

Polyol-Metall-Komplexe, 43 [1].

Galactarato-Komplexe mit Aluminium und Kupfer(II)

Polyol Metal Complexes, 43 [1]. Galactarato Complexes with Aluminium and Copper(II)

Peter Klüfers, Gernot Kramer, Holger Piotrowski und Jürgen Senker

Department Chemie der Ludwigs-Maximilians-Universität,
Butenandtstrasse 5-13, D-81377 München

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. P. Klüfers, E-mail: kluef@cup.uni-muenchen.de

Herrn Professor Albrecht Mewis zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **57 b**, 1446–1453 (2002); eingegangen am 22. Oktober 2002

Carbohydrates, Metal Complexes, Aluminium, Copper, Galactaric Acid

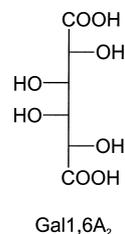
$\text{Na}_6[\text{Al}_6(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})_4(\text{OH})_8] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ (**1**) crystallizes from alkaline aqueous solutions of galactaric acid ($\text{Gal}1,6\text{A}_2$) and aluminium nitrate. Crystal structure analysis ($P\bar{1}$, $a = 9.09950(10)$, $b = 15.1996(2)$, $c = 21.9667(3)$ Å, $\alpha = 96.6190(5)$, $\beta = 90.5307(4)$, $\gamma = 103.5658(5)^\circ$, $V = 2931.66(6)$ Å³, $Z = 2$) and solid state ²⁷Al NMR spectroscopy reveal rings of six edge-sharing AlO_6 octahedra, the O-atoms stemming from four galactarato and eight hydroxo ligands. The potassium homologue $\text{K}_6[\text{Al}_6(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})_4(\text{OH})_8] \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ (**2**) is not isotopic ($P2_1/c$, $a = 9.7604(6)$, $b = 22.0843(17)$, $c = 30.1534(17)$ Å, $\beta = 95.970(7)^\circ$, $V = 6464.4(7)$ Å³, $Z = 4$), but the anion structure is the same. Pure polyolato coordination of entirely deprotonated galactarate has been found in $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{Gal}1,6\text{A}_2\text{H}_{-6})] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**3**). In **3**, a coordination polymer is formed by the copper atoms and the *erythro*-bis-diolate ligand ($P\bar{1}$, $a = 5.9711(2)$, $b = 9.5319(3)$, $c = 9.7794(3)$ Å, $\alpha = 99.883(2)$, $\beta = 100.807(2)$, $\gamma = 105.9182(11)^\circ$, $V = 510.90(3)$ Å³, $Z = 1$).

Einleitung

Kohlenhydrate und Kohlenhydratderivate können als polyfunktionelle Liganden den Aufbau vielkerniger Komplexe unterstützen. Dabei liegen sie auch bei Umsetzungen in wässriger Lösung als mehrfach – oft vollständig – deprotonierte Chelatliganden vor. Bei hinreichendem Kohlenhydratangebot in einer Lösung bilden sich meist homoleptische Polyolatometallate, ohne dass Hydroxoliganden in Konkurrenz zu den Chelatliganden treten. Aluminium fügt sich in dieses Bild nicht ein. Die große Bildungstendenz von Hydroxoaluminaten führt dazu, dass selbst mit einem für dreiwertige Zentralmetalle sehr günstigen Liganden wie dem Pentaa-nion der β -D-Mannofuranose Hydroxoaluminat in den Lösungen nachgewiesen werden kann [2]. Wir berichten in dieser Arbeit über ein sechskerniges Aluminat, das die Sonderstellung des Aluminiums dadurch unterstreicht, dass nur ein Teil des angebotenen Polyolats als Ligand gebunden und dieses darüber hinaus nur unvollständig deprotoniert wird. Der Aufbau des sechskernigen Oxoclusters

gelang mit dem Anion der Galactarsäure. Galactarato-Komplexe werden seit geraumer Zeit untersucht. So stellte Goldman bereits 1922 eine Verbindung aus Aluminium, Natriumhydroxid und Galactarsäure her und schlug auf der Grundlage der Elementaranalyse eine Struktur vor [3]. Mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie untersuchten in jüngerer Vergangenheit Gil *et al.* Molybdän- und Wolframkomplexe mit Galactarsäure bei verschiedenen pH-Werten [4]. Van Bekkum *et al.* studierten Boratester von Polyhydroxycarboxylaten, darunter auch Galactarat [5]. Desweiteren wurden Untersuchungen mit Hilfe der Massenspektrometrie [6], Spektralphotometrie und Polarometrie [7], Konduktometrie, Potentiometrie und IR-Spektroskopie [8], und anderen chemisch-physikalischen Methoden an Metall-Galactarat-Komplexen durchgeführt [9]. Die einzige Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines Galactarato-Komplexes, einem Bis-pyridyl-Komplex mit Kupfer(II) als Zentralmetall wird von Saladini *et al.* beschrieben [10].

Über Kristallstrukturbestimmungen an Komplexen, die Galactarat als polyfunktionellen Polyolato-



Schema 1. Galactarsäure (Fischer-Projektion).

Ligand enthalten, ist bislang nach unserer Kenntnis nicht berichtet worden. Zur Einordnung dieses Liganden stellen wir daher außerdem ein polymeres Galactarato-cuprat(II) vor. Galactarsäure („Schleimsäure/Mucat“, Schema 1, Formelzeichen: Gal1,6A₂) leitet sich von der häufigen Hexose Galactose ab, indem beide Endgruppen zur Carboxylfunktion oxidiert sind. Galactarsäure ist ebenso wie das reduzierte Derivat der Galactose, der Zuckeralkohol Galactit („Dulcit“), eine *meso*-Form, wodurch Komplexe mit diesen Liganden zentrosymmetrische Strukturen aufbauen können.

Ergebnisse und Diskussion

Cyclo-hexaaluminate mit Hydroxo- und Galactarato(4-)-Liganden

Die Kristallisation eines ersten Galactarato-aluminats gelang aus äquimolaren Lösungen von Aluminiumnitrat und Galactarsäure, denen pro Al fünf Baseäquivalente in Form von NaOH zugegeben worden waren. In den Lösungen, die ungefähr 0,15-molar an Aluminium sind, lassen sich durch ²⁷Al-NMR-Spektroskopie neben Hydroxoaluminat eine oder mehrere neue Spezies nachweisen, die zu einem breiten, bei $\delta = 20$ zentrierten Signal führen. Beim Einengen dieser Lösungen kristallisiert ein Galactarato-aluminat der Formel Na₆[Al₆(Gal1,6A₂1,2,5,6H₋₄)₄(OH)₈] · 21 H₂O (**1**) in Form farbloser Prismen aus. Die Strukturanalyse zeigt ein Cyclo-hexaaluminat, in dem pro Al vier Baseäquivalente gebunden sind. Diese insgesamt 24 Baseäquivalente liegen jedoch nicht ausschließlich in Form des deprotonierten Polyolats vor, sondern die Strukturbestimmung zeigt acht μ -Hydroxo-Liganden, die zusammen mit vier tetraanionischen Galactarato-Liganden die Sauerstoff-Ligatoratome für den Ring aus sechs kantenverknüpften AlO₆-Oktaedern bereitstellen (Abb. 1). Die Galactarat-Liganden sind Tetraanionen, es liegen damit je zwei

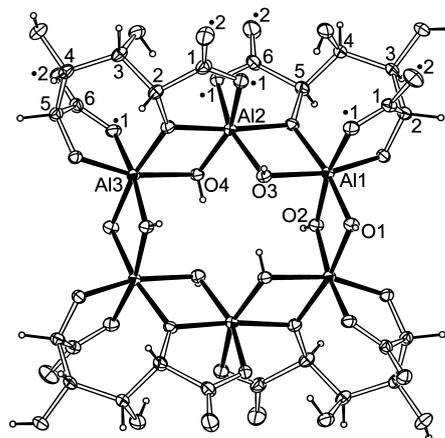


Abb. 1. Struktur des angenähert C_{2h}-symmetrischen, hexanuklearen Aluminat-Ions in Kristallen von **1** (40%-Ellipsoide). Bei den C-Atomen ist die letzte Ziffer der Atomnummer angegeben; im rechten Molekül ist eine „1“, im linken eine „2“ voranzustellen. Nicht nummerierte O-Atome tragen dieselbe Bezeichnung wie die C-Atome, an die sie gebunden sind; Carboxylat-O-Atomen wird zusätzlich die hinter dem Symbol „•“ angegebene Ziffer angehängt. Atomabstände/Å und Winkel/°: Von Al1 zu: O12 1.851(3), O1 1.863(3), O2 1.878(4), O15 1.902(3), O3 1.921(4), O111 1.953(4), von Al2 zu: O15 1.854(3), O22 1.863(3), O3 1.869(3), O4 1.879(3), O161 1.944(3), O211 1.945(4), von Al3 zu: O25 1.855(3), O2ⁱ 1.862(3), O1ⁱ 1.869(4), O22 1.900(3), O4 1.928(3), O261 1.929(3); C11-O112 1.242(6), C11-O111 1.275(6), C11-C12 1.527(7), C12-O12 1.401(6), C12-C13 1.542(6), C13-O13 1.435(6), C13-C14 1.523(6), C14-O14 1.439(7), C14-C15 1.533(7), C15-O15 1.404(5), C15-C16 1.533(7), C16-O162 1.212(6), C16-O161 1.301(6), C21-O212 1.233(6), C21-O211 1.291(6), C21-C22 1.536(7), C22-O22 1.404(5), C22-C23 1.538(6), C23-O23 1.445(6), C23-C24 1.537(7), C24-O24 1.423(6), C24-C25 1.539(7), C25-O25 1.404(5), C25-C26 1.531(6), C26-O262 1.250(6), C26-O261 1.274(6); Abstände im zweiten, nicht abgebildeten Hexaaluminatring: Von Al4 zu: O32 1.857(3), O8 1.872(4), O6 1.875(4), O35 1.912(3), O5 1.919(4), O311 1.956(4), von Al5 zu: O35 1.850(3), O42 1.854(3), O5 1.869(4), O7 1.874(3), O411 1.946(4), O361 1.956(4), von Al6 zu: O45 1.859(3), O6ⁱⁱ 1.866(4), O8ⁱⁱ 1.871(4), O42 1.907(3), O7 1.928(3), O461 1.932(4); C31-O312 1.257(6), C31-O311 1.271(6), C31-C32 1.529(6), C32-O32 1.409(5), C32-C33 1.543(6), C33-O33 1.429(5), C33-C34 1.513(6), C34-O34 1.442(6), C34-C35 1.524(7), C35-O35 1.399(5), C35-C36 1.541(7), C36-O362 1.234(6), C36-O361 1.288(6), C41-O412 1.227(7), C41-O411 1.288(7), C41-C42 1.549(7), C42-O42 1.406(6), C42-C43 1.533(7), C43-O43 1.440(6), C43-C44 1.536(8), C44-O44 1.431(6), C44-C45 1.533(8), C45-O45 1.411(6), C45-C46 1.533(7), C46-O462 1.242(6), C46-O461 1.284(6). Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, 1 - y, 1 - z; ⁱⁱ -x, 1 - y, 2 - z.

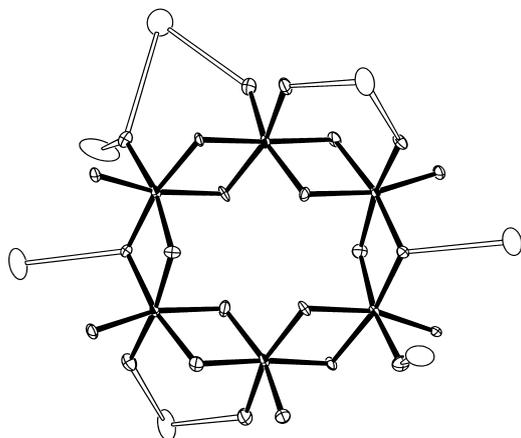


Abb. 2. Der Ring kantenverknüpfter AlO_6 -Oktaeder in **2** mit Kaliumatomen, die den Al-Atomen näher als 5 Å sind (70%-Ellipsoide).

Hydroxylgruppen der Galactarsäure nicht deprotoniert vor. Es handelt sich um die beiden OH-Gruppen in der Mitte der C_6 -Kette (OH an C3 und C4), die auch nicht an Aluminium gebunden sind. An dessen Koordination mit Galactarat beteiligen sich ausschließlich die beiden endständigen, jeweils doppelt deprotonierten α -Hydroxycarbonsäure-Fragmente der Galactarsäure. Da eine der beiden Oxycarboxylat-Gruppen Al1/3 und Al2 verbrückt, die andere jedoch an nur 1 Al-Ion bindet, weist das Zuckersäure-Anion keine besondere Symmetrie auf. Während der Schwerpunkt der Galactarat-Koordination auf der Absättigung terminaler Positionen liegt, finden sich die Hydroxo-Liganden nur im verbrückenden Modus.

Mit den polyfunktionellen Liganden, die bei der Deprotonierung von Kohlenhydraten entstehen, lassen sich wiederkehrende Baumuster aufbauen, die überschaubaren Regeln folgen. Ein Beispiel mit Aluminium ist der durch zwei fünfzählige Mannofuranose-Liganden gesteuerte Aufbau eines Dialuminats mit zwei kantenverknüpften AlO_6 -Oktaedern [11]. Es wäre demnach zu erwarten, dass die durch einfache Hydroxo-Liganden bestimmte Struktur des sechskernigen Anions in **1** nur eine von vielen Varianten ist. Ein Hinweis, dass es sich beim Anion in **1** doch um ein bevorzugtes Bauelement handelt, wird jedoch bei der Untersuchung von Kristallen erhalten, die unter anderen Kristallisationsbedingungen mit Kalium als Gegenion gebildet wurden. Die monoklinen Kristalle von $\text{K}_6[\text{Al}_6(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})_4(\text{OH})_8] \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$

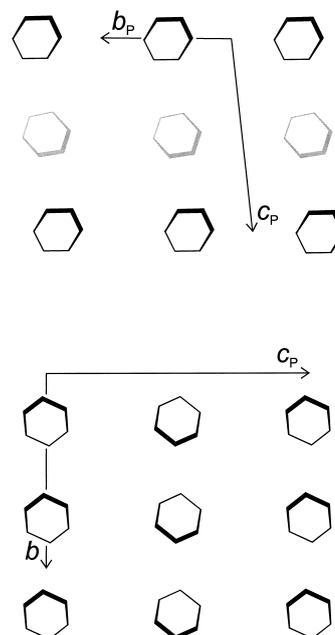


Abb. 3. Die Packung der hexanuklearen Anionen im Kristall. Die Ecken der Sechsecke entsprechen den Al-Lagen. Die Schräglage gegen die Projektionsrichtung ist durch stärkere Kanten symbolisiert. Oben: **1**, Projektion entlang $[100]$; schwarz: Al_6 -Ringe mit $x \approx 0$, grau: $x \approx 1/2$. Unten: **2**, Projektion entlang $[100]$; alle Ringe liegen bei $x \approx 0$.

(**2**) sind nicht isotyp mit Kristallen von **1**, enthalten jedoch auch das sechskernige Anion und zwar ohne nennenswerte Unterschiede im Aufbau. Abb. 2 zeigt den Ring kantenverknüpfter AlO_6 -Oktaeder in derselben Projektion wie in Abb. 1. Die kristallographische Symmetrie ist hier C_1 . Die umgebenden Kaliumatome sind ebenfalls eingezeichnet; sie zeigen die Abweichung von der nichtkristallographischen C_{2h} -Symmetrie des Al-O-Gerüsts unmittelbar an. Die Packung der Aluminatringe ist in **1** und **2** verschieden. Abb. 3 zeigt deren Anordnung in jeweils derjenigen Projektion, die der mittleren Flächennormale am nächsten kommt.

^{27}Al -NMR-Spektren der Reaktionslösungen enthalten neben dem scharfen Signal des Tetrahydroxoaluminats ($\delta = 83$ [12]) eine sehr breite Absorption bei höherem Feld. Ein breites, um $\delta = 20$ zentriertes Signal wird auch erhalten, wenn Kristalle von **2** zu einer gesättigten Lösung aufgelöst und spektroskopiert werden. Die Halbwertsbreite beträgt in beiden Fällen *ca.* 1900 Hz. Dieser Wert wird sowohl bei 70.4 MHz (Reaktionslösung) als

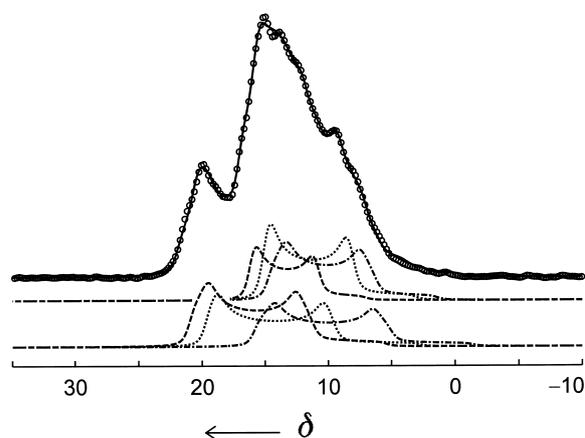
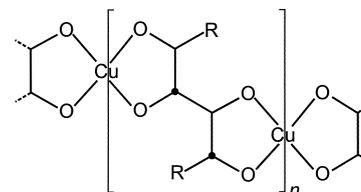


Abb. 4. ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von Kristallen von **2** (Rotationsfrequenz: 10 KHz); offene Kreise: Messwerte, durchgezogene Linie: Profilanpassung. Für die Anpassung wurden 6 kristallographisch nicht äquivalente Al-Atome in der asymmetrischen Einheit berücksichtigt. Die durchgezogene Linie stellt die Gesamtintensität dar, während die Einzelresonanzen mit gestrichelten Linien in zwei Gruppen, aufgeteilt nach der Größe der quadrupolaren Kopplungskonstanten δ_Q der Al-Atome, abgebildet sind. Für die Resonanzen der oberen Gruppe (von links nach rechts) ergab die freie Verfeinerung: a) $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 17.4$, $\delta_Q = 3.45$ MHz, $\eta_Q = 0.030$, b) $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 16.8$, $\delta_Q = 3.96$ MHz, $\eta_Q = 0.060$, c) $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 16.1$, $\delta_Q = 4.09$ MHz, $\eta_Q = 0.167$. Die Parameter der unteren Signale betragen: a) $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 22.6$, $\delta_Q = 4.42$ MHz, $\eta_Q = 0.151$, b) $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 21.9$, $\delta_Q = 4.67$ MHz, $\eta_Q = 0.084$, c) $\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} = 17.7$, $\delta_Q = 4.66$ MHz, $\eta_Q = 0.147$.

auch bei 104.2 MHz (gelöste Kristalle) Basisfrequenz erhalten, was im Einklang mit der Annahme steht, dass in beiden Fällen dieselbe Spezies beobachtet wurde. Auch die aus ^{27}Al -NMR-Festkörperspektren an Kristallen von **2** errechneten isotropen Verschiebungen entsprechen diesem Wert. Im Einklang mit der Beobachtung, dass die nichtkristallographische C_{2h} -Symmetrie der sechskernigen Anionen bereits durch die assoziierten Gegenionen deutlich gebrochen ist, gelang es, das Festkörperspektrum als Überlagerung der Signale von sechs unabhängigen Aluminium-Zentren entsprechend den bei der Strukturanalyse gefundenen sechs kristallographisch unabhängigen Al-Lagen anzupassen (Abb. 4).

Ein *catena-cuprat(II)* mit *Galactarato(6-)*-Liganden

Es ist ungewöhnlich, dass Hydroxo-Liganden wie in **1** und **2** in Konkurrenz zu Polyolato-Liganden treten, wenn letztere in hinreichender Menge ange-



Schema 2. Monomer-Einheit in den Koordinationspolymeren von Kupfer(II) und *erythro*-konfigurierten Bis-diolaten (siehe Text).

boten werden. Am Beispiel von Kupfer(II) als Zentralmetall soll daher gezeigt werden, dass auch der Galactarato-Ligand trotz seiner Polyfunktionalität durchaus ein berechenbarer Ligand ist, wenn das Zentralmetall eine deutliche Präferenz für polyanionische Polyolato-Liganden hat. Kupfer(II) gehört zu diesen Zentralmetallen; Polyolato-Liganden sind in der Lage, bei hinreichend hohem pH-Wert selbst Ethylendiamin von Kupfer(II) zu verdrängen [13]. Werden Galactarat und Kupfer(II) in äquimolarem Verhältnis eingesetzt, so darf aufgrund der Erythrit-Teilstruktur der C_4 -Kette mit den C-Atomen 2–5 ein Koordinationspolymer entsprechend Schema 2 ($R = \text{COO}^-$) erwartet werden, vorausgesetzt, die Carboxylatfunktionen treten nicht in Konkurrenz zur Polyolat-Koordination. Grundlage dieser Erwartung ist das Koordinationspolymer, das Kupfer(II) mit dem C_4 -Zuckeralkohol Erythrit aufbaut (Schema 2, $R = \text{H}$) [14]. Die bis zur Stufe des Alkohols reduzierte Form der Galactarsäure, der C_6 -Zuckeralkohol Dulcitol, in dem die zentrale C_4 -Kette dem Erythrit entspricht, bildet ein Polymer gleichen Aufbaus (Schema 2, $R = \text{CH}_2\text{OH}$).

Bei dem gewählten hohen pH-Wert der Lösungen tritt die denkbare Alternative einer Carboxylato-Koordination offenbar nicht ein. Abb. 5 zeigt einen Ausschnitt aus der wie erwartet polymeren Struktur des komplexen Anions von Natrium-*catena*-[galactarato(6-)- O^2, O^3, O^4, O^5 -cuprat(II)]-12-Hydrat, $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{Gal}1,6\text{A}_2\text{H}_{-6})] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**3**). Die Carboxylat-Funktionen nehmen nicht an der Koordination des Kupfers teil, sondern binden an Natrium-Ionen. Trotz des höheren Gehalts an ionischen Gruppen ist der Wassergehalt von **3** nicht höher als derjenige des analogen Dulcitolato-cuprats $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_{-4})] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Abb. 5 und 6 zeigen, dass nämlich die Hälfte der Natrium-Ionen (Na1) vor allem unmittelbar an Carboxylato- und Diolato-Funktionen gebunden sind. Na1 ist sehr unregelmäßig 5+1-fach koordiniert; neben

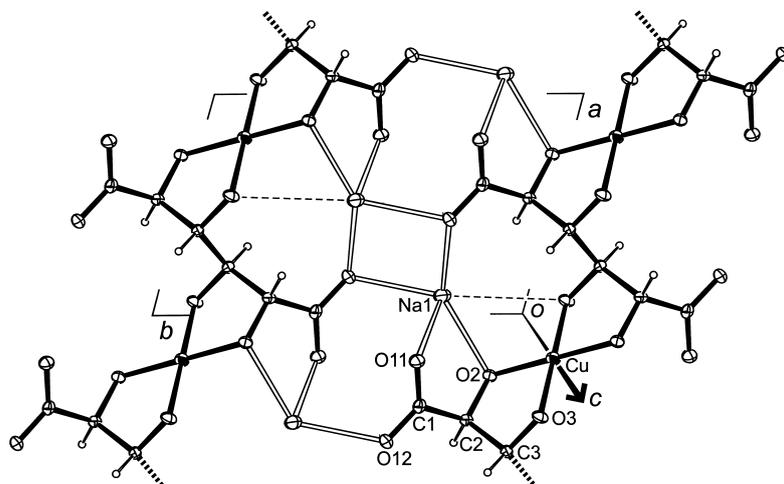


Abb. 5. Polymere Galactarato-cuprat-Stränge in der Kristallstruktur von **3** (50-%-Ellipsoide). Projektion des Baublockes mit $1/4 < z < 3/4$ auf die (001)-Ebene. Die Cuprat-Stränge verlaufen entlang [100]. Atomabstände/Å und Winkel/°: Von Cu zu: O3 1.899(2), O2 1.941(2); C1-O11 1.262(3), C1-O12 1.266(3), C1-C2 1.526(4), C2-O2 1.411(3), C2-C3 1.555(4), C3-O3 1.406(3), C3-C3ⁱ 1.540(5); Na1 zu: O12ⁱⁱ 2.383(2), O11 2.416(2), O2 2.420(2), O12 2.449(2)ⁱⁱⁱ, O91 2.461(2), O3^{iv} 3.236(2); Diolat-Torsion: O2-C2-C3-O3 37.1(3). Symmetrieschlüssel: ⁱ $-1 - x, -y, 1 - z$; ⁱⁱ $1 + x, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x, 1 - y, 1 - z$; ^{iv} $-x, -y, 1 - z$.

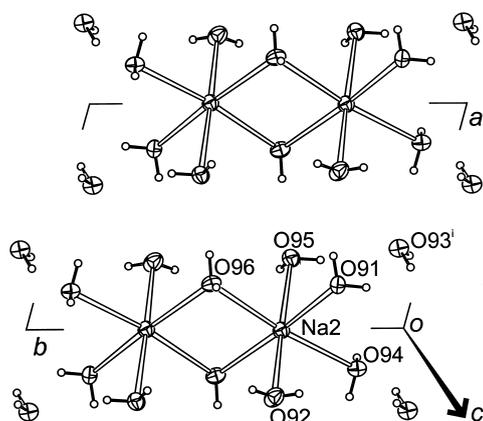


Abb. 6. Dinukleare Decaaqua-dinatrium-Ionen in der Kristallstruktur von **3** (50-%-Ellipsoide). Projektion des Baublockes mit $-1/4 < z < 1/4$ auf die (001)-Ebene. Na2 zu: O96 2.358(2), O95 2.372(3), O96ⁱ 2.377(2), O94 2.420(2), O92 2.427(3), O91 2.447(2). Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, 1 - y, -z$.

den Kontakten zum Galactarat ist lediglich eine Koordinationsstelle durch ein Wassermolekül belegt, das Na1 mit Na2 verknüpft. Die zweite Hälfte der Natrium-Ionen (Na2) bindet in größerem Umfang Wasser. Abb. 6 zeigt zweikernige Decaaqua-dinatrium-Ionen, die zusammen mit einem nicht-koordinierenden Wassermolekül eine zweite Schicht in der blockartigen Struktur von **3** bilden. Wie üblich bei Polyolatometallaten, weisen die Alkoxo-O-Atome neben ihren C- und Cu-Atomen zwei weitere nächste Nachbarn auf: O2 ist Akzeptor in zwei Wasserstoffbrückenbindungen (Tab. 1), O3 ist nur einfacher H-Brücken-Akzeptor, es gibt jedoch noch

Tab. 1. Wasserstoffbrückenbindungen in **3** (D = H-Donor, A = Akzeptor; Abstände in Å, Winkel in °). Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, -z$; ⁱⁱ $1 + x, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x, 1 - y, 1 - z$; ^{iv} $-1 - x, -y, -z$; ^v $x, y, -1 + z$; ^{vi} $1 - x, 1 - y, -z$. Wegen der Verfeinerung mit *restraints* ist bei D-H, H...A und D-H...A keine Standardabweichung angegeben.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O91	H911	O94 ⁱ	0.74	2.17	2.907(3)	176
O91	H912	O92 ⁱⁱ	0.74	2.17	2.892(4)	166
O92	H921	O11 ⁱⁱⁱ	0.74	2.00	2.735(3)	175
O92	H922	O2	0.73	2.37	3.093(3)	169
O93	H931	O94 ^{iv}	0.74	2.20	2.881(3)	154
O93	H932	O2 ^{iv}	0.74	1.86	2.593(3)	172
O94	H941	O93	0.74	2.03	2.764(4)	175
O94	H942	O3 ^v	0.74	1.89	2.621(3)	170
O95	H951	O11 ^v	0.73	2.12	2.829(3)	163
O95	H952	O93 ⁱⁱ	0.73	2.01	2.722(3)	165
O96	H961	O95 ^{vi}	0.74	2.06	2.785(4)	166
O96	H962	O12 ⁱⁱⁱ	0.74	2.10	2.840(3)	176

einen Kontakt zu Na1 (gestrichelte Linie in Abb. 5). Obwohl O3 hinsichtlich des Na-O-Abstandes nicht zur nächsten Umgebung des Natrium-Ions zählt, ist dessen Einfluss auf das Koordinationspolyeder um Na1 signifikant.

Über den gesamten pH-Bereich betrachtet tritt die Carboxylat-Koordination mit steigendem pH-Wert in den Hintergrund. Saladini *et al.* beschreiben in saurer Lösung die Koordination von Kupfer(II) durch Galactarat, bei dem nur die Carboxylgruppen deprotoniert vorliegen. Im Neutralbereich erscheint der Ligand auch an der α -Hydroxygruppe deprotoniert [10]. Mit der hier beschriebenen mehrfachen Deprotonierung in alkalischer Lösung ver-

schiebt sich dann die chelatbildende Einheit von der Oxycarboxylat- zur Diolat-Position.

Fazit

Die Affinität von Kupfer(II) zu Polyolato-Liganden ist hoch. So gelingt letzteren in wäßrig-alkalischer Lösung bei hinreichend hohem pH-Wert selbst die Verdrängung von Ethylendiamin vom Zentralmetall [13]. Mit dem Galactarato-Ligand konnte nun eine weitere Konkurrenz untersucht werden, nämlich die von Polyolato- und Carboxylato-Liganden. Bei dem hier gewählten hohen Angebot an Baseäquivalenten bestätigt sich für Kupfer(II) auch in diesem Fall die Bevorzugung des Polyolats. Im polymeren Anion in **3** hat Kupfer(II) dieselbe Umgebung wie im analogen Komplex mit Erythrit, in dem die Carboxylatgruppen des Galactarats durch H-Atome ersetzt sind. Während Galactarat gegenüber Kupfer(II) ein berechenbarer und vor allem dominanter Ligand ist, der zum gezielten Aufbau ausgedehnter Struktur motive genutzt werden kann, zeigen die hier vorgestellten ersten Komplexe dieses Liganden mit Aluminium, das sich gegenüber Kohlenhydratliganden häufig als schwierig einzuschätzendes Zentralmetall gezeigt hat, noch keine klaren Regeln auf. Vor allem die hohe Tendenz zur Koordination von Hydroxoliganden läßt offen, in welcher Form die eingesetzten Baseäquivalente im gebildeten Komplex erscheinen – bei Kupfer(II) stets nur als Polyolat. Die Struktur des Anions in **1** und **2** zeigt dagegen Koordination von nur teilweise deprotoniertem Polyol neben verbrückenden Hydroxoliganden und zugleich Koordination von Carboxylat. Überraschenderweise wird aber diese von den Liganden scheinbar kaum fixierte Anionstruktur bei zwei verschiedenen Kristallisationsversuchen isoliert. Obwohl also von der Ligandenverteilung her keine klaren Aufbaueregeln sichtbar werden, könnte das cyclische Hexaaluminat eine hohe Bildungstendenz haben. Dies könnte darauf beruhen, dass in **1** und **2** nicht nur der polyfunktionelle Ligand die gebildeten Strukturen festlegt, sondern dass die Strukturchemie des Zentralmetalls bestimmend ist. So lässt sich im Cyclohexaaluminat-Gerüsts aus kantenverknüpften AlO_6 -Oktaedern ein in der Aluminium-Strukturchemie wiederkehrendes Bauelement erkennen, das zum Beispiel im Korund realisiert ist. Ausschließlich mit verbrückenden Hydroxoliganden findet sich dieses Motiv in

den $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Modifikationen wieder, in dem die Sechsringe einander in zwei Dimensionen durchdringen [15]. Es gelingt also mit dem polyfunktionellen Galactaratligand, ein mehrkerniges Fragment aus Festkörperstrukturen herauszupräparieren.

Experimentelles

Natrium-tetrakis(2- μ -galactar-1,2,5,6-ato(4-))-octa- μ -hydroxo-hexaaluminat-21-Hydrat (1)

1.875 g (5.00 mmol) Aluminiumnitrat-Nonahydrat in 10 ml Wasser werden zu 1.050 g (5.00 mmol) Galactarsäure in 10 ml 1 M (10 mmol) NaOH gegeben. Unter Rühren werden weitere 15 ml 1 M (15 mmol) NaOH zugegeben. Durch langsames Eindunsten bis fast zur Trockne werden innerhalb einiger Wochen farblose Kristalle erhalten. Ber. C 17.59, H 4.55, Al 9.88, Na 8.42; gef. C 17.82, H 4.18, Al 8.16, Na 7.98.

Kalium-tetrakis(2- μ -galactar-1,2,5,6-ato(4-))-octa- μ -hydroxo-hexaaluminat-23-Hydrat (2)

3.4 ml einer 1.68 M (5.7 mmol) KOH-Lösung werden zu einer Suspension von 0.375 g (1.00 mmol) Aluminiumnitrat-Nonahydrat und 0.210 g (1.00 mmol) Galactarsäure in 22 ml Wasser gegeben. Es bildet sich eine klare Lösung (pH > 12). Nach 15 min werden 5 ml *N,N*-Dimethylformamid zugefügt. Ein nach *ca.* 30 min entstehender voluminöser Niederschlag wird durch weitere 10 ml Wasser gelöst. Nach mehreren Monaten werden einheitliche, große Kristalle erhalten. Ber. C 16.27, H 4.44, Al 9.14, K 13.24; gef. C 16.60, H 4.26, Al 9.40, K 14.31.

Natrium-catena-[galactarato(6-)- O^2, O^3, O^4, O^5 -cuprat(II)]-12-Hydrat (3)

0.210 mg (1.00 mmol) Galactarsäure werden in 20 ml 2 M (40 mmol) NaOH gelöst. 1.190 ml 0.83 M (0.99 mmol) Kupfer(II)-nitrat-Lösung werden zugefügt. Nach dem Erhitzen der dunkelblauen Lösung auf 50 °C werden zu einer 10-ml-Teilmenge 0.5 ml Ethanol zugefügt. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich kleine hellblaue Kristalle von **3**.

Alternative Herstellungsmethode: 1.453 g (6.91 mmol) Galactarsäure, 0.445 g (4.56 mmol) Kupfer(II)-hydroxid und 1.469 g (36.73 mmol) NaOH werden in 5 ml Wasser gelöst. Beim langsamen Einengen der blauen, zentrifugierten Lösung werden innerhalb einer Woche blaue Kristalle von **3** erhalten.

Strukturanalyse

Für die Strukturbestimmung wurde bei **1** und **3** ein Enraf-Nonius-KappaCCD-Diffraktometer eingesetzt (Dreh-

Tab. 2. Kristallographische Daten.

	1	2	3
Summenformel	C ₂₄ H ₇₄ Al ₆ Na ₆ O ₆₁	C ₂₄ H ₇₈ Al ₆ K ₆ O ₆₃	C ₆ H ₂₈ CuNa ₄ O ₂₀
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1638.636	1771.317	575.780
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	9.09950(10)	9.7604(6)	5.9711(2)
$b/\text{Å}$	15.1996(2)	22.0843(17)	9.5319(3)
$c/\text{Å}$	21.9667(3)	30.1534(17)	9.7794(3)
$\alpha/^\circ$	96.6190(5)	90	99.883(2)
$\beta/^\circ$	90.5307(4)	95.970(7)	100.807(2)
$\gamma/^\circ$	103.5658(5)	90	105.9182(11)
$V/\text{Å}^3$	2931.66(6)	6464.4(7)	510.90(3)
Z	2	4	1
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.85633(4)	1.8200(2)	1.87144(11)
μ/mm^{-1}	0.298	0.622	1.249
Kristallgröße/mm	0.30 × 0.10 × 0.09	0.36 × 0.30 × 0.11	0.21 × 0.10 × 0.04
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
θ -Bereich/ $^\circ$	3.53 – 27.52	1.64 – 23.98	3.51 – 27.50
Reflexe für Metrik	59101	1066	4809
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9229 – 0.9759	0.8014 – 0.9301	0.8332 – 0.9441
Reflexe gemessen	54100	36367	8887
Unabh. Reflexe	13274	9924	2324
R_{int}	0.0825	0.0570	0.0553
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0680	0.0562	0.0599
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	9780	6302	1891
x, y (Wichtung)	0.1426, 12.9852	0.1218, 21.8444	0.0318, 0.6503
Parameter	957	887	180
Restraints	17	12	18
$R(F_{\text{obs}})$	0.0858	0.0745	0.0416
$R_w(F^2)$	0.2587	0.2252	0.1002
S	1.025	1.053	1.095
Shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
Max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	1.775	1.008	0.552
Min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	-1.329	-0.768	-0.811

anode, 4.125 kW Aufnahmeleistung, Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator), bei **2** ein Stoe-IPDS (Feinfokusröhre, 2.75 kW Aufnahmeleistung, Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator). In Tab. 2 sind die kristallographischen Daten zusammengefasst. Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse, zu den verwendeten Programmen und zu Atomabständen in **2** können kostenlos unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-195944 (**1**), CCDC-195986 (**2**) und CCDC-195985 (**3**) erhalten werden bei: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; Fax: (internat.) + 1223/336-033; E-mail für Anfragen: fileserv@ccdc.cam.ac.uk.

²⁷Al-NMR-Spektren

Das NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurde an einem Jeol GSX 270 NMR-Spektrometer (Messfrequenz

70.4 MHz), das NMR-Spektrum der in D₂O gelösten Kristalle an einem Jeol EX 400 NMR-Spektrometer (Messfrequenz 104.2 MHz) gemessen. ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren wurden an einem Festkörper-Fouriertransform-Spektrometer (DSX Avance, Bruker) aufgenommen, das mit einer Basisfrequenz $\nu_0 = 130.342$ MHz für ²⁷Al arbeitet [ν_0 (¹H) = 500 MHz]. Für die Messungen wurde ein Doppelresonanz-MAS-Probenkopf (Bruker) mit 4-mm-ZrO₂-Rotoren verwendet. Die Datensammlung erfolgte mit einer aus drei direkt aufeinanderfolgenden Impulsen bestehenden Sequenz, die es erlaubt, einen vom Probenkopf stammenden breiten Untergrund zu eliminieren [16]. Die Impulslänge von 0.7 μ s entspricht einem $\pi/8$ -Impuls, bestimmt an einer wässrigen Lösung von AlCl₃. Diese Lösung diente weiterhin als Referenz für die chemische Verschiebung der Aluminiumresonanzen. Die Wartezeit zwischen den einzelnen Akkumulationen

betrug 2 s. Während der Akquisitionszeit (10 ms) wurde die heteronukleare dipolare Wechselwirkung zwischen ^{27}Al und ^1H mit einer TPPM-Sequenz [17] unterdrückt. ^1H -Impulslänge und Phasenvariation ergaben sich dabei zu 6 μs bzw. 15° . Für die Interpretation der Spektren wurde ausschließlich der Zentralübergang herangezogen, der nur durch eine quadrupolare Wechselwirkung zweiter Ordnung verbreitert ist. Die durch quadrupolare Wechselwirkung erster Ordnung sehr stark verbreiterten Satelliten konnten nicht detektiert werden und wurden daher bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Die Simulation erfolgte unter Verwendung des Programmpaketes SIMPSON [18] unter Einbeziehung der isotropen chemischen Ver-

schiebung sowie einer anisotropen quadrupolaren Wechselwirkung zweiter Ordnung für jede berücksichtigte Al-Position. Aufgrund der starken Überlappung der einzelnen Resonanzen wurden die Anisotropie der chemischen Verschiebung sowie Linienformänderungen bedingt durch die relative Orientierung der Tensoren der chemischen Verschiebung und der quadrupolaren Wechselwirkung vernachlässigt.

Dank

Wir danken Frau S. Mugrauer für ihre Mithilfe im Rahmen eines Forschungspraktikums.

-
- [1] 42. Mitt.: P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Chem.*, im Druck.
- [2] M. Handwerk, P. Klüfers, unveröffentlicht.
- [3] O. Goldman, *Biochem. Z.* **133**, 459 (1922).
- [4] M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, H. van Bekkum, J. A. Peters, *Polyhedron* **13**, 1825 (1994); M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, H. van Bekkum, J. A. Peters, *J. Coord. Chem.* **33**, 319 (1994); M. L. Ramos, M. M. Caldeira, V. M. S. Gil, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2099 (2000).
- [5] M. van Duin, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Tetrahedron* **41**, 3411 (1985); M. van Duin, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **105**, 488 (1986); M. van Duin, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.* **162**, 65 (1987).
- [6] M. J. Deery, T. Fernandez, O. W. Howarth, K. R. Jennings, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2177 (1998).
- [7] J. A. Ramirez, E. Llopis, A. Cervilla, *Inorg. Chim. Acta* **125**, 1 (1986); A. Gonzalez-Portal, F. Bermelo-Martinez, J. Alonso-Picon, C. Baluja-Santos, *Quim. Anal.* **2**, 263 (1983); A. Gonzalez-Portal, L. Pias-Garcia, F. Bermelo-Martinez, C. Baluja-Santos, *Microchem. J.* **25**, 353 (1980); A. Gonzalez-Portal, F. Bermelo-Martinez, C. Baluja-Santos, *Acta Quim. Compostelana* **2**, 54 (1978).
- [8] I. Ristea, I. G. Dudutz, *Rev. Med. (Tigru-Mures)* **17**, 408 (1971); I. Ristea, I. G. Dudutz, *Rev. Med. (Tigru-Mures)* **18**, 84 (1972); L. Davies, E. Richardson, *J. Less-Common Met.* **4**, 109 (1962); M. Saladini, L. Menabue, E. Ferrari, *Carbohydr. Res.* **336**, 55 (2001); W. Tian, L.-M. Yang, Y.-Z. Xu, S.-F. Wu, J.-G. Wu, *Carbohydr. Res.* **324**, 45 (2000).
- [9] O. M. Gnatyshin, V. I. Chechula, *Ukr. Khim. Zh.* **52**, 568 (1986); O. E. Zvyagintsev, L. G. Khromenkov, *Zh. Neorgan. Khim.* **6**, 2663 (1961).
- [10] M. Saladini, M. Candini, D. Iacopino, L. Menabue, *Inorg. Chim. Acta* **292**, 189 (1999).
- [11] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **107**, 2950 (1995); *Angew. Chem. Int. Ed.* **34**, 2647 (1995).
- [12] J. W. Akitt, G. Gessner, M. Weinberger, *Magn. Reson. Chem.* **26**, 1047 (1988); J. W. Akitt, G. Gessner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 147 (1984).
- [13] W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm, *Angew. Chem.* **106**, 936 (1994); *Angew. Chem. Int. Ed.* **33**, 884 (1994).
- [14] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **106**, 1839 (1994); *Angew. Chem. Int. Ed.* **33**, 1742 (1994).
- [15] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., p. 635, Oxford (1990).
- [16] S. Zhang, X. Wu, M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* **173**, 481 (1990).
- [17] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshimi, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **103**, 6951 (1995).
- [18] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. Chr. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **147**, 296 (2000).