

Polyol-Metall-Komplexe. 38 [1]

Diammin-dihydroxo-palladium(II), ein neues Agens für die Komplexbildung von Kohlenhydraten

Xaver Kästele, Peter Klüfers* und Thomas Kunte

München, Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 18. April 2001

Polyol Metal Complexes. 38.

Diammine Dihydroxo Palladium(II), a New Agent for Carbohydrate Coordination

Abstract. $[(\text{NH}_3)_2\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OH})_2]$ reacts with the diol functions of erythritol. The solution equilibrium was analyzed by means of ^{13}C NMR spectroscopy. The main species in Pd-rich solutions is the doubly metallated complex, which has been isolated in the form of yellow crystals of the formula $[(\text{NH}_3)_2\text{Pd}^{\text{II}}]_2(\mu\text{-ErytH}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**). As minor solution species, monometallated complexes with 1,2-ErytH₂ and 2,3-ErytH₂ ligands were detected. Compared with the ethylenediamine analogue, $[(\text{NH}_3)_2\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OH})_2]$ is a remarkably

bad cellulose solvent despite its good coordinating ability. Extensive hydrogen bonding, which may not be expected for en ligands for steric reasons, from the ammine ligands to the deprotonated alkoxide functions – resulting in lateral aggregation of the polysaccharide chains – seems to be the molecular origin of this phenomenon.

Keywords: Palladium; Erythritol; Cellulose; Crystal structure; NMR spectroscopy ^{13}C

Unter den nicht-derivatisierenden Celluloselösungsmitteln bilden die „koordinierenden“ Lösungsmittel die größte Gruppe guter Solventien, die das Polysaccharid molekular-dispers auflösen. Technische Bedeutung hat Schweizers Reagens erlangt („Cu-NH₃“, „Cuoxam“), eine wässrig-alkalische Lösung von Kupfer(II)-hydroxid, in der Diolen zu Diolato(2–)-Liganden reagieren. Celluloselösungen in Schweizers Reagens werden nach dem Kupferseideprozeß zu Membranen aus Regeneratcellulose verarbeitet. In den viskosen Lösungen sind praktisch alle Diolfunktionen der Celluloseketten vollständig in Diolato-ammin-kupfer(II)-Funktionen umgewandelt, wodurch die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Celluloseketten aufgehoben sind – trotzdem sind die metallierten Polysaccharidketten bei höherer Konzentration deutlich aggregiert [2]. Um solche Vorgänge auf molekularer Ebene zu verstehen, hat sich mit $[(\text{en})\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OH})_2]$ („Pd-en“) eine homologe Palladium(II)-Verbindung bewährt, die wegen ihres Diamagnetismus den Einsatz von NMR-Methoden, vor allem der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, erlaubt [13]. Den Verhältnissen in Schweizers Reagens käme allerdings der analoge Amminkomplex $[(\text{NH}_3)_2\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OH})_2]$ näher. In dieser Arbeit legen wir erste Ergebnisse chemischer, spektroskopischer und

strukturanalytischer Untersuchungen an wässrigen Systemen $[(\text{NH}_3)_2\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OH})_2]/\text{Kohlenhydrat}$ vor, wobei als Kohlenhydrate Cellulose sowie der nichtchirale Zuckeralkohol Erythrit (*meso*-1,2,3,4-Butantetraol, Formelzeichen: Eryt) eingesetzt wurden.

„Pd-NH₃“, eine wässrige Lösung von $[(\text{NH}_3)_2\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OH})_2]$, enthält als Hauptspezies wahrscheinlich das trans-Isomer. Erythrit reagiert mit Pd-NH₃ zu einem Gemisch verschiedener Spezies, das ^{13}C -NMR-spektroskopisch durch den bei Palladium(II)-Komplexen deutlich ausgeprägten „Coordination Induced Shift“ (CIS) analysiert werden kann (Tabelle 1; der CIS ist eine Tieffeldverschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum von ca. 10 ppm, welche die Koordination des zugehörigen O-Atoms an das Metall-Atom anzeigt). Wird die doppeltmolare Menge Palladium mit Erythrit umgesetzt, so ist der doppelt metallierte Zuckeralkohol die Hauptform im Lösungsgleichgewicht, das als Nebenform die einfach metallierte 1,2-ErytH₂-Spezies enthält. Aus solchen metallreichen Lösungen konnten gelbe Kristalle erhalten werden, für die die Strukturanalyse die Formel $[(\text{NH}_3)_2\text{Pd}^{\text{II}}]_2(\mu\text{-ErytH}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) ergab. Abbildung 1 zeigt die Struktur der C_s-symmetrischen, nahezu ebenen Komplexmoleküle im Kristall. Jede Alkoxofunktion ist Akzeptor in zwei Wasserstoffbrückenbindungen, deren jeweils eine von Wasser und die andere von einem Amminliganden ausgeht. Dies ist ungewöhnlich; bei Amin-Metallpolyolaten bilden N-H-Donoren üblicherweise die Ausgangspunkte kooperativer Ketten, in denen O-H-Vektoren von Wassermolekülen auf einen entfernten O⁻-Akzeptor zulaufen. Die Situation in **1** ist in Abbildung 2 in einem Ausschnitt dargestellt: Ammin-palladium-Fragmente schieben sich so unter gleichartige Fragmente, daß wechselseitig Donor- und Akzeptorfunktionen in Kontakt zueinander kommen. Mit Ethylen-

* Prof. Dr. Peter Klüfers
Department Chemie der
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13
D-81377 München
Telefon: +49/0 89-21 80-74 04
Fax: +49/0 89-21 80-74 07
e-mail: kluef@cup.uni-muenchen.de

Tabelle 1 Erythrit (Eryt) in Pd-NH₃; Signallagen im ¹³C-NMR-Spektrum (δ /ppm) und Differenz ($\Delta\delta$ /ppm) der Signallagen von komplexiertem und nicht komplexiertem Erythrit. Die Atomnummern sind im Formelbild definiert; $\Delta\delta$ -Werte, die einen CIS (siehe Text) anzeigen, sind halbfett hervorgehoben

	C1	C2	C3	C4
Pd ₂ -1,2,3,4-ErytH ₄ :				
δ /ppm	75.8	83.9		
$\Delta\delta$ /ppm	12.6	11.4		
Pd-1,2-ErytH ₂ :				
δ /ppm	74.1	82.3	73.4	64.2
$\Delta\delta$ /ppm	10.9	9.8	0.9	1.0
Pd-2,3-ErytH ₂ :				
δ /ppm	62.3	82.5		
$\Delta\delta$ /ppm	-0.9	10.0		

diamin anstelle der beiden NH₃-Liganden ist eine solche Anordnung erschwert, da die Ethylenbrücke dem Kohlenstoffgerüst des Kohlenhydrats nahe kommen würde – daher die räumlich weitläufigere Verteilung des Donorvermögens bei en-Liganden. Als unmittelbare Folge ist **1** im Vergleich zu Polyolkomplexen mit (en)Pd^{II}-Einheiten wasserarm (die homologe en-Verbindung kristallisiert mit 10 anstatt 2 mol Wasser [4]).

Das beschriebene Strukturdetail scheint für ein Verständnis von Cellusolösungen in koordinierenden Lösungsmitteln hilfreich zu sein: Auch Pd-NH₃ ist ein Cellusolösungsmittel, es reicht jedoch bei weitem nicht an Pd-en heran. Während letzteres auch länger-kettige Cellulose Typen, zum Beispiel Baumwollinters mit einem mittleren DP (Degree of Polymerization, Polymerisationsgrad) von 1400 problemlos auflöst, wird mit Pd-NH₃ eine klare Lösung nur mit kurzkettigen Qualitäten wie mikrokristalliner Cellulose (DP ca. 200) erhalten. Länger-kettige Typen bilden zwar viskose, aber opake Lösungsansätze, in denen Gelbildung vorliegt, wie sie auch in konzentrierteren Lösungen in Schweizers Reagens beobachtet wird. Als Ursache für die Aggregation der Ketten in Pd-NH₃ läßt sich die in Abbildung 2 skizzierte Ausbildung intermolekularer H-Brücken heranziehen. Das lineare, kettensteife [2], metallierte Cellulosemolekül erlaubt von der Struktur her zwanglos die Bildung zahlreicher lateraler H-Brückenbindungen zwischen Amminliganden und Alkoxofunktionen, wobei wegen der Metallierung beider Ränder des Cellulosemoleküls [2] ein flächiges Aggregat zu erwarten ist. Auszuschließen ist vor dieser Schlußfolgerung allerdings die triviale Alternative, daß Pd-NH₃ einfach nur zu einem unzureichenden Metallierungsgrad führt. Hierzu wurde folgendes Experiment gemacht: Baumwollinters wurden in Pd-en klar gelöst (1 Pd auf 1 Anhydroglucoseeinheit der Cellulose). Die klare Lösung wurde dann mit Pd-NH₃ versetzt, so daß sich (en)Pd- und (NH₃)₂Pd-Fragmente an den Cellulosesträngen ins Gleichgewicht setzen konnten – dies alles bei offensichtlich ausreichender Metallierung. Das Ergebnis stützt die Annahme, daß von Amminliganden laterale H-Brückenbindungen aufgebaut werden und Aggregation einsetzt: Die Lösungen trüben sich im Verlauf von Tagen, während Pd-NH₃-freie Lösungen klar bleiben. In dieselbe Richtung weisen weitere Beobachtungen: klare Lösungen von DP-200-Cellulose in Pd-NH₃ verfestigen sich nach einigen Tagen zu einem klaren Gel, das durch Wasser-

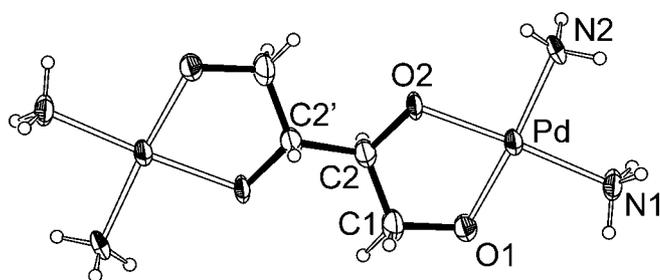


Abb. 1 Molekülstruktur von **1** im Kristall. 60% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å: von Pd zu: O1 1.996(5), O2 1.996(5), N1 2.045(6), N2 2.036(6); C1–O1 1.430(9), C2–O2 1.420(9), C1–C2 1.456(12), C2–C2' 1.517(15); Winkel/°: N1–Pd–N2 91.5(3), O1–Pd–O2 85.0(2), C1–C2–C2' 117.1(9) (alle anderen Winkel an C und O weichen um weniger als 3° vom Tetraederwinkel ab); O1–C1–C2–O2 46.2(10); Faltungsparameter des Fünfrings Pd–O1–C1–C2–O2: $Q_2 = 0.364(8)$ Å, $\varphi_2 = 258.4(9)^\circ$; maximale Auslenkung von Nichtwasserstoffatomen aus der besten Ebene: 0.247 Å bei C1; Donor-Akzeptorabstände/Å in Wasserstoffbrückenbindungen (O9 ist das Wasser-O-Atom): N1...O1 2.878(9), N1...O9 3.113(9), N2...O9 3.006(10), N2...O9 2.876(9), N2...O2 2.961(9), O9...O1 2.616(8), O9...O2 2.647(8).

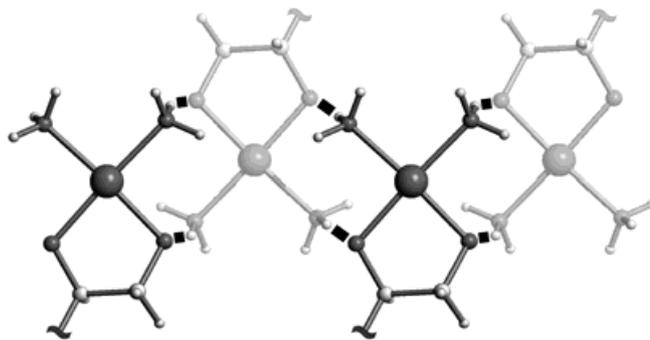
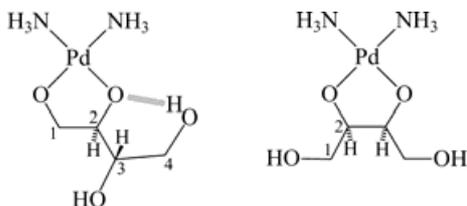


Abb. 2 Intermolekulare H-Brückenbindungen in **1** (schwarze Balken).

zugabe wieder gelöst werden kann. Weiterhin lösen sich Baumwollinters nur unvollkommen in Pd-en, wenn diesem Pd-NH₃ zugefügt wurde; dies gilt vor allem für Pd-en-Mengen, die allein ausreichend sind, um Linters klar zu lösen. Als Fazit deutet sich an, daß die Aggregation in NH₃-haltigen Cellusolösungsmitteln durch einen konkreten molekularen Mechanismus verursacht wird, der zum Aufbau zweidimensionaler Stabschichten führen sollte.

Als charakteristisches Strukturelement komplexierter Cellulose werden kettenversteifende, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gefordert, die von Hydroxyldonoren des Kohlenhydrats zu deprotonierten Alkoxo-Akzeptoren gerichtet sind [2]. Auch bei komplexiertem Erythrit zeigt sich die Bedeutung intramolekularer H-Brückenbindungen. Die oben erwähnte monometallierte 1,2-ErytH₂-Spezies wird zur Hauptspezies im Lösungsgleichgewicht, wenn das molare Verhältnis von Palladium zu Erythrit auf 1:1 gesenkt wird. Die wichtigsten Nebenspezies sind nun der dimetallierte Komplex neben der äquivalenten Menge an nichtkomplexiertem Erythrit, erst dann folgt ein weiterer Einkernkom-

plex, bei dem der Erythritligand in der 2,3-ErytH₂-Form vorliegt. Diese letzte Form sollte die Hauptspezies sein, wenn allein die Acidität der Hydroxylfunktionen des Liganden als maßgeblich betrachtet wird. Im Formelbild sind Strukturvorschläge für die beiden Einkernkomplexe entworfen. Im 2,3-konfigurierten Komplex ist nicht mit intramolekularen H-Brückenbindungen zu rechnen, während sich beim 1,2-koordinierenden Erythrit eine solche H-Brückenbindung in Analogie zu einem Dulcitolato-cuprat(II) eher ausbilden könnte [5].



Strukturvorschläge für Pd-ErytH₂-Spezies.

Experimentelles

0.3 M Pd-NH₃: 2.00 g (11.3 mmol) PdCl₂ werden in 7 ml 0.2 M HCl suspendiert. Nach Zutropfen von 18 ml 25%iger Ammoniaklösung wird bei 50 °C 2 h kräftig gerührt, wobei eine hellgelbe Lösung entsteht. Unter Eiskühlung wird mit konz. Salzsäure versetzt, bis gelbe Kristalle ausfallen (ca. 5 ml HCl), anschließend werden weitere 5 ml konz. Salzsäure zugegeben. Der gelborange Feststoff wird abfiltriert, mehrfach mit Wasser gewaschen (Eiskühlung) und getrocknet (2.3 g [Pd(NH₃)₂Cl₂] = 96% d. Th.). 2.10 g (9.9 mmol) Chlorokomplex werden mit 2.8 g (12 mmol) Ag₂O in 33 ml Wasser unter Schutzgas 15 min gerührt. Nach Filtration liegt eine klare, gelborange Lösung vor. – Bei Versuchen mit Cellulose wurden jeweils 0.15 mmol Pd-NH₃ (0.5 ml 0.3 M Pd-NH₃), 0.15 mmol Cellulose ($M_r = 162.14 \text{ g mol}^{-1}$) und

4.2 mmol NaOH in einem Gesamtvolumen von 1.2 ml eingesetzt. – Gelbe Kristalle von **1** wurden aus Lösungen entsprechender Zusammensetzung durch Eindiffusion von Acetondämpfen erhalten. Daten zur Strukturanalyse: C₄H₂₂N₄O₆Pd₂, $M_r = 435.08 \text{ g mol}^{-1}$, monoklines Stäbchen (0.25 × 0.08 × 0.04 mm), $P2_1/n$, $a = 7.2732(9)$, $b = 11.3202(18)$, $c = 7.8547(12) \text{ \AA}$, $\beta = 102.095(17)^\circ$, $V = 632.35(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho = 2.2851(6) \text{ g cm}^{-3}$, $T = 200(3) \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.863 \text{ mm}^{-1}$, numerische Absorptionskorrektur, Stoe-IPDS, θ -Bereich = 3.38–23.94, 2122 Refl., 771 unabhängig, 616 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.0579$, Mittelwert $\sigma(I)/I = 0.0557$, H-Atome an C und N in berechneter Lage, U_{iso} an Schweratom gekoppelt, H-Atome an O frei verfeinert, 81 Parameter, $R(F_o) = 0.0335$, $R_w(F^2) = 0.0749$, $S = 1.092$, max./min. Restdichte: 0.618/–0.500 e \AA^{-3} , $\text{shift/error}_{\text{max}} = 0.001$. Die kristallographischen Daten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt (CCDC 161825). Kopien der Daten können kostenlos angefordert werden bei: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; Fax: Int. Code + (12 23) 3 36–0 33; E-mail: teched@chemcryst.cam.ac.uk.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziert (Kl1624/5-2). Der Degussa-Hüls AG danken wir für Palladiumspenden.

- [1] 37. Mitteilung: P. Klüfers, T. Kunte, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [2] W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 834.
- [3] R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835.
- [4] G. Kettenbach, P. Klüfers, unveröffentlicht.
- [5] P. Klüfers, J. Schumacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1742.