methylgruppe des Tosylats. Dieses fällt mit dem Multipllett der beiden H-Atome in der dritten Position im Cyclopentanring zusammen, wodurch die Integration der beiden Signale ca. 5 ergibt. Die beiden Signale am C5 sind voneinander getrennt, das spricht mehr für eine pseudo-axiale

Ergebnisse und Diskussion

und pseudo-äquatoriale Umgebung als für eine isoclinale Position, wie sie für die beiden Protonen am C3 zu bewerten sind. Ebenso können die Protonen an den C-Atomen, die die Cl-Reste tragen, zugeordnet werden. Die beiden Signale der Toluolsulfonsäuregruppe, die bei höheren ppm-Werten kommen (die Signale 6 und 7), haben die Integration von jeweils zwei H-Atomen, dieses trifft lediglich auf eine vorhandene Toluolsulfonsäuregruppe zu.

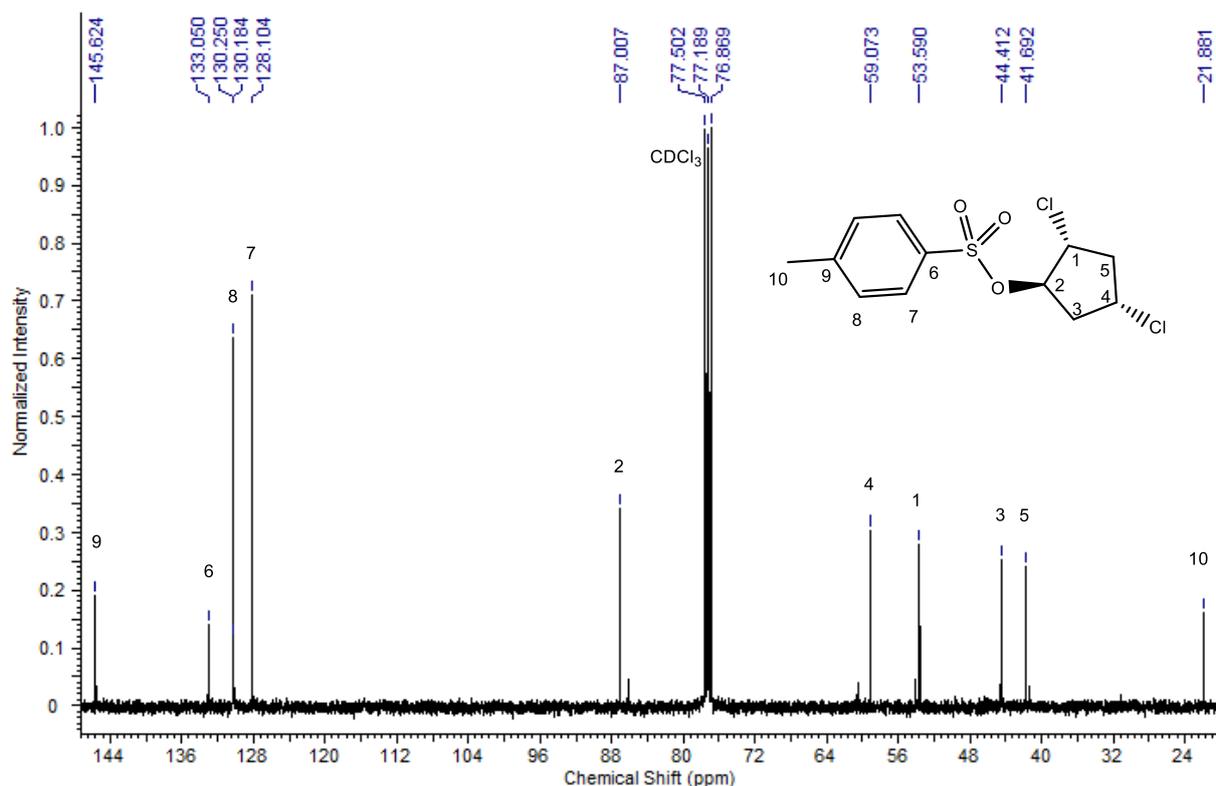


Abbildung 48: ^{13}C -Spektrum des unbekanntes Peaks bei der Umsetzung des *r*-Cyclopentantritoluolsulfonat mit 3 eq LiCl bei 60°C.

Das ^{13}C -Spektrum ist in Abbildung 48 zu sehen. Die Anzahl der Signale bei niedrigeren Frequenzen spricht für eine erniedrigte Symmetrie im Vergleich zum Edukt und zum einfach chlorierten Produkt. Sowohl das Edukt als auch die einfach chlorierte Spezies besitzen C_5 -Symmetrie. Dies führt zu drei Signalen für das Cyclopentangrundgerüst im ^{13}C -Spektrum. Im Spektrum sind jedoch fünf getrennte Signale zu sehen, welche bei C_1 -Symmetrie zu erwarten sind.

Die Verschiebung des Signals bei der Chlorierung zu niedrigeren ppm-Werten, die bereits bei der Charakterisierung von einfach chlorierten Spezies zu beobachten war, ist bei diesem Produkt ebenfalls deutlich zu erkennen. Bei der Umsetzung des Tritoluolsulfonsäureesters zur entsprechenden chlorierten Verbindung erfährt das chlortragende C-Atom eine Verschiebung um ca. 20 ppm in den niedrigeren Frequenzbereich. Eine ähnliche Frequenzverschiebung ist bei Verbindung **5** zu beobachten. Das Signal für C1 bei den

Ergebnisse und Diskussion

Verbindungen **1** und **3** kommt bei ca. 78 ppm vor. Bei Spezies **5** erscheint das Signal für C1 dagegen bei 53,6 ppm, welches auf eine Chlorierung dieser Position hindeutet.

Das *s*-Cyclopentantritoluolsulfonat wurde ebenfalls mittels HPLC isoliert und mit 3eq LiCl bei 60°C umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug 5 d. Das Produktgemisch wurde zunächst mit Hilfe von präparativer HPLC getrennt und das, in dem unbekanntem Peak enthaltene Produkt isoliert. Dieses wurde anschließend NMR-spektroskopisch charakterisiert. In den Abbildungen 49 und 50 sind ¹H- und ¹³C-Spektren mit der Zuordnung der Signale dargestellt.

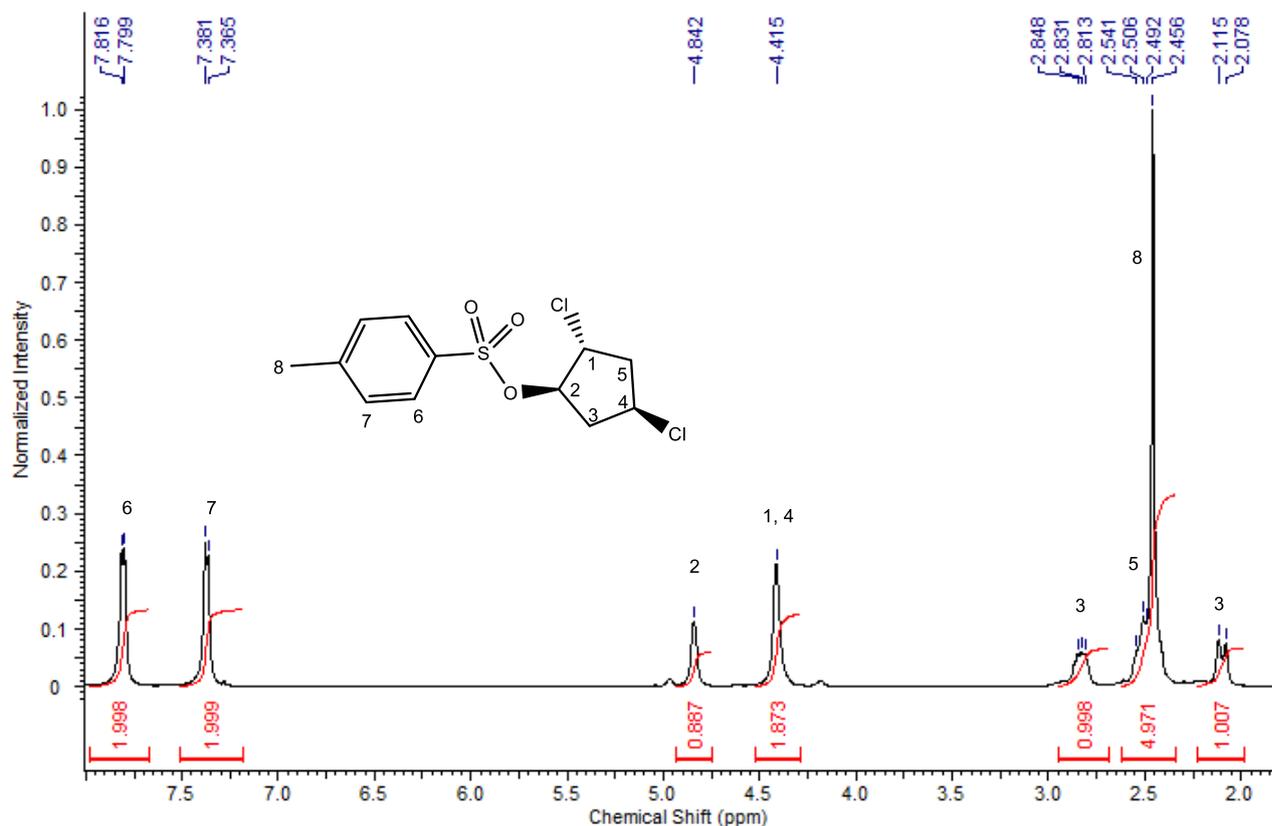


Abbildung 49: ¹H-Spektrum des unbekanntem Peaks bei der Umsetzung des *s*-Cyclopentantritoluolsulfonats mit 3 eq LiCl bei 60°C.

Das ¹H-Spektrum zeigt ein ähnliches Bild wie beim vorigen Produkt. Mit Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie werden die Wasserstoffatome den C-Atomen zugeordnet. Die Zuordnung verläuft analog zum 1,4-Dichlorocyclopentan-2-toluolsulfonat. Bei den Untersuchungen von Produkten der LiCl-Umsetzung des *r*- bzw. *s*-Cyclopentantritoluolsulfonats sieht man im H-H-cosy eine Kopplung von dem H2-Atom zu den H-Atomen am C3, während die H-Atome am C5 für eine Kopplung zu weit entfernt sind.

Während das H2-Atom bei der LiCl-Umsetzung von *r*-Cyclopentantritoluolsulfonat mit zwei beieinanderliegenden Signalen unter dem Signal der Methylgruppe koppelt (H3), koppelt H2

Ergebnisse und Diskussion

bei der LiCl-Umsetzung von *s*-Cyclopentantritoluolsulfonats mit zwei voneinander getrennten Signalen. Diese müssen jedoch auch H3 zugeordnet werden, da H2 nicht mit H5 koppelt.

Aufgrund einer anderen Konfiguration des Moleküls ändert sich auch die Konformation des Cyclopentanringes. Die beiden Signale der H5-Protonen fallen zusammen, was bei einer isoclinalen Position zu erwarten ist, dagegen sind die Signale der beiden Protonen am C3 voneinander getrennt, was einer pseudo-axialen und pseudo-äquatorialen Umgebung entspricht. Die beiden Signale für H1 und H4 fallen zusammen, wodurch die Zuordnung beim ^{13}C -Spektrum erschwert wird. Bei dieser Verbindung ist das Singulett der Methylgruppe ebenfalls bei ca. 2,5 ppm deutlich zu sehen, welches mit dem Signal für H5 zusammenfällt. Die Signale der Toluolsulfonsäuregruppe haben die Integration von jeweils 2 Wasserstoffatomen und entsprechen lediglich einer *p*-Tos-Gruppe.

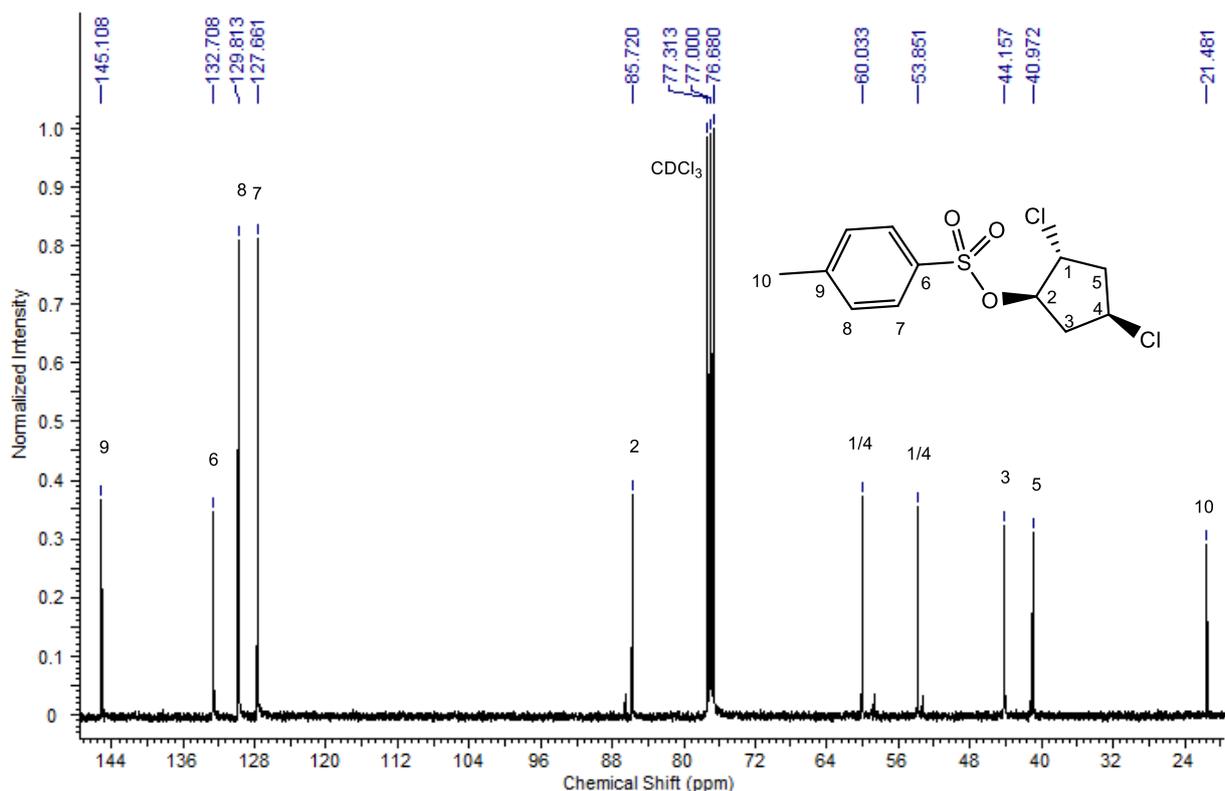


Abbildung 50: ^{13}C -Spektrum des unbekanntes Peaks bei der Umsetzung des *s*-Cyclopentantritoluolsulfonats mit 3 eq LiCl bei 60°C.

Das ^{13}C -Spektrum ist in Abbildung 50 abgebildet. Die Anzahl der Signale im niedrigeren Frequenzbereich spricht für die gleiche erniedrigte Symmetrie im Vergleich zum Edukt und zum einfach chlorierten Produkt, wie bei 1,4-dichlorocyclopentan-2-toluolsulfonat. Im Spektrum sind allerdings fünf getrennte Signale erkennbar, woraus sich eine C1-Symmetrie schließen lässt. Die Verschiebung des Signals bei der Chlorierung zu niedrigeren ppm-

Ergebnisse und Diskussion

Werten ist bei dieser Verbindung ebenfalls deutlich zu erkennen. Bei der Umsetzung zum einfach chlorierten Produkt erfährt das C4-Atom eine Verschiebung um ca. 20 ppm in den niedrigeren Frequenzbereich von 77,92 zu 50,18 ppm. Einer der Signale für C1/C4 wird bei der Chlorierung wiederum von 77,77 zu 53,85 ppm verschoben. Die genaue Zuordnung der Signale für C1 und C4 konnte aufgrund der zusammenfallenden Signale im ^1H -Spektrum nicht vorgenommen werden.

2.3.4 Potentiometrische Untersuchungen

2.3.4.1 Grundlagen

Die Koordinationsverbindungen, bei welchen Metalle durch geeignete Ligandenmoleküle komplexiert werden, finden eine Anwendung in der Medizin und im Bereich der pharmazeutischen und chemischen Industrie. Die Chelattherapie bei der Eisenüberladung oder Wasserenthärtung sind nur zwei Beispiele für die Anwendung, die auf der Komplexbildung von Metallen basieren.

Die thermodynamische Stabilität eines Komplexes wird durch die Komplexbildungskonstante beschrieben. Eine Methode zur Bestimmung dieser Konstanten ist die Potentiometrie. Dabei wird ein definiertes Volumen einer Ligandenlösung bekannter Konzentration schrittweise mit Titrationslösung versetzt. Die daraus resultierende Potentialänderung wird unter Verwendung einer ionensensitiven Elektrode erfasst. Die Komplexbildungsreaktionen mit den Ligandverbindungen, die basische oder saure funktionelle Gruppen besitzen, können als Konkurrenzreaktionen zwischen Metallkationen und Protonen betrachtet werden.

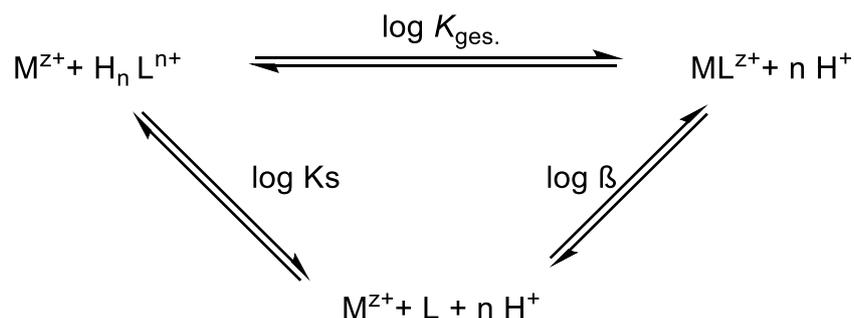


Abbildung 51: Zusammenhang zwischen Protonierung und Komplexbildung eines Liganden mit den entsprechenden Konstanten ($K_{\text{ges.}}$: Gesamtreaktionskonstante, K_s : Säurekonstante, β : Bruttokomplexbildungskonstante).

Die schematische Darstellung einer solchen Komplexbildungsreaktion ist in Abbildung 51 wiedergegeben. Bei einer Komplexbildungsreaktion werden Protonen freigesetzt, dadurch erhöht sich die Konzentration an freien Protonen in der Lösung, was zur pH-Wert-Absenkung

Ergebnisse und Diskussion

führt. Das Ausmaß der Absenkung des pH-Wertes ist ein Maß für die Stabilität des gebildeten Komplexes.

Bei diesem Verfahren wird die pH-Abhängigkeit des elektrochemischen Potentials genutzt. Den potentiometrischen Messungen liegen zwei grundlegende Gesetze der Chemie zugrunde: das Massenwirkungsgesetz MWG und die NERNST-Gleichung. Die NERNST-Gleichung dient der Umrechnung der gemessenen Potentiale in die entsprechende pH-Werte.

Der elektrodenabhängige Standardpotential, der zur Umrechnung der gemessenen Potentiale in die jeweilige pH-Werte benötigt wird, ist bei jeder Elektrode unterschiedlich und muss durch Kalibrierungen vor und nach jeder Messung neu ermittelt werden. Die Bestimmung des Standardpotentials und die Ermittlung des experimentellen pK_w -Wertes der Autoprotolyse des Wassers werden mit dem Programm *Elektroden Kalibrierung*^[70] durchgeführt.

Das MWG besitzt Gültigkeit für alle Arten von chemischen Reaktionen. Aus diesem Grund lässt sich das Verfahren der potentiometrischen Titration auf diverse chemische Reaktionen anwenden, sofern an den Reaktionen Ionen beteiligt sind, deren Potential gemessen werden kann. Die Gültigkeit des MWGs ist unter der Voraussetzung gegeben, dass sich das System in jedem Punkt der Messung im Gleichgewicht befindet. Ob das System bei der Titration in jedem Punkt im Gleichgewicht war, lässt sich durch eine Rücktitration überprüfen, wobei die Titrationsbedingungen (Volumen der Zugabe pro Messpunkt, Mischzeit) gleich sein müssen. Bei einer Gleichgewichtssituation im System liegen die Messkurven aufeinander. Eine solche Gleichgewichtssituation ist in Abbildung 52 dargestellt, die beiden Kurven der Hin- und der Rücktitration von Cu^{2+} mit *r*-tacp liegen aufeinander.

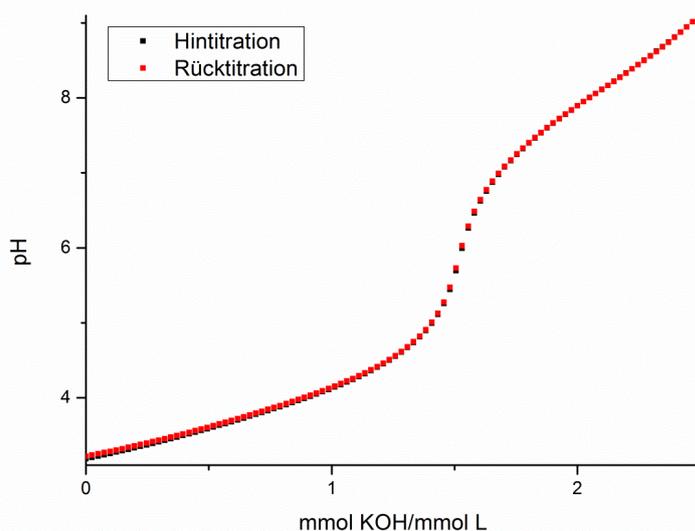


Abbildung 52. Gleichgewichtsbestimmung von Kupfer(II) /r-tacp.

Die Auswertung der Titrationskurven erfolgt mithilfe geeigneter Auswertungsprogramme. In der vorliegenden Arbeit wurde *Hyperquad2008*^[71] verwendet. Zunächst werden die Grundkomponenten M (Metall), L (Ligand) und H (Proton) definiert, wodurch alle in der Lösung gebildeten Teilchen mit Bruttogleichungen beschrieben werden können. Aus dieser Information (Massenerhaltungssätze für die Totalkonzentrationen der Grundkomponenten, Gleichgewicht für die Autoprotolyse des Wassers, Gleichungssystem für die gebildeten Teilchen) kann der vollständige Datensatz mithilfe eines Computerprogramms berechnet werden.

2.3.4.2 Potentiometrische Untersuchungen von r-tacp und s-tacp mit Metallen der ersten Übergangsreihe.

Für die vorliegende Arbeit sind die späten Übergangsmetalle Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} von besonderem Interesse.

Für zweiwertige Metalle nimmt die Stabilität deren Ligand-Metall-Komplexe beim gleichen Ligand von Mn^{2+} zu Cu^{2+} zu und bei Zn^{2+} wieder ab. Das Stabilitätsmaximum liegt dabei bei Kupfer, da das Kupfer durch eine tetragonale Verzerrung der oktaedrischen Konfiguration einen zusätzlichen Energiegewinn verzeichnet.^[72] Dieses Verhalten soll sowohl bei r-tacp als auch bei s-tacp mittels potentiometrischen Messungen im wässrigen Medium untersucht werden.

Ergebnisse und Diskussion

Da beide Verbindungen - *r*-tacp und *s*-tacp - ein Isomerenpaar mit unterschiedlicher Stellung der Aminogruppe an der vierten Position darstellen, werden bei diesen beiden Liganden unterschiedliche Komplexbildungseigenschaften und Komplexgeometrien erwartet. Diese Unterschiede und Gemeinsamkeiten sollen ebenfalls mit potentiometrischen Untersuchungen weitgehend herausgearbeitet werden.

Für die Bestimmungen der Komplexstabilitätskonstanten wurden die pK_s -Werte (Tab.9) herangezogen, die Sarah Kadau^[30] in ihrer Staatsexamensarbeit bestimmt hat. Diese Werte wurden bei den Konzentrationsbestimmungen der hergestellten Stammlösungen der beiden Liganden mehrmals bestätigt.

Tabelle 9: pK_s -Werte von *r*- und *s*-tacp.

	<i>r</i>-tacp	<i>s</i>-tacp
$pK_s 1$	4,35(1)	4,56(1)
$pK_s 2$	7,95(1)	7,96(1)
$pK_s 3$	9,90(1)	9,95(1)

2.3.4.3 Untersuchungen mit Zn²⁺

2.3.4.3.1 *r*-tacc mit Zn²⁺

Die Stabilitätskonstanten des Liganden *r*-tacc mit Zn²⁺- Ionen wurden mithilfe potentiometrischer Messungen in zwei Metall-Ligand-Verhältnissen ermittelt. Es wurden zwei Messungen im Verhältnis 1:1 und vier im Verhältnis 1:2 durchgeführt. Die Titrationsen wurden alkalimetrisch in einem 0,1M KCl-Medium bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Die experimentellen Parameter und die durch *Hyperquad2008*^[71] bestimmten logβ-Werte sind in den Tabellen 10 und 11 aufgelistet. Die Stabilitätskonstanten wurden durch gemeinsame Auswertung aller sechs Messungen ermittelt.

Tabelle 10: Die Einstellung der Parameter von *Hyperquad2008*^[71] für die Auswertung der Zn²⁺/*r*-tacc-Titrationsen.

Ligand	<i>r</i> -tacc	
Titrationstyp	kontinuierlich	
Verhältnis M : L	1 : 1	1 : 2
Ionenstärke	0,1 M KCl	0,1 M KCl
[L]_t, mM	0,50	1,00
[M]_t, mM	0,50	0,50
Mischzeit	200 s	200s
Titrationmittel	0,1 M KOH	0,1 M KOH
Messpunkte	101	101
Zugabe pro Messpunkt	0,025 mL	0,025 mL
Gesamtzugabe	2,50 mL	2,5 mL
pH-Bereich	3,6 – 10,9	3,6-10,9
Anzahl der Messungen	2	4

Tabelle 11: Die mit Hyperquad2008^[71] bestimmten Stabilitätskonstanten ($\log \beta_{xyz}$ ^[a]) des $Zn^{2+}/r-tacp$ -Systems.

Parameter	Wert
Standardabweichung σ ^[b]	1,286
$\log \beta_{111}$	13,88(6)
$\log \beta_{110}$	7,09(2)
$\log \beta_{11-1}$	-1,76(8)
$\log \beta_{122}$	27,4(2)
$\log \beta_{121}$	20,62(6)
$\log \beta_{120}$	12,41(4)
$\log \beta_{12-1}$	1,6(2)
$\log \beta_{12-2}$	-9,24(5)

^[a] $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$. Die mit Hyperquad2008^[71] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner, als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

^[b] σ - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller n Messungen und wurde Hyperquad2008^[71] entnommen.

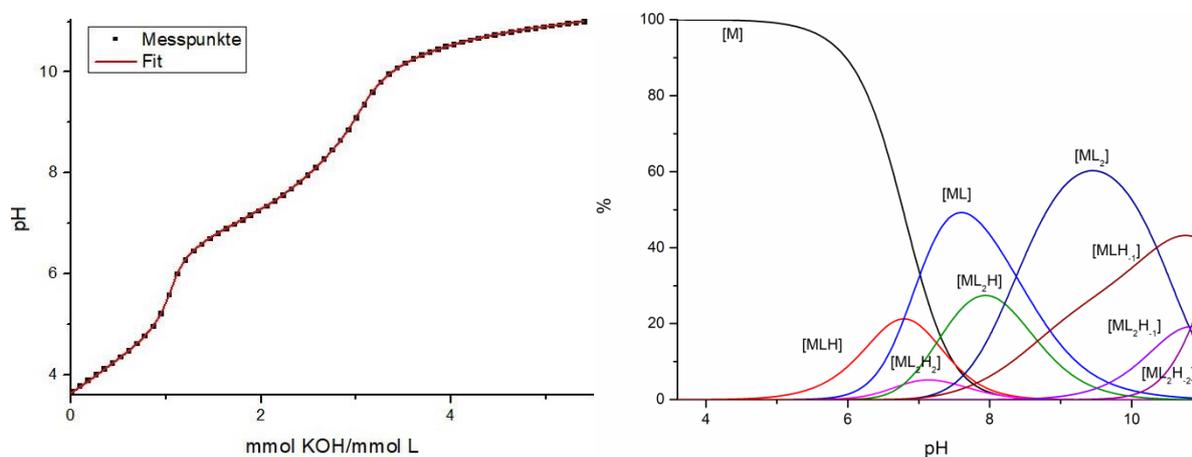


Abbildung 53: Die mit Hyperquad2008^[71] ausgewertete Titrationskurve und die mit HYSS2009^[73] erhaltene Teilchenverteilung für $Zn^{2+}/r-tacp$. Die Graphen wurden mit dem Datensatz von Getsch erstellt.^[2]

Eine signifikante Bildung des ersten Teilchens [MLH] startet beim pH 5 und erreicht ein Maximum zwischen den pH 6,5-7. Ab dem pH 7 liegt das [ML] als dominierendes Teilchen vor, jedoch sind auch die [ML₂H]-Spezies in einer signifikanten Größe vorhanden. Beim pH von 9 bis 10 liegt hauptsächlich das [ML₂]-Teilchen vor. Bei fortschreitender Titration wird

Ergebnisse und Diskussion

dieses weiter deprotoniert. Die $[ML_2H_2]$ -Spezies, die beim pH 7 gebildet wird, kann als Minorteilchen betrachtet werden, da dessen Maximum bei ca. 5% liegt. $[ML_2H_2]$ ist in Tabelle 12 hell markiert, da dessen Stabilitätskonstante einen großen Fehler aufweist. Das Teilchen darf jedoch nicht vernachlässigt werden, da die Standardabweichung σ ohne $[ML_2H_2]$ deutlich ansteigt.

2.3.4.3.2 s-tacp mit Zn^{2+}

Obwohl s-tacp und r-tacp zwei Isomere darstellen und strukturell nahezu identisch sind, blieben die Messbedingungen für die Titration von Zn^{2+} mit s-tacp nicht die gleichen. Zunächst wurden zwar die Messbedingungen von der Zn^{2+}/r -tacp-Titration übernommen (Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 und die Mischzeit von 200 s), das System war aber nicht im Gleichgewicht. Um die Gleichgewichtssituation für die Messung zu schaffen, musste zunächst die Mischzeit deutlich erhöht werden. Zusätzlich wurde angenommen, dass im Verlaufe der Titration Niederschlag gebildet werden könnte, welcher sich jedoch bei den höheren pH-Werten wieder auflöse. Um dies zu vermeiden wurde Zn^{2+} und s-tacp lediglich in einem Verhältnis von 1:4 gemessen. Die experimentellen Parameter und die durch *Hyperquad2008*^[71] bestimmten $\log\beta$ -Werte sind in den Tabellen 12 und 13 aufgelistet.

Tabelle 12: Die Einstellung der Parameter von Hyperquad2008^[71] für die Auswertung der Zn²⁺/s-tacp-Titration.

Ligand	s-tacp
Titrationstyp	kontinuierlich
Verhältnis M : L	1 : 4
Ionenstärke	0,1 M KCl
[L]_t, mM	2,00
[M]_t, mM	0,50
Mischzeit	560 s
Titrationmittel	0,1 M KOH
Messpunkte	101
Zugabe pro Messpunkt	0,036 mL
Gesamtzugabe	3,60 mL
pH-Bereich	3,6 – 10,0
Anzahl der Messungen	6

Tabelle 13: Die mit Hyperquad2008^[71] bestimmten Stabilitätskonstanten ($\log\beta_{xyz}$ ^[a]) des Zn^{2+} /s-tacp-Systems.

Parameter	Wert
Standardabweichung σ ^[b]	1,428
$\log \beta_{111}$	14,11(3)
$\log \beta_{122}$	27,43(3)
$\log \beta_{121}$	19,01(3)
$\log \beta_{120}$	10,03(3)
$\log \beta_{12-1}$	0,26(3)
$\log \beta_{12-2}$	-9,96(3)

[a] $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$. Die mit Hyperquad2008^[71] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner, als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

[b] σ - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller n Messungen und wurde aus Hyperquad2008^[71] entnommen.

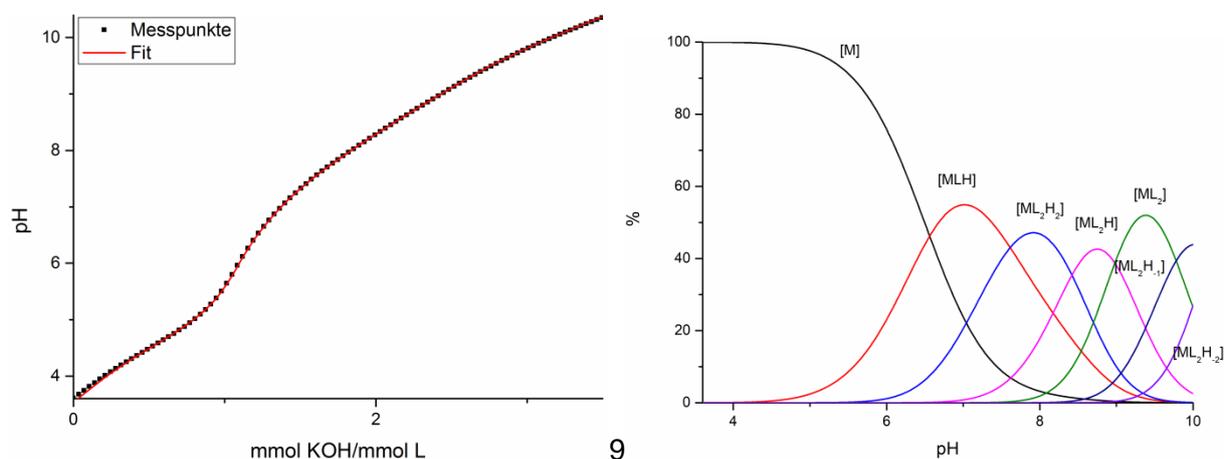


Abbildung 54: Die mit Hyperquad2008^[71] ausgewertete Titrationskurve und die mit HYSS2009^[73] erhaltene Teilchenverteilung für Zn^{2+} /s-tacp. Die Graphen wurden mit dem Datensatz von Getsch erstellt.^[2]

Ähnlich wie bei der Zn^{2+} /r-tacp-Teilchenverteilung ist das erste gebildete Teilchen [MLH]. Es startet beim pH 5 und erreicht sein Maximum beim pH 7. Das Teilchen [ML₂H₂], das bei der Titration von Zn^{2+} /r-tacp lediglich als Minorteilchen einberechnet werden konnte, stellt bei der Teilchenverteilung von Zn^{2+} /s-tacp im pH-Bereich zwischen 7,5-8,5 eine dominierende

Ergebnisse und Diskussion

Spezies dar. Ab dem pH-Wert von 8 wird das $[ML_2H_2]$ Teilchen sukzessiv vorab bis zum $[ML_2]$ Teilchen deprotoniert. Beim pH 9,5 erreicht $[ML_2]$ seinen Maximalwert. Wird der pH-Wert weiter erhöht, wird auch das $[ML_2]$ Teilchen weiter zuerst zum $[ML_2H_{-1}]$ und anschließend zum $[ML_2H_{-2}]$ deprotoniert. Die $[ML]$ -Spezies konnte bei der $Zn^{2+}/s\text{-tacp}$ Titration im Gegensatz zu der Messung von $Zn^{2+}/r\text{-tacp}$ nicht eingerechnet werden.

2.3.4.3.3 Vergleich der Komplexbildungseigenschaften von s-tacp und r-tacp mit Zn^{2+}

Tabelle 14 zeigt die Gegenüberstellung der Komplexbildungskonstanten von *r*- und *s*-tacp mit Zink(II).

Tabelle 14: Gegenüberstellung der mit Hyperquad2008^[71] bestimmten Stabilitätskonstanten ($\log\beta_{xyz}$ ^[a]) der $Zn^{2+}/s\text{-tacp}$ und $Zn^{2+}/r\text{-tacp}$ Systeme.

Parameter	s-tacp	r-tacp
$\log \beta_{111}$	14,11(3)	13,88(6)
$\log \beta_{110}$	-----	7,09(2)
$\log \beta_{11-1}$	-----	-1,76(8)
$\log \beta_{122}$	27,43(3)	27,4(2)
$\log \beta_{121}$	19,01(3)	20,62(6)
$\log \beta_{120}$	10,03(3)	12,41(4)
$\log \beta_{12-1}$	0,26(3)	1,6(2)
$\log \beta_{12-2}$	-9,96(3)	-9,24(5)

^[a] $\beta_{xyz} = [M_xL_yH_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$. Die mit *Hyperquad 2008*^[71] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner, als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller *n* Messungen.

Beim Vergleich der Teilchen der beiden Liganden mit Zink ist eine Ähnlichkeit zu erkennen. Die erstgebildeten Spezies sind $[MLH]$ -Komplexe mit nahezu gleichen Stabilitätswerten, was bei einer koordinativen Bindung über die Aminogruppen in Positionen 1 und 2 zu erwarten ist. Beim $Zn^{2+}/r\text{-tacp}$ -System (im Gegensatz zu $Zn^{2+}/s\text{-tacp}$) werden zusätzlich noch $[ML]$ - und $[MLH_{-1}]$ -Teilchen gebildet. Aufgrund dieser Deprotonierung des *r*-tacp-Komplexes wurde das $[ML_2H_2]$ -Teilchen nicht signifikant gebildet, da das $[MLH]$ -Teilchen früher deprotoniert wird, bevor ein weiterer protonierter Ligand an das Metallzentrum koordiniert. Die 1 zu 2 Komplexe von *r*-tacp zeigen höhere Stabilitätskonstanten als die von *s*-tacp auf. Dies kann damit erklärt werden, dass *r*-tacp facial an das Zn^{2+} -Ion koordiniert, was bei *s*-tacp aufgrund seiner Konfiguration nicht möglich ist. Allerdings ist die koordinative Bindung des dritten

Ergebnisse und Diskussion

Donoratoms an das Zink schwach und bei weiterer Zugabe von Base löst sich dieses wieder vom Zentralatom ab. Die freien koordinativen Stellen werden durch Hydroxid-Teilchen besetzt. Diese $[ML_2H_{-1}]$ und $[ML_2H_{-2}]$ -Teilchen wurden sowohl bei *r-tacp* als auch bei *s-tacp* gefunden.

2.3.4.4 Untersuchungen mit Cu^{2+}

2.3.4.4.1 *r-tacp* mit Cu^{2+}

Die potentiometrischen Untersuchungen der Komplexbildungseigenschaften von *r-tacp* mit Kupfer wurden schon von Susanne Puhl^[32] im Rahmen ihrer Staatsexamensarbeit durchgeführt, jedoch unter anderen Bedingungen gemessen. Susanne Puhl^[32] machte die potentiometrischen Bestimmungen in einem 1M Medium. Um den Vergleich der Stabilitätskonstanten zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit alle Metalle in einem 0,1 molarem KCl-Medium gemessen. Bereits bei den Messungen von Susanne Puhl wurde ein Niederschlagsproblem bei den höheren pH-Werten vermutet. Diese Vermutung bestätigte sich bei den ersten Messungen weitgehend. Um diese Problematik ausschließen zu können, wurden die Titrationsen in einem Metall-Ligand-Verhältnis 1:4 und lediglich bis zum pH-Wert von 9 durchgeführt. In Tabelle 15 sind die genauen Titrationsbedingungen angegeben.

Tabelle 15: Die Einstellung der Parameter von Hyperquad2008^[71] für die Auswertung der Cu²⁺/r-tacp-Titrattion.

Ligand	r-tacp
Titrationstyp	kontinuierlich
Verhältnis M : L	1 : 4
Ionenstärke	0,1 M KCl
[L] _t , mM	2,00
[M] _t , mM	0,50
Mischzeit	850 s
Titrationmittel	0,1 M KOH
Messpunkte	101
Zugabe pro Messpunkt	0,025 mL
Gesamtzugabe	2,50 mL
pH-Bereich	3,2 – 9,0
Anzahl der Messungen	6

Die sechs Messungen wurden zusammen ausgewertet und die Komplexstabilitätskonstanten wurden mittels *Hyperquad2008*^[71] berechnet. Die Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 16: Die mit Hyperquad2008^[71] bestimmten Stabilitätskonstanten ($\log\beta_{xyz}$ ^[a]) des $\text{Cu}^{2+}/r\text{-taccp}$ -Systems.

Parameter	Wert
Standardabweichung σ ^[b]	0,875
$\log \beta_{111}$	18,608(9)
$\log \beta_{122}$	35,907(8)
$\log \beta_{121}$	28,8(1)
$\log \beta_{120}$	20,18(2)

[a] $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$. Die mit Hyperquad2008^[71] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner, als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

[b] σ - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller n Messungen und wurde aus Hyperquad2008^[71] entnommen.

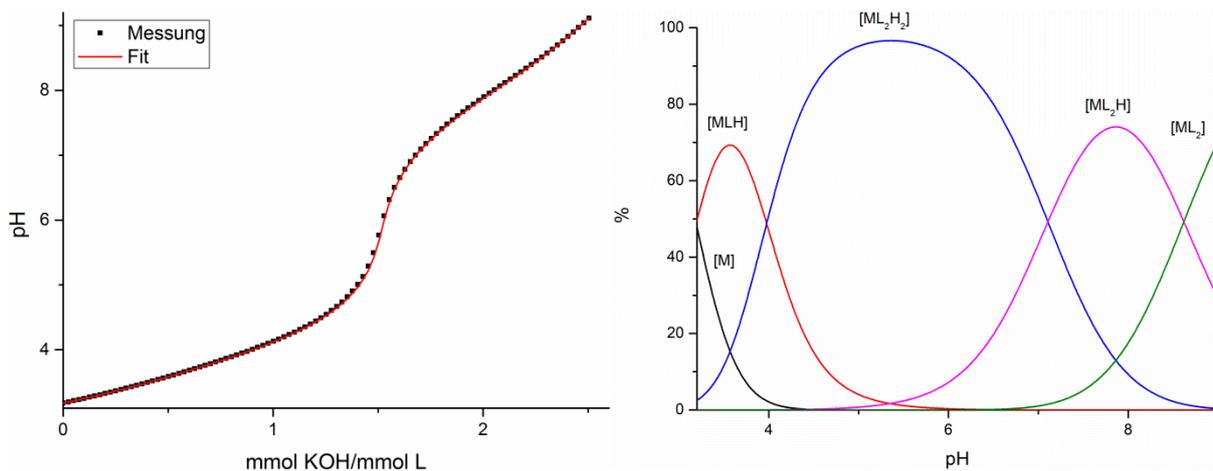


Abbildung 55: Die mit Hyperquad2008^[71] ausgewertete Titrationskurve und die mit HYSS2009^[73] erhaltene Teilchenverteilung für $\text{Cu}^{2+}/r\text{-taccp}$. Die Graphen wurden mit dem Datensatz von Getsch erstellt.^[2]

Die mit Hyperquad2008^[71] ausgewerteten Titrationskurven und von HYSS2009^[73] simulierte Teilchenverteilung für das System $\text{Cu}^{2+}/r\text{-taccp}$ sind in Abbildung 55 wiedergegeben. Aus der Teilchenverteilung ist ersichtlich, dass bei dem Start-pH der Titration, noch vor der ersten Zugabe der Lauge, das freie Metall zur Hälfte zugunsten von [MLH]-Teilchen verbraucht wird. Bis zum pH 4 ist [MLH] die dominierende Spezies. Ab dem pH-Wert von 4 wird [MLH] vom [ML₂H₂] Teilchen abgelöst. Die [ML₂H₂]-Spezies ist dann über einen großen pH-Bereich nahezu zu 100% als stabiles Teilchen vorhanden. Ab dem pH-Wert von 6 wird das Teilchen [ML₂H₂] zuerst zu [ML₂H] und schließlich zu [ML₂] sukzessive deprotoniert. Die [ML₂]-Spezies

Ergebnisse und Diskussion

liegt ab dem pH-Wert von 8 in einer signifikanten Menge vor und mit steigendem pH-Wert steigt der Anteil an [ML] kontinuierlich an.

2.3.4.4.2 s-tacp mit Cu²⁺

Die Titrationskurven für die Messung unter gleichen Bedingungen wie bei der Titration von Cu²⁺/r-tacp, mit einem vierfachen Ligandenüberschuss, liegen nicht übereinander. Es besteht die Möglichkeit, dass sich im Verlaufe der Titration bei höheren pH-Werten ein schwerlösliches Teilchen bildete. Aus diesem Grund wurde auf das Metall-Ligand-Verhältnis 1:2 zurückgegriffen, das in der Arbeit von Susanne Puhl^[32] als Titrationsparameter angegeben war. Die Mischzeit wurde jedoch bei 850 Sekunden belassen. Die genauen Parameter, die bei der Messung des Cu²⁺/s-tacp Systems verwendet wurden, sind in Tabelle 17 aufgelistet.

Tabelle 17: Die Einstellung der Parameter von Hyperquad2008^[71] für die Auswertung der Cu²⁺/s-tacp Titration.

Ligand	s-tacp
Titrationstyp	kontinuierlich
Verhältnis M : L	1 : 2
Ionenstärke	0,1 M KCl
[L]_t, mM	2,00
[M]_t, mM	1,00
Mischzeit	850 s
Titrationmittel	0,1 M KOH
Messpunkte	101
Zugabe pro Messpunkt	0,035 mL
Gesamtzugabe	3,50 mL
pH-Bereich	3,0 – 10,7
Anzahl der Messungen	6

Die sechs Messungen wurden zusammen ausgewertet und die Komplexstabilitätskonstanten mit *Hypequad2008*^[71] berechnet. Die Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 18 angegeben.

Tabelle 18: Die mit Hyperquad2008^[71] bestimmten Stabilitätskonstanten ($\log\beta_{xyz}$ ^[a]) des Cu^{2+} /s-tacp-Systems.

Parameter	Wert
Standardabweichung σ ^[b]	2,446
$\log \beta_{111}$	18,45(2)
$\log \beta_{122}$	35,68(2)
$\log \beta_{121}$	27,24(3)
$\log \beta_{120}$	18,30(2)
$\log \beta_{12-1}$	7,12(5)

[a] $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$. Die mit *Hyperquad2008*^[71] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner, als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

[b] σ - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller n Messungen und wurde aus *Hyperquad2008*^[71] entnommen.

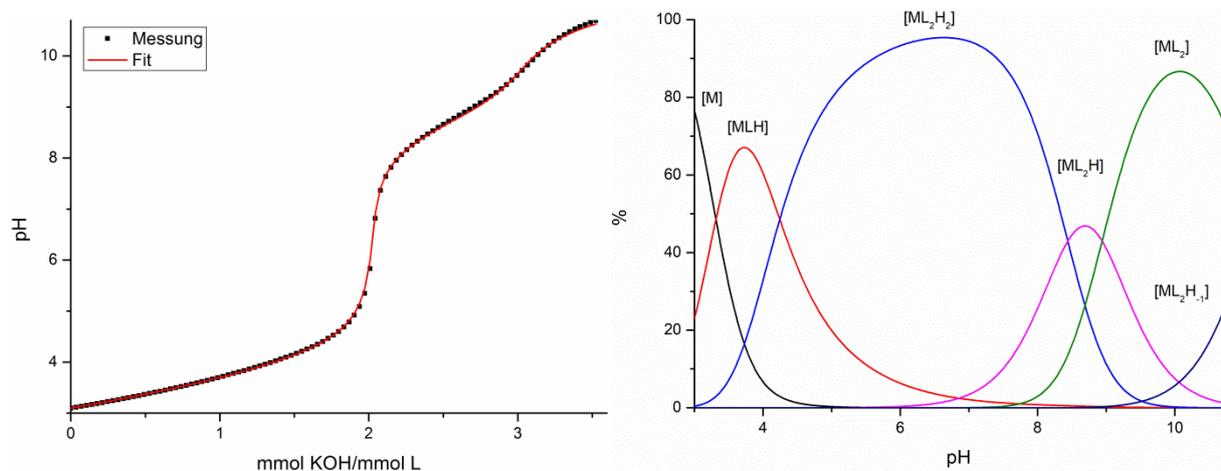


Abbildung 56: Die mit Hyperquad2008^[71] ausgewertete Titrationskurve und die mit HYSS2009^[73] erhaltene Teilchenverteilung für Cu^{2+} /s-tacp. Die Graphen wurden mit dem Datensatz von Getsch erstellt.^[2]

Die Abbildung 56 zeigt die von *Hyperquad2008*^[71] ausgewertete Titrationskurve und die mithilfe von *HYSS2009*^[73] simulierte Teilchenverteilung für das Cu^{2+} /s-tacp System. Im sauren Bereich bildet sich das [MLH]-Teilchen und erreicht bei pH 4 den maximalen Wert. Zwischen dem pH 4 und dem pH 8 liegt das dominierende Teilchen $[\text{ML}_2\text{H}_2]$ vor. Im Bereich vom pH 6 bis zum etwa pH 7,5 erreicht diese Spezies ihr Maximum, das knapp unter 100% liegt. Bei höheren pH-Werten wird das $[\text{ML}_2\text{H}_2]$ Teilchen sukzessive deprotoniert, ab pH 7 bildet sich zuerst das $[\text{ML}_2\text{H}]$ und ab pH 8 wird dieses zu $[\text{ML}_2]$ deprotoniert. Ab pH >10 wird

Ergebnisse und Diskussion

das Teilchen $[ML_2]$ ein weiteres Mal deprotoniert und es ist die Bildung von $[ML_2H_{-1}]$ -Spezies zu erkennen.

2.3.4.4.3 Vergleich der Komplexbildungseigenschaften von *s*-taccp und *r*-taccp mit Cu^{2+}

Die Gegenüberstellung der Stabilitätswerte der *r*- und *s*-taccp-Komplexe mit Kupfer(II) ist in Tabelle 19 wiedergegeben.

Tabelle 19: Gegenüberstellung der mit Hyperquad2008^[71] bestimmten Stabilitätskonstanten ($\log \beta_{xyz}^{[a]}$) der Cu^{2+}/s -taccp und Cu^{2+}/r -taccp Systeme.

Parameter	<i>s</i> -taccp	<i>r</i> -taccp
$\log \beta_{111}$	18,45(2)	18,608(9)
$\log \beta_{122}$	35,68(2)	35,907(8)
$\log \beta_{121}$	27,24(3)	28,8(1)
$\log \beta_{120}$	18,30(2)	20,18(2)
$\log \beta_{12-1}$	7,12(5)	-----

^[a] $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$. Die mit Hyperquad2008^[71] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner, als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller *n* Messungen.

Die Werte zeigen ein Verhalten, das vergleichbar mit dem der Zink-Komplexe der beiden Liganden ist. Die Konstanten für $[MLH]$ - und $[ML_2H_2]$ -Spezies sind bei beiden Ligand/Metall-Systemen gleich groß, was auf die Ausbildung koordinativer Bindungen über Stickstoffatome in Position 1 und 2 deutet. Bei der sukzessiven Deprotonierung der 1:2 Komplexe weisen *r*-taccp-Komplexe eine höhere Stabilität auf. Dieses deutet auf die tridentale Koordination der *r*-taccp an das Metallzentrum. Durch die Koordination über drei Stickstoffatome werden zwei weitere Chelatringe gebildet, wodurch eine zusätzliche Stabilisierung des Komplexes erlangt wird.

2.3.4.5 Untersuchungen mit Ni^{2+}

2.3.4.5.1 *r*-taccp mit Ni^{2+}

Die Mischzeit bei der Titration des Ni^{2+}/r -taccp-Systems wurde auf 1200 s angesetzt, da die Reaktion von Nickel langsamer als bei den anderen Metallen ist. Dennoch lag bei der Messung in einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 im höherem pH- Bereich der Kurve eine deutliche Hysterese vor. Dies deutet auf die mögliche Bildung von mehrkernigen Teilchen hin, die im basischen Bereich gebildet werden und deutlich mehr Zeit brauchen um ins

Ergebnisse und Diskussion

Gleichgewicht zu kommen. Um die Bildung von mehrkernigen Spezies zu verhindern, muss die Titration lediglich bis zu einem pH-Wert von 8 durchgeführt werden, was jedoch dazu führen kann, dass einige Teilchen nicht erfasst werden. Eine Alternative stellt die Änderung des Metall-Ligand-Verhältnisses von 1:2 auf 1:4 dar. Dies wirkt der Bildung mehrkerniger Teilchen durch erhöhte Ligandkonzentration entgegen. Die Messung im basischen Bereich wird somit möglich, was zur deutlichen Verbesserung der Gleichgewichtssituation führt. Die noch vorhandene Hysterese bestätigt die Vermutung der Bildung von mehrkernigen Teilchen. Aus diesem Grund wird bei der Messung der pH-Wert von 10 nicht überschritten. Die genauen Parameter der Messung des Ni²⁺/r-tacp Systems sind Tabelle 20 zu entnehmen.

Tabelle 20: Die Einstellung der Parameter von Hyperquad2008^[71] für die Auswertung der Ni²⁺/r-tacp-Titration.

Ligand	r-tacp
Titrationstyp	kontinuierlich
Verhältnis M : L	1 : 4
Ionenstärke	0,1 M KCl
[L]_t, mM	2,00
[M]_t, mM	0,50
Mischzeit	1200 s
Titrationmittel	0,1 M KOH
Messpunkte	81
Zugabe pro Messpunkt	0,035 mL
Gesamtzugabe	2,80 mL
pH-Bereich	3,5 – 9,9
Anzahl der Messungen	4

Die Komplexstabilitätskonstanten, die in Tabelle 21 aufgelistet sind, wurden mit *Hyperquad2008*^[71] aus der gemeinsamen Auswertung aller vier Messungen von Ni²⁺/r-tacp-Systems ermittelt.

Tabelle 21: Die mit Hyperquad2008^[71] bestimmten Stabilitätskonstanten ($\log \beta_{xyz}^{[a]}$) des $Ni^{2+}/r\text{-taccp}$ -Systems.

Parameter	Wert
Standardabweichung $\sigma^{[b]}$	2,441
$\log \beta_{112}$	20,97(7)
$\log \beta_{111}$	15,8(1)
$\log \beta_{122}$	31,63(6)
$\log \beta_{121}$	25,31(9)
$\log \beta_{120}$	19,02(6)
$\log \beta_{131}$	32,0(1)
$\log \beta_{130}$	22,89(9)

[a] $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$. Die mit *Hyperquad2008*^[71] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner, als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

[b] σ - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller n Messungen und wurde aus *Hyperquad2008*^[71] entnommen.

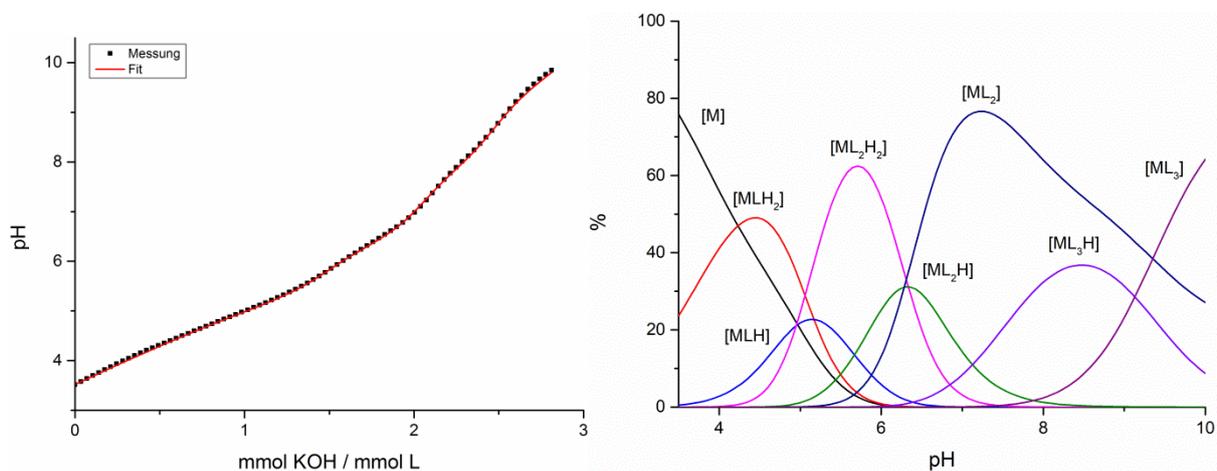


Abbildung 57: Die mit Hyperquad2008^[71] ausgewertete Titrationskurve und die mit HYSS2009^[73] erhaltene Teilchenverteilung für $Ni^{2+}/r\text{-taccp}$. Die Graphen wurden mit dem Datensatz von Bambach erstellt.^[4]

Die mithilfe von *Hyperquad2008*^[71] und *HYSS2009*^[73] ausgewertete Titrationskurven und Teilchenverteilung des Systems $Ni^{2+}/r\text{-taccp}$ sind in Abbildung 57 wiedergegeben. Im sauren Bereich bilden sich zuerst die 1:1 Teilchen $[MLH]$ und $[MLH_2]$, wobei das $[MLH_2]$ -Teilchen bereits zu Beginn der Titration zu 25% vorliegt und beim pH-Wert von 4,5 sein Maximum erreicht. Ab dem pH 5 kommt das $[ML_2H_2]$ in signifikanten Mengen vor. Dieses Teilchen ist

Ergebnisse und Diskussion

im pH Bereich zwischen pH 5 – pH 6,5 die dominierende Spezies. Anschließend wird dieses Teilchen sukzessive erst zum $[ML_2H]$ Teilchen und nächstfolgend zum $[ML_2]$ deprotoniert, welches im pH-Bereich zwischen 6,5 und 9 die dominierende Rolle übernimmt. Parallel zu den vorhandenen 1:2 Komplexen werden ab pH 6 die 1:3 Spezies gebildet. Im Neutralbereich bildet sich zunächst $[ML_3H]$. Ab einem pH-Wert von 8 wird darauffolgend $[ML_3]$ gebildet. Ab pH 9 wird das $[ML_3]$ Teilchen zur dominierenden Spezies.

2.3.4.5.2 s-tacp mit Ni^{2+}

Die Ähnlichkeit der beiden Liganden lässt eine vergleichbare Problematik bei der potentiometrischen Titration von Nickel mit s-tacp vermuten. Aus diesem Grund wurde die Messung zwar in einem 1:2 Metall-Ligand-Verhältnis durchgeführt, die Mischzeit jedoch gleich zu Beginn höher angesetzt (1200 s). Die Reaktion befand sich jedoch nicht im Gleichgewicht. Bei der Erhöhung der Mischzeit wird die Hysterese kleiner, ist jedoch nachwievor vorhanden. Analog der Titration des Ni^{2+}/r -tacp-Systems wird hierbei ebenfalls vermutet, dass sich mehrkernige Komplexe im basischen Bereich bildeten, die wesentlich mehr Zeit brauchen um ins Gleichgewicht zu kommen und somit die Hysterese zwischen Hin- und Rücktitration verursachten.

Um die Gleichgewichtssituation bei der Titration zu verbessern und die Messung ebenso im basischen Bereich zu ermöglichen, wurde eine Erhöhung der Ligandenkonzentration vorgenommen, welche das Gleichgewicht auf die Seite der einkernigen Komplexe verschiebt. Die Hysterese bei der Titration mit dem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:4 und einer Mischzeit von 1200 s wird im Vergleich zu einer Messung in einem 1:2 Verhältnis deutlich kleiner, ist jedoch noch vorhanden.

Die Erhöhung der Mischzeit bei der Titration in einem 1:4 Verhältnis verursachte jedoch eine Erhöhung der Hysterese zwischen der Hin- und der Rücktitrationskurven. Dieses Verhalten deutet auf die Bildung eines Niederschlags hin, der die Gleichgewichtssituation stört, und widerlegt die vorherige Vermutung, dass die Bildung von mehrkernigen Teilchen die Gleichgewichtsabweichung verursacht. Darüber hinaus ist die Bildung mehrkerniger Spezies als Grund für die vorhandene Hysterese wegen des Ligandenüberschusses unwahrscheinlich. Die höhere Mischzeit pro Punkt verursacht ein stärkeres Ausfallen des Niederschlags, der sich im basischen Bereich bildet und eine Erhöhung der Hysterese bewirkt. Bei der Messung bis zum pH-Wert von 8 sind die Graphen der Hin- und Rücktitration deckungsgleich. Jedoch konnte bei der Messung das $[ML_2H]$ -Teilchen, das beim Vergleich der Komplexbildungseigenschaften beider Liganden eine zentrale Rolle spielt, nicht erfasst werden. Es ließ sich folgende Problematik feststellen: bei einer Titration bis zum pH 8 werden wichtige Teilchen eingebüßt. Wird der pH-Wert erhöht, löst dies eine Hysterese aus,

Ergebnisse und Diskussion

die jedoch gering ausfällt (bei gleichzeitiger Erfassung einiger, für den Vergleich der beiden Komplexsysteme wichtiger, Teilchen).

Eine Kompromissentscheidung bietet das Titrieren bis zum pH-Bereich bei dem die Gleichgewichtssituation noch annähernd vorhanden ist und dennoch die wichtigsten Teilchen erfasst werden können. Demnach wird die Titration genau bis zu einem pH-Wert von 9 durchgeführt.

Abbildung 58 zeigt die Kurven der Hin- und Rückreaktion. Die Hysterese ist zu einem sehr geringen Anteil vorhanden und die Spezies $[ML_2H]$ kann erfasst werden.

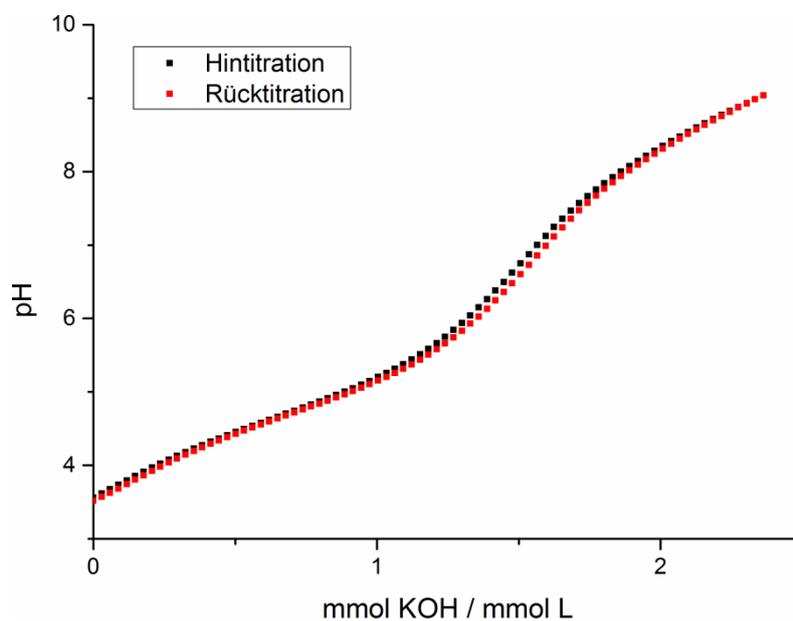


Abbildung 58: Die Kurven der Hin- und Rückreaktion für $Ni^{2+}/s-tacp$ -System.

In Tabelle 22 sind die genauen Messparameter für die Messungen des $Ni^{2+}/s-tacp$ Systems angegeben.

Tabelle 22: Die Einstellung der Parameter von Hyperquad2008^[71] für die Auswertung der Ni²⁺/s-tacp Titration.

Ligand	s-tacp
Titrationstyp	kontinuierlich
Verhältnis M : L	1 : 4
Ionenstärke	0,1 M KCl
[L] _t , mM	2,00
[M] _t , mM	0,50
Mischzeit	1200 s
Titrationmittel	0,1 M KOH
Messpunkte	81
Zugabe pro Messpunkt	0,028 mL
Gesamtzugabe	2,24 mL
pH-Bereich	3,5 – 9,0
Anzahl der Messungen	6

Die sechs Messungen wurden zusammen ausgewertet und die Komplexstabilitätskonstanten mit *Hyperquad2008*^[71] berechnet. Die Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 23 aufgelistet.

Tabelle 23: Die mit Hyperquad2008^[71] bestimmten Stabilitätskonstanten ($\log \beta_{xyz}$ ^[a]) des Ni^{2+} /s-tacp-Systems.

Parameter	Wert
Standardabweichung σ ^[b]	2,011
$\log \beta_{112}$	20,26(9)
$\log \beta_{111}$	15,55(2)
$\log \beta_{122}$	29,84(3)
$\log \beta_{121}$	21,07(5)
$\log \beta_{120}$	11,91(5)

[a] $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$. Die mit *Hyperquad2008*^[71] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner, als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

[b] σ - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller n Messungen und wurde aus *Hyperquad2008*^[71] entnommen.

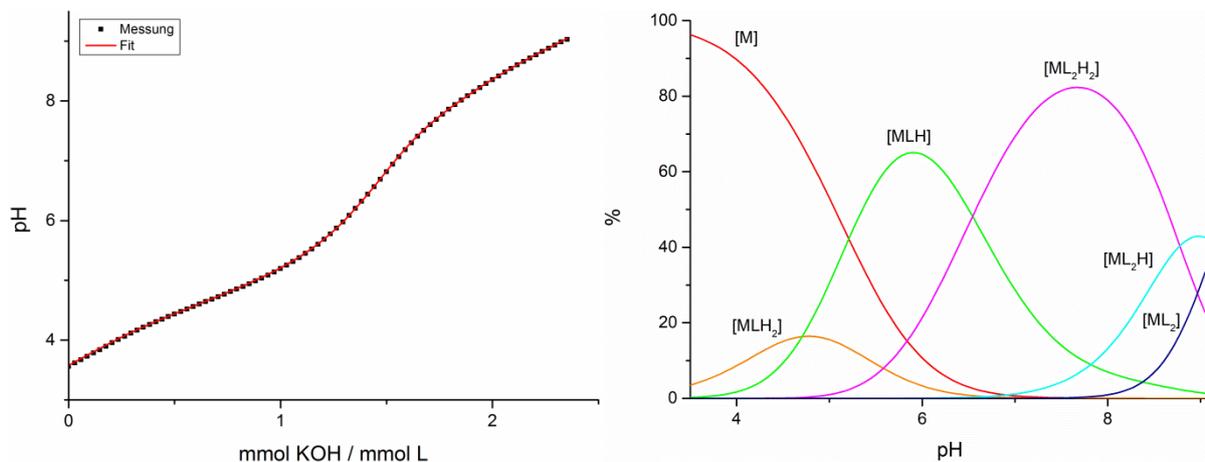


Abbildung 59: Die mit Hyperquad2008^[71] ausgewertete Titrationskurve und die mit HYSS2009^[73] erhaltene Teilchenverteilung für Ni^{2+} /s-tacp. Die Graphen wurden mit dem Datensatz von Bambach erstellt.^[4]

Abbildung 59 zeigt die Titrationskurve (links) und die mit *Hyperquad2008*^[71] berechnete Teilchenverteilung (rechts). Aus der Teilchenverteilung ist ersichtlich, dass am Anfang der Titration Ni^{2+} zu nahezu 100% als freies Metallteilchen vorliegt. Die Bildung des ersten Teilchens in signifikanter Menge, hier die $[MLH_2]$ -Spezies, beginnt erst ab dem $pH = 4$ und erreicht den Maximalwert von ca. 20% beim $pH = 5$. Das $[MLH]$ -Teilchen wird ab dem pH von 4 gebildet und erreicht sein Maximum von über 60% beim $pH = 6$. Ab einem pH -Wert von 4,5 bildet sich zusätzlich das ML_2H_2 -Teilchen, welches zwischen $pH = 6,5$ und 8,5 die

dominierende Spezies darstellt. Bei einem pH-Wert von ca. 7,8 erreicht das $[\text{ML}_2\text{H}_2]$ -Teilchen einen maximalen Anteil von 80%. Bei weiterer Zugabe von KOH wird das $[\text{ML}_2\text{H}_2]$ -Teilchen zur $[\text{MLH}]$ und anschließend zur $[\text{ML}]$ -Spezies deprotoniert.

2.3.4.5.3 Vergleich der Komplexbildungseigenschaften von s-tacp und r-tacp mit Ni^{2+}

Die Gegenüberstellung der Stabilitätswerte der r- und s-tacp-Komplexe mit Nickel(II) ist in Tabelle 24 wiedergegeben.

Tabelle 24: Gegenüberstellung der mit Hyperquad2008^[71] bestimmten Stabilitätskonstanten ($\log\beta_{xyz}$ ^[a]) der Ni^{2+} /s-tacp und Ni^{2+} /r-tacp Systeme.

Parameter	s-tacp	r-tacp
$\log \beta_{112}$	20,26(9)	20,97(7)
$\log \beta_{111}$	15,55(2)	15,8(1)
$\log \beta_{122}$	29,84(3)	31,63(6)
$\log \beta_{121}$	21,07(5)	25,31(9)
$\log \beta_{120}$	11,91(5)	19,02(6)
$\log \beta_{131}$	-----	32,0(1)
$\log \beta_{130}$	-----	22,89(9)

^[a] $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^{-x} \cdot [\text{L}]^{-y} \cdot [\text{H}]^{-z}$. Die mit Hyperquad2008^[71] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner, als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

Bei beiden Liganden konnten im Wesentlichen die gleichen Spezies eingerechnet werden, jedoch werden die 1 zu 3 Komplexe lediglich von r-tacp mit Nickel(II) gebildet. Die 1 zu 1 Teilchen $[\text{MLH}_2]$ und $[\text{MLH}]$ ebenso auch 1 zu 2 Teilchen $[\text{ML}_2\text{H}_2]$ sollten bei den Titrations beider Liganden mit Nickel(II) aus folgendem Grund ähnliche Stabilitätskonstanten aufweisen: Die Koordination der Aminogruppe in der C4-Position hat keine Auswirkung auf die Stabilität dieser drei Teilchen und weist dadurch in beiden Ligand-Systemen die gleiche Koordinationsgeometrie auf. Die $[\text{ML}]$ -Spezies werden bei beiden Metall-Ligand-Systemen nicht gebildet. Vor der Deprotonierung der dritten Aminogruppe koordiniert ein weiteres Ligandteilchen an das Metallzentrum. Die Deprotonierung der Aminogruppe in der C4-Position ermöglicht die faciale Koordination von r-tacp, was in einer höheren Stabilitätskonstante resultiert. Bei s-tacp ist die faciale Koordination aufgrund der trans-Stellung der Donorgruppe nicht möglich, demnach weisen die deprotonierten 1 zu 2 Komplexe mit s-tacp geringere Stabilitäten auf.

Diese Stabilitätseigenschaften beider Ligand-Systeme lassen sich bereits anhand der Teilchenverteilungen erkennen. Die wesentlich stabileren 1 zu 2 Komplexe von Nickel(II) mit *r*-tacc werden bei einem niedrigeren pH gebildet, als dieselben Spezies mit *s*-tacc. Bei *r*-tacc liegt das $[ML_2H_2]$ -Teilchen bereits ab dem pH 4 vor. Dieses wird sukzessive ab pH 4,5 zum $[ML_2H]$ und ab pH 5 zum $[ML_2]$ Teilchen deprotoniert. Das $[ML_2]$ -Teilchen dominiert zwischen pH = 6,5 und pH = 9 die Teilchenverteilung. Das $[ML_2H_2]$ -Teilchen bei *s*-tacc wird erst bei pH = 5 gebildet. Ab pH = 7 wird die erste deprotonierte Spezies gebildet, und erst ab pH = 8 wird diese zum $[ML_2]$ -Teilchen deprotoniert.

2.3.4.5.4 $[Ni(Hr-tacc)_2(H_2O)_2](SO_4)_2(H_2O)_2$

Nickel(II)-sulfat und *r*-tacc wurden in dest. Wasser gelöst und durch Zugabe von 0,1 M KOH auf den pH 9 gebracht. Anschließend wurde die Lösung mit Ethanol überschichtet und unter Verschluss stehen gelassen. Nach mehreren Tagen bildeten sich Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur konnte in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* gelöst werden. In Abbildung 60 ist die erhaltene Struktur dargestellt.

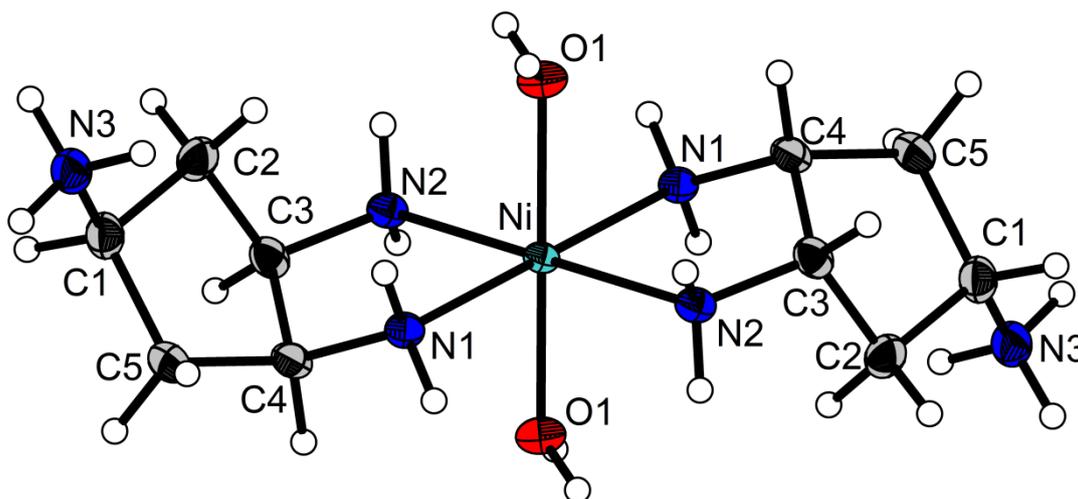


Abbildung 60: Darstellung des $[Ni(II)(Hr-tacc)_2(H_2O)_2](SO_4)_2(H_2O)_2$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Gegenionen nicht eingezeichnet.

Im Komplex gibt es ein Inversionszentrum welches sich am Metallzentrum befindet. Der Komplex weist oktaedrische Koordination auf, wobei Nickel(II) in einer Ebene von je zwei Liganden umgeben ist und die beiden axialen Positionen des Oktaeders durch Wassermoleküle besetzt sind. Die Starrheit des Ligandgerüsts führt dazu, dass die *cis*-Bindungswinkel von den Winkeln des idealen Oktaeders abweichen.

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des $[\text{Ni(II)}(\text{Hr-tacp})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]			
Ni-N(1)	2.0842(12)	N(1)-Ni-N(1)	180.0
Ni-N(2)	2.0874(12)	N(2)-Ni-N(2)	180.0
Ni-O(1)	2.1397(11)	O(1)-Ni-O(1)	180.0
N(1)-Ni-O(1)	86.11(5)	N(1)-Ni-N(2)	97.05(5)
N(1)-Ni-O(1)	93.89(5)	N(1)-Ni-N(2)	82.95(5)
N(2)-Ni-O(1)	92.05(5)	N(2)-Ni-O(1)	87.95(5)

Die Sollwerte bei einem idealen Oktaeder betragen für die *trans*-Winkel 180° und für die *cis*-Winkel 90°. Die *trans*-Winkel bei diesem Komplex liegen alle bei 180°. Die *cis*-Winkel zwischen Nickel und den beiden 1, 2-ständigen Aminen der beiden Ligand-Einheiten, die bei 82,95° liegen, weichen von Idealwerten ab. Dadurch werden auch die restlichen beiden *cis*-Winkel zwischen Nickel und den Stickstoffatomen entsprechend größer, diese liegen bei 97,05°. Die Sauerstoffachse ist ein wenig gekippt, also weichen auch die *cis*-Winkel zwischen Stickstoffatomen, Nickel und Sauerstoffatomen von Idealwerten ab.

Die $[\text{Ni(II)}(\text{Hr-tacp})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ -Struktur bestätigt die Ergebnisse von Puhl^[32], dass *r*-tacp zuerst mit den 1, 2 ständigen Aminen koordiniert und nicht über die 1, 4 ständigen Amine. Des Weiteren kann die Aussage getroffen werden, dass zuerst beide Liganden über die 1, 2 ständigen Amine an das Metallzentrum koordinieren und es erst danach durch Deprotonierung des dritten Stickstoffatoms zur tridentalen Koordination kommt.

2.3.4.6 Untersuchungen mit Co^{2+}

2.3.4.6.1 *r*-tacp mit Co^{2+}

Bei der Titration des $\text{Co}^{2+}/r\text{-tacp}$ -Systems in einem 1 zu 2 Verhältnis mit der Mischzeit von 600 s sind, ähnlich der Ni^{2+} -Messung, Gleichgewichts- und/oder Löslichkeitsprobleme aufgetreten. Dies deutet auf folgende zwei potentielle Ursachen: unzureichende Mischzeit um das System ins Gleichgewicht zu bringen oder ein Niederschlag, der sich während der Titration bildet und gegen Ende der Messung wieder löst. Als dritte mögliche Ursache wird eine Oxidation von Kobalt(II) zu Kobalt(III) in Betracht gezogen. Die Erhöhung der Mischzeit

Ergebnisse und Diskussion

auf 1200 s verkleinerte die Abweichung der Hin- und Rücktitrationskurven nicht. Die Farbänderung der Titrationslösung, die bei der Messung mit der erhöhten Mischzeit auftritt, zeigt eine Oxidationsreaktion von Kobalt(II) zu Kobalt(III) an. Um die Niederschlagsprobleme weitgehend ausschließen zu können, wurde das Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 auf 1:4 erhöht. Zusätzlich wurde die Mischzeit um die Oxidation zu verhindern, zuerst auf 300 s und dann auf 200 s herabgesetzt.

Durch den Vergleich der Ergebnisse dieser drei Messungen wird offensichtlich, dass 200 s für die Einstellung des Gleichgewichts nicht ausreichend sind. Die Abweichung zwischen der Hin- und Rücktitration bei der Mischzeit von 600 s ist höher als bei der Mischzeit von 300 s. Es lässt sich annehmen, dass die Abweichung auf die größere Auswirkung der Oxidationsreaktion bei der Mischzeit von 600 s zurückzuführen ist. Durch die Vermutung, dass das Oxidationsproblem erst im alkalischen Bereich auftritt, wurde die Entscheidung getroffen lediglich bis zu einem pH von ca. 6,5 zu titrieren und so die Oxidation weitestgehend zu unterbinden. Für die vorliegende Messung wurde die Mischzeit auf 300 s gesetzt, da bei dieser Mischzeit das beste Ergebnis erzielt wurde.

Die Abweichung zwischen den Kurven von Hin- und Rücktitration war auch bei dieser Titration vorhanden. Da jedoch die Oxidationsreaktion durch verringerte KOH-Zugabe und die Niederschlagsbildung durch die erhöhte Ligandkonzentration weitgehend ausgeschaltet sein sollte, wird offensichtlich, dass ein Gleichgewichtsproblem vorliegt. Das Ergebnis weist die Notwendigkeit auf, die Mischzeit zur Einstellung des Gleichgewichtes trotz der im letzten Absatz begründeten Entscheidung zu erhöhen. Hierbei bedarf es eines Kompromisses: Einerseits führt die höhere Mischzeit zur vermehrten Oxidation zu Kobalt(III), andererseits benötigt das System die höhere Mischzeit zur Gleichgewichtseinstellung. Aus diesem Grund wurde eine Mischzeit von 600 s bei einer KOH-Zugabe von 3,5 eq gewählt. Die Messung wurde sechs Mal durchgeführt. Die genauen Parameter, die bei der Messung des $\text{Co}^{2+}/r\text{-tacp}$ Systems verwendet wurden, sind in Tabelle 26 aufgelistet.

Tabelle 26: Die Einstellung der Parameter von Hyperquad2008^[71] für die Auswertung der Co²⁺/r-tacp-Titration.

Ligand	r-tacp
Titrationstyp	kontinuierlich
Verhältnis M : L	1 : 4
Ionenstärke	0,1 M KCl
[L] _t , mM	2,00
[M] _t , mM	0,50
Mischzeit	600 s
Titrationmittel	0,1 M KOH
Messpunkte	81
Zugabe pro Messpunkt	0,044 mL
Gesamtzugabe	3,52 mL
pH-Bereich	3,52 – 10,80
Anzahl der Messungen	6

Durch *Hyperquad2008*^[71] wurden zwei alternative Teilchenmodelle berechnet. Beide Modelle sind mit den Stabilitätskonstanten der einzelnen Teilchen in Tabelle 27 angegeben. Alle sechs Messungen wurden zusammen ausgewertet und die ausgerechneten Komplexstabilitätskonstanten beziehen sich auf diese gemeinsame Auswertung. Modell A beinhaltet das Teilchen [ML₂H₂] und Modell B wurde unter Berücksichtigung der [ML]-Teilchen berechnet. Beide Teilchen konnten nicht zusammen in einem Modell eingerechnet werden.

Tabelle 27: Die mit Hyperquad2008^[71] bestimmten Stabilitätskonstanten ($\log\beta_{xyz}$ ^[a]) des $\text{Co}^{2+}/r\text{-tacp}$ -Systems.

Modell A		Modell B	
Parameter	Wert	Wert	Parameter
Standardabweichung σ ^[b]	1,942	1,906	Standardabweichung σ ^[b]
$\log \beta_{112}$	20,1(1)	20,12(9)	$\log \beta_{112}$
$\log \beta_{111}$	13,6(3)	13,9(1)	$\log \beta_{111}$
$\log \beta_{122}$	28,40(5)	7,66(5)	$\log \beta_{110}$
$\log \beta_{121}$	20,98(7)	20,6(1)	$\log \beta_{121}$
$\log \beta_{120}$	13,68(4)	13,70(4)	$\log \beta_{120}$

^[a] $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$. Die mit Hyperquad2008^[71] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner, als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

^[b] σ - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller n Messungen und wurde aus Hyperquad2008^[71] entnommen.

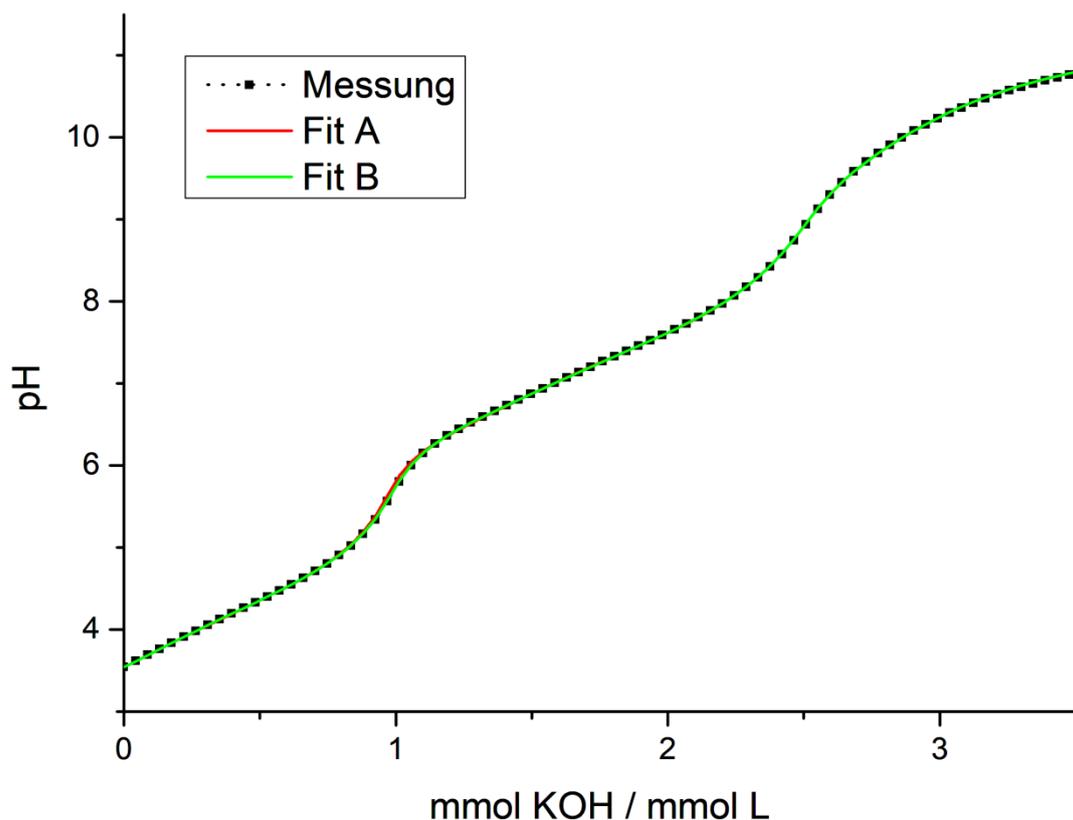


Abbildung 61: Die mit Hyperquad2008^[71] ausgewertete Titrationskurven des $\text{Co}^{2+}/r\text{-tacp}$ -Systems für Modelle A und B. Der Graph wurden mit dem Datensatz von Huber erstellt.^[5]

Ergebnisse und Diskussion

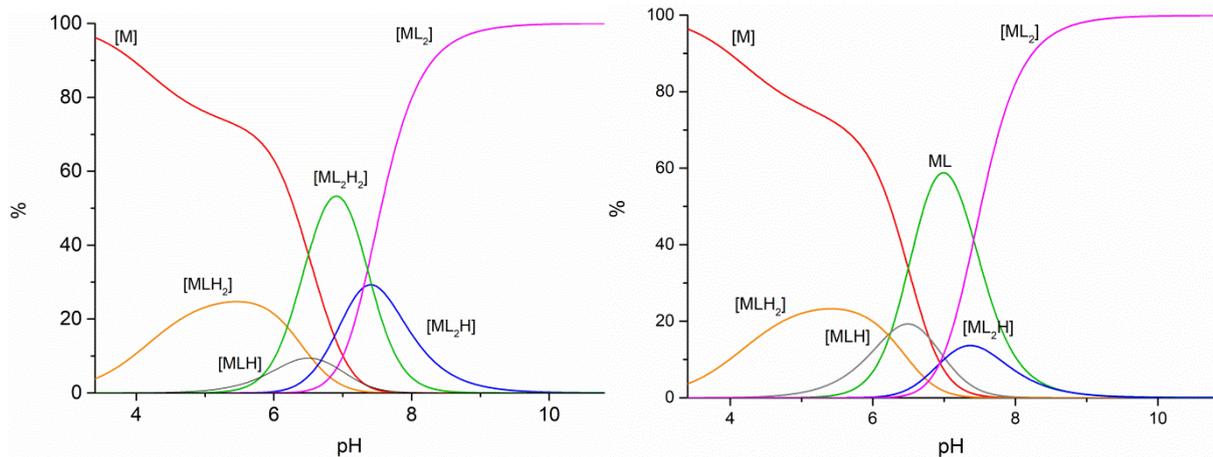


Abbildung 62: Die mit HYSS2009^[73] erhaltene Teilchenverteilungen für Modell A(links) und Modell B(rechts) von $\text{Co}^{2+}/r\text{-tacp}$. Die Graphen wurden mit dem Datensatz von Huber erstellt.^[5]

In Abbildung 61 sind die Messkurve und die beiden Fitkurven der Modelle A und B dargestellt. Abbildung 62 zeigt die, mit HYSS^[73] simulierte Teilchenverteilungen der beiden Modelle. Beide Verteilungen zeigen einen vergleichbaren Verlauf. Zu Beginn der Titration liegen Kobalt(II)-Ionen zu etwa 96% nicht komplexgebunden vor. Bis zum pH von 6,5 ist dies das dominierende Teilchen. Die restlichen 4% der Kobalt(II)-Ionen sind in einem $[\text{MLH}_2]$ -Komplex gebunden. Dieses erreicht sein Maximum von ca. 25% bei einem pH-Wert von 5,5. Ab $\text{pH} = 5$ bildet sich das $[\text{MLH}]$ -Teilchen, welches seinen maximalen Wert bei $\text{pH} = 6,5$ aufweist. Beim Modell A erreicht die $[\text{MLH}]$ -Spezies ca. 10%, wobei beim Modell B das Teilchen einen Anteil von ca. 20% erreicht. Zwischen $\text{pH} = 6,5$ und 7,5 kommen bei beiden Modellen unterschiedliche Teilchen vor. Beim Modell A wird der $[\text{ML}_2\text{H}_2]$ -Komplex zur dominierenden Spezies. Dagegen übernimmt bei Modell B der ML -Komplex die Dominanz. Beide Teilchen haben ihr Maximum bei ca. 60%. Zwischen den pH-Werten 6,5 und 9 wird bei beiden Modellen der $[\text{ML}_2\text{H}]$ -Komplex gebildet und erreicht seinen maximalen Anteil bei 7,5. Beim Modell A liegt das Maximum bei 30%, bei B dagegen lediglich bei 15%. Die $[\text{ML}_2]$ -Spezies dominiert bei beiden Modellen ab $\text{pH} = 8$ und liegt gegen Ende der Titration hauptsächlich vor.

2.3.4.6.2 s-tacp mit Co^{2+}

Bei der Titration des $\text{Co}^{2+}/s\text{-tacp}$ -Systems tritt die gleiche Problematik auf, die bereits bei der Messung von $\text{Co}^{2+}/r\text{-tacp}$ entstand. Die Messung von s-tacp mit Kobalt(II) in einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 und einer Mischzeit von 600 s wies eine deutliche Kurvenabweichung zwischen der Hin- und Rücktitration auf. Da s-tacp und r-tacp eine beinahe identische Molekülstruktur besitzen, ist es höchst wahrscheinlich, dass bei der Titration von s-tacp mit Kobalt(II), so wie bei der Titration von r-tacp mit Kobalt(II), eine Niederschlagsbildung oder eine Oxidationsreaktion von Kobalt(II) zu Kobalt(III) die

Ergebnisse und Diskussion

Gleichgewichtseinstellung verhindern. Zuerst wird das Metall-Ligand-Verhältnis auf 1 zu 4 erhöht. Dies soll die Wahrscheinlichkeit der Niederschlagsbildung reduzieren. Die Abweichung zwischen der Hin- und der Rücktitration verkleinerte sich. Um die Gleichgewichtsstörung durch mögliche Niederschlagsbildung im Basischen auszuschließen, wurde zunächst die KOH-Zugabe auf 2,5 eq reduziert. Die Kurven für die Hin- und Rücktitrationen näherten sich weiter an, jedoch nicht bis zur vollen Deckungsgleichheit. Als eine weitere eventuelle Ursache wird die Oxidation von Kobalt(II) zu Kobalt(III) in Betracht gezogen. Um die Auswirkung der möglichen Oxidation von Kobalt zu vermindern wird nun die Mischzeit auf 300 s und anschließend auf 240 s reduziert. Die Graphen für die Titrations mit den genannten Mischzeiten weisen beinahe identische Abweichungen zwischen der Hin- und Rückreaktion auf. Die Abweichung ist deutlich geringer als die der Titration mit 600 s Mischzeit. Diese Abweichung ist demzufolge auf die Oxidationsreaktion zurückzuführen, die durch Verringerung der Mischzeit vermindert wurde. Eine geringe Oxidation von Kobalt ist, wie bei der Titration von *r*-taccp, nicht zu vermeiden und wird bei der Messung geduldet. Die Mischzeit von 300 s ist ebenfalls ausreichend, da, wie oben erwähnt, die Graphen von 300 s und 240 s einen nahezu identischen Verlauf der Messung aufweisen. Die Bedingungen der Messung mit 300 s wurden übernommen und die Messung wird sechs Mal wiederholt. Die genauen Messparameter sind in Tabelle 28 aufgelistet.

Tabelle 28: Die Einstellung der Parameter von Hyperquad2008^[71] für die Auswertung der Co²⁺/s-tacTitration.

Ligand	s-tacp
Titrationstyp	kontinuierlich
Verhältnis M : L	1 : 4
Ionenstärke	0,1 M KCl
[L] _t , mM	2,00
[M] _t , mM	0,50
Mischzeit	300 s
Titrationmittel	0,1 M KOH
Messpunkte	81
Zugabe pro Messpunkt	0,031 mL
Gesamtzugabe	2,48 mL
pH-Bereich	3,56 – 9,38
Anzahl der Messungen	6

Die sechs Messungen wurden zusammen ausgewertet und daraus wurden Komplexstabilitätskonstanten mithilfe von *Hyperquad2008*^[71] berechnet. Die Stabilitätskonstanten so wie der Wert für die Standardabweichung sind in Tabelle 29 aufgelistet.

Tabelle 29: Die mit Hyperquad2008^[71] bestimmten Stabilitätskonstanten ($\log\beta_{xyz}$ ^[a]) des Co^{2+} /s-tacp-Systems.

Parameter	Wert
Standardabweichung σ ^[b]	1,5185
$\log \beta_{112}$	20,99(3)
$\log \beta_{111}$	14,63(3)
$\log \beta_{122}$	27,60(4)
$\log \beta_{121}$	19,16(4)
$\log \beta_{120}$	9,88(3)

[a] $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$. Die mit *Hyperquad2008*^[71] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner, als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

[b] σ - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller n Messungen und wurde aus *Hyperquad2008*^[71] entnommen.

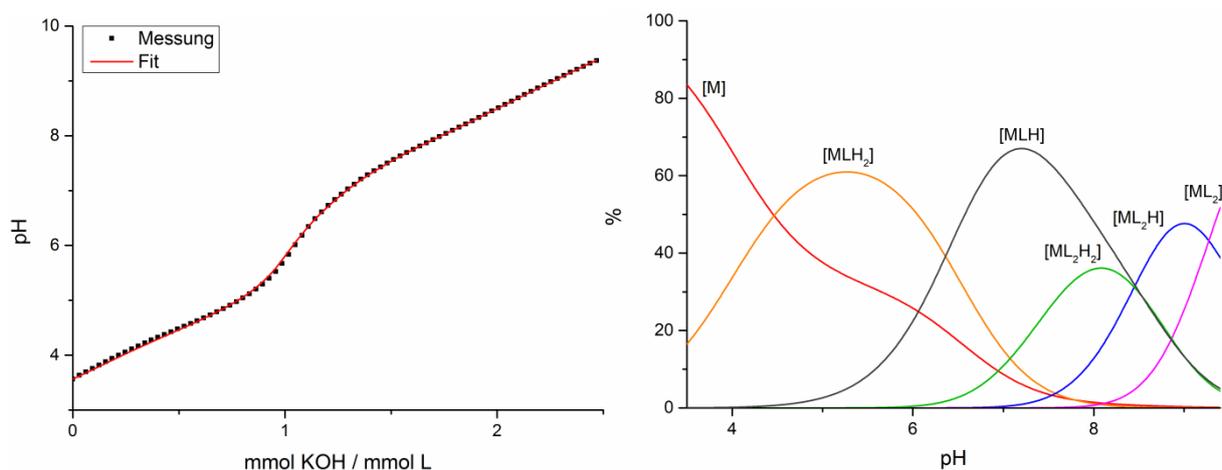


Abbildung 63: Die mit Hyperquad2008^[71] ausgewertete Titrationskurve und die mit HYSS2009^[73] erhaltene Teilchenverteilung für Co^{2+} /s-tacp. Die Graphen wurden mit dem Datensatz von Huber erstellt.^[5]

Die mithilfe von *Hyperquad2008*^[71] und *HYSS2009*^[73] ausgewertete Titrationskurven und die Teilchenverteilung für das System Co^{2+} /s-tacp sind in Abbildung 63 wiedergegeben. Am Anfang der Titration liegt Kobalt(II) zu ca. 83% in freier Ionenform vor. Die restlichen 17% sind bereits in einem $[\text{MLH}_2]$ -Teilchen komplexiert. Die Konzentration dieses Teilchen steigt mit dem, im Verlaufe der Titration steigenden, pH-Wert an, bis sie schließlich beim pH von ca. 5,5 ihren maximalen Wert von 60% erreicht. Ab einem pH-Wert von 5 wird die $[\text{MLH}_2]$ zur $[\text{MLH}]$ -Spezies deprotoniert, welche in einem Bereich zwischen 6,4 und 8,4 als dominierendes Teilchen vorliegt und bei einem pH-Wert von 7 ihr Maximum von knapp 70%

erreicht. Ab pH = 6 entstehen die 1:2-Komplexe. Zuerst bildet sich der $[ML_2H_2]$ -Komplex, dieser wird dann sukzessive bis zur $[ML]$ -Spezies deprotoniert.

2.3.4.6.3 Vergleich der Komplexbildungseigenschaften von *s*-tacp und *r*-tacp mit Co^{2+}

Beim Vergleich der beiden Liganden mit Kobalt(II) wird bei *r*-tacp wegen der Vergleichbarkeit der beiden Systeme nur das Modell A herangezogen. In Tabelle 30 sind die Stabilitätskonstanten der beiden Liganden mit Kobalt(II) zusammen aufgelistet.

Tabelle 30: Gegenüberstellung der mit Hyperquad2008^[71] bestimmten Stabilitätskonstanten ($\log \beta_{xyz}^{[a]}$) der Co^{2+}/s -tacp und Co^{2+}/r -tacp Systeme.

Parameter	<i>s</i> -tacp	<i>r</i> -tacp
$\log \beta_{112}$	20,99(3)	20,1(1)
$\log \beta_{111}$	14,63(3)	13,6(3)
$\log \beta_{122}$	27,60(4)	28,40(5)
$\log \beta_{121}$	19,16(4)	20,98(7)
$\log \beta_{120}$	9,88(3)	13,68(4)

^[a] $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$. Die mit *Hyperquad2008*^[71] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner, als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

Aus den Werten für die ersten drei Teilchen ist ersichtlich, dass eine gewisse Ähnlichkeit in der Komplexbildung der beiden Liganden mit Kobalt(II) zu erkennen ist. Eine unterschiedliche Konfiguration am vierten C-Atom hat auf die Bildung dieser Komplexe keinen großen Einfluss, denn die Bildung beginnt mit der Koordination der Aminofunktionen in den Positionen 1 und 2. Die dritte Aminogruppe liegt dabei bei beiden Liganden protoniert vor. Aus diesem Grund wurde bei beiden Liganden kein $[ML]$ -Teilchen gefunden und die Bildung von 1 zu 2 Komplexen beginnt vor der Deprotonierung der Aminofunktion der C4-Position. Erst nach der Bildung von 1 zu 2 Spezies werden die Komplexe sukzessive deprotoniert, wobei die deprotonierten Komplexe von *r*-tacp wesentlich höhere Stabilitäten aufweisen, als die von *s*-tacp. Der Grund dafür liegt in der Fähigkeit von *r*-tacp facial an das Metallzentrum zu koordinieren, was bei *s*-tacp nicht möglich ist. Ein ähnliches Verhalten ist bei der Bildung von $[ML_2]$ Komplexen zu beobachten. Der Komplex bei *r*-tacp liegt wiederum schon ab dem pH = 7 als dominierende Spezies vor. Dagegen liegt der *s*-tacp-Komplex erst ab dem pH = 8 in signifikanter Menge vor. Die Stabilitätskonstante für den $[ML_2]$ - *r*-tacp-Komplex ist wesentlich höher als die des *s*-tacp-Komplexes. Dies ist wiederum auf die *trans*-

Stellung der Aminogruppe am vierten C-Atom von *s*-tacp zurückzuführen, die die faciale Koordination unmöglich macht.

2.3.4.7 Untersuchungen mit Fe^{2+} und Mn^{2+}

Bei den titrimetrischen Untersuchungen von Eisen(II) mit *r*-tacp bzw. *s*-tacp wurde bereits bei geringer Zugabe der Lauge die Bildung eines Niederschlags beobachtet, wodurch die Bestimmung der Stabilitätskonstanten eventuell gebildeter Komplexspezies nicht möglich ist.

Bei den potentiometrischen Untersuchungen von Mangan(II) mit *r*-tacp bzw. mit *s*-tacp wurden die Titrationsparameter so lange variiert, bis die Kurve der Hintitration mit der Rücktitrationskurve deckungsgleich wurde. Diese Gleichgewichtssituation wurde in beiden Systemen bei der Messung in einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1 zu 4 erreicht, wobei die Titration lediglich bis zu einem pH-Wert von 9 und mit der Mischzeit von 300 s durchgeführt wurde. Werden die beiden Systeme bis zu einem höheren pH-Wert titriert, so scheint bei beiden Systemen ein Niederschlag auszufallen. Die Messungen der beiden Systeme, die im Gleichgewicht waren, wurden zur Auswertung herangezogen. Allerdings konnten in der mit *Hyperquad2008*^[71] berechneten Teilchenverteilung nur wenige Komplexspezies in nicht nennenswerten Anteilen gefunden werden. Aus diesem Grund wird vermutet, dass im pH-Bereich zwischen 3,5 und 9 nur reiner Ligand titriert wird. Um diese Vermutung zu bestätigen oder zu widerlegen werden die beiden Liganden in ihrer reinen Form und in gleicher Konzentration wie bei den jeweiligen Metalltitrationen mit 3 eq 0,1 M KOH titriert. Die erhaltenen Titrationskurven der Messungen der beiden Liganden wurden mit den jeweiligen Kurven der Metall-Ligand-Titration übereinandergelegt. Beide Graphen sind in Abbildung 64 dargestellt.

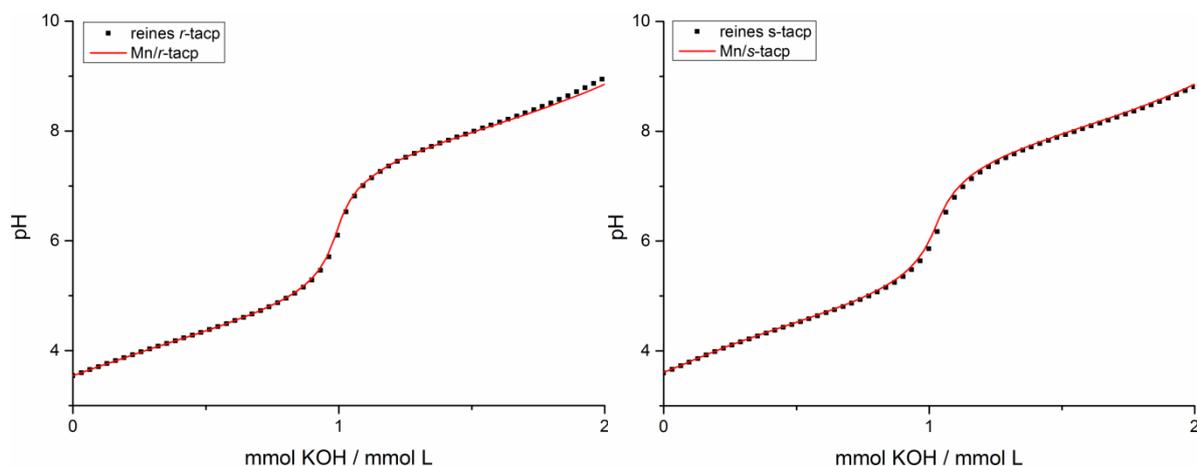


Abbildung 64: Vergleich der Titrationskurven von $\text{Mn}^{2+}/r\text{-tacp}$ und $\text{Mn}^{2+}/s\text{-tacp}$ mit der Titrationskurve reinen Ligands. Die Graphen wurden mit dem Datensatz von Huber erstellt.^[5]

Ergebnisse und Diskussion

Sowohl bei *r*-taccp (Abb.64, links) als auch bei *s*-taccp (Abb.64, rechts) liegt die Titrationskurve reinen Ligands mit der Kurve der jeweiligen Metall-Ligand-Titration deckungsgleich. Dies bestätigt die Annahme, dass bei beiden Systemen bis zum pH-Wert von 9 keine signifikanten Anteile an Komplexeilchen gebildet werden. Werden aber die Titrationsen von Mangan(II) mit beiden Liganden bis zum höherem pH fortgesetzt, so scheint ein Niederschlag auszufallen, welcher die Bestimmung der Stabilitätskonstanten unmöglich macht. Aus diesen Gründen können keine Komplexbildungskonstanten für die Systeme Mn^{2+}/r -taccp und Mn^{2+}/s -taccp bestimmt werden.

2.3.4.8 Vergleich der komplexchemischen Eigenschaften von *r*-taccp und *s*-taccp mit Metallen der ersten Übergangsreihe

Die Metalle am rechten Ende der ersten Übergangsreihe sind für koordinationschemische Untersuchungen am wichtigsten. Die Stabilität der Ligand-Metall-Komplexe beim selben Ligand sollte laut Irving-Williams-Reihe von Mangan zu Kupfer zunehmen und von Kupfer zum Zink wieder abnehmen. Bei dem Kupfer sollte also das Stabilitätsmaximum liegen. Dieses Verhalten sollte sowohl bei *r*-taccp als auch bei *s*-taccp untersucht werden.^[72] Da bei der Komplexbildung Protonen freigesetzt werden, die eine pH-Absenkung der Titrationskurve bewirken, ist die Absenkung der Kurve ein Maß für die Stabilität der gebildeten Komplexe. In Abbildung 65 sind die Titrationskurven der gemessenen Metall-Ligand-Systeme mit der Titrationskurve des jeweiligen Liganden in reiner Form abgebildet.

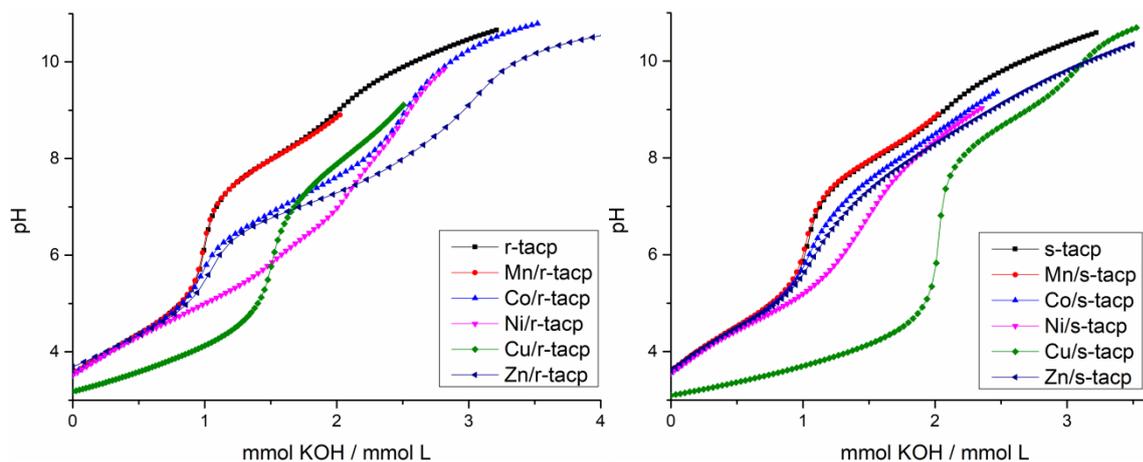


Abbildung 65: Titrationskurven der beiden Liganden (*r*-taccp (links) und *s*-taccp (rechts)) sowie diese mit gemessenen Metalle Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II).

Die Titrationskurven der Metall/*s*-taccp-Systeme (Abb.65; rechts) spiegelt das Verhalten der Komplexstabilitäten gemäß der Irving-Williams-Reihe wider. Die Titrationskurve von Cu^{2+}/s -taccp ist am stärksten abgesenkt, was auf eine starke Komplexbildung hindeutet. Die Kobaltkurve erfährt dagegen die geringste Absenkung. Dessen Komplexe weisen bei den

Ergebnisse und Diskussion

gemessenen Metall-Ligand-Systemen die geringste Stabilität auf. Da Mangan keine Komplexbildung eingeht, liegt seine Titrationskurve auf der des reinen Liganden.

Die Titrationskurven der Metall/*r*-tacc-Systeme (Abb.65; links) weisen mit Ausnahme von Kupfer einen ähnlichen Verlauf auf. Die Kupferkurve erfährt im sauren pH-Bereich eine deutliche Absenkung, was einer Bildung von Komplexeinheiten unter gleichzeitiger Deprotonierung entspricht. In der zweiten Hälfte der Messung erfährt die Kupferkurve eine Verschiebung zu den höheren pH-Werten. Diese Verschiebung der Kurve bedeutet die Abnahmen der Stabilität der gebildeten Teilchen. Dieses Verhalten des Cu²⁺/*r*-tacc-Systems spiegelt sich in den berechneten Stabilitätskonstanten wider.

In Tabelle 32 ist eine Übersicht der Komplexbildungskonstanten von *r*- und *s*-tacc mit den untersuchten Metallen der ersten Übergangsreihe aufgelistet. Die Werte für Zink und Kupfer wurden im Rahmen der Vertiefungsarbeit von Claude Gretsche^[2] ermittelt, die von Nickel wurden von Mark Bambach^[4] im Rahmen seiner Staatsexamensarbeit bestimmt, die Werte für Kobalt wurden in der Staatsexamensarbeit von Jana Huber^[5] bestimmt.

Tabelle 31: Der Vergleich aller mit Hyperquad2008^[71] bestimmten Stabilitätskonstanten(log β_{xyz}).

	<i>r</i> -tacc				<i>s</i> -tacc			
	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
log β_{112}	20,1(1)	20,97(7)	-----	-----	20,99(3)	20,25(9)	-----	-----
log β_{111}	13,6(3)	15,8(1)	18,609(9)	13,88(6)	14,63(3)	15,55(2)	18,45(2)	14,11(3)
log β_{110}	-----	-----	-----	7,09(2)	-----	-----	-----	-----
log β_{11-1}	-----	-----	-----	-1,76(8)	-----	-----	-----	-----
log β_{122}	28,40(5)	31,63(6)	35,907(8)	27,4(2)	27,60(4)	29,84(4)	35,68(2)	27,43(3)
log β_{121}	20,98(7)	25,31(9)	28,8(1)	20,62(6)	19,16(4)	21,06(6)	27,24(3)	19,01(3)
log β_{120}	13,68(4)	19,02(6)	20,18(2)	12,41(4)	9,88(3)	11,91(6)	18,3(2)	10,03(3)
log β_{12-1}	-----	-----	-----	1,6(2)	-----	-----	7,12(5)	0,25(3)
log β_{12-2}	-----	-----	-----	-9,24(5)	-----	-----	-----	-9,96(3)
log β_{131}	-----	32,0(1)	-----	-----	-----	-----	-----	-----
log β_{130}	-----	22,89(9)	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Ergebnisse und Diskussion

Durch den direkten Vergleich der Teilchensysteme wird deutlich, dass bei beiden Liganden im Wesentlichen die gleichen Spezies eingerechnet werden können. Jedoch gibt es große Unterschiede bei beiden Liganden in 1 zu 2 Komplexen in Bezug auf die Stabilitätskonstanten und demzufolge auch auf die Koordinationsgeometrie. Die 1 zu 1 Teilchen $[MLH_2]$ und $[MLH]$ ebenso auch 1 zu 2 Teilchen $[ML_2H_2]$ weisen bei den Titrations beider Liganden ähnliche Stabilitätskonstanten auf. Bei allen drei Spezies koordinieren die Liganden *s-tacp* und auch *r-tacp* an das Metallzentrum über die Stickstoffatome in Positionen 1 und 2. Bei dieser Koordinationsgeometrie hat die Konfiguration der dritten Aminogruppe in C4-Position keine Auswirkung auf die Stabilität dieser drei Teilchen. Erst nach der Bildung der 1 zu 2 Komplexe wird die Position C4 deprotoniert. Diese Deprotonierung hat unterschiedliche Auswirkung auf die Stabilität der beiden Metall-Ligand-Systeme. Die *cis*-Stellung der Donorgruppen bei *r-tacp* ermöglicht die faciale Koordination an das Metall-Ion, was zur Ausbildung von zwei zusätzlichen Chelat-6-Ringen pro Ligandeneinheit führt. Dies führt zur Zunahme der Entropie, was sich in der Erhöhung der Stabilitätskonstante widerspiegelt.

Die sukzessive Deprotonierung des $[ML_2H_2]$ -Teilchens zum $[ML_2]$ -Teilchen der *s-tacp*-Komplexe hat geringere Auswirkungen auf die Stabilität der Komplexe. Die Aminogruppe am vierten Kohlenstoffatom liegt in *trans*-Stellung, d.h. unterhalb der Ringebene. Diese Stellung der Donorgruppe verhindert die Koordination dieser an das Metallzentrum, was sich wiederum in der Stabilitätskonstante widerspiegelt, d.h. dieselben Spezies bei *r-tacp*-Systemen weisen viel höhere Stabilitätskonstanten auf. Diese Stabilitätseigenschaften der beiden Ligand-Systeme lassen sich schon anhand der Teilchenverteilungen erkennen. Die wesentlich stabileren 1 zu 2 Komplexe mit *r-tacp* werden generell bei einem niedrigeren pH gebildet als dieselben Spezies mit *s-tacp*.

Um das Verhalten gemäß der Irving-Williams-Reihe zu verdeutlichen, sind die Stabilitätskonstanten der 1 zu 2 Spezies in Abbildung 66, die sowohl von *s-tacp* als auch von *r-tacp* mit allen gemessenen Metallen gebildet werden, graphisch dargestellt.

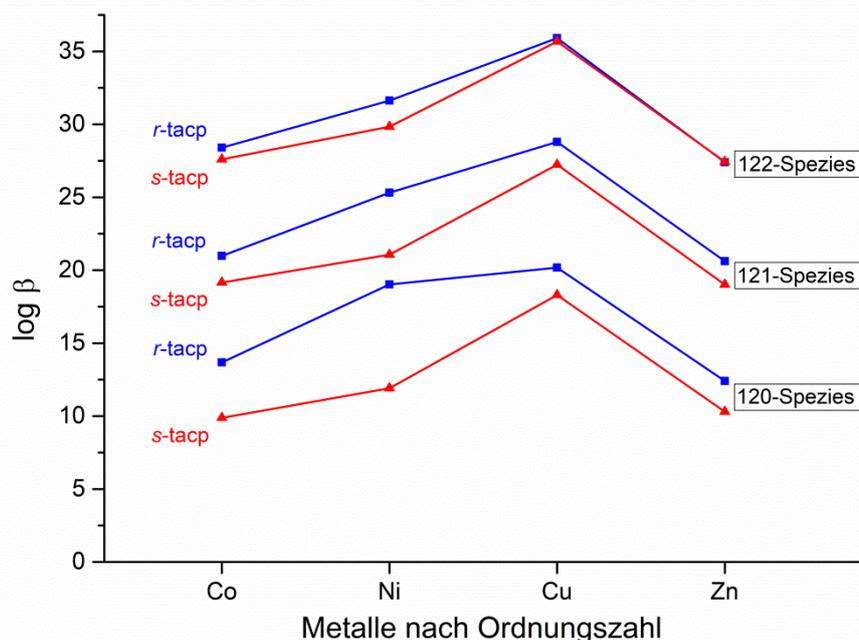


Abbildung 66. Graphische Gegenüberstellung der Stabilitätskonstanten von *r*- und *s*-tacp mit Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II).

In der graphischen Darstellung ist der Trend der Irving-Williams-Reihe bei den $[ML_2H_2]$ -Spezies der beiden Liganden deutlich zu erkennen. Bei diesen Teilchen liegt das Stabilitätsmaximum bei Kupfer(II) und fällt zum Kobalt(II) und Zink(II) hin ab. Die Differenz der Konstanten der $[ML_2H_2]$ -Spezies der einzelnen Metallionen mit *r*- und *s*-tacp lässt sich durch Lösungs- bzw. Oxidationsproblemen erklären, denn diese sollten bei $[ML_2H_2]$ -Komplexen nahezu gleiche Werte aufweisen. Die Aminogruppe in C4-Position jedes Liganden liegt bei diesen Komplexen noch protoniert vor, womit die faciale Koordination bei *r*-tacp nicht möglich ist. Die Koordination der beiden *s*-tacp-, bzw. der beiden *r*-tacp-Ligandeneinheiten in dem jeweiligen Komplex erfolgt somit jeweils zweizählig, was in einer ähnlichen Stabilitätskonstante resultieren soll. Erst mit der Deprotonierung der Aminogruppe in C4-Position und Koordination dieser an das Metallzentrum sollten die *r*-tacp-Komplexe höhere Stabilitätskonstanten aufweisen. Diese Erhöhung der Stabilitätskonstanten ist bei allen Metallen gegeben, demzufolge bildet *r*-tacp mit allen Metallen facial koordinierte Komplexe, was bei *s*-tacp aufgrund der *trans*-Stellung der Aminogruppe in C4-Position nicht möglich ist.

Eine Ausnahme bilden die Kupferkomplexe, deren Stabilitätskonstanten der deprotonierten 1 zu 2 Komplexe mit *r*-tacp deutlich geringer als erwartet ausfallen. Die Einbußen in der Stabilität dieser Komplexe können auf den Jahn-Teller-Effekt zurückgeführt werden. Die

Ergebnisse und Diskussion

tetragonale Verzerrung des Oktaeders bewirkt eine Zunahme der Stabilität der Kupferkomplexe. Die Koordination der dritten Donorgruppe wirkt dieser Verzerrung entgegen. Als Folge führt die faciale Koordination zur Abnahme der Jahn-Teller-Stabilisierung.

Das Verhalten der Stabilitätskonstanten der Kupferkomplexe wird aus dem Vergleich der pK_s -Werte von $M(HL)_2$ zu $M(HL)(L)$ (pK_{s1}) und von $M(HL)(L)$ zu ML_2 (pK_{s2}) ersichtlich. Die pK_s -Werte sind in Tabelle 32 aufgelistet.

Tabelle 32: pK -Werte der 1:2-Komplexe mit r -taccp und s -taccp.

pK -Wert	r -taccp				s -taccp			
	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
pK_{s1}	7,4	6,3	7,1	6,8	8,4	8,8	8,4	8,4
pK_{s2}	7,3	6,3	8,6	8,2	9,3	9,2	8,9	8,98

Die pK_s -Werte für die Deprotonierung der nicht koordinierenden, am C4 befindlichen Aminogruppe bei (s -taccp)-Komplexen liegen im Bereich zwischen 8,4 und 9,3, was annähernd dem dritten pK_s -Wert des reinen Liganden entspricht. Dagegen liegt der pK_{s1} bei allen (r -taccp)-Metallkomplexen zwischen 6,3 und 7,4, was auf die tridentale Koordination der ersten r -taccp-Einheit hindeutet. Der pK_{s1} -Wert des Nickel-Komplexes ist am stärksten abgesenkt, demzufolge ist die koordinative Bindung der am C4 befindlichen Aminogruppe zum Nickel die stabilere aller gemessenen Metallkomplexe. Die pK_{s2} -Werte der Kobalt- und Nickel-Komplexe mit r -taccp liegen ebenfalls in diesem Bereich, die pK_{s2} -Werte der Kupfer- und Zinkkomplexe sind dagegen höher und entsprechen eher den pK_{s2} -Werten der bidental koordinierten s -taccp-Metallkomplexe. Aus diesem Grund kann die Annahme getroffen werden, dass r -taccp im Falle von Kobalt und Nickel mit beiden Einheiten tridental an das Metallzentrum koordiniert, bei Kupfer und Zink dagegen koordiniert eine r -taccp-Einheit tridental und die zweite r -taccp-Einheiten bidental an das Metallzentrum, was sich in den geringeren Stabilitätskonstanten von Kupfer- und Zink-Komplexen widerspiegelt.

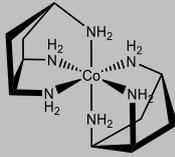
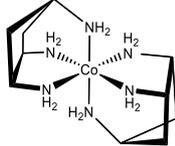
2.4 Kobalt(III)-Komplexe von *r*-tacp

Die Synthese und Untersuchungen der *cis*- und *trans*-Isomere von $[\text{Co(III)}(r\text{-tacp})_2]$ -Komplexen wurden unter meiner Betreuung von Tanja Klein im Rahmen ihrer Masterarbeit^[1] durchgeführt.

2.4.1 Molecular Mechanics Berechnungen

Mit Hilfe von MM-Berechnungen kann die relative Energie der *cis*- und *trans*-Isomere von $[\text{Co(III)}(r\text{-tacp})_2]$ -Komplexen ermittelt werden. Bei diesem Verfahren werden Atome im Molekül durch starre Kugeln mit festem Radius dargestellt, die über Federkräfte miteinander verbunden sind. Dabei wird die Gesamtenergie berechnet, die eine Summe aus mehreren Energiebeiträgen darstellt. Diese einzelnen Energiebeiträge können nach der Annahme einiger Vereinfachungen durch Funktionen aus der klassischen Mechanik ausgedrückt werden. Die MM-Berechnungen wurden mit den Programmen *MOMECC97*^[49] und *HYPERCHEM*^[48] durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind Tabelle 33 zu entnehmen. Hieraus ergibt sich, dass der *cis*-Komplex energetisch ärmer und somit thermodynamisch stabiler ist.

Tabelle 33: Durch Molecular Modeling erhaltene Energien des *cis*- und *trans*-Kobaltkomplexes mit *r*-tacp.

[kJ/mol]		Bond Def.	Valence Angle Def.	Torsion Angle Def.	Non-Bond. Interactions	Total Strain	ΔE
Diastereomere							
 $cis\text{-}[\text{Co}(r\text{-tacp})_2]^{3+}$	11,71	32,81	44,04	53,08	141,64	6,39	
 $trans\text{-}[\text{Co}(r\text{-tacp})_2]^{3+}$	13,22	36,87	43,38	54,57	148,03		

2.4.2 Synthese von Co(III)-Komplexen mit *r-tacp*

Um Co(III)-Komplexe zu erhalten, wird bei der Synthese Co(II) eingesetzt und nach der Komplexbildung wird dieses zu Co(III) oxidiert. Hierzu werden CoCl_2 und *r-tacp* in dest. Wasser gelöst und durch Zugabe von 1 M KOH wird der pH-Wert der Lösung auf einen Wert zwischen 9 und 10 eingestellt. Anschließend wird $\text{Co(II)}\text{L}_2$ zu $\text{Co(III)}\text{L}_2$ durch Einleiten von Luftsauerstoff in die Reaktionslösung oxidiert, wobei eine Farbänderung der Reaktionslösung von orange zu dunkel-rotbraun zu beobachten ist. Das Produktgemisch wird mittels eines Kationenaustauschers entsalzt. Der $\text{Co(III)}(\textit{r-tacp})_2$ Komplex wird mit 3 M HCl eluiert. Die Produktlösung wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und auf eine Sephadexsäule aufgetragen. Die Säule wird mit 0,05 M Natriumcitratlösung eluiert. Durch die Auftrennung werden drei Banden mit den Farben Rosa, Pink und Orange isoliert. Die drei Fraktionen werden separat mittels Kationentauscher entsalzt. Die 3 M Fraktionen werden mittels RV eingeeengt und im Hochvakuum getrocknet. Die Feststoffe werden für die Kristallansätze eingesetzt.

Bei den Fraktionen mit den Farben Orange und Pink konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle aus der wässrigen Lösung mit ZnCl_2 isoliert werden. Bei der orangenen Fraktion handelt es sich um den *cis*-Komplex. Die Röntgenstrukturanalyse der Kristalle der pinkfarbenen Fraktion lieferte die Struktur eines *trans*-Komplexes. Die rosafarbene Fraktion wurde mittels NMR-spektroskopie untersucht, eine genaue Strukturzuordnung konnte jedoch nicht vorgenommen werden.

2.4.3 *cis*- $[\text{Co(III)}(\textit{r-tacp})_2](\text{ZnCl}_4)\text{Cl}$

Der feste Rückstand der orangefarbenen Fraktion wird in dest. Wasser gelöst und Zinkchlorid sowie 3 Tropfen konz. HCl zugegeben. Die Lösung wird 5 Minuten bis zum Sieden erhitzt und heiß abfiltriert. Anschließend wird die Lösung bei RT eingedampft. Nach mehreren Tagen können die Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Struktur der erhaltenen Kristalle ist in Abbildung 67 dargestellt.

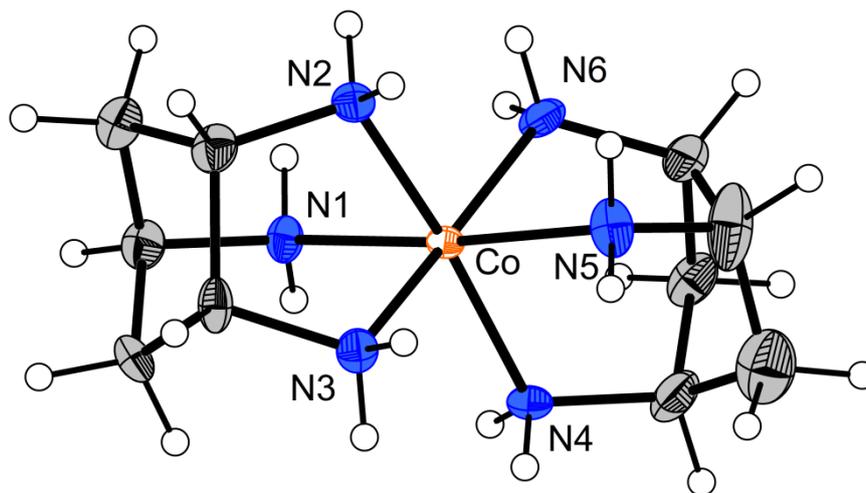


Abbildung 67: ORTER-Darstellung des *cis*-[Co(III)(*r*-tacp)₂](ZnCl₄)Cl. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bei dem Komplex wird Kobalt durch zwei (*r*-tacp)-Einheiten komplexiert, wobei diese mit je drei Stickstoffatomen facial an das Zentralatom koordinieren, sodass das Kobaltatom oktaedrisch umgeben ist. Das Komplexmolekül weist eine C₂-Symmetrie auf, die zweizählige Achse verläuft durch das Zentralatom zwischen N1 und N4. Da N1 und N4 im Ligandgerüst eine außerordentliche Stellung besitzen und sich im Komplex auf der gleichen Seite des Oktaeders befinden, besitzt dieser Kobaltkomplex eine *cis*-Konformation. Dieses *cis*-Konformer kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn (R₁ = 6,33 %; R₂ = 13,33 %). Als Gegenionen bei diesem dreifachgeladenen Komplex liegen ein Tetrachlorozinkation und ein Chloridion vor.

In Tabelle 34 sind die ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexstruktur aufgelistet. Durch Betrachten dieser Werte wird es ersichtlich, dass die Komplexstruktur einige Abweichungen von der Idealstruktur des Oktaeders aufweist, und demzufolge leicht verzerrt ist. Aufgrund der Starrheit des Fünfringes des Ligandgrundgerüsts von *r*-tacp weichen die *trans*- und *cis*-Winkel im Komplex von den Idealwerten ab. Der Sollwert bei einem idealen Oktaeder für die *trans*-Winkel beträgt 180° und für die *cis*-Winkel 90°. Dabei liegen die *trans*-Winkel bei diesem Komplex im Bereich von 172°. Die *cis*-Winkel zwischen Kobalt und den beiden 1, 2-ständigen Aminien der beiden Liganden, die etwa bei 80° liegen, weichen ebenfalls von Idealwerten ab. Diese Abweichung resultiert aus der gespannten Struktur des gebildeten Fünfringes. Die Bindungslängen zwischen Kobalt und Stickstoffatomen entsprechen im Gegensatz zu den Bindungswinkeln den erwarteten Werten, die laut Literatur bei 2,0 Å liegen sollten.^[76] Die (Co-N)-Bindungslängen liegen zwischen 1,94 und 2,00 Å.

Tabelle 34: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des *cis*-[Co(III)(*r-tacp*)₂](ZnCl₄)Cl.

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]			
Co(1)-N(1)	2.003(5)	N(1)-Co(1)-(N5)	172.7(2)
Co(1)-N(2)	1.941(5)	N(2)-Co(1)-(N4)	172.8(2)
Co(1)-N(3)	1.965(5)	N(3)-Co(1)-(N6)	172.0(2)
Co(1)-N(4)	1.999(5)	N(2)-Co(1)-(N5)	93.9(2)
Co(1)-N(5)	1.950(5)	N(2)-Co(1)-(N6)	95.0(2)
Co(1)-N(6)	1.960(5)	N(5)-Co(1)-(N6)	82.2(2)
N(3)-Co(1)-N(4)	93.1(2)	N(2)-Co(1)-(N3)	79.7(2)
N(2)-Co(1)-N(1)	86.2(2)	N(5)-Co(1)-(N3)	92.1(2)
N(6)-Co(1)-N(1)	90.5(2)	N(5)-Co(1)-(N4)	86.4(2)
N(3)-Co(1)-N(1)	95.2(2)	N(6)-Co(1)-(N4)	92.2(2)
N(4)-Co(1)-N(1)	94.4(2)		

In Abbildung 68 ist der Komplex mit den innerhalb des Kristalls netzwerkbildenden Gegenionen dargestellt. Diese bilden mit den Wasserstoffatomen der Aminogruppen ein H-Brücken-Netzwerk im Kristall aus.

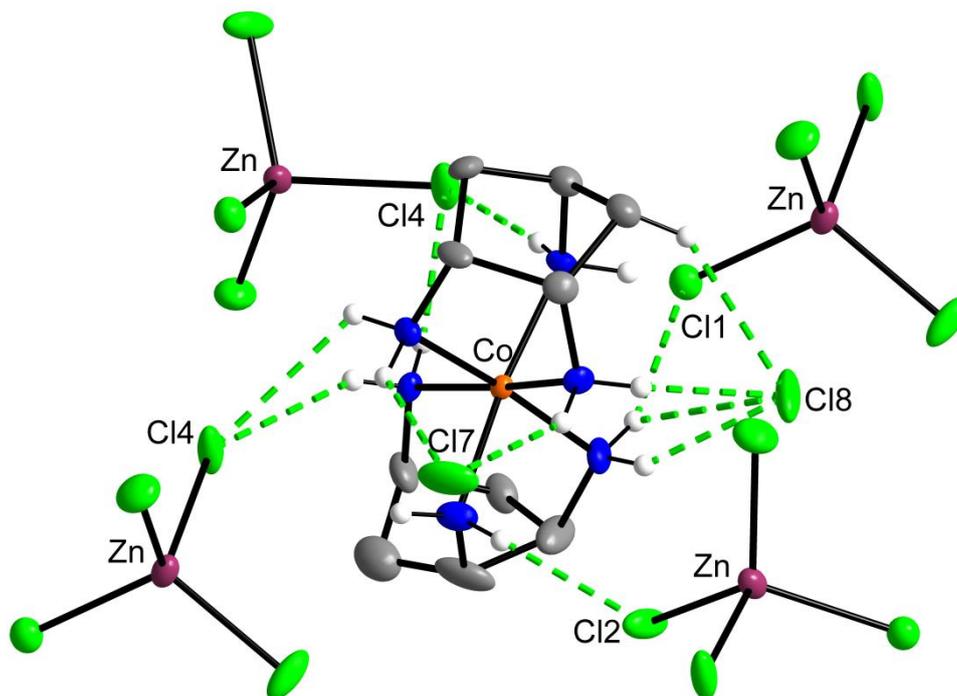


Abbildung 68: Darstellung des $\text{cis-}[\text{Co(III)}(\text{r-tacp})_2](\text{ZnCl}_4)\text{Cl}$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen nicht eingezeichnet.

Die Bindungslängen dieser Wasserstoffbrückenbindungen sowie die dazugehörigen Bindungswinkel sind in Tabelle 35 aufgelistet. Dabei sind die (H \cdots A)-Bindungslängen größer als 2,2 Å und die (D \cdots A)-Bindungslängen größer als 3,2 Å. Durch einen Vergleich der Bindungslängen mit den Literaturwerten können diese eher als schwache Wasserstoffbindungen eingestuft werden.^[77]

Tabelle 35: Wasserstoffbrückenbindungen [Å] und Wasserstoffbrückenwinkel [°] des *cis*-[Co(III)(*r-tacp*)₂](ZnCl₄)Cl.

D-H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(12)···Cl(4)	0.878(14)	2.44(2)	3.304(5)	169(6)
N(2)-H(13)···Cl(8)	0.88(2)	2.38(3)	3.221(5)	158(6)
N(2)-H(14)···Cl(7)	0.88(2)	2.32(4)	3.101(5)	149(6)
N(3)-H(16)···Cl(4)	0.87(2)	2.79(6)	3.302(5)	119(5)
N(4)-H(17)···Cl(4)	0.87(2)	2.46(3)	3.300(5)	162(6)
N(3)-H(15)···Cl(7)	0.88(2)	2.58(5)	3.274(5)	137(5)
N(5)-H(20)···Cl(2)	0.89(2)	2.40(3)	3.242(6)	158(6)
N(6)-H(21)···Cl(8)	0.87(2)	2.34(5)	3.054(5)	139(6)

2.4.4 Strukturaufklärung von *cis*-[Co(III)(*r-tacp*)₂] mittels NMR-Untersuchungen

Aufgrund der zweizähligen Achse sind die Atome der beiden Liganden äquivalent zu einander. Da es sich jedoch um eine *cis*-Struktur handelt, haben die Atome im Ligandenring selbst unterschiedliche Umgebungen und weisen demzufolge sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-Spektrum eigene Resonanzen auf. Das heißt es werden sieben Signale im ¹H-Spektrum (Abb.70) und fünf Signale im ¹³C-Spektrum (Abb.71) erwartet. Mit Hilfe von Kopplungsmustern der zweidimensionalen Untersuchungsmethoden CH-cosy und HH-cosy konnten die Signale der Kohlenstoffatome und die Resonanzen der dazugehörigen Protonen exakt zugeordnet werden. Erwartungsgemäß wurden die Resonanzen der CH₂-Gruppen 3 und 5 im ¹H-, sowie im ¹³C-Spektrum im Niederfrequenzbereich identifiziert. Die Signale der Aminogruppen tragenden CH-Gruppen sind zu höheren ppm-Werten verschoben. Die Resonanzen der Protonen 3 und 5 fallen zusammen und erscheinen als zwei Multipletts, die bei der Integration jeweils zwei Protonen liefern.

Ergebnisse und Diskussion

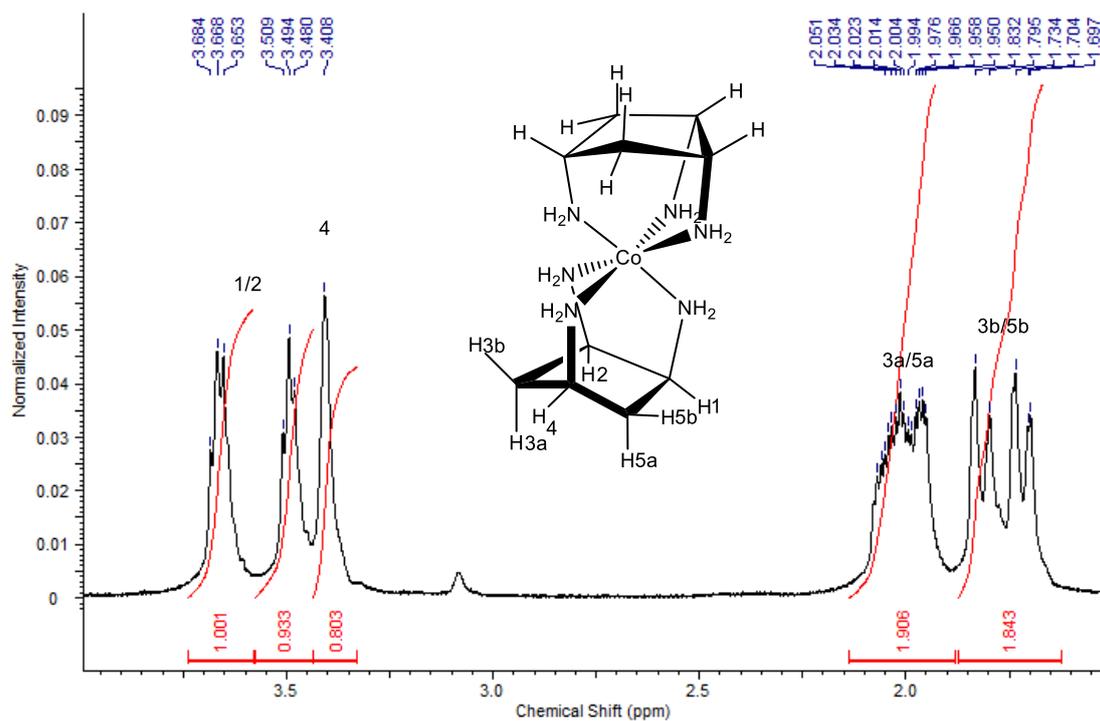


Abbildung 69: $^1\text{H-NMR}$ $\text{cis-[Co(III)(r-tacp)}_2\text{]}$ mit Zuordnung.

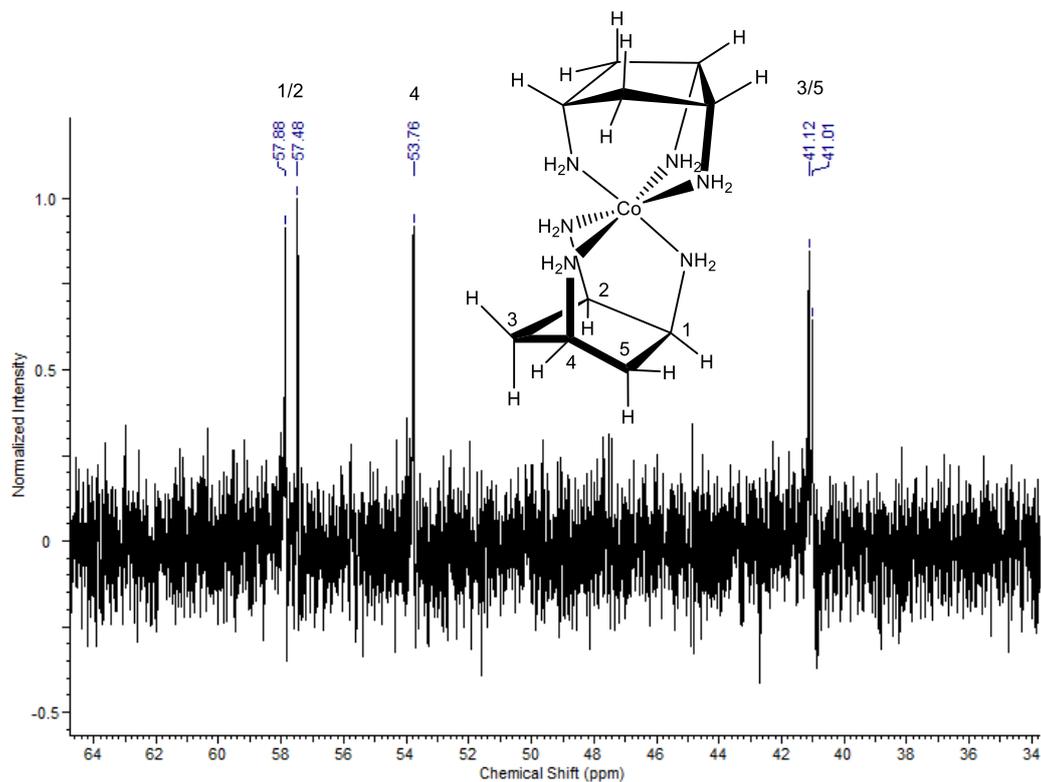


Abbildung 70: $^{13}\text{C-NMR}$ $\text{cis-[Co(III)(r-tacp)}_2\text{]}$ mit Zuordnung.

Ein CH-Longrange-Spektrum lieferte weitere Informationen, die eine Interpretationsverbesserung des ^1H -Spektrums ermöglichen. Die ^3J -Kopplungen, die im CH-Longrange-Spektrum zu sehen sind, liefern eine Beziehung zwischen einem Kohlenstoffatom

Ergebnisse und Diskussion

und einem Proton, wobei das beteiligte Proton an das zweitnächste Kohlenstoffatom gebunden ist. Solche Kopplungen werden vizinale Kopplungen genannt, deren Intensität, laut Karplus-Beziehung^[78], vom Diederwinkel α abhängig ist. Die Kopplungskonstante ist bei Torsionswinkel von 60° und 90° gering und bei Winkeln von 0° und 180° deutlich größer.

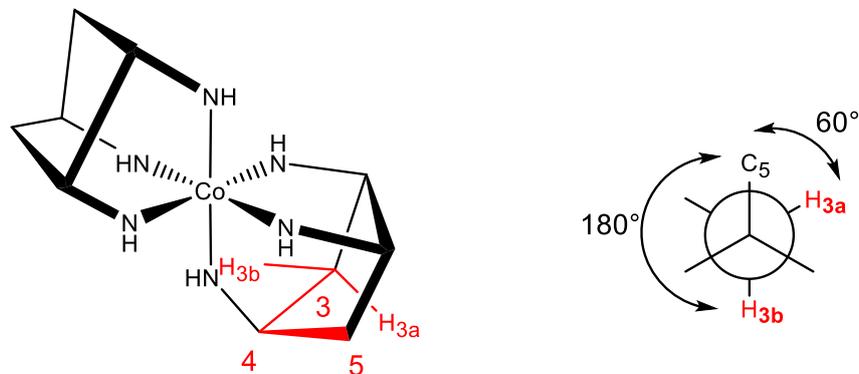


Abbildung 71: Torsionswinkel eingezeichnet zwischen C5 und H3. Blickrichtung ist die Bindung zwischen C3 und C4. Starke 3J -Kopplung (180°); Schwache 3J -Kopplung (60°).

Im CH-Longerange-Spektrum zwischen C5 und den beiden Protonen, die an C3 gebunden sind, ist nur eine 3J -Kopplung erkennbar, was auf eine stärkere Kopplung mit einem der beiden Protonen deutet. Unter Zuhilfenahme der Karplus-Kurve konnte die Zuordnung der H-Atome gemacht werden, die an C3 und C5 gebunden sind. Das Proton in Position 3b, das einen Torsionswinkel gemäß Abbildung 71 von nahezu 180° aufweist und dessen 3J -Kopplung im CH-Longerange-Spektrum zu sehen ist, ist im 1H -Spektrum zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Das Proton in Position 3a mit einem Torsionswinkel zum vizinalgebundenem Kohlenstoffatom von ca. 60° weist eine schwache Vizinalkopplung auf, die im CH-Longerange-Spektrum nicht zu sehen ist. Diesem Proton wurde im 1H -Spektrum ein Multiplett bei höheren Frequenzen zugeordnet. Analog wird die Zuordnung der Protonen in den Positionen 5a und 5b gemacht.

2.4.5 Cyclovoltammetrie

Der *cis*-[Co(*r*-tacp)₂](Cl)₃-Komplex wird im wässrigen Medium mittels cyclischer Voltammetrie untersucht. Die Ionenstärke wird mit KCl als Leitelektrolyt auf 0,5 M eingestellt. Es werden Cyclovoltammogramme im sauren pH-Bereich bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten aufgenommen. Als Arbeitselektrode dient eine Quecksilbertropfelektrode und als Gegenelektrode ein Platindraht. Als Referenzelektrode wird Ag/AgCl-Elektrode eingesetzt, wobei das Standardpotential zuvor mit einer Ph₃Fe(ClO₄)₂-Lösung bestimmt wurde. In Abbildung 72 sind Cyclovoltammogramme dargestellt, die bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten aufgenommen sind.

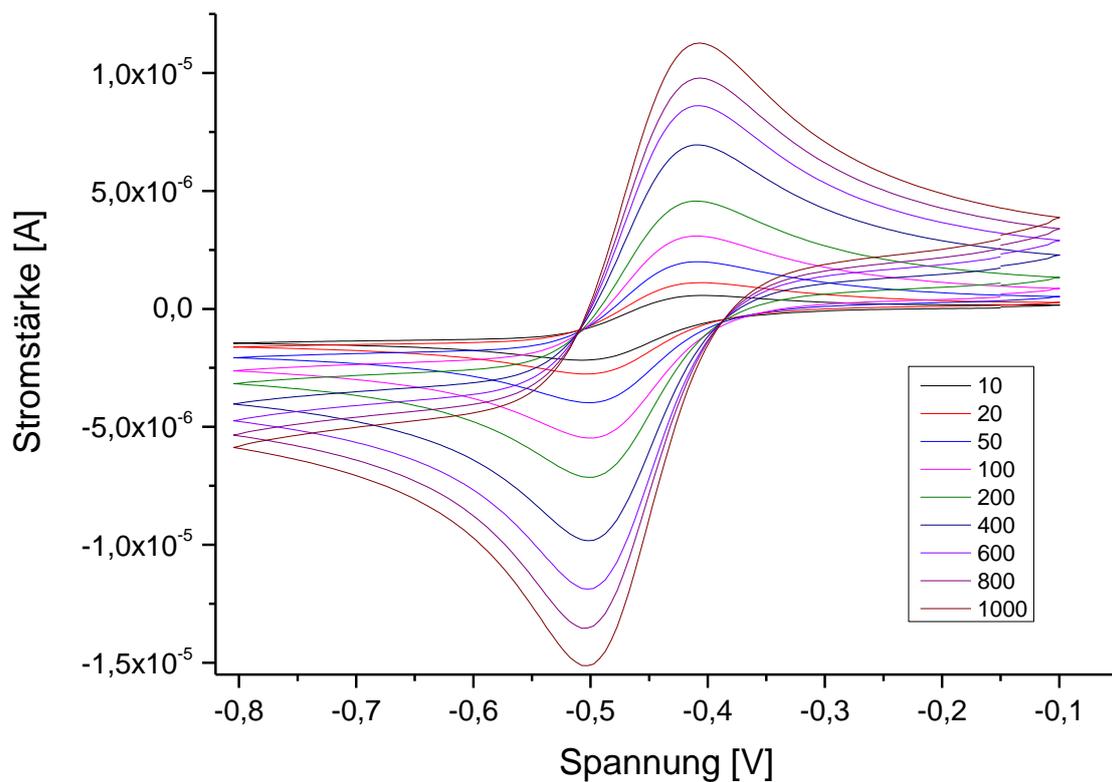


Abbildung 72: CV Messung von $\text{cis-}[\text{Co(III)}(\text{r-tacp})_2](\text{Cl})_3$ gegen eine Ag/AgCl -Elektrode bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten, angegeben in $[\text{mV/s}]$.^[1]

Anhand der CV-Messergebnisse wurde für das reversible System des Co(III)/r-tacp -Komplexes ein Redoxpotential von $-0,24 \text{ V}$ gegen eine Normalwasserstoffelektrode bestimmt. Bei einem Vergleich des experimentell ermittelten Potentials mit den Redoxpotentialen der Co(III) -Komplexe von daza ($E = -0,21 \text{ V}$) und taci ($E = -0,35 \text{ V}$), wird deutlich, dass im Vergleich zur daza die Co(III) -Stufe durch $r\text{-tacp}$ besser stabilisiert wird, wobei taci-Komplexe noch stabiler sind.^[27] Die Peakseparation beträgt 96 mV .

Die Abbildung 73 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen den Oxidationspeakströmen und der Wurzel der Scangeschwindigkeit. Die Gerade beschreibt eindeutig einen diffusionskontrollierten Vorgang.

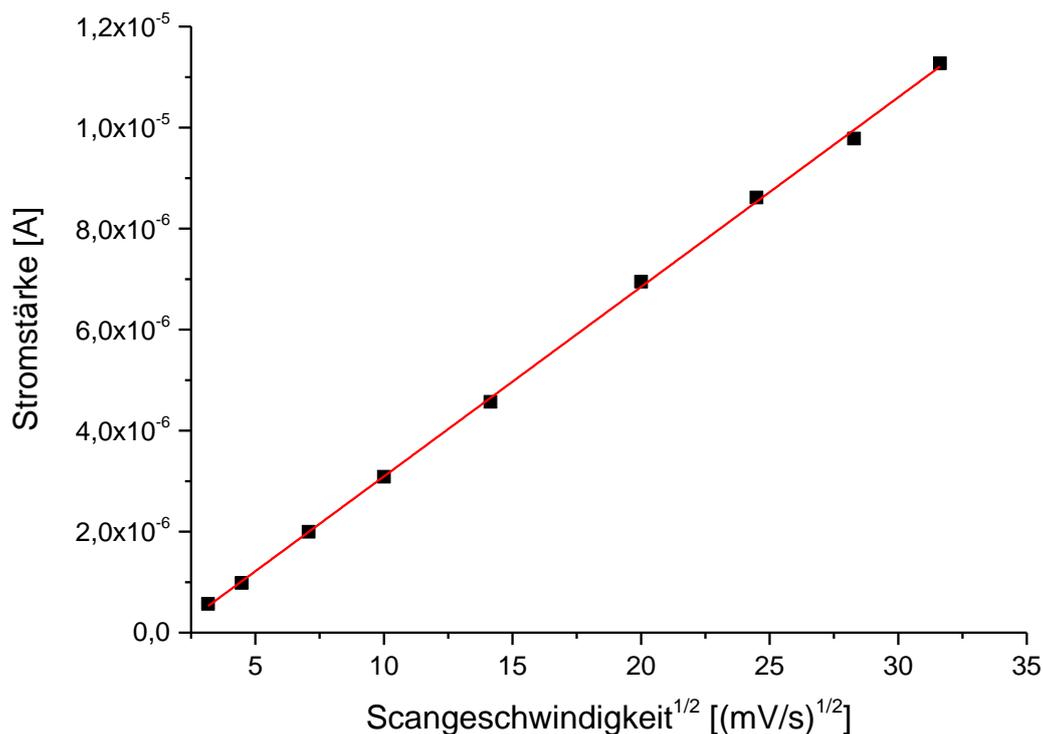


Abbildung 73: Diffusionskontrollierte CV Messung von $cis-[Co(III)(r-tacp)_2](Cl)_3$ mit $R = 0,9998$.^[1]

2.4.6 $trans-[Co(III)(r-tacp)_2](ZnCl_4)(Cl)(H_2O)$

Der feste Rückstand der rosafarbenen Fraktion und Zinkchlorid wird in dest. Wasser gelöst und mit 3 Tropfen konz. HCl und Zinkchlorid versetzt. Die Lösung wird 5 Minuten bis zum Sieden erhitzt und heiß abfiltriert. Anschließend wurde die Lösung bei RT langsam eingedampft. Nach mehreren Tagen konnten die Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Struktur der erhaltenen Kristalle ist in Abbildung 74 dargestellt.

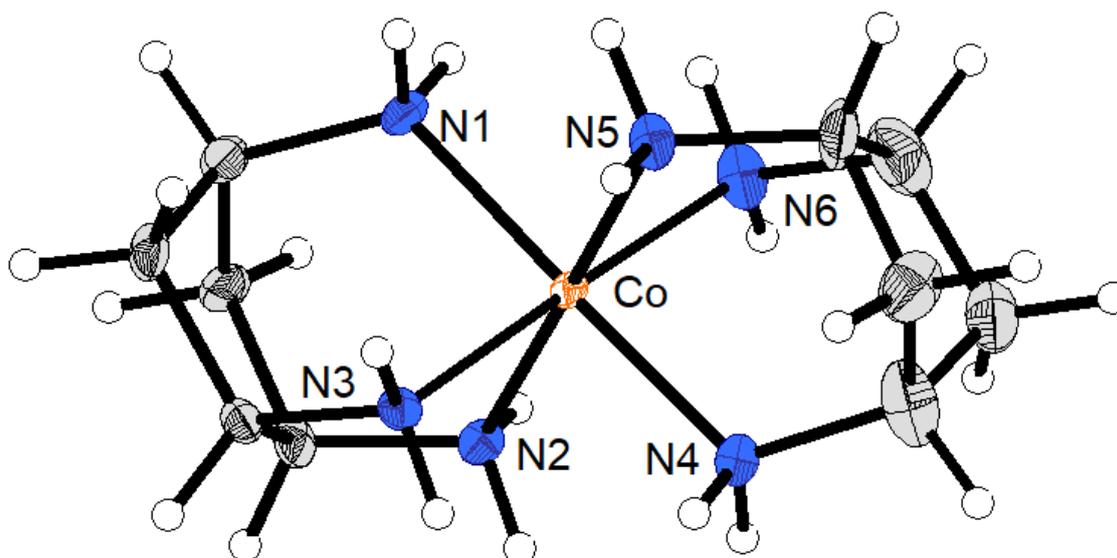


Abbildung 74: Darstellung des $\text{trans-[Co(III)(r-tacp)}_2\text{](ZnCl}_4\text{)(Cl)(H}_2\text{O)}$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Durchmesser dargestellt.

Die erhaltene Röntgenkristallstruktur weist ein Zwillingsproblem bzw. Mehrlingsproblem auf, was zu Fehlordnungen im Kristall führt und die Bestimmung der Raumgruppe erschwert. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse mit Skepsis zu betrachten und gelten lediglich als vorläufig, bis eine eindeutigere Messung durchführbar ist. Trotzdem scheint die Konnektivität der Atome geklärt zu sein. Da N1 und N4 im Ligandgerüst eine außerordentliche Stellung besitzen und sich im Oktaeder auf der gegenüberliegenden Seite befinden, besitzt dieser Kobaltkomplex eine *trans*-Konfiguration. Bei dem Komplex wurde Kobalt durch zwei (*r-tacp*)-Einheiten komplexiert, welche mit je drei Stickstoffatomen facial an das Zentralatom koordinieren, sodass das Kobaltatom oktaedrisch durch die Stickstoffdonoren umgeben ist. Der molekulare Komplex besitzt eine Spiegelebene, die die Atome N1, N4 und das Zentralatom Kobalt beinhaltet. Durch die vorhandene zweizählige Achse, die senkrecht zur Spiegelebene durch das Zentralatom verläuft, ergibt sich C_{2h} als Punktgruppe für diesen Komplex. Als Gegenionen bei diesem dreifachgeladenem Komplex fungieren ein Tetrachlorozinkation und ein Chloridion. In Tabelle 36 sind die ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexstruktur aufgelistet.

Tabelle 36: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des *trans*-[Co(III)(*r*-taccp)₂](ZnCl₄)(Cl)(H₂O).

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]			
Co(1)-N(1)	2.008(6)	N(1)-Co(1)-(N5)	89.7(3)
Co(1)-N(2)	1.958(6)	N(2)-Co(1)-(N4)	90.5(3)
Co(1)-N(3)	1.934(6)	N(3)-Co(1)-(N6)	178.0(3)
Co(1)-N(4)	1.986(7)	N(2)-Co(1)-(N5)	178.0(3)
Co(1)-N(5)	1.955(7)	N(2)-Co(1)-(N6)	99.6(3)
Co(1)-N(6)	1.964(6)	N(5)-Co(1)-(N6)	82.4(3)
N(3)-Co(1)-N(4)	89.3(3)	N(2)-Co(1)-(N3)	78.7(3)
N(2)-Co(1)-N(1)	90.6(3)	N(5)-Co(1)-(N3)	99.3(3)
N(6)-Co(1)-N(1)	88.9(3)	N(5)-Co(1)-(N4)	89.2(3)
N(3)-Co(1)-N(1)	92.1(3)	N(6)-Co(1)-(N4)	89.7(3)
N(4)-Co(1)-N(1)	178.4(3)		

2.4.7 [Co(III)(Hr-taccp)(*r*-taccp)Cl]Cl₃(HCl)

Die Kobalt(II)/*r*-taccp-Lösung, die durch Zugabe von KOH basisch gemacht wurde, wurde für längere Zeit unter Luftatmosphäre stengelassen. Anschließend wurde die Lösung durch Zugabe von 1 M HCl auf pH 1 gebracht und auf einem Kationentauscher aufgetragen und nacheinander mit je 1 L Wasser, 1 M HCl, 3 M HCl und 6 M HCl eluiert. Die letzte Fraktion wurde am RV eingeeengt und mit Ethanol überschichtet. Über Nacht bildeten sich orangefarbene Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

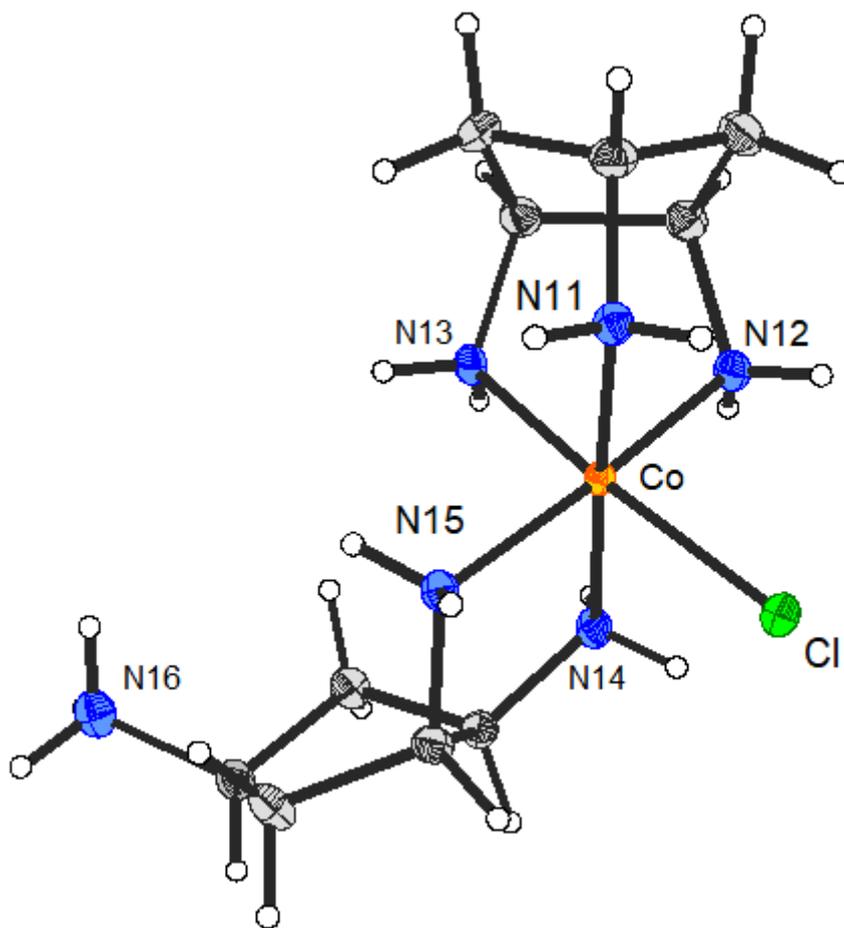


Abbildung 75: Darstellung $[Co(III)(Hr-tacp)(r-tacp)Cl]Cl_3(HCl)$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Durchmesser dargestellt.

Die Struktur konnte in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$ gelöst werden, wobei zwei Ligand-Einheiten mit N^5 -Koordination an das Kobalt koordinieren. Ein Ligand-Molekül facial und der zweite Ligand nur über 1,2-ständige Aminfunktionen an das Kobalt koordiniert. Die sechste Stelle wurde durch ein Chlorid-Ion besetzt.

Die *trans*- und *cis*-Winkel im Komplex weichen von den Idealwerten ab. Die *trans*-Winkel liegen im Bereich von 175° , dagegen beträgt der Sollwert bei einem idealen Oktaeder für die *trans*-Winkel 180° . Die *cis*-Winkel weichen ebenfalls vom Sollwert (90°) ab. Die *cis*-Winkel zwischen 1,2-ständigen Stickstoffatomen und Kobalt sind aufgrund der Starrheit des gebildeten 5-Ringes verkürzt und betragen $79,3^\circ$ für die facial koordinierte und $85,5^\circ$ für die bidental koordinierte Einheit. Die restlichen N-Co-N *cis*-Winkel sind gestreckt und liegen im Bereich zwischen 91° und 93° . Die Bindungslängen zwischen Kobalt und Stickstoffatomen liegen im Bereich zwischen $1,95$ und $1,98 \text{ \AA}$, und entsprechen den erwarteten Sollwerten, die bei $2,0 \text{ \AA}$ liegen.^[76] Die ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel dieser Komplexstruktur sind in Tabelle 37 aufgelistet.

Tabelle 37: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des [Co(III)(Hr-tacp)(r-tacp)Cl]Cl₃(HCl).

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]			
Co(1)-N(11)	1.9795(11)	N(15)-Co(1)-N(14)	85.53(5)
Co(1)-N(12)	1.9506(11)	N(13)-Co(1)-N(11)	93.07(5)
Co(1)-N(13)	1.9500(12)	N(12)-Co(1)-N(11)	90.93(5)
Co(1)-N(14)	1.9670(11)	N(15)-Co(1)-N(11)	92.04(5)
Co(1)-N(15)	1.9569(11)	N(14)-Co(1)-N(11)	174.39(5)
Co(1)-Cl(1)	2.2479(4)	N(13)-Co(1)-Cl(1)	175.55(3)
N(13)-Co(1)-N(12)	79.25(5)	N(12)-Co(1)-Cl(1)	96.30(4)
N(13)-Co(1)-N(15)	94.74(5)	N(15)-Co(1)-Cl(1)	89.70(4)
N(12)-Co(1)-N(15)	173.44(5)	N(14)-Co(1)-Cl(1)	87.84(4)
N(13)-Co(1)-N(14)	92.16(5)	N(11)-Co(1)-Cl(1)	87.09(4)
N(12)-Co(1)-N(14)	92.01(5)		

Die tacp-Einheit, welche nur über die Aminogruppe in Positionen 1 und 2 an das Kobaltzentralatom koordiniert, kann bei dieser Komplexgeometrie nicht facial koordinieren, denn die nicht komplexgebundene Aminogruppe zeigt in Richtung der bereits besetzten Koordinationsstellen von Kobalt. Die freie Koordinationsstelle ist von einem Clorid besetzt. Die nichtkoordinierende Aminogruppe liegt protoniert vor, sodass der Komplex dreifach positiv geladen ist. Als Gegenionen fungieren Chloridanionen, welche mit den Wasserstoffatomen der Aminogruppen ein H-Brückennetzwerk innerhalb des Kristalls ausbilden. Die (H \cdots A)-Bindungslängen sind größer als 2,2 Å und die (D \cdots A)-Bindungslängen größer als 3,2 Å, wodurch diese als schwache Wasserstoffbindungen eingestuft werden können.^[77]

Vergleicht man die aus der Potentiometrie gewonnenen Spezies mit den erhaltenen Kristallstrukturen der r-tacp-Komplexe, so wird ersichtlich, dass die in der Potentiometrie bestimmten Teilchen für 1 zu 2 Komplexe als Röntgenstruktur erhalten werden konnten. Die

Nickel-Struktur repräsentiert die [122]-Teilchen und die Kobalt-Strukturen die [121] und [120] Spezies.

2.5 Planung der Synthese von 1,2,3-Triaminocyclopentan

Die Synthese bis zur Stufe des 2,3-Isopropyliden-cyclopentan-1-ol wurde unter meiner Betreuung von Matthias Arndt Marquardt im Rahmen seiner Bachelorarbeit^[3] durchgeführt.

2.5.1 Syntheschema von 1,2,3-Triaminocyclopentan

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese der Verbindung 1,2,3-Triaminocyclopentan mit zueinander *cis*-ständigen Aminogruppen beabsichtigt. Dieser Ligand würde eine hohe strukturelle Ähnlichkeit mit den Liganden *r*- und *s*-taccp aufweisen. Dieser besitzt einen Cyclopentanring als Grundgerüst, hat ebenfalls drei exocyclische und *cis*-ständige Aminogruppen und kann dementsprechend facial an ein Metallzentrum koordinieren. Dieser Ligand würde einen angemessenen Vergleich der komplexchemischen Eigenschaften der beiden Liganden *r*- und *s*-taccp liefern. Da 1,2,3-Triaminocyclopentan eine hohe Strukturähnlichkeit mit *r*- bzw. *s*-taccp hat, wurden beim Aufbau der Synthesestrategie die Erkenntnisse aus der Synthese von *r*- bzw. *s*-taccp herangezogen. Als Ausgangsverbindung wurde 2-Cyclopenten-1-on, das kommerziell erworben wurde, ausgewählt. Ausgehend von dieser Verbindung wurde die Syntheseroute, die in der Abbildung 77 abgebildet wurde, aufgestellt.

Ergebnisse und Diskussion

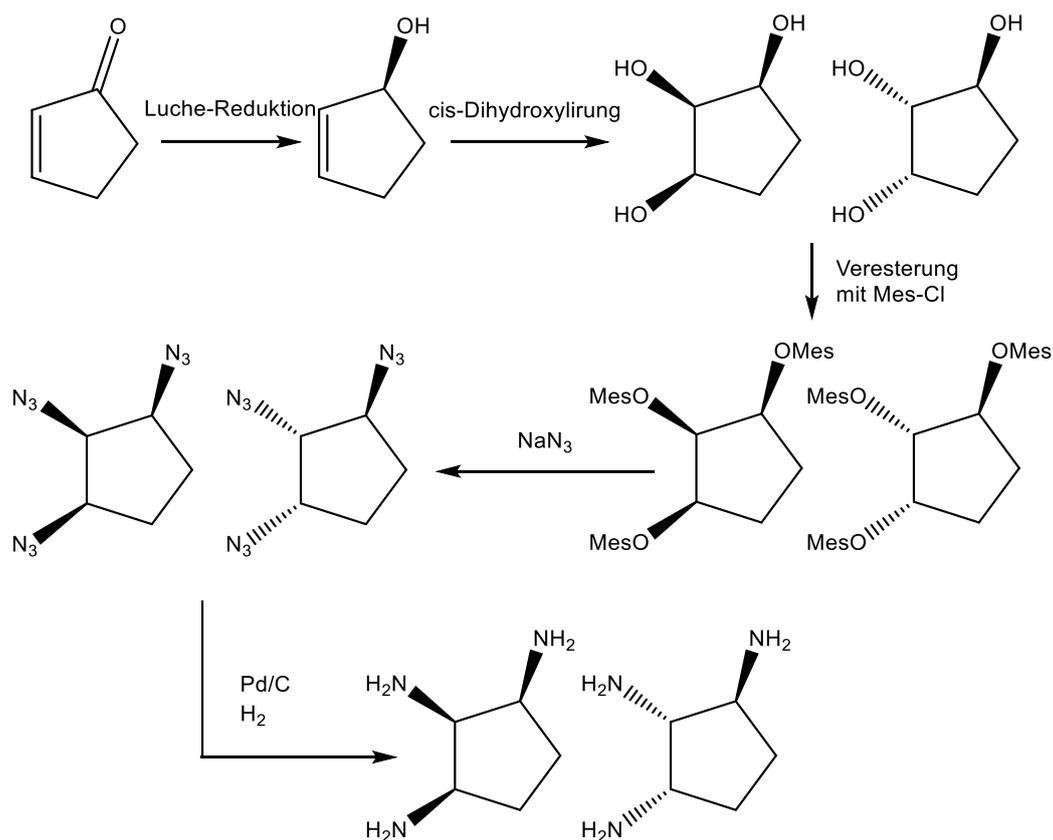


Abbildung 76: Syntheschema zur Darstellung von 1,2,3-Triaminocyclopentan.

Im ersten Schritt der geplanten Synthese wird 2-Cyclopenten-1-on zum 2-Cyclopenten-1-ol reduziert und die Doppelbindung durch eine *cis*-Dihydroxylierung mit OsO₄ als Katalysator dihydroxyliert. Der Angriff von Osmiumtetroxid kann von beiden Seiten der Doppelbindung erfolgen, was zur Entstehung von zwei Diastereomeren führen kann: einem symmetrischen 1,2,3-Cyclopentantriol und einem asymmetrisch substituierten Enantiomerenpaar des 1,2,3-Cyclopentantriols. Die Veresterung bei der Synthese von *r*- und *s*-tacp wurde mit unterschiedlichen Säurechloriden durchgeführt, unter anderem auch mit Methansulfonsäurechlorid, welches aufgrund der räumlichen Nähe der Hydroxygruppen ebenfalls für diese Synthese ausgewählt wurde. Anschließend findet eine Umsetzung zum Azid statt und das Gemisch aus unterschiedlichen Aziden wird im Autoklaven hydriert. Die Trennung der entstandenen 1,2,3-Triaminocyclopentan-Isomeren ist als Kupferkomplex mittels einer Sephadex-Säule geplant.

2.5.2 Synthese von 2-Cyclopenten-1-ol

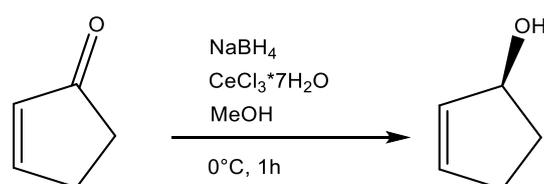


Abbildung 77. Luche-Reduktion der Keto-Gruppe.

Für die Reduktion der Keto-Gruppe zum Alkohol wird die literaturbekannte Luche-Reduktion ausgewählt, da diese sich sehr gut zur Reduktion α,β -ungesättigter Ketone eignet.^[74] Dabei wird das 2-Cyclopenten-1-on mit $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Methanol gelöst und im Eisbad auf 0°C gekühlt. Zu dieser kalten Lösung wird aufgrund der starken Gasentwicklung langsam Natriumborhydrid hinzugegeben. Es entsteht eine weiße Suspension, welche eine Stunde weitergerührt wird. Nach einer Stunde wird die weiße Suspension durch Zugabe von Wasser hydrolysiert, wobei sich unter Gasentwicklung eine klare Lösung bildet. Nach der Hydrolyse wird die Lösung weitere 30 min nachgerührt. Das Produkt wird mit CH_2Cl_2 extrahiert und die organische Phase am RV von dem Lösemittel befreit. Das Produkt wird als eine schwach gelbe Flüssigkeit erhalten.

2.5.3 Synthese von 1,2,3-Cyclopentantriol

Für die zweite Stufe wird die gleiche *cis*-Dihydroxylierungsreaktion ausgewählt wie schon bei der Synthese von *r*- und *s*-tacp im Kapitel 2.3.2.

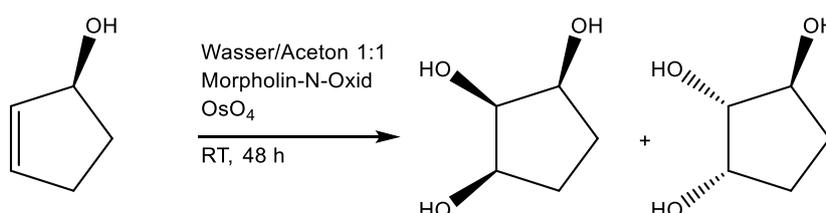


Abbildung 78: *cis*-Dihydroxylierung.

Als Katalysator bei dieser Reaktion fungiert Osmiumtetroxid, als Kooxidant um den Katalysator zu regenerieren dient wiederum MNO. Die Reaktion wird in einem 1:1 Gemisch aus Wasser und Aceton durchgeführt, in dem das 2-Cyclopenten-1-ol mit einem leichten Überschuss an MNO gelöst wurde. Anschließend wird das Osmiumtetroxid zu diesem Reaktionsgemisch zugetropft. Die Reaktion läuft 48 Stunden bei Raumtemperatur ab und wird durch Zugabe von Natriumdisulfit abgequentscht. Zur Aufreinigung wird das Reaktionsgemisch an einem Kationenaustauscher DOWEX 50 W-X2 adsorbiert und mit Wasser eluiert. Das Produkt wird als stark hygroskopischer weißer Feststoff erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der *cis*-Dihydroxylierung kann OsO_4 die Doppelbindung von beiden Seiten angreifen, was zur Ausbildung von zwei Stereoisomeren führt. Die NMR-Untersuchungen des Produkts zeigen deutlich, dass ein Isomergemisch vorliegt. Die Auswertung der ^{13}C - und ^1H -Spektren lässt darauf schließen, dass das gewünschte *all-cis*-Isomer nur zu ca. 15% im Produktgemisch vorliegt. Die *cis*-Dihydroxylierung ist demnach durch die Hydroxygruppe sterisch gehindert und greift bevorzugt die Doppelbindung von der anderen Seite her an. Die Weiterführung der Synthese gemäß der ausgearbeiteten Syntheseroute ist aus diesem Grund nicht mehr sinnvoll. Die Ausbeute des gewünschten Isomers soll, bevor man zur weiteren Stufe übergeht, verbessert werden. Hierzu werden mehrere Varianten der Synthese ausgearbeitet und getestet. Als erstes wird die Vertauschung der Reihenfolge der beiden Reaktionen getestet, d.h. in Schritt 1 soll die *cis*-Dihydroxylierung durchgeführt werden und anschließend soll die Ketogruppe zur Hydroxygruppe reduziert werden. Weitere Möglichkeiten bieten die Mitsunobu-Inversion und die Swern-Oxidation, wobei die beiden *cis*-ständigen OH-Gruppen vorher geschützt werden müssen. Hierfür eignet sich eine Schützung als Acetal. Die Mitsunobu-Reaktion verläuft unter Inversion am hydroxytragenden Kohlenstoffatom, wodurch das *cis*-Produkt gebildet wird. Durch die Swern-Oxidation und erneute Reduktion könnte ebenfalls das Verhältnis der Triolisomere umgedreht werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit nach der Schützung der beiden Hydroxygruppen eine andere Abgangsgruppe durch eine Substitutionsreaktion einzuführen. Der letzte Reaktionsweg steht im Einklang mit den Erkenntnissen aus den Untersuchungen von Nebenprodukten bei der Veresterungsreaktion der *r*- und *s*-taccp Synthese.

Die Vertauschung der beiden ersten Schritte der Synthese, welche in Abbildung 79 vorgestellt sind, würde bei der ersten Reaktion einen 2,3-Dihydroxycyclopentan-1-on als Produkt liefern, dabei sollte es sich um ein Produktgemisch bestehend aus zwei Enantiomeren handeln. Dieses Produktgemisch sollte dann zum Triol im zweiten Schritt mit Natriumborhydrid reduziert werden. In diesem Falle würde man von einer sterischen Hinderung durch beide *cis*-ständigen OH-Gruppen bei der Hydridübertragung ausgehen, demzufolge würde Natriumborhydrid bevorzugt von der anderen Seite des Cyclopentanringes angreifen, was zu einer höheren Ausbeute an (1*R*,3*S*)-1,2,3-Cyclopentantriol führen würde.

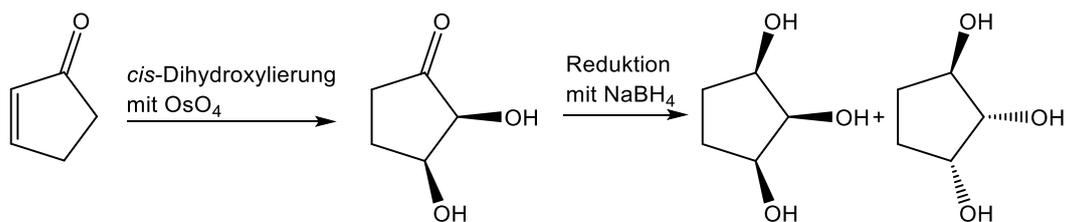


Abbildung 79: Vertauschung der Luche-Reduktion und *cis*-Dihydroxylierung.

Die *cis*-Dihydroxylierung wird gemäß der im Punkt 2.3.3 beschriebenen Synthese durchgeführt. Die Reaktion ist jedoch ausgeblieben, das Edukt wird nahezu vollständig in der organischen Phase gefunden.

Die anderen möglichen Varianten haben als gemeinsamen Ausgangspunkt der Synthese das in der zweiten Stufe gebildete Triolgemisch, welches wiederum, bevor man die Syntheserouten ausprobiert, vorab durch eine Acetalbrücke geschützt werden muss.

2.5.4 Synthese von 2,3-Isopropyliden-cyclopentan-1-ol

Bei der Schutzungsreaktion wurde an der Vorschrift von Martin-Lomas *et al.*^[75] orientiert, die erfolgreich von Mandy Wild bei der Synthese 1,1'-O-(Ethan-1,2-diyl)-*bis*(*cis*-inositol) (bcl) angewendet wurde.^[18]

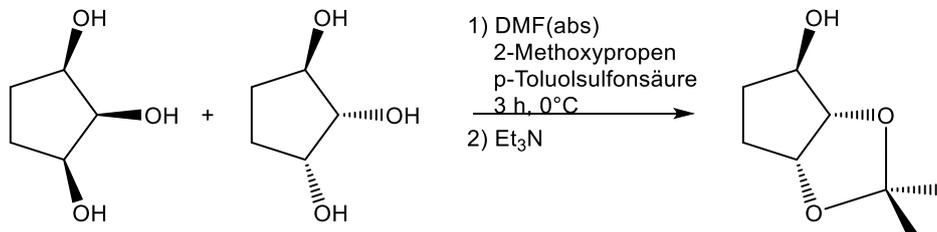


Abbildung 80: Schützung der *cis*-ständigen Alkoholfunktionen durch Acetalbrücke.

Das Triolgemisch wird in absolutem DMF gelöst und für 3 Stunden bei 0°C mit 2-Methoxypropen umgesetzt. Die Reaktion verläuft säurekatalysiert, als Katalysator fungiert *p*-Toluolsulfonsäure. Die Doppelbindung wird durch das Proton der Säure durch Positivierung aktiviert und von der Hydroxygruppe angegriffen. Im nächsten Schritt wird durch Angriff der zweiten Alkoholgruppe unter Abspaltung des Methanols der Ring geschlossen. Nach 3 Stunden wird das Reaktionsgemisch für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Reaktion wird am Folgetag durch Zugabe von Triethylamin neutralisiert und durch Fällung aus Ethanol mit Petrolumbenzin aufgearbeitet. Nach der Filtration, wird der Feststoff am HV getrocknet, wobei aus der Gasphase am Kolbenrand feine, weiße Kristalle resublimieren. Diese Kristalle werden der Röntgenstrukturanalyse zugeführt und es wird eine Strukturaufklärung mittels NMR durchgeführt. In Abbildung 81 ist das ^{13}C NMR-Spektrum mit

Ergebnisse und Diskussion

der genauen Zuordnung der einzelnen C-Atome dargestellt, Abbildung 82 zeigt die Zuordnung im ^1H -Spektrum der H-Atome. Eine weitestgehende Zuordnung wurde mit Hilfe der ein- und zweidimensionalen NMR-Spektroskopie durchgeführt, wobei am Ende keine exakte Zuordnung von C1 und C3 getroffen werden konnte.

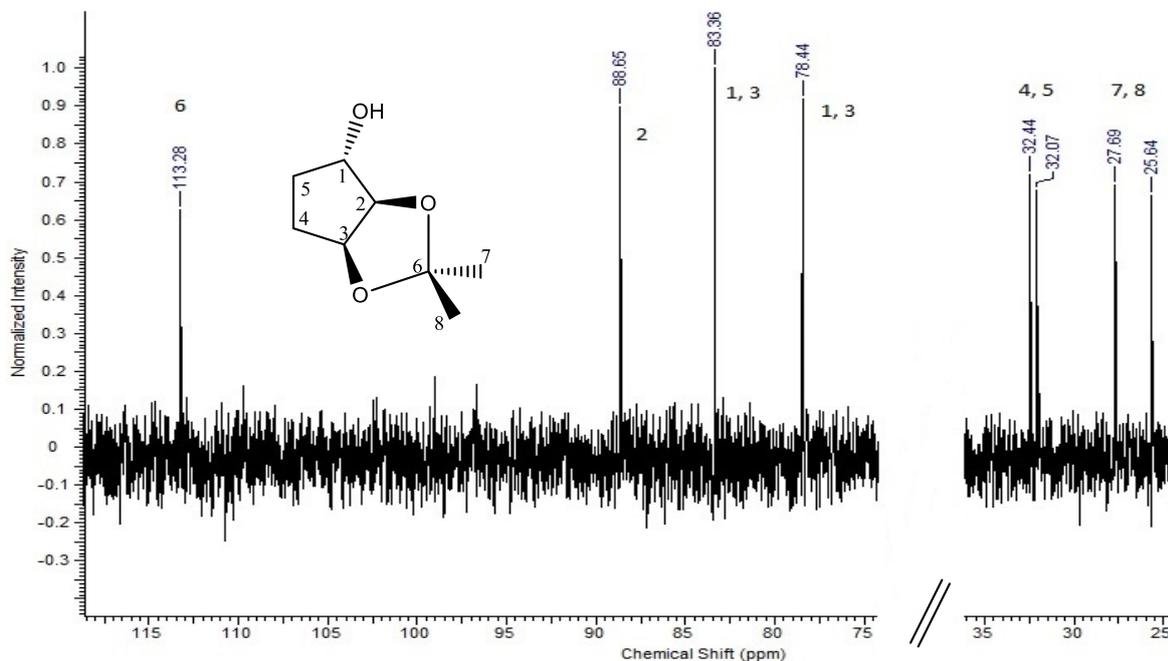


Abbildung 81: ^{13}C NMR-Spektrum von 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-ols mit der genauen Zuordnung der einzelnen C-Atome.

Im ^1H -Spektrum sind die zwei Singulets der beiden Methylgruppen bei 1,35 und 1,45 ppm deutlich zu erkennen, diese kann man eindeutig den Signalen bei 25,64 und 27,69 ppm im ^{13}C -Spektrum zuordnen. Im Bereich von 1,67 bis 1,97 ppm, in einem Verhältnis von 2:1:1, kommen die drei Multipletts der CH_2 -Gruppen. Die C-Atome der CH_2 -Gruppen sind im ^{13}C -Spektrum bei 32,07 und 32,44 ppm zu finden. Die Multipletts im ^1H -Spektrum bei 4,14 ppm und 4,88 ppm werden den Signalen bei 78,34 ppm und 83,36 ppm zugeordnet, die den C-Atomen 1 und 3 entsprechen. Beide Signale kommen mit der Integration von 1 vor, so wie auch der Peak für C2, der im ^1H -Spektrum bei 4,48 ppm und im ^{13}C -Spektrum bei 88,65 ppm kommt. Das quartäre Kohlenstoff C6-Signal findet man im ^{13}C -Spektrum bei 113,28 ppm.

Ergebnisse und Diskussion

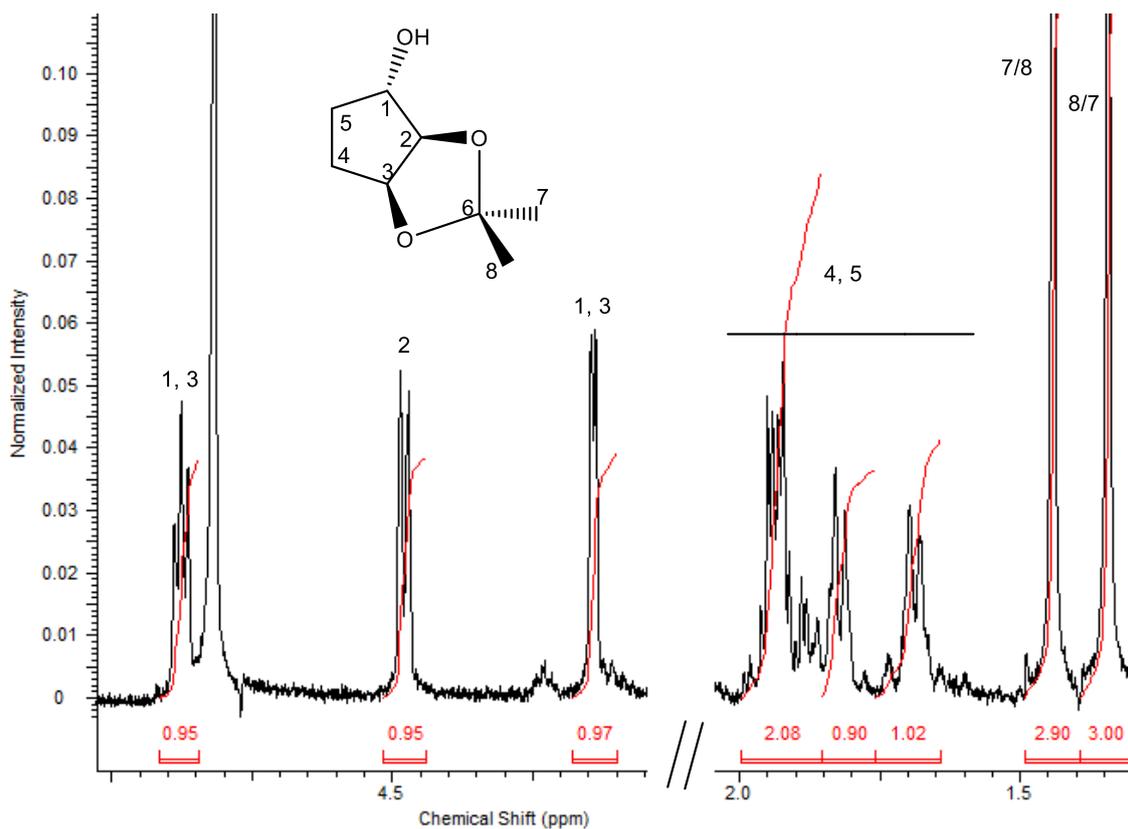


Abbildung 82: ^1H NMR-Spektrum von 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-ols mit der genauen Zuordnung der einzelnen H-Atome.

Von dieser Verbindung konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

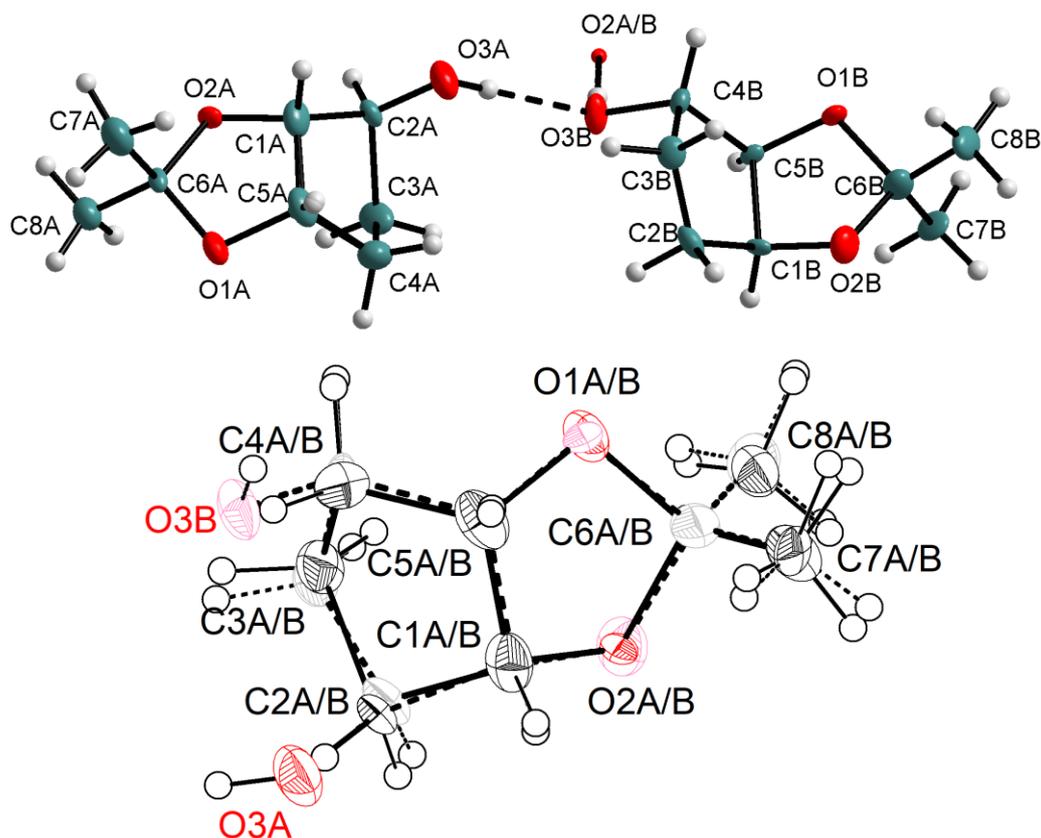


Abbildung 83: ORTEP Darstellung von 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-ols. Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Durchmesser gezeichnet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abbildung 83 zeigt die Kristallstruktur des 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-ol. Die Struktur wurde in P-1 gelöst. Die Kristallstruktur bestätigt die Annahme, dass hauptsächlich das *trans*-Produkt, bestehend aus zwei Enantiomeren, gebildet wird. Im oberen Bild ist zu sehen, dass die beiden Formen des geschützten Triols über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind und sich abwechselnd aneinander reihen, zudem wird dieses Enantiomerenpaar über eine weitere H-Brücke von einer der beiden freien OH-Gruppen zu dem nächsten Paar gebunden. Die freie OH-Gruppe ist fehlgeordnet, wobei diese mit 50%-iger Wahrscheinlichkeit an C2 und C4 gebunden ist. Diese Fehlordnung resultiert aus der Kristallisation der beiden in Lösung befindlichen Enantiomeren (1*R*,3*R*)- und (1*S*,3*S*)-1,2,3-Cyclopentantriol, die sich in ihrer Position genau abwechseln (Abb.83 oben). Die Kristallstruktur weist ein Inversionszentrum auf, das die beiden Enantiomere ineinander überführen soll. Durch die unterschiedliche Ausrichtung der OH-Gruppen aufgrund der Ausbildung der Wasserstoffbrücken ist das Vorhandensein des Inversionszentrums nur unter einer Bedingung möglich: wenn die Wasserstoffbrücken abwechselnd von beiden Enantiomeren in einem Verhältnis 50% zu 50% Ausgebildet werden, die sich in ihrer Position gegenseitig überlagern. Dieses würde auch die Fehlordnung der OH-Gruppe erklären.

2.5.5 Veresterung nach Mitsunobu

Da bei der Synthese des Triols als Hauptprodukt das (1*S*,3*S*)- und das (1*R*,3*R*)-1,2,3-Cyclopentantriol gebildet wurden, werden ausgehend von 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-ol alternative Syntheserouten erarbeitet und getestet. Als erste mögliche Alternative bietet sich eine Veresterung unter Umkehr der Stereokonfiguration nach Mitsunobu an.^[79]

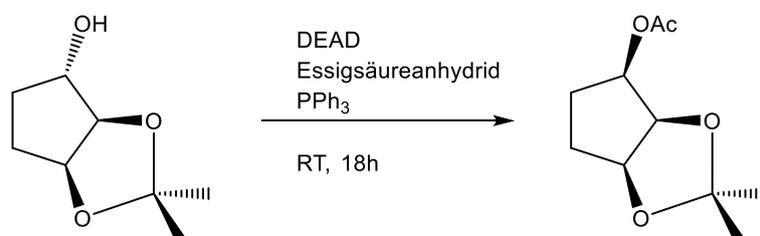


Abbildung 84: Mitsunobureaktion.

Nach dem von Brükner^[79] beschriebenen Mechanismus wird das Triphenylphosphin durch das DEAD (Diethylazodicarboxylat) aktiviert, welches mit dem Alkohol unter Bildung eines alkylierten Phosphinoxids reagiert. Das Carboxylat greift von der anderen Seite unter Abspaltung des Phosphinoxids an. Dieser Schritt verläuft unter einer Inversion. Durch eine Esterspaltung wird der invertierte Alkohol gebildet. Die Reaktion wird gemäß der Vorschrift von Oyo Mitsunobu durchgeführt.^[80] Die Diethyletherlösung von DEAD und konzentrierter Essigsäure wird langsam tropfenweise mit der Etherlösung von Triphenylphosphin versetzt. Zu dieser Lösung wird anschließend die Etherlösung von 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-ol ebenfalls langsam hinzugegeben. In der orange gefärbten Lösung bildete sich ein weißer ND. Diese Suspension wird über Nacht gerührt und am Folgetag abfiltriert. Das Filtrat wird vom Lösemittel befreit und am HV getrocknet. Es blieb eine orangene, harzartige, hochviskose Flüssigkeit zurück, die jedoch nicht das erwartete Produkt enthielt.

2.5.6 Swern-Oxidation

Eine weitere Möglichkeit die Konfiguration der OH-Gruppe zu ändern ist die Swern-Oxidation. Dabei wird die nicht geschützte Alkohol-Funktion wieder zur Keto-Gruppe oxidiert und daraufhin zurück zum Alkohol reduziert. Der Angriff des Reduktionsmittels erfolgt bevorzugt von der wenig gehinderten Seite, sodass die neue gebildete Hydroxy-Gruppe nach der Hydriedübertragung in *cis*-Stellung zu den anderen zwei OH-Gruppen steht. Bei der Reaktion wird sich an der Veröffentlichung von Gigg *et al.*^[81] orientiert.

Ergebnisse und Diskussion

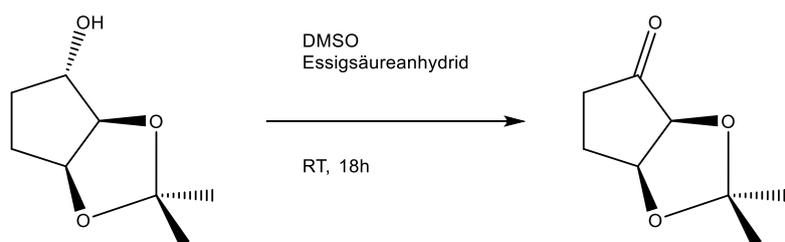


Abbildung 85: Swern-Oxidation.

Das 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-ol wird in einem 2:3 Gemisch aus Essigsäureanhydrid und absolutem DMSO 18 Stunden gerührt. Das DMSO wird durch das Essigsäureanhydrid unter Bildung des Sulfoniumsalzes aktiviert. Dieses Sulfoniumsalz wird vom Alkohol nukleophil angegriffen, dabei bildet sich ein Alkoxysulfoniumsalz. Nach Latscha *et al.*^[82] wird durch Einwirkung einer Base die relativ acide Methylgruppe in Nachbarschaft zum Schwefel deprotoniert. Es bildet sich ein Ylid, welches durch β -Eliminierung über einen cyclischen Übergangszustand das Keton und das Dimethylsulfid bildet. Die Reaktionslösung wird zu einer Suspension aus NaHCO_3 in Wasser getropft. Anschließend wird die Suspension abfiltriert und das Filtrat am HV erhitzt um das DMSO abzudestillieren. Es blieb ein olivgefärbter Feststoff zurück. Dieser Feststoff war jedoch nicht das gewünschte Produkt, das NMR-Spektrum weist leider die charakteristischen Signale der beiden Methylgruppen nicht auf. Die Schutzgruppe ist während der Reaktion abgegangen.

2.5.7 Die Veresterung der OH-Gruppe

Als nächstes sollte die Möglichkeit der Substitution der Alkoholgruppe nach der Veresterungsreaktion durch Chlorid getestet werden. Die Untersuchungen der Nebenprodukte bei der Synthese von *r*- und *s*-tacp haben gezeigt, dass bei dem Veresterungsschritt außer der Edukte der beiden Endprodukte noch zusätzlich zwei chlorierte Derivate entstehen. Durch die Untersuchungen der Veresterungsreaktion hat man festgestellt, dass die Substitution der Tosylatschutzgruppe durch Chlorid unter Umkehr der Stereokonfiguration des Kohlenstoffes verläuft. Dies wird auch bei dieser Synthese als eine Möglichkeit in Betracht gezogen. Wie auch bei der Synthese von *r*- und *s*-tacp wird sich bei diesem Syntheseschritt an den Arbeiten von A. Zimmer und F. Löffler orientiert.^{[31][67]}

Ergebnisse und Diskussion

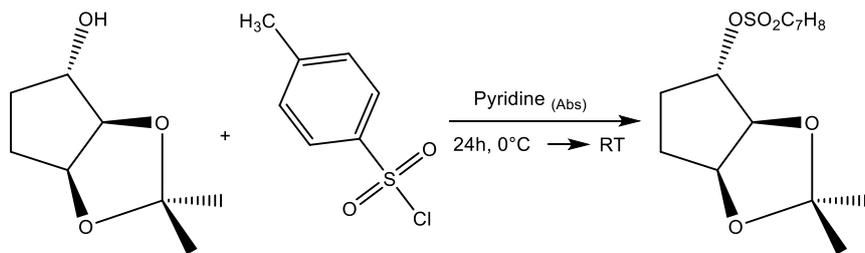


Abbildung 86: Veresterung der freien OH-Gruppe.

Das geschützte Triolgemisch wird in absolutem Pyridin gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wird zu der kalten Lösung langsam *p*-Toluolsulfonsäurechlorid im Überschuss dazugegeben, wobei sich die Farbe des Reaktionsgemisches von klar nach gelb ändert. Die Lösung wird für 24 Stunden bei RT gerührt, dabei werden die Hydroxygruppe des Triols mit einer Tosylatgruppe verestert. Fällt ein ND aus Toluolsulfonsäure aus, muss dieser abfiltriert werden. Die Reaktionslösung wird in eine Mischung aus H₂O und Eis tropfenweise zugegeben. Es bildet sich eine Suspension, welche sich nach 24 Stunden im Kühlschrank sich als braunes Öl absetzt.

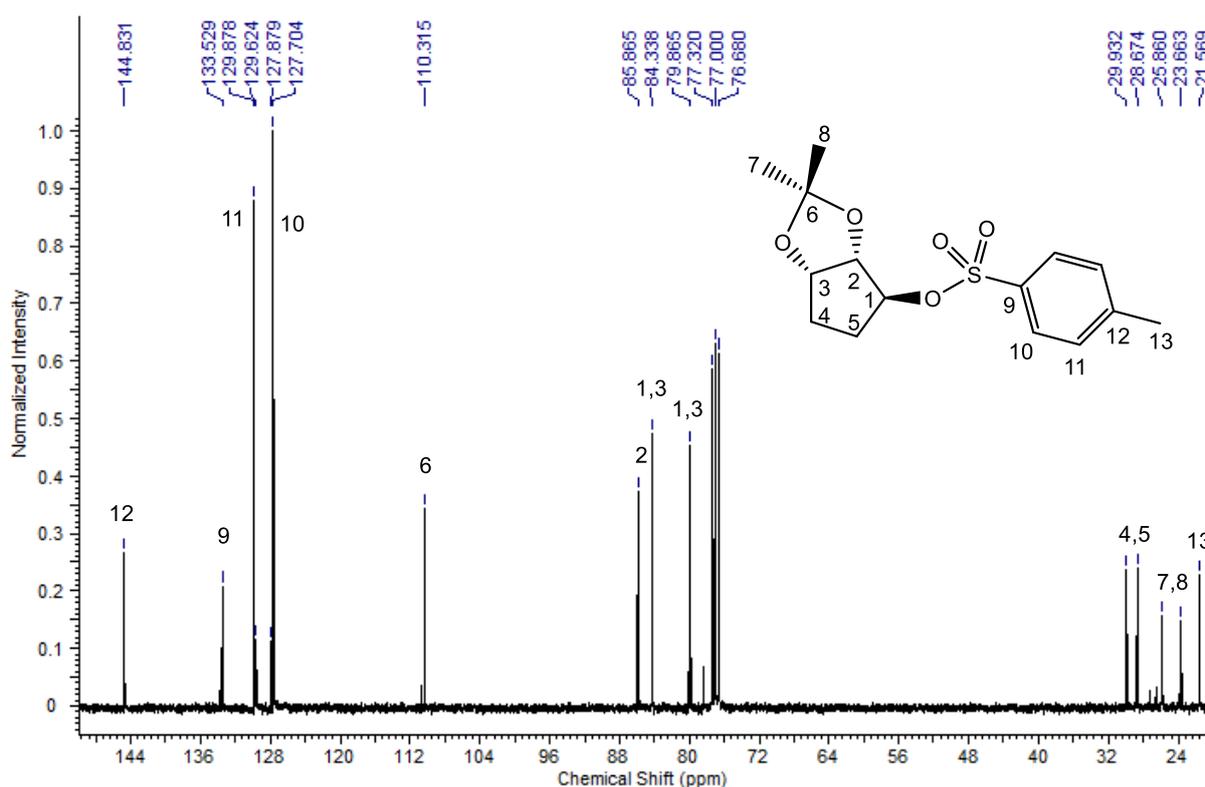


Abbildung 87: ¹H-Spektrum von 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-Toluolsulphonat.

Ergebnisse und Diskussion

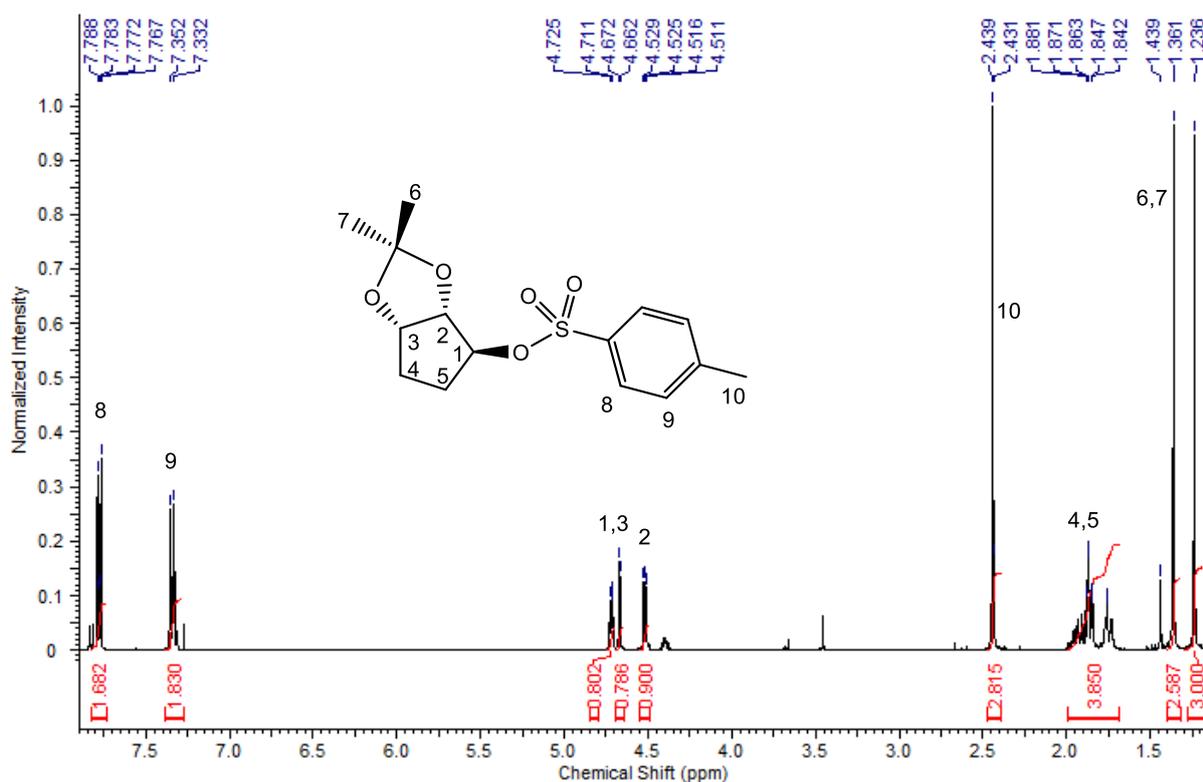


Abbildung 88: ^{13}C -Spektrum von 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-Toluolsulphonat.

Im ^{13}C -Spektrum sind deutlich die erwarteten 13 Resonanzen zu sehen. Die beiden Singulets im ^1H -Spektrum bei 1,24 und 1,36 ppm werden den Methylgruppen am quartären Kohlenstoff zugeordnet, deren Signale im ^{13}C -Spektrum bei 23,66 und 25,86 ppm zu finden sind. Die Signale der beiden CH_2 -Gruppen liegen im Bereich zwischen 1,7 und 2,0 ppm als überlagertes Multipllett mit der Integration von 4 Protonen vor, die dazugehörigen Resonanzen im ^{13}C -Spektrum kommen bei 28,67 und 29,63 ppm. Bei 2,44 ppm im ^1H und bei 21,6 ppm im ^{13}C -Spektrum erscheint das Signal der Methylgruppe der Tosylatfunktion. Die restlichen Signale des Tosylats sind bei den höheren Frequenzen zu finden. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms der Acetalschutzgruppe erscheint bei 110,32 ppm. Im Bereich zwischen 4,5 und 4,75 befinden sich drei Signale der CH-Gruppen 1,2 und 3 mit einem Verhältnis von 1:1:1 zueinander. Die quartären Kohlenstoffe der Tosylatgruppe kommen im ^{13}C -Spektrum bei 133,53 und 144,83 ppm.

Im nächsten Schritt sollte diese Verbindung, analog zu der Umsetzung der Cyclopentan-1,2,4-tritoluolsulfonate, mit LiCl umgesetzt werden. Nach dieser nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus verlaufenden Reaktion würde die *p*-Tosylatgruppe unter Inversion durch ein Chlorid substituiert. Bei dem Produkt würde die Cl-Gruppe in einer *cis*-Stellung zu den zwei geschützten OH-Gruppen stehen. Anschließend sollte die säurelabile Schutzgruppe entfernt werden. Die Umwandlung dieser chlorierten Spezies zum 1,2,3-Cyclopentantriamin soll auf dem bekannten Weg über die Azide zum Amin erfolgen. Jedoch wurde aufgrund der

Ergebnisse und Diskussion

geringen Ausbeute bei der Veresterung der freien OH-Gruppe von weiteren Synthesestufen abgesehen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Chemikalien

Die für die Synthesen verwendete Chemikalien wurden bei den Firmen Merck AG, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Fluka AG, Merck AG und Acros Organics in größtmöglicher Reinheit käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. 2-Cyclopenten-1-on wurde bei Sigma-Aldrich Chemie GmbH käuflich erworben. Der $[\text{Ni}(\text{taci})_2]\text{SO}_4$ -Komplex, welcher als Ausgangsverbindung bei den Synthesen der taci-Derivate diente, wurde von Herrn A. Zschka hergestellt.

Wasserfreie Lösungsmittel wurden von den Firmen Sigma-Aldrich Chemie GmbH (DMF, THF) und Acros Organics (Methanol) über Molsieb getrocknet bezogen und ohne weitere Destillation verwendet. Die übrigen Lösungsmittel wurden aus dem Bestand des Zentralen Chemikalienlagers der Universität des Saarlandes (ZChL) bezogen und ebenfalls ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Das Chloroform, das bei der Synthese von tbca verwendet wurde, wurde vor dem Einsatz durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid (Al_2O_3) von enthaltenem Ethanol, der als Stabilisator dem Chloroform zugesetzt wird, befreit. Das absolute Chloroform kann max. zwei Wochen unter Lichtausschluss aufbewahrt werden.

Für Synthesen wurde hauseigenes destilliertes Wasser verwendet. Dieses wurde für die potentiometrischen Titrations mit einem Millipore Synergie Wasseraufbereitungssystem der Firma Millipore GmbH zusätzlich entionisiert. Für die potentiometrischen Titrations wurden die 0.1 M TitriPUR-Lösungen der Firma Merck AG verwendet. Dabei wurden alkalimetrische Titrations mit KOH und acidimetrische mit HCl als Titrierlösung durchgeführt.

Deuterierte Lösungsmittel und NMR-Referenzsubstanzen wurden von den Firmen *Eurisotop* (D_2O), *Sigma-Aldrich Chemie GmbH* (CDCl_3), *Cambridge Isotope Laboratories (CIL)* (NaOD), *Alfa Aesar* (DCI), *Fluka AG* (TMS) und *abcr GmbH & Co. KG* (TMSP) bezogen.

Als Ionenaustauscherharze wurden DOWEX® 1-X2 (Anionenaustauscher, 50 - 100 mesh, Cl-Form) der Firma *Sigma-Aldrich Chemie GmbH* und DOWEX® 50 W-X2 (Kationenaustauscher, 100 - 200 mesh, H^+ -Form) der Firma *Acros Organics* verwendet. Für säulenchromatographische Aufreinigungen und Trennung wurde Kieselgel 60 (40-63 μm) und SP-Sephadex C25 der Firma *Sigma-Aldrich Chemie GmbH* eingesetzt.

3.2 Analytik

CHN-Elementaranalysen wurden von Herrn Anton Zschka an einem Vario EL Elementar-Analysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH im Arbeitskreis für Instrumentelle Analytik und Bioanalytik und von Frau Susanne Harling in der zentralen Servicestelle für Elementaranalytik an der Universität des Saarlandes an dem Geräten CHN-900 Analysator der Firma Leco durchgeführt.

Die NMR-Spektren wurden mit einem DRX Avance 400 MHz NMR Spektrometer der Firma Bruker mit der Resonanzfrequenz 400.13 MHz für ^1H - und 100.6 MHz für ^{13}C -Messungen und einer Messtemperatur von $T = 293\text{ K}$ aufgenommen. Die Angaben der chemischen Verschiebung werden in ppm relativ zu Natrium(trimethylsilyl)propionat-d₄ (TMSP) mit D₂O als Lösemittel oder Tetramethylsilan (TMS) bei organische Lösemittel ($\delta = 0\text{ ppm}$) angegeben. Als Abkürzungen für die Multiplizitäten werden folgende Kleinbuchstaben benutzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett und m = Multiplett. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Der pH*-Wert der Lösung wurde mit entsprechenden Mengen an DCI und NaOD in D₂O eingestellt. Zur Einstellung des pH*-Wertes bei wässrigen Proben wurde eine Metrohm Glaselektrode mit integrierter Ag/AgCl-Referenzelektrode verbunden mit einem Metrohm 713 pH/mV Meter verwendet. Das pH-Meter wurde vor einer Messung durch eine Dreipunktskalibrierung im wässrigen Medium mit Standardpuffern (pH 4.0, pH 7.0, pH 10.0) der Firma Fluka AG kalibriert. Die Auswertung der erhaltenen NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm *ACD Labs 10.02*.

Die IR-Spektren wurden auf einem Vektor 22 MIR mit einer ATR-Einheit der Firma Bruker aufgenommen. Die Signallagen sind in cm^{-1} angegeben und breite Signale sind mit br abgekürzt. Die Auswertung der gemessenen IR-Spektren erfolgte mit dem Programm *OPUS NT 3.1*.

Die zur Trennung der Diastereomere verwendete präparative HPLC stammt von der Firma Gilson und besteht aus den HPLC Pumpen 333 und 334, einem UV-VIS-Detektor 155, einem Ventilsteuergerät Valvemate II mit einer Pumpe 306 und einem Pumpenkopf SC Piston 25, als auch einem Fraktionssammler Prep FC. Es wurde ein Injektionsvolumen von 20 ml, ein Fluss von 20 ml/min und eine Injektionsgeschwindigkeit von 4 ml/min verwendet. Die eingesetzte Säule ist eine SepTech 60-10 C18 (250*41,4 mm) der Firma Varian. Zur Auswertung der Chromatogramme diente das Programm *Liquid LC*.^[83]

Die zur Bestimmung des Reaktionsmechanismus verwendete analytische HPLC stammt von der Firma Thermo Scientific und besteht aus einer P680 Pumpe, einem ASI 100 Autosampler, einem TCC-100 Säulenofen und einem UVD340U UV-Detektor. Die

Experimenteller Teil

verwendete Säule für die Messungen an der analytischen HPLC ist eine ProntoSil 120-5-C18-H 5,0 μm (150*4,6 mm) der Firma Bischoff. Zur Auswertung der Chromatogramme diente das Programm *Chromeleon*.^[84]

Die Cyclovoltammogramme wurden an einem Zellstand BAS C2 mit einem BAS 100/BW 2 Ver. 2 Potentiostaten unter Argon bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine Quecksilbertropfelektrode verwendet, als Gegenelektrode ein Platindraht und das Potential gegen eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode gemessen.

Kristallstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Volker Huch am Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes an den Diffraktometern IPDS der Firma Stoe oder X8 Apex, Nonius Kappa CCD der Firma Bruker durchgeführt. Die Berechnung der Datensätze erfolgte durch Herrn Dr. Bernd Morgenstern und Herrn Dr. Christian Neis unter Verwendung der Programme *SHELXS-97*^[85] und *SHELXL-97*.^[86] Für die Darstellung der Strukturen wurde das Programm *Diamond 3.0*^[87] verwendet.

Potentiometrische Titrationsen wurden unter Verwendung eines pH/mV-Meters 713 der Firma Metrohm AG und einer I₀Line-Elektrode mit interner Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode der Firma Schott Instruments durchgeführt. Als Dosiereinheit für die Titrationslösungen 0.1 M KOH und 0.1 M HCl der Firma Merck diente eine vollautomatisierte Kolbenbürette (Dosimat 665 oder 765) der Firma Metrohm AG. Zur automatisierten Aufnahme der Daten und zur Steuerung der Titrationsanlage wurde das Programm *MESSLABOR*^[88] verwendet. Alle Messungen wurden in doppelwandigen, thermostatisierten 50 ml Glasgefäßen bei konstanter Temperatur von 25 °C und unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgas wurde durch eine 0.1 M KCl-Lösung geleiteter Stickstoff verwendet. Die Ionenstärke der Lösung wurde durch Zugabe von KCl, das als Inertelektrolyt dient, auf 0.1 M eingestellt. Vor und nach jeder Messung wurde eine Kalibriertitration der 2 mM HCl-Lösung der Ionenstärke 0.1 M durchgeführt. Aus den Kalibrierungen wurde mit Hilfe des Programms *ELEKTRODEN-KALIBRIERUNG*^[70] das Standardpotential der Elektrode (E°) ermittelt.

Gleichgewichtskonstanten wurden mit dem Computerprogramm *Hyperquad2008*^[71] bestimmt. Der pH-Wert wurde als $-\log[\text{H}^+]$ definiert. Für die Autoprotolyse des Wassers wurde der Literaturwert ($\text{p}K_w = 13.78$ bei $I = 0.1 \text{ M}$ und 25 °C)^[89] verwendet und konstant gehalten. Als Standardpotential der Elektrode (E°) wurde der jeweilige Mittelwert aus der Vor- und Nachkalibrierung eingesetzt. Aus den bestimmten Gleichgewichtskonstanten wurde mit dem Programm *HYSS2009*^[73] die Teilchenverteilung berechnet.

Titrationslösungen wurden in einem 110 ml Messkolben mit entionisiertem Milli-Q-Wasser angesetzt. Im Falle von Co(II) wurden die Titrationslösungen aufgrund der hohen

Experimenteller Teil

Oxidationsempfindlichkeit des Metalls mit dem entgasten und entionisiertem Milli-Q-Wasser angesetzt. Zum Ansetzen der Titrationslösung wurden die Ligandstammlösungen verwendet, deren Gehalt mittels potentiometrischer Titrations bestimmt wurde. Die Ligandkonzentration wurde durch Zugabe der Stammlösung auf 1 mM eingestellt. Die Ionenstärke wurde mit KCl-Zugabe auf 0.1 M eingestellt. Zur dieser Lösung wurden Titrisol-Metallstammlösungen der Firma Merck AG im gewählten Verhältnis zugesetzt.

3.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Konditionieren des Kationenaustauscherharzes

Als Kationenaustauscherharz wurde DOWEX 50 W-X2 der Firma Fluka verwendet. Vor der erstmaligen Verwendung wurde das Harz mehrmals mit Wasser gewaschen, dann wurde dieses 24 Stunden in Wasser gequell. Nach dem Quellvorgang wurde das Austauscherharz in eine Chromatographiesäule gefüllt und mit 1000 ml Wasser gespült. Anschließend wurde das Kationenaustauscherharz, um die Verunreinigungen zu entfernen, mit 1000 ml 6 M HCl eluiert und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Eluats gespült.

Nach der Verwendung wurde die Säule mit 1000 ml 6 M HCl eluiert und anschließend mit entionisiertem Wasser bis zur Neutralität des Eluats gespült.

Konditionieren des Anionenaustauscherharzes

Als Anionenaustauscherharz wurde DOWEX 2X8-200 der Firma Sigma Aldrich verwendet. Vor der erstmaligen Verwendung wurde das Harz mehrmals mit Wasser gewaschen, dann 24 Stunden in Wasser gequell. Nach dem Quellvorgang wurde das Austauscherharz in eine Chromatographiesäule gefüllt, mit 1000 ml Wasser gespült und mit 1000 ml 3 M Salzsäure gereinigt. Das Anionenaustauscherharz wurde dann erneut bis zur neutralen Reaktion des Eluats mit entionisiertem Wasser gespült. Das Harz wurde in die OH⁻-Form gebracht, dazu wurde die Chromatographiesäule mit 1000 ml 1 M Natronlauge eluiert. Nach dem Spülvorgang bis zur Neutralität kann das Anionenaustauscherharz verwendet werden.

Nach der Verwendung wurde die Säule mit 1000 ml 3 M Salzsäure eluiert und anschließend mit entionisiertem Wasser neutral gewaschen.

Experimenteller Teil

Konditionierung des SP-Sephadex C25

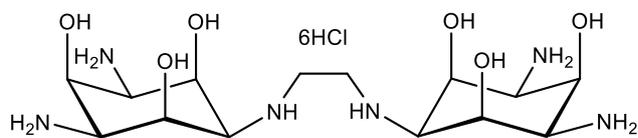
50 g SP-Sephadex C25 wurden, nach vorhergehendem Quellen in 500 ml Wasser über Nacht, in eine Chromatographiesäule gefüllt und mit 1000 ml destilliertem Wasser gespült. Nach jeder Verwendung der Säule wurde diese mit einer 0.1 M Lösung des Elutionsmittels gespült und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Eluats gewaschen.

Vorbereiten einer Kieselgelchromatographiesäule

Eine Chromatographiesäule ohne Fritte wurde mit Glaswolle präpariert. Auf die Glaswolle wurde eine dünne Siliciumdioxidschicht (Seesand) aufgebracht. Das Kieselgel 60 wurde mit dem Laufmittelgemisch aufgeschlämmt und in die Trennsäule überführt. Auf das Kieselgel wurde zusätzlich eine dünne Schicht von Siliciumdioxid aufgebracht, auf diese konnte die zu reinigende Probelösung aufgetragen werden.

3.4 Synthese der organischen Verbindungen

3.4.1 Synthese von *bis-taci*



0,40 g (0,822 mmol) ttbn · 3 H₂O und 4 g (0,1 mol) NaOH wurde in 24 ml eines Ethylenglykol/Wasser-Gemisches (3:1)

gelöst. Die Lösung wurde 24 h bei einer Lösungstemperatur von 125 °C gerührt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer beobachtete man eine Farbvertiefung der schwach gelblichen Lösung zu braun-schwarz. Das Reaktionsgemisch wurde mit 1 M HCl bis zur sauren Reaktion der Lösung versetzt, wobei sich in einem neutralen pH-Bereich ein Niederschlag gebildet hat. Die Lösungsfarbe änderte sich mit abnehmendem pH-Wert von braun-schwarz zu dunkel-gelb. Die Lösung wurde abfiltriert, am RV eingeeengt und auf eine Kationenaustauschersäule DOWEX 50WX2 gegeben. Die Säule wurde nacheinander mit je 1000 ml Wasser, 1 M HCl, 3 M HCl und dann mit 2000 ml 6 M HCl eluiert. Die letzte Fraktion wurde am RV bis auf ca. 100 ml eingeeengt, wobei sich beim Einengen ein Niederschlag gebildet hat. Der Niederschlag wurde abfiltriert und 24 h am HV getrocknet. Das Produkt wurde als weißes - leicht bräunliches Hexachloridsalz in Form eines Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0,414 g (0,652 mmol, 79%)

Charakterisierung

¹H-NMR (D₂O, TMPS, pH* < 2): δ = 3.74 (t, J = 3.2 Hz, 4 H), 3.77 (s, 4 H), 3.85 (t, J = 2.7 Hz, 2 H), 4.46 (t, J = 2.7 Hz, 2 H), 4.60 (t, J = 2.9 Hz, 4 H) ppm.

¹³C-NMR (D₂O, TMPS, pH* < 2): δ = 43.7, 53.4, 60.5, 67.3, 68.7 ppm.

IR: 601, 642, 729, 851, 897, 949, 1030, 1110, 1139, 1360, 1425, 1471, 1499, 1574, 2836(br) cm⁻¹.

Elementaranalyse für *bis-taci* · 6HCl · 2H₂O = C₁₄H₃₈Cl₆N₆O₆ · 2H₂O:

(M = 635,24 g/mol):

	C	H	N
Berechnet	25,99	6,67	12,99
Gefunden	26,09	6,67	12,79

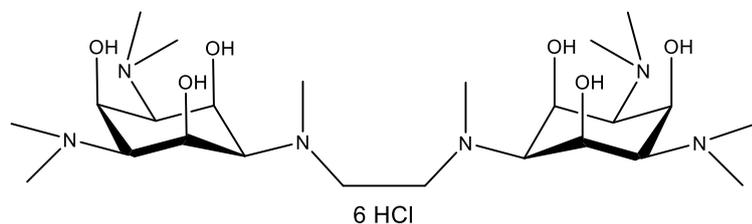
Experimenteller Teil

Das freie Amin konnte durch Anionenaustauscherchromatographie in quantitativen Ausbeuten in Form eines weißen Feststoffs dargestellt werden.

Wiedergewinnung von nicht umgesetzten ttbn:

Die 3 M-Fraktion wurde ebenfalls am RV bis auf wenige Milliliter eingeeengt und anschließend mit 20 ml Methanol versetzt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, am HV getrocknet und wieder bei der Synthese von *bis-taci* eingesetzt.

3.4.2 Synthese von *bis-taci*



0,5 g (2,08 mmol)
Platindioxidhydrat wurden in ca.
200 ml 40 %-ige wässrige
Formaldehydlösung suspendiert.
Die Suspension wurde in einem

Autoklav kurze Zeit (ca. 10 min) bei einem Wasserstoffdruck von 5 bar und Raumtemperatur unter Rühren vorhydriert. Man gab anschließend 621 mg (0,98 mmol) *bis-taci* · 6HCl zu. Mit der konz. HCl wurde der pH-Wert auf 1 eingestellt. Anschließend wurde bei einem Wasserstoffdruck von 5 bar und 400 Umdrehungen pro Minute für 10 Tage hydriert. Nach der Hydrierung wurde die Lösung durch Filtration vom Katalysator befreit. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer von Lösemittel befreit. Der feste Rückstand wurde mit 200 ml 3 M HCl aufgenommen und 24 Stunden bei RT gerührt. Die Suspension wurde abfiltriert, und das Filtrat wurde auf Kationentauschersäule aufgetragen. Die Säule wurde nacheinander mit je 1000 ml Wasser, 1 M HCl, 3 M HCl und dann mit 2000 ml 6 M HCl eluiert. Die 6 M Fraktion wurde am Rotationsverdampfer von Lösemittel befreit. Das Produkt wurde als leicht bräunliches Hexachloridsalz in Form eines Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0,315 g (0,373 mmol, 38%)

Charakterisierung

¹H-NMR (D₂O, TMS, pH* < 2):

δ = 3.06 (s, 6 H), 3.14 (s, 24 H), 3.41 (t, J=2.45 Hz, 2 H), 3.55 (t, J=2.93 Hz, 4 H), 3.76 (s, 4 H), 4.93 (m, 6 H) ppm.

Experimenteller Teil

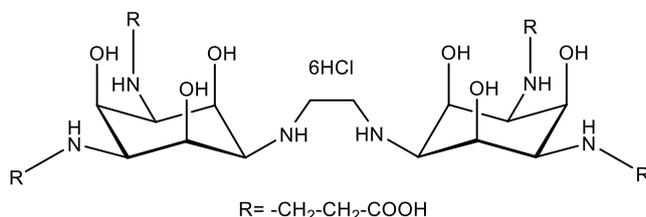
$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , TMPS , $\text{pH}^* < 2$): $\delta = 41.87, 44.69, 51.59, 64.37, 65.42, 65.74, 67.5$ ppm.

Elementaranalyse für $\text{bis-tdci} \cdot 6\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Cl}_6\text{N}_6\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

($M = 845,55$ g/mol):

	C	H	N
Berechnet	34,27	8,09	9,99
Gefunden	34,12	7,50	10,33

3.4.3 Synthese von *bis-tacidp*



200 mg (0,31 mmol) *bis-taci* wurden mit 30 ml Methanol suspendiert und mit Acrylnitril solange tropfenweise versetzt, bis die Trübung sich deutlich verringerte. Die Lösung wird 24 h bei RT gerührt. Das

Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 15 ml 25%-iger Natronlauge versetzt und 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Lösung für weitere 24 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der feste Rückstand wurde in 10 ml 1M HCl gelöst und auf Kationentauschersäule aufgetragen. Die Säule wurde nacheinander mit je 1000 ml Wasser, 500 ml 1 M HCl, 500 ml 3 M HCl und dann mit 1000 ml 6 M HCl eluiert. Die 6 M Fraktion wurde am Rotationsverdampfer von Lösemittel befreit. Das Produkt wurde als leicht bräunliches Hexachloridsalz in Form eines Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 115 mg (0,118 mmol, 36%)

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , TMPS , $\text{pH}^* < 2$): $\delta = 2.97$ (m, 8 H), 3.56 (m, 8 H), 3.74 (m, 1 H), 3.76 (m, 4 H), 3.83 (s, 4 H), 3.86 (m, 1 H), 4.74 (m, 2 H), 4.78 (m, 4 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , TMPS , $\text{pH}^* < 2$): $\delta = 32.9, 43.6, 43.7, 59.7, 59.8, 60.2, 66.1, 66.3, 177.0$ ppm.

Elementaranalyse für $\text{bis-tacidp} \cdot 6\text{HCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{Cl}_6\text{N}_6\text{O}_{14} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

Experimenteller Teil

($M = 973,50 \text{ g/mol}$):

	C	H	N
Berechnet	32,11	6,21	8,62
Gefunden	32,19	6,06	8,27

3.4.4 Synthese von r- und s-tacp

3.4.4.1 Cracken von Dicyclopentadien



250 ml (1,85 mol) Dicyclopentadien wurden in einem Rundkolben gegeben und über einer verspiegelten Vigreuxkolonne (Ölbadtemperatur 175°C) destilliert ($T_{\text{ü}} = 38^\circ\text{C}$). Das entstandene, farblose Destillat wurde im Eisbad aufgefangen. Das Produkt wurde in Form einer leicht gelblichen klaren

Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 66,01g (0,99 mol)

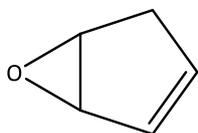
Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 3.00$ (m, 2H), 6.48 (m, 2H), 6.58 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 41.61$, 132.25, 133.18 ppm.

IR: 511, 520, 568, 595, 619, 647, 674, 914, 935, 1251, 1290, 2821, 2846, 2854 cm^{-1} .

3.4.4.2 Synthese von 3,4-Epoxycyclopenten



Zu einer auf 0°C herabgekühlten Suspension bestehend aus 294,36 g (2,78 mol) wasserfreiem Natriumcarbonat sowie 750 ml Dichlormethan wurden 48,58 g (735 mmol) Cyclopentadien zugegeben. Innerhalb der nächsten zwei Stunden wurden 136,11 g (688,11 mmol) 39%-ige Peroxyessigsäure mit einer Spatelspitze Natriumacetat dazu getropft. Die zugedeckte Suspension wurde über Nacht rühren gelassen, bis keine Peroxide mehr vorhanden waren. Mithilfe von Iodkaliumstärkepapier wurden die vorhandenen Peroxide getestet. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und drei Mal mit je 100 ml Dichlormethan gewaschen. Am Rotationsverdampfer wurde das Filtrat eingengt und zur anschließenden Reinigung bei einer Ölbadtemperatur von 55°C im Vakuum (30 mbar, $T_{\text{ü}} = 26^\circ\text{C}$) destilliert, wobei das

Experimenteller Teil

aufgefangene Destillat im Eisbad gekühlt wurde. Das Produkt wurde in Form einer leicht gelblichen klaren Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 25,08 g (205,48 mmol, 79%)

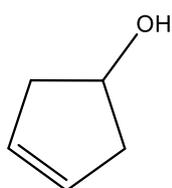
Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.39 (m, 1H), 2.64 (m, 1H), 3.83 (m, 1H), 3.92 (m, 1H), 5.98 (m, 1H), 6.15 (m, 1H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 35.59, 56.84, 59.21, 131.28, 137.86 ppm.

IR: 707, 775, 806, 821, 908, 958, 1004, 1106, 1160, 1216, 1278, 1344, 1373, 1413, 1492, 1585, 1629, 1668, 1710, 1741, 2811, 2904, 3041 cm⁻¹.

3.4.4.3 Reduktion von 3,4-Epooxycyclopenten zu Cyclopent-3-en-1-ol



250 ml wasserfreier Diethylether wurden zunächst im Eisbad auf 0°C herunter gekühlt und langsam mit 6,22 g (163,89 mmol) Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Anschließend wurden 25,08 g (305,48 mmol) 3,4-Epooxycyclopenten langsam dazu getropft und 3 h bei 0°C gerührt. Zur Reaktion wurden 15 ml Milli-Q-Wasser langsam dazu getropft und für weitere 24 h bei Raumtemperatur rühren gelassen. Zum Trocknen des Reaktionsgemisches wurde Magnesiumsulfat verwendet. Anschließend wurde die feste Phase abfiltriert und mit 100 ml Diethylether gewaschen. Schließlich wurde das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Das Produkt wurde in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 17,18 g (204,24 mmol, 79%)

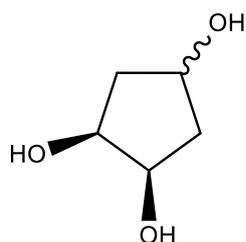
Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.32 (m, 2H), 2.64 (m, 2H), 4.52 (m, 1H), 5.73 (m, 2H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 42.77, 71.62, 128.26 ppm.

IR: 829, 873, 946, 1045, 1106, 1193, 1222, 1280, 1320, 1353, 1428, 3311, 1612, 2840, 2917, 3058, cm⁻¹.

3.4.4.4 Synthese von 1,2,4-Cyclopentantriol



17,18 g (204,24 mmol) Cyclopent-3-en-1-ol wurden mit 34,077 g (391,12 mmol) 4-Methylmorpholin-4-oxid Monohydrat in einem Gemisch aus 80 ml Wasser und 80 ml Aceton vorgelegt. Zum klaren Reaktionsgemisch wurde 1 ml eines 2.5% Osmiumtetroxid-Katalysators hinzugegeben, wobei sich die Lösung sofort gelb färbte. Nach 48 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das

Reaktionsgemisch mit 3,379 g (17,77 mmol) Natriumdisulfit versetzt und weitere 24 Stunden gerührt. Durch die Zugabe von Natriumdisulfit wurde das Osmiumtetroxid zu einer nichtflüchtigen Spezies reduziert. Der pH der Lösung wurde mit 50%-iger Schwefelsäure auf einen Wert von 2 eingestellt, um das Morpholin aus der Reaktion zu eliminieren. Anschließend wurde die Lösung dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert, wobei sich die wässrige Phase dunkelgrün und die organische Phase hellgelb färbte. Zur Aufreinigung wurde die wässrige Phase zunächst eingeeengt und anschließend über einen Kationenaustauscher (DOWEX 50WX2) gegeben. Es wurde so lange mit destilliertem Wasser durchgespült, bis die Eluate farblos waren. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer vom Eluat entfernt und anschließend am Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde in Form eines leicht gelblichen Öls erhalten, welches aus einem Diastereoisomerengemischs des Triols bestand.

Ausbeute: 16,49 g (139,59 mmol, 68%)

Charakterisierung:

Diastereoisomer 1: (1*R*,2*S*,4*s*)-Cyclopentantriol

¹H-NMR (D₂O, TMPS): δ = 1.84 (m, 2H), 2.05 (m, 2H), 4.23 (m, 2H), 4.45 (m, 1H) ppm.

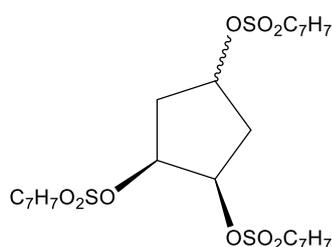
¹³C-NMR (D₂O, TMPS): δ = 42.49, 71.83, 75.32 ppm.

Diastereoisomer 2: (1*R*,2*S*,4*r*)-Cyclopentantriol

¹H-NMR (D₂O, TMPS): δ = 1.64 (m, 2H), 2.28 (m, 2H), 3.98 (m, 2H), 4.23 (m, 1H) ppm.

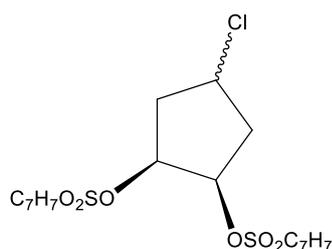
¹³C-NMR (D₂O, TMPS): δ = 42.17, 71.34, 75.07 ppm.

3.4.4.5 Synthese von Cyclopentan-1,2,4-tritoluolsulfonsäureester



In einer auf 0°C herabgekühlten wasserfreien Pyridinlösung wurden 6,172 g (52,26 mmol) des Diastereoisomerengemischs von 1,2,4-Cyclopentantriol gelöst. Innerhalb von 40 Minuten wurden 35,106 g (184,14 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid bei 0°C dazugegeben. Anschließend wurden weitere 10 Minuten bei 0°C gerührt.

Danach wurde das Eisbad entfernt und 24 Stunden lang bei Raumtemperatur nachgerührt, wobei eine rote Suspension entstand. Anschließend wurde die Suspension abfiltriert und das Filtrat unter Rühren auf ein Wasser-Eis-Gemisch hinzugetropft. Diese Suspension wurde 72 Stunden bei 4°C im Kühlschrank stehen gelassen, bis sich ein rosafarbenes Harz abgesetzt. Danach wurde die wässrige Phase abdekantiert. Das entstandene Harz wurde mit Acetonitril aufgenommen und bis zur Trockne eingeeengt. Nach dem Trocknen am HV wurde das Produkt in Form eines öligen Produktgemisches erhalten.



Als Nebenprodukt bei dieser Reaktion entstand zusätzlich in dem Produktgemisch die chlorierte Form der beiden Diastereomere.

Das Rohprodukt wurde in 10 ml Acetonitril pro 1 g Substanz gelöst. Anschließend erfolgte eine Aufreinigung und Trennung der Stereoisomere durch die präparative HPLC (Acetonitril*/H₂O 70/30). Die nach der Trennung entstandenen vier Fraktionen wurden am RV vom Lösemittel befreit und die erhaltenen Feststoffe im Hochvakuum getrocknet.

*Acetonitril wurde bei 190 mbar und 40°C destilliert und bei der Reinigung und Trennung des Stereoisomerengemisches wieder eingesetzt.

Die jeweiligen Fraktionen wurden vereinigt aufgearbeitet.

Charakterisierung:

Peak 1: Retentionszeit 100 min

¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.28 (m, 2H), 2.45 (s, 6H), 2.49 (m, 2H), 4.09 (m, 1H), 4.67 (m, 2H), 7.34 (m, 4H), 7.74 (m, 4H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 21.63, 39.52, 50.21, 77.79, 127.86, 129.85, 133.06, 145.13 ppm.

Experimenteller Teil

Elementaranalyse für (4*r*)-Chlorocyclopentan-(1*R*,2*S*)-ditoluolsulfonat = $C_{19}H_{21}ClO_6S_2 \cdot 0,21H_2O$:

(M = 448,73 g/mol):

	C	H	N
Berechnet	50,85	4,81	0
Gefunden	50,82	4,59	0

Peak 2: Retentionszeit 125 min

1H -NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.20 (m, 2H), 2.45 (s, 6H), 2.57 (m, 2H), 4.43 (m, 1H), 4.91 (m, 2H), 7.34 (m, 4H), 7.73 (m, 4H) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl₃, TMS): δ = 21.55, 40.42, 52.50, 78.07, 127.78, 129.82, 132.79, 145.13 ppm.

Elementaranalyse für (4*s*)-Chlorocyclopentan-(1*R*,2*S*)-ditoluolsulfonat = $C_{19}H_{21}ClO_6S_2 \cdot 0,38H_2O$:

(M = 451,8 g/mol):

	C	H	N
Berechnet	50,51	4,86	0
Gefunden	50,47	4,57	0

Peak 3: Retentionszeit 148 min

1H -NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.18 (m, 4H), 2.45 (s, 9H), 4.61 (m, 2H), 4.80 (m, 1H), 7.33 (m, 6H), 7.73 (m, 6H) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl₃, TMS): δ = 21.66, 35.83, 75.50, 77.20, 127.68, 127.85, 129.88, 129.93, 133.02, 133.36, 145.07, 145.15 ppm.

Elementaranalyse für (1*R*,2*S*,4*r*)-Cyclopentantritoluolsulfonat = $C_{26}H_{28}S_3O_9$:

(M = 580,68 g/mol):

	C	H	N
Berechnet	53,78	4,86	0
Gefunden	54,36	4,82	0

Experimenteller Teil

Peak 4: Retentionszeit 175 min

¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.06 (m, 2H), 3.31 (m, 2H), 2.44 (d, 9H), 4.78 (m, 2H), 4.93 (s, 1H), 7.32 (m, 6H), 7.7 (m, 6H) ppm.

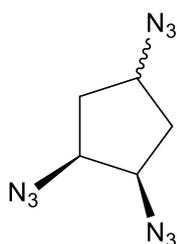
¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 21.56, 36.59, 76.95, 77.81, 127.64, 127.77, 129.84, 129.99, 132.64, 132.83, 145.17, 145.26 ppm.

Elementaranalyse für (1*R*,2*S*,4*s*)-Cyclopentantritoluolsulfonat = C₂₆H₂₈S₃O₉:

(M = 580,68 g/mol):

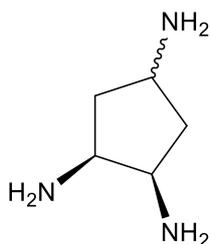
	C	H	N
Berechnet	53,78	4,86	0
Gefunden	54,25	4,86	0

3.4.4.6 Synthese von Triazidocyclopentan



In 70 ml wasserfreiem DMF wurden 5,86 g (10,1 mmol) Cyclopentan-1,2,4-tritoluolsulfonsäureester gelöst. Zur klaren, hellbraunen Lösung wurden 7,668 g (118 mmol) Natriumazid zugegeben und bei 115°C 48 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Verlaufe der Reaktion färbte sich die Lösung rot und es bildete sich ein Feststoff. Der Feststoff wurde vorsichtig abfiltriert und zweimal mit je 50 ml DMF gewaschen. Aufgrund der explosiven Eigenschaft der Azide wurden die vereinigten Filtrate ohne weitere Aufarbeitung direkt in den Autoklaven zur Hydrierung gegeben.

3.4.4.7 Synthese von Triaminocyclopentan



Zunächst wurden 400 mg Palladium auf Kohlenstoff (10% Pd/C) zu den vereinigten Filtraten hinzugegeben und bei einem Wasserstoffdruck von 5 bar im Autoklaven hydriert. Die Erneuerung des Wasserstoffdrucks erfolgte alle 3 Stunden und jeweils alle 2 Stunden am Folgetag. Daraufhin wurde die Lösung abfiltriert, um das Filtrat vom Katalysator zu befreien. Das dunkelrote Filtrat wurde mit konzentrierter HCl auf einen pH-Wert von 1 gebracht und anschließend mit Wasser auf ein Volumen von 600 mL verdünnt. Zur Aufreinigung wurde das Filtrat auf einen

Experimenteller Teil

Kationenaustauscher gegeben und mit ca. 2 l destilliertem Wasser eluiert, bis das Eluat neutral war. Danach wurde mit 1000 ml 0,5 M HCl, 1000 ml 1 M HCl sowie 2000 ml 3 M HCl eluiert. Die 3 M HCl-Fraktion wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und getrocknet. Zur Aufreinigung und Eliminierung des Katalysators wurde der braune Feststoff in 6 M HCl gelöst und mit Ethanol versetzt. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Die Mutterlauge wurde wiederum mit Ethanol versetzt und über Nacht bei 0°C aufbewahrt, der gebildete ND wurde ebenfalls abfiltriert. Das Produkt aus den vereinigten ND wurde in Form eines leicht gelblichen Feststoffs erhalten.

(s)-tacp:

Ausbeute: 1,246 g (5,55 mmol, 55 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (D₂O, TMPS): δ = 2.40 (m, 2H), 2.54 (m, 2H), 4.15 (m, 2H), 4.20 (m, 1H) ppm.

¹³C-NMR (D₂O, TMPS): δ = 35.38, 49.61, 54.49 ppm.

Elementaranalyse für (s)-tacp · 3HCl = C₅H₁₃N₃ · 3HCl:

M = 224,560 g/mol:

	C	H	N
Berechnet	26,74	7,18	18,71
Gefunden	27,32	7,01	18,03

(*r*)-tacp:

Ausbeute: 1,346 g (5,99 mmol, 62 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (D₂O, TMPS): δ = 2.10 (m, 2H), 2.83 (m, 2H), 3.90 (m, 1H), 4.05 (m, 2H) ppm.

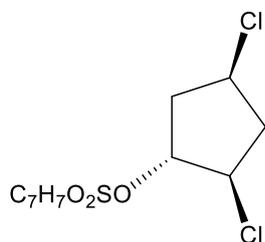
¹³C-NMR (D₂O, TMPS): δ = 35.37, 49.13, 53.16 ppm.

Elementaranalyse für (*r*)-tacp · 3HCl = C₅H₁₃N₃ · 3HCl:

M = 224,560 g/mol:

	C	H	N
Berechnet	25,19	7,42	17,62
Gefunden	25,39	7,51	17,35

3.4.4.8 Synthese von (1*R*,2*R*,4*R*)-2,4-Dichlorocyclopentan-1-toluolsulphonsäure-ester



585 mg (1,00 mmol) des (1*R*,2*S*,4*r*)-Cyclopentantritoluolsulfonat wurden in 4,9 mL absolutem Pyridin gelöst und mit 133 mg (3,14 mmol) LiCl versetzt. Die Reaktionsmischung wurde fünf Tage lang bei 60 °C unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wurde in 50 mL Eiswasser getropft. Die erhaltene Suspension wurde mit Wasser auf 500 mL verdünnt und für 48 Stunden im Kühlschrank

aufbewahrt. Die wässrige Phase wurde abdekantiert. Der ölige Rückstand wurde in 10 mL Acetonitril gelöst und auf einer präparative HPLC-Säule aufgetragen. Die Trennung erfolgte mit einer Mischung aus ACN und Wasser (68:32) als Laufmittel. Es ergaben sich drei Fraktionen (36,5 mg, 7,22 mg, 103,7 mg), die im Hochvakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 36,5 mg (0,11 mmol, 11 %)

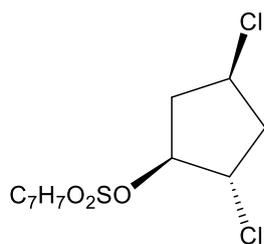
Charakterisierung:

¹H-NMR (D₂O, TMPS): δ = 2.14 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.41 (m, 2H), 2.86 (m, 1H), 4.11 (m, 1H), 4.28 (m, 1H), 4.88 (m, 1H), 7.30 (m, 2H), 7.73 (m, 2H) ppm.

Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , TMPS): $\delta = 21.88, 41.69, 44.41, 53.59, 59.07, 87.01, 128.10, 130.18, 133.05, 145.62$ ppm.

3.4.4.9 Synthese von (1*S*,2*S*,4*R*)-2,4-Dichlorocyclopentan-1-toluolsulphonsäure-ester



1,82 g (3,13 mmol) des (1*R*,2*S*,4*s*)-Cyclopentantritoluolsulfonat wurden in 15 mL absolutem Pyridin gelöst und mit 411 mg (9,69 mmol) LiCl versetzt. Die Reaktionsmischung wurde fünf Tage lang bei 60 °C unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wurde in 50 mL Eiswasser getropft. Die erhaltene Suspension wurde mit Wasser auf 1500 mL verdünnt und für 48 Stunden im Kühlschrank

aufbewahrt. Die wässrige Phase wurde abdekantiert. Der ölige Rückstand wurde in 10 mL Acetonitril gelöst und auf eine präparative HPLC-Säule aufgetragen. Die Trennung erfolgte mit einer Mischung aus ACN und Wasser (68:32) als Laufmittel. Es ergaben sich drei Fraktionen (321 mg, 180 mg, 31 mg), die im Hochvakuum getrocknet wurden.

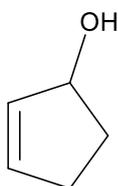
Ausbeute: 312 mg (0,97 mmol, 31 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , TMPS): $\delta = 2.10$ (m, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.49 (m, 2H), 2.81(m, 1H), 4.41 (m, 2H), 4.84 (m, 1H), 7.37 (m, 2H), 7.80 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , TMPS): $\delta = 21.48, 40.97, 44.16, 53.85, 60.03, 85.72, 127.66, 129.81, 132.71, 145.11$ ppm.

3.4.4.10 Synthese von 2-Cyclopenten-1-ol



5,00g (60,9mmol) 2-Cyclopenten-1-on und 22,69 g (60,9 mmol) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurden in 153 ml Methanol gelöst und im Eisbad auf 0°C heruntergekühlt. Das NaBH_4 wurde langsam zu der Lösung hinzugegeben, während sich unter starker Gasentwicklung eine weiße Emulsion bildete. Nach einer Stunde wurde die Emulsion mit 100 ml Wasser hydrolysiert und dreimal mit je 100 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt das Produkt als eine schwach gelbliche Flüssigkeit.

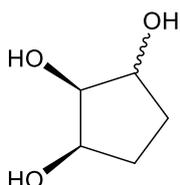
Ausbeute: 4,51 g (53,6 mmol, 88%)

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.68$ (m, 2H), 2.25 (m, 2H), 2.48 (m, 1H), 4.87 (bs, 1H), 5.83 (m, 1H), 5.98 (m, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 30.94$, 33.26, 77.57, 133.24, 135.14 ppm.

3.4.4.11 Synthese von 1,2,3-Cyclopentantriol



1,22 g (14,5 mmol) 2-Cyclopenten-1-on und 2,37 g (17,6 mmol) 4-Methylmorpholin-N-oxid wurden in Lösemittelgemisch aus 14 ml Wasser und 14 ml Aceton gelöst und mit 0,5 ml OsO_4 -Lösung versetzt. Die Lösung färbt sich gelb. Nach 48 Stunden wurden die Reaktion durch Zugabe von 235 mg (1,23 mmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ abgequentscht und weitere 24 Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung mit 50%iger Schwefelsäure auf pH 2 angesäuert und dreimal mit 40 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die wässrige Phase wurde eingeeengt, auf eine Kationentauschersäule gegeben und mit 1,5 l Wasser eluiert. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und am Hochvakuum getrocknet. Man erhielt das Produkt als einen weißen stark hygroskopischen Feststoff.

Ausbeute: 0,940 g (7,97 mmol, 55%)

Experimenteller Teil

Charakterisierung:

Diastereoisomer 1: Asymmetrisches

¹H-NMR (D₂O, TMPS): $\delta = 1.47$ (m, 1H), 1.62 (m, 1H), 2.14 (sh, 2H), 3.79 (t, 1H), 4.12 (m, 2H) ppm.

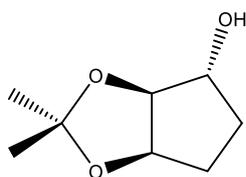
¹³C-NMR (D₂O, TMPS): $\delta = 30.46, 74.41, 78.46, 81.73$ ppm.

Diastereoisomer 2: Symmetrisches (unüberlagerte Signale)

¹H-NMR (D₂O, TMPS): $\delta = 1.75$ (m, 2H), 1.95 (m, 2H), 3.86 (t, 1H) ppm.

¹³C-NMR (D₂O, TMPS): $\delta = 31.18, 74.50, 76.72$ ppm.

3.4.4.12 Synthese von 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-ol



2,20 g (18,6 mmol) 1,2,3-Cyclopentantriol wurden in 125 ml DMF gelöst und im Eisbad auf 4°C gekühlt. Zu der gekühlten Lösung wurden 84 mg Toluolsulfonsäure hinzugegeben und im Anschluss wurden langsam 5,81 ml (62,4 mmol) 2-Methoxypropen

hinzugetroppt. Die Lösung wurde 3 Stunden unter Kühlung bei 4°C und über Nacht bei RT gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung mit Triethylamin neutralisiert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der braune Feststoff wurde in Ethanol gelöst und mit Petroleumbenzin suspendiert, wobei sich ein Niederschlag gebildet hat. Der Niederschlag wurde abfiltriert und 24 h am HV getrocknet. Das Produkt wurde in Form eines weißen, leicht-bräunlichen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 2,30 g (14,5 mmol, 78%)

¹H-NMR (D₂O, TMPS): $\delta = 1.35$ (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.70 (m, 1H), 1.83 (m, 1H), 1.92-1.97 (sh, 2H), 4.15 (d, J=3.64 Hz, 1H), 4.49 (dd, J=1.48, 5.64 Hz, 1H), 4.89 (t, J=5.36 Hz, 1H) ppm.

¹³C-NMR (D₂O, TMPS): $\delta = 25.64, 27.69, 32.07, 32.44, 78.44, 83.36, 88.65, 113.28$ ppm.

Experimenteller Teil

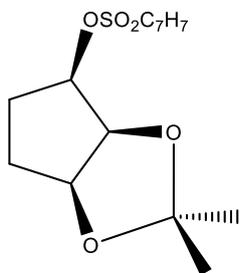
IR: 550, 564, 581, 628, 654, 694, 748, 778, 806, 843, 864, 885, 913, 933, 951, 970, 1011, 1035, 1057, 1098, 1149, 1171, 1195, 1314, 1348, 1376, 1447, 1601, 1980, 2051, 2163, 2324, 2937, 2988, 3387 cm^{-1} .

Elementaranalyse für 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-ol = $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$:

M = 158,195 g/mol:

	C	H	N
Berechnet	60,74	8,92	0
Gefunden	60,00	8,78	0

3.4.4.13 Synthese von 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-Toluolsulphonat



In einer auf 0°C herabgekühlten, wasserfreien Pyridinlösung wurden 1,02 g (6,3 mmol) des 2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-ol gelöst. Innerhalb von 40 Minuten wurden 1,28 g (6,7 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid bei 0°C dazugegeben. Anschließend wurden weitere 10 Minuten bei 0°C gerührt. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt.

Anschließend wurde die Suspension abfiltriert und das Filtrat unter Rühren auf ein Wasser-Eis-Gemisch hinzugegossen. Die entstandene Suspension wurde für 72 Stunden bei 4°C im Kühlschrank aufbewahrt. Es setzte sich ein farbloses Harz ab. Die wässrige Phase wurde abdekantiert. Das entstandene Harz wurde mit Acetonitril aufgenommen und bis zur Trockne eingengt und am HV getrocknet.

Ausbeute: 15 mg (0,048 mmol, 0,8%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.24$ (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.86 (m, 4H), 2.44 (s, 3H), 4.53 (m, 1H), 4.66 (m, 1H), 4.73 (m, 1H), 7.35 (m, 2H), 7.78 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 21.57$, 23.66 , 25.86 , 28.67 , 29.93 , 79.87 , 84.34 , 85.87 , 110.32 , 127.70 , 129.88 , 133.53 , 144.83 ppm.

Elementaranalyse für $C_{10}H_{26}CoN_6Cl_3 \cdot 1,79 H_2O$:

(M = 427,90 g/mol):

	C	H	N
Berechnet	28,07	6,97	19,64
Gefunden	28,59	6,96	18,89

3.5.1.2 Synthese von *cis*-[Co(III)(*r*-taccp)₂](ZnCl₄)Cl

80 mg der orangenen Substanz wurden in 2 ml dest. Wasser gelöst und mit 3 Tropfen konz. HCl versetzt. Anschließend wurde zu dieser Lösung eine Spatelspitze ZnCl₂ zugesetzt. Die Lösung wurde 5 min zum Sieden erhitzt und anschließend heiß abfiltriert. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels wurden orangene Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

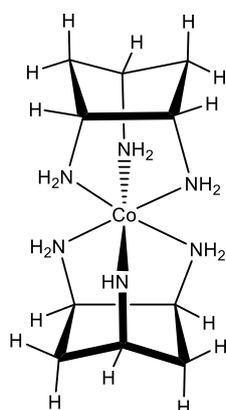
Charakterisierung

¹H-NMR (D₂O, TMPS): δ = 1.73 (m, 2H), 2.00 (m, 2H), 3.40 (m, 1H), 3.47 (m, 1H), 3.65 (m, 1H) ppm.

¹³C-NMR (D₂O, TMPS): δ = 41.04, 41.16, 53.81, 57.52, 57.89 ppm.

IR: 613, 635, 673, 746, 768, 781, 795, 835, 969, 1016, 1089, 1138, 1165, 1212, 1314, 1363, 1462, 1547, 1605, 1982, 2049, 2165, 2325, 3113, 3518 cm⁻¹.

3.5.1.3 Synthese von *trans*-[Co(III)(*r*-taccp)₂](ZnCl₄)Cl



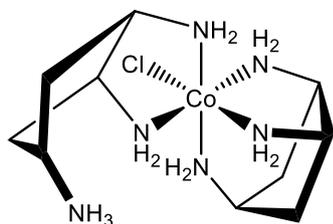
50 mg der rosafarbenen Substanz wurden in 2 ml dest. Wasser gelöst und mit 3 Tropfen konz. HCl versetzt. Anschließend wurde zu dieser Lösung einer Spatelspitze ZnCl₂ zugesetzt. Die Lösung wurde 5 min zum Sieden erhitzt und anschließend heiß abfiltriert. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels wurden pink-rote Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Charakterisierung: Außer einer Röntgenstruktur konnte noch keine

Experimenteller Teil

Charakterisierung dieser Verbindung durchgeführt werden.

3.5.1.4 Synthese von $[\text{Co(III)}(\text{Hr-tacp})(\text{r-tacp})\text{Cl}]\text{Cl}_3(\text{HCl})$

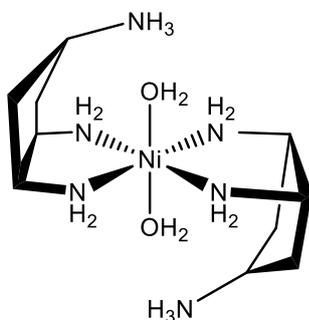


Die KOH-basische Kobalt(II)/*r-tacp*-Titrationslösung wurde für längere Zeit unter Luftatmosphäre stengelassen. Anschließend wurde die Lösung durch Zugabe von 1 M HCl auf pH 1 gebracht, auf einen Kationentauscher aufgetragen und nacheinander mit je 1000 ml Wasser, 1 M HCl, 3 M HCl und 6 M

HCl eluiert. Die letzte Fraktion wurde am RV eingengt und mit Ethanol überschichtet. Über Nacht bildeten sich orangefarbene Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Charakterisierung: Außer einer Röntgenstruktur konnte noch keine Charakterisierung dieser Verbindung durchgeführt werden.

3.5.1.5 Synthese von $[\text{Ni}(\text{Hr-tacp})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$



56 mg (0,21 mmol) Nickel(II)-sulfat Hexahydrat und 100,31mg (0,45 mmol) *r-tacp* wurden im 5 ml dest. Wasser gelöst und durch Zugabe von 0,1 M KOH auf pH 9 gebracht. Anschließend wurde die Lösung mit Ethanol überschichtet und unter Verschluss stehen gelassen. Nach mehreren Tagen bildeten sich Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Charakterisierung

Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{NiO}_{10}\text{S}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$:

($M = 555,25 \text{ g/mol}$):

	C	H	N
Berechnet	21,631	6,535	15,136
Gefunden	21,85	6,13	14,39

4 Kristallographischer Anhang

Kristallstrukturdaten von *bis-taci*

Kristalldaten und Struktur	sh3101
Identifikationsnummer	sh3101
Summenformel	$C_{14} H_{42} Cl_6 N_6 O_8$
Molekulargewicht	635.24
Temperatur	213(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	P2 (1)/c
Einheitszelle	$a = 9.450(3) \text{ \AA}$ $a = 90.00^\circ$ $b = 13.196(3) \text{ \AA}$ $b = 96.18(5)^\circ$ $c = 21.723(10) \text{ \AA}$ $\beta = 90.00^\circ$
Volumen	$2693.1(17) \text{ \AA}^3$
Z	4
Dichte (berechnet)	1.567 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.688 mm^{-1}
F(000)	1336
Kristallgröße	$0.35 \times 0.33 \times 0.25 \text{ mm}^3$
Theta Bereich für Datensammlung	2.44 to 26.00°
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 16, -26 \leq l \leq 26$
Aufgenommene Reflexionen	26257

Kristallographischer Anhang

Unabhängige Reflexionen	5288 [R(int) = 0.0814]
Vollständigkeit von Theta	= 26.00° 99.7 %
Absorptions Korrektur	Semi-empirisch Äquivalenten
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	5288 / 22 / 373
Goodness-of-fit on F2	0.880
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0786
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0679, wR2 = 0.0861
Restelektronendichte / größte Lücke	0.592 and -0.316 e.Å ⁻³

4s-Chlorocyclopentane-1*R*,2*S*-diyl bis(4-methanebenzenesulfonate)

Kristalldaten und Struktur	sh3561
Identifikationsnummer	sh3561
Summenformel	C ₁₉ H ₂₁ Cl O ₆ S ₂
Molekulargewicht	444.93
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	C 2/c
Einheitszelle	a = 17.7102(7) Å a = 90.00° b = 9.6189(3) Å b = 98.879(3)° c = 24.0401(8) Å g = 90.00°
Volumen	4046.2(2) Å ³
Z	8
Dichte (berechnet)	1.461 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.429 mm ⁻¹
F(000)	1856
Kristallgröße	0.58 x 0.35 x 0.12 mm ³
Theta Bereich für Datensammlung	1.71 to 31.38°.
Indexbereich	-25 ≤ h ≤ 25, -13 ≤ k ≤ 14, -35 ≤ l ≤ 34
Aufgenommene Reflexionen	46961
Unabhängige Reflexionen	6655 [R(int) = 0.0380]
Vollständigkeit von Theta	= 31.38° 99.8 %
Absorptions Korrektur	Semi-empirisch Äquivalenten

Kristallographischer Anhang

Max. und min. Transmission	0.9488 and 0.7878
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	6655 / 0 / 255
Goodness-of-fit on F2	1.034
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0846
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0498, wR2 = 0.0916
Restelektronendichte / größte Lücke	0.391 and -0.402 e.Å ⁻³

2,3-Isopropyliden-Cyclopentan-1-ol

Kristalldaten und Struktur	sh3452	
Identifikationsnummer	sh3452	
Summenformel	C ₈ H ₁₄ O ₃	
Molekulargewicht	158.19	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Einheitszelle	a = 6.0413(5) Å	a = 68.887(5)°
	b = 8.4682(7) Å	b = 75.912(5)°
	c = 8.8334(8) Å	g = 83.426(5)°
Volumen	408.71(6) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.285 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.097 mm ⁻¹	
F(000)	172	
Kristallgröße	0.39 x 0.33 x 0.16 mm ³	
Theta Bereich für Datensammlung	2.53 to 38.77°	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15	
Aufgenommene Reflexionen	17884	
Unabhängige Reflexionen	4644 [R(int) = 0.0237]	
Vollständigkeit von Theta	= 38.77°	99.1 %
Absorptions Korrektur	Semi-empirisch Äquivalenten	

Kristallographischer Anhang

Max. und min. Transmission	0.9845 and 0.9636
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	4644 / 2 / 207
Goodness-of-fit on F2	1.090
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0401, wR2 = 0.1105
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0507, wR2 = 0.1168
Restelektronendichte / größte Lücke	0.346 and -0.210 e.Å ⁻³

cis-[Co(III)(*r*-tacp)₂](ZnCl₄)Cl

Kristalldaten und Struktur	sh3580
Identifikationsnummer	sh3580
Summenformel	C ₁₀ H ₂₆ Cl ₅ Co N ₆ Zn
Molekulargewicht	531.92
Temperatur	143(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	Pbcn
Einheitszelle	a = 21.4069(6) Å α = 90.00° b = 15.9300(4) Å β = 90.00° c = 11.4133(3) Å γ = 90.00°
Volumen	3892.07(18) Å ³
Z	8
Dichte (berechnet)	1.816 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.777 mm ⁻¹
F(000)	2160
Kristallgröße	0.20 x 0.17 x 0.09 mm ³
Theta Bereich für Datensammlung	1.59 to 27.79°.
Indexbereich	-28 ≤ h ≤ 26, -20 ≤ k ≤ 20, -14 ≤ l ≤ 10
Aufgenommene Reflexionen	32606
Unabhängige Reflexionen	4595 [R(int) = 0.0619]
Vollständigkeit von Theta	= 27.79° 99.9 %
Absorptions Korrektur	Semi-empirisch Äquivalenten

Kristallographischer Anhang

Max. und min. Transmission	0.7922 and 0.6066
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4595 / 12 / 245
Goodness-of-fit on F^2	1.264
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0633, wR2 = 0.1290
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0776, wR2 = 0.1333
Restelektronendichte / größte Lücke	1.626 and -0.844 e.Å ⁻³

trans-[Co(III)(*r*-tacp)₂](ZnCl₄)(Cl)(H₂O)

Kristalldaten und Struktur	sh3631a
Identifikationsnummer	sh3631a
Summenformel	C ₁₀ H ₂₈ Cl ₅ Co N ₆ O Zn
Molekulargewicht	549.93
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	Pna21
Einheitszelle	a = 12.0407(16) Å α = 90.00° b = 15.592(2) Å β = 90.00° c = 10.8846(15) Å γ = 90.00°
Volumen	2043.4(5) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.788 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.651 mm ⁻¹
F(000)	1120
Kristallgröße	0.78 x 0.24 x 0.09 mm ³
Theta Bereich für Datensammlung	2.14 to 30.66°.
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -22 ≤ k ≤ 22, -12 ≤ l ≤ 15
Aufgenommene Reflexionen	21704
Unabhängige Reflexionen	5743 [R(int) = 0.0590]
Vollständigkeit von Theta	= 30.66° 98.7%
Absorptions Korrektur	Semi-empirisch Äquivalenten

Kristallographischer Anhang

Max. und min. Transmission	0.7925 and 0.2313
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5743 / 3 / 223
Goodness-of-fit on F^2	1.128
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0795$, $wR_2 = 0.2207$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0844$, $wR_2 = 0.2255$
Restelektronendichte / größte Lücke	5.424 and $-1.316 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

[Co(III)(H*r*-tacp)(*r*-tacp)Cl]Cl₃(HCl)

Kristalldaten und Struktur	sh3683
Identifikationsnummer	sh3683
Summenformel	C ₁₀ H ₃₆ Cl ₅ Co N ₆ O ₄
Molekulargewicht	240.28
Temperatur	132(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	P2 1/c
Einheitszelle	a = 8.2043(3) Å α = 90.00° b = 21.9893(8) Å β = 97.124(2)° c = 13.0214(4) Å γ = 90.00°
Volumen	2331.01(14) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.540 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.336 mm ⁻¹
F(000)	1128
Kristallgröße	1.03 x 0.18 x 0.08 mm ³
Theta Bereich für Datensammlung	2.43 to 33.77°
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 12, -34 ≤ k ≤ 33, -18 ≤ l ≤ 20
Aufgenommene Reflexionen	37711
Unabhängige Reflexionen	9395 [R(int) = 0.0342]
Vollständigkeit von Theta	= 33.77° 99.7 %
Absorptions Korrektur	Semi-empirisch Äquivalenten

Kristallographischer Anhang

Max. und min. Transmission	0.71073 and 0.6426
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	9395 / 22 / 311
Goodness-of-fit on F2	1.012
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0323, wR2 = 0.0721
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.0788
Restelektronendichte / größte Lücke	0.840 and -0.559 e.Å ⁻³



Kristalldaten und Struktur	sh3651	
Identifikationsnummer	sh3651	
Summenformel	$\text{C}_{10} \text{H}_{36} \text{N}_6 \text{Ni} \text{O}_{12} \text{S}_2$	
Molekulargewicht	555.28	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombic	
Raumgruppe	Pbca	
Einheitszelle	$a = 10.8809(4) \text{ \AA}$	$a = 90.00^\circ$
	$b = 12.4757(5) \text{ \AA}$	$b = 90.00^\circ$
	$c = 15.9677(7) \text{ \AA}$	$g = 90.00^\circ$
Volumen	$2167.56(15) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.702 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.159 mm^{-1}	
F(000)	1176	
Kristallgröße	$0.52 \times 0.22 \times 0.12 \text{ mm}^3$	
Theta Bereich für Datensammlung	2.55 to 26.99°	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -20 \leq l \leq 20$	
Aufgenommene Reflexionen	16958	
Unabhängige Reflexionen	2362 [R(int) = 0.02280]	
Vollständigkeit von Theta	$= 26.99^\circ$	100%
Absorptions Korrektur	Semi-empirisch Äquivalenten	

Kristallographischer Anhang

Max. und min. Transmission	0.7469 and 0.6782
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2362 / 43 / 183
Goodness-of-fit on F^2	1.117
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0677
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0262, wR2 = 0.0700
Restelektronendichte / größte Lücke	0.512 and -0.307 e.Å ⁻³

5 Literaturverzeichnis

1. T. Klein; *Masterarbeit*, Saarbrücken **2015**.
2. C. Gretschi; *Bachelorarbeit*, Saarbrücken **2014**.
3. M. A. Marquardt; *Bachelorarbeit*, Saarbrücken **2014**.
4. M. Bambach; *Staatsexamensarbeit*, Saarbrücken **2015**.
5. J. Huber; *Staatsexamensarbeit*, Saarbrücken **2015**.
6. T. Wiehn; *Vertiefungsarbeit*, Saarbrücken **2016**.
7. G. Quadbeck, E. Röhm; *Chemische Berichte*, **1956**, 89, 1645.
8. F. W. Lichtenhaler ; *Chemische Berichte*, **1963**, 96, 2047.
9. M. Ghisletta, H.P. Jalett, T. Gerfin, V. Gramlich, K. Hegetschweiler; *Helv. Chim. Acta.*, **1992**, 75, 2233.
10. K. Hegetschweiler, V. Gramlich, M. Ghisletta, H. Samaras; *Inorg.Chem.*, **1992**, 31, 2341-2346.
11. M. Ghisletta, L. Hausherr-Primo, K. Gajda-Schranz, G. Machula, L. Nagy, H. W. Schmale, G. Rihs, F. Endres, K. Hegetschweiler; *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 997-1008.
12. K. Hegetschweiler, R. D. Hancock, M. Ghisletta, T. Kradolfer, V. Gramlich, H. W. Schmale; *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5273-5284.
13. K. Hegetschweiler; *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 239-249.
14. M. Bartholomä; *Dissertation: Synthese und Komplexbildung neuartiger, multidentater Derivate von 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-cis-inosit*, Saarbrücken, **2007**.
15. S. B. Yu, A. D. Watson; *Chemical reviews*, **1999**, 99, 2353-2378.
16. H. H. Binder; *Lexikon der chemischen Elemente*, S. Hirzel Stuttgart **1999**.
17. S. Lauria; *Dissertation*, Saarbrücken **2013**.
18. M. Wild; *Dissertation*, Saarbrücken **2013**.
19. J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter; *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter **2012**.
20. P. Comba; *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 185, 81.
21. F. Lions, K. V. Martin; *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 1572-1575.
22. H. Koyama, T. Yoshino; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1972**. 45(2), 481-484.
23. P. Chaudhuri, K. Wieghardt; *Progress in Inorganic Chemistry*, **1987**, 35, 329-436.
24. J. W. Pauly, J. Sander, D. Kuppert, M. Winter, G. J. Reiss, F. Zürcher, Hoffmann, T. F. Fässler, K. Hegetschweiler; *Eur. J. Chem.*, **2000**, 6, 2830-2846.

Literaturverzeichnis

25. D. Kuppert; *Dissertation*, Saarbrücken **2000**.
26. D. Kuppert, J. Sander, C. Roth, M. Wörle, T. Weyhermüller, G. J. Reiss, U. Schilde, I. Müller, K. Hegetschweiler; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 10, 2525-2542.
27. J. Romba, D. Kuppert, B. Morgenstern, C. Neis, S. Steinhauser, T. Weyhermüller, K. Hegetschweiler; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 314-328.
28. V. Enchev, I. Kanev; *Revue Roumaine de Chimie*, **1993**, 38, 447-451.
29. Y. Guan, C. Bissantz, D. E. Bergstrom; *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, **2012**, 345, 677-686.
30. S. Kadau; *Staatsexamensarbeit*, Saarbrücken **2012**.
31. F. Löffler; *Masterarbeit*, Saarbrücken **2013**.
32. S. Puhl; *Staatsexamensarbeit*, Saarbrücken **2013**.
33. D. H. Powell, A. E. Merbach, G. González, E. Brücher, K. Micskei, M. F. Ottaviani, K. Köhler, A. von Zelewsky, O. Ya. Grinberg, Y. S. Lebedev; *Helv. Chim. Acta*, **1993**, 76, 2129.
34. M. Fritzen; *Staatsexamensarbeit*, Saarbrücken **2015**.
35. E. L. Eliel, H. Haubenstock, R. V. Acharya; *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 2351.
36. M. Weber, D. Kuppert, V. Gramlich, K. Hegetschweiler; *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 859-868.
37. M. Weber, B. Morgenstern, K. Hegetschweiler; *Helv. Chim. Acta*. **2001**, 84, 571-578.
38. H. Friebolin; *Ein-und zweidimensionale NMR-spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 2. Aufl., **1992**.
39. A. Kramer, R. Alberto, A. Egli, I. Novak-Hofer, K. Hegetschweiler, U. Abram, P. V. Bernhardt, P.A. Schubinger; *Bioconj. Chem.* **1998**, 9, 691.
40. A. Ries; *Diplomarbeit*, Saarbrücken **1997**.
41. Umrechnung von pH* in pD siehe: a) R. Delgado, J. J. R. Frausto Da Silva, M. T. S. Amorim, M. F. Cabral, S. Chaves, J. Costa; *Anal. Chim. Acta*, **1991**, 245, 271; b) Z. Szakacs, G. Hägele, R. Tyka; *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 522, 247.
42. K. Schwabe, H. Dahms, Q. Nuygen, G. Hoffmann; *Zeitschrift für Elektrochemie*, **1962**, 66, 304.
43. R. D. Pearson; *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1997**.
44. R. D. Shannon; *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
45. S. J. Angyal; *Tetrahedron*, **1974**, 30, 1695.
46. K. Hegetschweiler; *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 239-249.
47. K. Hegetschweiler, M. Ghisletta, T. F. Fässler, R. Nesper, H. W. Schmalle, G. Rihs; *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2032-2041.
48. *HyperChem*, Release 7.51 for Windows, Hypercube Inc., Gainsville, **2002**.

Literaturverzeichnis

49. MOMECC97, a molecular modeling package for inorganic compounds, P. Comba, T.W. Hambley, G. Lauer, N. Okon, University of Heidelberg, **1997**.
50. P. Comba, T. W. Hambley; *Molecular Modeling of Inorganic Compounds*, VCH, Weinheim, **1995**.
51. D. Kuppert, P. Comba, K. Hegetschweiler; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2792-2807.
52. A. M. T. Bygott, A. M. Sargeson; *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4795-4806.
53. K. Hegetschweiler, M. Wörle, M. D. Meienberger, R. Nesper, H. W. Schmalle, R. D. Hancock; *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 250, 35-47.
54. K. Hegetschweiler, A. Egli, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, R. Alberto, V. Gramlich; *Helv. Chim. Acta*, **2005**, 88, 426-434.
55. M. Ghisletta; *Dissertation No. 10891*, ETH Zürich, **1994**.
56. R. D. Pearson; *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1997**.
57. K. Ito, H. Oba, M. Sekiya; *Bull. Chem. Soc. Japan* **1976**, 49, 2485-2490.
58. T. Eicher, L. F. Tietze; *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Thieme Verlag, Stuttgart **1995**, 2. Auflage, 207.
59. K. Hegetschweiler; *Dissertation*, Zürich **1984**.
60. K. Hegetschweiler, I. Erni, W. Schneider, H. Schmalle; *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 97-105
61. K. C. Whitmore, H. S. Mosher, R. R. Adams; *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 727.
62. J. Corse, J. T. Bryant, H. A. Shonle; *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1905-1910.
63. R. B. Moffett; *Organic Syntheses Coll.*, **1952**, 32, 41.
64. R. T. Arnold, G. P. Schott; *Organic Syntheses Coll.*, **1963**, 4, 238.
65. J. K. Crandall, D.B. Banks, R. A. Colyer, R. J. Watkins, J. P. Arrington; *The Journal of Organic Chemistry*, **1968**, 33, 424.
66. E. F. Healy, J. D. Lewis and A.B. Minniear, *Tetrahedron*, 1994, 35, 6647-6648.
67. A. Zimmer; *Dissertation*, Saarbrücken **2000**.
68. C. Neis; *Dissertation*, Saarbrücken **2009**.
69. K. Schwetlick et.al.; *Organikum*, 12. Auflage, **1974**.
70. M. Basters, *ELEKTRODEN KALIBRIERUNG 106*, unveröffentlichtes Programm, **2012**.
71. P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca; *Talanta*, **1996**, 43, 1739-1753.
72. H. Irving, R. J. P. Williams; *Nature*, **1948**, 162, 746.
73. L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca; *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 184, 311-318.
74. L. Luche, A. L. Gemal; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 5454-5459
75. R. F. de la Pradilla, C. Jaramillo, J. Jimenez-Barbero, M. Martin-Lomas, S. Penades, A. Zarpata; *Carbohydrate Research* **1990**, 207, 249-257.

Literaturverzeichnis

76. R. D. Shannon; *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
77. T. Steiner; *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, 41, 48–76.
78. M. Karplus; *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, 85, 2870–2871.
79. R. Brückner; *Reaktionsmechanismen*, **2004**.
80. O. Mitsunobu; *Use of Diethyl Azodicarboxylate and Triphenylphosphine in Synthesis and Transformation of Natural Products*, **1981**.
81. R. Gigg,* S. Payne, R. Conant, J. Gigg; *The Allyl Group for Protection in Carbohydrate Chemistry. Part 20.1a Synthesis of 1L-1-O-Methyl-myo-inositol [(+)-Bornesitol] by Resolution of (±)-1,2,4-Tri-O-benzyl-myo-inositol*, **1987**.
82. U. Kazmaier, H. A. Klein, H. P. Latscha; *Organische Chemie, Chemie-Basiswissen II*, **2008**.
83. Trilution; *Liquid LC*, **2009**.
84. Chromeleon, **2005**.
85. G. M. Shedrick; *SEHLXS-97 Version 2*, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen **1997**.
86. G. M. Shedrick; *SEHLXL-97 Version 2*, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen **1997**.
87. K. Brandenburg; *Diamond Verion 3.2i.*, Crystal Impact GbR: Bonn **1997-2012**.
88. ScienTec GmbH; *MESLABOR*, Saarbrücken **2002**.
89. A. E. Martell, R. M. Smith, R. J. Motekaitis, K. Hegetschweiler, S. Stucky; *Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes*, NIST Standard Reference Database 46 (Version 9.0), Universität des Saarlandes, Saarbrücken **2009**.
90. H. Manohar, D. Schwarzenbach, W. Iff, G. Schwarzenbach; *J. Coord. Chem.*, **1979**, 8, 213.