

3 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Möglichkeit der Koordination von Kohlenhydratbausteinen, insbesondere von Glucopyranosen, als Diolatoliganden an Ti(IV)- und Zr(IV)-Zentren zu ergründen. Zentrale Fragestellung für diese Art bifunktionaler Liganden ist die Möglichkeit zur Ausbildung einer chelatisierenden Koordination an *einem* Titan- oder Zirkonzentrum über die Sauerstoffatome an C2 und C3 (siehe Abbildung 3-1). Da ein derartiges Kohlenhydratgerüst einen relativ starren Liganden bilden wird, ist zu klären, ob der „Biß“ dieser Liganden klein genug ist, um einkernige Komplexe zu bilden.

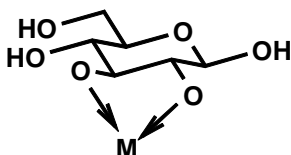


Abbildung 3-1: Chelatisierende Koordination von Glucopyranose an *ein* Metallzentrum.

Als Vorstufen für die Kohlenhydratliganden wurden in diesen Untersuchungen Methyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosid (β -MeBGH₂, **1**) sowie das entsprechende α -Anomer (α -MeBGH₂, **2**) gewählt.

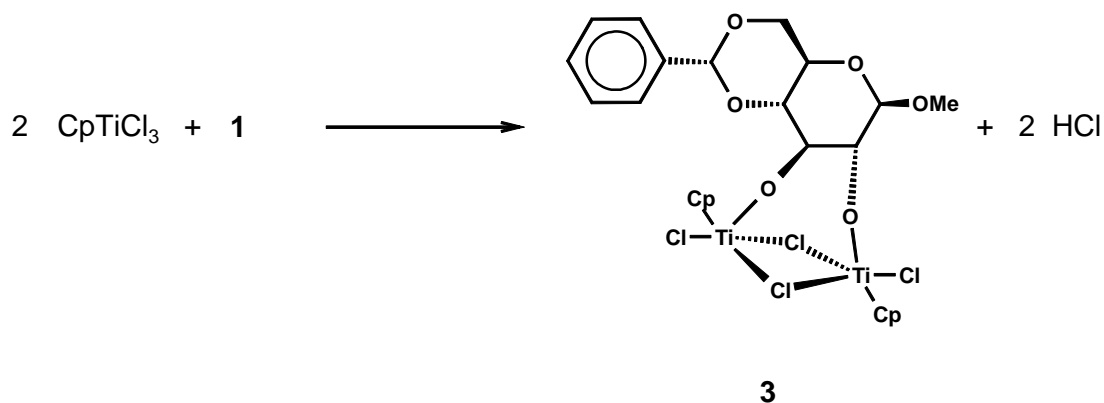


Abbildung 3-2: Darstellung von **3**.

Durch Umsetzen dieser Ligandenvorstufen mit CpTiCl₃ in Toluol unter Rückflußbedingungen ist jeweils ein einfach verbrückter zweikerniger Komplex (CpTiCl₂)₂ β -MeBG (**3**) (siehe Abbildung 3-2) bzw. (CpTiCl₂)₂ α -MeBG (**4**) (siehe Abbildung 3-3)

zugänglich. Vergleiche mit den wenigen bekannten 1,2-Diolatitan-Komplexen legen den Schluß nahe, daß in **3** und **4** zwei Chloroliganden die Metallzentren verbrücken und der Glucopyranosidatoligand mit den Sauerstoffatomen in Position 2 und 3 terminal an je ein Titanzentrum koordiniert. Eine Änderung der Stöchiometrie der Reaktion und in den Reaktionsbedingungen hatten keine anderen CpTi-Komplexe mit von **1** oder **2** abgeleiteten Liganden zur Folge.

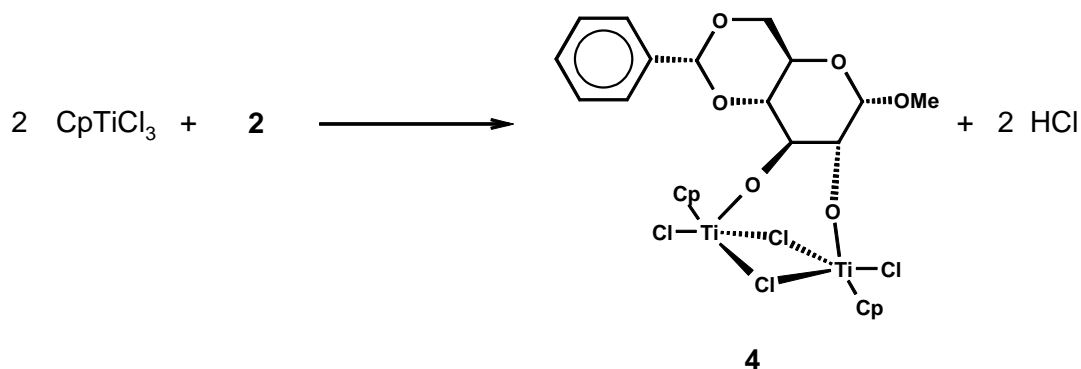


Abbildung 3-3: Darstellung von **4**.

Im Gegensatz hierzu wurden durch Umsetzung von Cp^*TiCl_3 mit **1** in Gegenwart von Et_3N mehrere unterschiedliche Produkte erhalten, deren Reindarstellung weder aus dem Produktgemisch noch durch gezielte Darstellung möglich war. NMR-spektroskopische Untersuchungen legen nahe, daß zum einen ein einfach verbrückter zweikerniger Komplex $(\text{Cp}^*\text{TiCl}_2)_2\beta\text{-MeBG}$ (**6**) mit vermutlich ähnlichem Aufbau wie **3** oder **4** zugänglich ist. Zum anderen bildet sich aber auch ein zweikerniger doppelt-verbrückter Komplex $[\text{Cp}^*\text{TiCl}\beta\text{-MeBG}]_2$ (**5**), der in Lösung vermutlich einen C_2 -symmetrischen 1,5-Dititana-Zehnring bildet. Für dieses Strukturmotiv gibt es in der Literatur einige Beispiele für CpTi- beziehungsweise Cp^*Ti -Komplexe mit 1,2-Diolato-Liganden. Durch Vergleich mit diesen Titan-Komplexen können Strukturvorschläge für die dargestellten Komplexe gemacht werden, da diese nicht durch strukturanalytische Methoden bestimmt werden konnten.

Durch Umsetzung von $\text{CpZrCl}_3(\text{THF})_2$ mit **1** in Gegenwart von Et_3N konnte das Triethylammoniumsalz des zweikernigen, mehrfach verbrückten Zirkonats $[\text{Et}_3\text{NH}][\{\text{CpZrCl}(\mu\text{-}\beta\text{-MeBG})\}_2\mu\text{-Cl}]$ (**9**) erhalten werden (siehe Abbildung 3-4). Die Darstellung eines analogen Komplexes mit $\alpha\text{-MeBGH}_2$ (**2**) gelang nicht. Die Struktur von **9** im Kristall konnte aufgeklärt werden. Sie zeigt eine Wasserstoff-

brückenbindung zwischen dem Et_3NH^+ -Ion und einem der terminal koordinierten Chloroliganden. Es gibt Anhaltspunkte, daß eine ähnliche Wechselwirkung auch in Lösung noch vorliegt, diese läßt sich aber nicht durch eine einfache Wasserstoffbrückenwechselwirkung beschreiben.

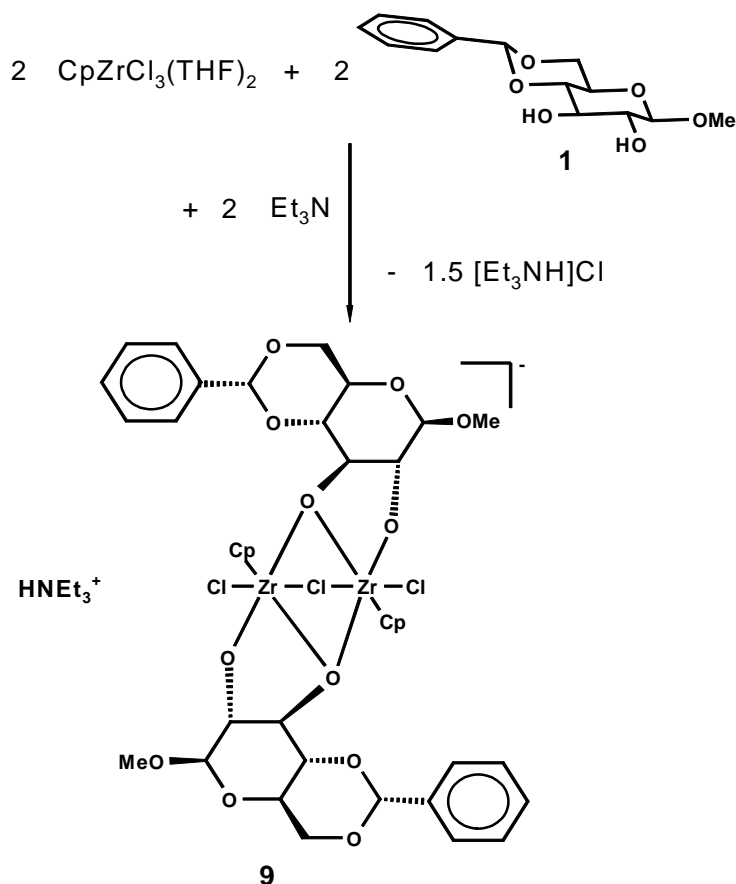


Abbildung 3-4: Darstellung von **9**.

Aus Vergleichen von selbst gewonnenen Strukturdaten mit den in der Literatur veröffentlichten Glucopyranosid-Verbindungen sowie einem Glucopyranosidato-Zirkon-Komplex läßt sich sagen, daß der Biß der Glucopyranosid-Liganden **1** und **2** zu groß ist, um chelatisierend an ein Titanzentrum zu koordinieren, und auch an Zirkonzentren kann bislang nur eine Mischung aus chelatisierender und verbrückender Koordination gefunden werden. Zwar kann sich der Bißwinkel im Komplex um ca. 10° verkleinern, dies ergibt aber noch keinen für einkernige Titankomplexe ausreichend kleinen Diederwinkel.

4 Summary in English

The objective of this work was to elucidate the possibilities for the coordination of carbohydrate building blocks, especially of glucopyranosides, as 1,2-diolato ligands on titanium(IV) and zirconium(IV) centers. The focus for this type of bifunctional ligands was on the question whether they can perform a chelating coordination on *one* titanium or zirconium center with the oxo functions attached to C2 and C3 (see Figure 4-1). As such a carbohydrate skeleton will lead to rather inflexible ligands it has to be shown that the bite of their coordinating groups is small enough to form mononuclear complexes.

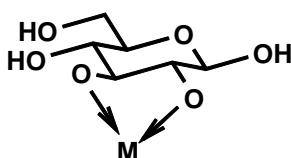


Figure 4-1: Chelating coordination of glucopyranose on *one* metal center.

As precursors for the carbohydrate ligands in these investigations methyl 4,6-O-benzylidene- β -D-glucopyranoside (β -MeBGH₂, **1**) as well as the corresponding α -anomer (α -MeBGH₂, **2**) have been chosen.

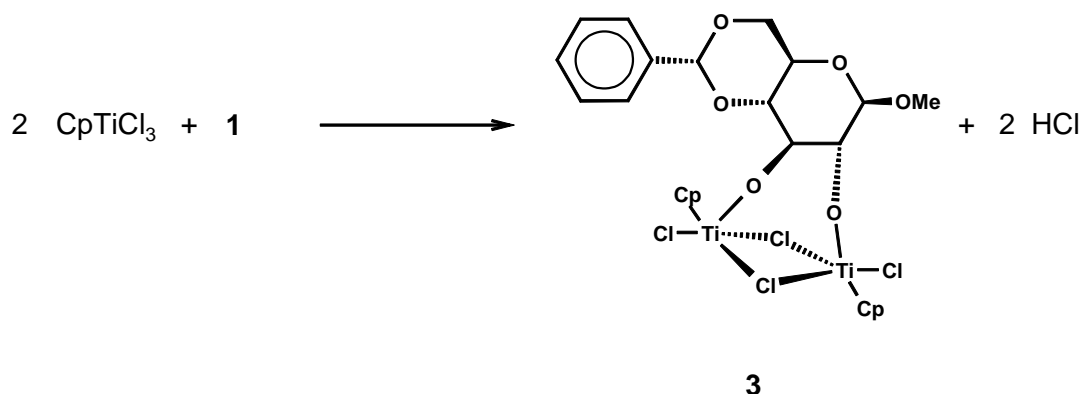


Figure 4-2: Preparation of **3**.

By reacting these ligand precursors with CpTiCl₃ in toluene under reflux conditions the bridged binuclear complexes (CpTiCl₂)₂ β -MeBG (**3**) (see Figure 4-2) and (CpTiCl₂)₂ α -MeBG (**4**) respectively (see Figure 4-3) were obtained. By comparison

with the few known 1,2-diolato titanium complexes in literature it can be assumed that in **3** and **4** two chloro ligands bridge between the metal centers and that the glucopyranoside ligand is coordinating in a terminal mode on each titanium atom with its oxo functions at position 2 and 3. By changing the stoichiometry of the reaction or the reaction conditions no other CpTi-complexes with the ligand derived from **1** or **2** could be obtained.

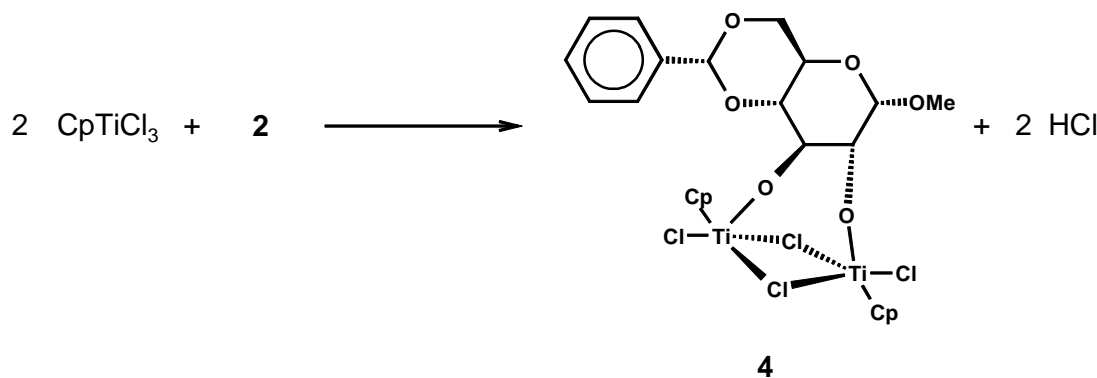


Figure 4-3: Preparation of **4**.

In contrast by reacting Cp^*TiCl_3 with **1** in the presence of Et_3N several different products could be obtained. Neither their preparation as a pure product from the reaction mixture nor a straightforward synthesis was achieved. NMR spectroscopic investigations show evidence for the fact that on one hand a single bridged binuclear complex $(\text{Cp}^*\text{TiCl}_2)_2\beta\text{-MeBG}$ (**6**) with a probable structure similar to **3** or **4** was obtained. On the other hand a binuclear double bridged complex $[\text{Cp}^*\text{TiCl}\beta\text{-MeBG}]_2$ (**5**) that probably has a C_2 -symmetric ten-membered 1,5-dititana ring structure in solution was formed as well. For this kind of ring structures some examples for CpTi- or Cp^*Ti -complexes with 1,2-diolato ligands are known in literature. By comparison with these titanium complexes the mentioned structures can be proposed as long as structural analyses is not available.

By reaction of $\text{CpZrCl}_3(\text{THF})_2$ with **1** in the presence of Et_3N the triethylammonium salt of the multiple bridged binuclear zirconate $[\text{Et}_3\text{NH}][\{\text{CpZrCl}(\mu\text{-}\beta\text{-MeBG})\}_2\mu\text{-Cl}]$ (**9**) was obtained (see Figure 4-4). The preparation of a similar complex with $\alpha\text{-MeBG}$ (**2**) was not successful. The molecular structure of **9** was determined by single crystal analysis. It reveals a hydrogen bond between the Et_3NH^+ ion and one of the terminal coordinating chloro ligands. Some evidence is given that a

similar interaction takes place in solution as well. However, in this case the interaction seems to be of a more complicated manner and can not be described by a simple hydrogen bond.

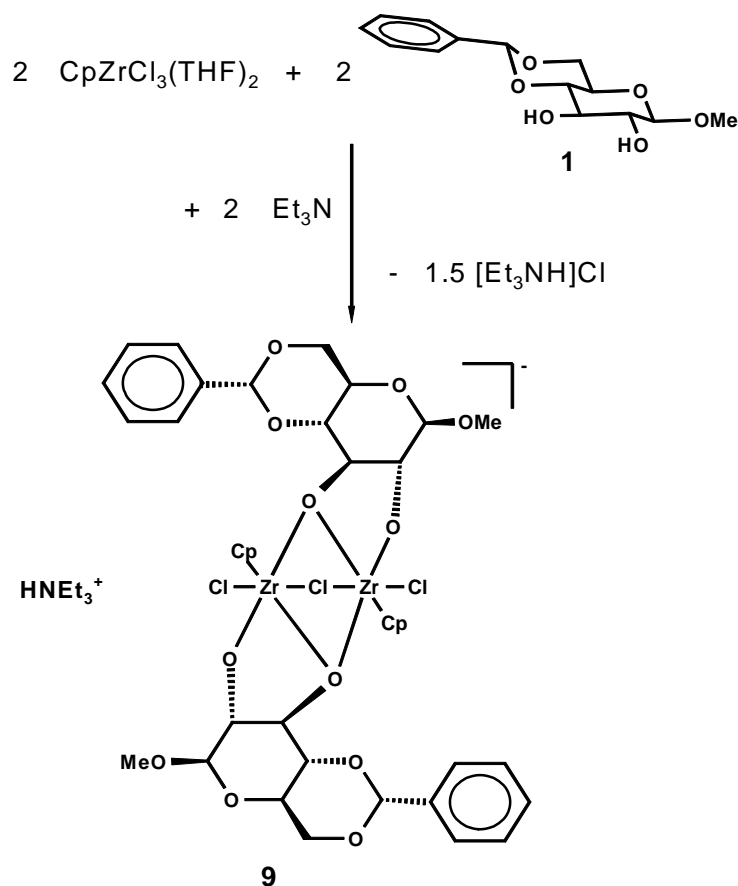


Figure 4-4: Preparation of **9**.

By comparing own structural data with published glucopyranoside compounds and a glucopyranosidato zirconium complex it can be concluded that the bite of the glucopyranoside ligands **1** and **2** is too large to perform a chelating coordination on one titanium center. In the case of zirconium also only a mixture of chelating and bridging coordination was found. Though the bite was changing by about 10° no convenient dihedral angle for mononuclear titanium complexes seems to be possible in glucopyranose skeletons.