
Synthesestrategien für die Darstellung linearer Koordinationspolymere und kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Syntheselösungen von Zr-MOFs

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Fabian Leander Kempf, Dipl.-Chem.

2020

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Korreferent: Prof. Dr. Josef-Christian Buhl

Tag der Promotion: 04.08.2020

„Invention, it must be humbly admitted, does not consist in creating out of void, but out of chaos; the materials must, in the first place, be afforded: it can give form to dark, shapeless substances, but cannot bring into being the substance itself.“

Mary Wollenstonecraft Shelley, Frankenstein

Danksagung

Ich möchte Prof. Dr. Peter Behrens für den interessanten Forschungsgegenstand und die Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit danken, hierbei insbesondere auch für die Möglichkeit meine wissenschaftliche Arbeit mehrfach im In- und Ausland vorstellen zu können. Gerne denke ich dabei etwa an die Tagungen in Schottland und Spanien zurück. Prof. Dr. Christian Buhl möchte ich für die Durchführung des Korreferats danken. Prof. Dr. Denis Gebauer gilt mein Dank für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dr. Michael Wiebcke möchte ich für den wissenschaftlichen Austausch und die wertvolle Unterstützung bei kristallographischen und röntgenographischen Herausforderungen danken. Jann Lippke und Dr. Thomas Asche danke ich besonders für die kritische Betrachtung der schriftlichen Arbeit sowie den häufigen und immer fruchtbaren wissenschaftlichen Dialog. Jann Lippke möchte ich außerdem für Sorptionsmessungen und Dr. Thomas Asche für die große Unterstützung bei der Anwendung von Simulationsmethoden danken. Dr. Hans-Christoph Schwarz und Dr. Andreas Schaate gilt mein besonderer Dank für ihre Anmerkungen zu dieser schriftlichen Arbeit. Ferner möchte ich Dr. Georg Platz, Dr. Bastian Hoppe, Dr. Gesa Zahn, Philip Zerner für die tolle Zusammenarbeit innerhalb der MOF-Gruppe danken. Katharina Nolte gilt mein Dank für die Unterstützung bei der Synthese und Analyse diverser organischer Verbindungen sowie von thermogravimetrischen und flüssigchromatographischen Untersuchungen. Dem Team für Kernresonanzspektroskopie am Institut für Organische Chemie um Dr. Jörg Fohrer möchte ich für die Unterstützung rund um die Aufnahme der Kernresonanzspektren danken, die die wesentliche Grundlage für die Erkenntnisse zu den untersuchten Nebenreaktionen bilden. Insbesondere möchte ich Monika Rettstadt und Dagmar Körtje danken, die den Großteil der NMR-Messungen durchgeführt haben. Dr. Bastian Hoppe, Lauritz Bußfeld, Franziska Lübkemann und Dennès Nettelroth danke ich außerdem für die gute Zusammenarbeit im Rahmen ihrer studentischen Arbeiten. Dr. Imke Bremer möchte ich für ihre wertvollen Vorarbeiten in Form von NMR-Untersuchungen zu 3-Chlorpropionsäure danken. Dr. Andreas Schneider und dem Arbeitskreis von Professor Behrens danke ich für die offenen und kritischen Diskussionen sowie die äußerst angenehme Zeit während und außerhalb der eigentlichen Arbeitszeit. Abschließend möchte ich meiner Familie, Marius, Urte, Achim und Barbara, für die mentale und finanzielle Unterstützung während meiner Zeit an der Universität danken.

Kurzzusammenfassung

Die in drei Dimensionen verknüpften und porösen Metall-Organischen Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks: MOFs) bieten interessante Ansatzpunkte für verschiedene Anwendungen, wie Sensorik oder Separation. Ihre in nur einer Dimension verknüpften Gegenstücke, die linearen Koordinationspolymere (linear coordination polymers: LCPs), können als vereinfachte Modellsysteme für MOFs betrachtet werden. In einer explorativ ausgerichteten Untersuchung zu LCPs wurde die Grundlage für ein Modellsystem aufgebaut, welches für die Synthese von LCPs mit einer definierten Abfolge unterschiedlicher Bausteine genutzt werden kann. Wie in ähnlichen biologischen Systemen, wie z.B. DNA/RNA bietet das die Möglichkeit, Informationen zu codieren. Der zweite Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Untersuchung von Synthesen von Zr-MOFs in Dimethylformamid (DMF) mittels Kernresonanzspektroskopie, um mögliche Nebenreaktionen aufzuklären.

Als Basis für die Synthese neuer LCPs dienten Silber(I)-Kationen und *N*-Donor-Linkermoleküle sowie 18-Krone-6 als zusätzlicher Ligand, welcher das Silberatom gegen störende Einflüsse aus der Reaktionslösung abschirmt. Es konnten verschiedene neue LCPs synthetisiert werden, deren struktureller Aufbau mithilfe von Einkristalldiffraktometrie aufgeklärt wurde. Neben der Synthese dieser LCPs wurden Versuche durchgeführt, um die Eignung anderer Metallatome für eine mögliche Erweiterung des Reaktionssystems zu überprüfen. Dafür wurden Molekülkomplexe synthetisiert, bei denen die bidentaten Linkermoleküle durch entsprechende monodentate Liganden ersetzt wurden. Hier wurden Verbindungen mit Eisen(II), Mangan(II), Kupfer(II) und Quecksilber(II) erhalten und ihre Kristallstrukturen röntgenographisch aufgeklärt. Eine Bestimmung der Bindungswerte anhand der Atomabstände in der Koordinationssphäre des jeweiligen Zentralatoms wurde genutzt, um die gefundenen Koordinationsumgebungen im Hinblick auf ihre Eignung für ein solches Modellsystem zu beurteilen.

Für die Untersuchung von Nebenreaktionen bei Zr-MOF-Synthesen wurden miniaturisierte Reaktionsansätze mit verschiedenen Linkermolekülen und organischen Reaktionszusätzen (Modulatoren) durchgeführt. In kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen konnte die Isotopenanreicherung genutzt werden, um verschiedene Reaktionsprodukte eindeutig zu identifizieren und den jeweiligen Grad der Umsetzung zu quantifizieren. Konkret konnten verschiedene Reaktionen mit Dimethylamin, einem Zersetzungsprodukt des Lösungsmittels, gefunden werden. Mit den als Modulatoren, beziehungsweise als Linker verwendeten Carbonsäuren bildet Dimethylamin Amide, welche eindeutig nachgewiesen werden konnten. Für die Monocarbonsäuren Ameisensäure, Essigsäure und Benzoesäure und die Dicarbonsäuren Terephthalsäure und Fumarsäure wurde zudem der zeitliche Verlauf ihrer Umsetzung zum Amid bestimmt.

Schlagwörter: Koordinationspolymere, MOF, Kristallstruktur, Kernresonanzspektroskopie

Abstract

Because of their modular composition coordination polymers form a group of compounds that is vast in numbers and versatile in their properties. On the one hand, the three-dimensionally connected metal-organic frameworks (MOFs) offer interesting potential applications, like sensing or separation. On the other hand, the one-dimensionally connected linear coordination polymers (LCPs) can be regarded as simplified model systems for MOFs. In an explorative investigation into LCPs with a strong connection between the metal atom and linker molecule, it was the goal to set up a model system that allows the formation of LCPs with a defined sequence of different building blocks. Similar to biological systems like DNA/RNA, this can be used to encode information. The second focus of the thesis lay on nuclear magnetic resonance investigations on Zr-MOF syntheses in the solvent dimethylformamide (DMF), which were carried out in order to identify possible side reactions.

The synthesis of new LCPs was based on silver(I) cations and *N*-donor linker molecules, as well as on 18-crown-6 as an additional ligand to protect the silver atom against interfering influences from the reaction solution. The structures of newly-found compounds were determined via single-crystal X-ray diffraction. Besides the experiments carried out to form these LCPs, experiments with iron(II), manganese(II), copper(II) and mercury(II) cations were conducted to find other fitting combinations of metal cations and linker molecules. For this, molecular complexes were synthesized in which the bidentate linker molecules were changed to monodentate ligands. The bond-lengths to the neighboring atoms of the central atoms of these complexes were used to calculate the respective bond valences. These valences served as a basis to evaluate the suitability of the coordination spheres found in these complexes to form LCPs relevant for this model system.

The investigation of side reactions in DMF-based Zr-MOF syntheses was performed in miniaturized reaction vessels using different linker molecules and organic additives (modulators). Isotopically enriched compounds were utilized to trace back and identify reaction products and to determine the corresponding degree to which they had formed. Specifically, reactions with dimethylamine – a decomposition product of DMF – could be detected. Among these are dimethyl amides which are formed with modulating monocarboxylic acids as well as with dicarboxylic acids, which serve as linker molecules. For the monocarboxylic acids formic acid, acetic acid, and benzoic acid and for the dicarboxylic acids fumaric acid and terephthalic acid, also the time dependences of the amide formation were determined.

Keywords: coordination polymers, MOF, crystal structure, nuclear magnetic resonance spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

Titel	I
Danksagung	V
Kurzzusammenfassung	VII
Abstract.....	VIII
Inhaltsverzeichnis.....	IX
Abkürzungsverzeichnis.....	XV
1 Einleitung	1
2 Allgemeine Grundlagen	7
2.1 Koordinationspolymere	7
2.1.1 MOF: Kristallstruktur und Topologie	8
2.1.2 Ausgewählte Eigenschaften von MOFs	12
2.1.3 Zirconium-basierte MOFs	13
2.1.3.1 IBU und grundlegendes Strukturmotiv von Zr-MOFs.....	13
2.1.4 Modulierte Synthesen.....	19
2.1.4.1 Auswirkungen auf die Synthese.....	20
2.1.4.2 Weitere Einflüsse bei der modulierten Synthese von Zr-MOFs.....	26
2.2 NMR-Untersuchungen an MOFs.....	32
2.2.1 Flüssig-NMR-Spektroskopie.....	32
2.2.1.1 Aufschluss von MOFs für NMR-Untersuchungen	32
2.2.1.2 Untersuchung der Linker	33
2.2.1.3 Nachweis von Gästen.....	33
2.2.2 Hyperpolarisation	34
2.3 Lineare Koordinationspolymere	35
2.3.1 Silber(I)-LCPs	35
2.3.2 LCPs mit macrocyclischen Liganden.....	40
2.3.2.1 Grundlegender Aufbau eines LCPs mit macrocyclischem Liganden	41
2.3.3 LCPs mit cyclam als Ringligand.....	42
2.4 Macrocyclische Liganden.....	45

3	Experimenteller Teil	49
3.1	Analytische Methoden	49
3.1.1	Röntgen-Diffraktometrie	49
3.1.1.1	Einkristalldiffraktometrie	49
3.1.1.2	Pulverdiffraktometrie	51
3.1.2	Kernresonanzspektroskopie	51
3.1.3	Thermogravimetrie	52
3.2	Linkermoleküle	53
3.2.1	Synthese von <i>abipy</i>	53
3.2.2	Synthese von <i>ambipy</i>	53
3.2.3	Synthese von <i>amtpy</i>	53
3.2.4	Synthese von <i>dte</i>	54
3.2.5	Synthese von <i>dt</i>	54
3.3	Isolierte Metall-Ringligand Komplexe	56
3.3.1	Synthese von $[\text{Fe}(\kappa^5\text{-15-c-5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	56
3.3.2	Synthese von $[\text{Mn}(\kappa^5\text{-15-c-5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	56
3.3.3	Synthese von $[\text{Ag}(\kappa^6\text{-18-c-6})(py)_2]\text{ClO}_4$	56
3.3.4	Synthese von $[\text{Ag}(\kappa^6\text{-B18-c-6})(py)_2]\text{ClO}_4$	56
3.3.5	Synthese von $[\text{Hg}(\kappa^6\text{-18-c-6})(py)_2](\text{ClO}_4)_2$	56
3.4	Lineare Koordinationspolymere	58
3.4.1	Modulierte Synthese	58
3.4.2	Synthese von $[\text{Ag}(bp)(\text{NO}_3)]$	58
3.4.3	Synthese von $[\text{Ag}(bp)(\text{BF}_4)]$	59
3.4.4	Synthese von $[\text{Ag}(bp)(18\text{-c-6})]\text{NO}_3$	59
3.4.5	Synthese von $[\text{Ag}(dte)(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$	59
3.4.6	Synthese von $[\text{Ag}(abipy)(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$	59
3.4.7	Synthese von $[\text{Hg}(dte)(18\text{-c-6})]?$	59
3.5	Terminatoren	60
3.5.1	Synthese von <i>KTp</i>	60
3.5.1.1	Synthese von <i>KTp</i> Koordinationsverbindungen	60
3.5.2	Synthese von <i>KTm</i>	60
3.5.2.1	Synthese von <i>KTm</i> Koordinationsverbindungen	61

3.5.3	Synthese von und mit Linker- <i>N</i> -Oxiden	61
3.5.3.1	Synthese der Oxide von bp, dppe und abipy	61
3.5.3.2	Synthese von [Ag(μ -abipy-NO) ₂](ClO ₄)	62
3.5.3.3	Synthese von [Ag(μ -dppe-NO) ₂](ClO ₄)	62
3.6	NMR-Untersuchungen an MOF-Syntheselösungen	63
3.6.1	Allgemeine Vorgehensweise	63
3.6.1.1	Auswertung	63
3.6.1.2	Benzoessäure	64
3.6.1.3	Essigsäure	64
3.6.1.4	Ameisensäure	64
3.6.1.5	Terephthalsäure und Fumarsäure	64
4	Ergebnisse und Diskussion	65
4.1	Lineare Koordinationspolymere	65
4.1.1	Neue Linker	67
4.1.1.1	Synthese reiner N-Donor-Linker	69
4.1.1.2	Synthese reiner S-Donor Linker	71
4.1.1.3	Synthese gemischter Linker	73
4.1.1.4	Bewertung	75
4.1.2	Koordinationseinheiten	77
4.1.2.1	Silber(I)-Koordinationseinheiten	77
4.1.2.2	Substituierte Kronenether	82
4.1.2.3	Andere Metallatome	88
4.1.3	LCPs	99
4.1.3.1	[Ag(dte)(18-c-6)]ClO ₄	99
4.1.3.2	[Ag(abipy)(18-c-6)][Ag(py) ₂ (ClO ₄) ₂]	101
4.1.3.3	[Hg(dte)(18-c-6)]	106
4.1.3.4	[Ag(bp)(18-c-6)]NO ₃ •solv	111
4.1.3.5	LCPs ohne Kronenether	114
4.1.4	Terminatoren	123
4.1.4.1	Skorpionate als Terminatoren	124
4.1.4.2	Linker-N-Oxide als Terminatoren	139
4.1.5	Vergleichende Betrachtung der kronenetherhaltigen LCPs	147
4.1.5.1	Kristallstrukturen der 18-c-6-LCPs	147
4.1.5.2	Molekülstruktur	155
4.1.5.3	Vergleich mit anderen Verbindungen	159
4.1.5.4	Überblick	167
4.2	MOF-Syntheselösungen	173
4.2.1	Allgemeine Vorgehensweise und Besonderheiten	173
4.2.1.1	Mögliche Reaktionsprodukte	175

4.2.1.2	Verwendung von ^{13}C -angereicherten Carbonsäuren.....	176
4.2.1.3	Verwendung von DMF- d_7	183
4.2.2	Identifikation der Reaktionsprodukte	186
4.2.2.1	Benzamid.....	186
4.2.2.2	Acetamid	189
4.2.2.3	Formamid	191
4.2.2.4	Verwendung von DMF mit natürlicher Isotopenverteilung	194
4.2.3	Zeitlicher Verlauf der Reaktion von Modulatormolekülen	197
4.2.3.1	N,N-Dimethylbenzamid	197
4.2.3.2	N,N-Dimethylacetamid	200
4.2.3.3	N,N-Dimethylformamid	202
4.2.4	Zeitlicher Verlauf der Reaktion von Linkermolekülen	205
4.2.4.1	N,N-Dimethylterephthalamid.....	205
4.2.4.2	N,N-Dimethylfumaramid	212
4.2.5	Andere Experimente	218
4.2.5.1	Langzeitversuch	218
4.2.5.2	Reaktionen mit Linker und Modulator.....	222
4.2.5.3	Reaktion mit Pyromellitsäure.....	223
4.2.5.4	Reaktion mit Trimesinsäure	225
4.2.5.5	3Chlorpropionsäure.....	227
4.2.6	Überblick	229
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	231
6	Literaturverzeichnis	239
7	Anhang	a
7.1	Zusammenhang zwischen realen und reziproken Gitterkonstanten	a
7.2	Gütefaktor für niederverknüpfte MOFs	a
7.3	Beschreibung der Kristallstruktur von <i>abipy</i> · 2H ₂ O.....	a
7.4	Spektrum von <i>dt</i>	c
7.5	Spektrum von <i>dte</i> : Synthese nach McMurry	d
7.6	Vergleichsreaktion mDMTA	d
7.7	^{13}C -BB-NMR-Spektrum von DMBA in DMF- d_7	e
7.8	Kristallstruktur von mono-Dimethylammoniumterephthalat	h
7.9	Vergleichsreaktion mDMFumA	i
7.10	Langzeitversuch: keine Rückbildung von Ameisensäure.....	j

7.11	Kristallstrukturdaten	l
7.12	Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge am Institut für Anorganische Chemie	r
7.12.1	Artikel.....	r
7.12.2	Vorträge.....	r
7.12.3	Posterbeiträge	r
7.13	Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge am Institut für Fertigungstechnik und Werkzeugmaschinen.....	s
7.13.1	Artikel.....	s
7.13.2	Vorträge.....	s
7.13.3	Konferenzbeiträge (Artikel)	s
7.13.4	Zeitschriftenbeiträge.....	t
7.13.5	Buchbeitrag	t
7.14	Lebenslauf	u

Abkürzungsverzeichnis

^{13}C -BB-NMR-Spektrum	Protonen-breitbandenkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum
18-c-6	[18]Krone-6, 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
AA	Essigsäure (engl. <i>acetic acid</i>)
<i>abipy</i>	azo-4,4'-bipyridin
BA	Benzoessäure (engl. <i>benzoic acid</i>)
<i>bdc</i>	benzodicarboxylat
<i>bp</i>	4,4'-bipyridin
<i>bpdc</i>	biphenyldicaboxylat
<i>cyclam</i>	1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan
d	Dublett
DMAA	Dimethylacetamid, welches in einer Reaktion aus Essigsäure gebildet wurde
DMBA	<i>N,N</i> -Dimethylbenzamid welches in einer Reaktion aus Benzoesäure gebildet wurde
<i>dmba</i>	<i>N,N</i> -dimethyl-beta-alanin
DMF	Dimethylformamid
DMFA	Dimethylformamid, welches in einer Reaktion aus Ameisensäure gebildet wurde
<i>dte</i>	dithiophenylethen
FA	Ameisensäure (engl. <i>formic acid</i>)
FumA	Fumarsäure (engl. <i>fumaric acid</i>)
MA	Maleinsäure (engl. <i>maleic acid</i>)
MCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoessäure
mDMFumA	mono- <i>N,N</i> -dimethylfumaramid
mDMTA	mono- <i>N,N</i> -dimethylterephthalamid
MOF	Metal-Organic Framework
<i>ndc</i>	naphthalendicarboxylate
NMR	nuclear magnetic resonance
NOE	nuclear Overhauser effect
<i>py</i>	Pyridin
q	Quartett
quin	Quintett
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
TA	Terephthalsäure (engl. <i>terephthalic acid</i>)
<i>Tp</i>	Trispyrazolylborat

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit zwei Themenkomplexen: Der Synthese linearer Koordinationspolymere und der Analyse von MOF-Syntheselösungen.

Lineare Koordinationspolymere

Die Grundlage zur Untersuchungen von linearen Koordinationspolymeren beruht auf der Überlegung informationstragende Polymere wie die DNA/RNA und Peptide aus einem Metall-Organischen System im Gegensatz zum Organisch-Biologischen System aufzubauen. Dabei soll ein lineares Koordinationspolymer durch eine Abfolge von unterschiedlichen Baueinheiten eine Information tragen.

Das bekannteste natürliche Polymer ist die DNA/RNA, welche durch eine periodische Abfolge von Phosphatdesoxyribose-Einheiten aufgebaut ist. Jede der im Rückgrat des Polymers enthaltenen Desoxyriboseeinheiten trägt eine Nucleinbase als Substituent. Diese sind Adenin (*A*), Guanin (*G*), Thymin (*T*) und Cytosin (*C*), wobei im Fall der RNA die Nucleinbase Uracil (*U*) die Stelle von Thymin einnimmt. Die Informationen sind somit in Form der Abfolge von Nucleinbasen gespeichert (Abbildung 1 b). Wie auch im digitalen (Computer-)System entspricht nicht jeder einzelne Wert einer Information, sondern Abfolgen von Werten. Im digitalen System wird die Länge einer solchen Abfolge über den Begriff *Byte* definiert, wobei ein Byte aus mehreren *Bit* besteht. Ein klassisches 8-Bit-System nutzt so Abfolgen von 8 binären Zuständen, um ein Byte zu beschreiben. Daraus ergibt sich, dass ein Byte $2^8 = 256$ mögliche Zustände einnehmen kann (Abbildung 1 a). Neben dem offensichtlichen Unterschied zwischen den beiden Systemen, dass eines ein Zahlensystem mit der Basis 2 (die Zustände 0 und 1 im Digital-System) und das andere ein Zahlensystem mit der Basis 4 nutzt (die vier Nucleinbasen im DNA/RNA-System), unterscheiden sich beide Systeme auch durch die Größe des „Bytes“, welches im DNA/RNA-System durch den Begriff *Codon* beschrieben wird. Ein solches Codon besteht aus der Abfolge von 3 Nucleinbasen. Analog zum Digital-System ergibt sich daraus die Möglichkeit $4^3 = 64$ Zustände einzunehmen. Der Wert eines Codons entspricht dabei einem Befehl oder einer Aminosäure, wobei ein Befehl dabei „Start“ oder „Stopp“ bezogen auf den Ausleseprozess sein kann und die hierbei betrachteten Aminosäuren eine der 20 kanonischen Aminosäuren ist. Während es so 64 Zustände für ein Codon gibt, tragen diese aber nur 22 „Informationen“, was bedeutet, dass eine Aminosäure durch mehr als nur ein Codon beschrieben werden kann. Aufbauend auf diesem Prinzip lassen sich theoretisch in jedem unverzweigten Polymer Informationen speichern.

Um ein Metall-Organisches Analogon zu einem solchen informationstragenden Polymer zu erhalten, sollte ein sequenzdefiniertes lineares Koordinationspolymer genutzt werden können. Während die DNA/RNA durch ein Phosphatdesoxyribose-Rückgrat aufgebaut ist, wird das Rückgrat eines solchen linearen Koordinationspolymers (LCP) durch die Verknüpfung von Metallatomen durch organische Linker gebildet. In einem ersten Modellsystem wurden Nickel(II), Kupfer(II) und Zink(II) verwendet, die durch Dicarbonsäuren als Linker verknüpft wurden. Um die Bildung eines dreidimensionalen Koordinationspolymers zu unterbinden, wurden die typischerweise zu einer oktaedrischen Koordination neigenden Metallatome durch den Einsatz eines vierzähligen, ringförmigen Liganden zu einem linearen Knotenpunkt vereinfacht. Das dafür verwendete cyclische Tetramin besetzt dabei die vier äquatorialen Positionen, wodurch die Verbrückung der einzelnen Knotenpunkte nur noch entlang der beiden axialen Positionen stattfinden kann.^[1,2] Für ein auf diesen LCPs basierendes, sequenzdefiniertes LCP wäre so ein Speichersystem, basierend auf einem Zahlensystem zur Basis 3 (Cu, Ni, Zn) möglich (Abbildung 1 c). Im Fall eines zum Codon analogen 3 Bit-Systems wären so $3^3 = 27$ Zustände möglich, welches ohne einen Wechsel der Zuordnungsgröße (Anzahl der Bits je Byte) immer noch alle Aminosäuren und Befehle des natürlichen Systems codieren könnte.

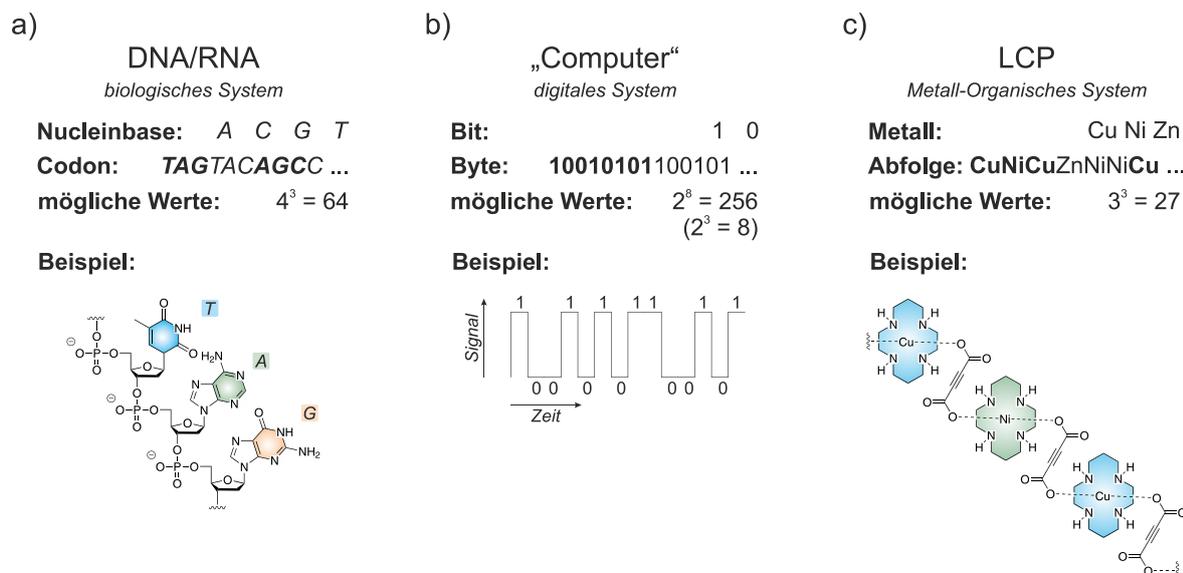


Abbildung 1 Vergleich unterschiedlicher Informationssysteme: a) Das biologische System nutzt Nucleinbasen als Informationseinheiten, diese können den „Wert“ A, G, C oder T/U annehmen. Das Gegenstück zum Byte ist hier das Codon, welches analog zum 3 Bit-System die Abfolge von 3 Nucleinbasen bezeichnet. Für ein Codon ergeben sich 64 mögliche Werte. Das Beispiel zeigt schematisch einen Ausschnitt aus dem Grundgerüst eines DNA-Strangs. b) Im digitalen System werden die einzelnen Informationseinheiten Bits genannt und können den Wert 1 oder 0, beziehungsweise Ein oder Aus einnehmen. Ein Byte ist hier eine Abfolge von 8 Bits, sodass dieses 256 Werte haben kann. für ein 3 Bit-System ergeben sich 8 mögliche Werte. Als Beispiel ist hier ein Signal gezeigt, wie es etwa bei der Datenübertragung durch ein elektrisches Signal in einem Kabel genutzt wird. c) Im Metall-Organischen System können die Metallatome der Koordinationseinheiten als Informationseinheiten genutzt werden. Diese können etwa den Wert Cu, Ni oder Zn annehmen. In diesem System würde eine Zuordnungseinheit von 3 zu 27 möglichen Werten führen. Die im Schema nicht gezeigte Variation des Linkers und des cyclischen Liganden zur Kodierung ermöglicht eine weitere Erhöhung der möglichen Werte.

Während die Synthese und Strukturaufklärung dieser Verbindungen erfolgreich verlief, zeigte sich eine Schwäche in der Verknüpfung der einzelnen Metallatome durch die Dicarbonsäuren. So wurden etwa Verbindungen gefunden, die anstelle der Dicarbonsäuren Wassermoleküle als Liganden trugen. Eine genauere Betrachtung der Liganden zeigt, dass die Sauerstoffatome der verbrückenden Dicarbonsäuren schwächer und die Stickstoffatome des cyclischen Tetramins stärker koordinieren. Dies führt in der Kombination zu einem geschwächten Rückgrat, welches in diesem Fall in einer Konkurrenz zu Wasser steht. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde ein alternatives Reaktionssystem entwickelt, in dem die Situation der Donoratome getauscht wurde.^[3] Dieses System nutzt *O*-Donor-Ringliganden und verknüpfende *N*-Donor-Liganden, um so das Rückgrat zu Lasten eines schwächeren Ringliganden zu stärken. Der Vergleich der in dem neuen System gefundenen Verbindungen, mit denen des vorangegangenen Systems, zeigte die Richtigkeit des Konzepts des „Donor-Atom-Tauschs“. Das aus diesen Untersuchungen erhaltene LCP zeigt eine starke Verknüpfung der einzelnen Metallatome und somit ein gestärktes Rückgrat.

Aufbauend auf diesem Ergebnis befasst sich diese Arbeit mit einer weitergehenden Untersuchung dieses neuen LCP-Systems. Im Einzelnen geht es dabei um die Synthese neuer, linearer Koordinationspolymere, um verschiedene untereinander kompatible Bausteine zu erhalten, mit Hilfe derer es möglich ist eine Sequenz zu erzeugen. Dazu gehören andere verbrückende Liganden, Metallatome und Ringliganden. Zudem sollten Bausteine entwickelt werden, die als Anfangs- beziehungsweise Endpunkt verwendet werden können.

NMR-spektroskopische Untersuchungen an MOF-Syntheselösungen

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von Vorgängen während der Synthese von Metall-Organischen Gerüstverbindungen (MOFs) mittels NMR-Spektroskopie. MOFs sind Koordinationspolymere, die durch verbrückende organische Liganden (Linker) – im Gegensatz zu den LCPs – zwei- oder dreidimensionale Strukturen aufbauen. Bei der Synthese von Zr-basierten MOFs werden häufig Zusätze verwendet, die im Allgemeinen als Modulatoren bezeichnet werden. Der Zusatz eines Modulators kann bei einer Synthese verschiedene Auswirkungen haben. Häufig führt die Zugabe zu einer Verbesserung der Kristallinität und hat einen deutlichen Einfluss auf die Morphologie und Partikelgrößenverteilung. Als Modulatoren werden dabei in der Regel organische Moleküle verwendet, die eine ähnliche Funktionalität aufweisen wie der entsprechende Linker, mit dem Unterschied, dass diese nicht verbrückend koordinieren können (Abbildung 2). Im Fall der Zr-MOFs werden Dicarbonsäuren als Linker und dementsprechend Monocarbonsäuren als Modulatoren eingesetzt. Der im Überschuss eingesetzte Modulator bildet dabei mit den Zirconiumionen Cluster, die im Laufe der Reaktion sukzessive gegen die zur Verbrückung befähigten Linkermoleküle ausgetauscht werden. Diese Konkurrenzreaktion führt so zu einem langsameren und kontrollierteren Aufbau des MOF-Gerüsts. Je nach Reaktionssystem ist der Einfluss eines Modulators auf das gebildete Produkt unterschiedlich. Das Resultat dieses Einflusses kann sein, dass das Produkt eine bessere Kristallinität aufweist. Es kann aber auch sein, dass das entsprechende Produkt ohne Modulator nicht gebildet werden kann und erst bei der Zugabe des Modulators die Bildung eines kristallinen Produkts zu beobachten ist. Die Erfahrungen bei der Synthese von Zr-MOFs zeigen, dass verschiedene Modulatoren bei der Reaktion zu dem gleichen MOF unterschiedliche Ergebnisse liefern und nicht zwangsläufig austauschbar sind.

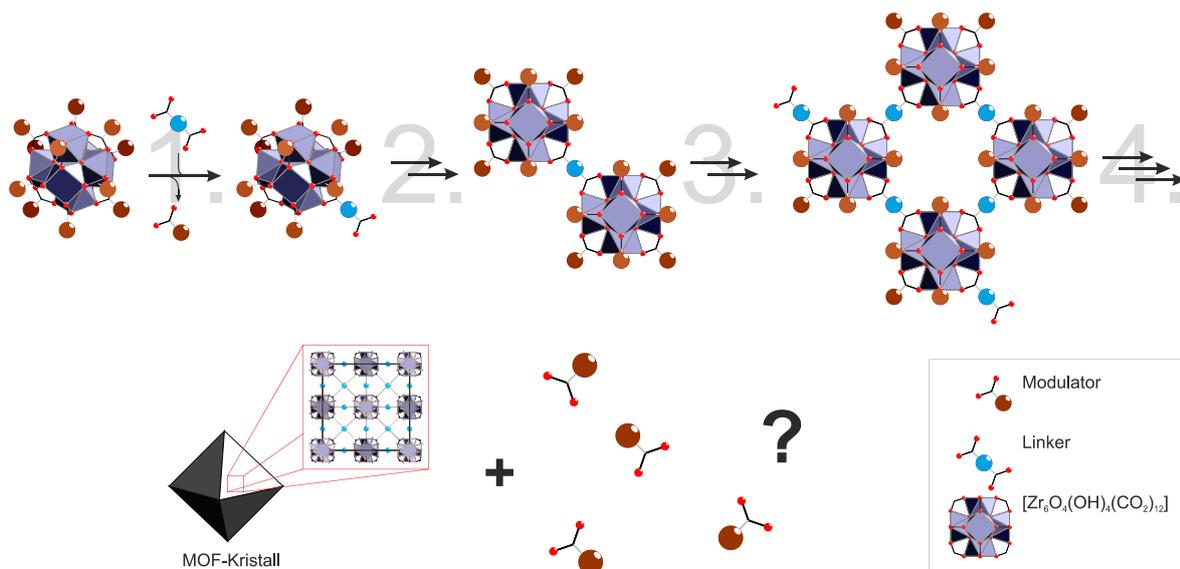


Abbildung 2 Schematische Darstellung des Koordinationsmodulationsansatzes: 1) Ein einzelnes durch Monocarbonsäuren terminiertes Cluster geht einen Ligandentausch ein, bei dem ein Modulatormolekül durch ein Linkermolekül ersetzt wird. 2) Das Cluster kann über das Linkermolekül in einem Ligandentausch mit einem weiteren Cluster den Anfang für ein MOF-Gerüst bilden. 3) Der langsam verlaufende Aufbau des MOF-Gerüsts führt zu einem geordneten Kristallwachstum. 4) Der MOF wird als kristallines Produkt erhalten, wobei der eingesetzte Modulator in der Reaktionslösung zurückbleibt und in der Regel nicht weiter untersucht wird.

Während sich der wesentliche Teil der Untersuchungen zu MOFs üblicherweise auf die Charakterisierung des gebildeten Feststoffs konzentrieren, gibt es nur wenige Informationen zu den Reaktionen der anderen Bestandteile der Reaktionslösung. So gibt es wenig Anhaltspunkte dafür, welche Reaktionen ein Modulator-Molekül in der Reaktion eingeht. Das Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit war es zu zeigen ob der Modulator abgesehen von der gewünschten oben beschriebenen Koordination an Zr-Atome auch andere Reaktionen eingeht und wenn ja, um welche Reaktionen es sich handelt. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Kombinationen von Bestandteilen solcher Zr-MOF-Reaktionen den entsprechenden Reaktionsbedingungen zugeführt und anschließend die erhaltenen Reaktionslösungen NMR-spektroskopisch untersucht. Ein wichtiger Ansatz bei diesen Untersuchungen stellt dabei die Verwendung von unterschiedlichen Isotopen-angereicherten Verbindungen in den zu untersuchenden Experimenten dar. Durch diese Isotopenmarkierung ist es möglich die in der Reaktion gebildeten Produkte ihrem Ursprung zuzuordnen. Durch eine umfangreiche Reihe von Experimenten sollen so neue Erkenntnisse über die Vorgänge und Bedingungen bei der Synthese von Zr-MOFs gewonnen werden.

2 Allgemeine Grundlagen

Diese Arbeit beschäftigt sich mit unterschiedlichen Aspekten von Koordinationspolymeren. Hierzu wird im Folgenden auf Koordinationspolymere (Abschnitt 2.1) mit einem Schwerpunkt auf Metall-Organischen Gerüstverbindungen (MOF: metal-organic framework), NMR-Untersuchungen an MOFs (Abschnitt 2.2), lineare Koordinationspolymere (Abschnitt 2.3) und auf macrocyclische Liganden (Abschnitt 2.4) eingegangen. Im Hinblick auf die Auslegung dieser Arbeit in zwei Hauptteile stellen die Abschnitte 2.1 und 2.2 Grundlagen für das Verständnis der Untersuchungen an MOF-Syntheselösungen (Abschnitt 4.2) vor. Entsprechend dienen die Abschnitte 2.3 und 2.4 als Grundlage für die Untersuchungen linearer Koordinationspolymere.

2.1 Koordinationspolymere

Der Begriff Koordinationspolymer beschreibt von seiner Wortbedeutung her eine Koordinationsverbindung, die einen polymeren Aufbau zeigt. Die wesentliche, nicht von dem Begriff an sich abzuleitende Eigenschaft des Koordinationspolymers ist das Vorhandensein eines organischen verbrückenden Liganden, der seiner Eigenschaft nach meist als „Linker“ bezeichnet wird. In dem Lehrbuch *Moderne Anorganische Chemie* wird das Koordinationspolymer wie folgt definiert:

„Koordinationspolymere, auch „metal-organic frameworks“ (MOFs) genannt, sind aus Metallatomen und *organischen* Brückenliganden aufgebaute Verbindungen, die sich „unendlich“ in ein, zwei oder drei Dimensionen (1D, 2D, 3D) erstrecken. Im Unterschied zu polymeren Metallcyanid-Netzwerken muss bei Koordinationspolymeren im engeren Sinne in wenigstens einer Dimension ein organischer Brückenligand vorliegen“ (C. Janiak)^[4]

In dieser Definition werden Koordinationsverbindungen mit Cyanid als verbrückendes Molekül (z.B. Berliner Blau) explizit ausgeschlossen, da es sich dabei um ein anorganisches Molekül handelt. Abgesehen von diesem verbrückenden Liganden gibt es eine nahezu unerschöpfliche Anzahl an unterschiedlichen organischen Molekülen mit variablen Donor-Atomen, die als Linker zum Einsatz kommen können. Eine besondere Klasse innerhalb der Koordinationspolymere stellt die Gruppe der porösen Koordinationspolymere (porous coordination polymers: PCP) dar.^[5] Diese Koordinationspolymere zeichnen sich durch einen kristallinen Aufbau und eine in ihrer Kristallstruktur begründeten Porosität aus.

Als poröse Materialien stehen ihnen beispielsweise die zwar hochporösen, aber amorphen Aktivkohlen gegenüber. Bei diesen führt der amorphe Charakter des Porensystems zu einer eher breiten Porenweitenverteilung. Da sich im Gegensatz dazu die Porosität der PCPs direkt aus ihrer Kristallstruktur ergibt, weisen diese Materialien eine sehr eng begrenzte Porenweitenverteilung auf. Diese Eigenschaft teilen sich die PCPs mit der rein anorganischen Klasse

der Zeolithe. Im Unterschied zu diesen weisen die teilweise auch als „Zeolith-analoge Verbindungen“ beschriebenen PCPs jedoch zwei wesentliche abweichende Eigenschaften auf: Sie besitzen eine geringere thermische Stabilität und eine niedrigere Lewis-Azidität auf.^[5]

2.1.1 MOF: Kristallstruktur und Topologie

Anhand der Verbindung MOF-5 lassen sich einige Aspekte bei der Beschreibung von MOFs erläutern. Bei der Beschreibung der Kristallstruktur von MOFs wird meist, in Anlehnung an die Zeolithe, von der „secondary building unit“ (SBU) gesprochen. Die Wahl dieses Begriffs als Analogie zu den Zeolithen, ist für den Teil der Kristallstruktur den er etwa im Fall von MOF-5 beschreibt fachlich nichtzutreffend, da der Begriff SBU bei MOF-5 nur die Metall-Carboxylat-Cluster beschreibt. Im Gegensatz dazu bezieht sich der Begriff der SBU bei Zeolithen auf einen Teil des Topologienetzes, mit dem das gesamte Netz beschrieben werden kann. Diese können beispielsweise Ringe oder Käfige sein. Der Analogie nach wäre in der Betrachtung der Topologie eines MOFs der als SBU bezeichnete Teil am ehesten als primäre Baueinheit der Zeolithnomenklatur zu benennen, auch wenn dieser Begriff ebenfalls nicht exakt zutreffend ist. Im Bereich der MOFs schließt der Begriff der SBU den größten Teil des Linkers aus und kann so nicht das gesamte Gerüst des MOFs beschreiben. Da die MOFs und Zeolithe ein gewisses Verwandtschaftsverhältnis aufweisen – so gibt es eine Reihe von MOFs die beispielsweise zeolithische Topologien ausbilden – kann die Verwendung des SBU-Begriffs in Zusammenhang mit MOFs zu Missverständnissen führen. Insbesondere weil diese beiden Verbindungsklassen mikroskopisch betrachtet so unterschiedlich aufgebaut sind und der Begriff der SBU eine sehr konkrete Bedeutung im Bereich der Zeolithe hat, wird in dieser Arbeit bei der Beschreibung des topologischen Bausteins von MOFs der Begriff IBU (inorganic building unit: anorganische Baueinheit) verwendet.

Durch ihren modularen Aufbau können verschiedenste Verwandtschaftsgruppen von MOFs aufgestellt werden: Isoretikuläre Reihen beschreiben dabei MOFs, welche dieselbe IBU tragen und dasselbe Verknüpfungsmuster, beziehungsweise dieselbe Topologie aufweisen, sich aber in der Art des Linkers, also Substitution und/oder der Länge unterscheiden.^[6-8] Der Begriff *isoretikulär* ergibt sich aus *retikulär*, was sich in diesem Zusammenhang auf das durch die Verknüpfung von IBU und Linker ergebene Netz bezieht. Dementsprechend beschreibt *isoretikulär* eine Verbindung, die dasselbe Netz, beziehungsweise dieselbe Topologie aufweist.^[9] Für MOF-5, welches durch eine Verknüpfung der Zn-IBUs durch Benzodicarboxylat als Linker aufgebaut ist, ergeben sich so eine Reihe von isoretikulären MOFs, wie etwa IRMOF-10, welches durch Biphenyldicarboxylat und IRMOF-16, welches durch Terphenyldicarboxylat aufgebaut wird.^[6]

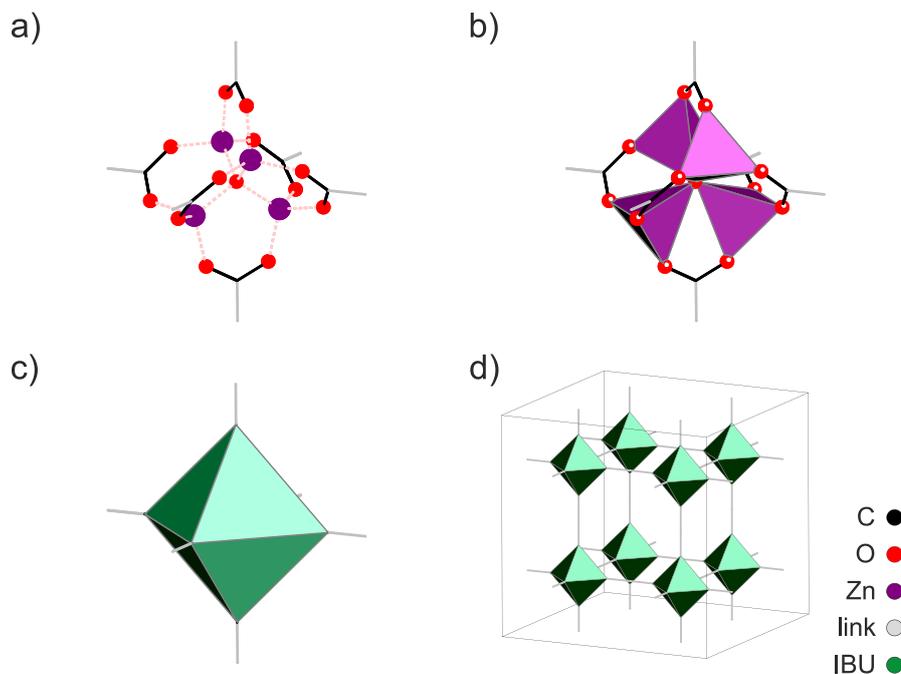


Abbildung 3 Grundlegender Aufbau eines MOFs am Beispiel von MOF-5: a) Die IBU von MOF-5 beinhaltet ein zentrales Sauerstoffatom, welches durch vier Zink-Atome benachbart ist. Diese haben wiederum drei weitere Sauerstoff-Atome der Carboxylat-Gruppen des Linkers als Nachbarn, wobei diese jeweils zwei Zink-Atome miteinander verbrücken. Die von der Carboxylat-Gruppe wegweisende Linie zeigt die Verknüpfungsrichtung durch den Linker an (link-). b) Die Koordinationspolyeder der vier Zinkatome bilden vier Tetraeder, die sich eine Ecke teilen. c) Um die Konnektivität der IBU darzustellen, kann die IBU als vereinfachtes Polyeder beschrieben werden, dessen Ecken durch die Verknüpfungspunkte gebildet werden. d) Aus der Kombination der Konnektivätspolyedern mit dem linearen Linker bdc^{2-} ergibt aus eine kubisch primitive (cP) Topologie.

Eine bekannte Verbindung der PCPs ist MOF-5 ($Zn_4O(bdc)_3$; mit bdc = Terephthalat) deren Kristallstruktur sich über Knoten beschreiben lässt, die 6-fach durch bdc^{2-} koordiniert werden.^[10] Im Fall von MOF-5 besteht die IBU aus einem Zn-Cluster, welches die Zusammensetzung $[Zn_4O(CO_2)_6]$ (Abbildung 3 a, b) aufweist. Der Anteil des Linkers (im Fall von MOF-5 die Carboxylatgruppen), der mit zur IBU gezählt wird, ist notwendig, um aus dieser das Verknüpfungsmuster innerhalb des Gerüsts ablesen zu können. Insbesondere bei Carboxylat-basierten Linker-Molekülen erfolgt die Koordination in der Regel durch beide Sauerstoffatome der Carboxylat-Gruppe, sodass pro funktionelle Gruppe des Linkers zwei Verknüpfungspunkte zum Metallcluster der IBU entstehen. Um den Einfluss auf die Topologie direkt aus der IBU ablesen zu können, werden die Carboxylat-Gruppen als Teil der IBU dargestellt. Auf diese Weise kann die Art der Verknüpfung dieser Knotenpunkte des Gerüsts direkt aus den Positionen der Kohlenstoffatome der Carboxylgruppen abgelesen werden. Das Verknüpfungspolyeder der IBU von MOF-5 bildet dabei ein Oktaeder aus (Abbildung 3c). Bei MOF-5 werden die IBUs durch einen linearen Linker verbrückt, woraus sich eine kubisch primitive Verknüpfung oder eine cP -Topologie ergibt (Abbildung 3 d). Da die eigentliche Struktur von MOF-5 weniger symmetrisch ist als das Verknüpfungspolyeder, ergibt sich eine Fehlpassung, die am einfachsten in der Darstellung der Porenstruktur zu

erkennen ist (Abbildung 4): entlang von vier benachbarten Poren verläuft ein Linker. Dieser ist entlang seiner Längsachse betrachtet flach und so ausgerichtet, dass die flache Seite auf zwei gegenüberliegende Poren gerichtet ist und mit seiner größten räumlichen Ausdehnung in die verbleibenden beiden Poren zeigt (Abbildung 4a). Dadurch ergeben sich in der Nachbarschaft eines Linkers zwei kleine und zwei große Poren. In der dreidimensionalen Betrachtung wird eine Pore von einem würfelförmigen Ausschnitt des MOF-Gerüsts umschlossen. Dies bedeutet, dass die Pore entlang der Kanten des Würfels durch 12 Linker begrenzt wird (Abbildung 4b). Die Ausrichtung der Linker entlang ihrer Längsachse ist durch die Carboxylatgruppen festgelegt, die Teil eines über den gesamten Linker ausgedehnten π -Systems sind. Alle 12 Linker weisen bezogen auf eine gemeinsame Pore dieselbe Orientierung auf, sodass sie entweder alle mit ihrer Fläche oder mit ihrer Kante auf das Poreninnere zeigen. Die Porenstruktur ist, entsprechend der Raumgruppe der Kristallstruktur kubisch flächenzentriert (cF) (Abbildung 4c). Der Blick auf die zugehörige Topologie zeigt, dass die Gitterkonstanten des Translationsgitters halb so groß wie die der Kristallstruktur sind (Abbildung 4d). Allein aus der Darstellung der Topologie können die beiden unterschiedlichen Porengrößen nicht abgeleitet werden.

Neben dieser Eigenschaft gibt es weitere Aspekte, die sich allein aus der Betrachtung der Topologie nicht erkennen lassen. Zum Beispiel weist IRMOF-0 den grundlegend gleichen Aufbau wie MOF-5 auf. Anstelle durch Terephthalat werden die IBUs in diesem Fall aber durch Acetylendicarboxylat verknüpft. Hieraus ergibt sich für IRMOF-0 dieselbe Topologie wie für MOF-5. Durch den höhersymmetrischen Linker ergibt sich allerdings nur noch eine Hohlraumform. Die Topologie entspricht in diesem Fall formal der Topologie von MOF-5, jedoch ergibt sich bei dieser Verbindung eine Durchdringungsstruktur. Genau wie die Porenform lässt sich diese ebenfalls nicht direkt aus der Topologie ableiten.

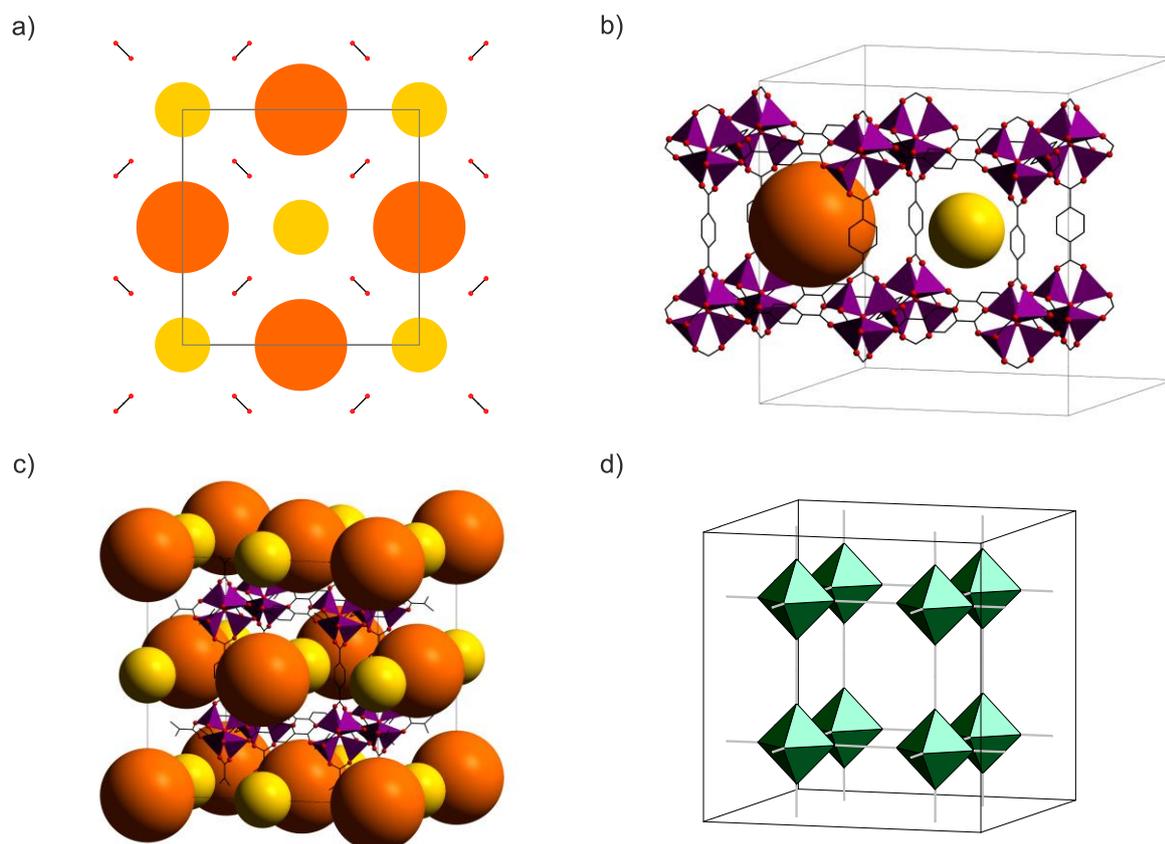


Abbildung 4 Gegenüberstellung von Kristallstruktur und Topologie von MOF-5: a) Stilisierte Aufsicht auf den horizontalen Querschnitt der Elementarzelle von MOF-5. Die Linker (schwarzrote Hanteln) begrenzen durch ihre Orientierung im Gerüst die Poren (gelb, orange) in der Form, dass eine große und eine kleinere Pore entstehen. b) Ausschnitt des Gerüsts: Es ist jeweils eine große (orange, Flächenmitte der Elementarzelle) und eine kleinere Pore (gelb, Mitte der Elementarzelle) hervorgehoben. c) Darstellung der Elementarzelle mit allen Poren und dem vollständigen Gerüst mit Ausnahme der Wasserstoffatome. Die kubische Flächenzentrierung der Kristallstruktur ist gut anhand der Packung der Poren zu erkennen. d) Topologie von MOF-5 in der Elementarzelle: Die *cp*-Topologie kann durch ein halb so großes, kubisches Translationsgitter beschrieben werden. Es ist gut zu erkennen, dass die Topologie nicht das Auftreten zweier unterschiedlicher Poren berücksichtigt.

Abgesehen von diesen Schwierigkeiten bei der Beschreibung der Kristallstrukturen von MOFs bietet der Begriff der Topologie die Möglichkeit, die Verknüpfung von MOFs durch ähnliche Verknüpfungsmuster in anderen Verbindungen in Beziehung zu setzen und so die Beschreibung des grundsätzlichen Aufbaus zu erleichtern. Die Gruppe der ZIFs (engl.: zeolitic imidazolate frameworks) sind zum Beispiel über ihre Topologie mit Zeolithen verwandt. ZIFs sind MOFs, bei denen einzelne Metallatome, wie etwa Zn^{2+} durch Imidazolatderivate untereinander verknüpft sind. So kann zum Beispiel durch die Kombination einer tetraedrischen Koordination des Metallatoms und die gewinkelte Verknüpfung durch Imidazolate ein dem Sauerstoff-Silicium-Gerüst von Zeolithen analoges, Metall-Organisches Gerüst aufgebaut werden. Diese Gerüste können ihrer Topologie entsprechend einem jeweiligen Zeolithen zugeordnet werden.^[11-17] Neben diesen einfach aufgebauten Topologien kann die Blo-

ckierung einzelner Koordinationsstellen an der IBU – und dementsprechend auch am Verknüpfungspolyeder – zum Beispiel durch monodentate Liganden – bei einem chemisch sehr ähnlichen Aufbau zu einer grundsätzlich anderen Topologie führen (vergleiche Abschnitt 2.1).

2.1.2 Ausgewählte Eigenschaften von MOFs

Das Forschungsinteresse an MOFs basiert direkt oder indirekt auf deren Porosität. In diesem Zusammenhang werden die Verbindungen dieser Materialklasse häufig mit Zeolithen verglichen und teilweise – wie bereits erwähnt – auch als Zeolith-analoge Materialien^[5] beschrieben. Dieser Begriff beschreibt die Idee eine Materialklasse zu erzeugen, deren Verbindungen ähnliche Adsorptions- und Trenneigenschaften aufweisen wie Zeolithe, allerdings mit dem wesentlichen Unterschied, dass die Oberflächeneigenschaften von MOFs eher denen einer organischen Verbindung entsprechen. Der direkte Vergleich dieser beiden Materialklassen zeigt einige Ähnlichkeiten, aber auch deutliche Unterschiede.

Wie auch bei den Zeolithen weisen MOFs ein kristallines Gerüst auf, aus dem sich ein kristallines Porennetz ableiten lässt. Die Porosität einer solchen Verbindung ist also eine inhärente Eigenschaft der Kristallstruktur, im Gegensatz beispielsweise zu den Aktivkohlen, deren Porenstruktur von dem jeweiligen Herstellungsprozess abhängt. Da auch das Porennetz kristallin ist, ergeben sich diskrete Porenformen und -größen. Bei Zeolithen führte diese Eigenschaft beispielsweise zu deren Anwendung als molekulare Siebe und resultierte insgesamt in einem großen Interesse an Untersuchungen zu Stofftrennungseigenschaften, insbesondere auch in Kombination mit katalysierten Reaktionen.^[18–20] Dieser Aspekt wurde auch bei der Erforschung von MOFs aufgegriffen.^[21,22]

Einer der wesentlichen Unterschiede zu Zeolithen ergibt sich aus der vergleichsweise geringen Toleranz gegenüber höheren Temperaturen und Feuchtigkeit. MOF-5 als einer der bekanntesten Vertreter der MOFs gehört beispielsweise zu den weniger stabilen MOFs und ist ab einer relativen Luftfeuchtigkeit oberhalb von 50% innerhalb nur etwas mehr als 24 h stabil.^[23] Während Zeolithe insbesondere über hydrothermale Synthesen erzeugt werden, bedarf es für die Synthese der meisten MOFs organischer Lösungsmittel, was verglichen mit Synthesen in Wasser mit deutlichen Mehrkosten verbunden ist.

Bezüglich ihrer Stabilität nehmen die meisten Zirkonium-basierten MOFs eine besondere Rolle ein, da sie eine verhältnismäßig hohe thermische Stabilität aufweisen und bleiben auch unter Atmosphärenbedingungen über einen längeren Zeitraum stabil. Die Verbindung PIZOF-2 ist beispielsweise bis etwa 325 °C^[8] stabil. Im Fall von Zr-fumarat (MOF-801) ist die Stabilität gegenüber Wasser so weit ausgeprägt, dass Physisorptionsuntersuchungen mit Wasser durchgeführt werden können^[24] und sogar die Synthese aus Wasser möglich ist.^[25] Abgesehen vom Zr-fumarat-MOF sind neben einigen anderen Zirkonium-MOFs^[26], beispielsweise auch einige Aluminium-MOFs^[27] durch wässrige Synthesen zugänglich.

Trotz dem Nachteil einer nicht zwangsläufig hohen Stabilität der MOFs, ergibt sich ein großer Vorteil der MOFs gegenüber den Zeolithen in der Möglichkeit durch die Wahl der Edukte einen direkteren Einfluss auf die Porengröße und die Porenchemie nehmen zu können. Während die Poren bei Zeolithen indirekt durch die Zugabe von Templaten oder strukturdirigierender Agenzien erfolgt, hat die Länge eines Linkers einen direkten Einfluss darauf, wie groß das Porenvolumen werden kann.^[6,24] Die funktionellen Gruppen die ein Linker trägt und die nicht zum Aufbau des Gerüsts verwendet werden, sind im späteren MOF dann Teil des Poreninnenraums und beeinflussen so die chemische Umgebung innerhalb der Pore. Je nach Art der Substituenten kann so ein hydrophiler oder ein hydrophober Porenraum geschaffen werden.^[8]

Es gibt viele potentielle Anwendungsgebiete für MOFs und welche sich insbesondere aus ihren modularen Aufbau in Kombination mit ihrer Porosität mit einer schmalen Porenweitenverteilung ergeben. Hier seien insbesondere die Gebiete Gasseparation^[28–30], Gasspeicherung^[31–33] und Gassensorik^[34–39] zu nennen. Da MOFs relativ teuer in ihrer Herstellung sind und in vielen Fällen eine Aufskalierung der Synthese nur schwer möglich ist, stehen eher Spezialanwendungen im Vordergrund, bei denen lediglich geringe Mengen eines qualitativ hochwertigen Materials eingesetzt werden, um einen bedeutsamen Effekt zu erzielen.

2.1.3 Zirconium-basierte MOFs

Da sich einer beiden Hauptteile dieser Arbeit mit NMR-Untersuchungen an MOF-Syntheselösungen beschäftigt, wird im Folgenden ein kurzer Überblick über verschiedene Zr-MOFs gegeben, die einen direkten Bezug zu dieser Arbeit haben. Dabei geht es insbesondere um die MOFs deren Linker in den Experimenten untersucht wurden.

2.1.3.1 IBU und grundlegendes Strukturmotiv von Zr-MOFs

Im Bereich der Zirconium-basierten MOFs lassen sich die meisten IBUs von einem Grundtyp von Zirconium-Clustern ableiten (Abbildung 5). Zwar gibt es Verbindungen wie MIL-140A^[40], welche eine IBUs aufweist die als 1-dimensionales Cluster beschrieben werden kann oder MIL-163^[41], bei dem einzelne Zr-Atome durch Linker verknüpft werden. Diese bilden unter den Zr-MOFs jedoch eher die Ausnahme.

Das den meisten IBUs zugrundeliegende Motiv ist ein sechs-kerniges Zirconium-Sauerstoff-Cluster $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{RCOO})_{12}]$. Die Zirconium-Atome sind in diesem Cluster als Oktaeder angeordnet (Abbildung 5a). Jedes Zirconium-Atom wird dabei quadratisch antiprismatisch durch Sauerstoff-Atome koordiniert (Abbildung 5 b). Eine der beiden quadratischen Flächen dieses Antiprismas wird dabei ausschließlich durch Carboxylat-Sauerstoffatome (rot) und die andere durch Oxid-, beziehungsweise Hydroxid-Gruppen, gebildet (orange). Über die Kanten der quadratischen Flächen aus Oxid-/Hydroxid-Liganden sind alle sechs

Antiprismen untereinander verknüpft. Die Ecken der verbleibenden außen liegenden quadratischen Flächen werden durch Carboxylat-Gruppen untereinander verbrückt. Ein solches Cluster bildet die IBU für eine Reihe von Zr-MOFs, so etwa UiO-66 bis UiO-68^[7], PIZ-OFs^[8,42], Zr-fumarat^[24,43] und DUT-52^[44]. Neben diesen MOFs konnte außerdem auch eine Reihe von isolierten Monocarbonsäure-Clustern gefunden werden, die einen grundsätzlich ähnlichen Aufbau wie die IBU zeigen.^[45,46]

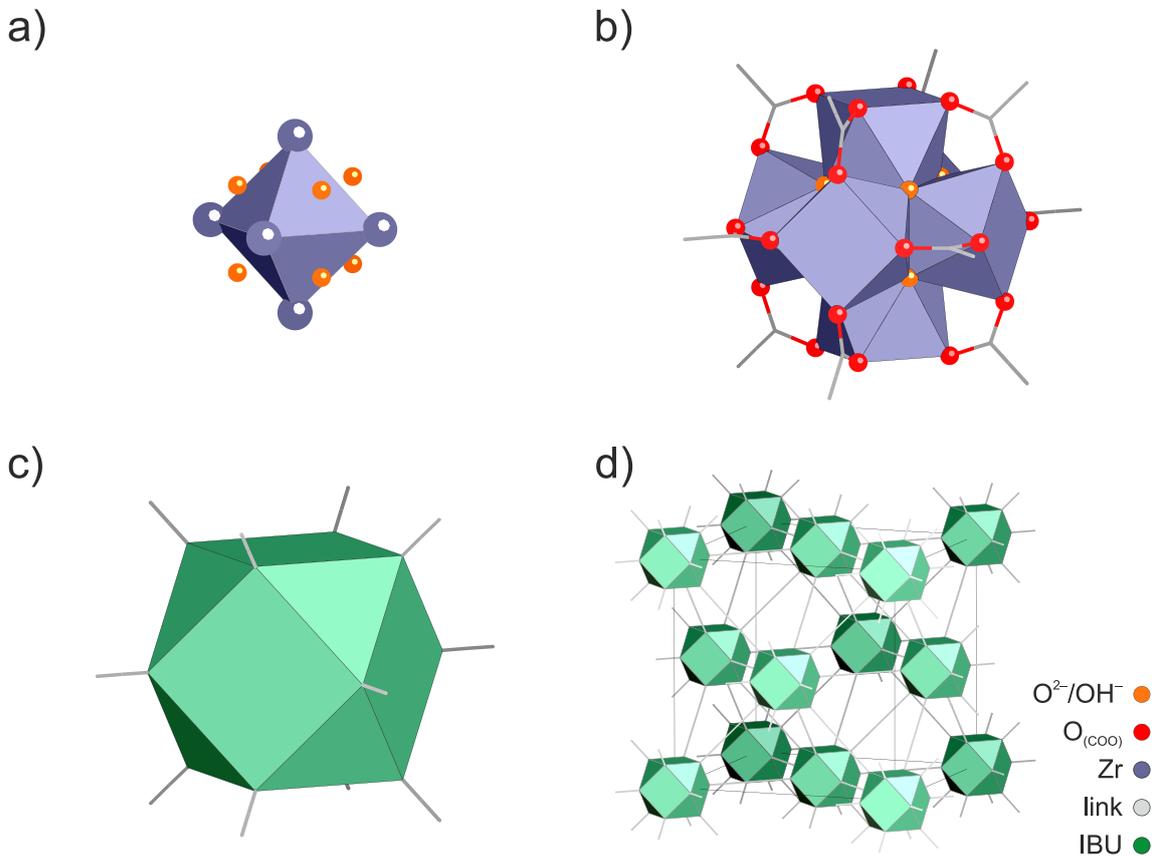


Abbildung 5 Übersicht über den Aufbau der zwölffach Koordinierten Zr-IBU: a) Die IBU beinhaltet sechs Zirconium-Atome (Oktaeder) und 8 Sauerstoffatome, die zur Hälfte durch OH⁻ und zur Hälfte durch O²⁻ gestellt werden (orange). Die O²⁻/OH⁻-Sauerstoffatome sitzen dabei auf den Flächenmitten des Oktaeders. b) Das Anfügen von 12 Carboxylatgruppen (rot/grau) vervollständigt die Koordinationsumgebung des Zirconiums. Jede Carboxylatgruppe verknüpft dabei zwei Zirconiumatome. Die Zirconiumatome sind so insgesamt 8-fach koordiniert und bilden sechs über ihre Grundflächen verknüpfte quadratische Antiprismen. Die Ecken der Verknüpfung werden durch die O²⁻/OH⁻-Sauerstoffatome gebildet (orange). Die allgemeine Summenformel der idealen Zr-IBU ergibt sich somit zu [Zr₆(O)OH)₈(CO₂)₁₂]. c) Das Verknüpfungsmuster, welches durch eine solche IBU im Idealfall ausgebildet wird, kann durch ein Kuboktaeder beschrieben werden, an dessen Ecken die Verknüpfungspunkte zu zwölf benachbarten IBUs liegen (graue Striche; Reste der Carboxylatgruppen). d) Anordnung der IBUs zur kubisch flächenzentrierten (*cF*) Topologie. Die quadratischen Flächen der Kuboktaeder zeigen auf die Oktaeder-, die dreieckigen Flächen auf die Tetraeder-Lücken.

Das aus der IBU abgeleitete Verknüpfungspolyeder stellt ein Kuboktaeder dar (Abbildung 5c), dessen Ecken durch die Kohlenstoffatome der Linkermoleküle gebildet werden. Ein linearer Linker ergibt somit im Normalfall eine Topologie, welche sich von der kubisch

dichtesten Kugelpackung ableitet (Abbildung 5 d) und kann somit als kubisch flächenzentrierte Topologie (cF -Topologie) bezeichnet werden. Als solche weist sie in der Kristallstruktur Oktaeder- und Tetraederlücken auf, woraus sich bei einer geeigneten Linkerlänge eine Verbindung mit einer messbaren Porosität ergibt.

Beispiele für Zr-MOFs

Die ersten beschriebenen Zirconium-basierten MOFs sind die MOFs der isoretikulären Reihe von UiO-66, UiO-67 und UiO-68.^[7] Diese Verbindungen unterscheiden sich in ihrem strukturellen Aufbau im Wesentlichen nur durch die Länge des verwendeten Linkers (Abbildung 6). Dabei handelt es sich um Benzodicarboxylat (*bdc*; Terephthalat), Biphenyldicarboxylat (*bpdc*) und Terphenyldicarboxylat (*tpdc*). Neben ihrer Porosität zeichnen sich diese MOFs insbesondere durch ihre für MOFs hohe thermische Stabilität und Robustheit gegen eine Zersetzung durch Wasser aus. Die UiO-Reihe bildet ebenfalls die in Abbildung 5 gezeigte cF -Topologie aus, woraus sich zwei Porenarten ergeben, die den Oktaeder-, beziehungsweise den Tetraederlücken der kubisch dichtesten Kugelpackung entsprechen. Entsprechend der Topologie kristallisieren die UiO-MOFs auch in der kubisch flächenzentrierten Raumgruppe $Fm-3m$. Zur Unterstützung der Synthese kann auch auf den Einsatz von Benzoesäure zurückgegriffen werden, welche als Reaktionszusatz (*Modulator*; vergleiche Abschnitt 2.1.4) die Kristallinität des MOFs verbessert, einen gezielten Einfluss auf die Partikelgröße erlaubt und im Fall von UiO-67 sogar notwendig ist, um ein kristallines Produkt zu erhalten.^[42]

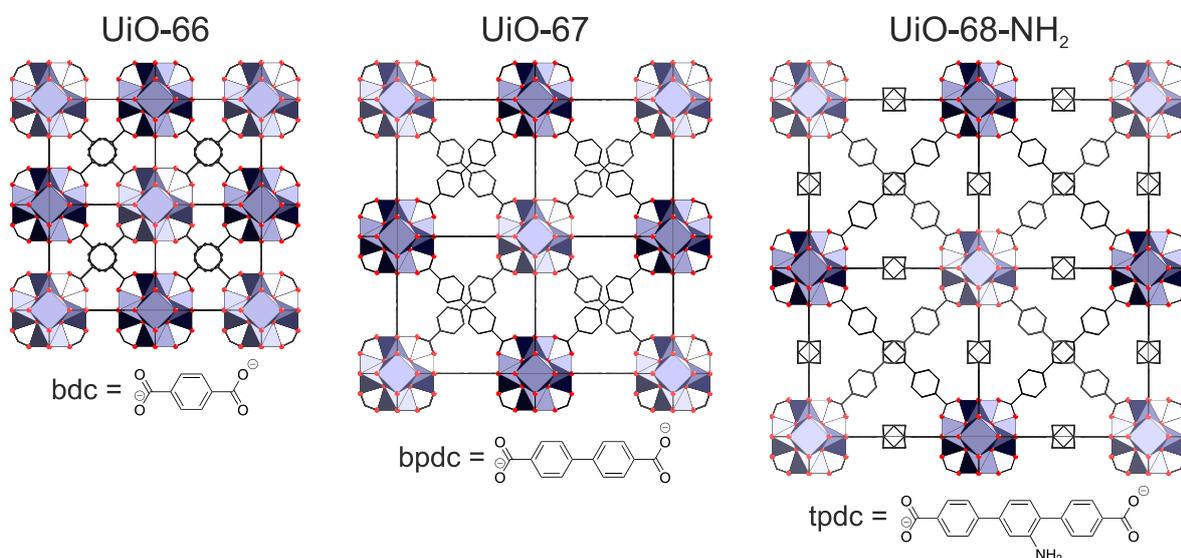


Abbildung 6 Darstellung der Kristallstrukturen der isoretikulären Reihe UiO-66, UiO-67 und UiO-68.^[7] Die drei Gerüste unterscheiden sich nur in den Abständen zwischen ihren IBUs, welcher sich direkt aus der Länge des Linkers ablesen lässt. Für die Darstellung der Kristallstruktur des postulierten UiO-68 wurde die Kristallstruktur von Zr-tpdc-NH₂^[42] MOFs verwendet.

Eine zu der Kristallstruktur von UiO-66 ähnliche Verbindung stellt der Zr-*fumarat*-MOF (Zr-*fum*-MOF, MOF-801) dar.^[24,43] Auch Zr-*fum*-MOF weist wie UiO-66 eine cF -Topologie

auf, wobei sich durch den Knick der Doppelbindung im Linker (Abbildung 7a) eine alternierende Verkippung der einzelnen Zr-IBUs ergibt. Um die Verkippung nachzuvollziehen, können die zwölf Linker in drei Gruppen aus jeweils vier komplanar vorliegenden Linker eingeteilt werden. Der Blick auf eine dieser Ebenen (vergleiche Abbildung 7a) zeigt, dass der Knick aller Linker in dieselbe Richtung zeigt (jeweils im Uhrzeigersinn versetzt). Eine gleichmäßige Verdrehung der IBUs in dieselbe Richtung (Abbildung 7c, links) ermöglicht es, diese Fehlpassung in einer Ebene auszugleichen. In der darüber liegenden Schicht erfolgt die Verdrehung in die entgegengesetzte Richtung. Dieselbe Vorgehensweise für die beiden anderen Ebenen von Linkern, die jeweils orthogonal zu einander stehen, ermöglicht es so die Fehlpassung in drei Dimensionen auszugleichen. Dafür werden die IBUs um zwei weitere Achsen verdreht (Abbildung 7 c, mittig, rechts). Dieser Ausgleich führt dazu, dass die IBUs von *Zr-fum* in der Kristallstruktur in vier Orientierungen vorliegen (Abbildung 7b). Im Gegensatz zu UiO-66 kristallisiert *Zr-fum* so in der weniger symmetrischen, kubisch primitiven Raumgruppe $Pn-3$.

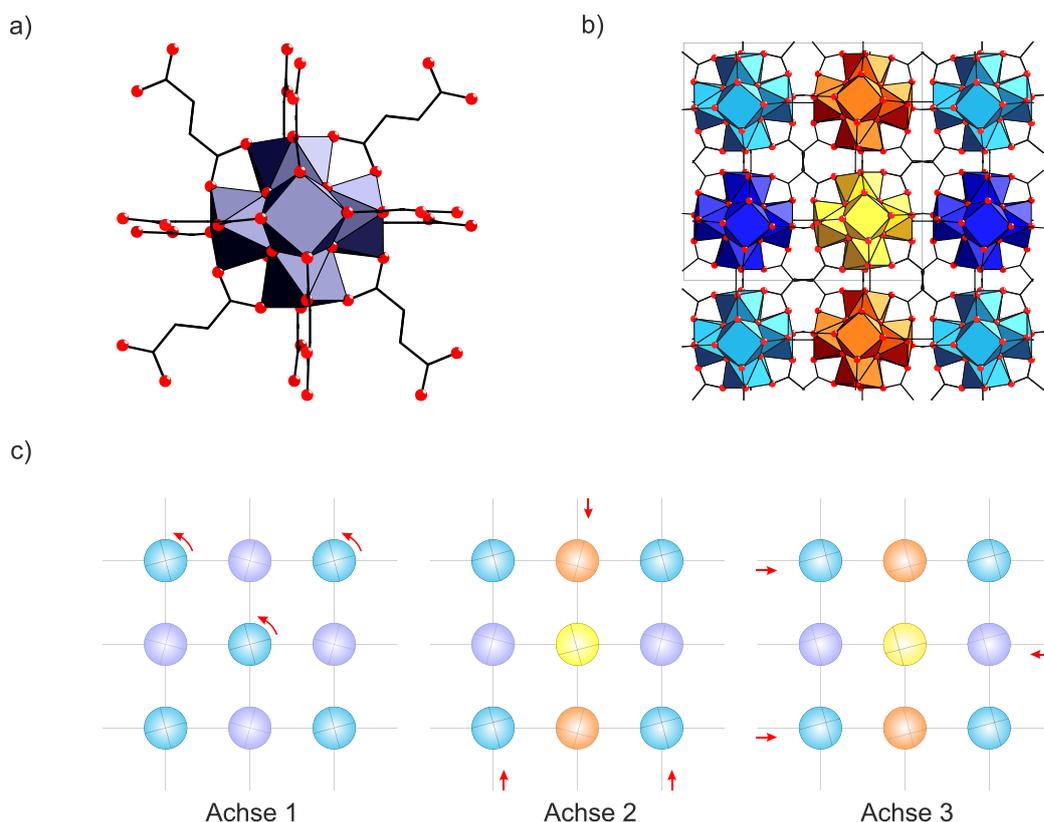


Abbildung 7 a) IBU von *Zr-fum*: Der Knick im Linker macht eine geradlinige Verknüpfung zwischen den IBUs unmöglich. Daher sind die IBUs leicht gegeneinander verkippt. b) *Zr-fum* kristallisiert kubisch primitiv. Um die Topologie deutlicher herauszustellen, wurde die Darstellung der Kristallstruktur erweitert. Diese zeigt nun einen Ausschnitt, welcher der *F*-Zentrierung der UiO-MOFs entspricht. Es ergeben sich so vier unterschiedliche räumliche Orientierungen der IBUs (unterschiedliche Farben). c) Die Verkippung der IBUs erfolgt entlang dreier orthogonal zueinanderstehender Achsen. Durch die Kombination der drei Verkippungen ergeben sich die in b) gezeigten vier Orientierungen innerhalb der Kristallstruktur. In der schematischen Darstellung ist die Projektion der IBUs gezeigt. Durch die *F*-Zentrierung liegen benachbarte IBUs um $\frac{1}{2}$ aus der Betrachtungsebene heraus versetzt vor (angedeutet durch ausgegraute IBUs).

Zr-fum zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass er mit dem Linker Fumarat ein auch im menschlichen Körper vorkommendes Molekül zum Aufbau des Gerüsts nutzt. In Verbindung mit der Möglichkeit einer Synthese aus Wasser, anstelle des gesundheitsgefährlichen Lösungsmittels DMF, bietet *Zr-fum* die grundsätzlichen Voraussetzungen für ein biokompatibles, poröses Material.^[25] Für die Synthese dieses MOFs wird ebenfalls auf den Zusatz eines Modulators zurückgegriffen. Dabei wird allerdings auf Ameisensäure anstelle von Benzoesäure zurückgegriffen. Eine weitere Abwandlung in der Synthese ist der Einsatz der dreifachen Menge an Linker im Vergleich zu der Synthese von UiO-66 zum Beispiel.^[43] In der Synthese aus Wasser konnte auch Essigsäure und Propionsäure erfolgreich als Modulator eingesetzt werden.

Neben diesen relativ einfach aufgebauten MOFs wurden in der Arbeitsgruppe Behrens auch *Zr*-MOFs untersucht, die ein zu den oben vorgestellten MOFs analoges Gerüst ausbil-

den, deren Linker aber eine deutlich größere Länge aufweisen. Aufgrund der Länge der Linker wird in diesem Fall jedoch eine Durchdringungsstruktur ausgebildet. Diese unter dem Begriff der *porous interpenetrated zirconium-organic frameworks (PIZOFs)* zusammengefasste Gruppe von MOFs tragen in den meisten Fällen Substituenten am Linker, wodurch der chemische Charakter der Porenräume verändert werden kann. Durch die Durchdringung der beiden MOF-Gerüste ergibt sich eine veränderte Porengeometrie. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Zr-MOFs mit der klassischen *cF*-Topologie mit ihren zwei Arten von Poren (Oktaeder- und Tetraederlücken), liegt nur noch eine Art von Pore vor. Das zweite Netz sitzt im Fall der PIZOFs in der Hälfte der Tetraederlücken des ersten Netzes. Die IBUs sind dabei wie die Atome in der Zinkblendestruktur angeordnet, wobei die IBUs des einen Netzes auf den Positionen der Zinkatome und die IBUs des zweiten Netzes auf den Positionen der Schwefelatome sitzen. Dies führt dazu, dass die größeren Oktaederlücken des einen Netzes durch die kleineren Tetraederlücken des anderen Netzes begrenzt werden und sich so eine Kristallstruktur ergibt, welche nur noch Poren zeigt, die den Tetraederlücken eines Netzes entsprechen.

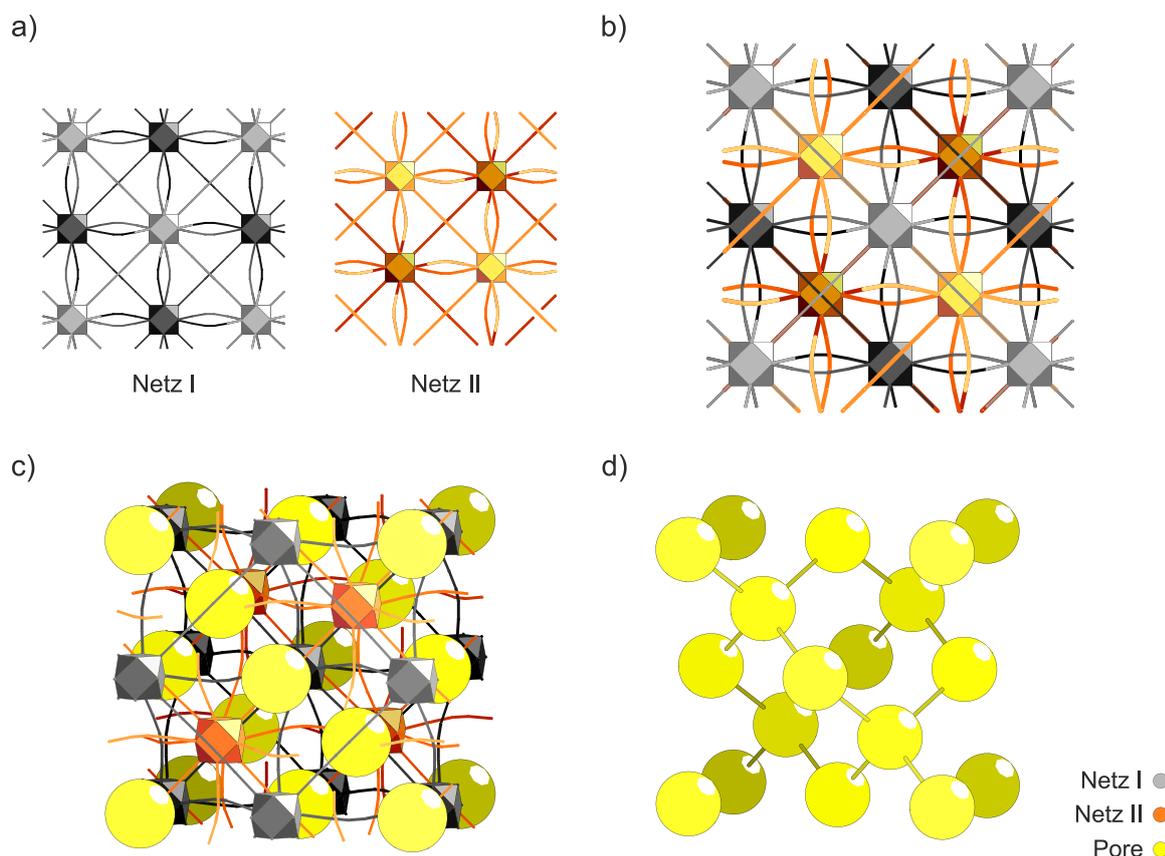


Abbildung 8 Schematische Darstellung der Kristallstruktur einer PIZOF-Verbindung: a) Die einzelnen MOF-Netzwerke bilden für sich genommen die typische *cF*-Topologie aus. Eine Besonderheit dieser Kristallstruktur ist, dass die langen Linker leicht gebogen sind. Das zweite MOF-Netz ist entlang jeder Achse um $\frac{1}{4}$ vom Ursprung verschoben (rechts). b) In der entsprechenden Aufsicht der Kristallstruktur ist zu erkennen, wie die IBUs von Netz II die Hälfte der Tetraederlücken von Netz I besetzen. Die IBUs nehmen in der Kristallstruktur eine Anordnung ein, die analog zu den Atompositionen der Zinkblendestruktur ist. c) Die Poren (gelb) einer PIZOF-Kristallstruktur besetzen die Oktaederlücken und die verbleibenden Tetraederlücken von Netz I. d) Die Porenstruktur bildet dabei eine Topologie aus, die der kubischen Diamantstruktur entspricht.

2.1.4 Modulierte Synthesen

Im Bereich der Koordinationspolymere haben Synthesen, die unter Zuhilfenahme von Zusätzen stattfinden, einen wichtigen Stellenwert eingenommen. Auf diesem Weg kann beispielsweise die Kristallinität erhöht werden oder bestimmte Partikelgrößen oder -formen erzeugt werden. Solche Synthesen werden im Allgemeinen als „modulierte Synthesen“ bezeichnet. Die Auswirkungen der Modulation sind weitreichend und ermöglichen es, Einfluss auf unterschiedliche Aspekte zu nehmen: So kann beispielsweise die Morphologie der Kristallite beeinflusst, Aggregation vermindert, in einigen Fällen die Partikelgröße beeinflusst und zum Teil durch unmodulierte Synthesen nicht zugängliche Verbindungen erschlossen werden. Den vielfältigen Auswirkungen der modulierten Synthese stehen im Wesentlichen zwei grundlegend verschiedene Modulationskonzepte gegenüber: die Koordinationsmodulation^[47,48] und die Deprotonierungsmodulation^[13,16,17].

Deprotonierungsmodulation

Bei der Deprotonierungsmodulation wird ein Linker verwendet, welcher an der für die Koordination benötigten funktionellen Gruppe protoniert werden kann, und in der protonierten Form nicht zur Koordination zur Verfügung steht. Dies kann zum Beispiel eine Carbonsäure sein, die in ihrer deprotonierten Form als Carboxylat als Linker fungiert oder Imidazol (beziehungsweise das protonierte Imidazolium), welches in der deprotonierten Form als Imidazolat als Linker fungiert. In einer auf diese Weise modulierten Synthese greift der Modulator in das Protolysegleichgewicht ein und verändert so die Konzentration an freiem Linker.^[17] Beim Einsatz eines Modulators, welcher eine deprotonierende Wirkung hat, geht diese Art der Modulation meist mit einer Erhöhung der Ausbeute einher, da der Zusatz des Modulators eine direkte Erhöhung der Linkerkonzentration zur Folge hat.

Koordinationsmodulation

Bei der Koordinationsmodulation wird ein Zusatz verwendet, der eine funktionelle Gruppe trägt, welche eine Koordination an ein Metallatom der IBU ermöglicht.^[42,47,49] Dies führt zu einer kompetitiven Reaktion und dadurch zu einer Verlangsamung der Produktbildungsgeschwindigkeit. Im Gegensatz zur Deprotonierungsmodulation ergibt sich hier üblicherweise keine Erhöhung der Ausbeute. Ein Vergleich der Ausbeuten einer Versuchsreihe mit unterschiedlichen Modulatorkonzentrationen kann daher ein erstes Indiz für die Art des Modulationsmechanismus ergeben.

2.1.4.1 Auswirkungen auf die Synthese

Im Folgenden werden verschiedene Aspekte gezeigt, die auf dem Mechanismus der Koordinations-Modulation basieren.

Einfluss auf Verwachsung und Größe

Durch die Zugabe eines Modulators im Sinne der Koordinationsmodulation wird die Größe und der Grad der Verwachsung der in der Synthese gebildeten Kristalle beeinflusst. Die Koordination des Zentralatoms durch den Linker steht dabei in Konkurrenz zu der Koordination durch den Modulator. Dies führt dazu, dass die Bildung des eigentlichen MOFs weniger schnell und dadurch geordneter ablaufen kann. Aus einer solchen Reaktion werden daher weniger stark verwachsene Kristalle erhalten.

Die veränderten Bedingungen einer modulierten Synthese können zudem zur Bildung größerer Kristalle führen. Diese Beobachtung kann klassisch durch eine weniger starke Übersättigung der Reaktionslösung erklärt werden. Die Zugabe des Modulators führt eine Nebenreaktion ein, welche eine Absättigung der Koordinationsstellen des Clusters durch den Modulator zur Folge hat. Dies bedeutet, dass die effektive Konzentration an Clustern, die ein MOF bilden, können verringert wird. Erst der Austausch der Modulator-Moleküle durch Linker führt diese Cluster wieder der Kristallisationsreaktion zu. Durch die Nebenreaktion

wird indirekt die Anzahl der Kristallkeime reduziert, die eine überkritische Größe erreichen. Die Verringerung der Zahl der Kristallkeime und die Verlangsamung des Kristallwachstums führt zur Ausbildung von weniger, aber größeren Kristallen mit weniger Verwachsungen.^[42,43,49]

Dieser Effekt kann auch genutzt werden, um Einkristalle von MOFs zu erhalten. Auch wenn die Einkristallzucht durch modulierte Synthesen nicht für alle MOF-Reaktionssysteme möglich ist, so gibt es dennoch einige Beispiele bei denen Einkristalle über eine modulierte Synthese erhalten werden konnten.^[8,24,42,44,50]

Morphologie

Die Beeinflussung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit kann neben dem beschriebenen Einfluss auf die Größe und Verwachsung der gebildeten Kristalle auch zu einer Veränderung der Kristallmorphologie führen. Da es sich bei MOFs um kristalline Materialien handelt, sind mikroskopische und makroskopische Orientierungen miteinander verknüpft. Die Koordination der IBU durch den Modulator, beziehungsweise durch den Linker erfolgt gerichtet. Da die Orientierung der IBU im Kristall durch die Kristallstruktur festgelegt ist, ergibt sich für die Gesamtheit der IBUs in einem Kristall eine endliche Anzahl von Orientierungen. Eine Verlangsamung des Kristallwachstums durch die Konkurrenzreaktion mit einem Modulator führt so zu einem gerichteten Effekt. Dieser kann in Abhängigkeit von der Modulatorkonzentration zu einer Veränderung der Tracht oder des Habitus führen.

Einfluss auf die Kristalltracht

Ein Einfluss auf die Kristalltracht konnte unter anderem bei der Synthese des auf Trimesinsäure basierenden (benzotricarboxylate: *btc*) MOFs $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]_n$ (Cu-*btc*-MOF, HKUST1) mit Laurinsäure (Dodekansäure-) als Modulator gezeigt werden.^[49] Die Verbindung kristallisiert in der kubischen Raumgruppe *Fm-3m*. Ohne die Zugabe des Modulators bilden sich dabei die {111}-Flächen aus: Es werden Kristalle in Form von Oktaedern erhalten. Die Zugabe von Laurinsäure als Modulator führt zu einer Verlangsamung des Kristallwachstums entlang der {100}-Richtung, was ab einer gewissen Konzentration zur Ausbildung der {100}-Flächen führt. Je nach Menge des zugegebenen Modulators ergeben sich so Kristalle, die aus einer Kombination von {111}- und {100}-Flächen aufgebaut sind, wobei der Anteil der {100}-Flächen an der Kristalloberfläche mit Zunahme der Modulatorkonzentration zunimmt. Auf diese Weise können ohne die Zugabe von Modulator Oktaeder erhalten werden. Mit steigendem Anteil an Modulator entstehen dann gekappte Oktaeder und Kuboktaeder. Die Verwendung einer großen Menge Modulator erzeugt schließlich Würfel (Abbildung 9). Welche Kristallflächen von dem Einfluss des Modulators betroffen sind, im Weiteren auch von der vorliegenden Punktgruppe ab. Diese bestimmt welche Kristallflächen unabhängig, beziehungsweise abhängig voneinander sind. Für HKUST-1 ergibt sich mit *m-3m* die

höchstsymmetrische Punktgruppe im dreidimensionalen Raum, wodurch sich die oben beschriebenen, sehr regelmäßigen Polyeder ergeben.

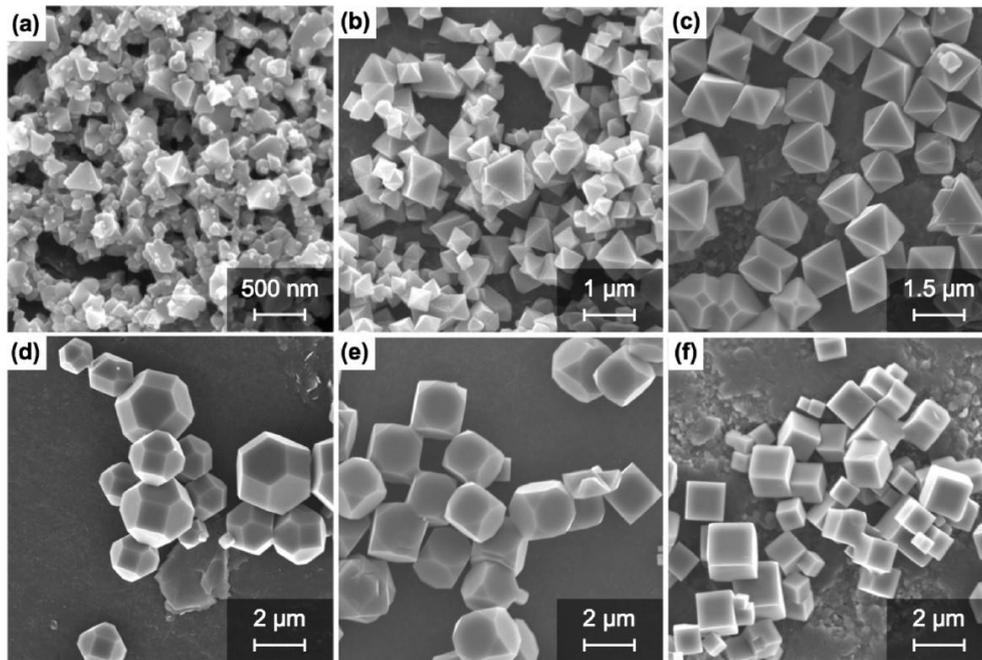


Abbildung 9 Die Gruppe um S. Kitagawa^[49] konnte den Einfluss der Zugabe von verschiedenen Mengen an Monocarbonsäure auf die Morphologie von Cu-btc (HKUST-1) Kristallen zeigen: (a) ohne die Zugabe von Laurinsäure, (b) bis (f) Erhöhung der zugegebenen Menge an Laurinsäure. (a,b) Oktaeder, (c) gekapptes Oktaeder, (d) Kuboktaeder, (e) gekappter Würfel, (f) Würfel. (Reprinted with permission from „Morphology Design of Porous Coordination Polymer Crystals by Coordination Modulation, by Ayako Umemura, Stéphane Diring, Shuhei Furukawa, et al, Journal of the American Chemical Society.“ Copyright 2011 American Chemical Society.)

Diese Beobachtungen lassen sich direkt aus der Kristallstruktur ableiten: Die sichtbaren Flächen eines Kristalls entstehen entlang der Richtung des langsamsten Wachstums. Im Fall der Ausgangssynthese bilden sich nur die $\{111\}$ -Flächen aus (Abbildung 10a). In der Kristallstruktur entspricht der Blick auf (111) dem Blick auf den aromatischen Ring der Trimesinsäure, also der Richtung, entlang derer keine Verknüpfung zwischen IBUs ausgebildet (Abbildung 10b). Die zunehmende Ausprägung von $\{100\}$ -Flächen mit Zunahme der Modulatorkonzentration bedeutet, dass das Wachstum entlang dieser Richtung verlangsamt wird. Der Blick in der Kristallstruktur entlang (100) entspricht der Verknüpfungsrichtung zwischen den IBUs (Abbildung 10c). Die Zugabe der Monocarbonsäure verlangsamt also das Wachstum entlang dieser Richtung und führt dementsprechend zu der Ausbildung der $\{100\}$ -Flächen. Im Extremfall führt dies zu einem Kristall der nur noch $\{100\}$ -Flächen zeigt, also einen Würfel darstellt.

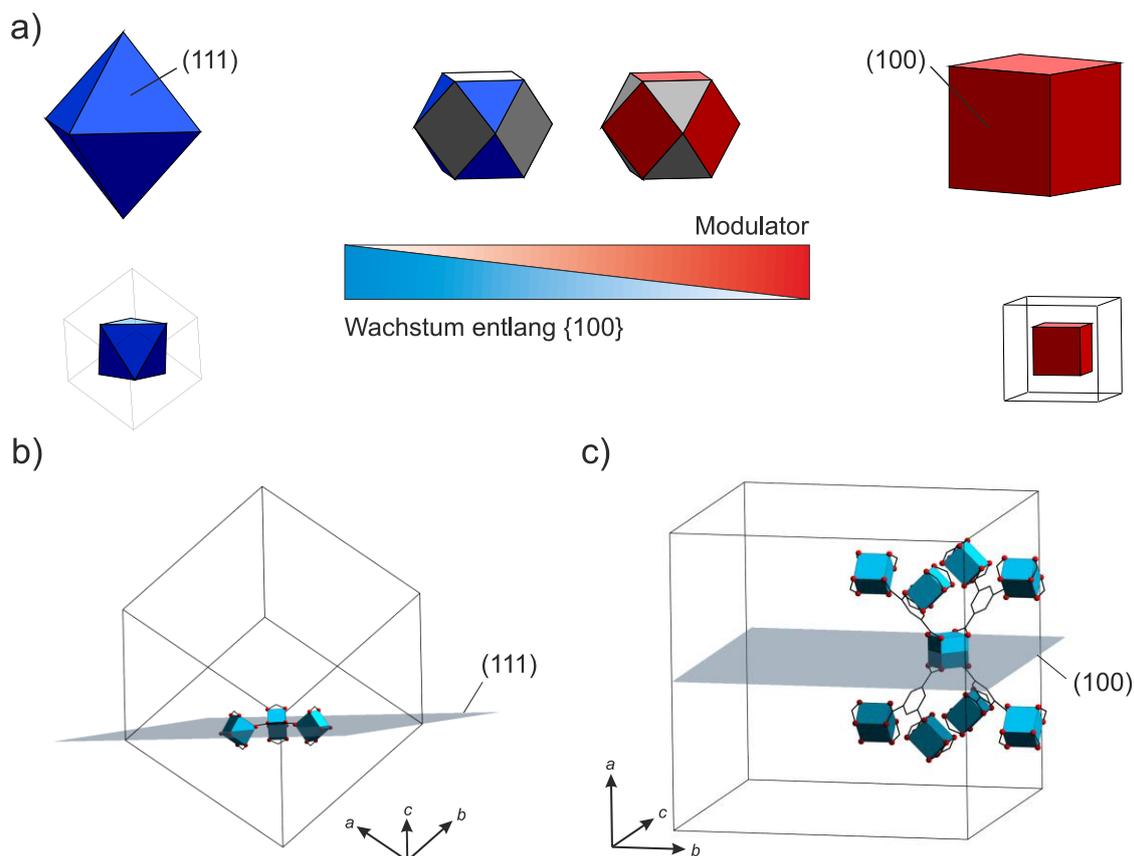


Abbildung 10 Einfluss des Modulators auf die Kristalltracht von HKUST-1: a) Die Zugabe von Laurinsäure als Modulator zur Synthese führt zu einer Verlangsamung des Wachstums entlang $\{100\}$. Ohne die Zugabe von Modulator werden Kristalle erhalten die nur $\{111\}$ -Flächen aufweisen (Oktaeder). Bei der Zugabe von wenig Modulator bilden sich Kristalle sowohl mit $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Flächen. Bei der Zugabe von viel Modulator ergeben sich Kristalle die nur $\{100\}$ -Flächen zeigen (Würfel). b) Die $\{111\}$ -Flächen liegen parallel zur Trimesat. Ohne die Zugabe von Modulator wachsen die Kristalle am langsamsten orthogonal zu dieser Fläche. c) Die $\{100\}$ -Flächen teilen die einzelnen IBUs mittig. Die vier Trimesatmoleküle sind nicht gleichmäßig aufgefächert, sondern bilden zwei Paare, die etwas näher zusammenstehen. Die Achse auf die beide Paare zugeordnet sind steht orthogonal zur $\{100\}$ -Fläche. Die Zugabe von Modulator blockiert diese Koordinationsstellen und führt zu einer Verlangsamung des Wachstums entlang $\{100\}$, wodurch die $\{100\}$ -Flächen im Kristall zu beobachten sind.

Kristallhabitus

Nach demselben Prinzip, mit dem auf die Kristalltracht Einfluss genommen werden kann, ergibt sich für nicht-kubische Kristallsysteme die Möglichkeit durch eine modulierte Synthese einen Einfluss auf den Kristallhabitus zu nehmen. Bei der Synthese von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ werden zwei verschiedenartige ditope Linker verwendet: die Dicarbonsäure 1,4-naphthalindicarbonsäure (*ndc*) und das Diamin 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan- (*dabco*). Die Kupferatome bilden in dieser Verbindung die „paddle wheel“-IBU aus, bei der Carboxylat-Gruppen einen zweikernigen Komplex aus quadratisch planar koordiniertem Kupfer bilden. Jeweils zwei benachbarte IBUs werden durch ihre Kupferatome einen Amin-Linker verknüpft. Die

Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/mmm$ aus, wobei die Verknüpfungspunkte für *dabco* entlang $\{001\}$ und diejenigen für *ndc* entlang $\{100\}$ orientiert sind (Abbildung 11).

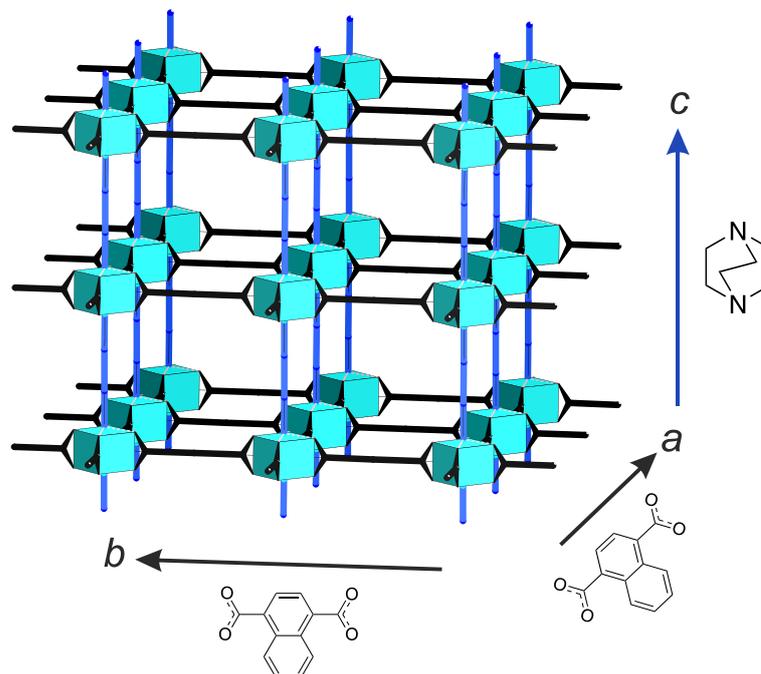


Abbildung 11 Schematische Darstellung des Aufbaus von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$: die Carboxylat-Linker *ndc* (schwarz) bilden das Gerüst entlang der *a*- und *b*-Achse aus. Der Amin-Linker *dabco* (blau) verknüpft diese Schichten untereinander entlang der *c*-Achse. Um einen repräsentativen Ausschnitt des topologischen Aufbaus zu zeigen wird hier etwas mehr als eine $2 \times 2 \times 2$ -Elementarzelle gezeigt. Die gezeigten Vektoren sollen die Richtung der Achsen des Kristallsystems verdeutlichen und sind dementsprechend von ihrem Betrag zu doppelt so groß wie die Gitterkonstanten der Elementarzelle.

Die Zugabe einer Mono-Carbonsäure in Form von Essigsäure führt hierbei zur einer Konkurrenz mit den Dicarbonsäure-Molekülen, welche nur einen Teil des Gerüsts aufbauen. Dadurch ergibt sich eine Verlangsamung des Wachstums entlang der $\{100\}$ Richtung. Da das Gerüst in $\{001\}$ -Richtung durch ein Amin aufgebaut wird, dessen Koordination in keiner Konkurrenz zur Koordination durch eine Monocarbonsäure steht, bleibt das Wachstum entlang dieser Richtung durch die Zugabe weitgehend unbeeinflusst. Es ergeben sich also Kristalle die entlang ihrer *a-b*-Ausdehnung gestaucht sind, also eher ein stäbchenförmiges Aussehen aufweisen: der Kristall zeigt einen prismatischen Habitus (vergl. Abbildung 12).^[47]

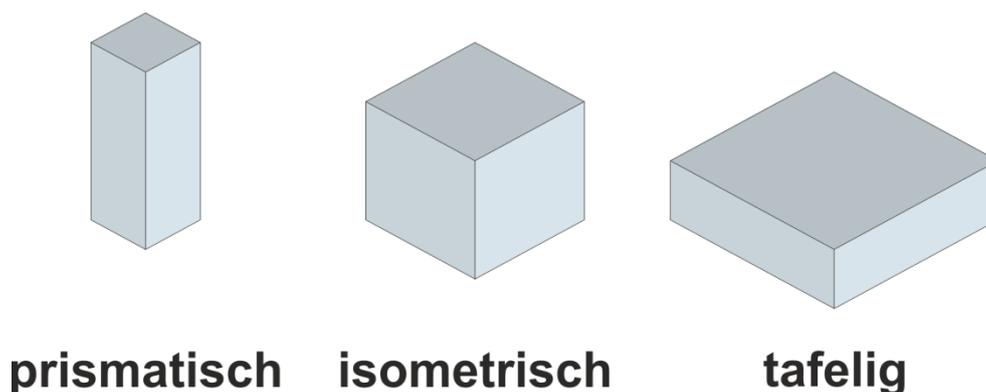


Abbildung 12 Grundtypen des Kristallhabitus anhand des Beispiels des tetragonalen Kristallsystems.^[51]

Kinetik

Anhand des Einflusses auf die Kristallmorphologie konnte bereits indirekt eine Beeinflussung der Reaktionskinetik durch die Zugabe von Modulator gezeigt werden. Dadurch, dass im kubischen Kristallsystem sich bei einer modulierten Synthese kein Einfluss auf den Kristallhabitus, aber auf die Tracht ergibt, kann hier der Einfluss durch die Zugabe des Modulators auf die Kristallisationsgeschwindigkeit einfach nachvollzogen werden, da in diesem Fall nur isometrische Kristalle gebildet werden. Die Untersuchung des Zirconium-basierten *Zr-fum* MOF (*Pn-3*; RG 201) konnte unter anderem zeigen, dass die Erhöhung des Modulatorgehalts in der Reaktionslösung tatsächlich zu einer deutlichen Verlangsamung des Kristallwachstums führt.^[52] Dabei wurde die Bildung des MOFs *in situ* an einem Synchrotron mittels Röntgen-Diffraktometrie verfolgt. Durch quantitative Auswertung der Diffraktometriedaten konnte so das Ausmaß der Kristallisation (α : extent of crystallization) über den zeitlichen Verlauf der Reaktion bestimmt werden (Abbildung 13). Durch eine Erhöhung der zugegebenen Menge von Ameisensäure wurde die Kristallisationsgeschwindigkeit reduziert und die Steigung der Kurve fiel flacher aus. Die Reaktion wurde dabei in Wasser durchgeführt, um einen Einfluss von unterschiedlichen Wasseranteilen auf die Kristallisation auszu-schließen (vergleiche Abschnitt 2.1.4.2).

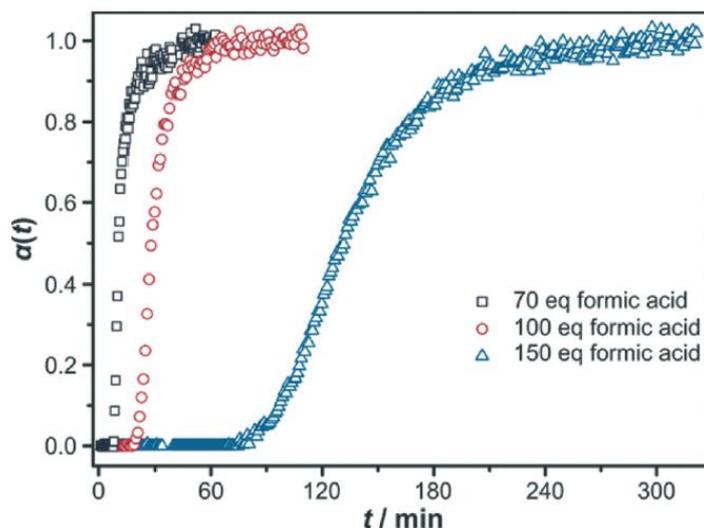


Abbildung 13 Das Ausmaß der Kristallisation α aufgetragen gegen die Zeit t . Bei der Synthese von Zr-fum aus Wasser führt eine Erhöhung der Zugabe von Ameisensäure zu einer später einsetzenden Kristallisation und zu einer Verlangsamung der Kristallisationsgeschwindigkeit.^[52]

2.1.4.2 Weitere Einflüsse bei der modulierten Synthese von Zr-MOFs

Neben den durch das Koordinationsmodulations-Modell beschreibbaren Effekten gibt es auch Beobachtungen, die sich nur durch eine Erweiterung dieses Modells erklären lassen

Polymorphie

Neben der oben gezeigten typischen, 12-fach verknüpfenden IBU der Zirconium-MOFs kann eine modulierte Synthese auch zu anderen Verknüpfungsmustern führen. Ein derartiger Einfluss konnte anhand von Zirconium und Hafnium-MOFs gezeigt werden.^[53] Es konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von 2,6-Dinaphtoesäure (H_2ndc) mit Zirconium(IV)chlorid, beziehungsweise mit Hafnium(IV)chlorid in DMF abhängig von der Menge an zugegebener Essigsäure verschiedene Verknüpfungspolyeder ergibt. Die einzelnen der jeweiligen Verbindung zugrundeliegende Metallcluster weisen eine sehr große Ähnlichkeit untereinander auf. Die chemischen Ähnlichkeiten zwischen Hafnium und Zirconium ergeben sich aus der Lanthanoidenkontraktion, weswegen beide Atome ähnliche Durchmesser aufweisen. In Abbildung 14 sind die unterschiedlichen erhaltenen Topologien schematisch vorgestellt. Abgesehen von diesen Beispielen mit dem *ndc*-Linker gibt es noch weitere Verbindungen, welche diese nieder-verknüpften IBUs besitzen.^[44]

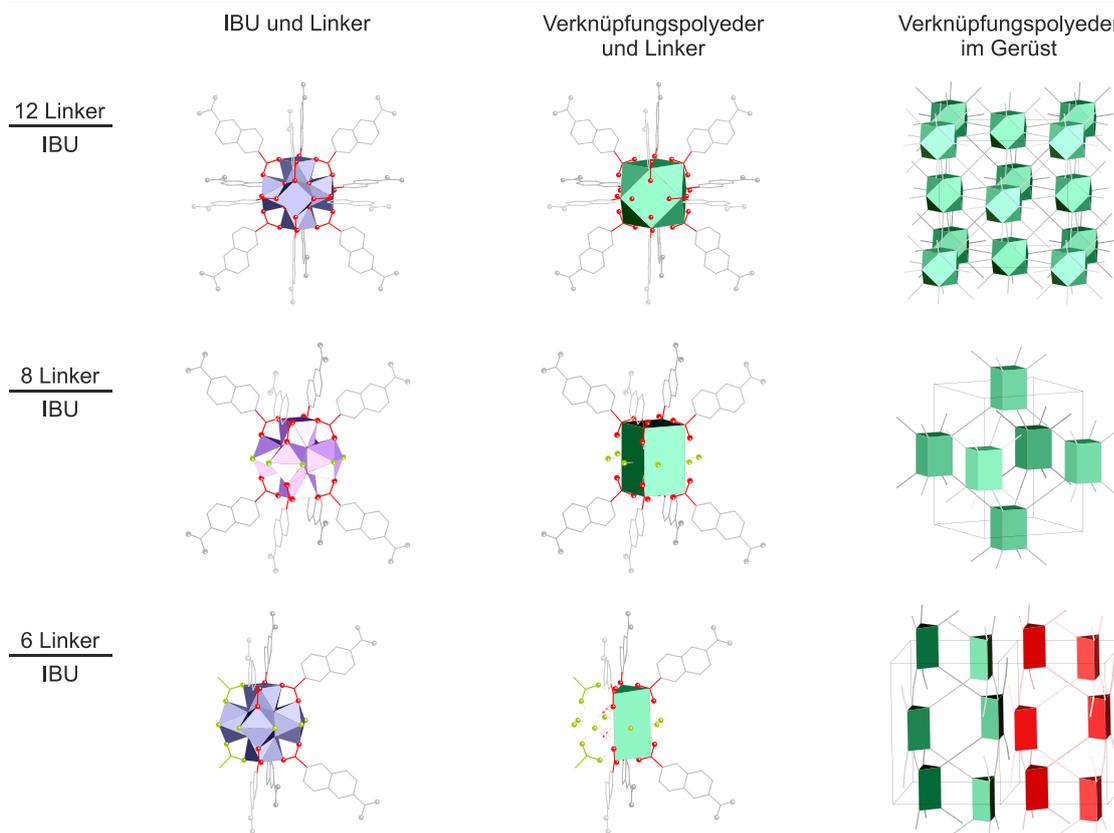


Abbildung 14 Übersicht über die unterschiedlichen Verknüpfungsmuster bei Zr/Hf-MOFs. Die Verbindung mit 12 Linkern je IBU (DUT-52(Zr)) weist ein Kuboktaeder als Verknüpfungspolyeder auf, welches durch die Verknüpfung eine kubisch flächenzentrierte Topologie ergibt (für eine bessere Übersicht ist die Fehlordnung der Linker-Moleküle nicht dargestellt). Die Verbindung mit 8 Linkern je IBU (DUT-53(Hf)) besitzt eine IBU, bei der die Positionen für vier Linker nicht besetzt sind (grüne Positionen). Das Kuboktaeder wird durch das Entfernen von vier Ecken zu einem Quader reduziert, woraus sich eine tetragonal innenzentrierte Topologie ergibt. Die Verbindung mit 6 Linkern je IBU (DUT-84(Zr)) wird durch eine IBU aufgebaut, in der zu dem nicht besetzten Äquator, zwei weitere Positionen an der IBU nicht durch Linker besetzt sind (nicht verknüpfende Teile grün hervorgehoben). Das zuvor erhaltene Quader wird zu einem trigonalen Prisma reduziert. Es ergibt sich eine Kristallstruktur, die aus einer Stapelung von isolierten Doppelschichten besteht.^[54]

Die 8-fache Verknüpfung wie sie für DUT-53(Hf) gezeigt wurde, kann auch im Zr-MOF-System gefunden werden: Im Fall des Zr-*m-adipat*-MOF^[55] (*m-adipat*: 3-Methyladipat) wird die Reaktion durch die Zugabe von Salzsäure moduliert, während im Fall von Zr-*bdc*-NH₂ / SO₄^[26] (*bdc*-NH₂: Aminoterephthalat) die Modulation durch das Sulfat-Anion des als Edukt verwendeten Zr(S-O₄)₂·4H₂O stattfindet (Abbildung 15).

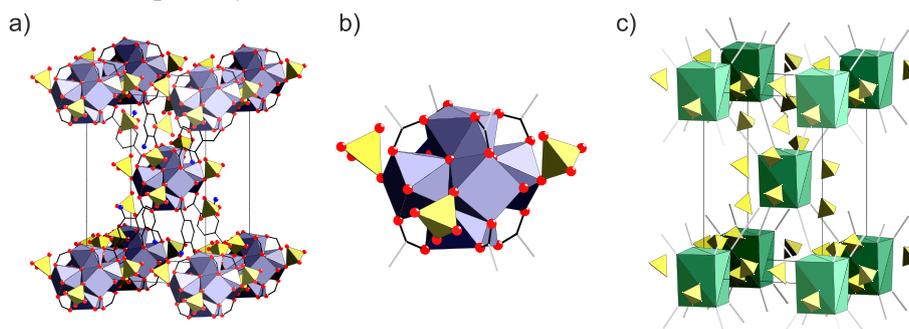
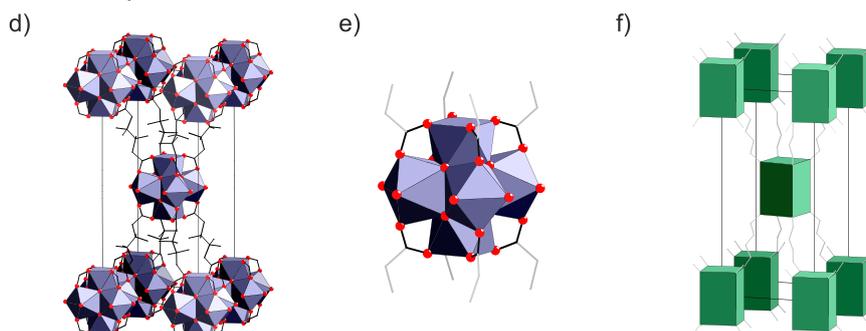
Zr-*bdc*-NH₂ / SO₄Zr-*m*-adipate

Abbildung 15 Kristallstrukturausschnitte von von Zr-*bdc*-NH₂ / SO₄^[26] (oben) und Zr-*m*-adipat-MOF^[55] (unten). a) Die erweiterte Darstellung der Elementarzelle von Zr-*bdc*-NH₂ / SO₄ zeigt einen großen Anteil von Sulfationen in der Kristallstruktur. b) Bei genauerer Betrachtung der IBU zeigt sich, dass die Sulfationen mit einem ihrer Sauerstoffatome an jeweils eines der äquatorialen Zirconiumatome koordinieren und diese so blockieren. c) In der Topologiedarstellung ist eine leichte Verlängerung der *c*-Achse zu erkennen. d) In der erweiterten Darstellung der Elementarzelle des Zr-*m*-adipat-MOFs zeigt sich eine Vorzugsorientierung der geknickten Linker entlang der *c*-Achse. Dadurch ergibt sich eine merkliche Streckung der Elementarzelle entlang der *c*-Achse. e) Die IBU zeigt in diesem Fall nicht nur keine Linker in der äquatorialen Ebene, sondern auch die Orientierung der Linker entlang der *c*-Achse. f) In der reduzierten, topologischen Darstellung der Kristallstruktur zeigt sich insbesondere im Vergleich mit der entsprechenden Darstellung von Zr-*bdc*-NH₂ / SO₄ (c), dass hier eine Streckung der Elementarzelle vorliegt.

Die Ausbildung der 8fachen Verknüpfung im Fall des *m*-adipat-Linkers ist allerdings in diesem Fall eher auf die Linkerform zurückzuführen, als auf die Modulation durch HCl. Im Gegensatz dazu deutet sich bei der Betrachtung der Kristallstruktur von Zr-*bdz*-NH₂ / SO₄ an, dass es sich hier um einen Effekt durch eine Koordinationsmodulation handelt. Hier sind Sulfatanionen zu finden, welche die äquatorialen Positionen der IBU durch eines ihrer Sauerstoffatome besetzen (Abbildung 15b). Sowohl Zr-*bdz*-NH₂ / SO₄ (*I*-4), als auch der Zr-*m*-adipat-MOF (*P4/mnc*) kristallisieren im tetragonalen Kristallsystem. Zu der Symmetrierniedrigung durch das Vorhandensein einer niedersymmetrischen, 8-fach verknüpfenden IBU kommt eine für beide Fälle unterschiedlich stark ausgeprägte tetragonale Verzerrung der Gitterkonstanten. Durch die *I*- beziehungsweise pseudo-*I*-Zentrierung der beiden Translationsgitter kann die Verzerrung in Bezug auf die theoretische, kubische Phase nicht direkt aus den Gitterkonstanten abgelesen werden. Diese kann aber über die

Berechnung der Grundflächendiagonale als a^* berechnet werden, welche der Gitterkonstanten a des kubischen Systems entspricht. Für eine tetragonal I -zentrierte Elementarzelle, die sich in eine kubisch F -zentrierte Elementarzelle umwandeln lässt solle $c/a^* = 1$ sein. Für den Fall des linearen Linkers im Fall von $Zr\text{-}bdz\text{-}NH_2 / SO_4$ ergibt sich mit $c/a^* = 1.06$ ein Wert, der genau darauf hindeutet, dass die Positionen der IBUs denen einer kubischen Kristallstruktur entsprechen. Im Fall des $Zr\text{-}m\text{-}adipat\text{-}MOFs$ zeigt sich mit $c/a^* = 1.52$ eine deutliche Verzerrung, die ein deutliches Indiz dafür ist, dass es sich bei der 8fach verknüpfenden IBU eben nicht um einen Modulationseffekt, sondern primär um einen Effekt des Linkers handelt. Der Knick des Linkers- ist gerichtet (entlang c) und führt zu einer Streckung der c -Achse, wodurch sich eine deutliche Abweichung von der theoretischen kubischen Metrik ergibt. Entgegen der klassischen Koordinationsmodulation, bei der der Modulator die Koordination der IBU zugunsten eines Linkers aufgibt und ausgetauscht wird, verbleibt der Modulator in diesem Fall so lange an der IBU, dass sich eine niederbesetzte Verknüpfung ergibt.

In einer erweiterten Betrachtung können auch die oben gezeigten 8- und 6-fach verknüpften IBUs (Abbildung 14) in diesen Vergleich einbezogen werden. Da diese im orthorhombischen Kristallsystem vorliegen wird anstelle des Verhältnisses c/a^* ein Gütefaktor für die Abweichung von der kubischen Metrik k (Abschnitt 7.2) zum Vergleich verwendet. Für ein ideal kubisches System ergibt sich dabei ein Wert von 0 (keine Abweichung). Wie in Tabelle 1 gezeigt weisen auch diese niederverknüpften MOFs eine nur geringe Abweichung von der kubischen Metrik auf.

Tabelle 1 Übersicht über die Abweichung von der kubischen Metrik. $k = 0 \rightarrow$ kubisch.

	(DUT-53(Hf))	DUT-84(Zr))	$Zr\text{-}bdz\text{-}NH_2 / SO_4$	$Zr\text{-}m\text{-}adipat$
Verknüpfung	8	6	8	8
k	0.14	0.16	0.08	0.66

Gehalt an Wasser

Wie bereits beschrieben wird die IBU der meisten $Zr\text{-}MOFs$ durch ein Zirconium-Cluster gebildet, welches mit der chemischen Formel $[Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}]$ beschrieben werden kann. Werden nur die Edukte bei einer MOF-Synthese in DMF betrachtet, zeigt sich, dass pro IBU 4 Oxid- und 4 Hydroxid-Ionen nicht durch die reinen Edukte eingebracht werden können. Bei der Synthese aus DMF gibt es formal keine Quelle für den Sauerstoffanteil mit Ausnahme der CO_2 -Gruppe des Linkers. Als Ursprung für diese Ionen kann das Vorhandensein von Wasser herangeführt werden, welches häufig als Verunreinigung des verwendeten Lösungsmittels zu finden ist. Da die zur Bildung der IBU benötigte Menge an Wasser sehr gering ist, ist selbst der Wassergehalt in als „wasserfrei“ deklarierten Dimethylformamid noch ausreichend. Je nach dem welcher Modulator verwendet wird kann zusätzlich noch ein

gewisser Anteil an Wasser eingetragen werden. Bei einer Synthese mit Benzoesäure als Modulator ist dieser Anteil in der Regel geringer, als dies der Fall ist bei der Verwendung von Ameisensäure oder Essigsäure als Modulator, da diese üblicherweise einen größeren Wasseranteil aufweisen.

In diesen Fällen ergibt sich eine Überlagerung von zwei Effekten: Aus der Konzentration des Modulators ergibt sich ein Einfluss auf die Kristallwachstumsgeschwindigkeit gemäß der klassischen Koordinationsmodulation, wohingegen sich durch die Konzentration von Wasser ein Einfluss auf die Bildungsgeschwindigkeit des Clusters und somit der IBU ergibt.

Einen wichtigen Beitrag zu dieser Erkenntnis konnte durch die Untersuchung des Zr-fumarat-System gewonnen werden.^[52] Dies war insbesondere dadurch möglich, dass dieses Reaktionssystem auch eine Synthese aus Wasser ermöglicht.^[25] Es konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von Wasser zur Reaktionslösung zu einem früheren Eintritt der Kristallisation und zu einer Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit führt (Abbildung 16). Die Abbildung zeigt das Ausmaß der Kristallisation α aufgetragen gegen die Reaktionszeit t . Je größer der Anteil des Wassers an der Reaktionslösung ist, desto früher beginnt der Wert für α zu steigen: das heißt desto früher werden Kristalle gebildet, deren Größe eine Beobachtung mittels Röntgenbeugung möglich macht. Gleichzeitig führt eine Erhöhung der Wassermenge zu einer Beschleunigung des Kristallwachstums und der Punkt einer vollständigen Kristallisation ($\alpha = 1$) wird früher erreicht.

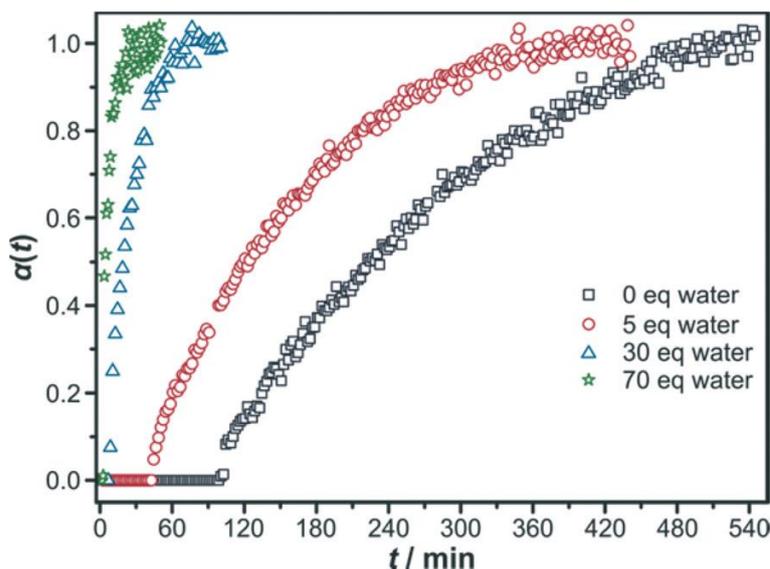


Abbildung 16 Das Ausmaß der Kristallisation α aufgetragen gegen die Zeit t .^[52] Synthese von Zr-fum aus DMF unter Zugabe unterschiedlicher Mengen Wasser. Die Zugabe von Wasser führt zu einem früheren Beginn der Kristallisation und zu einer Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit.

Die Betrachtung der Zugabe unterschiedlicher Mengen von Ameisensäure zu einer Reaktion in DMF konnte zeigen, dass die in der Ameisensäure als Restfeuchtigkeit enthaltene Wassermenge ausreicht, um einen Einfluss auf die Reaktionskinetik auszuüben. Entgegen

der oben gezeigten Verlangsamung der Kristallisationsgeschwindigkeit und des verspäteten Einsetzens der Kristallisation, zeigt sich hier eine nahezu zeitgleich einsetzende Kristallisation und sogar eine Beschleunigung der Kristallisation (Abbildung 17).

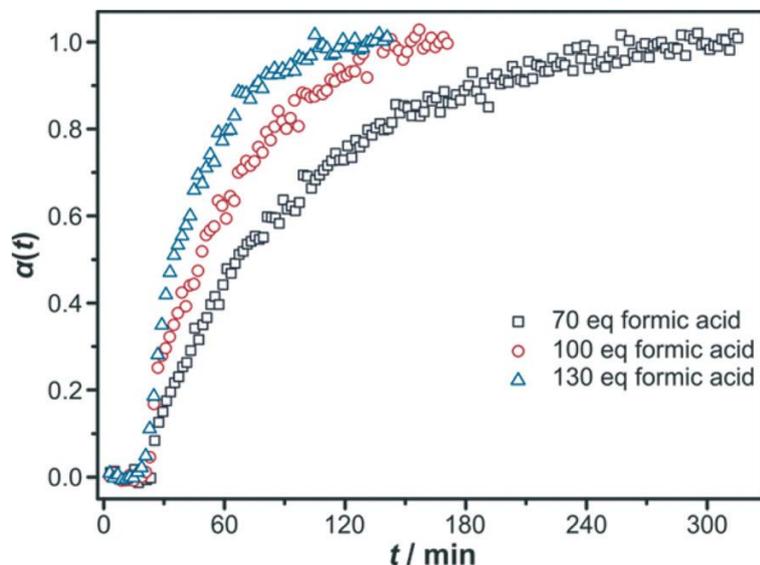


Abbildung 17 Das Ausmaß der Kristallisation α aufgetragen gegen die Zeit t .^[52] Die Zugabe von Ameisensäure zu einer Synthese von Zr-fum aus DMF führt dazu, dass die betrachteten Reaktionen nahezu zeitgleich Kristalle bilden, aber eine erhöhte Zugabe führt zu einer Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit.

Im Rahmen der Untersuchungen konnten bereits zwei wichtige Einflüsse auf die Kristallisation von Zirkonium-MOFs gezeigt werden: die Zugabe von Wasser führt zu einer Beschleunigung der Kristallisationsgeschwindigkeit, wohingegen die Zugabe des Modulators die Kristallisationsgeschwindigkeit verringert. Die zu Abbildung 17 gehörige Versuchsreihe zeigt dabei eine Überlagerung dieser beiden Effekte. Die in der verwendeten Ameisensäure enthaltene Menge an Wasser reicht dabei aus, um den Effekt des reinen Modulators zu verschleiern, was zeigt, dass die während der Synthese ablaufenden Reaktionen deutlich komplexer ausfallen können, als es die Koordinationsmodulation erwarten lässt.

2.2 NMR-Untersuchungen an MOFs

Da jede Verbindung aus der Gruppe der MOFs einen organischen Anteil besitzt, lässt sich dieser NMR-spektroskopisch untersuchen. Neben den bereits seit langem vorhandenen Voraussetzungen für die Untersuchung der Atomkerne ^1H und ^{13}C sind mittlerweile auch die Voraussetzungen für eine Reihe anderer Atomkerne weit verbreitet, wie zum Beispiel ^{31}P und ^{29}Si . Durch den so vorhandenen Anteil an NMR-aktiven Atomkernen in MOFs ergeben sich eine ganze Reihe von NMR-Experimenten, die durchgeführt werden können. Abhängig von der jeweiligen Fragestellung kann dementsprechend jedes NMR-Experimente auch bei der Untersuchung von MOFs angewendet werden. Im Folgenden werden verschiedene Methoden und Vorgehensweisen vorgestellt, welche genutzt werden, um MOFs mit Hilfe von NMR-Spektroskopie zu untersuchen.

2.2.1 Flüssig-NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie von Lösungen ist mittlerweile die wichtigste Methode bei der Identifizierung organischer Moleküle. Sie bietet sich zum Beispiel bei der Charakterisierung von Reaktionsprodukten organischer Verbindungen an, die in irgendeiner Weise mit einem MOF reagiert haben.^[56] Da es sich in diesem Fall genaugenommen um eine einfache Reaktionskontrolle handelt und der MOF selbst nicht charakterisiert wird, wird im Folgenden nicht näher auf diesen Teilbereich der NMR-Untersuchungen eingegangen.

Ein direkter Bezug zu MOFs ergibt sich aus der Untersuchung der Lösung nach dem Aufschluss eines MOFs. Unter den passenden Rahmenbedingungen kann der organische Anteil quantitativ gelöst werden und durch die Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie kann ein genauer Rückschluss auf die Zusammensetzung des organischen Anteils des MOFs gewonnen werden. So kann beispielsweise eine mögliche Reaktion des Linkers mit Bestandteilen der Reaktion, etwaige Gäste des Porensystems oder andere im Gerüst eingeschlossene (organische) Moleküle nachgewiesen werden.

2.2.1.1 Aufschluss von MOFs für NMR-Untersuchungen

Um den organischen Anteil des MOFs in Lösung zu bringen muss das entsprechende Gerüst in der Form aufgeschlossen werden, dass die Verknüpfung durch die IBUs zerstört wird, aber der organische Anteil intakt bleibt. Grundsätzlich kann dabei so vorgegangen werden, dass die entsprechende Verbindung in einem für das Lösen des entsprechenden Linkers geeigneten deuterierten Lösungsmittel vorgelegt wird. Das Gerüst kann dann, im Fall eines säurelabilen MOFs, durch eine deuterierte Säure wie D_2SO_4 oder DCl zugesetzt werden. Entsprechendes gilt umgekehrt für den basischen Aufschluss, der beispielsweise mit NaOD durchgeführt werden kann. Da es sich bei MOFs um eine Verbindungsklasse mit sehr vielen unterschiedlichen Kombinationen verschiedener Linker und IBUs handelt bedarf es einer Betrachtung des jeweiligen Systems, um etwaige unerwünschte Nebenreaktionen zu

verhindern. Im Fall von Zr-basierten MOFs wird neben dem sauren Aufschluss mit D_2SO_4 in $DMSO-d_6$ ^[42] teilweise auch auf einen Aufschluss mittels Fluorid zurückgegriffen, der die IBUs dieser im verhältnismäßig pH-stabilen Zr-MOFs direkt angreift.^[57,58]

2.2.1.2 Untersuchung der Linker

Ein derartiger Aufschluss ermöglicht es zum Beispiel postsynthetische Änderungen an dem organischen Anteil des MOFs nachzuweisen. Der organische Anteil wird dabei in einem deuterierten Lösungsmittel gelöst, mittels NMR-Spektroskopie untersucht und gibt so Aufschluss darüber ob eine Reaktion stattgefunden hat während der Linker im Gerüst des MOFs verbaut war.^[56,58–61] Ein häufig verwendeter Ansatz für eine postsynthetische Modifikation ist die Reaktion von Carbonsäureanhydriden mit Aminoterephthalat (bdc-NH₂).

Anhand von ZIF-8 konnte mittels dieses Verfahrens gezeigt werden, dass die Linker des bestehenden Gerüsts in einem sogenannten SALE (*solvent assisted linker exchange*) Prozess durch in der Lösung vorgelegte, andersartige Linker ersetzt werden können. Dieser Austausch konnte nach dem Aufschluss durch D_2SO_4 mittels NMR-Spektroskopie gezeigt werden.^[62] Bei Synthesen mit unterschiedlichen Linkern („mixed-linker synthesis“) können auf diesem Weg die Anteile der einzelnen Linker in dem Gerüst oder in der Syntheselösung bestimmt werden.^[63–66]

2.2.1.3 Nachweis von Gästen

Bei Synthesen von MOFs wird häufig auf Synthesezusätze (z.B. Modulatoren) zurückgegriffen, die nicht unbedingt in das MOF-Gerüst eingebaut werden. Die Porosität der MOFs führt dazu, dass nach der Synthese Bestandteile der Lösung als Gäste in ihre Poren aufgenommen werden können. Um diese Gäste zu entfernen, werden häufig nach der Synthese verschiedene Reinigungsschritte durchgeführt. Die Aufnahme eines NMR-Spektrums eines gereinigten und anschließend aufgeschlossenen MOFs kann so zeigen ob der Reinigungsschritt erfolgreich war. Bei einer Untersuchung der modulierten Synthese von Zr-basierten MOFs etwa wurden die jeweiligen MOFs, nachdem sie gründlich gewaschen wurden, mit D_2SO_4 in $DMSO-d_6$ aufgeschlossen und die verbliebene Lösung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Auf diesem Weg konnte gezeigt werden, dass der auf Terephthalsäure basierende MOF (UiO-66) trotz intensiver Waschschrte noch einen vergleichsweise hohen Anteil der als Modulator eingesetzten Benzoesäure enthielt. Im Vergleich dazu zeigt der auf der Biphenyldicarbonsäure basierende MOF (UiO-67), nach dem Durchlaufen derselben Nachbehandlung, keinen Rückstand von Benzoesäure.^[42] Dieser Sachverhalt zeigt, dass ein Gerüst mit kleineren Poren, wie im Falle von UiO-66, den Modulator während der Reaktion einschließt, das eingeschlossene Modulatormolekül aber zu groß ist, um das Gerüst wieder verlassen zu können.

2.2.2 Hyperpolarisation

Da auf Kernresonanz basierende Analytik eine ungleiche Verteilung von Kernspins bedarf, ist eine besonders große Ungleichverteilung von Vorteil, um ein gutes Signal zu erhalten. Im klassischen Fall wird die Ungleichverteilung durch die Positionierung der Probe in einem starken Magnetfeld erreicht, wobei die Boltzmann-Statistik das Ungleichgewicht beschreibt. Durch andere Effekte lassen sich jedoch Besetzungsunterschiede erzeugen, die jene der Boltzmann-Statistik bei weitem überschreiten. Da die Ungleichverteilung der Kernspins auch als (Spin-)Polarisation bezeichnet wird, wird diese stärker ausgeprägte Ungleichverteilung als Hyperpolarisation bezeichnet. Um eine Hyperpolarisation zu erreichen, gibt es verschiedene Möglichkeiten, wobei der Polarisationstransfer auf Edelgase eine weitverbreitete Methode ist, die neben der Untersuchung von porösen Materialien, beispielsweise auch in der Medizin zur Kontraststeigerung für MRT-Aufnahmen eingesetzt wird. Grundsätzlich wird dabei in einem Alkalimetall (häufig Rubidium) durch optisches Pumpen eine Elektronenspinpolarisation erzeugt, was durch hyperfeine Wechselwirkungen zwischen Elektronenspins des Alkalimetalls und den Kernspins des Edelgases zu einem Polarisationstransfer auf den Kernspin des Edelgases führt.^[67–70]

Die auf diesem Wege deutlich erhöhte Empfindlichkeit der Xe-NMR-Spektroskopie kann beispielsweise genutzt werden, um Oberflächen indirekt zu charakterisieren. Hierfür bietet sich ^{129}Xe insbesondere auch deshalb an, da die Abschirmung des Spins von ^{129}Xe -Atomkernen eine sehr hohe Empfindlichkeit bezüglich der Umgebung des Atoms aufweist.^[71] Die Kombination von ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie mit Hyperpolarisation (HP- ^{129}Xe -NMR) nutzt das inerte Edelgas als eine Art gasförmige Sonde und kann auf diesem Weg Oberflächen beschreiben.^[69,72] Insbesondere ermöglicht dies auch die zerstörungsfreie Charakterisierung innerer Oberflächen von porösen Materialien.^[71,73]

Im direkten Bezug zu MOFs ermöglicht diese Methode beispielsweise die Charakterisierung der Oberfläche poröser Materialien. In einer Kombination von HP- ^{129}Xe -NMR mit MAS-SS-NMR können so etwa auch kristallographisch unterschiedliche Adsorptionsplätze sichtbar gemacht werden. Auf eine indirekte Weise kann ein hyperpolarisiertes Edelgas genutzt werden, um Signalverbesserung durch den Kern-Overhauser-Effekt (SPINOE: *spin polarization induced nuclear Overhauser effect*) zu erzielen. Zwar gibt es bereits einige Arbeiten, die diesen Effekt bei der Untersuchung von Oberflächen nutzen^[70,73–75], jedoch ist die Aussagekraft der Ergebnisse einzig auf Basis dieses NMR-Experiments eher gering.

2.3 Lineare Koordinationspolymere

Die eindimensional verknüpfte Variante der MOFs, die linearen Koordinationspolymere (engl.: *linear coordination polymer*: LCP), ergeben sich zum Beispiel bei der Kombination eines linearen Linkers mit einer linear koordinierten IBU. Bei der hier verwendeten Definition des Begriffs LCP steht die Betrachtung der Topologie im Vordergrund, sodass beispielsweise auch Linker mit mehr als zwei Koordinationsstellen ein LCP aufbauen können, sofern diese nur zwei IBUs miteinander Verbrücken. Im Folgenden werden einige Beispiele von auf Silber(I) basierender Koordinationsverbindungen vorgestellt, die einen Bezug zu dieser Arbeit haben.

2.3.1 Silber(I)-LCPs

Das einwertige Silber-Ion neigt zu einer linearen Koordination, welches dieses zu einem interessanten Kandidaten für das Metallion der IBU eines LCPs macht. Neben dieser Koordination gibt es weitere typische Koordinationszahlen für Silber(I)-Verbindungen. Diese sind neben *zwei* (linear: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{AgCN}]_n$) auch *drei* (trigonal planar: $[\text{Ag}(\text{PR}_3)_2]\text{I}$), *vier* (tetraedrisch: $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$) und *sechs* (oktaedrisch: AgF , AgCl , AgBr).^[76] Im Folgenden wird ein Überblick über Verschiedene Silber(I) Verbindungen gegeben, die die koordinative Flexibilität von Silber(I) in chemischen System zeigen sollen, die dem in dieser Arbeit verwendeten ähneln.

Eine Koordinationsverbindung bei der das Silberatom eine ideal lineare Koordination aufweist ist $\text{K}(\text{18-c6})\text{Ag}(\text{CN})_2$ ^[77] (Abbildung 18a). Bei dieser Verbindung führt der Einsatz des sehr starken Liganden Cyanid zur linearen Koordination des Silbers. In diesem konkreten Fall ist der Dicyanoargentat-Komplex als Linker gedacht, um $[\text{K}(\text{18-c6-})]^+$ Einheiten untereinander zu verbrücken. Im Kristall sind die einzelnen Stränge parallel zueinander angelagert und jeweils entlang der Verknüpfungsrichtung so gestaffelt, dass sie einen relativ dichten Stapel bilden (Abbildung 18b).

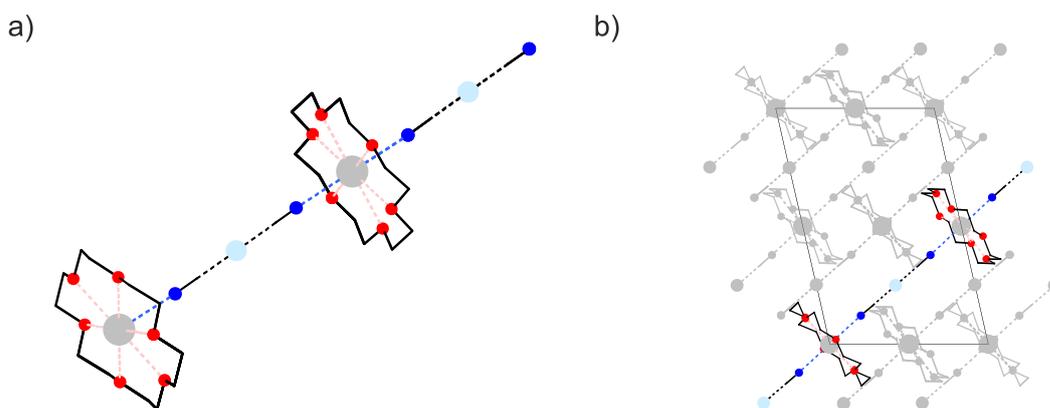


Abbildung 18 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $K(18-c6)Ag(C-N)_2$. a) Die einzelnen Silberatome werden exakt linear durch zwei Cyanidionen koordiniert. b) Der Blick entlang der kristallographischen b -Achse zeigt die parallele und gestaffelte Stapelung der einzelnen LCP-Stränge.

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, handelt es sich bei dieser Verbindung genau genommen nicht um ein Koordinationspolymer, da es zur Verbrückung Cyanid nutzt. Als Unterschied zu einem reinen Metallcyanidnetzwerk wie z.B. Berliner Blau ist diese Verbindung aber weniger kompakt aufgebaut, sodass diese Verbindung gut den Einfluss eines sehr starken Liganden auf die Koordination des Silberatoms zeigt.

Abgesehen von dieser idealen Koordination des Silbers führt die Verwendung komplexerer und schwächerer Liganden zu einer Vielzahl an unterschiedlichen Koordinationspolyedern. Anhand einer Reihe von Koordinationsverbindungen von Silber(I) mit 4-Aminomethylpyridin (*ampy*) werden im Folgenden verschiedene Arten von Silber(I)-LCPs aufgezeigt.^[78,79]

Eine genauere Betrachtung der Molekülstrukturen dieser Verbindungen zeigt verschiedene Möglichkeiten für die Ausbildung eines LCPs ausgehend von nur diesen beiden Komponenten. In dem Fall von $[Ag(ampy)(AN)_3](OTf)^{[79]}$ (*AN*: Acetonitril, *Tf*: Trifluormethansulfonyl) beispielsweise ergibt sich für das Silberion und die beiden nächsten Nachbarn ($Ag-N \approx 2.16 \text{ \AA}$), mit einem Winkel für $N-Ag-N$ von etwa 173° , eine nahezu ideal lineare Koordination (Abbildung 19a). Die geringfügige Abweichung von 180° erklärt sich bei der Betrachtung der weiter entfernten Nachbarn: Ein Acetonitrilmolekül übt mit einem Abstand von etwa 2.78 \AA noch einen merklichen Einfluss auf die Koordination des Silberatoms aus (Abbildung 19b). Wird die betrachtete Koordinationssphäre auf knapp über 3 \AA erweitert ergeben sich abgesehen von den zwei Linkermolekülen als Liganden, mit insgesamt drei etwas weiter entfernten Acetonitril-Molekülen, insgesamt fünf Liganden für das LCP (Abbildung 19c). Die Koordination des Silberatoms kann als zweistufige Koordination beschrieben werden, bei der die „primäre Koordination“ linear durch die nächsten Nachbarn erfolgt (Aminomethylpyridin) und die „sekundäre Koordination“, erweitert durch drei Acetonitril-Moleküle, die eine verzerrt pyramidale Koordination ergibt (Abbildung 19d).

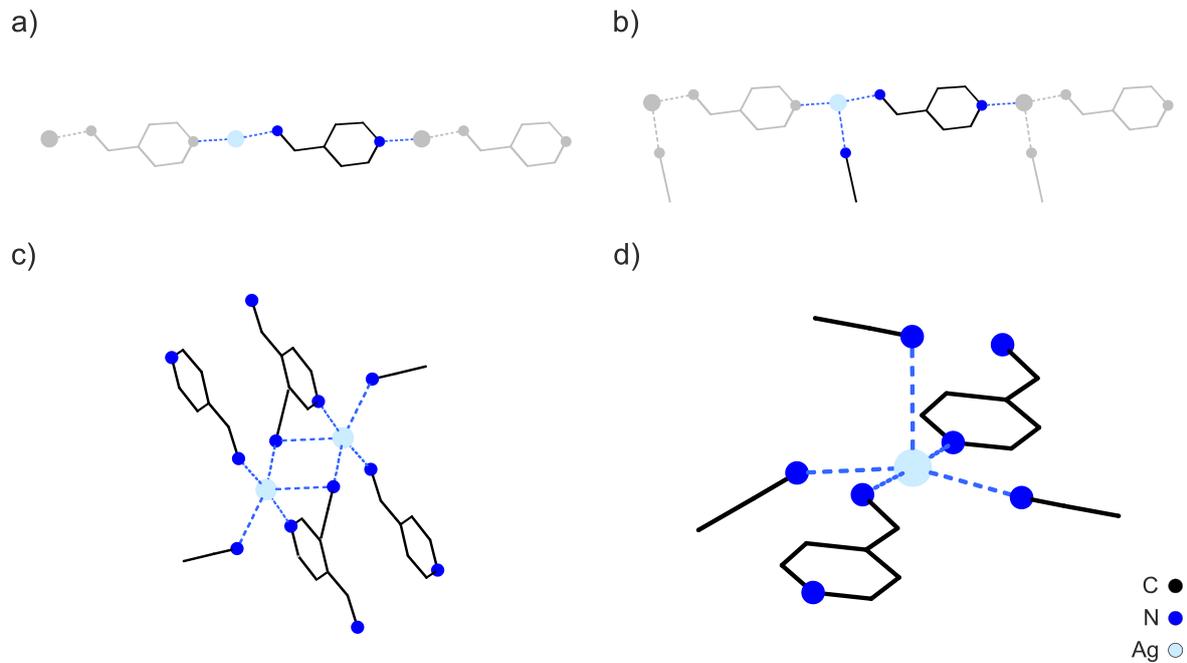


Abbildung 19 Strukturausschnitt der Kristallstruktur von $[Ag(ampy)(AM)_3](OTf)$; Kohlenstoffatome sind in der Strichform dargestellt und die Wasserstoffatome des organischen Gerüsts sind der Übersicht halber nicht dargestellt: a) die „primäre Koordination“ des Silberatoms erfolgt durch jeweils ein N-Donor-Atom von zwei Linker-Molekülen ($Ag-N \approx 2.16 \text{ \AA}$). Zusätzlich zu der Koordination durch die Linker-Moleküle koordinieren auch Lösungsmittel-Moleküle das Silberatom. b) Den nächsten Nachbarn stellt ein Acetonitril-Molekül im Abstand von etwa 2.78 \AA dar. c) Die darauffolgenden Liganden sind ebenfalls Acetonitril-Moleküle in einem Abstand von circa 3.05 \AA , wobei eines dieser Moleküle den nächsten nicht-Linker-Liganden eines benachbarten Silberatoms darstellt. d) Die vollständige Koordinationssphäre eines Silberatoms ergibt eine verzerrte quadratisch pyramidale Koordination.

Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für $[Ag(ampy)(tfa)]^{[79]}$ (*tfa*: Trifluoracetat): auch hier gibt es eine „primäre Koordination“ durch zwei Aminopyridin-Moleküle, bei der es eine Abweichung vom idealen Winkel gibt ($N-Ag-N \approx 170^\circ$). Die sekundäre Koordination wird erweitert durch ein Trifluoracetat-Anion ($Ag-O \approx 2.6 \text{ \AA}$) (Abbildung 20a). Da diese Kristallstruktur eine zweite unabhängige LCP-Stränge mit einer leicht unterschiedlichen Koordinationsumgebung des Silber-Atoms beinhaltet (Abbildung 20b), ergeben sich in der erweiterten Koordinationsumgebung eine T-förmige Koordination (Abbildung 20c) und eine wippenförmige Koordination (Abbildung 20d). Unabhängig davon ergibt sich kein nennenswerter Einfluss auf die Abweichung von 180° für den $N-Ag-N$ -Winkel, da die Koordination durch die zwei *tfa*-Liganden durch ihren, verglichen mit der Koordination durch den einzelnen *tfa*-Liganden, einen etwas größeren Abstand aufweisen.

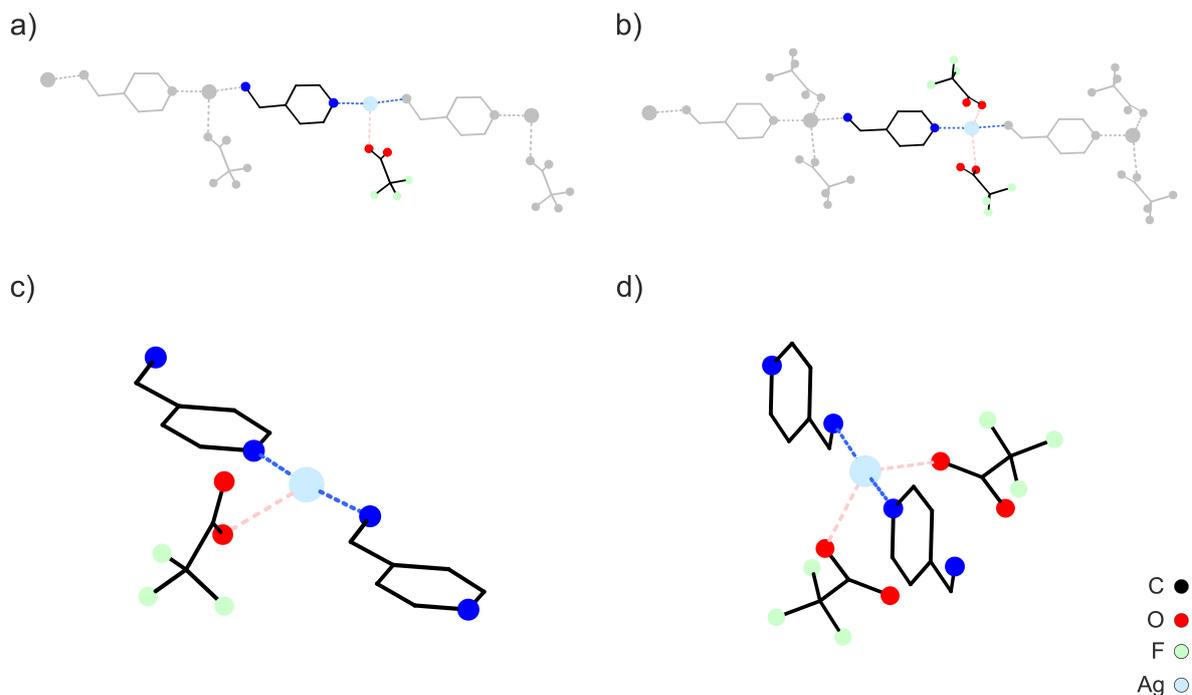


Abbildung 20 Strukturausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{ampy})(\text{tfa})]$; die Kohlenstoffatome sind in der Strichform dargestellt und die Wasserstoffatome des organischen Gerüsts sind nicht dargestellt: Die Kristallstruktur zeigt zwei kristallographisch unterschiedliche LCP-Stränge, die mit der Summenformel $[\text{Ag}(\text{ampy})(\text{tfa})]$ (links) und $[\text{Ag}(\text{ampy})(\text{tfa})_2]$ (rechts) beschrieben werden können. a) Der $[\text{Ag}(\text{ampy})(\text{tfa})]$ -Strang weist neben den beiden Linker-Molekülen nur einen weiteren Liganden auf. c) Das Silberatom wird T-förmig koordiniert. b) Der $[\text{Ag}(\text{ampy})(\text{tfa})_2]$ -Strang weist verbrückende *tfa*-Liganden auf, die die Silberatome zweier unterschiedlicher Stränge verbrückt. Für eine bessere Übersicht ist nur einer der beiden Stränge gezeigt. d) Das Silberatom wird wippenförmig koordiniert.

LCPs können auch gebildet werden, wenn mehr als zwei Linker ein Silberatom koordinieren. Ein Beispiel hierfür ist ein eindimensionales Koordinationspolymer bei dem das vierfach koordinierte Silber durch insgesamt vier Aminopyridin-Moleküle koordiniert wird. In der Verbindung $[\text{Ag}(\text{ampy})_2](\text{tfa})$ werden je zwei Silberatome durch zwei Linker-Moleküle verbrückt (Abbildung 21a).^[79] Dies ist möglich, da das Linkermolekül einen Knick aufweist. In einer vereinfachten Betrachtung dieser Koordinationssituation lässt sich dieses LCP durch eine Kantenverknüpfung von Tetraedern beschreiben (Abbildung 21b). Es ergibt sich so eine Molekülstruktur des LCPs, bei dem das Silberatom durch insgesamt vier Aminopyridin-Moleküle koordiniert wird, wobei die Koordination durch zwei Amino-Stickstoffatome und durch zwei Pyridyl-Stickstoffatome erfolgt. Die vier Stickstoffatome bilden eine verzerrt tetraedrische Koordination aus.

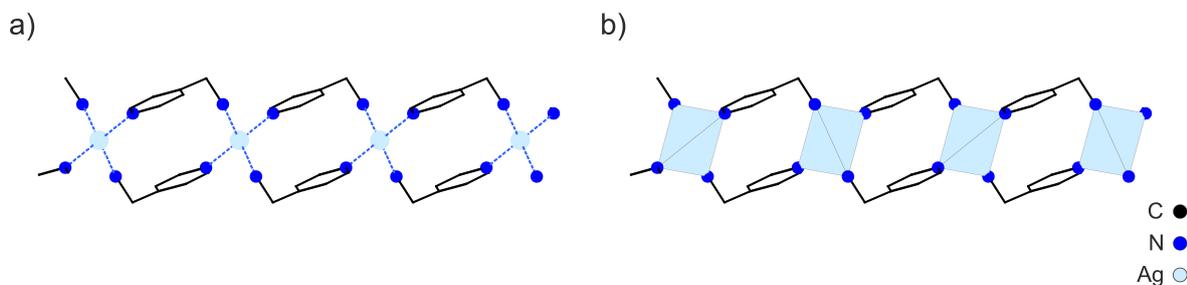


Abbildung 21 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{ampy})_2](\text{tfa})$: a) Ein Silber-Atom wird durch jeweils vier Linker-Moleküle koordiniert, wobei die Linker dieses Silberatom mit zwei weiteren Silber-Atomen verbrücken. b) Die Koordination des Silber-Atoms ist verzerrt tetraedrisch, woraus sich das LCP aus einer quasi-Kantenverknüpfung der Tetraeder ergibt.

Insbesondere bei Verbindungen von Silber(I) mit Nitrat als Anion kann es zudem auch zu einer Verbrückung zwischen zwei Silber-Atomen durch ein Anion kommen. Im Fall des auf Silber(I)-basierenden LCPs $[\text{Ag}(1,7\text{-bpn})(\text{NO}_3)]^{[80]}$ (*bpn*: 1,7-bis(2-pyridyloxy)naphthalen), welches ein komplexeres Linker-Molekül beinhaltet, zeigt sich eine deutlichere Abweichung von der idealen, primären, linearen Koordination des Silber-Atoms durch die *N*-Donorgruppen des Linkers ($\text{N}-\text{Ag}-\text{N} \approx 154^\circ$), was sich als gewinkelte Koordination beschreiben lässt (Abbildung 22a). Zusätzlich zu der Koordination durch die Pyridylgruppen verbrücken je zwei Nitrationen ein Silberatom mit zwei benachbarten Silberatomen (Abbildung 22b). Die sekundäre Koordination weicht stark sowohl von der ideal quadratisch planaren, als auch von der ideal tetraedrischen Koordination ab und kann am ehesten als SF_4 -analog beschrieben werden, wenn die Bindung zum Sauerstoffatom des Linkers ignoriert wird. Dieser starke Einfluss auf die Koordinationsgeometrie des Silbers zeigt sich auch in den Bindungslängen zu den Nitrationen, die mit 2.36 und 2.64 Å zwar nicht besonders kurz sind, aber auch noch deutlich unter 3 Å liegen. Der Abstand zum Sauerstoffatom des Linkers ist dagegen mit 2.99 Å merklich größer. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden auch andere Substitutionsmuster des Linkers verwendet, wobei sich bei allen Verbindungen ein unterschiedlich stark ausgeprägter Einfluss des Nitrations zeigt. Der Einsatz des 1,5substituierten Linkers zeigt ebenfalls eine SF_4 -analoge Koordination des Silbers (Abbildung 22c), jedoch erfolgt die Verbrückung durch die Nitrationen in diesem Fall zwischen unterschiedlichen LCP-Strängen (Abbildung 22d).^[80]

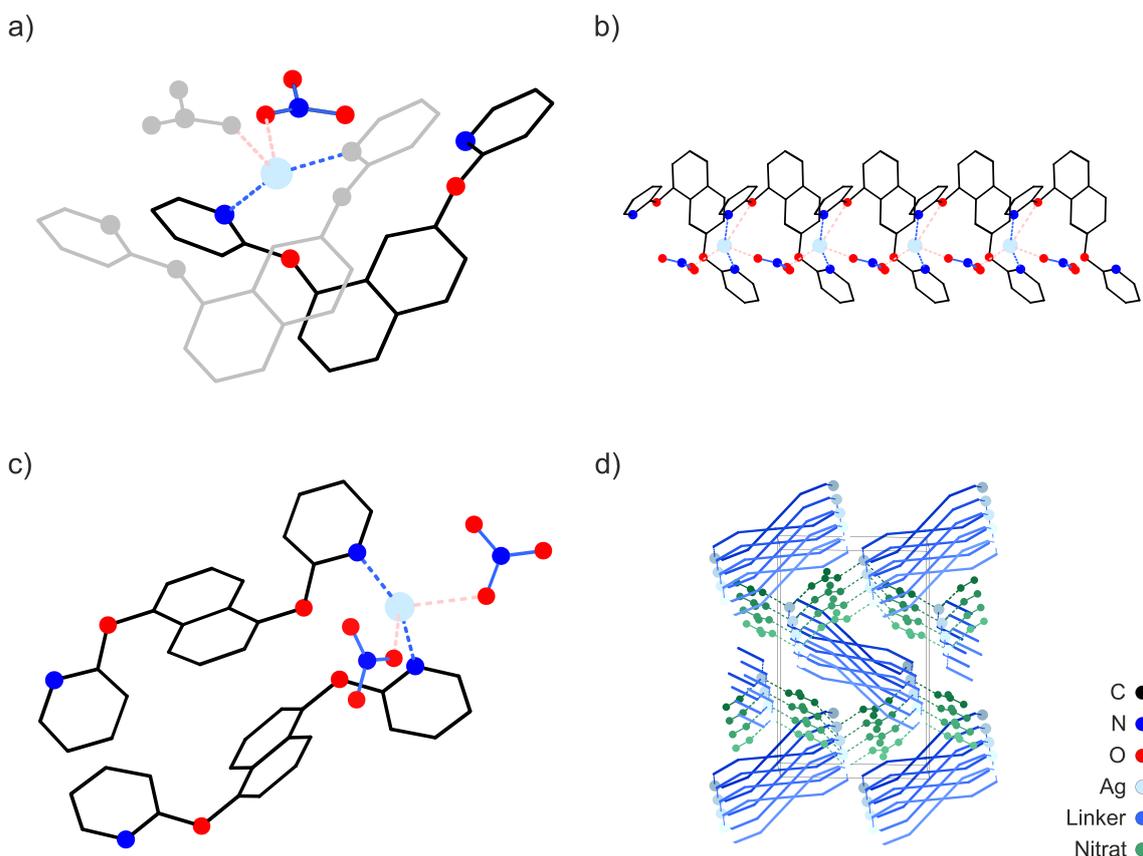


Abbildung 22 Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von LCPs [Ag(1,7-*bpn*)(NO₃)] (oben) und LCPs [Ag(1,5-*bpn*)(NO₃)] (unten). a) SF₄-analoge Koordination des Silberatoms in der Kristallstruktur von [Ag(1,7-*bpn*)(NO₃)] durch zwei Linkermoleküle und zwei Nitrationen. b) In der Kristallstruktur von [Ag(1,7-*bpn*)(NO₃)] sind LCP-Stränge zu erkennen, bei denen die Nitrationen Silberatome innerhalb eines Strangs koordinieren. c) Koordinationssituation des Silberatoms bei [Ag(1,5-*bpn*)(NO₃)]: Es ist wieder eine SF₄-analoge Koordination zu beobachten, die im Wesentlichen der von [Ag(1,7-*bpn*)(NO₃)] entspricht. d) Vereinfachte Darstellung der Anordnung der LCP-Stränge innerhalb der Kristallstruktur. Die Stränge werden durch die Linker (blau) Zickzack-artig aufgebaut. Die Nitrationen (grün) Verknüpfen dabei das Silberatom eines LCP-Strangs mit Silberatomen zweier anderer Stränge. ^[80]

Anhand dieser Verbindungen lässt sich gut zeigen, dass Silber(I) trotz seiner Tendenz zur linearen Koordination, diese nicht zwangsläufig ausbildet und es, abhängig von der Ligandenstärke, auch viele Übergangsstufen zwischen den klassischen, regelmäßigeren Koordinationspolyedern ausbilden kann. Zudem können auch als eher schwach geltende Anionen wie beispielsweise Nitrat immer noch einen merklichen Einfluss auf die Koordination des Silberatoms ausbilden.

2.3.2 LCPs mit macrocyclischen Liganden

Um die Vielfalt einer möglichen Koordination bei der Synthese von linearen Koordinationspolymeren gezielt einschränken zu können, können macrocyclische Liganden verwendet werden. Deren Funktion ist es dabei die äquatorialen Positionen durch einen Ringliganden zu besetzen und durch eine gleichmäßige Koordination in dieser Ebene eine Verzerrung zu

verhindern. Bei Verbindungen mit einem derartigen Aufbau bietet es sich an die Begriffe für die beim Aufbau verwendeten Komponenten zu definieren.

2.3.2.1 Grundlegender Aufbau eines LCPs mit macrocyclischem Liganden

Die verknüpfenden Liganden werden analog zu MOFs als Linker bezeichnet. Bei der Beschreibung der durch Linker verknüpften Einheiten bietet es sich dagegen an eine abweichende Bezeichnung zu verwenden. Die vor allem im Bereich der MOFs verwendete Begriffe SBU (Secondary/Structural Building Unit) bzw. IBU (Inorganic Building Unit) beziehen sich auf ein anorganisches Cluster, welches auch Atome der Linkermoleküle beinhaltet, mindestens aber die koordinierenden Donoratome (Abschnitt 2.1.3). Diese Begriffe sind hilfreich, wenn es darum geht den strukturellen Aufbau eines MOFs, insbesondere deren Topologie, zu beschreiben. Für die Beschreibung eines LCPs wie sie im Rahmen dieser Arbeit dargestellt wurden, insbesondere im Hinblick auf ein modulares System bietet es sich an einen Begriff zu verwenden, der sich von seinen verwandten aus der MOF-Nomenklatur abgrenzt: die im Folgenden als Koordinationseinheit (KE) bezeichnete Einheit beinhaltet das Zentralatom, sowie den cyclischen Liganden. Die Donoratome der Linkermoleküle werden in diesem Fall nicht dazu gezählt. Formal ergeben sich für die in Abbildung 23 gezeigten Strukturausschnitte drei unterschiedliche IBUs, aber nur zwei unterschiedliche Koordinationseinheiten. Durch diese Nomenklatur sollen Ähnlichkeiten unterschiedlicher Verbindungen, zum Beispiel mit unterschiedlichen Linkern (Abbildung 23, Mitte, rechts), leichter herausgestellt werden können. Ferner soll diese Bezeichnung auch Teile von nulldimensionalen Koordinationsverbindungen einbeziehen (Abbildung 23, links), die einen verwandten Aufbau zeigen, wie die entsprechenden Koordinationspolymere.

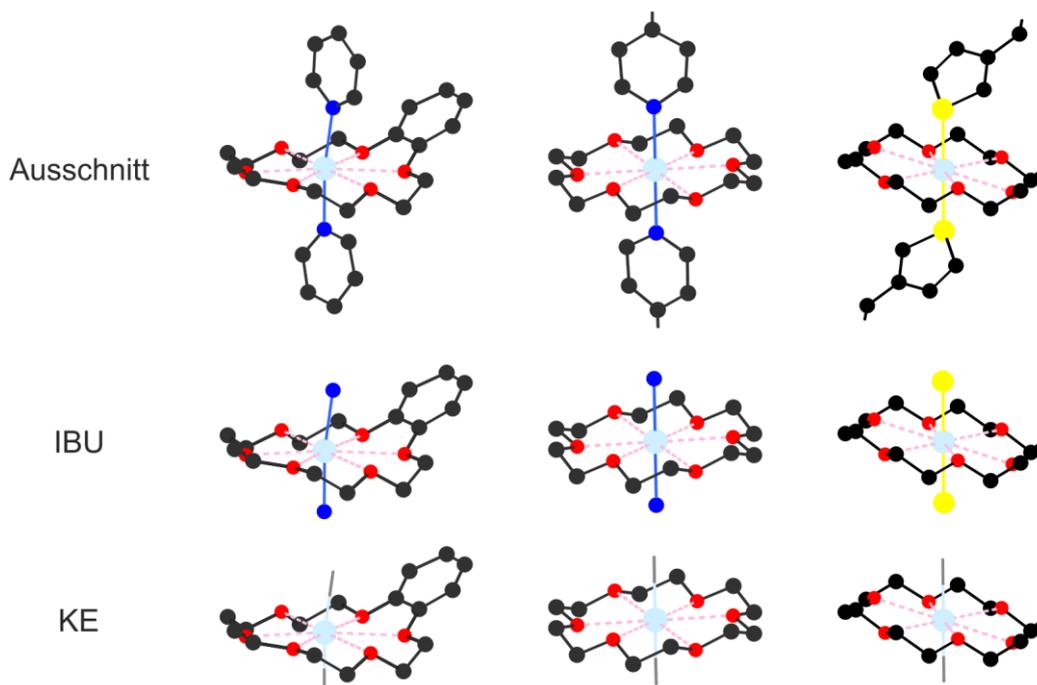


Abbildung 23. Die drei Strukturausschnitte zeigen drei unterschiedliche IBUs, aber zwei unterschiedliche Koordinationseinheiten. Genaugenommen ist für die 0-dimensionale Koordinationsverbindung $[\text{Ag}(\text{B18-c-6})(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ keine IBU definiert. Durch die Verwendung des Begriffs der KE können die Gemeinsamkeiten der verknüpften Einheiten besser herausgestellt werden.

2.3.3 LCPs mit cyclam als Ringligand

Die Bildung eines LCPs kann auf verschiedenen Wegen realisiert werden. Im Hinblick auf die Erprobung eines Konzepts zum sequenzdefinierten Aufbau eines Koordinationspolymers wurden bereits einige Anstrengungen unternommen. Hierbei lag der Fokus auf LCPs deren strukturelles Motiv ein oktaedrisch koordiniertes Übergangsmetallkation darstellte, dessen äquatoriale Koordinationsstellen durch einen cyclischen Liganden besetzt wird, sodass die Verbrückung zweier Kationen durch die ditopen organischen Liganden einzig über die axialen Positionen möglich ist.^[1]

Die Aufgabe der makrocyclischen Liganden liegt also darin gezielt einen Teil der Koordinationsstellen des Metallions zu besetzen. Auf diesem Weg kann wie oben beschrieben ein oktaedrisch koordiniertes Metallion zu einem linearen Knotenpunkt reduziert werden: Basierend auf dem Motiv einer quadratisch planar koordinierten KE (Abbildung 24a) konnten bereits verschiedene Verbindungen realisiert werden, darunter auch LCPs.^[1,2] Ihr struktureller Aufbau wurde mittels Röntgen-Diffraktometrie an Einkristallen aufgeklärt. Die hierfür verwendeten Komponenten waren die Kationen Cu^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} , des Ringliganden 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (*cyclam*) und eine Reihe von Dicarboxylaten als Linker (Abbildung 24b-d).

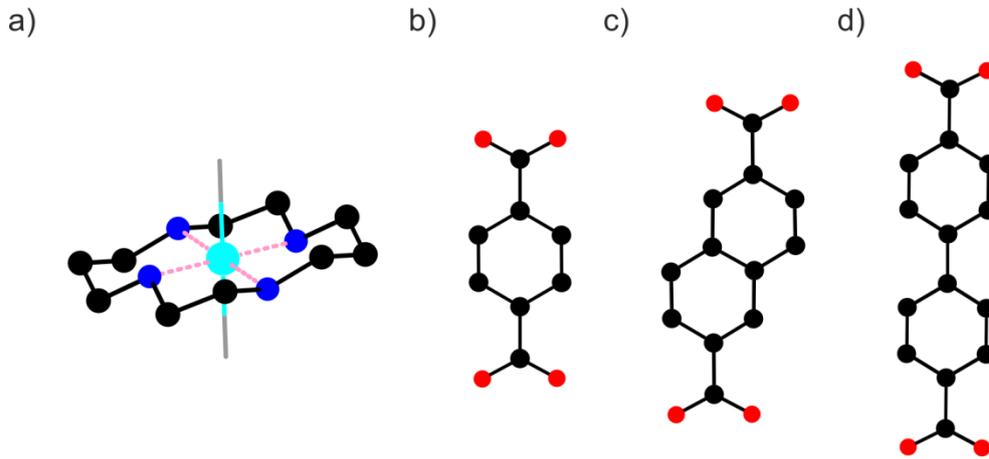


Abbildung 24 Bausteine des *cyclam*-basierten Reaktionssystems: a) Koordinationseinheit und b) - d) Linkermoleküle des *cyclam*-Systems. Linker abgeleitet von: b) Terephthalsäure (H_2bdc), c) Naphthalinsäure (H_2ndc), d) Biphenyldicarbonsäure (H_2bpdc).

Neben gewünschten LCPs der entsprechenden Linkermoleküle (Abbildung 25) zeichnet sich das Reaktionssystem auch durch eine Vielzahl von Verbindungen aus, die im Widerspruch zu einem gezielten Aufbau des LCPs stehen.

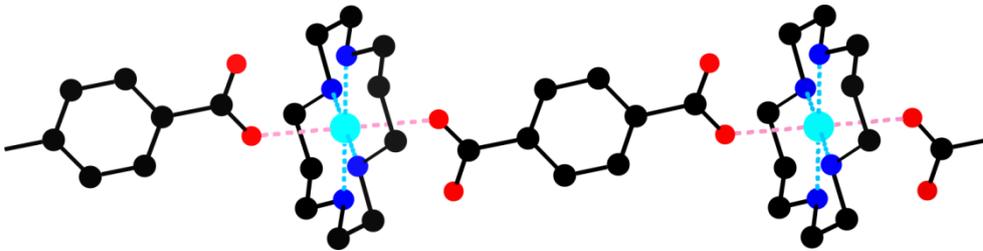


Abbildung 25. Ein ideales LCP basierend auf $[Cu(cyclam)]^{2+}$ als KE und bdc^{2-} als Linkermolekül.^[1]

Hierbei treten beispielsweise Verbindungen auf, bei denen die als Linkermoleküle gedachten Verbindungen keine Koordination des Zentralatoms zeigen. Die Koordination findet zum Teil durch die Anionen der verwendeten Metallquelle statt (Abbildung 26a-c). Teilweise ergeben sich aber auch Koordinationsverbindungen, die neutrale Komponenten in der Reaktionslösung beinhalten, wie etwa Wasser oder Essigsäureethylester (Abbildung 26d).

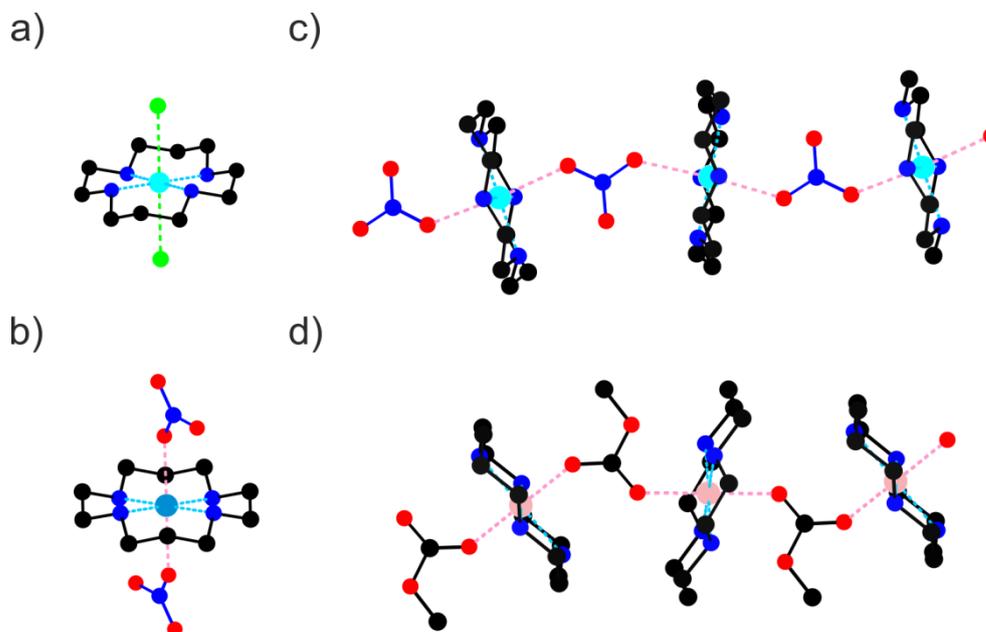


Abbildung 26 Ausschnitte ausgewählter Kristallstrukturen: a) Im Fall von $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{Cl})_2]$ besetzt der vergleichsweise starke Ligand Chlorid die axialen Positionen und verhindert die Verknüpfung durch einen Linker. b) Bei $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ erfolgt eine Koordination Koordinationseinheiten durch Nitrationen, die eine Koordination durch Linker verhindert. c) Der Strukturausschnitt $[(\mu\text{-NO}_3)\text{Cu}(\text{cyclam})]^+$ zeigt eine Verknüpfung, diese erfolgt jedoch durch Nitrationen anstelle eines Linkers. d) Im Extremfall kann auch ein Lösungsmittelmolekül zu einer Verknüpfung der Koordinationseinheiten führen, wie es bei $[(\mu\text{-EE})\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ zu beobachten ist.^[1]

Derartige Konkurrenzprodukte ergeben sich leicht bei Systemen, die mehr als nur einen Liganden verwenden und sind daher ein wichtiger Aspekt bei der Betrachtung von LCPs. Die in diesem Abschnitt gezeigten auf *cyclam* basierenden Verbindungen in Kombination mit den in Abschnitt 2.3.1 gezeigten Verbindungen von Silber(I) zeigen deutlich die Komplexität derartiger Systeme und die damit verbundenen möglichen Nebenprodukte.

2.4 Macrocyclische Liganden

Bei der Synthese der in dieser Arbeit vorgestellten linearen Koordinationspolymere spielen macrocyclische Liganden eine wichtige Rolle. Im Folgenden werden die cyclischen Polyether, die unter dem Begriff der Kronenether zusammengefasst werden näher beschrieben.

Kronenether weisen die Eigenschaft auf, durch ihre *O*-Donor-Gruppen Kationen zu koordinieren und dadurch die Löslichkeit, zum Beispiel von Kaliumhydroxid oder Kaliumpermanganat in weniger polaren Lösungsmitteln zu erhöhen.^[81] Kronenether sind in einer großen Anzahl unterschiedlicher Ringgrößen bekannt. Bereits in der ursprünglichen Veröffentlichung durch C. J. PEDERSEN sind 33 Kronenether beschrieben und charakterisiert worden. Diese weisen Ringe mit 9 bis 60 Gliedern auf (Abbildung 27).

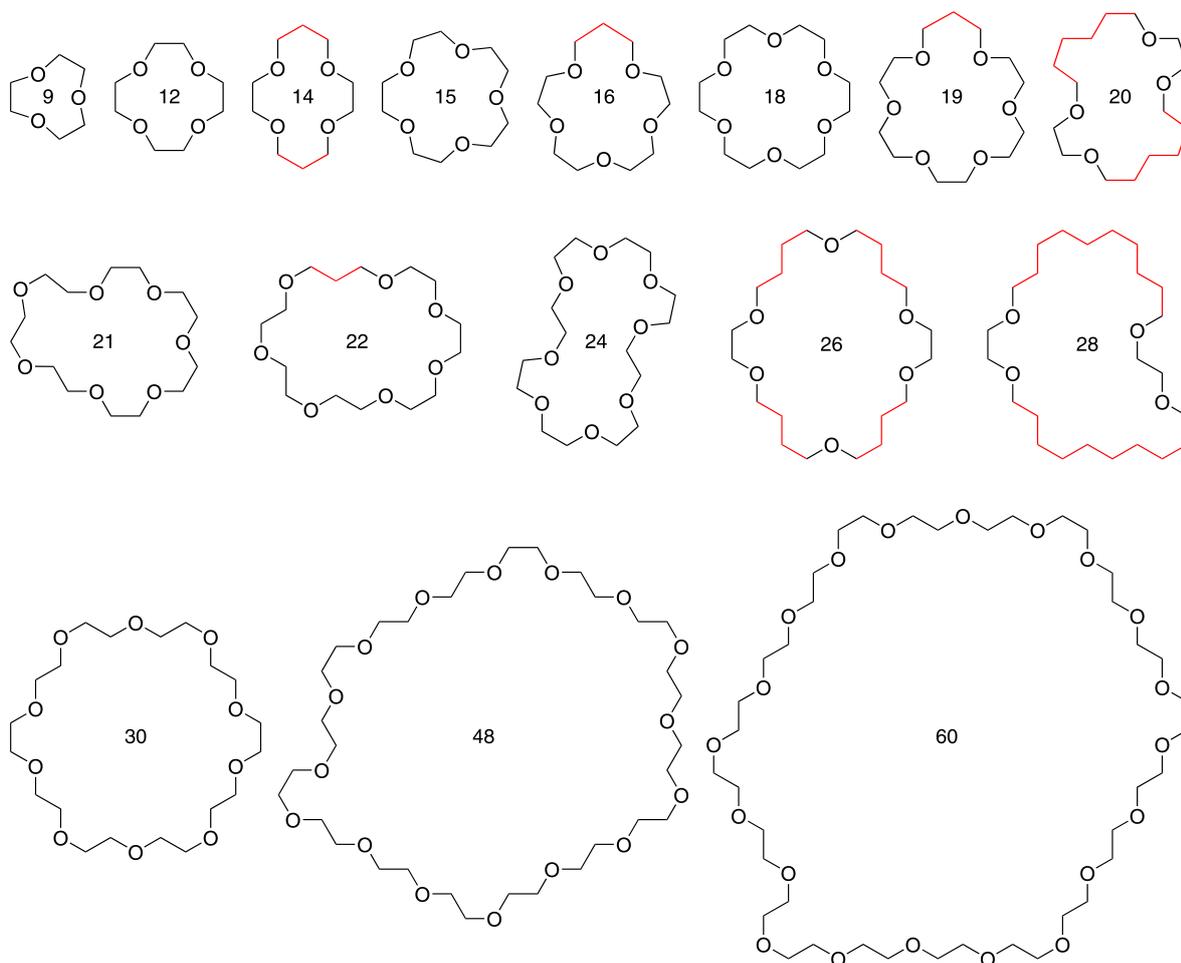


Abbildung 27 Übersicht über die in der ursprünglichen Veröffentlichung von Pedersen vorgestellten Ringgrößen.^[81] Die Kohlenstoffbrücken welche von der für Kronenether typischen C2-Länge abweichen sind rot hervorgehoben. Ein Großteil dieser Ringe wurde mit Substituenten in der Kohlenstoffbrücke vorgestellt, diese wurden zu Gunsten einer besseren Übersicht in dieser Darstellung weggelassen.

Aufbauend auf der Arbeit von PEDERSEN wurden insbesondere auch Komplexbildungskonstanten für verschiedene Kombinationen von Metallionen und Kronenether untersucht.

Auf Grundlage dieser Daten ist es möglich einen geeigneten Kronenether für das jeweilige Metallion zu finden.^[82–88] Neben der Stabilität der Komplexe aus Kronenether und Metallion ist auch die Zusammensetzung der Komplexverbindungen direkt abhängig von der Ringgröße (vergleiche Abbildung 28). Während zu große Ringe meist geringere Komplexbildungskonstanten aufweisen, führen zu kleine Ringe ebenfalls zu einer Verringerung der Komplexbildungskonstante. Dieser Trend kann auch gut anhand von Ausschnitten von Kristallstrukturen verschiedener Komplexe illustriert werden: Für verschiedene Kupfer(II)-Kronenether-Komplexverbindungen zeigt sich, dass 12-Krone-4 zu klein ist und der Kronenether eine faciale Koordination zeigt (Abbildung 28a). 15-Krone-5 zeigt eine gleichmäßige Koordination des Kupfers durch alle fünf Sauerstoffatome (Abbildung 28b). 18-Krone-6 ist deutlich zu groß und während sich der Ligand so verdreht, dass drei Sauerstoffatome noch das Kation koordinieren können, verbleiben die restlichen drei Sauerstoffatome ohne einen Koordinationspartner. Stattdessen werden eine Reihe von Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet (Abbildung 28c). Bei deutlich zu großen Ringen kann sich wieder eine etwas bessere Koordination ergeben, indem sich dieser geradezu um das Kation herumfaltet (Abbildung 28d).^[89,90] Im Extremfall können bei noch größeren Ringen sogar zwei Metallionen durch einen Liganden koordiniert werden^[91]. Für zu kleine Ringe ergibt sich auch noch die Möglichkeit einen Sandwich-Komplex auszubilden, bei dem zwei Liganden das Kation koordinieren.

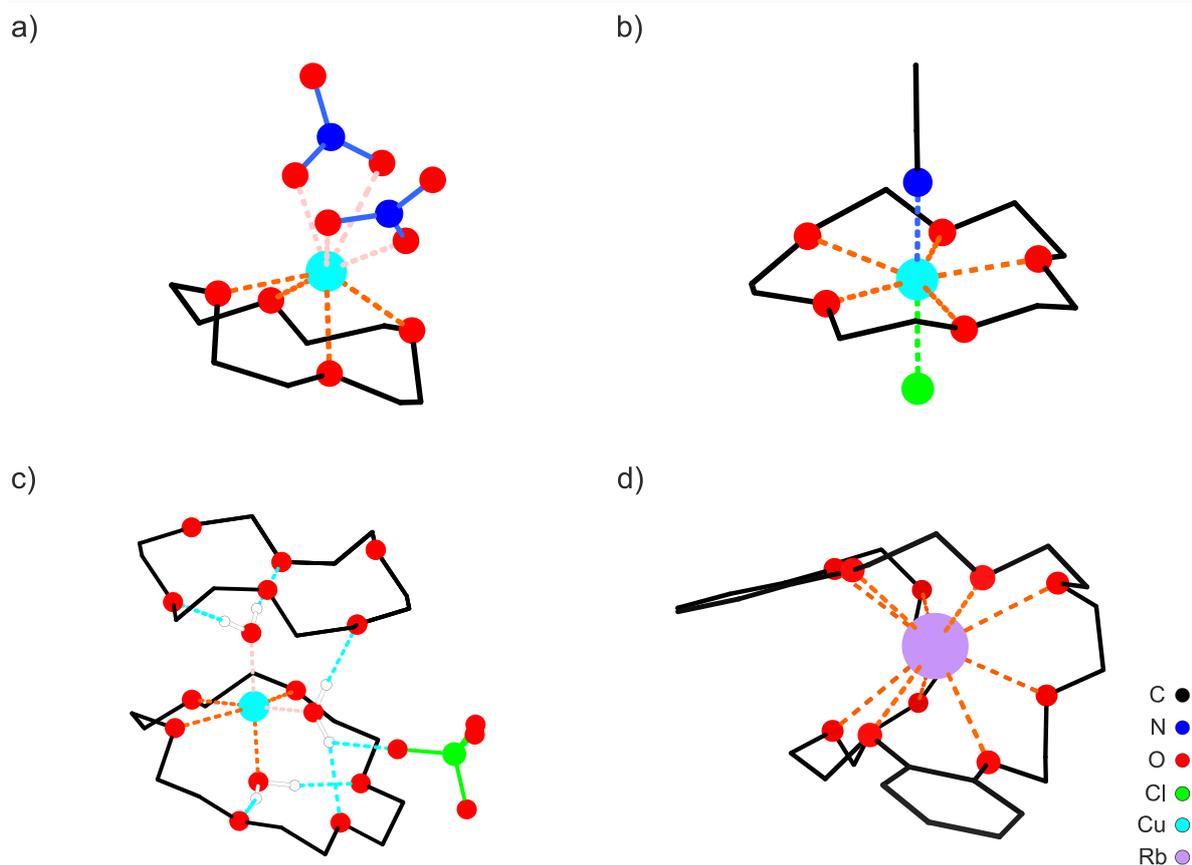


Abbildung 28 Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von a) $[\text{Cu}(12\text{-c}4)\text{-(NO}_3)_2]$ ^[92], b) $[\text{Cu}(15\text{-c}5)\text{-(Cl)(Acetonitril)}_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ ^[93], c) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-c}6)]\text{-(ClO}_4)_2$ ^[94] und d) $[\text{Rb}(\text{Dibenzo-30-c}10)(\text{SC-N})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^[90]. Um eine bessere Übersicht zu ermöglichen, sind die Kohlenstoffatome nicht als Kugeln dargestellt und die Wasserstoffatome des organischen Gerüsts wurden nicht dargestellt. Ein zu kleiner Kronenether führt häufig zu einer einseitigen Koordination (a), teilweise aber auch zu einem Sandwich-Komplex (nicht gezeigt). Ein Kronenether mit einem passenden Durchmesser ermöglicht eine gleichmäßige Koordination (b). Bei einem zu großen Durchmesser des Kronenethers ergibt sich in vielen Fällen eine Koordination durch nur einen Teil der Donor-Atome des Kronenethers (c). Bei Kronenethern, die deutlich größer sind als das zu koordinierende Kation ergeben sich teilweise Komplexe bei denen der Kronenether derart gefaltet ist, dass alle oder ein Großteil der Donoratome zur Koordination beitragen können (d).

Neben diesen Untersuchungen zu den Verbindungen der ursprünglichen Reihe von Kronenethern wurden darüber hinaus verschieden substituierte Kronenether synthetisiert. Neben verschiedenen Substituenten im Kohlenstoffgerüst wurden so etwa auch Verbindungen mit anderen Donor-Atomen, wie beispielsweise die Schwefel-basierten *thio*-Ether untersucht.^[85,95] In Analogie zu der hohen Selektivität von Enzymen wurden insbesondere durch D. J. CRAM eine ganze Reihe einfacher, aber auch deutlich komplexerer Kronenether untersucht. Im Unterschied zu den einfachen, zweidimensionalen Kronenethern, wurde bei diesen die Konformation des Liganden in drei Dimensionen festgelegt, beziehungsweise eingeschränkt.^[96,97] Ebenfalls als dreidimensionale Liganden wurden zur gleichen Zeit durch J. M. LEHN die polycyclischen gemischten *oxo-aza*-Polyether als Liganden untersucht, die unter dem Namen Kryptanden zusammengefasst werden.^[87,98]

Neben dieser großen Vielzahl unterschiedlicher Macrocyclen gab es auch einige Versuche Kronenether in porösen Materialien einzusetzen. Dabei wurde im speziellen Kombination von maßgeschneiderten macrocyclischen Verbindungen mit MOFs untersucht, um Aufnahmekapazitäten für verschiedene Gase zu erhöhen.^[99-101] Es wurde entweder so vorgegangen, dass ein Kronenether als Substituent seitlich an ein Linkermolekül angebracht wurde oder der Kronenether wurde als zentrales Motiv verwendet,^[100,101] welches Carbonsäuregruppen als Substituenten trägt.^[99]

3 Experimenteller Teil

3.1 Analytische Methoden

Im Folgenden werden die für die Auswertung verwendeten Methoden vorgestellt. Diese beschränken sich im Wesentlichen auf röntgenographische und kernresonanzspektroskopische Methoden. Andere gängige Methoden, wie zum Beispiel IR-Spektroskopie oder Thermogravimetrie zeigten sich für die hier betrachteten Systeme als wenig Aussagekräftig und werden nicht näher betrachtet.

3.1.1 Röntgen-Diffraktometrie

Die Röntgen-Diffraktometrie als Analysemethode für kristalliner Proben wurde in erster Linie für die Charakterisierung der linearen Koordinationspolymere verwendet, wenngleich auch die Struktur des Einen oder Anderen organischen Moleküls mittels Röntgenbeugung an Einkristallen bestimmt wurde.

3.1.1.1 Einkristalldiffraktometrie

Die verwendeten Proben wurden durch eine optische Analyse vorselektiert (z.B. Kristallflächen sichtbar? Transparenz?), endgültig aber durch Beugungsverhalten im Röntgenstrahl ausgewählt. Insbesondere da verwachsene Kristalle in vielen Fällen dennoch Datensätze erzeugen können, aus denen eine Strukturlösung möglich ist. Der Standarddatensatz zur Bestimmung der Metrik/Orientierung des Kristalls wurde in der Regel von drei Runs á 12 Bilder auf 9 Runs á 12 Bilder erweitert. Dies ermöglicht eine genauere Beurteilung des Kristalls für die eigentliche Messung, da die Anzahl der zu Verfügung stehenden Reflexe mehr als verdoppelt werden kann. Hierdurch ist es beispielsweise auch möglich bei verwachsenen Kristallen, eine kristalline Phase herauszugreifen (zur Not auch manuell). Nach der Bestimmung der Metrik wurde in den Fällen, die ein schlechtes Streuverhalten zeigten, ein 0.5° Scan (um die φ -Achse) bei großem Beugungswinkel – $2\theta = 90 - 95^\circ$ – gemacht, um anhand der Aufnahme die Belichtungsdauer für ein akzeptables Signal zu Rausch Verhältnis abzuschätzen. Kombiniert mit dem Abstand des Flächendetektors von 36 mm werden so Reflexe mit einer Obergrenze von etwa $2\theta = 120 - 140^\circ$ aufgenommen. Die Aufnahme der Datensätze erfolgte meist unter der Annahme einer triklinen Metrik. Höher-symmetrische Beschränkungen, also die Aufnahme weniger

Die Integration der Reflexintensitäten erfolgte über die Gerätesoftware APEX II von Bruker. Die Absorptionskorrektur wurde mit Hilfe der Abmessungen die mithilfe der internen Mikroskopkamera bestimmt und dann numerisch durchgeführt. In einigen Fällen kam auch eine Multiscanabsorptionskorrektur zum Einsatz.

Die eigentliche Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem Softwarepaket ShelX^[102,103] und der grafischen Benutzeroberfläche WinGX^[104–107].

In einigen Fällen ergab die Kristallstrukturbestimmung sehr genau bestimmte Gitterkonstanten, mit sehr kleinen Standardabweichungen. Rechnerisch sind diese Werte zwar richtig und spiegeln in ihrer Größe eine tatsächliche Eigenschaft des Kristalls und der entsprechenden Justierung wider.^[108] Diese Werte ergeben sich nicht aus der anfänglichen Bestimmung der Gitterkonstanten, sondern sind das Resultat der Betrachtung der zur Lösung verwendeten Reflexe. Unter Einbeziehung von redundanten Reflexen kann sich dabei – je nach Gitterkonstanten – eine Anzahl im Bereich von 10^4 bis 10^5 ergeben, die so eine statistisch sehr präzise Bestimmung der Gitterkonstanten ermöglichen. Bei besonders gut streuenden und gut justierten Kristallen kann es sein, dass die sich ergebenden Fehler teilweise deutlich kleiner sind als die Abweichungen von Kristall zu Kristall.

Um in dieser Arbeit die Gitterkonstanten in einer handhabbaren und vergleichbaren Form anzugeben, werden sie und ihre Fehler gerundet. Dabei werden die Längen mit drei, die Winkel mit zwei und das Volumen mit einer Nachkommastelle angegeben. Die Fehler werden entsprechend gerundet, sodass es durchaus vorkommen kann, dass sich ein Fehler von (0) angegeben wird. Dieser wurde tatsächlich bestimmt und kleiner als „(0.5)“ und ergibt sich durch die nicht gezeigte, aber deutlich genauere Bestimmung der Gitterkonstanten.

Die Bindungswalenzsummenregel

Um auch unterschiedliche Komplexverbindungen miteinander vergleichen zu können kann das recht einfache Modell der Bindungswalenzsummenregel herangezogen werden. Dieses auf PAULING^[109] zurückgehende Modell wurde für die Beschreibung elektrostatischer Interaktionen entwickelt. Die Bindungswalenzsummenregel ermöglicht eine einfache Beurteilung von Bindungslängen von Atomen gegensätzlicher Formalladung. Trotz ihres vergleichsweise hohen Alters ist sie, vor allem auch wegen der über die immer weiter ansteigende Anzahl an tabellierten Werten, auch heute noch eine wertvolle Methode, um Kristallstrukturen bei der Strukturlösung nach übersehenen Bindungen zu untersuchen.

Physikalisch fußt die Valenzbindungswalenzsummenregel auf einem einfachen Potential (1). Die Valenz einer Bindung $s_{(ij)}$ ergibt sich dabei aus dem Bindungslängen zwischen den Atomen i und j , dem empirisch gefundenen Abstand, bei dem der Bindung eine Valenz von 1 zugeordnet werden kann, $r_{0(ij)}$, und einem ebenfalls empirisch gefundenen Wert b , der die Form des Potentials beeinflusst (üblicherweise liegt dieser bei 0.37 \AA).

$$s_{(ij)} = e^{\left(\frac{r_{0(ij)} - r_{(ij)}}{b}\right)} \quad (1)$$

Die Summe über die Bindungswalenzen aller Bindungen eines Atoms i , V_i (2) ergibt einen Wert, der der Valenz des Atoms entspricht.

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (2)$$

Auch wenn dieser Wert mit einem gewissen Fehler belastet ist, kann er auch sehr gut genutzt werden, um zwischen verschiedenen Oxidationsstufen zu unterscheiden.

Der mittlerweile sehr ausgedehnte Datenbestand solcher Tabellen rührt zum einen von der großen Zahl an Veröffentlichten Kristallstrukturen und zum anderen auch von theoretisch berechneten Werten^[110,111] her. Die sehr umfangreiche Sammlung der benötigten Wertepaare wie sie von I.D. BROWN veröffentlicht^[112] und regelmäßig aktualisiert wird¹, ermöglicht es beinahe jede erdenkliche Kombination an Atomen zu betrachten.

Eine wichtige Limitierung dieses Modells ergibt sich daraus, dass nur elektrostatisch beschreibbare Bindungen berücksichtigt werden können. Ferner muss beachtet werden, dass es zwar sehr wohl möglich ist einen Vergleich des Anteils an der Gesamtvalenz unterschiedlicher Verbindungen zu ziehen, diese aber keine Aussage über die absolute Stärke der Bindung ermöglichen.

3.1.1.2 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie wurde zur einfachen Phasenanalyse von kristallinen Pulvern eingesetzt. Allgemein wurde dabei wie folgt vorgegangen. Die Probe wurde durch dekantieren, bzw. zentrifugieren vom Lösungsmittel getrennt und anschließend unter Vakuum getrocknet. Anschließend wurde das Material in einem Achatmörser verrieben und zwischen zwei röntgenamorphen Folien in einem Träger für Transmissionsmessungen (der Anteil der Schweratome - im Wesentlichen des Silbers - war so gering, dass nicht auf Reflexionsmessungen zurückgegriffen werden musste.) fixiert. Die Messungen erfolgten an einem STADI-P der Firma STOE.

3.1.2 Kernresonanzspektroskopie

Für die Analyse organischer Substanzen war es ausreichend eindimensionale Kernresonanzspektren zu verwenden. Hierbei wurden ausschließlich die Kerne ¹H und ¹³C verwendet. Aufgrund der unterschiedlichen Empfindlichkeit der beiden Kerne waren auch unterschiedliche Konzentrationen der zu untersuchenden Stoffe notwendig (ca. 5 mg für ¹H-, ca. 30 mg für ¹³C-Spektren). Gelöst wurden die Proben in 0.7 mL eines deuterierten Lösungsmittels (Chloroform-d, DMSO-d₆, DMF-d₇). Bei der Wahl des Lösungsmittels wurde darauf geachtet, dass das Restprotonensignal des Lösungsmittels, wenn möglich nicht im Interessensbereich der jeweiligen Probe lag. Für die Untersuchungen an MOF-Reaktionslösungen wurde

¹ Mittlerweile ist der Bestand recht groß und so umfasst die Version von 2013 1749 Einträge.

hauptsächlich in DMF-d₇ gearbeitet, da dies das in den betrachteten MOF-Synthesen verwendete Lösungsmittel ist. Um eine eindeutigere Zuordnung der Signale zu ermöglichen, wurden zum Teil ¹³C-angereicherte Edukte verwendet.

3.1.3 Thermogravimetrie

Mithilfe der Thermogravimetrie kann die thermische Zersetzung genauer analysiert werden und Rückschlüsse auf die ursprüngliche Zusammensetzung gezogen werden. Da die Zersetzung des Silberperchlorats aber über Silberchlorid verläuft, was bei den entsprechenden Temperaturen sehr leicht sublimieren kann, konnte diese Methode nicht als Standard-Methode etabliert werden (vergl. Abbildung 29).



Abbildung 29 Fotografien zweier Tiegel nach einer thermogravimetrischen Messung (in einer metallischen Verschraubung als Halterung). Links: Nach der Messung einer Probe auf Basis von AgBF₄ als Silberquelle zeigt eindeutig elementares Silber. Rechts: Das Resultat desselben Messprotokolls für eine auf AgClO₄ basierende Probe zeigt keinen Rückstand.

3.2 Linkermoleküle

Die Synthesen von Linkermolekülen wurden bewusst so gewählt, dass eher einfache Reaktionen zu Anwendung kamen. Hierdurch sollte Zeit gespart werden, da der Schwerpunkt der Arbeit auf den Kristallisationsversuchen und deren Auswertung lag.

3.2.1 Synthese von *abipy*

Die Synthese des Azobipyridins (*abipy*) basiert auf einer klassischen Azokupplung zweier primärer Amine mittels NaOCl. Die Vorschrift an sich basiert auf einer konkreten Linkersynthese^[113,114]:

5 g 4-Aminopyridin werden in 100 mL Wasser gelöst und unter Kühlung tropfenweise zu 300 mL einer 10%igen NaOCl Lösung gegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich orange bis rot und es bildet sich ein rötlicher Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für weitere 30 min gerührt. Der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt und in DCM über Kieselgel chromatographisch gereinigt. Die Hauptfraktion wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingedampft. Neben dem intensiv roten Hauptprodukt ergibt sich eine kleinere Fraktion eines Nebenprodukts (siehe Abschnitt 4.1.1.1). Dieses weist eine eher orangene, als rote Farbe auf.

3.2.2 Synthese von *ambipy*

Die Synthese von *ambipy* ist eine einfache Schiff'sche Base Reaktion. Die Reaktion wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur^[115] durchgeführt:

In einem mit Wasserabscheider und Rückflusskühler versehenen 500 mL Rundkolben werden 20 mL (159.5 mmol) Isonicotinaldehyd (Pyridin-4-carboxaldehyd) in 250 mL *m*-Xylen vorgelegt soweit erhitzt, dass ein merklicher Rückfluss in den Wasserabscheider zu beobachten ist. Etwaiges Wasser im Edukt wird zu diesem Zeitpunkt bereits abgeführt. 15 g (159.4 mmol) 4-Aminopyridin werden in 20 mL Ethanol gelöst. Die Lösung wird in einer Spritzenpumpe mit 20 mL h⁻¹ über ein Septum zur Reaktion gegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich gelblich. Am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel abgetrennt. Der erhaltene Feststoff wird aus Anisol umkristallisiert.

3.2.3 Synthese von *amtpy*

Die Synthese von *amtpy* basiert auf der Synthese von *ambipy*, wobei nur die Edukte angeglichen wurden:

Generelle Vorgehensweise wie 3.2.2, aber mit folgenden Ausgangstoffen: 16.8 g (178.6 mmol) 4-Aminopyridin, 20.0 g (178.6 mmol) Thiophen-3-carboxaldehyd, 200 mL *m*-Xylen.

3.2.4 Synthese von *dte*

Dithiophenylethylen (*dte*) wurde auf zwei Wegen hergestellt. Der erste Weg basiert auf einer durch Titan vermittelten Homokupplung, ähnlich der MCMURRY-Reaktion, von 3-Thiophencarboxaldehyd. Der zweite Weg ist eine quasi-zweistufige Synthese nach WITTIG ausgehend von dem Thiophenaldehyd und 3-Chlorothiophen.

Homokupplung mit Titan^[116]:

Zu einer Suspension von TiCl_3 (1.6 g, 11 mmol, 4 Eq) in 20 mL getrocknetem DME (Dimethoxyethan) unter Argonatmosphäre wird Lithium (262 mg 38 mmol, 14 Eq) gegeben. Die Suspension wird für 2 h unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wird der Aldehyd (2.7 mmol, 1 Eq) in 10 mL DME hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird für weitere 15 h gerührt.

Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird die Suspension filtriert. Das Filtrat wird mit 50 mL gesättigter K_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird 5x mit 40 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeengt. Das Produkt wird als farbloser, leicht gelblich/bräunlich gefärbter Feststoff erhalten.

WITTIG-Reaktion^[117]:

Der entsprechende Phosphin-Ester wird in einer MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion durch die Reaktion von 3-Thiophenylchlorid mit Triphenylphosphin gebildet. Der isolierte und über Silica gereinigte Ester wird mit 3-Thiophencarbaldehyd (jeweils 50 mmol) in 50 mL trockenem DME vorgelegt. Zu der Lösung wird NaH (2.4 g, 50 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird vorsichtig erwärmt, wobei ab ca. 60 °C eine Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist. Die Reaktionsmischung wird für etwa 30 min unter Rückfluss gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt und in 500 mL Wasser gegeben. Das Produkt wird als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

3.2.5 Synthese von *dt*

In Anlehnung an das auch außerhalb dieser Arbeit häufig als Linker verwendete Bipyridin sollte das Thiophenanalogen Dithiophenyl (*dt*) synthetisiert werden. Ausgangspunkt hierfür war eine Palladium-katalysierte Homoarylkupplung in einer Ionischen Flüssigkeit^[118]:

Ionische Flüssigkeit:

50 mL (835 mmol) Ethanolamin werden in einem Rundkolben vorgelegt und mittels Eisbad gekühlt. Unter Rühren werden insgesamt 31.5 mL (835 mmol) Ameisensäure über den

Zeitraum von 1 h zugetropft. Während des Zutropfens ist eine Rauchentwicklung zu beobachten. Anschließend wird die Lösung für 24 h stark gerührt. In den ersten Stunden kann es vorkommen, dass geringe Mengen an Feststoff bilden. Einmal hergestellt kann die ionische Flüssigkeit mehrmals verwendet werden.

Kupplungsreaktion:

Die ionische Flüssigkeit wird in einer Rückflussapparatur vorgelegt. Zu dieser werden 7.03 mL (75 mmol) 3-Bromothiophen gegeben. Es ist eine Phasentrennung zu beobachten, die unter Rühren zu einer Emulsion führt. Es werden 200 mg PdCl₂ zugegeben (1.125 mmol; 1.5 Massen%) und auf 100 °C erhitzt. Während des Aufheizens verfärbt sich die Reaktionslösung von braun nach schwarz. Nach 3 h wird auf Raumtemperatur abgekühlt und für weitere 24 h gerührt.

Die ionische Flüssigkeit wird 3x mit 40 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingedampft. Dabei gehen zwei Phasen über: 1. Diethylether und 2. nicht umgesetztes 3Bromothiophen (60 °C, 17 mbar).

Der leicht gelblich verfärbte Feststoff wird in einer Mischung aus 5-7 mL Diethylether und 2 mL Hexan aufgenommen. Die gelbliche Lösung wird am Rotationsverdampfer bei 60 °C vorsichtig eingeengt bis das Einsetzen der Kristallisation zu beobachten ist. Der Kolben wird langsam abgekühlt. Die Kristalle werden abgesaugt und mit wenig, kaltem Ethanol gewaschen. Es wird ein blättriger, farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ_H 7.30 (m, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.06 (m, 1H) ppm.

3.3 Isolierte Metall-Ringligand Komplexe

3.3.1 Synthese von $[\text{Fe}(\kappa^5\text{-15-c-5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$

170 mg (~0.5 mmol) Eisen(II)tetrafluoroborat hexahydrat und 0.1 mL (0.5 mmol) 15-c5 wurden in 70 mL- Ethanol gelöst. Nach etwa 1 h bildeten sich kleine farblose Kristalle. Die für die Strukturaufklärung verwendeten Kristalle wurden für etwa eine Woche unter der Mutterlauge belassen.

3.3.2 Synthese von $[\text{Mn}(\kappa^5\text{-15-c-5})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$

362 mg (~1 mmol) Mangan(II)perchlorat hydrat und 0.2 mL (1 mmol) 15-c5 wurden 70 mL THF gelöst. Die Lösung färbte sich blass rosa. In 10 mL THF wurden 114 mg (1 mL) Terephthalsäure gelöst und zu der Lösung gegeben. Innerhalb weniger Stunden war die Bildung farbloser Kristalle zu beobachten. Einer der Kristalle wurde nach einigen Tagen am Einkristalldiffraktometer- vermessen.

Da die Terephthalsäure hier eigentlich als möglicher Linker für das tendenziell oxophile Mangan eingesetzt wurde, jedoch nicht an der Reaktion teilnimmt, kann diese Reaktion ohne den Schritt der Zugabe von Terephthalsäure reproduziert werden.

3.3.3 Synthese von $[\text{Ag}(\kappa^6\text{-18-c-6})(\text{py})_2]\text{ClO}_4$

Die Verbindung wurde in verschiedenen Reaktionen in einkristalliner Form gefunden. Generell zeigt sich die Bildung des Bispyridinkomplexes ab etwa 20 Eq Pyridin.

Beispielsynthese:

1.26 mg (0.125 mmol) Silber(I)perchlorat und 36 mg (0.125 mmol) 18-c6 wurden in 5.8 -mL (795 Eq) Ethanol gelöst. In 2 mL Ethanol (275 Eq) wurden 14 mg (0.125 mmol) *dabco* und 0.4 mL (40 Eq) Pyridin gelöst und zu der anderen Lösung gegeben. Nach einigen Tagen waren farblose Kristalle zu beobachten.

3.3.4 Synthese von $[\text{Ag}(\kappa^6\text{-B18-c-6})(\text{py})_2]\text{ClO}_4$

207 mg (1 mmol) Silber(I)perchlorat und 312 mg (1 mmol) Benzo-18-c6 wurden in 70 mL Ethanol (1199 Eq) gelöst. In 5 mL Ethanol (86 Eq-) wurden 156 mg (1 mmol) *bp* und 3.24 mL (40 mmol) Pyridin gelöst und zu der anderen Lösung gegeben. Nach einer anfänglichen, sehr schwachen Trübung der Lösung bildeten sich innerhalb weniger Stunden kleine farblose Kristalle. Einer dieser Kristalle wurde am Einkristalldiffraktometer vermessen.

3.3.5 Synthese von $[\text{Hg}(\kappa^6\text{-18-c-6})(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$

Die Einkristalle wurden durch einen Überschichtungsversuch einer methanolischen Lösung mit Pyridin erhalten. Dazu wurde ein ca. 50 mL fassendes Glasrohr verwendet, welches an beiden Enden mit Teflon-gedichteten Schraubkappen verschlossen werden kann. Die

Möglichkeit das Glasrohr von beiden Seiten aus öffnen zu können ermöglicht eine einfachere Bergung der Kristalle:

80 mg $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ und 53 mg 18-c6 wurden in 40 mL- Methanol gelöst und in das einseitig verschlossene Glasrohr gegeben und zur Ruhe kommen gelassen (10 min). Anschließend wurden 32 μL Pyridin langsam über die Glaswandung einlaufen gelassen. Nach einigen Stunden waren bereits stäbchenförmige Kristalle zu beobachten, die für insgesamt etwa eine Woche reifen gelassen wurden. Einer der Kristalle wurde am Einkristalldiffraktometer vermessen und ergab die Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\kappa^6\text{-18-c-6})(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$.

3.4 Lineare Koordinationspolymere

3.4.1 Modulierte Synthese

Um eine einfache Vergleichbarkeit unterschiedlichen Reaktionssysteme zu gewährleisten und grundsätzlich die Möglichkeit für Fehler zu minimieren wurden drei Standardsynthesansätze genutzt:

1. Ein kleiner Ansatz für Kristallisationsversuche in Schnappdeckelgläschen:
0.125 mmol AgX gelöst in 10 mL Ethanol.
Zugabe von 33 mg (0.125 mmol) 18-*c*-6.
0.125 mmol Linker gelöst in 5 mL Ethanol, dann zugegeben.
Verhältnis Ag:Kronenether:Linker:Ethanol 1:1:1:1976
2. Ein kleiner Ansatz für Kristallisationsversuche in Schnappdeckelgläschen (alte Größe):
0.125 mmol AgX gelöst in 8 mL Ethanol.
Zugabe von 33 mg (0.125 mmol) 18-*c*-6.
0.125 mmol Linker gelöst in 2 mL Ethanol, dann zugegeben.
Verhältnis Ag:Kronenether:Linker:Ethanol 1:1:1:1370
3. Ansatz für Kristallisationsversuche in 100 mL Schraubglas:
0.500 mmol AgX gelöst in 70 mL Ethanol.
Zugabe von 33 mg (0.500 mmol) 18-*c*-6.
0.500 mmol Linker gelöst in 5 mL Ethanol, dann zugegeben.
Verhältnis Ag:Kronenether:Linker:Ethanol 1:1:1:1582

Bei der Verwendung anderer Lösungsmittel wurden die Volumina konstant gehalten. Hierbei kamen beispielsweise Methanol, 1-Propanol, Aceton, THF, DCM und DMF zum Einsatz.

3.4.2 Synthese von [Ag(*bp*)(NO₃)]

Diese Synthese ist keine Standardsynthese im obigen Sinn und entstammt einer ersten Versuchsreihe unter Verwendung von Silbernitrat:

170 mg (1 mmol) Silber(I)nitrat und 264 mg (1 mmol) 18-*c*-6 wurden in 20 mL Acetonitril gelöst. In 3 mL Acetonitril wurden 156 mg (1 mmol) *bp* und anschließend zu der ersten Lösung gegeben. Nach wenigen Stunden waren einige farblose, leicht bräunlich gefärbte Kristalle zu beobachten. Einer dieser Kristalle wurde am Einkristalldiffraktometer vermessen.

Bei Reproduktionsversuchen zeigte sich, dass diese Reaktion ohne Probleme auf einen 80 mL Maßstab skaliert werden kann und auch dabei Einkristalle in ähnlicher Qualität erhalten werden.

3.4.3 Synthese von $[\text{Ag}(bp)(\text{BF}_4)]$

Blindprobe für den Vergleich in der Phasenanalyse anhand von Pulverdiffraktogrammen:

104 mg (0.5 mmol) Silber(I)perchlorat wurden ohne 18-*c*-6 in 60 mL Ethanol gelöst. In 2 mL Ethanol wurden 78 mg (0.5 mmol) *bp* gelöst und zu der anderen Lösung gegeben. Es bildete sich eine geringe Menge eines farblosen Niederschlags. Nach etwa 2 Wochen waren farblose Kristalle mit einheitlicher Morphologie (vergleiche Abbildung 65 auf Seite 118) zu sehen. Einer dieser Kristalle wurde am Einkristalldiffraktometer vermessen.

3.4.4 Synthese von $[\text{Ag}(bp)(18\text{-}c\text{-}6)]\text{NO}_3$

21 mg (0.125 mmol) Silber(I)nitrat und 33 mg (0.125 mmol) 18-*c*-6 wurden in 5.8 mL Ethanol (795 Eq) gelöst. In 3 mL- Ethanol (410 mmol) wurden 20 mg (0.125 mmol) *bp* und 0.2 mL (20 Eq) Pyridin gelöst. Nach einer anfänglichen Trübung bildete sich ein kompakter Niederschlag aus. Nach etwa 2 Monaten waren einige farblose Kristalle in dem Niederschlag zu beobachten. Einer dieser Kristalle wurde am Einkristalldiffraktometer vermessen.

3.4.5 Synthese von $[\text{Ag}(dte)(18\text{-}c\text{-}6)]\text{ClO}_4$

Die Synthese ist eine leichte Abwandlung der Standardsynthese für kleine Ansätze:

33 mg (0.125 mmol) 18-*c*-6 wurden mit 26 mg (0.125 mmol) AgClO_4 in 5 mL THF gelöst. 24 mg (0.125 mmol) *dte* wurden in 2 mL THF gelöst und dazugegeben. Die Lösung zeigte eine gelbliche Färbung und nach einigen Stunden konnten leicht gelblich/gräulich verfärbte Kristalle beobachtet werden.

3.4.6 Synthese von $[\text{Ag}(abipy)(18\text{-}c\text{-}6)]\text{ClO}_4$

Standardansatz Typ 3:

104 mg (0.500 mmol) AgClO_4 und 132 mg (0.500 mmol) 18-*c*-6 wurden in 70 mL- 1-Propanol gelöst. 92 mg (0.500 mmol) *abipy* wurden in 10 mL 1-Propanol gelöst und zur Lösung gegeben. Die rötliche Lösung zeigte eine deutliche Trübung, die sich als dünner, kompakter Niederschlag absetzte. Nach etwa 3 Wochen hatten sich im Niederschlag orange/rötliche Kristalle gebildet. Diese waren Stäbchenförmig und zu größten Teil zu sternförmigen Aggregaten zusammengelagert.

3.4.7 Synthese von $[\text{Hg}(dte)(18\text{-}c\text{-}6)]?$

20 mg (0.05 mmol) $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ und 13 mg (0.05 mmol) wurden in 10 mL THF gelöst. Es wurden 0.02 mL Thiophen als Modulator zugegeben. Der Linker *dte* wurde in 5 mL THF gelöst zur Reaktionslösung gegeben, wobei sich die Lösung nicht veränderte. Nach einigen Tagen waren bräunliche Kristalle zu beobachten.

3.5 Terminatoren

Die Synthese der Verbindungen für die Untersuchungen zu möglichen Terminatoren gliedert sich normalerweise in zwei Schritte: Die Synthese des Liganden und die anschließende Reaktion zur Koordinationsverbindung mit dem gewünschten Zentralatom, dem Silber(I)-kation.

3.5.1 Synthese von *KTp*

Die eigentliche Reaktion fand ohne Lösungsmittel in einem Zweihalsrundkolben mit Argonanschluss und Blasenähler statt. Der Reaktionsraum wurde mit einer Schutzgasatmosphäre aus Argon geflutet. Dies hatte weniger den Grund das Reaktionsgemisch vor einer Oxidation zu schützen, sondern war eine Schutzmaßnahme, da bei der Reaktion größere Mengen an Hydriden verwendet wurden und so die Bildung eines Zündfähigen Gemischs verhindert werden sollte. Der Druck des Schutzgases wurde nach dem Fluten des Reaktionsraums so eingestellt, dass sporadisch eine Blase im Blasenähler aufstieg.

Die Reaktionsvorschrift basiert auf der ursprünglichen Veröffentlichung von TROFIMENKO^[119]:

2.7 g (50 mmol) KBH_4 und 14.6 g (215 mmol; 4.3 Eq) Pyrazol wird in dem oben beschriebenen Aufbau in den getrockneten Rundkolben gegeben und mit Ar überspült. Die Mischung wird anschließend unter Rühren auf 140 °C erwärmt. Es ist eine Gasentwicklung zu beobachten, welches über die Knallgasprobe als Wasserstoff identifiziert werden kann. Nachdem die erste Gasentwicklung abgeklungen ist wird die Mischung auf 210 °C erwärmt und über Nacht auf dieser Temperatur weitergerührt. Nach dem Abkühlen wird ein farbloser, transparenter Rückstand erhalten, welcher aus Anisol umkristallisiert wird. Das Produkt wird als feine farblose Kristalle erhalten.

3.5.1.1 Synthese von *KTp* Koordinationsverbindungen

[Au(Tp)Cl₂]

34 mg (~0.1 mmol) $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurden in ca. 5 mL Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden in 3 mL vorgelöstes *KTp* gegeben, was zur Bildung eines farblosen Niederschlags führte. Nach etwa 12 h war der Niederschlag aufgelöst und es waren einige gelbe Kristalle zu sehen. Die Kristalle wurden mit einer Pipette entnommen. Einer der Kristalle wurde unter dem Mikroskop ausgewählt und am Einkristalldiffraktometer vermessen.

3.5.2 Synthese von *KTm*

Die Synthese von *KTm* ist, mit Ausnahme der Aufreinigung des Produkts, analog zu der von *KTp*:

2.9 g (54 mmol) KBH_4 , 24.6 g (216 mmol; 4 Eq) Mercaptomethylimidazol.

Der erhaltene Feststoff weist bräunliche bis violette Verfärbungen auf. Das Rohprodukt wurde in einer Soxhlet-Apparatur mit HCCl_3 extrahiert. Der so deutlich hellere Feststoff wurde aus Anisol umkristallisiert. Der farblose, leicht violett verfärbte Kristallbrei wurde abgesaugt und getrocknet. Das erhaltene Produkt war ein farbloses Pulver mit einer leichten violett/rötlichen Verfärbung.

3.5.2.1 *Synthese von K_{Tm} Koordinationsverbindungen*

[Ag₂(Tp)₂]

21 mg (0.1 mmol) AgClO_4 wurden in 6 mL Ethanol in einem hohen 10-12 mL Schnappdeckelglas gelöst. 25 mg (0.1 mmol) *KTp* wurden in 4 mL Ethanol gelöst und in das Schnappdeckelglas gegeben. Nach anfänglicher leichter Niederschlagsbildung waren nach 1-2 Tagen farblose Kristalle zu beobachten. Ein Teil der Kristalle wurde mit einer Pipette entnommen. Einer dieser entnommenen Kristalle wurde unter dem Lichtmikroskop ausgewählt und am Einkristalldiffraktometer vermessen.

3.5.3 *Synthese von und mit Linker-N-Oxiden*

3.5.3.1 *Synthese der Oxide von bp, dpye und abipy*

Für die Synthese eines Linker-N-Oxids wurde das entsprechende Linkermolekül mit meta-Chlorperbenzoesäure (*MCPBA*) umgesetzt. Diese wird im Überschuss zu einer aprotischen Lösung (z.B.) des entsprechenden Linkers gegeben. Die Desaktivierung durch die Bildung einer N-Oxid-Gruppe soll hierbei eine Reaktion zum Bis-N-Oxid verhindern. Im Fall von *abipy* und *dpye* war dies auch möglich, nicht jedoch bei *bp*. Im letzteren Fall musste eine flüssigchromatographische Aufreinigung durchgeführt werden, um die erhebliche Menge des „Nebenprodukts“ abzutrennen. Die Aufreinigung wurde über Kieselgel mit 5% Methanol in DCM durchgeführt.

Allgemeine Vorschrift nach Literatur^[120], mit Anmerkungen für Abwandlungen:

32 mmol Linker werden in 100 mL HCCl_3 gelöst und gerührt. Dazu werden über 6 h 12.9 g (32 mmol) *MCPBA* (86%) gelöst in 250 mL HCCl_3 zugegeben. Nach 3 d werden nach jeweils 24 h eine Portion von 1 g *MCPBA* gelöst in 75 mL HCCl_3 zur Reaktionslösung gegeben. Dies wird für vier Portionen durchgeführt. Die Reaktion wird nach insgesamt 17 d auf etwa 30 mL eingengt und flüssigchromatographisch gereinigt.

Die Vorschrift beschreibt eine unnötig lange Reaktion: Der Verlauf der Reaktion kann sehr gut per Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Im Fall von *dpye* und *bp* kann das Reaktionsprodukt anhand der Fluoreszenz erkannt werden und kann meist deutlich früher aufgereinigt werden. Insbesondere auch, weil im Fall von *bp* gegen Ende der Reaktion vor allem das Nebenprodukt gebildet wird.

3.5.3.2 *Synthese von [Ag(μ -abipy-NO)₂]ClO₄*

In 10 mL Ethanol wurden 26 mg (0.125 mmol) AgClO₄ und 33 mg (0.125 mmol) 18-*c*-6 gelöst. Es wurden 0.101 mL (1.250 mmol) Pyridin zugegeben. 50.1 mg (0.250 mL) *abipy-N*-Oxid wurden in 5 mL gelöst und anschließend zugegeben. Innerhalb weniger Stunden bildeten sich stäbchenförmige dunkelorange, bis rote Kristalle.

3.5.3.3 *Synthese von [Ag(μ -dppe-NO)₂]ClO₄*

Bei dieser Synthese wurde analog zu dem Versuch mit dem *N*-Oxid auf *abipy*-Basis vorgegangen, wobei anstelle von *abipy-NO* *dppe-NO* verwendet wurde. Innerhalb weniger Stunden bildeten sich auch hier Kristalle, die eine ähnliche Stäbchenform hatten, die allerdings eine gelbliche Farbe zeigten.

3.6 NMR-Untersuchungen an MOF-Syntheselösungen

Um eine genauere Aussage über die Wirkungsweise von Modulatoren in MOF-Synthesen zu erhalten wurden NMR-Untersuchungen von MOF-Syntheselösungen gemacht. Hierbei wurden Spektren der ^1H - und ^{13}C -Kerne aufgenommen, um Informationen über die organischen Bestandteile der Lösung machen zu erhalten.

3.6.1 Allgemeine Vorgehensweise

Um den Verlust an Nebenprodukten zu minimieren und Reaktionen, die nach der eigentlichen MOF-Synthese eintreten können zu minimieren, wurde in DMF- d_7 als Lösungsmittel gearbeitet. Hierdurch konnte die Syntheselösung direkt, ohne einen weiteren Aufbereitung- oder Isolierungsschritt, im Spektrometer vermessen werden.

Dazu wurde die Reaktion in 5 mL Kultivierungsröhrchen durchgeführt die, wie bei der Synthese im größeren Maßstab, mit einer Schraubkappe mit PTFE-Dichtung verschlossen wurden. Aus Kostengründen wurde die Reaktion eher kleiner gewählt, wobei sich Ansätze in 1 mL DMF- d_7 als gut handhabbar erwiesen. Die Edukte wurden auf Basis eines üblichen Verhältnisses bei Zr-MOF-Synthesen von 1:1:30:750 (Zr:linker:modulator:DMF) eingesetzt. Da die Einflüsse der einzelnen Komponenten untersucht werden sollten wurden verschiedene Reihen unter Ausschluss bestimmter Komponenten angefertigt, das Verhältnis bezogen auf DMF wurde dabei allerdings nicht verändert. Eine Ausnahme bilden die Reihen zur Untersuchung der Reaktionen von Linkermolekülen, hier wurde ein Verhältnis von 1:3:30:750 verwendet, damit die Konzentration des Linkers den Bereich der Sensitivität für ^1H -NMR-Spektren nicht unterschritt (ca. 5 mg auf 0.7 mL-). Im Hinblick auf mögliche Nebenprodukte, deren Konzentration wahrscheinlich deutlich geringer sein würden, war dies ein notwendiger Schritt, um ein akzeptables Signal- zu Rausch Verhältnis zu erhalten.

Um Reaktionen in nicht-deutertem DMF untersuchen zu können wurde diesen Reaktionslösungen ca. 30% vol DMF d_7 zugesetzt.

3.6.1.1 Auswertung

Die Auswertung erfolgte mit der NMR-Auswertungssoftware von ACDLabs 1DNMR-Processor. Hierbei wurde so vorgegangen, dass als Referenz das Restprotonensignal des Lösungsmittels verwendet wurde. Im Falle der ^1H -NMR-Spektren wurde hierfür das Signal bei 2.92 ppm (quint, 3H) und im Falle ^{13}C -BB-NMR-Spektren das Signal des formyl Kohlenstoffatoms bei 163.15 ppm (t) verwendet. Bei der Auswertung von Reaktionen in DMF lagen diese Signale leicht verschoben neben den Hauptsignalen des nicht-deuterten DMFs, konnten jedoch aufgrund ihrer charakteristischen Kopplung eindeutig zugeordnet werden.

3.6.1.2 Benzoessäure

Die isotopenangereicherte Benzoessäure wurde von der Firma EURISOTOP bezogen. Es handelt sich dabei um ein Produkt von CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES, INC. mit einer Anreicherung am Carboxylkohlenstoffatom auf 99% ^{13}C .

3.6.1.3 Essigsäure

Die isotopenangereicherte Essigsäure wurde von der Firma EURISOTOP bezogen. Es handelt sich dabei um ein Produkt mit einer Anreicherung auf 99% ^{13}C an C1.

3.6.1.4 Ameisensäure

Die isotopenangereicherte Ameisensäure wurde von der Firma EURISOTOP bezogen. Es handelt sich dabei um ein Produkt mit einer Anreicherung auf 98% ^{13}C .

3.6.1.5 Terephthalsäure und Fumarsäure

Für die Untersuchung der Linkermoleküle wurden die handelsüblichen Produkte von SIGMA-ALDRICH in einer Reinheit von 99%.

4 Ergebnisse und Diskussion

Diese Arbeit gliedert sich in zwei Hauptteile, die sich in ihrer Ausrichtung deutlich unterscheiden. Der erste Teil beschäftigt sich mit Linearen Koordinationspolymeren (LCPs), deren Linkern und anderen mit LCPs verwandten Koordinationsverbindungen. Hierbei steht die Synthese dieser Verbindungen und deren Strukturaufklärung im Vordergrund (Abschnitt 4.1). Allgemein ist dieser Teil explorativ ausgelegt und beleuchtet unterschiedliche Ansätze für verschiedene Teilaspekte dieser sehr allgemeinen Fragestellung. Der zweite Hauptteil hat einen deutlich analytischen Schwerpunkt (Abschnitt 4.2). Hier wurden Syntheselösungen von Zr-MOFs im Hinblick auf die Identifizierung möglicher Nebenprodukte der organischen Bestandteile der Reaktion untersucht.

4.1 Lineare Koordinationspolymere

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit verschiedenen Aspekten der Synthese von LCPs mit dem Ziel ein Modellsystem für den Aufbau eines sequenzdefinierten LCPs aufzubauen.

Ein wichtiger Punkt dabei ist es ein gemeinsames Reaktionssystem zu etablieren. Um ein Reaktionssystem als Modell zur Erprobung des Sequenzaufbaus innerhalb eines LCPs nutzen zu können, muss ein gewisser Pool an unterschiedlichen Modulen vorhanden sein, die in ihrer Kombination den Aufbau verschiedener LCPs ermöglichen. Dies bedeutet, dass die einzelnen Module die LCPs aufbauen können, also Linker und Koordinationseinheiten, untereinander kompatibel und analytisch unterscheidbar sein müssen. Wichtig für die Auswahl dieser Komponenten ist auch, dass sie unter ähnlichen Synthesebedingungen verwendet werden können. Dies soll den zusätzlichen Aufwand einer Suche nach kompatiblen Synthesebedingungen verhindern oder zumindest minimieren.

Zu den Grundvoraussetzungen für die Hauptbausteine, die das eigentliche LCP bilden werden zusätzlich spezielle Bausteine benötigt, die einen schrittweisen Aufbau des LCPs ermöglichen. Hiermit sind Bausteine gemeint, die eine unkontrollierte Polymerisation unterbinden, also ein Endglied bilden. Diese Bausteine werden nach ihrer Funktion unter dem Begriff *Terminatoren* zusammengefasst (Abschnitt 4.1.4: Terminatoren). Diese Terminatoren sollten sich dabei in das Reaktionssystem eingliedern, aber – im Gegensatz zu den Linkern – wieder leicht entfernen lassen.

Für ein solches System kann auf Ergebnisse eines in den Anfängen untersuchten und auf *cyclam* als Ringligand basierenden Reaktionssystems^[1,2] zurückgegriffen werden. Aus diesem System konnten einige grundlegende Erkenntnisse abgeleitet werden, welche sich unter anderem in einem Wechsel zu einem auf Kronenethern basierenden System manifestierten.^[3]

Durch diesen Wechsel konnte vor allem die Verknüpfung der einzelnen Koordinationseinheiten durch das Linkermolekül verbessert werden. Durch diesen Wechsel konnten jedoch die Module aus dem *cyclam*-System nicht mehr verwendet werden. Hieraus ergab sich ein grundlegender Bedarf an neuen Teilkomponenten für einen Sequenzaufbau, also verschiedene Ringliganden, neue Linker und kompatible Metallkationen.

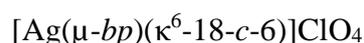
In ersten Versuchen zu diesem neuen System zeigte sich der starke Einfluss des Lösungsmittels auf die Synthesen. Das Lösungsmittel muss polar genug sein, um die Teilkomponenten in einem ausreichenden Maße lösen zu können, gleichzeitig sollte es jedoch keine zu starken Wechselwirkungen – insbesondere mit dem Silberkation – ausbilden und so eine Konkurrenz zum Kronenether darstellen. Hier zeigten sich die einfachen Alkohole Methanol, Ethanol und 1-Propanol als geeignet^[3], sodass diese für diese Arbeit verwendet wurden.

Hauptziele dieser Arbeit waren daher zum einen die Synthese neuer LCPs und deren Strukturaufklärung und zum anderen die Untersuchung verschiedener Lösungsansätze für die Aufgabe des Terminators.

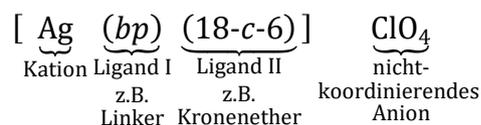
Nomenklaturerläuterungen

Die Nomenklatur für Koordinationsverbindungen kann in ihrer ausführlichen Schreibweise sehr viel Informationen tragen, dadurch gleichzeitig aber auch schnell sehr unübersichtlich werden. In dieser Arbeit wird daher eine verkürzte Nomenklatur verwendet, die im Folgenden kurz vorgestellt wird:

1. Zur besseren Unterscheidbarkeit werden alle Bestandteile, die keine Elementsymbole darstellen kursiv geschrieben.
2. Für Kronenether wird die offizielle Namensgebung in gekürzter Form verwendet. Dabei steht ein kleines *c* für *crown ether* (z.B. 18-*c*-6).
3. Die Koordinationsverbindungen werden wie üblich mit allen koordinierenden Bestandteilen in eckige Klammern gesetzt.



Für eine bessere Übersichtlichkeit werden die für die Beschreibung der Art der Koordination verwendeten Symbole (κ , μ) weggelassen, sofern diese der idealen Koordination entsprechen (z.B. $\kappa^6\text{-}O, O', O'' \dots$ usw. für 18-*c*-6). Zusätzlich wird auf die Angabe der Donoratome (*O, O' ...*) aufgrund des für die hier betrachteten Verbindungen geringen Informationsgewinns verzichtet:



Diese vereinfachte Schreibweise enthält dabei die impliziten Informationen $\mu\text{-}N, N'$ für den Linker und $\kappa^6\text{-}O, O', O'', O''', O'''' \dots$ für den Kronenether. Liegt eine nicht-ideale Koordination vor, wie beispielsweise im Fall einer Verzerrung des Kronenethers, die die

Anzahl der koordinierenden Donoratome verringert, wird diesem dann nur κ^5 vorangestellt.

4.1.1 Neue Linker

Der Wechsel zu Linkern mit einer *N*-Donorfunktion bedurfte der Suche nach neuen kompatiblen Linkern. In einer vorangegangenen Arbeit^[3] wurden einige bereits bekannte Linker getestet, unter anderem 4,4'-Bipyridin – *bp*, Diazabicyclooctan – *dabco*, Pyrazin, 1,4-Diisocyanobenzene. Als erfolgversprechende Gruppe für Linker wurden hier Pyridyl-basierte Verbindungen gefunden. Im Gegensatz zu ihren aliphatischen Gegenstücken weisen diese Stickstoffverbindungen aufgrund ihrer Aromatizität eine relativ hohe Stabilität auf. Diese ist vor allem deshalb wünschenswert, da Silber(I) wie auch eine Vielzahl der anderen Übergangsmetallatome eine Reihe katalytischer organischer Reaktionen eingeht, was zu einer Zersetzung des Linkers führen kann. So zeigte sich beispielsweise bei der Verwendung des aliphatischen *dabco* eine Reduktion des Silbers, was sich in der Bildung eines Silberspiegels äußerte^[3].

Im Bereich der aromatischen *N*-Donor-Liganden (Abbildung 30) wurde 4,4'-Bipyridin (*bp*) als kürzester *N*-Donor-Linker verwendet. Das kürzere Pyrazin zeigte keine Eignung als Linker^[3]. Als nächst längere Varianten wurden für diese Arbeit Dipyridylethen (*dpye*), azo-Bipyridin (*abipy*) und azomethin-bipyridin (*ambipy*) ausgewählt. Während *bp* und *dpye* kommerziell erhältlich waren konnten *abipy* und *ambipy* in einer einfachen Reaktion aus kommerziell erhältlichen Verbindungen erhalten werden.

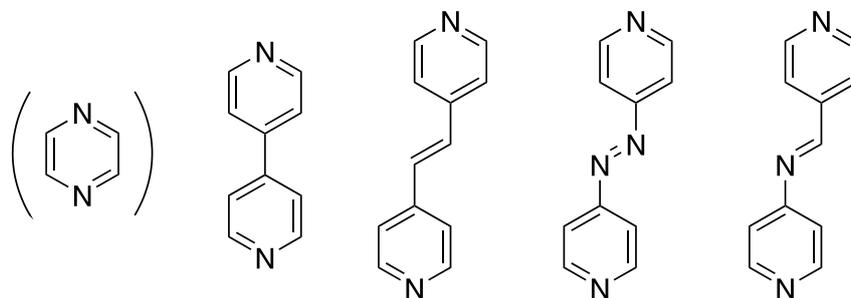


Abbildung 30 Übersicht über *N*-Donor-Linker: v.l.n.r. Pyrazin, 4,4'-Bipyridin (*bp*), 1,2-Di(pyridyl)ethen (*dpye*), Azo-Bipyridin (*abipy*), Azomethin-Bipyridin (*ambipy*).

Darüber hinaus sollten auch Linker mit anderen funktionellen Gruppen erschlossen werden. Als vielversprechendes Donor-Atom wurde hier Schwefel gewählt (Abbildung 31). Wie bereits bei den Linkern mit *N*-Donorfunktion wurde der Fokus auf die aromatischen Varianten gelegt. Schwefel wurde als Donoratom ausgewählt, da es im Gegensatz zu Stickstoff, nach dem HSAB-Konzept einen weichen Charakter aufweist und so mit dem vergleichsweise weichen Kation Silber(I) gut interagieren sollte.

Da Schwefel ein Valenzelektron mehr besitzt als Stickstoff, ergibt sich für den zur Pyridyl-Gruppe analogen sechsgliedrigen aromatischen Ring, im Fall von Schwefel eine positive Partialladung. Um ein neutralen aromatischen Ring zu erhalten, muss der Ring entweder um ein Glied erweitert oder um ein Glied verkleinert werden. Im Gegensatz zum sieben-gliedrigen Ring sind Derivate des fünfgliedrigen Thiophens weit verbreitet und kommerziell erhältlich, sodass diesem der Vorzug gewährt wurde. Ein weiterer praktischer Vorteil durch die Verwendung der Thiophenyl-Varianten ergibt sich dadurch, dass die aromatischen Schwefelverbindungen im Vergleich zu den aliphatischen Schwefelverbindungen keinen so starken bzw. unangenehmen Geruch aufweisen, was das Arbeiten im Labor erleichtert.

Die kürzeste untersuchte Variante und ein 4,4'-Bipyridyl-Analogon ist das 3,3'-Bithiophenyl (*dt*). Die zu *dpye* analoge Verbindung, Dithiophenylethen (*dte*) ist im Gegensatz zu diesem, wie auch *dt*, kommerziell nicht erhältlich und musste synthetisiert werden. In beiden Fällen war eine einstufige Synthese möglich.

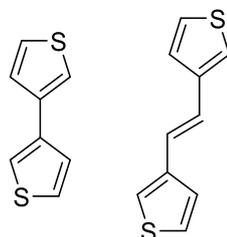


Abbildung 31 Übersicht über S-Donor-Linker: Dithiophenyl (*dt*, links) und 1,2-Di(thiophenyl)ethen (*dte*, rechts).

Neben den reinen *N*- oder *S*-Donor-Linkern sollten auch gemischte Linker erschlossen werden (Abbildung 32). Um nicht ein unnötig komplexes System zu erzeugen, wurde auf die Fragmente Pyridyl und Thiophenyl zurückgegriffen, die über bereits erprobte und/oder einfache Kupplungsreaktionen verbunden werden sollten. Hierfür wurde die Wittig-Reaktion verwendet, um Thiophenylvenylpyridin (*tpe*: *Thiophenly Pyridly Ethen*) und die Schiff'sche-Base-Reaktion, um pyridinyl-thiophenyl-methanimine (*ampt*: Azomethin Pyridyl Thiophenyl) darzustellen.

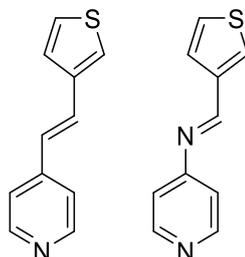


Abbildung 32 Übersicht über gemischte, S-N-Donor-Linker: 1-Thiophenyl-2-pyridyl-ethen (*tpe*, links) Azomethin-Thiophenyl-Pyridyl-Linker (*amtpy*, rechts).

Da die Synthese der Linkermoleküle nicht im Vordergrund dieser Arbeit stand, wurde versucht mit einer überschaubaren Anzahl von einfachen „Grundsynthesen“ ein möglichst

großes Spektrum an Linkern zu erschließen. Abbildung 33 zeigt schematisch wie die Edukte in die entsprechenden Linker überführt werden können, beziehungsweise ob diese kommerziell erhältlich sind. Das in Klammern gesetzte 3-Aminothiophen selbst ist nicht erhältlich und müsste für die entsprechende Reaktion hergestellt werden. Die grünen Pfade beschreiben einfache Schiff'sche-Base-Reaktionen, die dunkelblauen Pfade sind Azokupplungen und die gelben Pfade sind Wittig-Reaktionen. Der hellblaue Pfad beschreibt eine Palladium-katalysierte Homoarylkupplung.

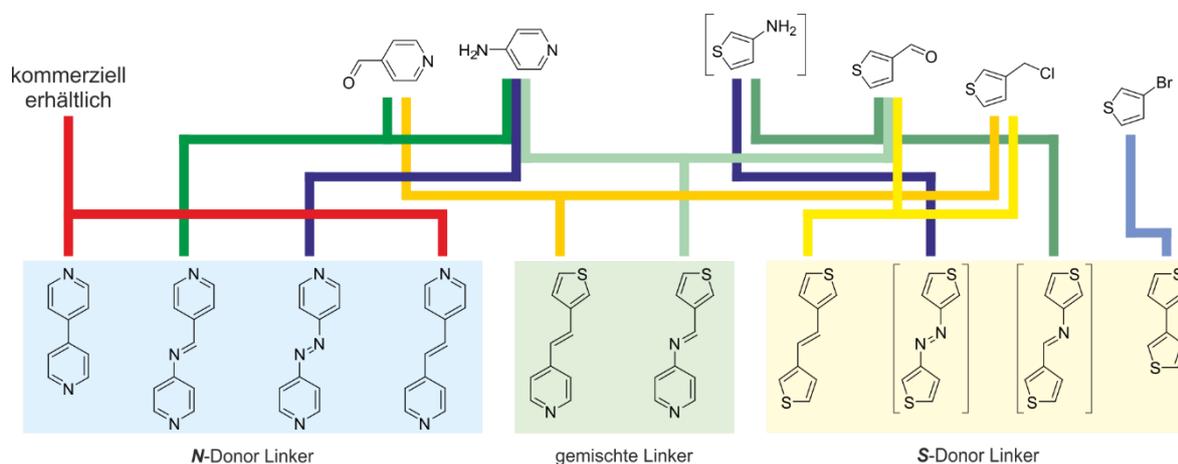


Abbildung 33 Schematische Darstellung der Synthesestrategie für die unterschiedlichen Linker. Verbindungslinien: rot – kommerziell erhältlich, grün – Schiff'sche-Base-Reaktionen, gelb – Wittig-Reaktionen, blau – Pd-katalysierte Homo-Arylkupplung. Eckige Klammern: Aminothiophen war kommerziell nicht erhältlich, sodass die daraus gewonnen Linker nicht hergestellt wurden. Grundsätzlich können diese Linker aber auf der gleichen Syntheseroute wie ihre Pyridyl-Analoga erhalten werden.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über Linkersynthesen gegeben, die keine Literaturvorlage hatten, beziehungsweise über Besonderheiten, die in der entsprechenden Literatur nicht aufgezeigt wurden.

4.1.1.1 Synthese reiner N-Donor-Linker

Azobipyridin: *abipy*

Die eigentliche Synthese von *abipy* erwies sich als besonders einfach. Zwar zeigte sich zunächst neben dem Hauptprodukt auch ein Nebenprodukt, dieses konnte jedoch mittels flüssigchromatographischer Aufreinigung leicht abgetrennt werden. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abbildung 34) konnte diese Phase als mono-substituiertes Azobipyridin identifiziert werden.

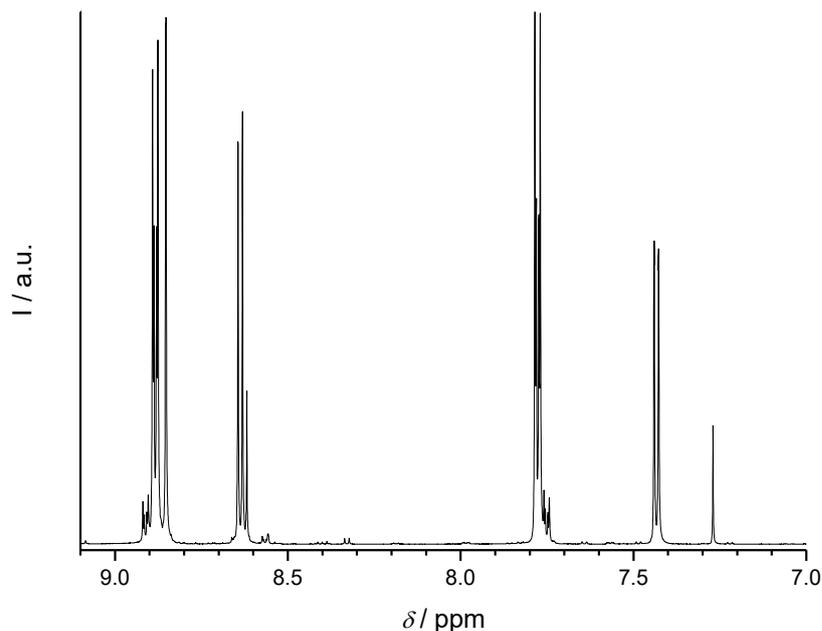


Abbildung 34 Das ^1H -NMR-Spektrum der isolierten Nebenphase zeigt ein Kopplungsmuster, welches eine höhere Komplexität als das erwartete Produkt aufweist. Dies ist ein Hinweis auf ein niedersymmetrisches Produkt. Die integrierten Signale unterstützen diese Annahme. ^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ ppm 7.43 (dd, $J=5.29, 0.51$ Hz, 1 H) 7.78 (dd, $J=4.61, 1.71$ Hz, 2 H) 8.64 (d, $J=5.29$ Hz, 1 H) 8.85 (d, $J=0.51$ Hz, 1 H) 8.88 (dd, $J=4.61, 1.71$ Hz, 2 H).

Die Bildung des Nebenprodukts kann über eine Lewis-saure Aktivierung des Pyridylrings während der Reaktion erklärt werden, die zu einer Substitution am Pyridylring führt. Welche funktionelle Gruppe das entsprechende Wasserstoffatom ersetzt, kann anhand dieses Spektrums nicht abschließend geklärt werden. Da das Nebenprodukt nur in geringerem Maße entstand und gut abgetrennt werden konnte, wurden keine weiteren Anstrengungen unternommen, die genaue Zusammensetzung zu erhalten. Die Aufspaltung des Kopplungsmusters im Vergleich zum Hauptprodukt zeigt, dass es sich ebenfalls um eine Azoverbindung handelt, wobei an einem Pyridylring ein Wasserstoffatom in Position 2 oder 3 durch eine unbekannte Gruppe substituiert wurde. Auf Basis der eingesetzten Chemikalien und da das NMR-Spektrum kein zusätzliches Protonen-Signal zeigt, kann vermutet werden, dass ein Chloro-substituiertes Derivat gebildet wurde.

Das ^1H -NMR-Spektrum des isolierten Hauptprodukts zeigt ein sehr sauberes Signalmuster von *abipy* (Abbildung 35). In der Gesamtheit betrachtet ergibt sich ein geringer Aufwand für die Darstellung des Linkers, der in einer hohen Reinheit erhalten werden konnte. Aus einer ethanolischen Lösung konnte stäbchenförmige, tiefrote Kristalle erhalten werden, deren Kristallstruktur die Zusammensetzung von *abipy* $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigt (Anhang 7.3).

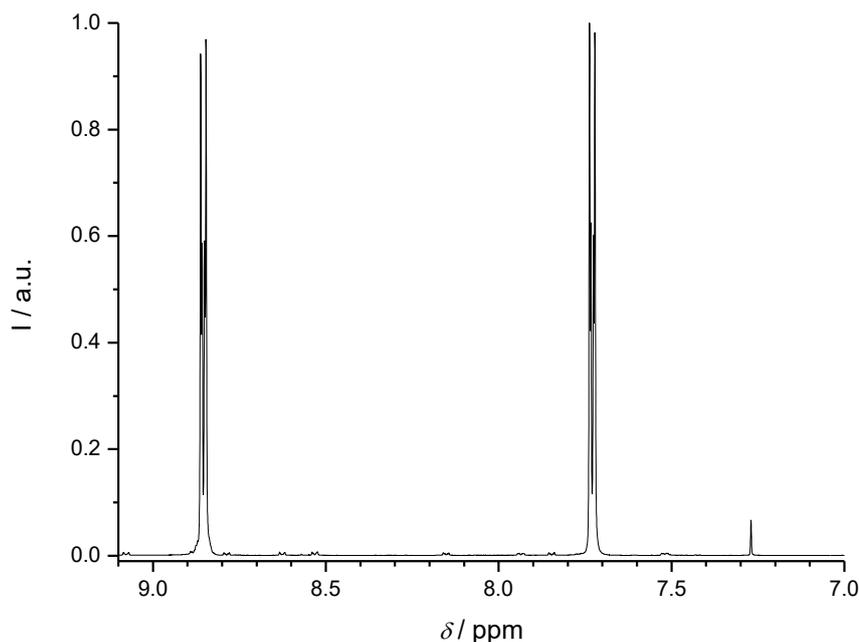


Abbildung 35 Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des flüssig chromatographisch aufgereinigten Produkts zeigt keine Verunreinigungen mehr. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- d) δ 7.73 (dd, $J=4.61, 1.71$ Hz, 4 H), 8.85 (dd, $J=4.61, 1.71$ Hz, 4 H) ppm.

Azomethinbipyridin: ambipy

Der asymmetrische Linker ambipy, der eine Azomethinbrücke trägt, wird in einer einfachen Schiff'sche-Base-Reaktion aus der Kondensation der kommerziell erhältlichen Verbindungen 4Aminopyridin und Isonicotinaldehyd erhalten.^[115] Der Reaktionsverlauf ist dank der Verwendung eines Wasserabscheiders leicht zu verfolgen. Zudem bilden die beiden farblosen Edukte, die intensiv gelblich, im späteren Reaktionsverlauf dann rot gefärbte Schiff'sche-Base. Die Analyse mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte eine Mischung aus verschiedenen Produkten, unter anderem auch unterschiedlichen Anteilen der Edukte.

Ein Grund für die nicht vollständige Umsetzung könnte sein, dass die Edukte mit größeren Mengen Wasser verunreinigt waren, sodass die im Wasserabscheider abgeführte Menge Wasser einen weiteren Reaktionsfortschritt vorgaukelte, als dies tatsächlich der Fall war. Diese Reaktion wurde auch aufgrund der schwierigeren Aufreinigung vorerst nicht weiterverfolgt.

4.1.1.2 Synthese reiner S-Donor Linker

Dithiophen: dt

Die Synthese von *dt* mittels Pd-katalysierter Homo-Arylkupplung erwies sich als vergleichsweise einfach, jedoch zeigte sich, dass die Ausbeute entgegen der in der Veröffentlichung^[118] angegebenen 93% eher bei 30–40% bewegten, was allerdings auch bei näherer

Betrachtung der veröffentlichten spektroskopischen Daten zu erkennen war. Diese zeigt Signale des Eduktes, welche mit zu den Signalen des Produkts gezählt wurden. Die Reste des Edukts 3-Bromothiophen konnten durch eine einfache Destillation am Rotationsverdampfer abgetrennt werden. Dieses konnte durch ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eindeutig nachgewiesen werden. Durch diesen zusätzlichen Schritt konnte das Produkt in einer hohen Reinheit erhalten werden ($^1\text{H-NMR}$ -Spektren Anhang 7.4).

Dithiophenylethen: dte

Bei der Synthese von dte wurde ursprünglich eine Synthese nach McMurry^[121,122] verwendet. Der Vorteil dieser Variante ist, dass das Produkt in einer einstufigen Synthese erhalten wird. Der theoretisch einfachen Synthese stehen allerdings einige praktische Nachteile entgegen: Das verwendete TiCl_3 weist eine sehr hohe Reaktivität auf und ist, wegen der Reaktion an der Luft, nur in einer geeigneten Arbeitsumgebung wie etwa einer Glovebox mit einer Analysenwaage sinnvoll einzusetzen. Eine weitere Schwierigkeit beim Umgang mit der hochreaktiven Ti-Spezies ergab sich aus der Brennbarkeit des Lösungsmittels, was bei kleinen Ansatzgrößen kein Problem darstellte aber speziell bei Reaktionen in größerem Maßstab zu Schwierigkeiten führte. Ein besonderes Problem ergibt sich daraus, dass die Versuchsvorschrift auf einen kleinen Ansatz ausgelegt ist und einen sehr hohen Überschuss an elementarem Lithium einsetzt. Bei einer Vergrößerung des Ansatzes verkompliziert sich die Aufreinigung (Abtrennen großer Mengen eines festen Schlammes aus verschiedenen, vor allem, Lithiumsalzen) in einem solchen Maße, dass eine einfachere Alternative gesucht wurde.

Zur Erprobung des Linkers an sich war diese Reaktion durchaus hilfreich, aber hinsichtlich eines weitergefassten Linkersynthesekonzepts (Abbildung 33) wurde ein anderer Syntheseweg eingeschlagen: Die Synthese nach Wittig, da diese auch die Synthese asymmetrischer Linker ermöglicht. Im Unterschied zur McMurry-Variante erhöht sich zwar die Anzahl der Stufen, allerdings erhöht sich auch die Kontrolle über die Reaktionsprodukte bezüglich der Selektivität und *cis-trans*-Isomerie der erzeugten Doppelbindung, was diese Reaktion gerade im Hinblick auf ein breites Anwendungsspektrum interessant macht.

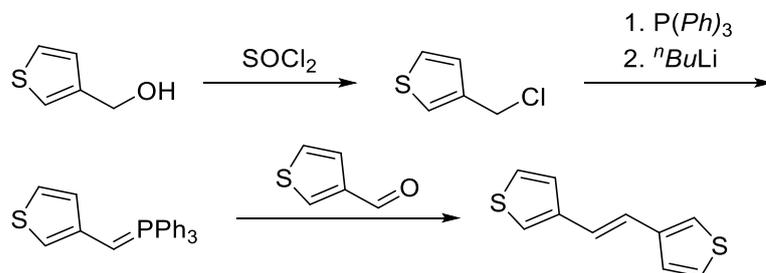


Abbildung 36 Reaktionsschema zur Darstellung von *dte* mittels Wittig-Reaktion.

Die eigentliche Synthese gliedert sich in zwei Stufen: In der ersten Stufe wird das Chloromethylthiophen dargestellt und isoliert. In der zweiten Stufe wird dieses zum Triphenylphosphoniumchlorid umgesetzt, zum Ylid deprotoniert und im letzten Schritt wird der Aldehyd zugegeben. Die Reaktion verläuft *E*-selektiv (97% *E-dte*). Nach einer flüssigchromatographischen Aufreinigung kann das Produkt so in einer hohen Reinheit erhalten werden (Abbildung 37).

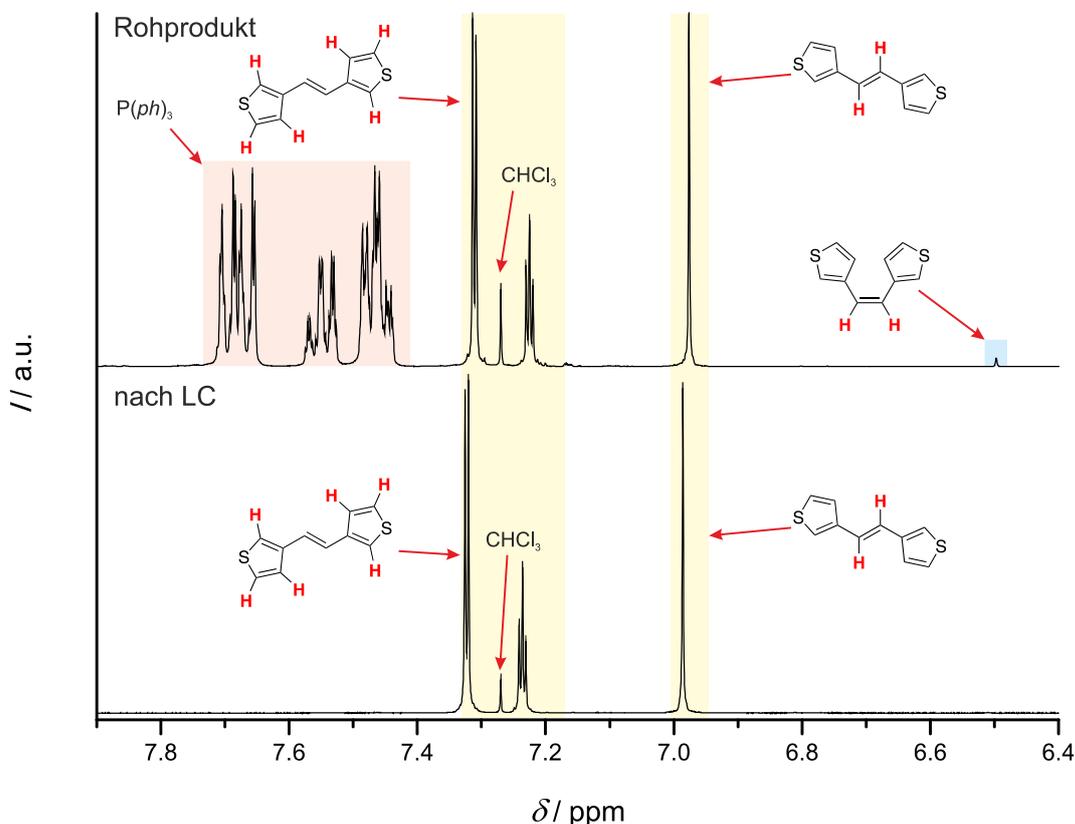


Abbildung 37 ¹H-NMR-Spektren nach der Reaktion (oben) und nach der flüssigchromatographischen Aufreinigung. Die Verunreinigungen durch P(ph)₃ und *Z-dte* konnten abgetrennt werden. Aus dem Spektrum nach der Reaktion kann durch Integration der Signale der olefinischen Protonen die Stereoselektivität bestimmt werden, die in diesem Fall bei 36:1 (*E:Z*) liegt.

4.1.1.3 Synthese gemischter Linker

Die bisher betrachteten Linker weisen an beiden Enden dieselbe funktionelle Gruppe auf. Um den Pool an Linkern weiter auszubauen, wurden auch gemischte Linker, also Linker, die zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen tragen, in Betracht gezogen. Zwei Linker aus dieser Kategorie, die untersucht wurden sind *N*-(Pyridin-4-yl)-1-(thiophen-3-yl)-methanimin (amtpy: Azomethin als Brücke, Thiophenyl, Pyridyl) und 4-(2-(Thiophen-3-yl)-vinyl)-pyridin (tpye: Thiophenyl, Pyridyl, Ethinylen als Brücke).

Azomethinthiophenylpyridin: amtpy

Die Synthese von *amtpy* basiert auf einer einfachen Schiff'sche-Base Reaktion von Thiophencarboxaldehyd und para-Aminopyridin. Der Reaktionsfortschritt konnte mithilfe eines

4 Ergebnisse und Diskussion

Wasserabscheiders verfolgt werden. Das Reaktionsprodukt konnte nach einer einfachen Umkristallisation eindeutig nachgewiesen werden (Abbildung 38). Wie zu erwarten zeigt das Produkt drei Signale für die Protonen des Thiophenylrings, ein Signal für das Proton an der Azomethin-Brücke und zwei Signale mit doppelter Intensität für die vier Protonen am Pyridylring.

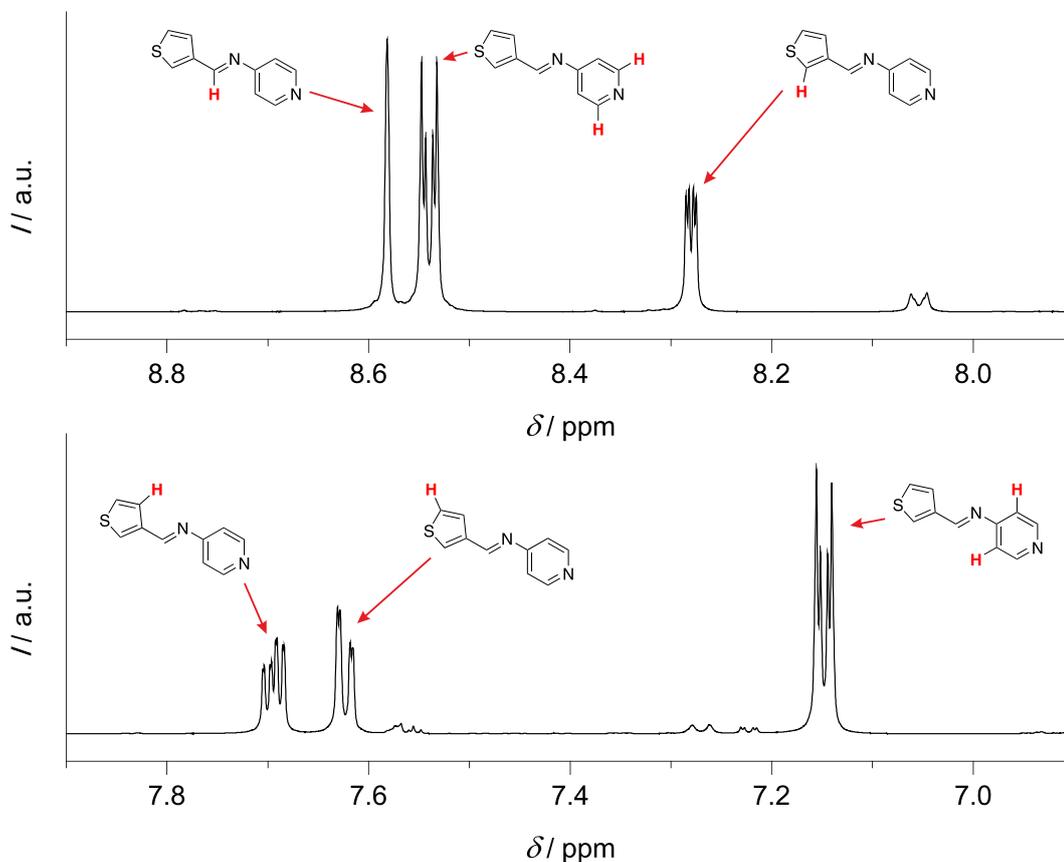
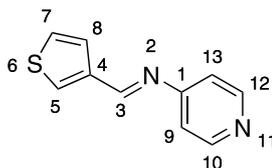


Abbildung 38 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *amtpy* (400 MHz, CDCl_3). Für eine bessere Übersicht sind die beiden relevanten Bereiche des Spektrums vergrößert dargestellt.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- d) δ 8.58 (s, 1 H, **H3**) 8.54 (dd, $J=4.5, 1.7$ Hz, 2 H, **H10/12**), 8.28 (dd, $J=2.9, 1.1$ Hz, 1 H, **H5**), 7.69 (ddd, $J=5.1, 2.9, 0.6$ Hz, 1 H, **H8**), 7.62 (dd, $J=5.0, 1.1$ Hz, 1 H, **H7**), 7.15 (dd, $J=4.5, 1.6$ Hz, 2 H, **H9/13**) ppm.

4.1.1.4 Bewertung

Letztendlich führten nur drei der vorgestellten Linker in der Reaktion mit Silber(I) zu kristallinen Phasen deren Kristallstrukturen auch aufgeklärt werden konnten. Abgesehen von *dt* erzeugten aber alle verwendeten Linker bei der Zugabe zu einer Silber(I)-Lösung einen Niederschlag.

Tabelle 2 Übersicht über die zuvor beschriebenen Linker. Abkürzungen: + = synthetisiert, k = käuflich erworben, KS = gelöste Kristallstruktur, Nds = Niederschlag, – = nicht synthetisiert / nicht verwendet, keine Rkt = keine sichtbare Reaktion, * = Kristallstruktur aus vorangegangener Arbeit^[3].

	Synthetisiert	Verwendet
<i>bp</i>	K	KS*
<i>dte</i>	+	KS
<i>abipy</i>	+	KS
<i>dpye</i>	K	Nds
<i>dt</i>	+	keine Rkt
<i>ambipy</i>	+	Nds
<i>amtpy</i>	+	Nds
<i>tpye</i>	–	–

Im Allgemeinen wurde so verfahren, dass, wenn die Zugabe eines Linkers zu einer reinen Silber(I)-Lösung keinen Niederschlag ergab, die Untersuchung dieses Linkers nicht weiterverfolgt wurde. Ein Linker sollte in diesen Vorversuchen zeigen, dass er unter den Reaktionsbedingungen ein LCP bildet. Die Bildung eines Niederschlags ist dabei ein Anhaltspunkt dafür, dass der Linker zu Verbindungen mit einer hohen Molmasse führt, die eine geringere Löslichkeit zur Folge hat. Ein Linker, der unter diesen Bedingungen zu keiner Verbindung führt deren Löslichkeit überschritten wird, ist so als zu schwach zu beurteilen. Da die Untersuchungen einen explorativen Charakter hatten sollte dieses Vorgehen es ermöglichen, wenig aussichtsreiche Routen möglichst frühzeitig verlassen zu können. Dadurch wurde eine unnötig starke Aufspaltung in viele verschiedene zu untersuchende Reaktionssysteme unterbunden.

Das deutlichste Beispiel für ein potentiell Linkermolekül, welches aufgrund dieser Regel verworfen wurde ist *dt*. Keiner der Vorversuche zeigte (auch nach Wochen) die Bildung eines Niederschlags oder einen anderen Anhaltspunkt für die Bildung eines Koordinationspolymers. Dies ist nicht allzu überraschend, da es sich um ein sehr kleines Linkermolekül handelt, dessen aromatische Ringe zudem nicht coplanar vorliegen und so nur eine gewinkelte Koordination ermöglichen. Bereits zuvor zeigte sich, dass sehr kurze Moleküle, die in anderen Reaktionssystemen erfolgreich als Linker eingesetzt wurden, wie etwa *dabco* und Pyrazin, für das Silber(I)-System sich nicht eigneten.

In den Fällen, in denen die Bildung eines Niederschlags beobachtet werden konnte, wurden die Röntgen-Diffraktogramme von Proben, die unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erhalten wurden, verglichen. Im Speziellen konnten recht einfach Aussagen über die erfolgreiche Einbringung des Kronenethers in die Kristallstruktur gemacht werden: Bei einer Übereinstimmung des Diffraktogramms des Reaktionsprodukts einer Blindprobe von Linker und Silber(I), ohne die Zugabe von 18-c-6, mit dem Diffraktogramm der eigentlichen Reaktion mit 18-c-6 konnte davon ausgegangen werden, dass der Kronenether keine Rolle in der Kristallstruktur spielt. Dies war vor allem bei der Verwendung von *dpye* zu beobachten. In diesem Fall ergaben sämtliche durchgeführte Reaktionen immer dasselbe Diffraktogramm wie die entsprechende Blindprobe.

Zusätzlich wurden Screening-Reihen mit verschiedenen Modulatoren – hauptsächlich aber Pyridin – durchgeführt, um die Kristallisationsgeschwindigkeit durch die Einführung der Konkurrenzreaktion mit dem Modulator zu verringern. Im Idealfall werden so Einkristalle erhalten. Bei der Verwendung von *dpye* als Linker war bei der Zugabe eines Modulators kein Einfluss zu erkennen. Die Reaktion des Linkers mit den Silber(I)kationen verlief ausgesprochen schnell und selbst die Zugabe großer Mengen an Pyridin (>100 Eq) konnte die Kristallisation nicht merklich verlangsamen. Bei sehr großen Mengen an Pyridin konnte die Bildung einer zweiten Phase beobachtet werden, diese war jedoch auf die Bildung verschiedener Pyridinkomplexe zurückzuführen.

Mit den Linkern *dte* und mit deutlich mehr Aufwand auch *abipy* konnten Einkristalle erhalten werden, deren Kristallstruktur mittels Röntgen-Diffraktometrie bestimmt werden konnte (Eine eingehende Betrachtung hierzu erfolgt in Abschnitt 4.1.3). Die in diesem Kapitel vorgestellten Linker wurden in unterschiedlichem Ausmaß untersucht, wobei jene Linker, die gemäß des Screenings vielversprechende Reaktionen zeigten, grundsätzlich intensiver untersucht wurden. Eine Ausnahme diesbezüglich bildet allerdings *dpye*, der trotz wenig erfolgversprechender Ergebnisse im Screening eingehender untersucht. Der Grund dafür liegt in dem besonderen Interesse an diesem Linker, durch die große strukturelle Ähnlichkeit mit dem Linker *abipy*. So war es möglich beide Linker in Verbindungen zu überführen, welche prinzipiell als *Terminatoren* genutzt werden können (Eine eingehende Betrachtung erfolgt in Abschnitt 4.1.4.2).

4.1.2 Koordinationseinheiten

Um neue Bausteine für Koordinationseinheiten zu erproben wurden im Wesentlichen zwei Wege eingeschlagen: Es wurden zum Einen andere Metallatome mit einem passenden Kronenether und zum Anderen substituierte Kronenether für das Silber(I)-System untersucht. Im Folgenden werden Verbindungen vorgestellt, die in ihrer Molekülstruktur eine interessante Koordinationseinheit darstellen. Diese Verbindungen wurden teilweise als Nebenprodukt bei Reaktionen erhalten, deren Ziel eigentlich die Bildung eines LCPs war. Dies war etwa der Fall, wenn sich in einer durch Pyridin modulierten Synthese eine Koordinationsverbindung bildete, bei der die eigentlich durch den Linker zu besetzenden Positionen mit Pyridin besetzt waren. Zum Teil wurden entsprechende Reaktionen auch gezielt angesetzt. Dabei sollten Informationen über die Kompatibilität der eingesetzten Komponenten erhalten werden. Vor allem der Vergleich der berechneten Bindungswerten konnte hier wichtige Informationen geben.

4.1.2.1 Silber(I)-Koordinationseinheiten

Neben der Synthese eines LCPs mit Silberperchlorat, 18-c-6 und *bp* konnten auch andere Komplexverbindungen gefunden werden, deren Kristallstrukturen ebenfalls die $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)]^+$ -Koordinationseinheit beinhalten.

$[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{py})_2]\text{ClO}_4$

Die Pyridin-modulierten Synthesen der verschiedenen Silber(I)-Verbindungen führten zum Teil auch zur Kristallisation eines Bis(pyridin)-Silber(I)-Komplexes, dessen Kristallstruktur mittels Röntgen-Diffraktometrie an Einkristallen gelöst werden konnte. Der Nachweis dieser Spezies zeigt, dass der Koordinationsmodulationsansatz nicht nur die Konzentration von freien Silber(I)-Ionen in der Reaktionslösung kontrolliert und geringhält, er zeigt auch, dass sich nicht nur ein „einfacher“ Silber-Pyridin-Komplex bildet, sogar die Koordinationseinheit des LCPs ($[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)]^+$) in der Lösung vorgebildet wird.

Während verschiedener Kristallisationsversuche, die auf einer Pyridin-modulierten Synthese beruhten, konnten immer wieder Einkristalle dieser Verbindung gefunden werden. Die Kristallstruktur wurde in diesen Fällen stets unter der Annahme gelöst, dass es sich um eine neue Phase handelt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (14) und die Gitterkonstanten der Kristalle aus unterschiedlichen Synthesen weisen geringe Unterschiede in ihren Werten auf. Die Gitterkonstanten sind $a = 10.566(36) \text{ \AA}$, $b = 13.342(30) \text{ \AA}$, $c = 19.538(21) \text{ \AA}$, $\beta = 98.87(38)^\circ$ (die geringere Genauigkeit in der Angabe dieser Gitterkonstanten spiegelt die Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Kristallen wieder und nicht der Bestimmung durch die Messung an sich, wobei die Standardabweichung aus den verschiedenen Messungen unterschiedlicher Kristalle bestimmt wurde; vergleiche Tabelle 3). Daraus ergibt sich ein Elementarzellvolumen von $2721(15) \text{ \AA}^3$. Alle Atome der Kristallstruktur liegen auf einer allgemeinen Lage, welche vierzählig ist ($4e$). Die

asymmetrische Einheit beinhaltet eine Formeleinheit, woraus sich ein Formelinhalt je Elementarzelle von $Z = 4$ ergibt.

Trotz der großen Ähnlichkeit der Kristallstrukturen dieser unterschiedlichen Kristalle zeigen sich kleine Unterschiede in der exakten Position der Pyridinmoleküle und der Position und Orientierung des Perchlorat-Anions. Da diese Unterschiede gering sind, wird im Folgenden die Kristallstruktur anhand nur eines Beispiels vorgestellt.

Die asymmetrische Einheit umfasst genau eine Formeleinheit $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ (Abbildung 39a). Die Koordination durch die Sauerstoffatome des Kronenethers ist nahezu hexagonal planar, wobei die Ethenylengruppen eine gleichmäßig gestaffelte Konformation zeigen. Die Koordination durch die Pyridinmoleküle zeigt zwei unterschiedliche Orientierungen der Ringe, wobei einer genau senkrecht auf das Silberatom gerichtet ist, sodass der Winkel, den para-Kohlenstoff-, Stickstoff- und Silberatom aufspannen ca. 180° beträgt. Der zweite Pyridinring ist leicht aus dieser Idealposition herausgekippt. Für diesen ergibt sich ein entsprechender Winkel von ca. 165° . Die thermischen Parameter liegen mit Ausnahme derer des Perchloratanions in einem normalen Bereich. Das Perchloratanion liegt isoliert in der Kristallstruktur vor und weist keine nennenswerten Wechselwirkungen mit seiner Umgebung auf. In allen gefundenen Kristallstrukturen zeigt das Perchloratanion eine Lagenfehlordnung, die sich durch zwei einander durchdringende Tetraeder beschreiben lässt. Wegen der insgesamt geringen Wechselwirkung mit der Umgebung ist diese Form der Fehlordnung nicht überraschend und es ergeben sich Schwingungsellipsoide für die Atome des Perchlorats, die alle vergleichsweise groß sind.

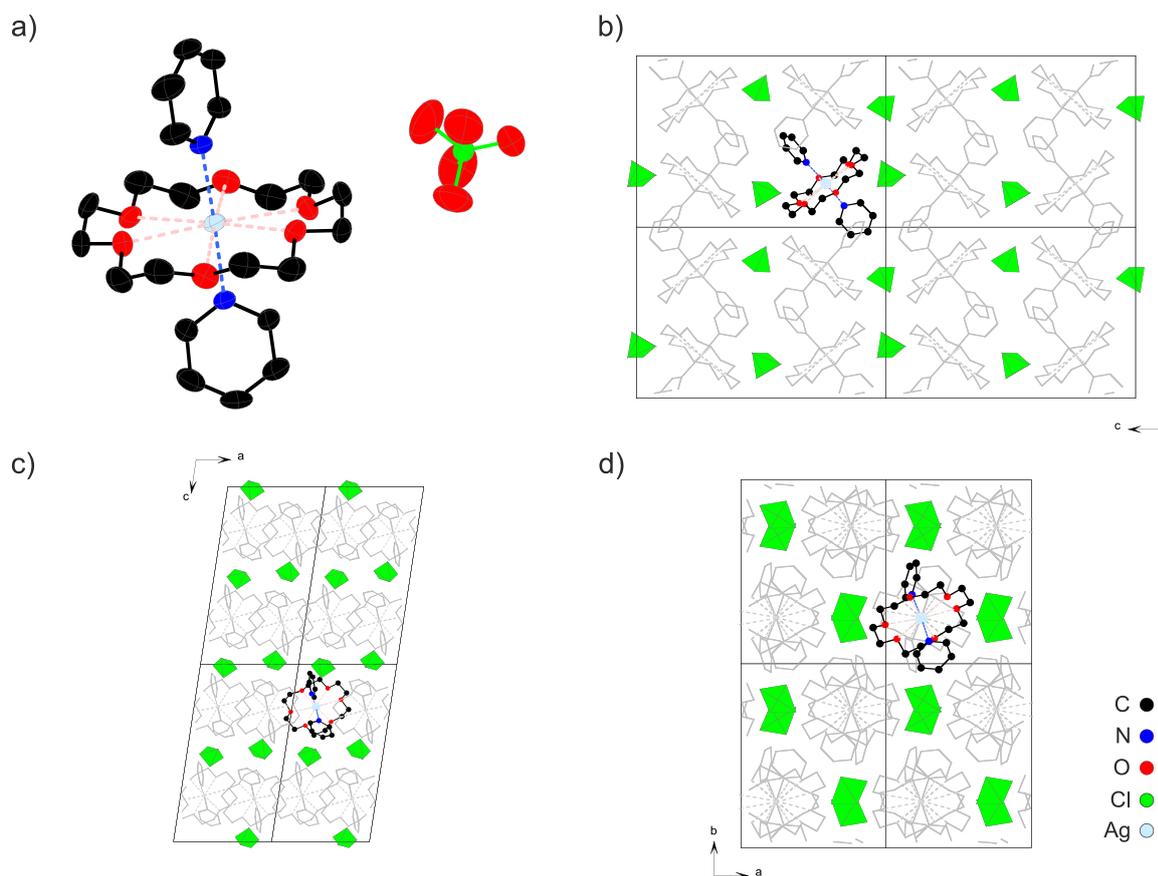


Abbildung 39 Kristallstruktur von $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{py})_2]\text{ClO}_4$: a) Darstellung der Schwingungsellipsoide anhand des Inhalts der asymmetrischen Einheit; die rechnerisch angefügten Wasserstoffatome sind für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. b)-d) Vereinfachte Darstellung der Kristallstruktur anhand einer $2 \times 2 \times 2$ -Überzelle. Ein Molekül ist farblich hervorgehoben. Die grünen Polyeder entsprechen den Perchloratanionen. Blick entlang der kristallographischen a -Achse (b), b -Achse (c) und c -Achse (d).

Die vier gefundenen Kristallstrukturen weisen abgesehen von kleineren Abweichungen in ihren Gitterkonstanten und den Unterschieden in der Fehlordnung des Perchloranions keine wesentlichen Unterschiede auf. Die einzelnen $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{py})_2]^+$ -Moleküle sind relativ locker gestapelt, wobei die kleineren Perchloratanionen die entstehenden Zwischenräume besetzen (Abbildung 39b-d). Die Anordnung im Kristall führt dazu, dass sich keine nennenswerten Wechselwirkungen ausbilden und erklärt so auch die leichten Unterschiede in den Gitterkonstanten (Tabelle 3).

Tabelle 3 Übersicht über die Bandbreite der Gitterkonstanten und das daraus resultierende Volumen der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{py})_2]\text{ClO}_4$.

	mittlere Gitterkonstanten	größte Abweichung	
$a / \text{Å}$	10.566	+ 0.356	+ 0.3%
$b / \text{Å}$	13.342	+ 0.030	+ 0.2%
$c / \text{Å}$	19.538	- 0.021	- 0.1%
$\beta / ^\circ$	98.87	- 0.38	- 0.4%
$V / \text{Å}^3$	2721.4	+ 15.3	+ 0.6%

 $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$

Bei der Verwendung von Pyridyl-basierten Linkern wurde das dem Linker ähnelnde, monodentate Pyridin als Modulator verwendet. Nachdem mit *dte* auch ein Thiophenyl-basierter Linker eingesetzt wurde, wurde analog zum *N*-Donor-System auf Thiophen als Modulator zurückgegriffen. Es konnte aber kein Einfluss auf die Geschwindigkeit, mit der der entsprechende Feststoff gebildet wurde, beobachtet werden. Um weitere Informationen über Thiophen im Silber(I)-18-*c*-6-System zu erhalten, wie dies für die Gruppe der Pyridyl-basierten Liganden durch die Strukturaufklärung des Bispyridin-Komplexes erzielt wurde, wurde versucht, einen analogen Bisthiophen-Komplex als Einkristall zu erhalten. Hierfür wurde im Rahmen einer „Blindprobe“ nur Silber(I)perchlorat, 18-*c*-6 und Thiophen eingesetzt. Die Strukturaufklärung der aus dieser Reaktionslösung gebildeten Einkristalle zeigte, dass eine Verbindung mit der Zusammensetzung $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ erhalten wurde.² Es gab kein Anzeichen für die Bildung eines Bisthiophen-Komplex. Die Abwesenheit von Thiophen in der gefundenen Kristallstruktur, sowie der unabhängig davon beobachtete, nicht vorhandene Einfluss von Thiophen als Modulator weisen darauf hin, dass dieses im Gegensatz zu Pyridin eine deutlich schwächere Koordination zeigt. Gleichzeitig zeigte sich, dass die Verwendung von *dte*, verglichen mit den Pyridyl-basierten Linkern, zu einer eher langsamen Kristallisation führt. Zusammengenommen deuten diese beiden Aspekte darauf hin, dass Thiophenyl-basierten Schwefelverbindungen sich unter den gewählten Bedingungen nicht gemäß des HSAB-Konzepts verhalten.

Die Verbindung $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pc2_1n$ (33) mit den Gitterkonstanten $a = 9.195 \text{ Å}$, $b = 14.005 \text{ Å}$, $c = 14.664 \text{ Å}$. Das Elementarzellvolumen beträgt 1888.3 Å^3 . Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der Zusammensetzung $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$, dessen Atome sich auf allgemeinen Lagen befinden. Mit der vierzähligen allgemeinen Lage ergibt sich ein Formelinhalt je Elementarzelle von $Z = 4$. Die Atome der asymmetrischen Einheit (Abbildung 40a) weisen allesamt

² Diese Verbindung wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Lauritz Bußfeld gefunden.^[133]

Schwingungsellipsoide auf, deren Größe und Form sinnvoll sind. Die Betrachtung der Molekülstruktur zeigt die Koordination des Silberatoms durch 18-*c*-6, Wasser und Perchlorat. Eine Besonderheit dieser Verbindung ist, dass es im Vergleich zu den meisten anderen Silber(I)-18-*c*-6-Verbindungen keine gleichmäßige Koordination durch das Kronenethermolekül gibt. Dieses zeigt sich in einer Verdrehung des Kronenethers, wobei ein Sauerstoffatom mit 3.175 Å einen recht großen Abstand zum Silberatom aufweist (blau gestrichelte Linie).

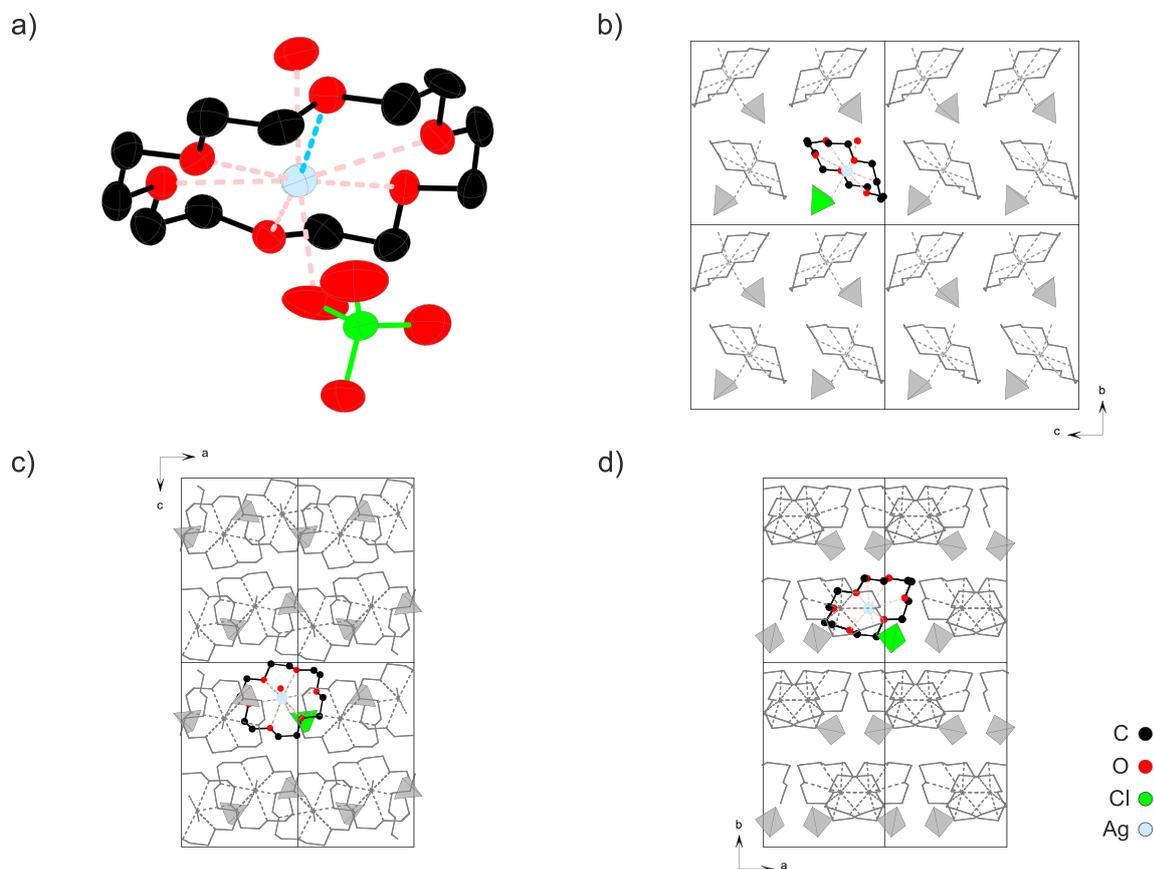


Abbildung 40 Kristallstruktur von $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$: a) Darstellung der Schwingungsellipsoide anhand des Inhalts der asymmetrischen Einheit; die rechnerisch angefügten Wasserstoffatome sind für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. b)-d) Vereinfachte Darstellung der Kristallstruktur anhand einer $2 \times 2 \times 2$ -Überzelle. Ein Molekül ist farblich hervorgehoben. Die Tetraeder entsprechen den Perchloratanionen. Das Perchloratanion, welches das Silberatom koordiniert, ist in grün dargestellt. Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse (b), *b*-Achse (c) und *c*-Achse (d).

Mit Hilfe der Bindungswertsummenregel lässt sich dieser Umstand so beschreiben, dass in diesem Fall alle Donoratome eher schwächerer Natur sind. Dazu gehören auch die Sauerstoffatome des Wasser- und des Perchlorat-Moleküls. Während in anderen Fällen die stärkeren Donoratome wie zum Beispiel Stickstoff eher dazu führen, dass die Abstände zwischen dem Silberatom und den Donor-Atomen des Kronenethers vergrößert werden, führt die Abwesenheit derartiger starker Donor-Atome zum Gegenteil: Um die Valenz des Silberatoms dennoch absättigen zu können, müssen die Bindungslängen zu den schwächeren Donoratomen verkleinert werden. Dadurch, dass eines der Sauerstoffatome des Kronenethers

aus dem Zentrum des Rings herausgedreht wird (Abbildung 40, Sauerstoffatom am Ende der blauen Linie), können die verbleibenden Sauerstoffatomen näher an das Silberatom herandrücken und so die Valenz des Silberatoms besser absättigen.

Die Kristallstruktur zeigt eine gleichmäßige Packung von $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ -Molekülen (Abbildung 40b-d). Zwischen den einzelnen Molekülen sind keine Anzeichen für merkliche Wechselwirkungen zu beobachten. Insbesondere der Blick entlang der *a*- und *c*-Achse zeigt, wie die einzelnen Moleküle in Schichten zusammengelagert sind, welche wiederum entlang der *b*-Achse gestapelt sind.

4.1.2.2 *Substituierte Kronenether*

Neben 18-*c*-6 wurden auch verschiedene substituierte Varianten dieses Kronenether-Grundgerüsts auf ihre Eignung als Teil der Koordinationseinheit hin untersucht. Auf diesem Weg sollten chemisch sehr ähnliche Koordinationseinheiten gewonnen werden, die aufgrund der unterschiedlichen Substituenten des Kronenethers von anderen Koordinationseinheiten unterschieden werden können. Zu diesem Zwecke wurden bereits zwei Aza-Varianten von 18-*c*-6 (Aza-18-*c*-6: A18-*c*-6 und Diaza-18-*c*-6: DA18-*c*-6) untersucht^[31]. Dabei zeigte sich, dass bereits die Substitution von einem oder zwei Sauerstoffatomen durch Stickstoff einen im Vergleich zum Linker zu starken Ringliganden erzeugt. Dieser Zusammenhang kann gut anhand der Bindungswalenzsumme des Silberatoms nachvollzogen werden. Diese zeigt im Fall von DA18-*c*-6, dass die Valenz des Silberatoms mit nur vier der sechs Donoratome des Kronenethers vollständig abgesättigt wird. Ausgehend davon wurden Derivate von 18-*c*-6 untersucht, welche sich durch zusätzliche Kohlenwasserstoffreste vom Grundgerüst unterscheiden, die aber wie 18-*c*-6 nur *O*-Donor-Atome tragen. So sollten Verbindungen ermöglicht werden, deren Koordinationseinheit sich von $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)]^+$ unterscheidet, ohne die Koordination durch die Linkermoleküle negativ zu beeinflussen. Die chemisch ähnlichen, aber unterscheidbaren Kronenether sollten so LCPs ermöglichen, die ein ähnliches Rückgrat aufweisen, sich aber zum Beispiel durch einen zusätzlichen Substituenten am Kronenether unterscheiden.

Der Versuch Hydroxymethyl-19-*c*-6 als Grundlage für derartige substituierte Ringliganden zu verwenden, wurde wegen der durch die schwierige Aufreinigung der Reaktionsprodukte recht aufwändigen Synthese wieder verworfen. Um dieses Konzept mit einem geringeren Aufwand untersuchen zu können, wurde vorerst auf kommerziell erhältliche Kronenether zurückgegriffen. Hier kamen insbesondere die substituierten Kronenether Benzo- und Dibenzo-18-*c*-6 zum Einsatz (Abbildung 41). Eine wesentliche Änderung durch die Einführung der Benzo-Gruppe in das 18-*c*-6-Gerüst ist der Austausch einer drehbaren $\text{sp}^3\text{-sp}^3\text{-}\sigma$ -Bindung durch eine starre $\text{sp}^2\text{-sp}^2\text{-}\pi$ -Bindung. Für die Konformation des Kronenethers bedeutet dies, dass die drehbare, gestaffelte Konformation der beiden Methylen-

gruppen innerhalb einer Ethenylengruppe nicht nur durch eine starre, sondern auch ekliptische Konformation von aromatischen Kohlenstoffatomen ersetzt wird. Im Fall von Dibenzo-18-c-6 (*DB18-c-6*) äußerte sich dies in einem sehr starren Molekül^[3,123–125]. Mit dem flexibleren, weil einfach substituierten, Benzo-18-c-6 (*B18-c-6*) konnten im Rahmen dieser Arbeit Kristallstrukturen gefunden werden, die eine geeignete Silber(I)-Koordinationseinheit aufweisen.

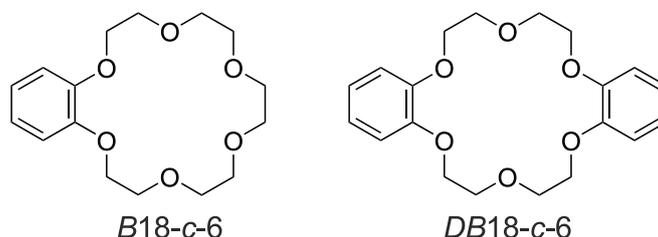


Abbildung 41 Darstellung der verwendeten substituierten Kronenether Benzo-18-c-6 und Dibenzo-18-c-6.

[Ag(B18-c-6)(py)₂]ClO₄

Die durch Pyridin modulierte Reaktion von Silberperchlorat, *B18-c-6* und *bp* führte zu Kristallen von $[Ag(B18-c-6)(py)_2]ClO_4$. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (14), mit den Gitterkonstanten $a = 9.637 \text{ \AA}$, $b = 13.646 \text{ \AA}$, $c = 22.723 \text{ \AA}$, $\beta = 100.64^\circ$. Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit $[Ag(B18-c-6)(py)_2]ClO_4$ (Abbildung 42a), alle Atome liegen auf einer vierzähligen allgemeinen Lage ($4e$), wodurch sich ein Formelinhalt je Elementarzelle von $Z = 4$ ergibt. Das Elementarzellvolumen beträgt 2937.0 \AA^3 . Die Verbindung zeigt in der Kristallstruktur eine lose gestapelte Packung ohne nennenswerte Interaktionen zwischen den Molekülen (Abbildung 42b-d).

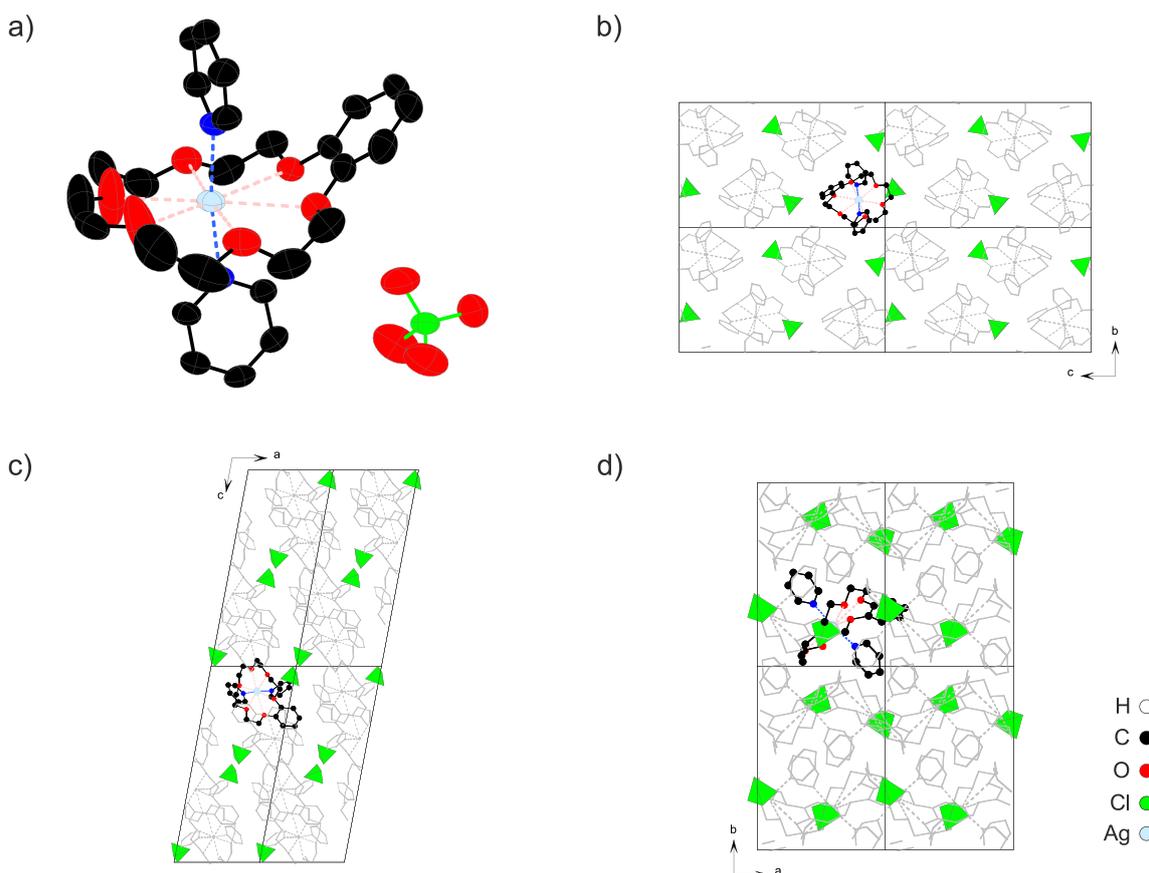


Abbildung 42 Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{B18-c-6})(\text{py})_2]\text{ClO}_4$: a) Darstellung der Schwingungsellipsoide anhand des Inhalts der asymmetrischen Einheit; die rechnerisch angefügten Wasserstoffatome sind für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. b)-d) Vereinfachte Darstellung der Kristallstruktur anhand einer $2 \times 2 \times 2$ -Überzelle. Ein Molekül ist farblich hervorgehoben. Die grünen Tetraeder entsprechen den Perchloratanionen. Blick entlang der kristallographischen a -Achse (b), b -Achse (c) und c -Achse (d).

Die Molekülstruktur dieser Silberverbindung zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zu der von $[\text{Ag}(\text{18-c-6})(\text{py})_2]\text{ClO}_4$. Während bei letzterer Verbindung alle Methylengruppen eine nahezu ideal gestaffelte Konformation einnehmen, führt die Einführung der Benzogruppe dazu, dass die ihr gegenüberliegende Ethenylengruppe nicht mehr ideal gestaffelt vorliegt, sondern eine eher eklipstische Konformation einnimmt. Dies äußert sich auch in den größeren thermischen Parametern der betroffenen Atome. Eine genauere Betrachtung der Ringkonformation im Vergleich mit $[\text{Ag}(\text{18-c-6})(\text{ClO}_4)]$ und $[\text{Ag}(\text{18-c-6})(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ befindet sich am Ende dieses Abschnitts.

$[\text{Ag}(\text{B18c6})(\text{ClO}_4)]$

Dieselbe Reaktion ohne die Zugabe von Pyridin ergab nach etwa 3 Monaten sehr wenige und kleine Kristalle, deren Kristallstruktur durch Röntgen-Diffraktometrie an einem Einkristall gelöst werden konnte. Die Gitterkonstanten wurden mit $a = 9.939 \text{ \AA}$, $b = 12.709 \text{ \AA}$, $c = 15.260 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ und einem Elementarzellvolumen von $V = 1927.6 \text{ \AA}^3$ bestimmt, was auf ein orthorhombisches Kristallsystem hindeutet. Eine genaue Betrachtung

zeigt allerdings eine niedrigere kristallographische Symmetrie. Die höchstsymmetrische Raumgruppe, die ein sinnvolles Ergebnis erbringt ist $P2_1/c$ (14). Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit von $[\text{Ag}(\mu\text{-Benzo-}\eta^2\text{:}\kappa^6\text{-B18-c-6})(\text{ClO}_4)]$, wobei zwei Moleküle über $\eta^2\text{-Ag-Benzo-}$ Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind. Dieses Dimer ist inversionssymmetrisch aufgebaut. Mit der vierzähligen allgemeinen Lage ergibt sich ein Formelinhalt von $Z = 4$ ($Z = 2$ bezogen auf das Dimer).

Die Suche nach einer höheren Symmetrie blieb erfolglos. Eine höhere Symmetrie wird durch die quasi-orthorhombischen Gitterkonstanten nahegelegt, ist aber aufgrund der Molekülsymmetrie unwahrscheinlich, sodass mit einiger Sicherheit von einer pseudo-orthorhombischen Kristallstruktur gesprochen werden kann.

Die thermischen Parameter der Atome sind insgesamt sinnvoll und weisen keine ungewöhnlichen Besonderheiten auf (Abbildung 43a). Die größten Schwingungsellipsoide werden bei den Sauerstoffatomen des Perchloratanions beobachtet, bewegen sich aber immer noch in einem akzeptablen Rahmen. Besonders an dieser Kristallstruktur ist, dass eines der Sauerstoffatome des Kronenethers, welches sich gegenüber der Benzogruppe befindet, etwas von dem Silberatom weggedreht ist und so einen recht großen Abstand von 3.004 \AA erreicht. Eine genauere Betrachtung der Ringkonformation befindet sich im Vergleich mit Kronenethern aus anderen Kristallstrukturen im nächsten Teil dieses Abschnitts. Eine weitere Besonderheit dieser Verbindung im Vergleich mit anderen hier untersuchten, ist eine η^2 -Koordination durch die Benzo-Gruppe des Kronenethers. Dieses Verhalten von Silber(I) in Kombination mit π -Systemen organischer Systeme ist keine außergewöhnliche Beobachtung^[125] stellt aber im Rahmen dieser Untersuchungen eine Ausnahme dar. Die Kristallstruktur an sich wird durch eine relativ lose Packung der einzelnen Dimer gebildet, wobei keine nennenswerten Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Dimeren zu beobachten sind (Abbildung 43b-d).

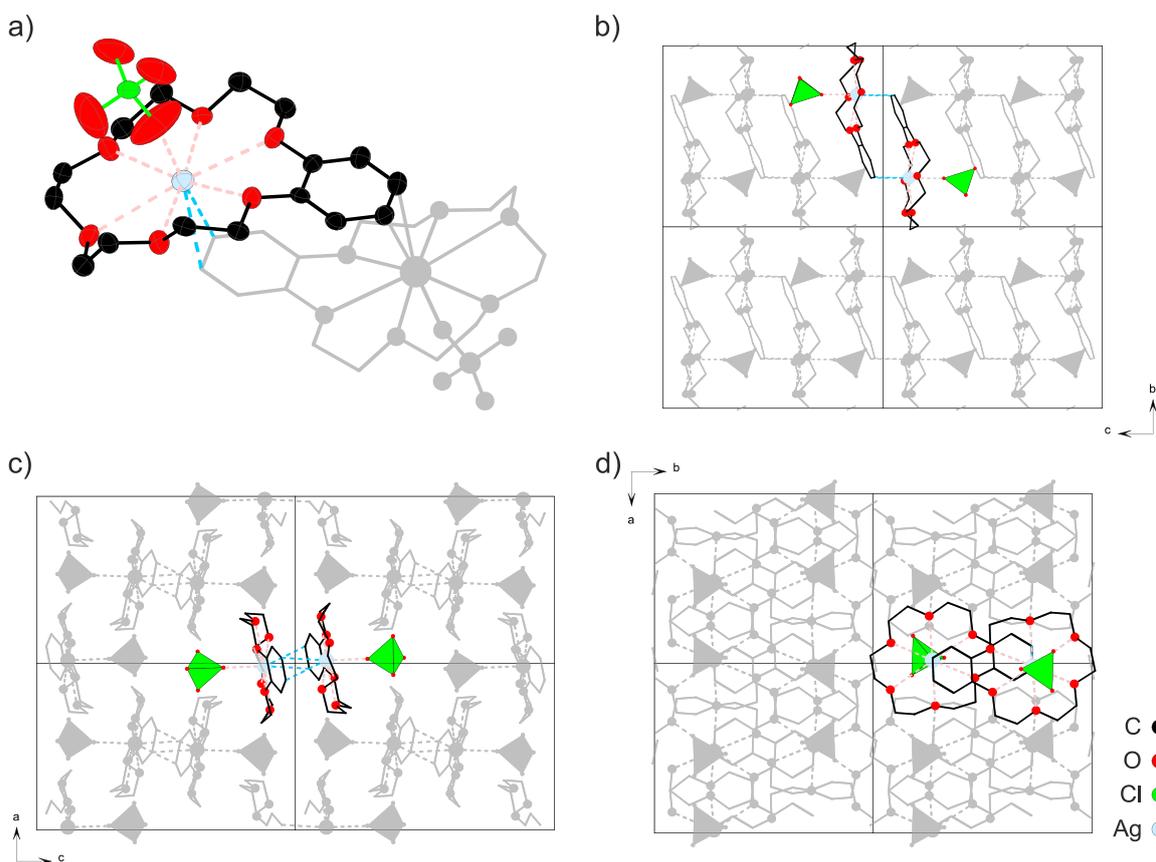


Abbildung 43 Verschiedene Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\mu\text{-Benzo-}\eta^2:\kappa^6\text{-B18-c-6})(\text{ClO}_4)]$. a) Asymmetrische Einheit: Mit Ausnahme der Sauerstoffatome des Perchlorations weisen alle Schwingungsellipsoide eine typische Form und Größe auf. b-d) Blick entlang der kristallographischen Achsen einer $2 \times 2 \times 2$ Elementarzelle: Es liegt eine einfache Packung der Dimer vor, ohne dass wesentliche Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Molekülen zu beobachten sind.

Vergleich von 18-c-6 zu B18-c-6

Die gefundenen Kristallstrukturen der beiden *B18-c-6*-Verbindungen verdeutlichen im Vergleich mit verschiedenen Verbindungen mit dem 18-c-6-Grundgerüst, welchen Einfluss die Benzo-Gruppe auf die Flexibilität des Kronenethers hat. Es ist leicht nachzuvollziehen, dass die eingeschränkte Flexibilität des *B18-c-6*-Rings sich negativ auf eine gleichmäßige Koordination des Silberatoms auswirken kann. Eine genaue Betrachtung der Ag-O-Abstände in verschiedenen relevanten Verbindungen (z.B. $[\text{Ag}(18\text{-c-6})(bp)]\text{ClO}_4$) zeigt, dass alle sechs Sauerstoffatome einen möglichst großen Abstand zum Silberatom suchen. Um diesen Aspekt für die *B18-c-6*-Verbindungen besser sichtbar zu machen, werden die Ag-O-Abstände verschiedener verwandter Verbindungen in einem Histogramm verglichen (Abbildung 44).

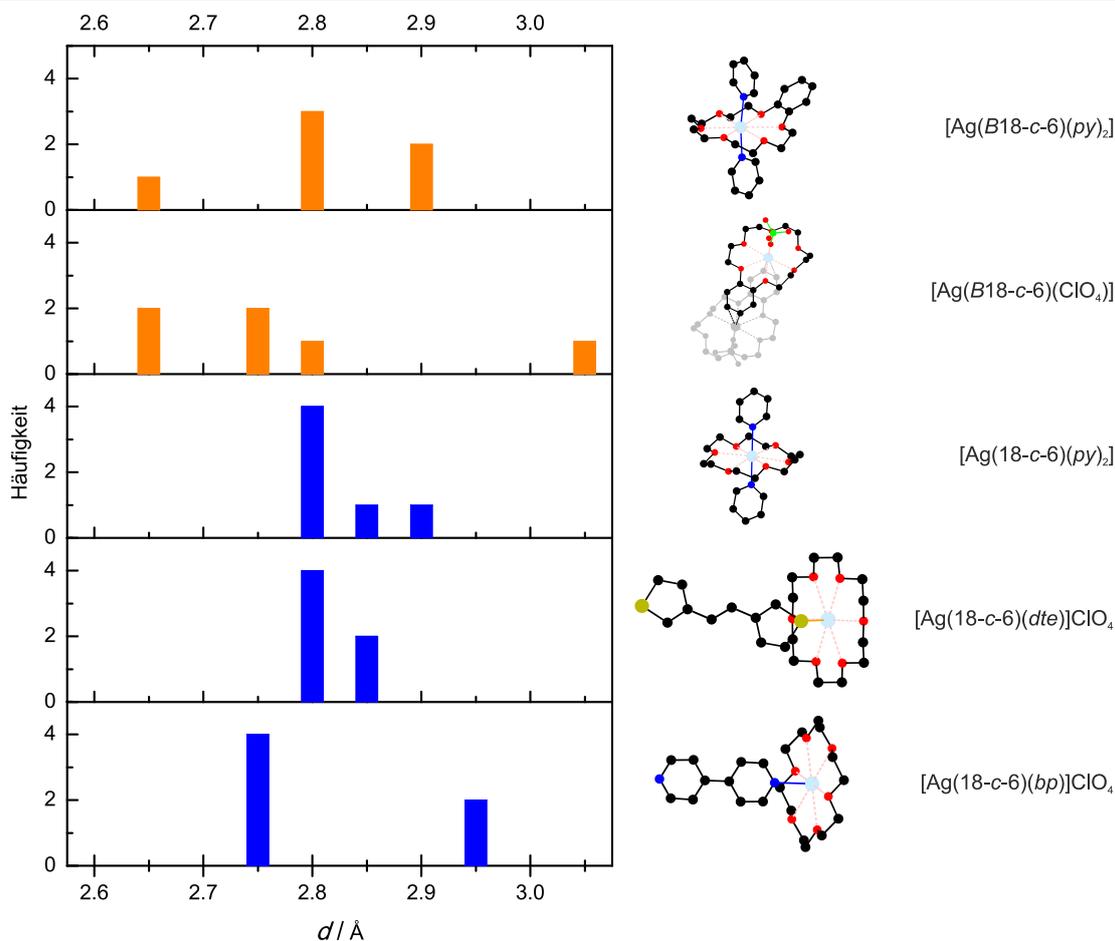


Abbildung 44 Darstellung der Ag-O-Bindungslängen einer Auswahl von Koordinationsverbindungen. Die Bindungslängen der Benzo-Kronenether (orange) zeigen eine breitere Verteilung als die vergleichbaren 18-c-6-Varianten. Ursache dafür ist die geringere konformative Flexibilität des Benzo-Kronenethers.

Es zeigt sich, dass sich im Falle der Verwendung des 18-c-6-Grundgerüsts (blaue Balken) die -Ag-O-Abstände über einen relativ schmalen Bereich des Histogramms verteilen. Bei $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(bp)]\text{ClO}_4$ zeigen zwei Sauerstoffatome mit etwa 2.95 \AA allerdings bereits einen recht großen Abstand im Vergleich zu den restlichen Sauerstoffatomen. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei den beiden Verbindungen mit *B18-c-6*, dass die Verteilung der Abstände insgesamt etwas breiter wird, sich aber vor allem auch geringere Abstände häufen. Im Hinblick auf die Verwendung in einem Modellsystem lässt sich nur aus diesen Abstandsverteilungen aber noch nicht direkt ableiten, ob die verwendeten Kronenether geeignet oder ungeeignet sind. Unabhängig davon zeigten Versuche, bei denen die Benzo-Kronenether mit Silberperchlorat und verschiedenen Linkern eingesetzt wurden, dass keine Kristallisation – auch nicht in Form eines Niederschlags – eines möglichen LCPs stattfand. Dieser Sachverhalt kann ein Resultat der geringeren Flexibilität und des größeren sterischen Anspruchs durch die Benzo-Gruppe sein. Insgesamt lässt sich aber festhalten, dass die Versuche mit *B18-c-6* ein schlechteres Kristallisationsverhalten zeigen, weshalb dieser Kronenether bei weitergehenden Versuchen nicht weiter zum Einsatz kam.

4.1.2.3 *Andere Metallatome*

Um eine andere Koordinationseinheit als $[\text{Ag}(18\text{-c}6\text{-})]^+$ zu erhalten, wurde auch die Verwendung eines anderen Übergangsmetalls als Zentralatom für den Kronenether untersucht. Ein solches anderes Metallatom für 18-c-6 sollte ähnliche Eigenschaften wie Silber(I) bezüglich der zu erwartenden Koordination und der Größe aufweisen. Dies schränkt den Pool an möglichen Atomen bereits stark ein. Eine Betrachtung der anderen Münzmetalle zeigt, dass sowohl Kupfer als auch Gold eine Reihe von Verbindungen eingehen, die eine lineare Koordination des Metallatoms aufweisen. Diese treten jedoch – wie auch beim Silber – hauptsächlich bei einer d^{10} Konfiguration, also der Oxidationsstufe +1 auf. Im Gegensatz zu Silber liegen die bevorzugten Oxidationsstufen von Gold bei +3 und von Kupfer bei +2, letzteres besitzt zudem einen deutlich kleineren Durchmesser.

Ein Übergangsmetall, welches ebenfalls eine d^{10} Konfiguration aufweist und einen ähnlichen Durchmesser wie das Silber(I)kation besitzt, ist Quecksilber(II). Es zeigt in den bekannteren Verbindungen wie etwa Quecksilber(II)chlorid (in flüssiger bzw. gelöster Form) oder Quecksilber(II)oxid (in fester Form) ebenfalls eine lineare Koordinationsumgebung, was es zu einem interessanten Kandidaten für dieses Modellsystem macht.^[76] Quecksilber ist zwar aufgrund der Vielzahl an giftigen Verbindungen kein optimaler Kandidat für ein Modellsystem, jedoch ermöglicht das verwendete Reaktionssystem eine sichere Handhabung. Dies ergibt sich insbesondere durch den Verzicht auf erhöhte Temperaturen bei der Synthese und die Verwendung von starken Liganden.

Quecksilber(II)

Als Grundlage für die Synthese der Quecksilber(II)-Verbindungen wurde auf die Erfahrungen aus den Synthesen analoger Silber(I)-Verbindungen zurückgegriffen. Es zeigte sich bei der Synthese der Silberverbindungen, dass es wichtig ist, Silbersalze als Edukte zu verwenden, die möglichst schwach koordinierende Anionen besitzen. Dies wurde auf die Synthese der Quecksilberverbindungen übertragen, sodass Quecksilber(II)-Vorstufen mit schwach bis sehr schwach koordinierenden Anionen benötigt wurden. Basierend darauf bot sich das kommerziell erhältliche Quecksilber(II)perchlorat als Salz an.

Von den grundlegenden Eigenschaften und der Handhabbarkeit her erinnert es stark an Silber(I)perchlorat: Beide Salze sind farblose Pulver, die einen recht ausgeprägten hygroskopischen Charakter aufweisen, wobei dieser beim Quecksilber(II)perchlorat etwas ausgeprägter ist. Beide Perchlorate zeigen eine Reduktion des Kations im feuchten Zustand, die an einer dunklen bis schwarzen Verfärbung zu erkennen ist. Auch hier ist die Quecksilberverbindung etwas empfindlicher als das Silber(I)perchlorat. Ohne eine exakte Löslichkeit in Ethanol bestimmt zu haben, lassen sich tendenziell ähnliche Stoffmengen der Perchlorate lösen, sodass bei beiden Synthesystemen mit ähnlichen Konzentrationen gearbeitet werden konnte.

[Hg(py)₂(18-c-6)](ClO₄)₂

Die Reaktion von Quecksilber(II)perchlorat mit 18-c-6 und Pyridin ohne die Zugabe eines Linkers ergab eine Koordinationsverbindung mit der Zusammensetzung $[\text{Hg}(\text{py})_2(18\text{-c-6})](\text{ClO}_4)_2$. Die Kristallstrukturlösung zeigt eine Molekülstruktur, die die erhoffte $[\text{Ag}(18\text{-c-6})]^+$ -analoge Koordinationseinheit $[\text{Hg}(18\text{-c-6})]^{2+}$ beinhaltet.³ Die Kristallstruktur konnte mittels Röntgenbeugung an Einkristallen gelöst werden. Dabei legten die gefundenen Gitterkonstanten ein orthorhombisches Kristallsystem nahe. Eine genauere Auswertung der Daten mehrerer Einkristalle zeigte allerdings, dass die Verbindung sich nur sinnvoll mit einer monoklinen Symmetrie beschreiben lässt.

Tabelle 4 Von zwei Kristallen aus derselben Synthese wurde jeweils ein vollständiger Datensatz aufgenommen. Die Gitterkonstanten in der rechten Spalte stammen von einem Datensatz, der ausgehend von einem orthorhombischen Kristallsystem aufgenommen wurde. *Durch die Annahme eines orthorhombischen Kristallsystems ist β definitionsgemäß 90° .

Summenformel	$[\text{Hg}(\text{py})_2(18\text{-c-6})](\text{-ClO}_4)_2$	
	$\text{Hg}_1\text{Cl}_2\text{O}_{14}\text{N}_2\text{C}_{22}\text{H}_{34}$	$\text{Hg}_1\text{Cl}_2\text{O}_{14}\text{N}_2\text{C}_{22}\text{H}_{34}$
RG (Nr.)	$P2_1/c$ (14)	$P2_1/c$ (14)
$a / \text{Å}$	7.760(0)	7.756(0)
$b / \text{Å}$	9.697(0)	9.688(1)
$c / \text{Å}$	19.197(1)	19.170(1)
$\beta / ^\circ$	90.03(0)	90*
$V / \text{Å}^3$	1444.6(1)	1440.3(1)
Z	2	2
GooF	1.152	1.115
R_{all}	0.044	0.048

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (14). Die Gitterkonstanten (Tabelle 4) weisen einen β -Winkel von nahezu exakt 90° auf, sodass von einer pseudoorthorhombischen Kristallstruktur gesprochen werden kann. Die Suche nach einer passenden Raumgruppe in dem höhersymmetrischen, orthorhombischen Kristallsystem führte zu keinem sinnvollen Ergebnis. Die erhaltene Verbindung kann mit der Summenformel $[\text{Hg}(\text{py})_2(18\text{-c-6})](\text{ClO}_4)_2$ beschrieben werden. Die Kristallstruktur zeigt einen Quecksilberkomplex, der für sich genommen hochsymmetrisch ist. So liegt das Quecksilberatom auf einem Inversionszentrum, woraus sich eine relativ kleine asymmetrische Einheit ergibt, die eine halbe Formeleinheit enthält (Abbildung 45a). Die verbleibenden Atome liegen auf einer allgemeinen, vierzähligen Lage. Aus der halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit ergibt sich damit ein Formelinhalt je Elementarzelle von $Z = 2$.

³ Die praktischen Arbeiten zur Synthese von $[\text{Hg}(\text{py})_2(18\text{-c-6})](\text{ClO}_4)_2$ fanden im Rahmen des Forschungspraktikums von Dennés Nettelroth statt.^[148]

Im Rahmen der Strukturverfeinerung wurden alle nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome anschließend rechnerisch angefügt. Die thermischen Parameter weisen in ihrer Form und Größe keine Auffälligkeiten auf. Im Kristall sind die einzelnen Komplexe locker gestapelt, wobei die Anionen, wie auch bei der analogen Silberverbindung $[\text{Ag}(\text{py})_2(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$, in Zwischenräumen zwischen den Quecksilberkomplexen liegen (Abbildung 45b-d). Im Unterschied zu der Silberverbindung beinhaltet diese Kristallstruktur wegen der höheren Ladung des Quecksilberatoms doppelt so viele Anionen.

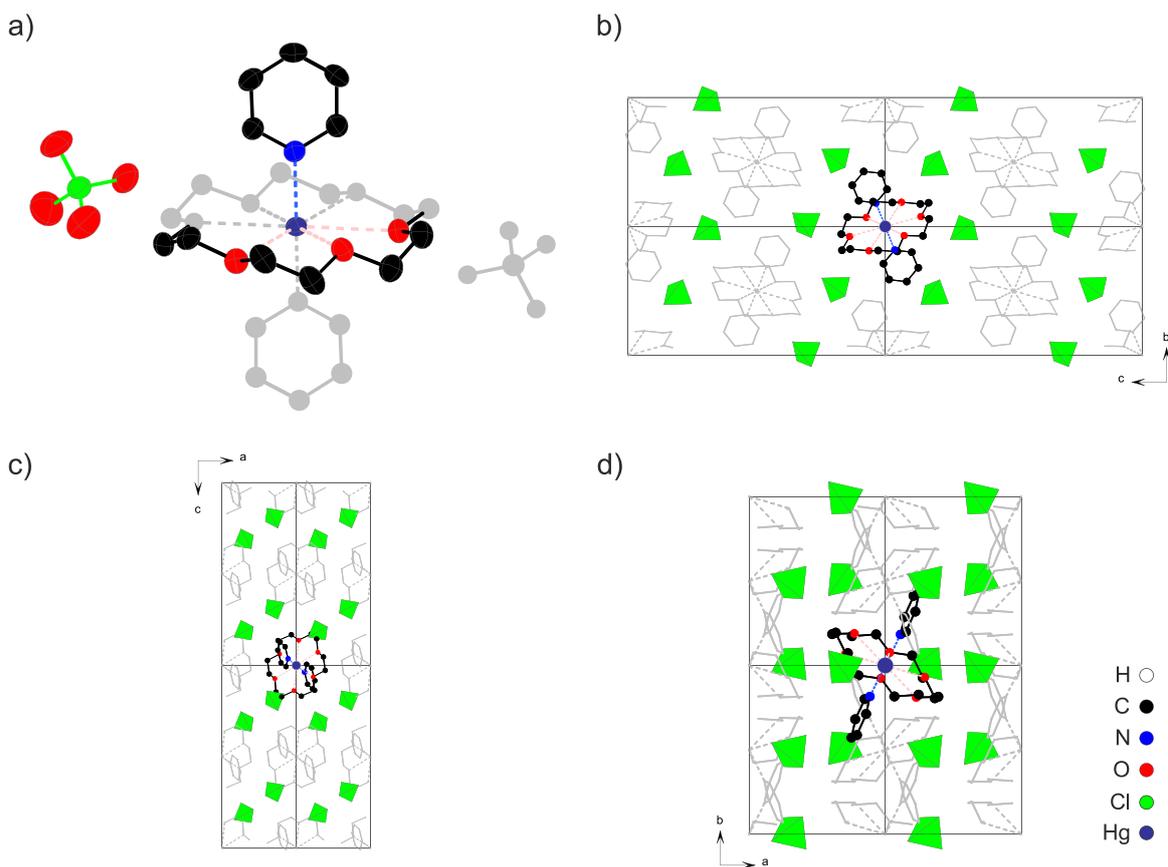


Abbildung 45 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(18\text{-c-6})(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$: a) Darstellung der Schwingungsellipsoide anhand des Inhalts der asymmetrischen Einheit (farbiger Teil); die rechnerisch angefügten Wasserstoffatome sind für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. b)-d) Vereinfachte Darstellung der Kristallstruktur anhand einer $2 \times 2 \times 2$ -Überzelle. Ein Molekül ist farblich hervorgehoben. Die grünen Tetraeder entsprechen den Perchloratanionen. Blick entlang der kristallographischen a -Achse (b), b -Achse (c) und c -Achse (d).

Das Quecksilberatom wird durch die insgesamt sechs Sauerstoffatome des Kronenethers gleichmäßig koordiniert. Diese liegen in etwa in einer Ebene, sodass von einer quasi-hexagonal-planaren Koordination gesprochen werden kann. Die Ethenylenbrücken des Kronenethers weisen eine ideal gestaffelte Konfiguration der Methylengruppen auf ($\overline{\varphi}_{\text{O-C-C-O}} \approx 63^\circ$). Die axialen Positionen am Quecksilberatom sind durch zwei Pyridinmoleküle besetzt. Die beiden Perchloratanionen liegen ohne offensichtliche Wechselwirkungen isoliert zwischen den $[\text{Hg}(\text{py})_2(18\text{-c-6})]^{2+}$ -Molekülen vor.

Vergleich mit $[Ag(py)_2(18-c-6)]ClO_4$

Die erhaltene Quecksilberverbindung zeigt eine große Ähnlichkeit zu der Silber(I)-basierten Verbindung $[Ag(py)_2(18-c-6)]ClO_4$. Wegen der unterschiedlichen Ladung der Metallatome in den beiden Koordinationsverbindungen und der damit verbundenen unterschiedlichen Anzahl an Perchlorationen kann allerdings nicht von isostrukturellen Kristallstrukturen gesprochen werden. Die grundlegende Molekülstruktur ist aber in beiden Fällen nahezu austauschbar. In beiden Molekülen weist der Kronenether eine vergleichsweise gleichmäßige Konformation auf. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb des Kronenethermoleküls weisen keine Besonderheiten auf. Um die Konfiguration besser vergleichen zu können, kann auf die Torsionswinkel der σ -Bindungen innerhalb des Rings zurückgegriffen werden. Die in Abbildung 46 dargestellte Verteilung des Betrags der jeweils 18 Torsionswinkel zeigt zwei Gruppen von Winkeln. Eine Gruppe weist einen Winkel von $60-80^\circ$ auf und lässt sich den sechs Torsionswinkel um die σ -Bindung der Ethenylenbrücken zuordnen (O-C-C-O). Die andere Gruppe weist einen Winkel von $170-180^\circ$ auf und ist den verbleibenden 12 Torsionswinkel zuzuordnen, die entlang der C-O-Bindungen aufgespannt werden (C-C-O-C).

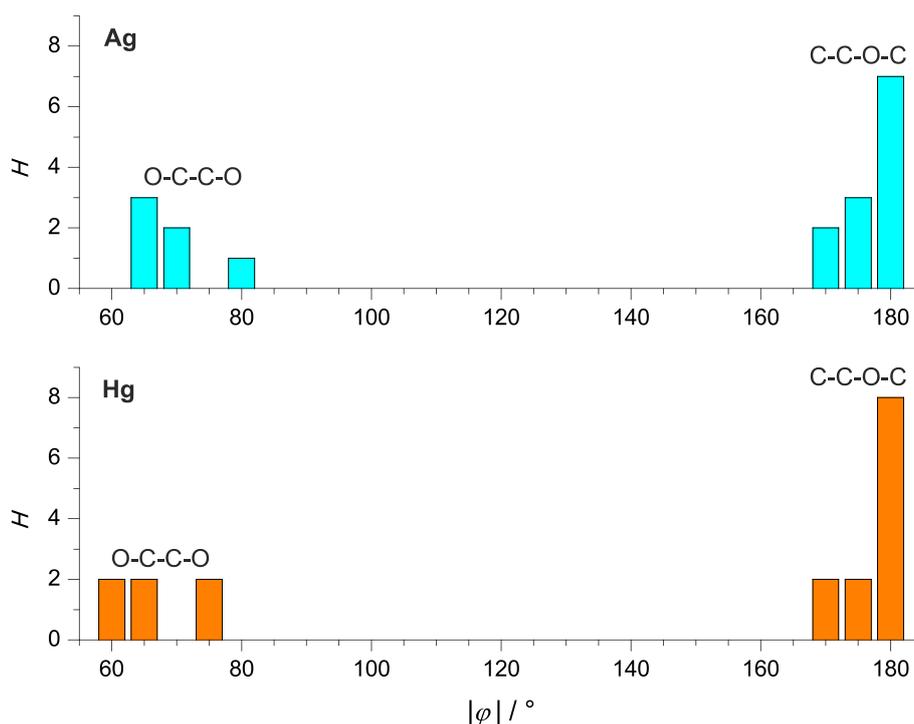


Abbildung 46 Verteilung des Betrags der Torsionswinkel φ innerhalb des Kronenethers in den Kristallstrukturen von $[Ag(py)_2(18-c-6)]ClO_4$ und $[Hg(py)_2(18-c-6)](ClO_4)_2$. Es zeigt sich, dass alle C-C-Bindungen mit ihren benachbarten Sauerstoffatomen einen Torsionswinkel von etwas mehr als 60° aufspannen, was auf eine ideal gestaffelte Konformation hindeutet. Für die Torsionswinkel um die C-O-Bindungen ergibt sich ein Wert von etwa 180° .

Neben dieser Ähnlichkeit zwischen den beiden Verbindungen zeigt ein Vergleich der für die Koordination relevanten Bindungslängen (M-O und M-N) einen Unterschied, der sich aus der unterschiedlichen Chemie der beiden Elemente ergibt. Ein Vergleich dieser Bindungslängen (Abbildung 47, links) zeigt, dass die Bindungslängen im Fall von Quecksilber(II) insgesamt etwas kürzer sind. Beide Kationen haben einen ähnlichen Durchmesser, die Ladung von Quecksilber(II) ist allerdings doppelt so groß wie die von Silber(I), daher sind die geringeren Abstände durchaus zu erwarten. Was Quecksilber(II) als Teil eines neuen Bausteins für Aufbau des Modellsystems sehr interessant macht, zeigt sich beim Vergleich der relativen Bindungswerten (Abbildung 47, rechts). Dabei wird der Anteil einer Bindungswert an der Gesamtwert des Zentralatoms betrachtet. Die Auftragung als Histogramm zeigt im Vergleich ein Auseinanderrücken von Ringligand und Modulator, sodass der Modulator im Fall von Quecksilber einen größeren Anteil an der Wert hat als die entsprechende Silberverbindung.

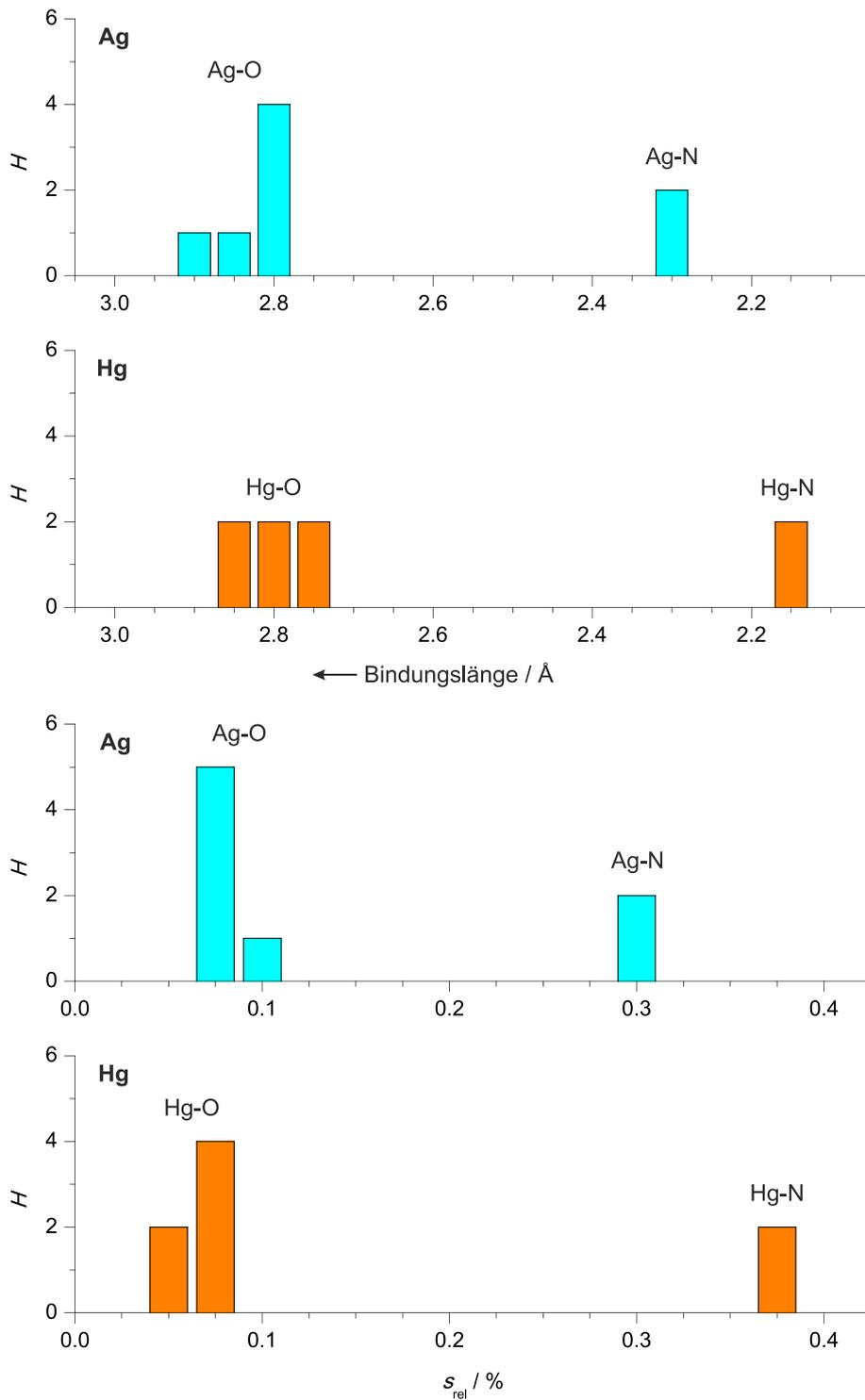


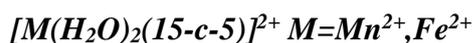
Abbildung 47 Oben: Histogramme der Bindungslängen zum Silber (oben) in der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{py})_2(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$ und Quecksilber (unten) in der Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{py})_2(18\text{-c-6})](\text{ClO}_4)_2$. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Bindungswerten ist der Verlauf der Abszisse umgekehrt. Die jeweils kürzeren Bindungslängen (rechte Balken) sind den M-N-Abständen der Pyridinliganden zuzuordnen. Die verbleibenden Balken lassen sich den M-O-Abständen des Kronenethers zuordnen. Unten: Histogramme der entsprechenden relativen Bindungswerten. Es zeigt sich, dass obwohl alle Bindungen der Quecksilberverbindung etwas kürzer sind, dennoch der Anteil der M-N-Bindungen größer ist als bei der Silberverbindung.

Das Auseinanderrücken der relativen Bindungswerten beim Quecksilber(II)-System bedeutet eine weitere Verbesserung der Verknüpfung eines potentiellen Linkers zum Metallkation. In Verbindung mit der großen Ähnlichkeit von Silber(I) und Quecksilber(II) in dieser Reaktion stellt $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ in Kombination mit 18-c-6 einen sehr vielversprechenden Ansatzpunkt für LCP-Systeme dar.

15-c-5 als Koordinationseinheit

Da die im vorigen Abschnitt dargelegten Überlegungen für ein anderes mögliches Übergangsmetall für 18-c-6 als Ringligand, abgesehen von Quecksilber(II), keine Alternativen ergaben, wurde ein zweiter Weg eingeschlagen, um andere Elemente zugänglich zu machen. Anstelle der auf 18-c-6 basierenden Koordinationseinheit können auch Koordinationseinheiten auf Basis von 15-c-5 Bestandteil eines LCP sein. Wegen des deutlich geringeren Durchmessers des Kronenethers wurden Versuche mit entsprechend kleineren Kationen durchgeführt, wie zum Beispiel Cu^{2+} , Mn^{2+} und Fe^{2+} . Für die Auswahl der möglichen Edukte galten dieselben Vorgaben wie auch schon bei der Auswahl der Quecksilberverbindung: Es werden Salze mit möglichst schwach koordinierenden Anionen und einer guten Löslichkeit benötigt, um einen störenden Einfluss auf die Kationen zu minimieren. Es wurden zwar auch verschiedene andere Salze, wie zum Beispiel Chloride oder Acetylacetonate untersucht, da diese bereits vorhanden waren. Diese zeigten sich jedoch, wie es zu erwarten war, den Edukten mit den sehr schwach koordinierenden Anionen Perchlorat und Tetrafluoroborat unterlegen.

Ein breit gefächertes Screening mit verschiedenen Linkermolekülen sollte Aufschluss über möglichst vielversprechende Kombinationen ergeben. Während die Reaktionen mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ keine festen Reaktionsprodukte ergaben, konnten bei Reaktionen mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ zwei Verbindungen gefunden und deren Kristallstruktur aufgeklärt werden.



Die beiden Verbindungen konnten in einkristalliner Form erhalten werden, wobei sich für die Eisenverbindung ein Kristall mit gelblich-bräunlicher Farbe und für die Manganverbindung ein farbloser Kristall ergab (Abbildung 48). Anhand der Kristallstruktur konnten die Summenformeln $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-c-5})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-c-5})](\text{BF}_4)_2$ bestimmt werden.

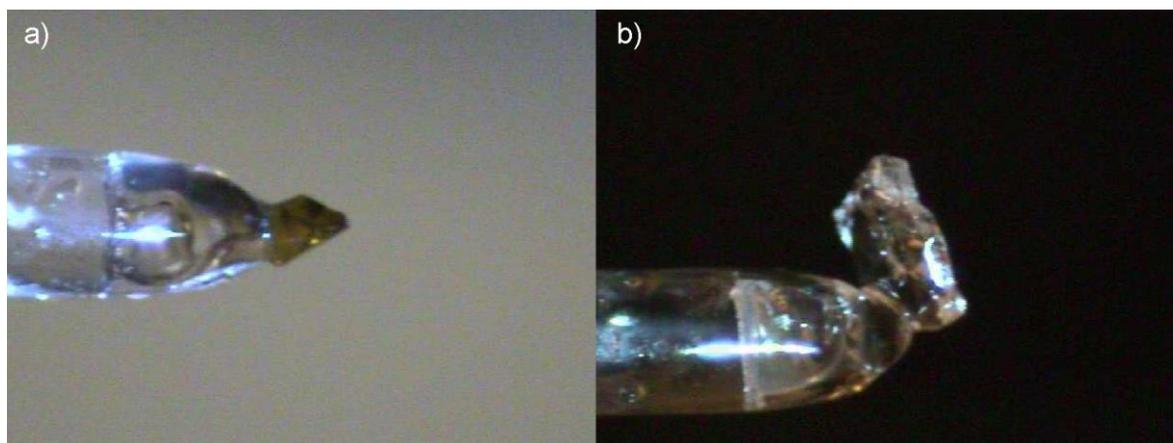


Abbildung 48 Aufnahmen der beiden Kristalle auf der Glaskapillare des Einkristallgoniometers. a) Der Kristall von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-c}5)]\text{-(BF}_4)_2$ zeigt eine gelblich bräunliche Farbe. b) Das Bruchstück des Kristalls von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-c}5)](\text{Cl-O}_4)_2$ ist farblos.

Beide Verbindungen kristallisieren isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (15) (Tabelle 5). Abgesehen von der Elementzusammensetzung ist der Unterschied zwischen beiden Kristallstrukturen sehr gering. Am deutlichsten wird dieser beim Elementarzellvolumen, welches bei der Eisenverbindung mit dem kleineren Tetrafluoroboratanion etwa 5% geringer ausfällt.

Tabelle 5 Kristallstrukturdaten der beiden isostrukturellen 15-c-5 enthaltenden Verbindungen.

	$[\text{Mn}(\kappa^5\text{-}15\text{-c-}5)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (ClO_4) ₂	$[\text{Fe}(\kappa^5\text{-}15\text{-c-}5)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (BF_4) ₂	Δ	δ
Summen formel	$\text{Mn}_1\text{O}_{15}\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Cl}_2$	$\text{Fe}_1\text{O}_7\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{F}_8$		
SG (Nr.)	$C2/c$ (15)	$C2/c$ (15)		
$a / \text{\AA}$	14.239(5)	14.149(0)	0.090 \AA	0.6%
$b / \text{\AA}$	16.969(5)	16.565(0)	0.404 \AA	2.4%
$c / \text{\AA}$	8.616(5)	8.435(0)	0.181 \AA	2.1%
$\beta / ^\circ$	101.87(0)	101.80(0)	0.07°	0.1%
$V / \text{\AA}^3$	2037.3(0)	1935.1(0)	102.2 \AA^3	5.1%
Z	4	4		
GooF	1.086	1.091		
R_{all}	0.062	0.055		

Bei der Strukturverfeinerung wurden alle nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden isotrop anhand der vorhandenen Elektronendichte verfeinert, wohingegen die Wasserstoffatome der Methylengruppen des Kronenethers rechnerisch angefügt wurden. Die Molekülstruktur der Komplexverbindung weist eine recht hohe Symmetrie auf, weshalb die asymmetrische Einheit in

beiden Fällen eine halbe Formeleinheit enthält (Abbildung 49). Mit der achtzähligen allgemeinen Lage der Raumgruppe ergibt sich für beide Verbindungen ein Formelinhalt je Elementarzelle von $Z = 4$.

In beiden Fällen wird das Metallatom von den Sauerstoffatomen des Kronenethers pentagonal-planar koordiniert. Der fünfgliedrige Kronenether in der Komplexverbindung ergibt sich in der Kristallstruktur daraus, dass alle Atome mit der Ausnahme eines Sauerstoffatoms sich auf allgemeinen Lagen (8f) befinden. Das verbleibende Sauerstoffatom des Kronenethers, sowie das koordinierte Metallatom befinden sich auf einer speziellen Lage (4e). Dabei handelt es sich um eine zweizählige Drehachse, die durch das Sauerstoffatom, das Metallatom und durch die dem Sauerstoffatom gegenüberliegende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung des Kronenethers verläuft. In Abbildung 49 kann diese Drehachse als Verlängerung der M-O-Bindung des äußersten farbig dargestellten Sauerstoffatoms gefunden werden. Daraus ergibt sich eine nicht direkt ersichtliche zweizählige Symmetrie für den jeweiligen Komplex. Die Schwingungsellipsoide der Atome des Kronenethers liegen in einem akzeptablen Bereich und weisen keine ungewöhnlichen Verzerrungen auf.

Die axialen Positionen des Metallatoms sind von Wassermolekülen besetzt, die für sich genommen eine lineare Koordination des Metallatoms ausbilden ($\angle_{O-M-O} \approx 179^\circ$). Die Positionen dieser Wasserstoffatome wurden aus der entsprechenden Elektronendichte berechnet und weisen eine etwas zu geringe Bindungslänge auf ($d_{H-O} \approx 0.7 \text{ \AA}$). Dies lässt sich aber durch die anisotrope Verteilung der Sauerstoffposition erklären, sodass das Molekül insgesamt befriedigend beschrieben werden kann.

Das jeweilige Anion – Perchlorat beziehungsweise Tetrafluoroborat – liegt isoliert vor und weist eine Lagenfehlordnung auf. Aus der geringen Ordnung dieser Orientierungen ergeben sich sehr große Schwingungsellipsoide für die Sauerstoff- beziehungsweise für die Fluoratome, wohingegen das zentrale Chlor- beziehungsweise Boratom eine recht diskrete Ruhelage zeigt. Da der Schwerpunkt des Moleküls auf dem des zentralen Atoms liegt, lässt sich gut nachvollziehen, dass die Lage des gesamten Moleküls sehr definiert ist. Dementsprechend weisen nur die Substituenten am Zentralatom in ihrer Orientierung die Lagenfehlordnung auf. Die Fehlordnung wurde dabei mit einer Besetzung von 0.5 modelliert.

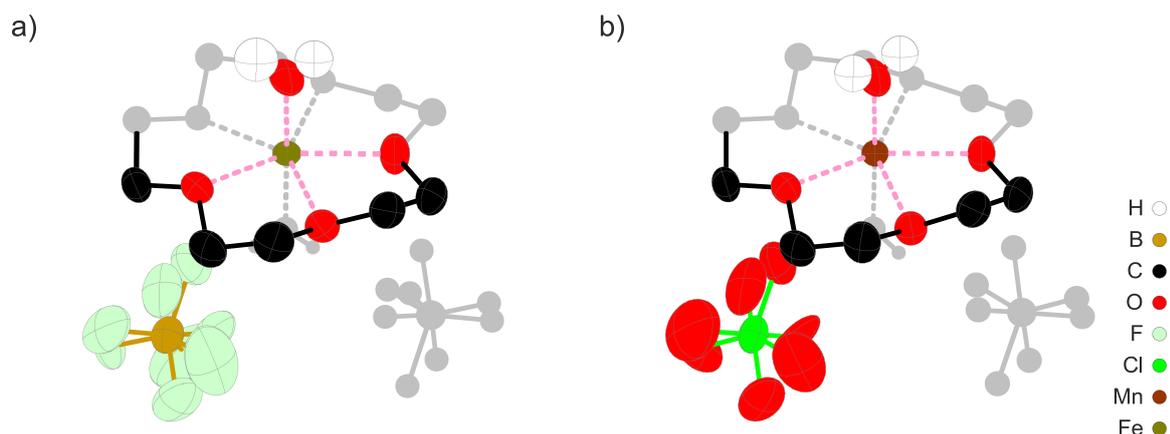


Abbildung 49 Darstellung des Inhalts der asymmetrischen Einheit der beiden Verbindungen a) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-}c\text{-}5)](\text{BF}_4)_2$ und b) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-}c\text{-}5)](\text{ClO}_4)_2$. In beiden Fällen zeigen die Schwingungsellipsoide des eigentlichen 15-*c*-5-Komplexes eine übliche Größe und Form, die Anionen-Moleküle sind, abgesehen von deren Zentralatom, deutlich Fehlgeordnet.

Von ihrem grundsätzlichen Aufbau her betrachtet sehen die beiden Verbindungen sehr vielversprechend aus: Die Koordination durch den Kronenether erfolgt planar und es gibt zwei zusätzliche Liganden in axialer Position.

Um die beiden Molekülstrukturen mit den bereits untersuchten Koordinationsverbindungen zu vergleichen wird auf die Bindungswertsummen zurückgegriffen. Hierfür sollen diese beiden Verbindungen mit dem 18-*c*-6-Silber-System verglichen werden (Tabelle 6). Während im Fall von $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(bp)]\text{ClO}_4$ der Anteil des Kronenethers an der Gesamtvalenz des Silbers nur etwa 42% ausmacht ist dieser Anteil bei den 15-*c*-5 Verbindungen mit ungefähr 65% deutlich höher. Auch wenn diese Betrachtung keine Aussage über tatsächliche Bindungsstärken ermöglicht, so ist dies doch ein Hinweis darauf, dass die Koordination durch 15-*c*-5 relativ stark ist und so im Falle einer Koordination durch einen starken Liganden als Linkermolekül einen größeren Abstand einnehmen müsste. Dies ist aber nicht ohne weiteres möglich, da der Kronenether bereits recht gespannt vorliegt.

Dies deckt sich auch mit der Beobachtung, dass die Reaktionen mit den getesteten Linkern keine Koordinationspolymere ergaben, sondern wieder zu den Bisqua-Komplexen führten. Die Bildung eines LCPs sollte sehr schnell zu einem Niederschlag führen. Es wurden Linker mit sowohl *N*-Donor (*dabco*, *bp*) als auch *O*-Donor (Acetylendicarbonsäure) Funktionen verwendet, jedoch konnte für keinen der Linker ein Niederschlag beobachtet werden.

Tabelle 6 Vergleich der Bindungswertsummen von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-}c\text{-}5)](\text{ClO}_4)_2$ (Mn^{2+}), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-}c\text{-}5)](\text{ClO}_4)_2$ (Fe^{2+}), $[\text{Hg}(py)_2(18\text{-}c\text{-}6)](\text{ClO}_4)_2$ (Hg^{2+}) und $[\text{Ag}(bp)(18\text{-}c\text{-}6)]\text{ClO}_4$ (Ag^+). Zusammengefasste Summe der Bindungswerten der Sauerstoffatome des Kronenethers (Ring) und als Summe der Donoratome der axialen Liganden (Axial).

	Mn^{2+}		Fe^{2+}		Hg^{2+}		Ag^+	
Ring	1.37	66%	1.32	64%	0.67	30%	0.41	42%

4 Ergebnisse und Diskussion

Axial	0.71	34%	0.75	36%	1.55	70%	0.57	58%
Summe	2.08		2.07		2.22		0.99	

Auch wenn dieser konkrete Ansatzpunkt für eine Erweiterung des Kronenether-Pools nicht erfolgreich war, bietet dieses System dennoch einen interessanten Ausblick: Die Kristallstruktur der 15-*c*-5-Verbindungen zeigt zwar einen sehr gespannten Kronenetherring, jedoch könnte dies durch eine Vergrößerung des Kronenethers ausgeglichen werden: Der Bereich der Kronenether umfasst eine sehr große Bandbreite an unterschiedlichen Ringdurchmessern, sodass ein Ring mit einem Durchmesser, der einen größeren Abstand zwischen Metallatom und Sauerstoffatomen des Ethers ermöglicht unter Umständen bereits bekannt ist. Dies würde eine Verringerung der Bindungswinkel ermöglichen und so die freie Bindungswinkel in der axialen Position für die Koordination durch einen Linker steigern. Eine eingehendere Untersuchung fand im Rahmen dieser Arbeit nicht statt.

4.1.3 LCPs

Während sich der vorangegangene Abschnitt mit nicht verknüpften Koordinationseinheiten, also der Kombination aus Ringligand, Übergangsmetall und einfachen axialen Liganden beschäftigte, befasst sich der folgende Teil mit durch Linker verknüpften Koordinationseinheiten. Neben den neu gefundenen LCPs, die sich dem Silber-18-*c*-6-System zuordnen lassen, konnten auch Kristallstrukturen von LCPs gefunden werden, die keine Koordination durch Kronenether aufweisen.

4.1.3.1 [Ag(*dte*)(18-*c*-6)]ClO₄

Die Synthese dieses LCPs verlief grundsätzlich analog zu der Synthese von [Ag(*bp*)(18-*c*-6)]ClO₄, wobei anstelle von Ethanol THF als Lösungsmittel eingesetzt wurde.⁴ Der wesentliche Unterschied zwischen den Reaktionen ist eine deutlich langsamere verlaufende Kristallisation bei der Verwendung von *dte*, sodass in diesem Fall der Einsatz eines Modulators nicht zwingend notwendig war, um makroskopische Kristalle zu erhalten.

Die gefundene Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *I*2/*a* (15) (Tabelle 7). Die Gitterkonstanten sind $a = 14.292 \text{ \AA}$, $b = 10.840 \text{ \AA}$, $c = 17.363 \text{ \AA}$, $\beta = 93.62^\circ$ und ergeben ein Elementarzellvolumen von $V = 2684.7 \text{ \AA}^3$. Die Molekülstruktur des Koordinationspolymers lässt sich mit der Summenformel [Ag(*dte*)(18-*c*-6)]ClO₄ beschreiben. Die Molekülstruktur des LCPs ist recht symmetrisch aufgebaut, wobei sie ein Inversionszentrum an der Position des Silberatoms aufweist (4*d*). Neben dem Silberatom besetzt das Chloratom des Perchloratanions ebenfalls eine spezielle Lage. Dieses liegt auf einer zweizähligen Drehachse (4*e*). Durch diese Symmetrie ist die asymmetrische Einheit, verglichen mit den sich wiederholenden Bausteinen des LCPs, vergleichsweise klein (Abbildung 50a). Mit der achtzähligen allgemeinen Lage ergibt sich so ein Formelinhalt je Elementarzelle von $Z = 4$. Der Kronenether koordiniert das Silberatom mit seinen sechs Sauerstoffatomen nahezu ideal hexagonal planar. Die axialen Positionen am Silberatom sind jeweils durch ein Schwefelatom eines Linkers besetzt. Im Gegensatz zu der Koordination durch *bp* als Linker bei [Ag(*bp*)(18-*c*-6)]ClO₄ erfolgt die Koordination durch den Linker nicht entlang der Längsachse des Linkermoleküls, sondern leicht gewinkelt ($\angle_{\text{Ag-S-S}'} = 128^\circ$, Abbildung 50b).

⁴ Die praktischen Arbeiten zur Synthese von [Ag(*dte*)(18-*c*-6)]ClO₄ fanden im Rahmen der Bachelorarbeit von Bastian Hoppe statt.^[149]

Tabelle 7 Kristallographische Daten von $[\text{Ag}(\text{dte})(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$.

$[\text{Ag}(\text{dte})(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$	
Summenformel	$\text{Ag}_1\text{Cl}_1\text{S}_2\text{O}_{10}\text{C}_{22}\text{H}_{32}$
RG (Nr.)	$I2/a$ (15)
$a / \text{\AA}$	14.292(1)
$b / \text{\AA}$	10.840(0)
$c / \text{\AA}$	17.363(0)
$\beta / ^\circ$	93.62(0)
$V / \text{\AA}^3$	2684.7(1)
Z	4
Goof	1.100
R_{all}	0.054

Im Rahmen der Strukturverfeinerung wurden alle nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden als letzter Schritt der Verfeinerung rechnerisch angefügt. Eine Betrachtung der erhaltenen Schwingungsellipsoide zeigt keine Auffälligkeiten, einzig die Schwingungsellipsoide der Sauerstoffatome des Perchloratmoleküls sind vergleichsweise groß. Dies steht jedoch im Einklang damit, dass das Anion isoliert zwischen den LCP-Strängen vorliegt und keine nennenswerten Wechselwirkungen zeigt, die sich in einer Vorzugsorientierung bemerkbar machen würden.

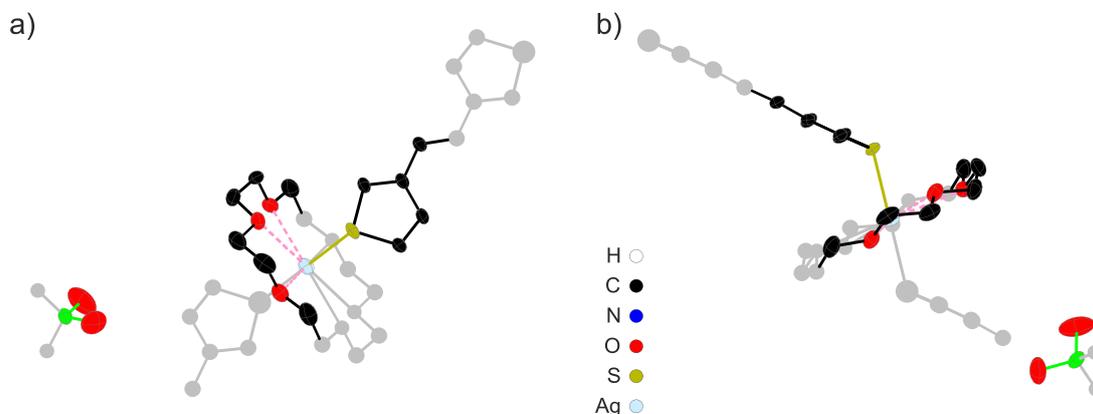


Abbildung 50 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{dte})(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$. Farblich hervorgehoben ist der Inhalt der asymmetrischen Einheit. Dessen Atompositionen sind als Ellipsoide dargestellt. a) Die gestaffelte Konformation des 18-c-6-Moleküls ermöglicht eine nahezu ideal hexagonale planare Koordination des Silberatoms. b) Ein seitlicher Blick auf das Linkermolekül zeigt, dass der Linker gegen eine ideal lineare Koordination des Silbers verkippt ist ($\angle_{\text{Ag-S-S}} = 128^\circ$).

In der Kristallstruktur liegen die einzelnen LCPs in Schichten paralleler Stränge vor. Jede benachbarte Schicht weist dabei eine andere Orientierung der LCP-Stränge auf, wobei jede zweite Schicht wiederum dieselbe Orientierung zeigt. Die Anionen befinden sich dabei in

Hohlräumen, die sich aus der Stapelung der LCP-Stränge ergibt (Abbildung 51). Eine eingehendere Betrachtung der Kristallstruktur dieser Verbindung wird im direkten Vergleich mit anderen LCPs in Abschnitt 4.1.5 gezeigt.

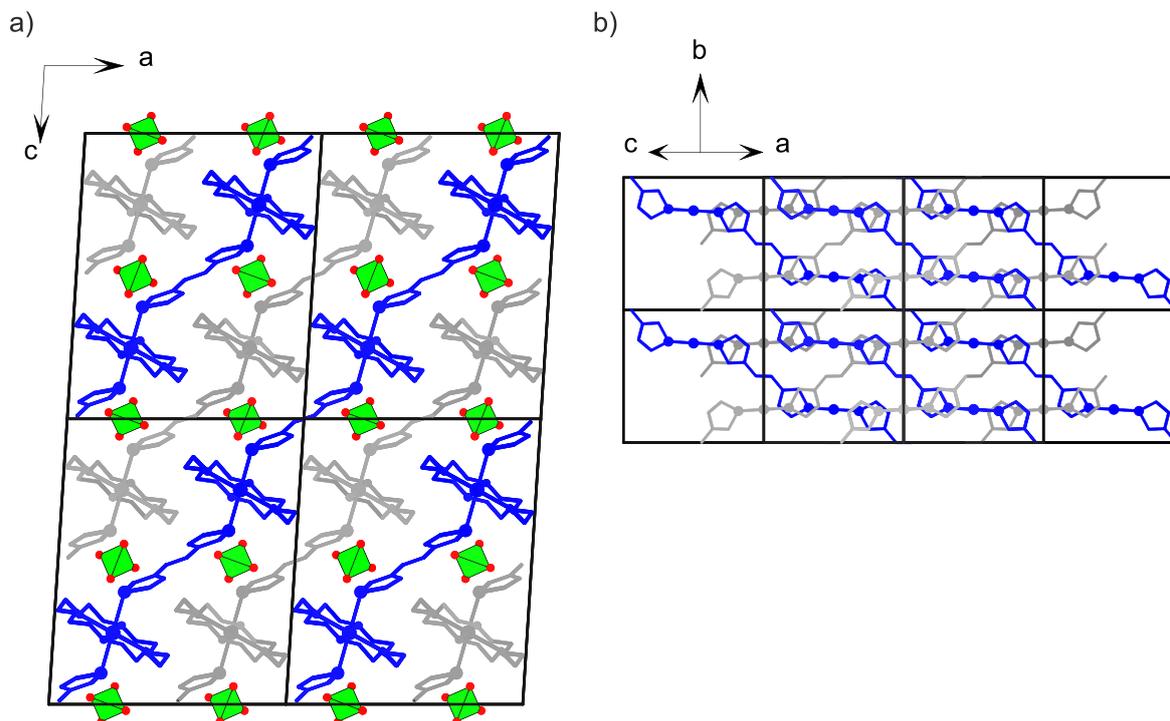


Abbildung 51 Vereinfachte Darstellung der Packung von LCP-Strängen in der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{dte})(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$. a) Der Blick entlang 010 zeigt eine Abfolge von LCPs. Die Perchloratanionen (grün) liegen dabei zwischen zwei benachbarten Schichten. b) In einer weiter reduzierten Darstellung sind nur die durch Silberatome miteinander verbundenen Linkermoleküle gezeigt. Der Blick entlang der Stapelung (101) zeigt, dass alle blau hervorgehobenen LCP-Stränge parallel zueinander liegen. Die grau gezeichneten LCP-Stränge der Schichten dazwischen kreuzen die blauen Schichten in Form einer A,B,A,B Stapelung.

4.1.3.2 $[\text{Ag}(\text{abipy})(18\text{-c-6})][\text{Ag}(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]$

Ein Problem, welches sich bei der Strukturaufklärung der Produkte von Reaktionen mit *abipy* als Linker ergab, war, dass der bis hierher genutzte Modulatoransatz in Ethanol mit Pyridin nur bedingt funktionierte. Die Reaktion mit dem Linker erfolgte sehr schnell und konnte nicht ausreichend verlangsamt werden. Genauer führte dieser bei hohen Konzentration an Pyridin zu der Kristallisation des in Abschnitt 4.1.2.1 gezeigten Bispyridinkomplexes $[\text{Ag}(18\text{-c-6})(\text{py})_2]\text{ClO}_4$, noch bevor eine akzeptable Verlangsamung der Kristallisationsgeschwindigkeit zu beobachten war. Der Wechsel zu einem ähnlichen, aber unpolaren Lösungsmittel^[126,127] von Ethanol zu 1-Propanol war schlussendlich erfolgreich: So konnten nach der Reaktion verwachsene Kristalle erhalten werden (Abbildung 52, rechts). Durch ihre Aggregation konnten dabei nur sehr kleine einkristalline Bereiche abgetrennt werden, sodass die Struktur anfänglich nicht zufriedenstellend aufgeklärt werden konnte.

4 Ergebnisse und Diskussion

Ein weiterer Reaktionsansatz, dem mehr Zeit zur Kristallisation gegeben wurde (ca. 6 Wochen) ergab dabei ähnlich verwachsene, aber größere Kristalle. Auch aus einem solchen Aggregat (ähnlich dem in Abbildung 52, links gezeigt) konnte mechanisch ein einkristalliner Bereich herausgelöst werden.

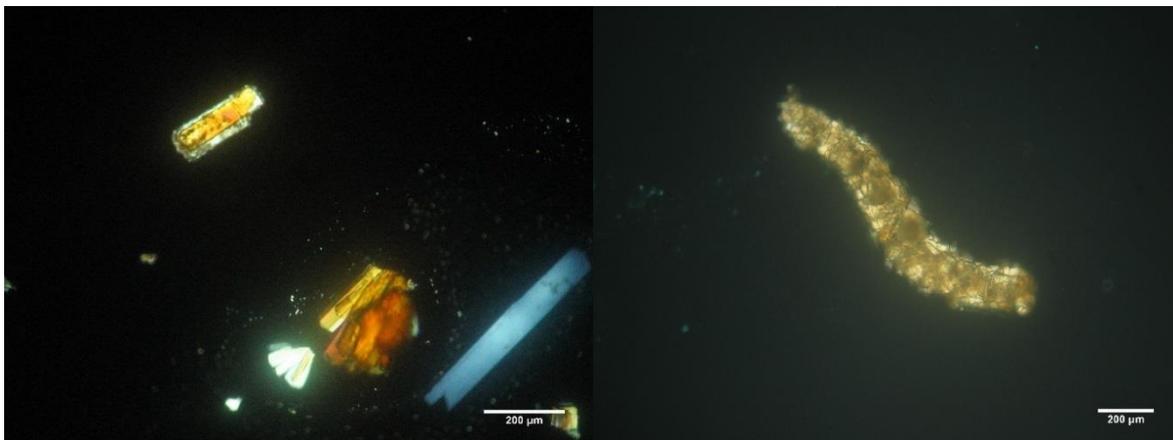


Abbildung 52 Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Kristallen aus der Reaktion unter Verwendung von *abipy* als Linker. Links: Repräsentativer Ausschnitt der Kristalle aus der Reaktion in 1-Propanol. Die isoliert vorliegenden Kristalle der Probe waren vor allem sehr dünne Stäbchen, ähnlich dem hellen (bläulichen) Kristall in der Bildecke unten rechts. Der größere Teil der Probe zeigte vor allem fächerartig verwachsene Kristallaggregate wie sie im unteren Bereich etwa mittig im Bild zu sehen sind. Rechts: Stark verwachsene Kristalle aus einer Reaktion aus Ethanol. Aus derartigen Aggregaten ließen sich keine ausreichend großen einkristallinen Bereiche herauslösen.

Das herausgelöste Stück zeigte äußerlich keine Beschädigung und wies entlang der geringsten Ausdehnung immer noch einen Durchmesser auf, der die typisch orange rote Farbe des Linkers erkennen ließ (Abbildung 53).

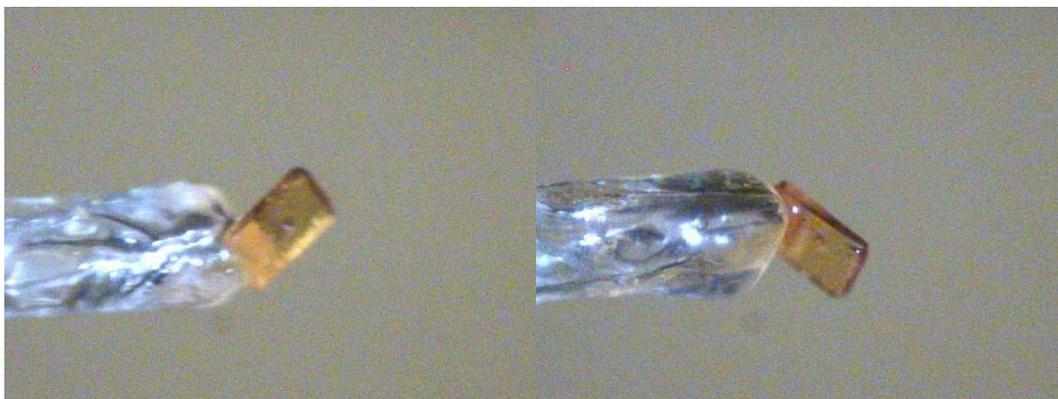


Abbildung 53 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kamera am Einkristalldiffraktometer. Der Kristall sitzt auf der Spitze einer Glaskapillare. Die orangene Färbung ist deutlich zu erkennen. Der mechanisch herausgelöste Teil weist keine äußerlichen Beschädigungen auf.

Die Strukturaufklärung ergab eine, verglichen mit den anderen gefundenen LCPs, vergleichsweise komplexe Kristallstruktur: Die Verbindung enthält einen anionischen Silberkomplex.

Die Verbindung kann chemisch mit der Summenformel $[\text{Ag}(\text{abipy})(18\text{-}c\text{-}6)][\text{Ag}(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]$ beschrieben werden. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\text{-}1$ (2). Die Gitterkonstanten der Kristallstruktur (Tabelle 8) sind vergleichsweise groß, wobei der Versuch, durch eine andere Indizierung eine kleinere Elementarzelle zu finden, nicht erfolgreich war. Auch bei der Untersuchung anderer Kristalle dieses Ansatzes konnte keine kleinere Aufstellung der Elementarzelle gefunden werden.

Tabelle 8 Gitterkonstanten und kristallographische Daten von $[\text{Ag}(\text{abipy})(18\text{-}c\text{-}6)][\text{Ag}(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]$.

$[\text{Ag}(\text{abipy})(18\text{-}c\text{-}6)][\text{Ag}(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]$	
Summenformel	$\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_{14}\text{C}_{32}\text{H}_{42}$
RG (Nr.)	$P\text{-}1$ (2)
$a / \text{\AA}$	13.453(1)
$b / \text{\AA}$	14.830(1)
$c / \text{\AA}$	21.266(1)
$\alpha / ^\circ$	90.01(0)
$\beta / ^\circ$	91.30(0)
$\gamma / ^\circ$	105.99(0)
$V / \text{\AA}^3$	4077.4(3)
Z	4
GooF	1.078
R_{all}	0.073

Die Kristallstruktur beinhaltet zwei kristallographisch unterschiedliche, kationische LCP Segmente $[\text{Ag}(\kappa^6\text{-}18\text{-}c6)(\text{-}\mu\text{-abipy})]^+$, sowie zwei kristallographisch unterschiedliche anionische Segmente $[\text{Ag}(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]^-$ (Abbildung 54). Zwei der drei Silberatome der LCP-Stränge liegen auf speziellen Lagen (1*a* und 1*c*) woraus sich die Inversionssymmetrie des einen LCP-Strangs ergibt. Mit der zweizähligen allgemeinen Lage der Raumgruppe ergibt sich so ein Formelinhalt je Elementarzelle von $Z = 4$.

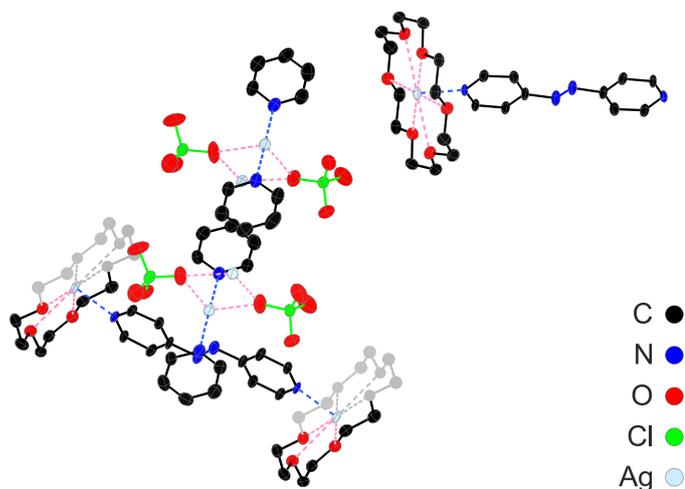


Abbildung 54 Asymmetrische Einheit von $[\text{Ag}(\mu\text{-abipy})(\kappa^6\text{-18-c-6})][\text{Ag}(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]$. Die Wasserstoffatome sind für eine bessere Übersicht nicht dargestellt. Alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Schwingungsellipsoide weisen keine Auffälligkeiten auf.

Die in Abbildung 54 gezeigten Schwingungsellipsoide weisen eine akzeptable Form und Größe auf und zeigen keine Auffälligkeiten. Der besseren Übersichtlichkeit halber wird die asymmetrische Einheit in ihren zwei Bestandteilen diskutiert: dem anionischen und dem kationischen Teil.

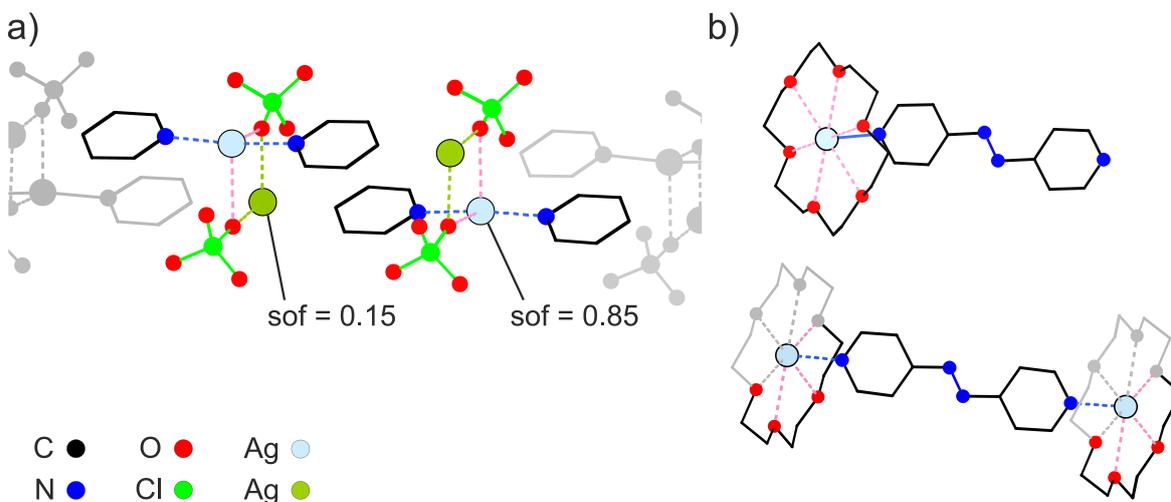


Abbildung 55 Getrennte Darstellung der asymmetrischen Einheit: a) der anionische Teil besteht aus zwei $[\text{Ag}(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]^-$ -Einheiten. Diese beinhalten ein Silberatom, welches durch eine Besetzungsfehlordnung zwei Positionen einnehmen kann (Ag , Ag^*). Neben einer Position mit dem Besetzungsgrad 0.85 (Ag) liegt eine weitere Position mit einem Besetzungsgrad von 0.15 (Ag^*) vor. Durch das π - π -Stacking der Pyridin-Moleküle entsteht eine Zickzack-Kette, wobei die Fehlordnung der Silberatome den Schluss nahelegen, dass es eine Lagenfehlordnung der gesamten Kette gibt, in der Form, dass diese um $\frac{1}{2}$ in der Longitudinalen gegeneinander verschoben sind. b) Der kationische Teil besteht aus $[\text{Ag}(\text{abipy})(18\text{-c6-})]^+$ -Einheiten. Der grundlegende Aufbau dieses Teils unterscheidet sich nicht von dem der anderen LCPs. Der obere LCP-Strang beinhaltet nur Atome auf allgemeinen Lagen, wohingegen der untere Strang zwei Silberatome beinhaltet, die auf einem Inversionszentrum liegen.

Der anionische Teil $[\text{Ag}(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]^-$ (Abbildung 55a) ist aus linear koordinierten Silberbispyridin-Einheiten aufgebaut, deren Pyridinringe coplanar orientiert sind. Die einzelnen Komplexe sind entlang der Koordinationsachse N-Ag-N angeordnet, wobei sie so gegeneinander verschoben vorliegen, dass je zwei Pyridinringe π - π -Wechselwirkungen ausbilden können. Die paarweise Anordnung der Pyridinringe erfolgt dabei für eine *py*-Ag-*py*-Einheit immer zur gleichen Seite. Entlang einer gedachten Linie parallel zur Koordinationsachse des Silbers (N-Ag-N) ergibt sich eine Zickzack Anordnung der Silberatome. Das Silberatom des Komplexes wird dabei zusätzlich durch jeweils zwei Perchlorationen koordiniert ($\bar{d}_{\text{Ag-O}} = 2.550 \text{ \AA}$). Dabei ergibt sich zusammen mit der Koordination durch die Stickstoffatome aber keine quadratisch planare oder tetraedrische, sondern eine wippenförmige Koordinationsumgebung für das Silberatom ($\angle_{\text{O-Ag-O}'} = 94^\circ$; $\angle_{\text{N-Ag-N}'} = 172^\circ$). Bei dieser Beschreibung des Fragments verbleibt hinter dem para-Kohlenstoffatom der Pyridinmoleküle eine nicht vernachlässigbare Restelektronendichte. Diese kann als Besetzungsfehlordnung von Silber beschrieben werden, wobei sich eine Besetzung von etwa 1:6 ergibt (Abbildung 55, Ag^{*}). Unter der Annahme einer Orientierungsfehlordnung der Pyridinmoleküle ergibt sich eine zweite, entlang der Koordinationsachse um $\frac{1}{2}$ verschobene, Kette. Innerhalb dieser zweiten Zickzack-Kette koordinieren ebenfalls je zwei Perchloratanionen ein Silberatom. Hierbei ergibt sich die gleiche wippenartige Koordination wie beim ersten Silberatom.

Für jedes Silberatom kann, neben den beiden nächsten Sauerstoffatomen, ein weiteres Sauerstoffatom mit einem Abstand von ($\bar{d}_{\text{Ag-O}} = 3.167 \text{ \AA}$) gefunden werden. Dieses Sauerstoffatom ist Teil eines Perchlorations, welches das Silberatom bereits durch eines seiner Sauerstoffatome koordiniert. Die Perchlorationen sind dabei in der Art angeordnet, dass je ein Anion das Silberatom der höherbesetzten Position mit zwei Sauerstoffatomen chelatisiert und das andere Anion von der entgegengesetzten Seite mit nur einem Sauerstoffatom koordiniert. Für die niederbesetzte Position des Silberatoms ergibt sich die gleiche Koordination, wobei das Anion, welches das zuvor beschriebene Silberatom chelatisierend koordiniert, dieses Silberatom nun nur durch das Sauerstoffatom mit dem geringsten Abstand zur höherbesetzten Position koordiniert und umgekehrt.

In Bezug auf die Pyridinmoleküle kann die aufgrund der Besetzungsfehlordnung des Silberatoms zu erwartende Orientierungsfehlordnung röntgenographisch nicht gefunden werden. Dies liegt darin begründet, dass der Unterschied in der Elektronendichte von Stickstoff und Kohlenstoff zu gering ist, um ihn unter diesen Bedingungen deutlich auflösen zu können.

Der kationische Teil der Kristallstruktur (Abbildung 55b) besteht aus zwei kristallographisch unterschiedlichen LCP-Segmenten. Beide enthalten die typische Silber-18-*c*-6-Koordinationsumgebung wie sie auch bei den anderen Silber(I)-LCPs vorliegt. Die Koordinationsumgebung des Silberatoms ist analog zu den Verbindungen $[\text{Ag}(\text{bp})(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$ und $[\text{Ag}(\text{dte})(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$ und kann als kationische Einheit der Zusammensetzung

[Ag(*abipy*)(18-*c-6*)]⁺ zusammengefasst werden. Das Silberatom wird auch hier quasi-hexagonal-planar durch die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers koordiniert. Analog zu [Ag(*bp*)(18-*c-6*)]ClO₄ werden die axialen Positionen durch die Pyridylgruppen des Linkers eingenommen, wobei die Pyridylgruppen orthogonal zu der durch die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers aufgespannten Fläche stehen.

Die beiden Teile – anionisch und kationisch – bilden jeweils eindimensionale Stränge aus, die sich zu Schichten mit parallel orientierten Strängen zusammenlagern. In der Kristallstruktur sind die anionischen und kationischen Schichten abwechselnd gestapelt. Innerhalb einer kationischen Schicht liegt nur jeweils eines der kristallographisch unterschiedlichen LCP-Segmente sortenrein vor. Eine genauere Betrachtung der Anordnung der LCP-Stränge innerhalb der Kristallstruktur erfolgt im Vergleich mit anderen LCPs in Abschnitt 4.1.5.

4.1.3.3 [Hg(*dte*)(18-*c-6*)]

Die Untersuchung von Quecksilber auf die Eignung als Zentralatom für LCPs waren so ausgelegt, dass verschiedene Synthesen, die im Silbersystem erfolgreich waren, auf das Quecksilbersystem angepasst wurden. Eine Verbindung, die bei diesen Untersuchungen gefunden wurde, war der in Abschnitt 4.1.2.3 vorgestellte Quecksilberbispyridin-Komplex. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit dieses Komplexes mit der Molekülstruktur der analogen Silber(I)-Verbindung, wurde die dort vorhandene Koordinationseinheit [Hg(18-*c-6*)]²⁺ als vielversprechende Baueinheit für ein mögliches LCP betrachtet.

Die tendenziell hohe Affinität von Quecksilber zu Schwefel war ein Grund dafür, den Schwerpunkt bei der Synthese eines LCPs auf die Untersuchung von Reaktionen mit dem *dte*-Linker zu legen.⁵

Bei der Reaktion mit dem *dte*-Linker war die Ausbildung eines Feststoffs zu beobachten, der sich aus einem farblosen, flockigen Präzipitat und einem Anteil gelblich gefärbter, aber transparenter und leicht verwachsener Kristalle zusammensetzte (Abbildung 56).

⁵ Die praktischen Arbeiten fanden im Rahmen des Forschungspraktikums von Dennés Nettelroth statt.^[148]

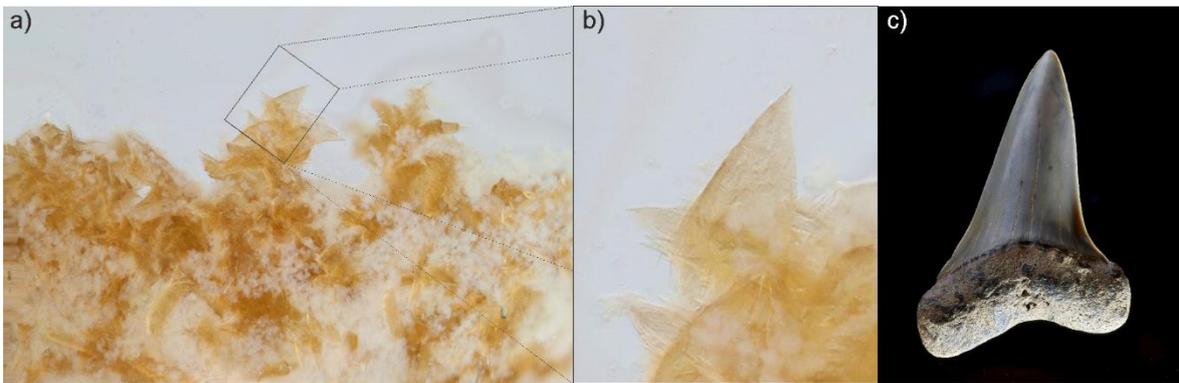


Abbildung 56 a) Fotografie des Feststoffs nach der Reaktion unter Methanol/THF. Es sind zwei unterschiedliche Reaktionsprodukte zu erkennen: Ein feiner, farbloser, und flockiger Niederschlag und transparente, gelblich gefärbte Kristalle, die von ihrer Form her an Haifischzähne erinnern, die an ihrer Basis miteinander verwachsen sind. b) In der Vergrößerung ist ein Teil eines Kristalls zu erkennen, der in seiner dreieckigen Form und seiner stärkeren Basis an einen Haifischzahn (c) erinnert. c) Fossiler Zahn eines Mako-Hais.^[128]

Unter dem Lichtmikroskop wurde ein Kristallaggregat vorsichtig zerteilt und ein vielversprechendes Stück unter Immersionsöl auf einen Goniometerkopf aufgenommen (Abbildung 57). Bei längerem Kontakt mit dem Immersionsöl war eine dunkle Verfärbung des Kristalls zu beobachten, die auf eine oberflächliche Zersetzung des Kristalls zurückzuführen ist.

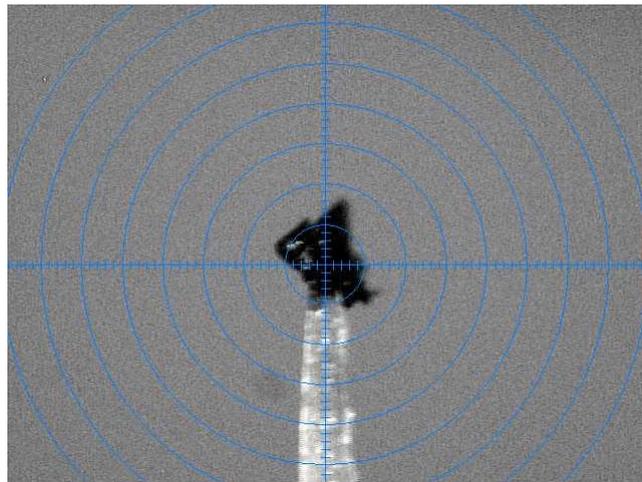


Abbildung 57 Bild eines Kristalls der Synthese von $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, 18-c-6 und *dte* auf der Kaktusnadel des Goniometerkopfs, aufgenommen mit der Mikroskopkamera des Einkristalldiffraktometers. Die dunkle Verfärbung trat erst nach dem Kontakt mit dem verwendeten Immersionsöl auf. Die typische haifischzahnartige Form der Kristalle (Abbildung 56) ist auch hier zu beobachten. Dabei zeigt die Spitze des „Zahns“ nach rechts-oben und die breitere Basis nach links-unten.

Für Versuche der Kristallstrukturlösung wurden verschiedene Datensätze von verschiedenen Kristallen aufgenommen. Die einzelnen Flächendetektoraufnahmen zeigten dabei scharfe und gut abgegrenzte Reflexe. Trotzdem ergaben sich Probleme bei der Bestimmung der Gitterkonstanten. Eine genauere Betrachtung einer größeren Anzahl von Reflexen (ca. 250) im reziproken Raum zeigte, dass es sich um einen Zwillingskristall handeln muss. Eine

manuelle Zuordnung der Reflexe führte zu zwei Elementarzellen mit identischen Gitterkonstanten.

Es wurde eine monokline, *C*-zentrierte Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 21.30 \text{ \AA}$, $b = 13.24 \text{ \AA}$, $c = 10.66 \text{ \AA}$, $\beta = 112.70^\circ$ und einem Elementarzellvolumen von $V = 2773 \text{ \AA}^3$ gefunden. Die Strukturlösung zeigte eine Kristallstruktur, deren Molekülfragmente für sich genommen sinnvoll beschrieben werden konnten, die jedoch in ihrer Anordnung im Kristall als chemisch nicht sinnvoll bewertet werden muss. Die Gütefaktoren der Strukturlösung spiegelten dies ebenfalls wieder (Abbildung 58).

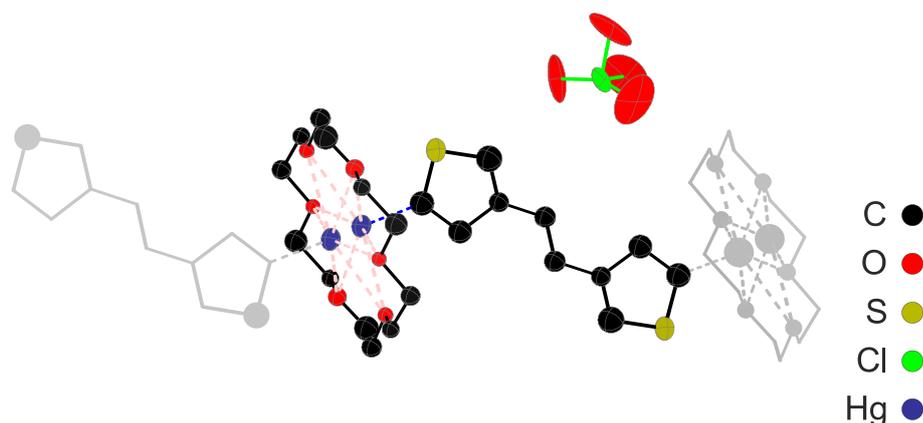


Abbildung 58 Anhand der erhaltenen Kristalle konnte die Kristallstruktur des Produkts der Synthese von $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, 18-c-6 und *dte* nicht abschließend aufgeklärt werden. Die Abbildung zeigt exemplarisch einen Ausschnitt der Kristallstruktur nach einigen Verfeinerungsschritten. Verschiedene Werte der Strukturverfeinerung zeigen, dass es sich bei dem gezeigten Strukturausschnitt wahrscheinlich um Artefakte handelt, die in dieser Form nicht zusammengesetzt sind. Zum Beispiel zeigt sich bei der Betrachtung des Linkers, dass die Koordination durch ein Kohlenstoffatom stattfindet. Insbesondere an dieser Stelle ergeben sich keine sinnvollen Elektronendichten, die sich in dieser Darstellung nur indirekt durch ungewöhnliche thermische Parameter andeuten. Derartige Artefakte sind typisch für Kristallstrukturlösungen, denen eine falsche Raumgruppe zu Grunde liegt. In diesem Fall wurden alle 15 möglichen Raumgruppen getestet, wobei für keine eine zufriedenstellende Lösung gefunden werden konnte. Abgesehen davon lassen sich neben dem Hg-Atom sowohl ein Kronenether, ein *dte*-Molekül und ein Perchloration finden, was als Indiz für eine erfolgreiche Synthese eines LCPs gewertet werden kann.

Eine genauere Betrachtung der diffraktometrischen Daten zeigt vergleichbare Intensitäten der Reflexe der beiden Zwillinge. Der Unterschied zwischen beiden lässt sich so beschreiben, dass \vec{b}^* des zweiten Zwillings $-\vec{b}^*$ des ersten Zwillings entspricht. Die beiden anderen reziproken Vektoren zeigen keinen offensichtlichen Zusammenhang zu dem jeweils anderen Zwilling. Der linke Teil von Abbildung 59 zeigt die Reflexe der gefundenen Zwillinge im reziproken Raum, mit Blick entlang \vec{a}^* . Da die Zuordnung der Reflexe händisch erfolgte und es durch die Beschränkungen der verwendeten Software nur begrenzt möglich war in der Darstellung dicht beieinanderliegende Reflexe zu trennen, gibt es vereinzelte Ausreißer bei der Zuordnung. Abgesehen von diesen passt der größte Teil der Reflexe sehr gut zu den Gitterkonstanten. Die Blickrichtung ist dabei so gewählt, dass die zugehörige

b^* -Achse horizontal verläuft. Der Winkel zwischen \vec{a}^* und \vec{c}^* beträgt wie zwischen den beiden korrespondierenden Vektoren des realen Raums 90° (Zusammenhang zwischen realen und reziproken Gittervektoren: Abschnitt 7.1). Der rechte Teil von Abbildung 59 zeigt dieselbe Blickrichtung, zeigt aber zusätzlich die Reflexe des Zwillings (rot). Es ist gut zu erkennen, dass beide Zwillinge den gleichen Abstand entlang b^* aufweisen. Für den roten Zwilling zeigt der Blick nicht orthogonal auf die beiden verbleibenden reziproken Achsen, zugunsten einer besseren Übersicht ist daher nur die b^* -Achse in der Abbildung gezeigt.

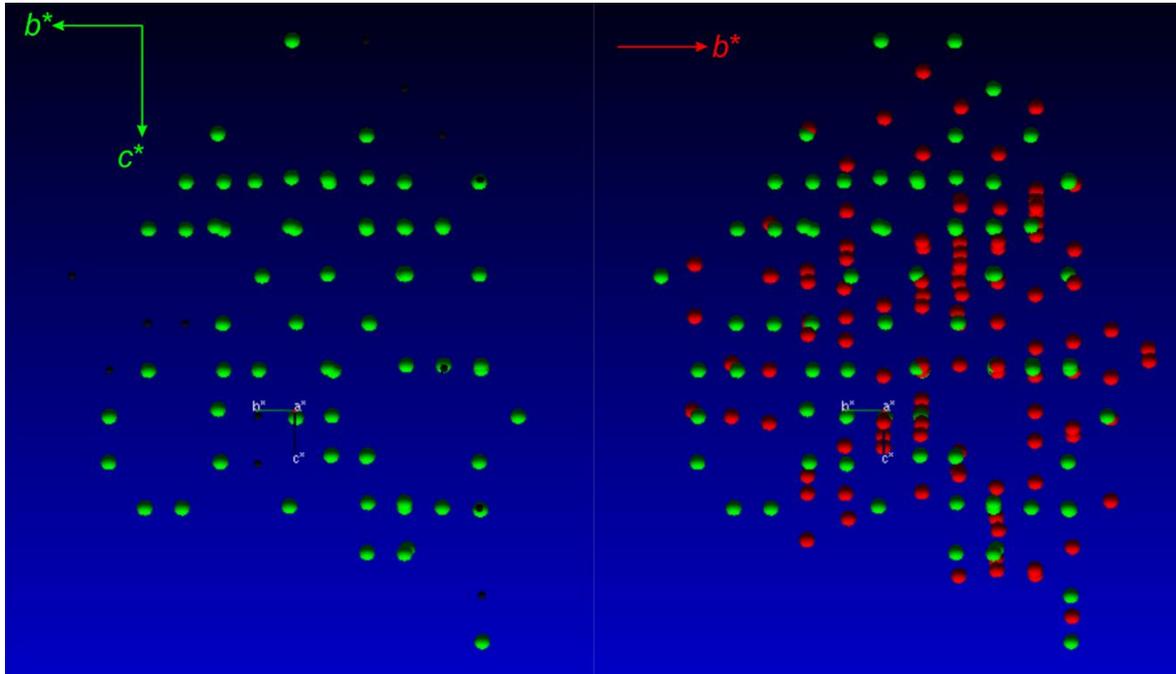


Abbildung 59 Darstellung der für die Bestimmung der Gitterkonstanten aufgenommenen Reflexe im reziproken Raum (Python-Software von Bruker). Alle reziproken Gitterpunkte einer Farbe gehören zu einem Satz von Gitterkonstanten. Links: Blick entlang von \vec{a}^* des zu den grünen Reflexen gehörenden Kristalls. Die reziproken Vektoren sind der besseren Übersicht halber in der Bildecke vergrößert dargestellt und mit ihrem tatsächlichen Betrag kleiner in der Abbildung gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass für alle hier dargestellten Reflexe durch eine Kombination der reziproken Vektoren ein Ortsvektor für den entsprechenden Reflex gebildet werden kann. Die kleinen schwarzen Punkte sind Reflexe geringerer Intensität. Rechts: Neben den Reflexen des Kristalls, welche in der linken Abbildung in grün gezeigt sind, sind hier zusätzlich die Reflexe des Zwillingskristalls in rot gezeigt. Die Blickrichtung ist dieselbe wie in der linken Darstellung. Der in rot gezeigte Vektor entspricht der Richtung des reziproken Vektors des „roten“ Kristalls, welcher orthogonal zur Blickrichtung ist. Für den „roten“ Kristall liegen weder \vec{a}^* noch \vec{c}^* in derselben Ebene. Es ist gut zu erkennen, dass die roten Reflexe in dieser Blickrichtung in Schichten angeordnet sind, die um \vec{b}^* verschoben sind.

Die entsprechende Darstellung mit Blick entlang \vec{b}^* (Abbildung 60) zeigt gut den Zusammenhang zwischen beiden Zwillingen. Beide Zwillinge weisen naturgemäß die gleichen Vektoren auf, die sich nur in ihrer Orientierung im Raum unterscheiden. Abgesehen von der Verdrehung entlang \vec{b}^* weisen die beiden \vec{b}^* -Vektoren in entgegengesetzte Richtungen (rechtshändiges Koordinatensystem). Der Vektor \vec{b}^* des zweiten Zwillings (rot) zeigt dabei

in die Bildebene und \vec{b}^* des ersten Zwillings (grün) weist dementsprechend auf den Betrachter.

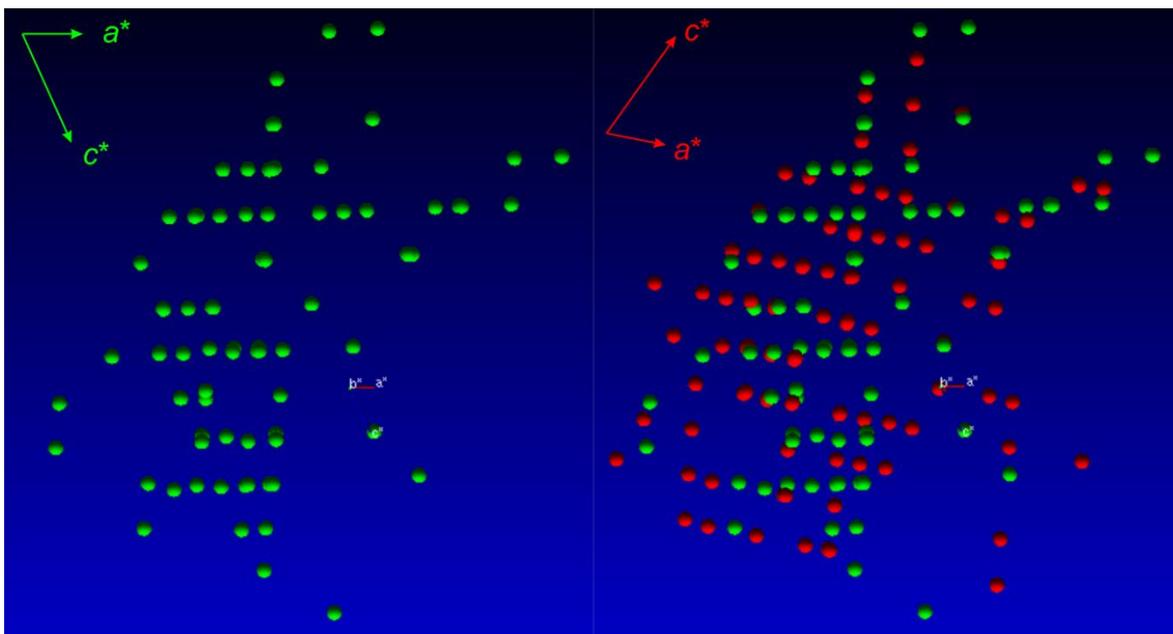


Abbildung 60 Darstellung der für die Bestimmung der Gitterkonstanten aufgenommenen Reflexe im reziproken Raum (Python-Software von Bruker) mit Blickrichtung entlang von \vec{b}^* des „grünen“ Kristalls, beziehungsweise $-\vec{b}^*$ des roten Kristalls. Links: Die Reflexe des Kristalls zeigen einen geringen Abstand entlang der \vec{a}^* Richtung, was zu erwarten ist, da es sich bei a um den Wert mit der größten Länge handelt. Rechts: Die Reihen der \vec{a}^* Richtung sind auch für den „roten Zwillings“ gut zu erkennen. Es zeigt sich dabei, dass \vec{a}^* des „roten Zwillings“ einen Winkel mit \vec{a}^* des „grünen Zwillings“ aufspannt, der ungleich 0° , sodass die höheren Reflexe beider Zwillinge immer weiter auseinanderrücken. Eine genauere Betrachtung zeigt zudem, dass die reziproken Gitterkonstanten nicht nur entlang der b^* -Achse gegeneinander verdreht sind, sondern die b^* -Achsen in entgegengesetzte Richtungen zeigen.

In diesem Fall handelt es sich wahrscheinlich um einen partiell meroedrischen *Achsenzwillings*. Es ist also eine teilweise Koinzidenz von Reflexen beider Zwillinge zu beobachten. Im Falle eines nicht meroedrischen Zwillings sollte die rechnerische Isolierung der Reflexe eines Zwillings eine Kristallstrukturbestimmung ermöglichen. Wie oben gezeigt, ergab dies kein zufriedenstellendes Ergebnis. Eine nachträgliche Betrachtung ausgewählter Detektorbilder zeigte tatsächlich die Koinzidenz einiger Reflexe der beiden Zwillinge. Als Ergebnis dieser Betrachtungen wurde versucht, die Verzwilligung durch veränderte Synthese- und Kristallisationsbedingungen zu unterbinden, unter anderem durch einen Wechsel des Lösungsmittels und verschiedene Übersichtungsversuche. Dies führte jedoch zu keiner Verbesserung.

Auch wenn die Kristallstruktur nicht aufgeklärt werden konnte, so zeigen sich dennoch Indizien, die für eine erfolgreiche Synthese eines auf Quecksilber basierenden, linearen Koordinationspolymers sprechen:

1. Die Gitterkonstanten ergeben ein Elementarzellvolumen von etwa 2770 \AA^3 welches in etwa dem Volumen der Silber(I)-basierten LCPs entspricht ($[\text{Ag}(\text{dte})(18\text{-c-6-})]\text{ClO}_4 \approx 2680 \text{ \AA}^3$).
2. Die Lösung der Datensätze, bei denen das Zwillingsproblem ignoriert wurde, zeigen ein Schweratom umgeben von einem 18-c-6-Molekül mit den zu erwartenden Bindungslängen, ein *dt*-Molekül, ebenfalls mit den zu erwartenden Bindungslängen und ein stark fehlgeordnetes Perchlorat-Molekül (Abbildung 58).
3. Blindproben deuten auf eine Reaktion des Quecksilbers mit dem Linker hin.

Anhand der Strukturlösung, bei der das Zwillingsproblem ignoriert wurde, können allerdings auch Indizien gefunden werden, welche gegen das Vorliegen eines Hg(II)-LCPs sprechen:

1. Die unfertige Strukturlösung zeigt ein Perchloration je Quecksilberatom. Dies würde dafür sprechen, dass das Quecksilberatom in der Oxidationsstufe +I vorliegt.
2. Das Quecksilberatom sitzt zwar mittig zwischen den Sauerstoffatomen des Kronenetherings, allerdings ist es senkrecht zu der durch die Sauerstoffatome aufgespannten Fläche verschoben.

Andere Details der Kristallstruktur können wiederum gegen die Deutung der Kristallstruktur als Indiz für eine Reduktion des Quecksilbers und für die Bildung eines LCPs herangezogen werden. Da die Kristallstruktur aber nicht abschließend gelöst werden konnte, sind die Auswertungen derartiger Artefakte von vornherein mit einer hohen Unsicherheit behaftet und eine abschließende Klärung kann auf diesem Wege nur durch die Auswertung eines besseren Datensatzes erfolgen. Dementsprechend lassen die angeführten Punkte so zwar keine endgültige Aussage zur genauen Zusammensetzung des Produkts zu, jedoch lässt sich aus ihnen, in Kombination mit der nachgewiesenen Komplexverbindung $[\text{Hg}(\text{py})_2(18\text{-c-6})](-\text{ClO}_4)_2$ (Abschnitt 4.1.2.3), das Quecksilbersystem als ein grundsätzlich vielversprechendes Reaktionssystem für künftige Synthesen von LCPs ableiten.

4.1.3.4 $[\text{Ag}(\text{bp})(18\text{-c-6})]\text{NO}_3 \cdot \text{solv}$

Im Gegensatz zur Synthese des LCP-Rückgrates $[\text{Ag}(\text{bp})(18\text{-c-6})]^+$ ausgehend von Silber(I)perchlorat, führte der Einsatz von Silber(I)nitrat, anstelle von Silber(I)perchlorat, unter gleichen Bedingungen meist zu einem weniger kristallinen Produkt. In einigen Fällen konnte zudem eine wenig kristalline Nebenphase beobachtet werden. Durch eine Reihe von Versuchen, bei denen entweder der Linker oder der Kronenether weggelassen wurde, konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Nebenphase um ein Koordinationspolymer von Silber(I) und *bp* ohne 18-c-6 handelt.

Eine auf einige Monate verlängerte Kristallisationszeit der ursprünglichen Reaktion ergab Einkristalle eines LCPs. Die Zusammensetzung der Verbindung konnte als $[\text{Ag}(\text{bp})(18\text{-c-6})]\text{NO}_3$ bestimmt werden. Die Kristallstruktur dieser Verbindung weist eine hohe strukturelle Ähnlichkeit zu der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{bp})(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$ ^[3] auf: Die Verbindung kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe $I2/a$ (15). Die Gitterkonstanten betragen $a = 13.297 \text{ \AA}$, $b = 13.486 \text{ \AA}$, $c = 15.919 \text{ \AA}$, $\beta = 99.45^\circ$ und ergeben ein Elementarzellvolumen von 2816 \AA^3 .

Tabelle 9 Kristallographische Daten von $[\text{Ag}(\text{dte})(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$.(*Simuliert als Sauerstoffatom.)

	$[\text{Ag}(\text{bp})(18\text{-c-6})]$ $\text{NO}_3 \cdot \text{solv}$
Summenformel	$\text{Ag}_1\text{N}_3\text{O}_9\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{X}^*$
RG (Nr.)	$I2/a$ (15)
$a / \text{ \AA}$	13.297(1)
$b / \text{ \AA}$	13.486(1)
$c / \text{ \AA}$	15.919(1)
$\beta / ^\circ$	99.45(0)
$V / \text{ \AA}^3$	2815.9(1)
Z	4
GooF	1.058
R_{all}	0.075

Die asymmetrische Einheit (Abbildung 61) enthält eine halbe Formeleinheit des LCPs, wodurch sich mit der achtzähligen allgemeinen Lage ein Formelinhalt je Elementarzelle von $Z = 4$ ergibt. Insgesamt drei Atome weisen dabei eine spezielle Lage auf: analog zu $[\text{Ag}(\text{dte})(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$ liegt das Silberatom auf einem Inversionszentrum ($4d$) und das Nitrat anion mit dem Stickstoffatom und einem der Sauerstoffatome auf einer zweizähligen Drehachse ($4e$) (Abbildung 61).

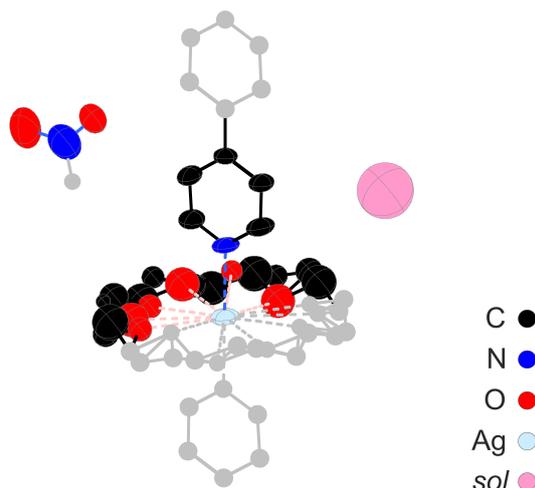


Abbildung 61 Ausschnitt der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{bp})(18\text{-c-6})]\text{NO}_3$: Der Inhalt der asymmetrischen Einheit ist farbig hervorgehoben. Die Restelextronendichte, die auf Solvensmoleküle zurückgeführt wurde, ist als Sauerstoffatom verfeinert (*sol*). Die Schwingungsellipsoide des eigentlichen LCP-Strangs weisen eine sinnvolle Größe auf. Im Vergleich dazu sind die Schwingungsellipsoide des Nitratanions deutlich größer, was mit dessen Position innerhalb der Kristallstruktur ohne wesentliche Wechselwirkungen erklärt werden kann. Die Lage des Kronenethers weist eine deutliche Lagenfehlordnung auf, welche mit einem 4:1-Fehlordnungmodell beschrieben wird. Diese Atompositionen konnten sinnvoll nur isotrop verfeinert werden.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Kristallstrukturen mit 18-*c-6*, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, weist das 18-*c-6*-Molekül in diesem konkreten Fall eine merkliche Lagenfehlordnung auf, die im Modell mit einer Besetzung von etwa 4:1 zufriedenstellend beschrieben werden konnte. Insgesamt sind die Schwingungsellipsoide des Kronenethers mit dem niedrigeren Besetzungsfaktor vergleichsweise groß, was auf eine noch etwas geringere Besetzung hindeutet. Aufgrund der räumlichen Nähe der Atome beider Ringe war eine genauere Lösung des Fehlordnungsproblems nicht möglich. Der Kronenether zeigt keine nennenswerten Interaktionen abgesehen von der Koordination zum Silberatom. So kann die diffuse Elektronendichte in diesem Bereich der Kristallstruktur, die sich auch in den größeren Schwingungsellipsoiden der Atompositionen des geringer besetzten Kronenethers ausdrückt, dadurch sinnvoll erklärt werden. Das Nitratanion liegt – wie auch das Perchlorat-Anion im Fall von $[\text{Ag}(\text{bp})(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$ – isoliert vor und weist akzeptable Schwingungsellipsoide auf. Die thermischen Parameter des eigentlichen LCP-Gerüsts, also des Silberatoms und des Linkermoleküls, sind vergleichsweise klein und weisen keine besonderen Abweichungen vom erwarteten Verhalten auf.

Insgesamt ergibt sich im Vergleich mit der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{bp})(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$ eine etwas weniger dicht gepackte Stapelung (genauere Betrachtung der Stapelung in der Kristallstruktur erfolgt in Abschnitt 4.1.5), also ein größeres Volumen je Formeleinheit. Diese weniger dichte Stapelung zeigt sich auch in einer Restelextronendichte die – ähnlich

zur Position des Nitratanions – eher isoliert vorliegt. Sie kann auf das Lösungsmittel Ethanol oder auf in den Edukten enthaltenes Wasser zurückgeführt, jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Auch ist diese Elektronendichte geringer als es die Anwesenheit eines Moleküls Ethanol oder Wasser zur Folge hätte. Eine mögliche Erklärung hierfür kann eine Kombination einer Besetzungs- und Lagenfehlordnung, eventuell auch unterschiedlicher Moleküle sein. Der vergleichsweise kleine Raum, in dem sich diese Restelektronendichte befindet, legt eher die Anwesenheit von Wasser als von Ethanol nahe.

4.1.3.5 LCPs ohne Kronenether

Da 18-c-6 mit den im Vergleich zu *N*-Donor-Gruppen schwächeren *O*-Donor-Funktionen ein eher schwacher Ligand ist, kann es vorkommen, dass andere Bestandteile der Reaktionslösung in Konkurrenz zum Kronenether treten und statt diesem an das Metallkation koordinieren. Dies hat zur Folge, dass die äquatoriale Ebene des Silberatoms nicht mehr abgeschirmt wird. Die Bildung von Nebenphasen war abhängig vom verwendeten Lösungsmittel in einigen Pulverdiffraktogrammen zu beobachten^[3]. Im Zuge verschiedener Synthesen wurden so Verbindungen gefunden, die zwar ein LCP mit dem gewünschten Linker aufweisen, deren Silberatome aber keinen Kronenether mehr tragen. Ein bereits zuvor gefundenes Beispiel für diese Beeinflussung ist die Verbindung $[\text{Ag}(bp)(\text{H}_3\text{CCN})]\text{ClO}_4$, bei der die Koordination des Silbers durch das als Lösungsmittel eingesetzte Acetonitril erfolgt und nicht durch den Kronenether.^[3] Dieses Beispiel zeigt gut, wie der Wechsel des Lösungsmittels von Ethanol (Polarität = 5.2^[126]) zu dem polareren Lösungsmittel Acetonitril (Polarität nach SNYDER = 6.2^[126]) sowie der Wechsel der Selektivität ($\equiv\text{N}$ statt $-\text{OH}$), eine so große Konkurrenz für den Kronenether bewirkt, dass dieser nicht mehr Teil der gebildeten Kristallstruktur ist. Bei den Versuchen dieser Arbeit wurden zwei weitere Verbindungen gefunden, die LCPs ohne 18-c-6 darstellen.

$[\text{Ag}(bp)(\text{NO}_3)]$

Bei der Verwendung von Silbernitrat mit 18-c-6 und *bp* in Acetonitril werden Einkristalle erhalten, deren Zusammensetzung als $[\text{Ag}(bp)(\text{NO}_3)]$ beschrieben werden kann. Die Kristallisation verlief mit einer moderaten Geschwindigkeit, sodass sich die Verbindung bereits nach Minuten bis Stunden in Form von Einkristallen bildete.

Die grundsätzliche Kristallstruktur dieser Verbindung ist bereits bekannt^[129,130], aber im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen hydrothermalen Synthese mit einer recht aufwändigen Temperaturrampe konnte die Verbindung hier in einer simplen Raumtemperatursynthese erhalten werden. Eine Physisorptionsmessung mit Argon zeigte auch, dass diese Verbindung – entgegen der Aussage der Literatur – nicht porös ist.

Da die Kristallstruktur im Rahmen der Phasenanalyse anhand der Diffraktometrie an den in einer anderen Synthese erzeugten Einkristallen erfolgte, findet die Betrachtung im Rahmen dieser Arbeit anhand der experimentell gefundenen Kristallstruktur statt.

Die Kristallstruktur der Verbindung zeigt ein lineares Koordinationspolymer, welches Silber-Nitrat- und Silber-Silber-Kontakte aufweist, jedoch keinen Kronenether beinhaltet. Auch in diesem Fall zeigte sich der Einfluss des Lösungsmittels wie bei der oben beschriebenen Verbindung $[\text{Ag}(bp)(\text{H}_3\text{CCN})]\text{ClO}_4$. Im Unterschied zu dieser Verbindung wird die Valenz des Silberatoms nicht durch das Lösungsmittel, sondern durch Nitrat abgesättigt. Der Unterschied zwischen diesen beiden Verbindungen zeigt deutlich den Einfluss des Nitrations als schwaches, aber immer noch stärker als Perchlorat koordinierendes Anion. Diese Beobachtung deckt sich mit der deutlich schlechteren Kristallisation von $[\text{Ag}(bp)(18-c-6)]\text{NO}_3$ im Gegensatz zu $[\text{Ag}(bp)(18-c-6)]\text{ClO}_4$. Insbesondere im Vergleich mit der im nächsten Abschnitt beschriebenen Verbindung, welche Tetrafluoroborat als Anion beinhaltet, zeigt sich dieser stärkere Einfluss des Nitrations.

$[\text{Ag}(bp)(\text{NO}_3)]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Fddd$ (70) mit den Gitterkonstanten $a = 9.917 \text{ \AA}$, $b = 12.828 \text{ \AA}$, $c = 34.390 \text{ \AA}$ ($a = 9.914 \text{ \AA}$, $b = 34.488 \text{ \AA}$, $c = 12.963 \text{ \AA}$ nach Lit.^[130]) und einem Elementarzellvolumen von $V = 4370.1 \text{ \AA}^3$. Die Molekülstruktur des LCPs weist eine relativ hohe Symmetrie auf, so liegt das Silberatom auf einer zweizähligen Drehachse ($16f \cdot 2$) und das Stickstoffatom des Nitratanions auf einer weiteren zweizähligen Drehachse ($16g \cdot 2$). Die verbleibenden Atome liegen auf allgemeinen Lagen und es ergibt sich für die asymmetrische Einheit (Abbildung 62 farbig hervorgehoben) ein Inhalt von $\frac{1}{2}[\text{Ag}(bp)(\text{NO}_3)]$. Die allgemeine Lage dieser Raumgruppe ist 32-zählig, woraus sich ein Elementarzellinhalt von $Z = 16$ ergibt.

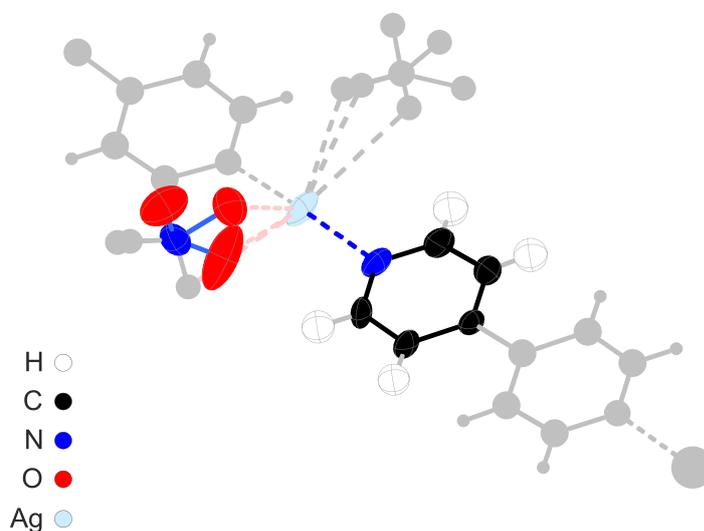


Abbildung 62 Asymmetrische Einheit von $[\text{Ag}(bp)(\text{NO}_3)]$. Alle thermischen Parameter liegen in einem akzeptablen, niedrigen Bereich, einzig die Sauerstoffatome des fehlgeordneten Nitratanions zeigen größere Schwingungsellipsoide.

Abgesehen von denen des Nitratianions weisen alle Schwingungsellipsoide eine zu erwartende Form und Größe auf. Die ungewöhnlich ausgedehnten Schwingungsellipsoide des Nitratianions lassen sich durch dessen Lagenfehlordnung erklären. Dieses weist zwei Orientierungen in der Kristallstruktur auf, die sich kristallographisch so beschreiben lassen, dass das Nitration auf einer zweizähligen Drehachse ($16g \cdot 2$) liegt, die (leicht verkippt) entlang der dreizähligen Drehachse der Molekülsymmetrie verläuft. In der Kristallstruktur ergeben sich so für die Sauerstoffatome des Nitrations sechs halbbesetzte Positionen.

Das Nitratianion koordiniert mit seinen drei Sauerstoffatomen zwei Silberatome. Hierbei erfolgt die Koordination zur einen Seite chelatisierend mit zwei Sauerstoffatomen und zur anderen Seite mit einem Sauerstoffatom. In Abbildung 63 ist die Koordinationssituation für das Silberatom dargestellt, wobei die Positionen der jeweils zweiten möglichen Orientierung des Anions in hellgrau dargestellt sind.

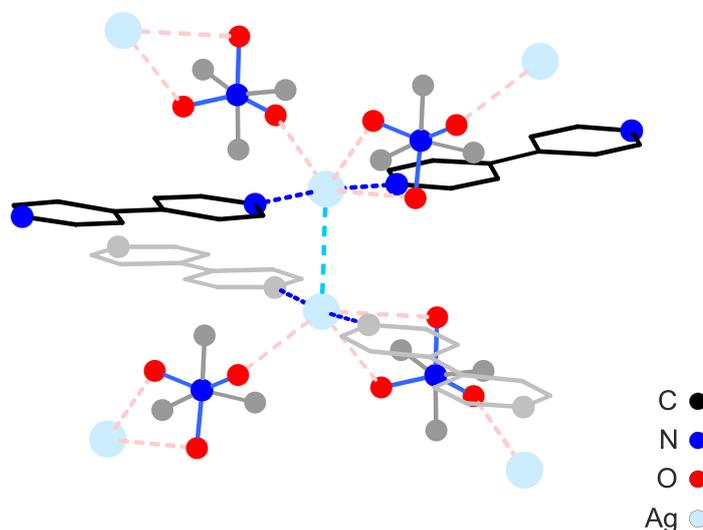


Abbildung 63 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[Ag(bp)(NO_3)]$. Das Nitratianion kann zwei Orientierungen einnehmen, in denen es jeweils zur einen Seite ein Silberatom mit zwei Sauerstoffatomen und zur anderen Seite mit einem Sauerstoffatom koordiniert. In diesem Ausschnitt ist auch der Silber-Silber-Kontakt (hellblau, gestrichelt) zu sehen.

Der generelle Aufbau zeigt entlang der a - c -Ebene alternierende Schichten aus parallel angeordneten LCPs (Abbildung 64c). Die Pyridylringe sind dabei coplanar zu den Schichten ausgerichtet. Ein Nitratianion verbrückt zwei Silberatome aus benachbarten Schichten, die in der a - c -Ebene gegeneinander verschoben sind (Abbildung 63; Abbildung 64a,b). Während die Verbrückung durch die Nitratianionen, vom Silberatom aus betrachtet, zur gleichen Seite entlang der Stapelfolge in Richtung der b -Achse erfolgt, kommen sich in der entgegengesetzten Richtung zwei Silberatome aus unterschiedlichen Schichten sehr nahe (Abbildung 63, gestrichelte blaue Verbindung).

Die Schichten sind derart angeordnet, dass auf die Orientierung des LCP Strangs A die Orientierung B folgt. Die dritte Schicht weist wieder die Orientierung in Richtung A auf ist aber in der a - c -Ebene verschoben, wodurch sich eine Schichtfolge von A1, B1, A2, B2 ergibt. In Abbildung 64 ist die Kristallstruktur in einer reduzierten Form dargestellt. In Rot sind Silberatome gezeigt, die entlang der b -Achse übereinanderliegen. Dabei ergibt sich für die Ag-Ag-Abstände ein kleiner (3.0 \AA) und ein großer Wert (9.9 \AA). Ausgehend von dem mittig liegenden Atom handelt es sich bei den beiden anderen rot gezeichneten Atomen um eine kristallographisch äquivalente Position. In dem Bereich mit dem großen Abstand ergibt sich ein Raum, der durch die Nitrationen besetzt wird. Diese geringen Silber-Silber-Abstände decken sich mit Abständen von argentophilen Wechselwirkungen in Silber(I)-Verbindungen, die um 3.1 \AA liegen.^[131]

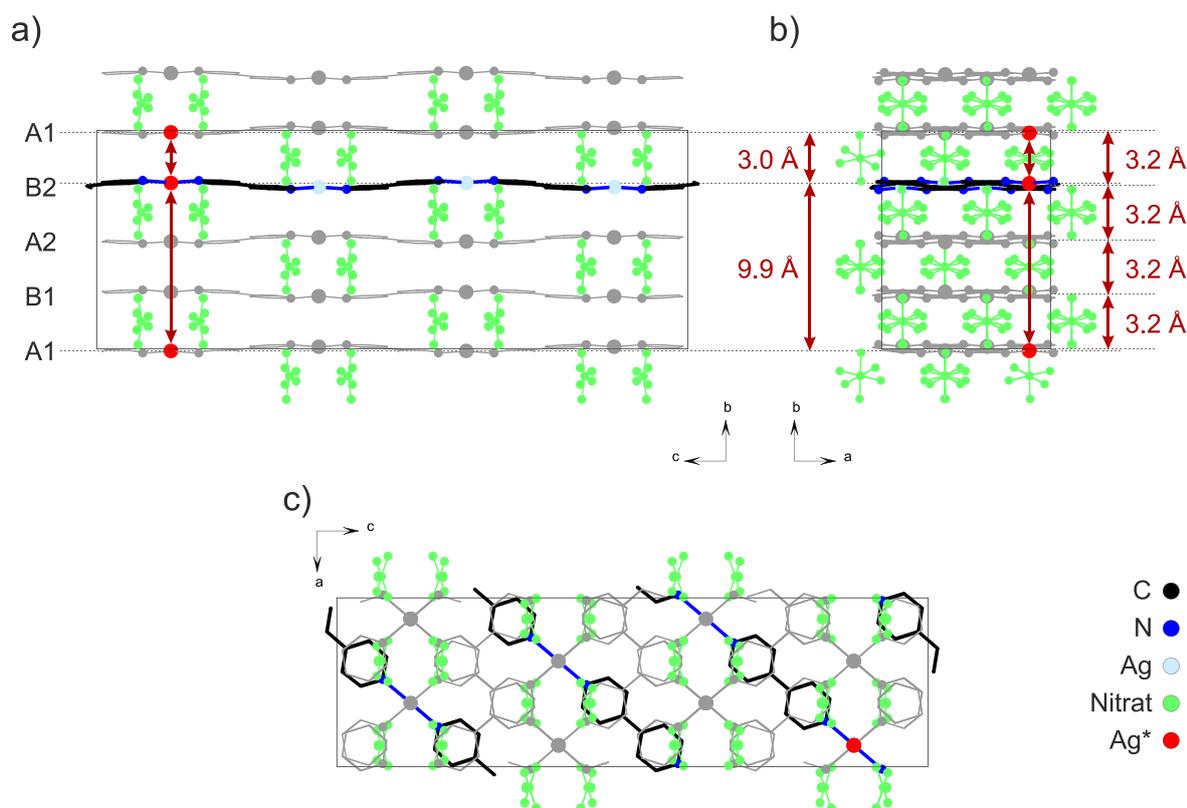


Abbildung 64 Reduzierte Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{bp})(\text{NO}_3)]$. Abgesehen von einer hervorgehobenen Schicht sind die $[\text{Ag}(\text{bp})]^+$ Stränge ausgegraut. Die Nitrationen sind grün gezeichnet. Eine Reihe übereinanderliegender Silberatome sind rot hervorgehoben (Ag^+). a) Der Blick auf die LCP-Schichten zeigt eine wellenartige Auslenkung der Silberatome aus der gemittelten Lage. Die Nitrationen liegen zwischen den Schichten. b) Der Blick entlang der c -Achse zeigt nur kleine Freiräume in der Kristallstruktur. c) Die Pyridylringe liegen gegeneinander verdreht übereinander.

Diese Verbindung zeigt, dass die bevorzugte lineare Koordination des Silberatoms sich auch ohne einen Kronenether ausbildet, diese jedoch durch andere Liganden verzerrt wird. Durch die Interaktion mit einem anderen Silberatom und jeweils zwei Nitrationen ergibt sich für den Winkel, welcher durch die beiden Stickstoffatome der Linkermoleküle aufgespannt

wird, mit 173.5° bereits eine relativ große Abweichung unter dem Gesichtspunkt, dass es sich um schwach koordinierende Liganden handelt.

[Ag(bp)(BF₄)]

Eine Reaktion analog zur Synthese des LCP $[Ag(bp)(18-c-6)]BF_4$, aber ohne die Zugabe des Kronenethers, führte zu einem LCP mit der Zusammensetzung $[Ag(bp)(BF_4)]$. Ziel dieser Synthese war es eigentlich ein Pulver herzustellen, dessen Diffraktogramm mit unbekanntem Nebenphasen im Pulverdiffraktogramm des 18-*c*-6-LCPs verglichen werden konnte. Neben einem anfänglich gebildeten, feinen Präzipitat bildeten sich nach einigen Tagen sehr einheitlich aussehende Einkristalle (Abbildung 65). Nachdem diese für einige Wochen reifen gelassen wurden, konnten sie am Einkristalldiffraktometer vermessen werden. Die erhaltene Kristallstruktur weist einen grundsätzlich ähnlichen Aufbau wie $[Ag(bp)(NO_3)]$ auf. Es zeigt sich jedoch, dass die Wechselwirkung zwischen dem Silberatom und dem Tetrafluoroborat-Anion deutlich schwächer als bei der Nitrat-haltigen Verbindung ist. Das Tetrafluoroborat koordiniert mit seinen Fluoratomen tendenziell schwächer als Nitrat und so zeigen sich nur sehr schwache Fluor-Silber-Kontakte in der Kristallstruktur.



Abbildung 65 Fotografische Aufnahme von Kristallen der Zusammensetzung $[Ag(bp)(18-c-6)]BF_4$. Die Reaktion ergab farblose rautenförmige Kristalle, die einen tafeligen Habitus aufweisen. Der Durchmesser der Kristalle entlang der größten Ausdehnung liegt bei etwa 150 – 300 μm .

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cccb$ (68) mit den Gitterkonstanten $a = 12.806(0) \text{ \AA}$, $b = 24.340(1) \text{ \AA}$, $c = 15.050(0) \text{ \AA}$ und einem Elementarzellvolumen von $V = 4690.8(2) \text{ \AA}^3$. Die allgemeine Lage ist hierbei 16-zählig. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein *bp*-Molekül, zwei Silberatome und drei Tetrafluoroboratationen. Einige der Atome in der Kristallstruktur besetzen dabei spezielle Lagen. Diese fallen den Silber- und den Boratomen zu: die beiden Silberatome, sowie eines der Boratome liegen auf einer zweizähligen Drehachse ($(. . 2)$), was einer achtzähligen Lage entspricht. Die verbleibenden beiden Boratome liegen im Schnittpunkt dreier zweizähliger Drehachsen (222) und besetzen so jeweils eine vierzählige Lage. Daraus ergibt sich ein Formelinhalt je Elementarzelle von $Z = 16$.

Abbildung 66a zeigt den Inhalt der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur. Die Schwingungsellipsoide zeigen keine auffälligen Größen und Formen. Eine Ausnahme bildet ein stark fehlgeordnetes Tetrafluoroboration. Dieses liegt mit dem Boratom auf dem Schnittpunkt dreier Drehachsen (222). Da die zweizählige Drehachse bei diesem Molekül nicht senkrecht durch die Kante des Tetraeders verläuft ergibt sich eine Fehlpassung zwischen Kristall- und Molekülsymmetrie, was zu einer größeren Anzahl von Fluoratomen führt, aus deren Positionen nicht direkt ein oder mehrere Tetraeder konstruiert werden können. Dies erklärt wiederum die großen Schwingungsellipsoide des Fehlordnungsmodells. Abbildung 66b zeigt einen größeren Strukturausschnitt, der das Zusammenspiel der fünf besetzten speziellen Lagen hervorhebt.

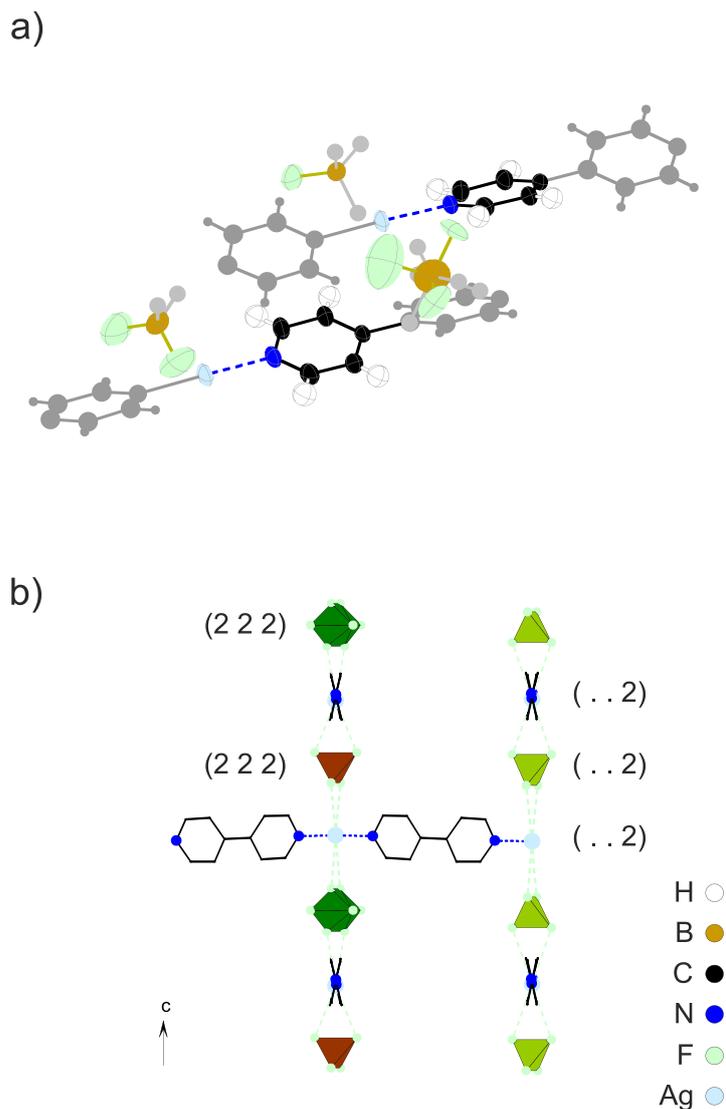


Abbildung 66 Ausschnitt der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{bp})(\text{BF}_4)]$. a) Der Inhalt der asymmetrischen Einheit ist farblich hervorgehoben. Das Boratom des BF_4^- -Molekül im linken Teil der Abbildung liegt auf einer zweizähligen Drehachse ($. . 2$). Die beiden verbleibenden BF_4^- -Moleküle liegen im Schnittpunkt dreier Drehachsen (222). Die Schwingungsellipsoide weisen zum größten Teil eine sinnvolle Größe und Form auf. Die ungewöhnlich großen Schwingungsellipsoide eines Teils der Fluoratome lässt sich mit deren Fehlordnung begründen. b) Im erweiterten Ausschnitt (Blick entlang $u, v, w = (3, -1, 0)$) ist zu erkennen, wie ein Silberatom von jeweils zwei Anionen koordiniert wird, welche jeweils ebenfalls zwei Silberatome koordinieren. Die Anionen sind als Polyeder gezeichnet, die abhängig von ihrer kristallographischen Lage farblich gekennzeichnet sind.

Die Packung der LCP-Stränge (Abbildung 67) weist eine grundsätzliche Ähnlichkeit zu der in der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{bp})(\text{NO}_3)]$ auf, welches ebenfalls orthorhombisch kristallisiert. Auch hier liegen Schichten paralleler LCP-Stränge vor, die sich mit (Zwischen-)Schichten aus Anionen abwechseln. (Abbildung 67a,b). Dennoch gibt es einige wesentliche Unterschiede zwischen beiden Kristallstrukturen: Ein Unterschied ist eine lockere Packung im Fall der Verbindung mit Tetrafluoroborat. Diese kann direkt aus den Elementarzellvolumina abgelesen werden ($Z = 16$ für beide Kristallstrukturen) die einen Unterschied

von $\Delta V = 4690.8(2) \text{ \AA}^3 - 4370.1 \text{ \AA}^3 = 320.7 \text{ \AA}^3$ ergeben. Diese lockere Packung zeigt sich auch in der Stellung der Pyridinringe zueinander. Diese sind hier nicht parallel zu den Schichten der LCP-Stränge, sondern in etwa senkrecht zu diesen (Abbildung 67d) ausgerichtet. In der Blickrichtung parallel zu den Schichten ist gut zu erkennen wie die aromatischen Ringe der Linkermoleküle um beinahe 90° aus der Schichtebene herausgedreht sind. Durch diese dichtere Art der Stapelung innerhalb einer Schicht fallen die Zwischenräume weg in denen bei $[\text{Ag}(bp)(\text{NO}_3)]$ die Nitrationen vorliegen. Die Anionen liegen so zwischen den Schichten vor und die Stapelung fällt damit weniger kompakt aus. Auch in diesem Fall weisen alle Silberatome Kontakte zu jeweils zwei Anionen auf ($\bar{d}_{\text{Ag-F}} \approx 3.0 \text{ \AA}$), die für sich genommen ebenfalls Kontakte zu zwei Silberatomen haben (vergleiche Abbildung 66b). Diese liegen in diesem Fall allerdings in einer Linie entlang der Stapelachse (c -Achse) zwischen den Silberatomen. Insgesamt erfolgt die Stapelung bei $[\text{Ag}(bp)(\text{BF}_4)]$ so deutlich einfacher: Es gibt zwei Orientierungen der Stränge, die sich abwechseln. Diese sind in der Art entlang der c -Achse gestapelt, dass die Silberatome jeweils übereinanderliegen und durch Anionen verbrückt werden. Der Blick entlang der c -Achse (Abbildung 67c) zeigt gut die übereinanderliegenden Silberatome und Tetrafluoroborat-Moleküle, sowie jene Bereiche, wo nur Linkermoleküle einander kreuzen.

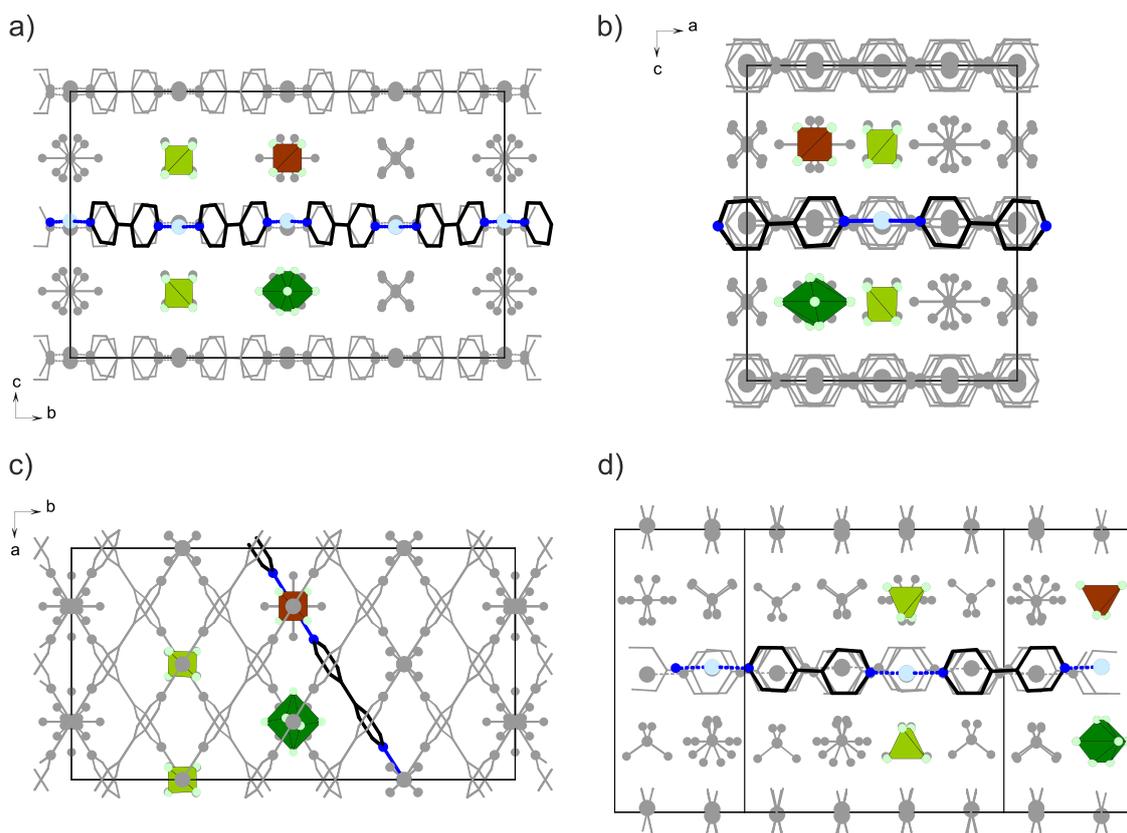


Abbildung 67 Reduzierte Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{bp})(\text{BF}_4)]$. Die farbigen Polyeder zeigen die drei kristallographisch unterschiedlichen BF_4^- -Ionen. Jeweils ein LCP-Strang ist farblich hervorgehoben und etwas stärker gezeichnet. a) Blick entlang der a -Achse: Die Schichten aus parallelen LCP-Strängen sind mit deutlichem Abstand durch eine Schicht Anionen getrennt. b) Blick entlang der b -Achse: Es ist deutlich zu erkennen, wie die Pyridylringe der Linkermoleküle ungefähr mit Ihrer Ebene parallel zur c -Achse liegen. c) Blick entlang der c -Achse: Silberatome und Anionen liegen entlang der c -Achse genau übereinander. d) Blick entlang $u,v,w = (3,-1,0)$: Die Blickrichtung entspricht der Orientierung der LCP-Stränge einer der beiden Schichten. Es ist gut zu erkennen, wie die aromatischen Ringe der Linkermoleküle parallel zueinander liegen. Außerdem zeigt sich beim Blick auf die mittlere Schicht ein leichter Zickzack-Verlauf bei der Lage der Silberatome.

Wie bereits die Verbindung $[\text{Ag}(\text{bp})(\text{NO}_3)]$ zeigt auch diese Verbindung, dass es möglich ist auch ohne Ringliganden ein LCP zu erhalten. Im Gegensatz zu ersterer Verbindung weist das Silberatom in diesem Fall eine nahezu ideale 180° -Koordination (hier: $177\text{--}178^\circ$) durch die Stickstoffatome der Linkermoleküle auf. Dies ist auf die, verglichen mit Nitrat, schwächere Koordination durch Tetrafluoroborat zurückzuführen. Diese schwächere Vernetzung zwischen den einzelnen LCP-Strängen ist auch in der lockeren Packung in der Kristallstruktur zu erkennen: Die Kristallstrukturen beider Verbindungen weisen einen Elementarzelleninhalt von $Z = 16$ auf, wobei diese im Fall von $[\text{Ag}(\text{bp})(\text{BF}_4)]$ auf ein um ca. 7% größeres Volumen verteilt sind.

4.1.4 Terminatoren

Um eine definierte Sequenz erhalten zu können bedarf es eines Bausteins, welcher eine unkontrollierte Polymerisation von Linker und Koordinationseinheit unterbindet. Diese zunächst sehr allgemein gehaltene Aufgabe kann durch unterschiedliche Bausteine erreicht werden. Diese Bausteine werden aufgrund ihrer Fähigkeit das Ende eines LCP-Strangs zu bilden, unter dem Begriff *Terminatoren* zusammengefasst. Eine Möglichkeit einen solchen Terminator zu realisieren, ist Koordinationsverbindungen zu verwenden, die durch einen Liganden in der Form koordiniert werden, dass nur noch eine freie Koordinationsstelle vorhanden ist.

Die hierzu unternommenen Versuche einen Terminator auf Basis eines modifizierten *cyclam*-Moleküls^[2] zu synthetisieren, erwiesen sich bereits als sehr aufwändig. Dort sollte ein Ligand synthetisiert werden, der als kovalente Verknüpfung eines Ringliganden mit einem axialen Liganden beschrieben werden kann (Abbildung 68).

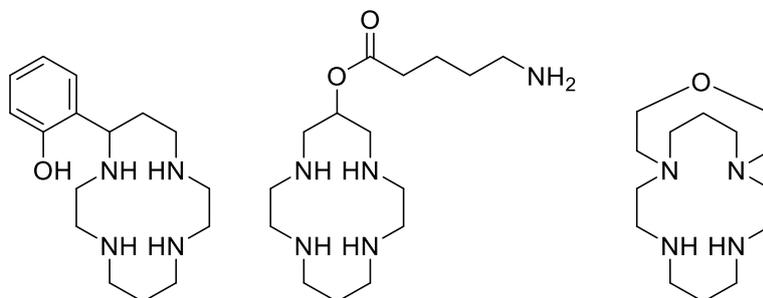


Abbildung 68 Drei Beispiele für mögliche Terminatoren im *cyclam*-System^[2]. Hierbei soll eine zusätzlich eingeführte funktionelle Gruppe es dem *cyclam*-Liganden ermöglichen, fünf der sechs Positionen bei einer oktaedrischen Koordination zu besetzen. In diesen Beispielen sind das (v.l.n.r.) die Hydroxyfunktion der Phenolgruppe, die Aminofunktion der als Ester gebundenen δ -Aminosäure und das Sauerstoffatom der Etherbrücke.

Da das Reaktionssystem für die Synthesen mit 18-c-6 im Vergleich zu dem *cyclam*-System grundlegend verändert wurde, waren die Ergebnisse dieser Synthesen nur noch bedingt nutzbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden anfänglich zwar einige Versuche gemacht, basierend auf substituierten Kronenethern ähnliche Verbindungen aufzubauen, jedoch zeigte sich schnell, dass dieser Weg mit einem nochmals deutlich erhöhten Aufwand verbunden war. Zudem war es fraglich, ob ein derartiger Ligand diese Aufgabe zufriedenstellend erfüllen konnte: Ein Hauptproblem ergibt sich hierbei aus der mit dem größeren Durchmesser des Kronenethers verbundenen erhöhten konformativen Flexibilität. So müsste die kovalente Verbindung vom Kronenether zur axialen, zusätzlichen koordinierenden funktionellen Gruppe wegen des größeren Durchmessers, im Vergleich zu den *cyclam*-Varianten, deutlich länger ausfallen. Dies würde zu einem sehr großen und flexiblen Molekül führen, das nur schwach koordinierende Donoratome trägt. Diese würden höchstwahrscheinlich so auch eine geringere Triebkraft aufweisen den flexiblen Liganden in seine gewünschte Form um das Metallatom herum „aufzufalten“. Zu dieser Unberechenbarkeit als Ligand kommt noch

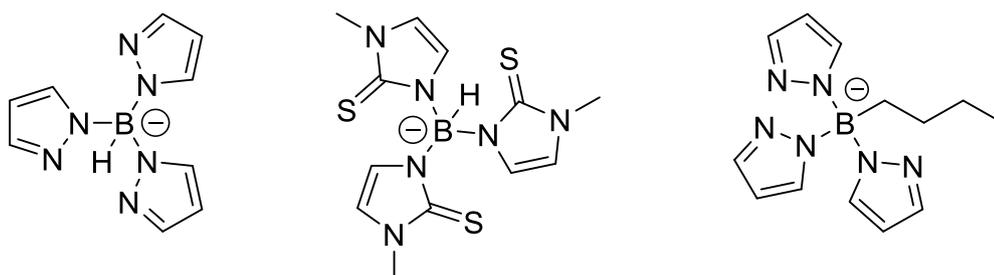
die Unsicherheit der benötigten Länge der Verknüpfung zum zusätzlichen Liganden, ein deutlicher analytischer Aufwand und eine ebenfalls aufwendige Isolierung der Reaktionsprodukte. Durch diesen alles in allem großen Aufwand wurde dieser Weg zugunsten zweier anderer Varianten verworfen.

Für die Rolle des Terminators sollten stattdessen zwei Gruppen vergleichsweise einfacher Moleküle als Liganden untersucht werden: modifizierte Linker und Skorpionate. Dabei wurde auf einen Lösungsansatz aus vorangegangenen Untersuchungen zurückgegriffen, der neben der aufwändigen Modifizierung des Ringliganden in einigen Versuchen erprobt wurde. Dabei handelt es sich um die Modifizierung von Linkermolekülen: Konkret wurden die im *cyclam*-System als Linker verwendeten Dicarbonsäuren einseitig verestert, um eine Polymerisation zu unterbinden.^[1] Dies sollte es ermöglichen, durch passende chemische Rahmenbedingungen den Liganden am Metallatom wieder zur Dicarbonsäure reagieren zu lassen und so ähnlich der Schutzgruppenchemie von beispielsweise Peptidsynthesen eine definierte Abfolge erzeugen zu können. Ein darauf aufbauender und auf das Silber-System angepasste Weg wird im Abschnitt 4.1.4.2 vorgestellt.

Neben diesen Versuchen sollte auf einem anderen Weg spezielle, also weder mit dem Ringliganden noch mit dem Linker verwandte, Moleküle in ihrer Eignung für diese Aufgabe untersucht werden. Hierfür wurden relativ einfach darstellbare Skorpionate^[119,132] synthetisiert und in Kristallisationsversuchen eingesetzt (Abschnitt 4.1.4.1).

4.1.4.1 Skorpionate als Terminatoren

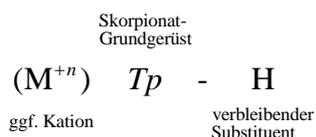
Zum Zwecke der Erprobung wurden zwei grundlegende Typen von Skorpionaten ausgewählt: Ein Pyrazol-basierter *N*-Donor Ligand (*Tp*) und ein Methimazol-basierter *S*-Donor Ligand (*Tm*). Diese Auswahl wurde getroffen, um einen – nach dem HSAB-Konzept – härteren Liganden (*N*-Donor) mit einem weicherem Liganden (*S*-Donor) vergleichen zu können.⁶



⁶ Ein Großteil der Synthesen aus dem Bereich der Skorpionat-Komplexverbindungen entstanden im Rahmen der Bachelorarbeit von Lauritz Bußfeld.^[133] Der Schwerpunkt der Bachelorarbeit lag auf der Synthese, insbesondere von Einkristallen zur Strukturlösung. Im Gegensatz dazu beschäftigt sich dieses Kapitel mit den Kristallstrukturen und deren Bedeutung für die mögliche Anwendung als Terminatoren. Entsprechende Verbindungen sind mit einem Literaturverweis versehen.

Ein anderer Aspekt bei der Wahl genau dieser beiden Ligandensysteme waren die unterschiedlichen Durchmesser. Im Falle von *Tp* sind die koordinierenden Stickstoffatome zwei Bindungen vom zentralen Boratom entfernt und es kann so als ein eher kompakter Ligand beschrieben werden. Dagegen sind die koordinierenden Schwefelatome bei *Tm* drei Bindungen vom Boratom entfernt und es ergibt sich die Möglichkeit eine Koordinationsverbindung mit größeren Abständen zwischen den einzelnen Donoratomen zu bilden.

Die im folgenden Abschnitt verwendete Nomenklatur der Skorpionate basiert auf der Zerlegung in zwei Teile.



Für diese Arbeit wurden nur die beiden tris-Grundgerüste *Tp* und *Tm* verwendet. Der verbleibende, vierte Substituent kann dabei Wasserstoff (H), Pyrazolyl (*pz*) oder *n*-Butyl (*n-Bu*) sein.

Da die Skorpionatliganden mit einem beliebigen Metallkation einen Komplex bilden können, der ein Linkermolekül terminiert, wurden neben Silber(I) auch andere *d*-Elemente auf ihre Eignung hierfür untersucht. Im folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen anhand einiger Beispiele gezeigt.

Hydrotris(1-pyrazolyl)borate (Tp-H)

Das sehr einfach herzustellende $[\text{Tp-H}]^-$ stellt ein anionisches Molekül dar, welches häufig als Natrium- oder Kaliumsalz Verwendung findet. Das entsprechende Kaliumsalz, *KTp-H*, zeichnet sich durch eine, in den verwendeten Lösungsmitteln, besseren Löslichkeit aus, weshalb diesem der Vorzug gegenüber dem Natriumsalz gegeben wurde.

[(Tp-H)AuCl₂]

Einer der ersten Versuche dieser Arbeit mit $[\text{Tp-H}]^-$, der eine erfolgreiche Strukturbestimmung ermöglichte, wurde mit Gold(III) als Metallion durchgeführt. Dabei sollte in diesen ersten Versuchen die grundsätzliche Eignung der Liganden in Verbindung mit verschiedenen Metallionen erprobt werden. Im speziellen ging es darum zu überprüfen, ob ein Hydrido-Ligand in Kombination mit einem *d*-Element, welches in der eingesetzten Oxidationsstufe relativ leicht reduziert werden kann, stabile Koordinationsverbindungen eingehen kann. Ein Nebengedanke in diesem konkreten Fall war, dass Gold und Silber durch die Lanthanoidenkontraktion ähnliche Durchmesser aufweisen, wobei Gold aber deutlich mehr Elektronen trägt. Der hierdurch entstehende Elektronendichtekontrast sollte so bei der Untersuchung mit Röntgenbeugungsmethoden eine gute Unterscheidbarkeit der beiden Kationen trotz ähnlicher Durchmesser ermöglichen. Diese Unterscheidbarkeit würde dabei helfen in einem sequenziellen LCP die einzelnen Glieder besser zuordnen zu können.

Hierfür wurde ausgehend von Tetrachloridogold(III)säure eine Koordinationsverbindung erhalten, die mit der Summenformel $[(Tp-H)AuCl_2]$ beschrieben werden kann. Die Kristallstruktur zeigt das Resultat einer typischen Reaktion von Tetrachloridoaurat in wässrigen Lösungen. Diese neigen, wegen der geringen Beständigkeit des quadratisch-planaren Tetrachlorido-Anions, dazu Liganden auszutauschen. Hierdurch ergeben sich, ebenfalls quadratisch-planare, Komplexverbindungen mit anderen Liganden.^[76] In diesem Fall liegt das Goldatom in einer quadratisch-planaren *cis* Koordination vor (Abbildung 69a), wobei zwei Positionen durch Chlorido-Liganden besetzt sind und die beiden verbleibenden Positionen durch zwei der drei zur Koordination befähigten Stickstoffatome des *Tp*-Liganden eingenommen werden. Das dritte Stickstoffatom zeigt ebenfalls in Richtung des Goldions, weist aber mit etwas über 3 Å einen sehr großen Abstand auf.

$[(Tp-H)AuCl_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (14) mit den Gitterkonstanten $a = 9.036(0)$ Å, $b = 13.035(0)$ Å, $c = 11.956(0)$ Å, $\beta = 100.39(0)^\circ$. Das Elementarzellvolumen beträgt $1373.6(1)$ Å³. Alle Atome liegen dabei auf allgemeinen Lagen (4e), wodurch sich ein Elementarzellinhalt von $Z = 4$ ergibt. Die asymmetrische Einheit beinhaltet dementsprechend genau ein $[(Tp-H)AuCl_2]$ -Molekül dessen Schwingungsellipsoide durchweg eine sinnvolle Größe und Form zeigen (Abbildung 69a). Der Molekülkomplex weist die namensgebende Konformation der Skorpionate auf, bei denen zwei Pyrazolringe wie die Scheren eines Skorpions das Goldatom greifen und der dritte Pyrazolring bildlich gesprochen den Stachel des Skorpions bildet.

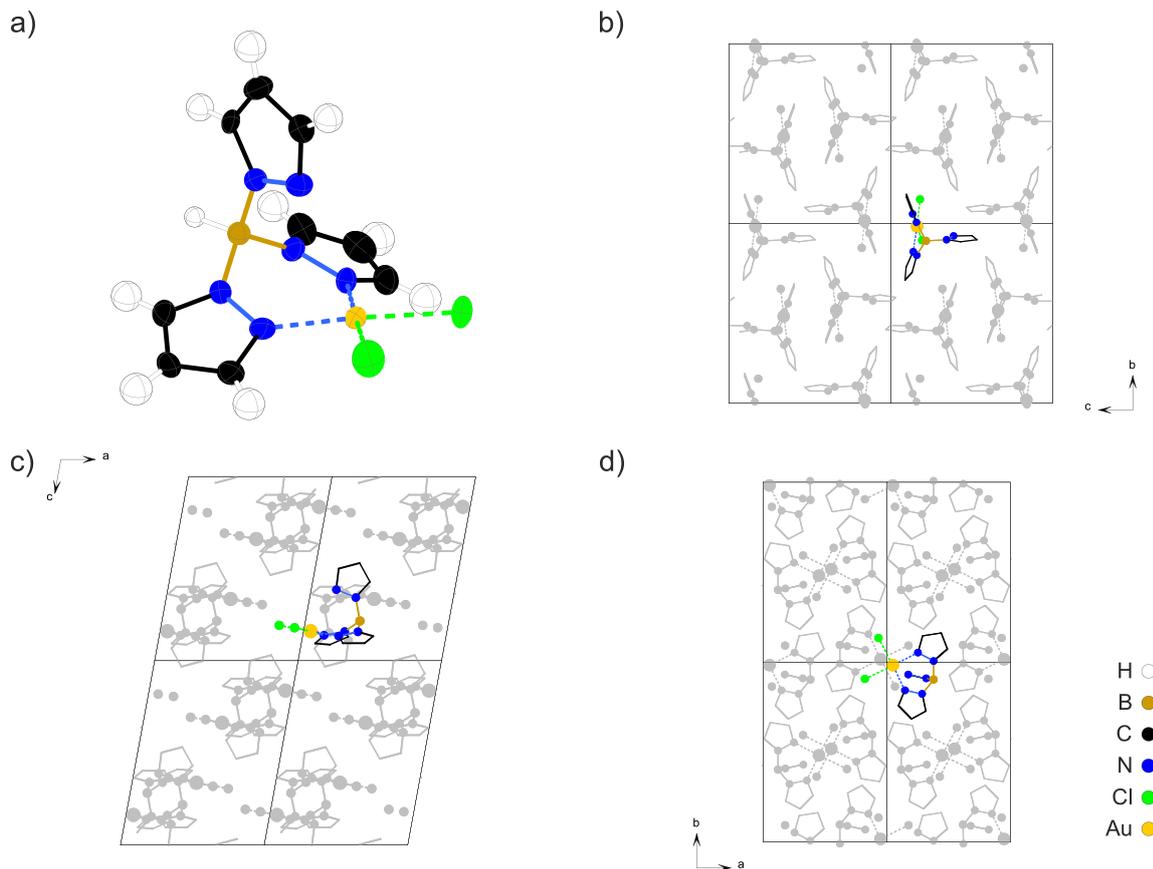


Abbildung 69 Übersicht der Kristallstruktur von $[(Tp-H)AuCl_2]$: a) Ellipsoid-Darstellung des Inhalts der asymmetrischen Einheit. Alle nicht-Wasserstoffatome sind anisotrop verfeinert und weisen eine sinnvolle Form und Größe auf. Die Wasserstoffatome wurden rechnerisch angefügt. b-d) Der Blick entlang der *a*-, *b*- und der *c*-Achse einer $2 \times 2 \times 2$ Elementarzelle. Jeweils ein Molekül ist farbig hervorgehoben. Es zeigt sich eine Stapelung ohne stärkere Interaktionen zwischen den einzelnen Molekülen. Dies ist insbesondere in den Ansichten mit Blick entlang der *a*- und *b*-Achse zu erkennen.

Da die beiden Chlorido-Liganden insgesamt eine Ladung von -2 mitbringen und der Borat-Komplex einfach negativ geladen ist, ergibt sich durch die Elektroneutralitätsbedingung im Kristall eine Formalladung von $+3$ für das Goldatom. Eine Betrachtung nach dem BV-Modell unterstützt dies und zeigt ebenfalls den vernachlässigbaren Anteil des dritten, weiter entfernten Stickstoffatoms. Tabelle 10 zeigt die einzelnen Abstände des Goldatoms zu den Chlor- und Stickstoffatomen unter 3.5 \AA und die daraus berechneten Bindungswerten. Es zeigt sich, dass die vier kürzesten Abstände in etwa einen gleichen Anteil an der Gesamtvalenz des Goldatoms haben. N1 und N3 sind kovalent an N2, respektive an N4 gebunden, gehören also jeweils zu den beiden Pyrazol-Ringen die die „Scheren“ bilden. Diese beiden sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome besitzen bereits drei Bindungspartner und können so nicht zur Koordination des Goldatoms beitragen. N6 ist das Stickstoffatom des „Stachel“-Rings und weist ein freies Elektronenpaar auf. Die Betrachtung dieser Bindung ergibt einen Anteil von gerade einmal 1% an der Gesamtvalenz sodass hier von einem vernachlässigba-

ren Einfluss auszugehen ist. Die Berücksichtigung der Bindungen zu den beiden Stickstoffatomen der „Scheren“ und zu den beiden Chloratomen ergibt so eine Bindungswertsumme von 3.14, sodass auch hier von einer Oxidationsstufe von (III) ausgegangen werden kann.

Tabelle 10 Übersicht über die Bindungswerte der verschiedenen Bindungen des Goldatoms unter Berücksichtigung verschiedener Bindungspartner. Die erste Spalte der Bindungswert (BV) zeigt die Übersicht über alle Bindungen mit einer Bindungslänge unter 3.2 Å, die zweite Spalte Bindungen, die einen direkten Kontakt ermöglichen und die dritte Spalte nur Bindungen, die einer quadratisch planaren Koordination entsprechen.

Atom1	Atom2	Abstand / Å	BV			Anteil
			{3.28}	{3.17}	{3.14}	
Au1	N4	2.015	0.81	0.81	0.81	25.7%
	N2	2.029	0.77	0.77	0.77	24.6%
	Cl2	2.256	0.79	0.79	0.79	25.2%
	Cl1	2.268	0.77	0.77	0.77	24.4%
	N3	2.972	(0.05)			
	N1	2.989	(0.05)			
	N6	3.158	0.03	0.03		

Die Betrachtung der Packung der Moleküle in der Kristallstruktur (Abbildung 69b-d) zeigt keine Besonderheiten, die auf nennenswerte Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen hinweisen. Der Blick entlang der *a*-Achse (Abbildung 69b) zeigt, dass alle Moleküle derart ausgerichtet sind, dass die quadratische Koordinationsfläche in etwa entlang der *a-b*-Ebene ausgerichtet sind und die B-Au-Achse parallel zur *a*-Achse verläuft. Entlang dieser Blickrichtung ergibt sich so der Eindruck von einer dichten Packung von trigonalen Molekülen. Die Blickrichtung der beiden verbleibenden Richtungen im Kristall (Abbildung 69c,d) zeigt eine abwechselnde Orientierung der B-Au-Achse in den übereinanderliegenden Molekülen, sodass sich eine alternierende Anordnung der Orientierung der Moleküle ergibt.

Auch wenn die quadratisch-planare Koordination von Gold(III) (d^8) zu erwarten war, so sind doch auch andere Koordinationspolyeder grundsätzlich möglich. In der Literatur sind beispielsweise Koordinationsverbindungen von Gold(III) bekannt, die auch größere Koordinationszahlen etwa von 5 oder 6 zeigen (z.B. $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2\text{I}_3]$ trigonal bipyramidal, $[\text{Au}(\kappa^2\text{-2,2'-Dichinonyl})\text{Cl}_3]$ quadratisch pyramidal, $[\text{Au}(\kappa^2\text{-1,2-Bis(dimethylarsanyl)benzol})_2\text{I}_2]$ verzerrt oktaedrisch).^[76]

Auch wenn $[(\text{Tp-H})\text{AuCl}_2]$ im Hinblick auf die Anwendung als Terminator durch die stark gebundenen Chloridoliganden keine sonderlich vielversprechende Verbindung ist, so konnte diese Verbindung dennoch zeigen, dass die Reaktion mit dem hydridischen *Tp-H* möglich ist, ohne dass eine Reduktion durch die Hydrido-Gruppe stattfindet.

[Cu(Tp-H)₂]

Von Kupfer(II) sind verschiedene Koordinationsformen bekannt, wobei die Jahn-Teller-verzerrte oktaedrische und die quadratische Koordination typisch sind. Bei der Kombination von großen Liganden mit kleinen Metallatomen ergeben sich aber auch häufig eine tetraedrische Koordination.^[4] Diese würde die Bildung eines interessanten Terminators ermöglichen, bei dem eine Fläche des Tetraeders durch das Skorpionat belegt ist und die senkrecht dazuliegende Position durch einen Linker des LCPs besetzt wird. Für diese Möglichkeit wurden verschiedene Reaktionen mit Linkern, Kupfer(II) und Skorpionaten untersucht.

Die Reaktion von *KTp-H* mit Kupfer(II)tetrafluoroborat ergab Einkristalle deren Kristallstruktur eine Verbindung mit der Summenformel $[Cu(Tp-H)_2]$ zeigt.^[133] Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (2) mit den Gitterkonstanten $a = 11.400(1) \text{ \AA}$, $b = 11.652(1) \text{ \AA}$, $c = 26.766(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 98.98(0)^\circ$, $\beta = 97.55(0)^\circ$, $\gamma = 106.89(2)^\circ$ und einem Zellvolumen von $3301.1(3) \text{ \AA}^3$. Die Raumgruppe *P*-1 besitzt eine zweizählige allgemeine Lage. Für diese Kristallstruktur ergibt sich ein Formelinhalt je Elementarzelle von $Z = 6$. Dies ergibt sich daraus, dass die asymmetrische Einheit zwei kristallographisch unabhängige Moleküle enthält, deren Atome nur auf allgemeinen Lagen liegen, und zwei halbe Moleküle, bei denen die Kupferatome auf einer speziellen Lage befinden (*1a* und *1e*). Hieraus ergibt sich der Formelinhalt je Elementarzelle zu

$$Z = 2 \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 + 1 \right) = 6.$$

Die chemische Betrachtung der Kristallstruktur deutet auf Kupfer in der Oxidationsstufe +II hin, da jedes Kupferatom durch zwei Borat-liganden koordiniert wird und keine weiteren Moleküle vorliegen (Elektroneutralitätsbedingung). Die Auswertung der Bindungswalenzsummen der Bindungen der Kupferatome unterstützt dies. Für das Atompaar $Cu^{+II}-N^{-III}$ sind sieben Werte für r_0 bekannt.^[112] Eine Berechnung der Bindungswalenzsumme für alle Kupferatome unter Verwendung aller r_0 -Werte ergab einen Mittelwert von 1.87, welches ein weiteres Indiz für die Oxidationsstufe von +II. Die r_0 -Werte streuen vergleichsweise stark um 1.686 \AA , wobei drei Werte sehr nah bei einander liegen. Der Mittelwert dieser drei dicht beieinanderliegenden Werte (1.709 \AA^7) ergibt in der Auswertung einen BV-Summen-Mittelwert von 1.97, welches ein sinnvolles Ergebnis für diese Betrachtung ist. Da es keine Anzeichen dafür gibt, dass es sich bei den Kupferatomen in dieser Kristallstruktur um teilweise niedervalente Atome handelt wurde dieser Wert für alle weiteren Auswertungen von Kupfer(II)verbindungen verwendet.

⁷ Die empirisch gefundenen Werte für r_0 werden in der Regel aus homoleptischen Koordinationsverbindungen berechnet (, sodass sich aus dieser Verbindung ebenfalls ein r_0 berechnen ließe). Da diese so in sich bereits eine gewisse Ungenauigkeit tragen, ist die Vorgehensweise zur Auswahl eines sinnvollen Wertes für r_0 , so wie sie hier durchgeführt wurde, zwar ein wenig willkürlich, in ihrem Ergebnis aber immer noch genau genug, um eine sinnvolle Aussage über die Valenz des entsprechenden Atoms zu tätigen, da es sich bei der Valenz dieser Koordinationsverbindungen um eine natürliche Zahl handeln sollte.

Die asymmetrische Einheit der Verbindung (Abbildung 70) beinhaltet wie oben beschrieben zwei ganze und zwei halbe Moleküle (grau). Die Qualität des Datensatzes dieses Einkristalls ließ nur eine begrenzte Verfeinerung der Kristallstruktur zu: Nur die vier Kupferatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Pyrazol-Ringe (nicht dargestellt) wurden rechnerisch angefügt. Nur zwei der Hydrido-Wasserstoffatome konnten gefunden werden. Abgesehen von dieser nicht optimalen Auflösung der Elektronendichte weisen die gefundenen Schwingungsellipsoide, beziehungsweise die thermischen Parameter der nicht-Wasserstoffatome keine ungewöhnlichen Werte auf.

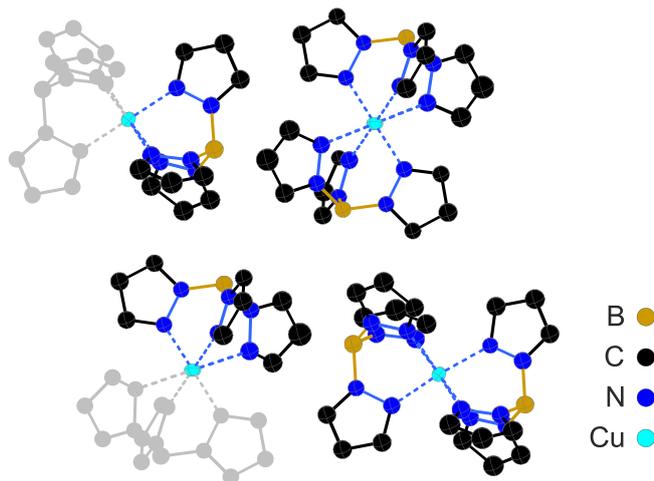


Abbildung 70 Inhalt der asymmetrischen Einheit als Darstellung mit thermischen Parametern. Für eine bessere Übersicht sind die Wasserstoffatome hier nicht gezeigt. Zwei der Moleküle besitzen eine Inversionssymmetrie. Der durch die Symmetrieoperation erzeugte Teil ist ausgegraut. Aufgrund der mäßigen Messdaten konnten nur die Kupferatome anisotrop verfeinert werden. Abgesehen davon weisen die thermischen Parameter keine ungewöhnlichen Werte auf.

Die einzelnen Kupfer-Komplexe sind abgesehen von den oben beschriebenen Unterschieden in der Arte der Lagen der Kupferatome sehr ähnlich aufgebaut und weisen das gleiche, oktaedrische Koordinationspolyeder auf (Abbildung 71a). Für alle vier unterschiedlichen Moleküle der Kristallstruktur ergibt sich eine Verzerrung des Koordinationspolyeders. Es ergeben sich vier N-Cu-Abstände mit einer Länge von etwa 2.0 Å und zwei mit ungefähr 2.5 Å. Die Art der Aufspaltung der Bindungslängen ist typisch für die, bei Kupfer(II)koordinationsverbindungen häufig auftretende, Jahn-Teller-Verzerrung. Im Unterschied zu der klassischen Verzerrung, bei der zwei gegenüberliegende Ecken des Oktaeders entlang ihrer Verbindungsachse aus der Ruhelage entfernt werden, ist dieses Oktaeder durch die räumlichen Beschränkungen der Liganden-Moleküle durch die Verschiebung zwei gegenüberliegender Flächen verzerrt. Diese beiden Flächen sind die durch die Skorpionat-Moleküle aufgespannten Flächen (vergleiche Abbildung 71 a). Die Stapelung der Moleküle im Kristall

(Abbildung 71 b-d) ist vergleichsweise locker und zeigt keine besonderen Interaktionen zwischen den einzelnen Molekülen. Zudem zeigt sich, dass die vier kristallographisch unterschiedlichen Moleküle zwei Orientierungen im Kristall einnehmen.

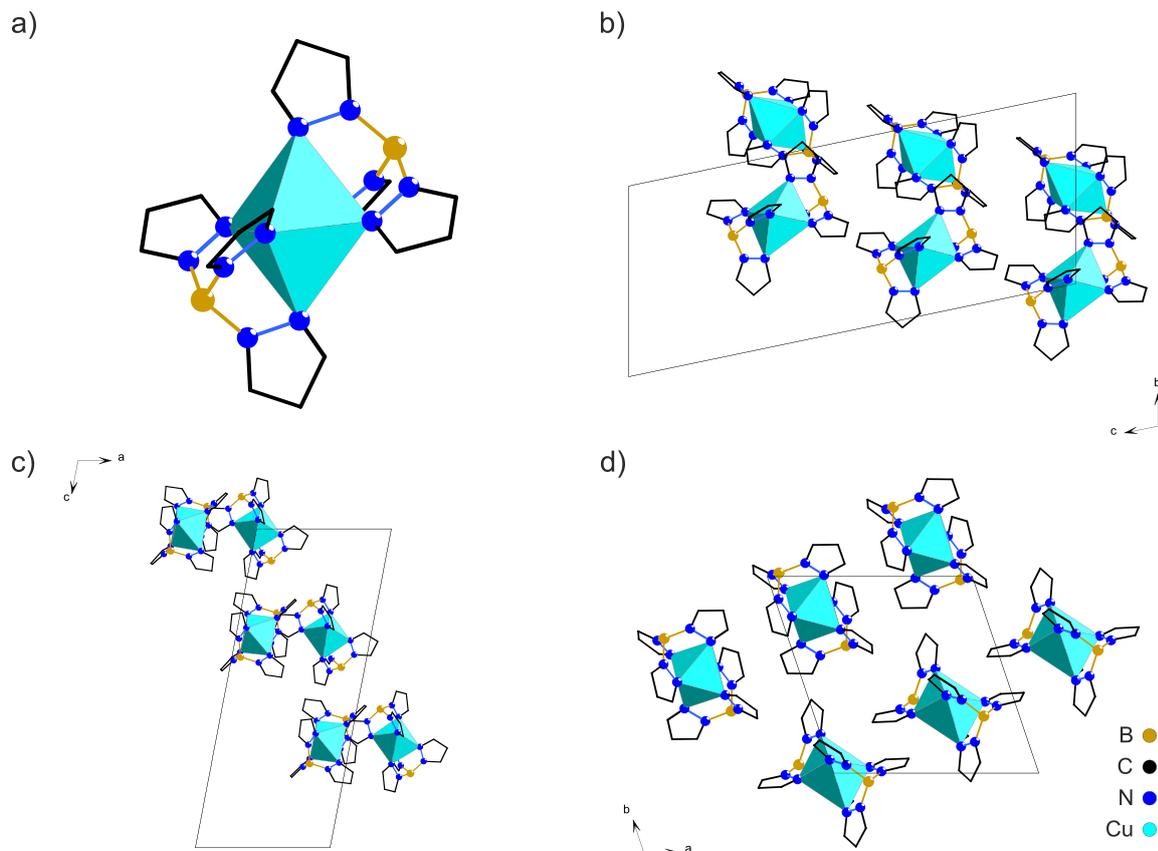


Abbildung 71 Übersicht der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{Tp-H})_2]$: a) Beispiel für die Koordinationsumgebung des Kupferatoms. Die koordinierenden Stickstoffatome eines Skorpionat-Anions besetzen zwei einander gegenüberliegende Flächen eines verzerrten Oktaeders. Das Oktaeder weist eine Jahn-Teller-Verzerrung auf, die sich in dieser Darstellung in einem größeren Abstand der beiden axialen Stickstoffatome äußert. b-d) Der Elementarzellinhalt in einer nicht überlappenden Darstellung. Es sind zwei Orientierungen der Oktaeder innerhalb der Kristallstruktur zu beobachten, die sich aus den vier kristallographisch unterschiedlichen Kupferatomen ergeben.

Bei weitergehenden Versuchen konnten keine anderen Phasen gefunden werden, auch bei der Zugabe von Linkern, wie *bp*.

Substituierte Tris(1-pyrazolyl)borate

In der Hydrido-Variante ist *Tp* zwar aufgrund einer sterischen Abschirmung des Wasserstoffatoms ein vergleichsweise wenig-reaktives Hydrid (verglichen mit den geringer substituierten Hydroboraten), aber dennoch ist die reaktive Hydridogruppe vorhanden. Während eine Reihe von Verbindungen ausgehend von $[\text{Tp-H}]^-$ erfolgreich dargestellt werden konnten, gab es immer wieder Probleme bei der Reaktion mit Silber(I), welche sich in der Bildung eines Silberspiegels äußerte.

Um das Problem der Reduktion zu elementarem Silber zu umgehen können Borate verwendet werden, deren Hydrido-Gruppen durch eine organische Gruppe ersetzt wurde. Eine sehr einfache Variante ist die Synthese von Tetrakis(1-pyrazolyl)borat. Dies lässt sich durch den selben Syntheseaufbau erhalten wie er für die Synthese des entsprechenden Tris-borats notwendig ist, einzig die Synthesetemperatur muss für die Reaktion zum Tetrakis-borat erhöht werden.^[119] Ein Nachteil bei diesem Liganden ist, dass es sich um einen vierzähligen Liganden handelt, der bei einer idealen Anordnung der Donor-Gruppen für die Koordination eines Metallatoms immer noch einen freien Liganden trägt. Diese verbleibende Donor-Gruppe ist ein potentieller Angriffspunkt für störende Nebenreaktionen. Als dreizählige Alternative ohne hydridisches Wasserstoffatom wurde Natrium *n*-butyl-tris(1-pyrazolyl)borat (NaTp^nBu) verwendet. Dessen Synthese geht im Gegensatz zu der von KTp-H , nicht von NaBH_4 , sondern von *n*-Butyl-borsäure aus.^[133,134]

$[\text{Zn}(\text{Tp}^n\text{Bu})_2]$

Ein anderes d-Element, welches bevorzugt eine tetraedrische Koordination zeigt ist Zink(II). Dies wurde unter dem gleichen Gesichtspunkt wie Kupfer(II) ausgewählt, um so einen tetraedrischen Terminator zu bilden. Die Reaktion von Tp^nBu mit Zink(II)tetrafluoroborat führte zu Einkristallen, deren Zusammensetzung mit der Summenformel $[\text{Zn}(\text{Tp}^n\text{Bu})_2]$ beschrieben werden kann.^[133] Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (14) mit den Gitterkonstanten $a = 16.330 \text{ \AA}$, $b = 10.426 \text{ \AA}$, $c = 18.319 \text{ \AA}$, $\beta = 108.99^\circ$ und einem Elementarzellvolumen von $2949.2(2) \text{ \AA}^3$. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei halbe Moleküle des Zink-Komplexes (Abbildung 72). Die allgemeine Lage dieser Raumgruppe ist vierzählig. Alle Atome der Kristallstruktur mit Ausnahme der beiden Zinkatome liegen auf einer allgemeinen Lage. Die beiden Zinkatome liegen auf einem Inversionszentrum ($2d$ und $2c$). Für die Kristallstruktur ergibt sich damit ein Elementarzellinhalt von $Z = 4$.

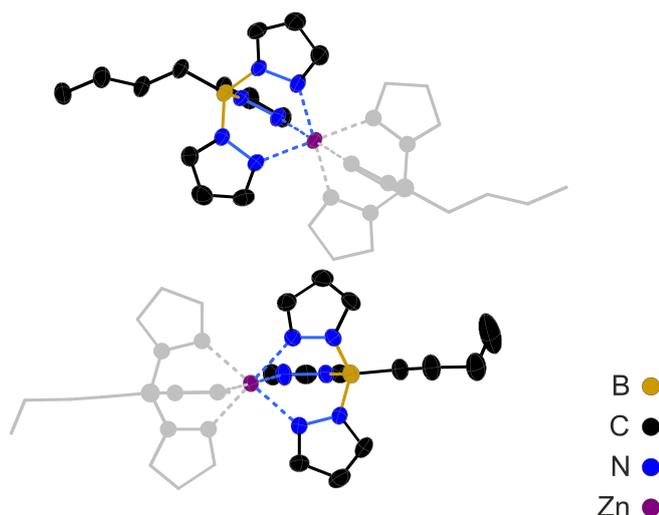


Abbildung 72 Inhalt der asymmetrischen Einheit. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Alle dargestellten Atome wurden anisotrop verfeinert. Teile eines Moleküls, die durch das Inversionszentrum erzeugt werden sind grau dargestellt.

Bei der Verfeinerung der Kristallstruktur wurden alle nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome dieser Verbindung sind Teil des Kohlenstoffgerüsts und wurden rechnerisch angefügt. Die erhaltenen Schwingungsellipsoide der nicht-Wasserstoffatome (Abbildung 72) weisen alle eine sinnvolle Größe und Form auf. Einzig ein Ellipsoid der *n*-Butyl-Gruppe weist ein recht großes Volumen auf, da dies aber am Ende des Alkylrests liegt (vom Schweratom aus betrachtet) ist das relativ große Volumen des Ellipsoids als Auswirkung der möglichen Orientierungen des Butyl-Rests zu betrachten und insofern als nachvollziehbar.

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Moleküle weisen einen nahezu identischen Aufbau auf. Ähnlich der Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{Tp-H})_2]$ zeigt sich auch in diesem Fall ein verzerrtes Oktaeder als Koordinationspolyeder (Abbildung 73a). Im Unterschied zur Kupferverbindung sind die Bindungslängen zum Zinkatom gleichmäßig verteilt. Sie weisen eine durchschnittliche Länge von etwa 2.15 Å auf. Die gleichmäßige Verteilung der Bindungslängen zu Zink ist deshalb auch zu erwarten, da Zink typischerweise nicht zur Jahn-Teller-Verzerrung neigt. Die Verzerrung des Koordinationspolyeders ist in diesem Fall nur auf die konformative Beschränkung der beiden Liganden zurückzuführen. Die beiden gegenüberliegenden Flächen des Oktaeders sind durch die Molekülgeometrie des Liganden in ihrer Größe fixiert. In der Kombination mit den gleichmäßigen Bindungslängen zum Zinkatom kann dieses Polyeder dementsprechend am besten als trigonales Antiprisma beschrieben werden, dessen Grundflächen ausgehend vom Oktaeder etwas auseinandergezogen wurden. Die Anordnung der Moleküle im Kristall zeigt eine relativ lockere Packung, ohne Anzeichen für nennenswerte Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen (Abbildung 73b-d).

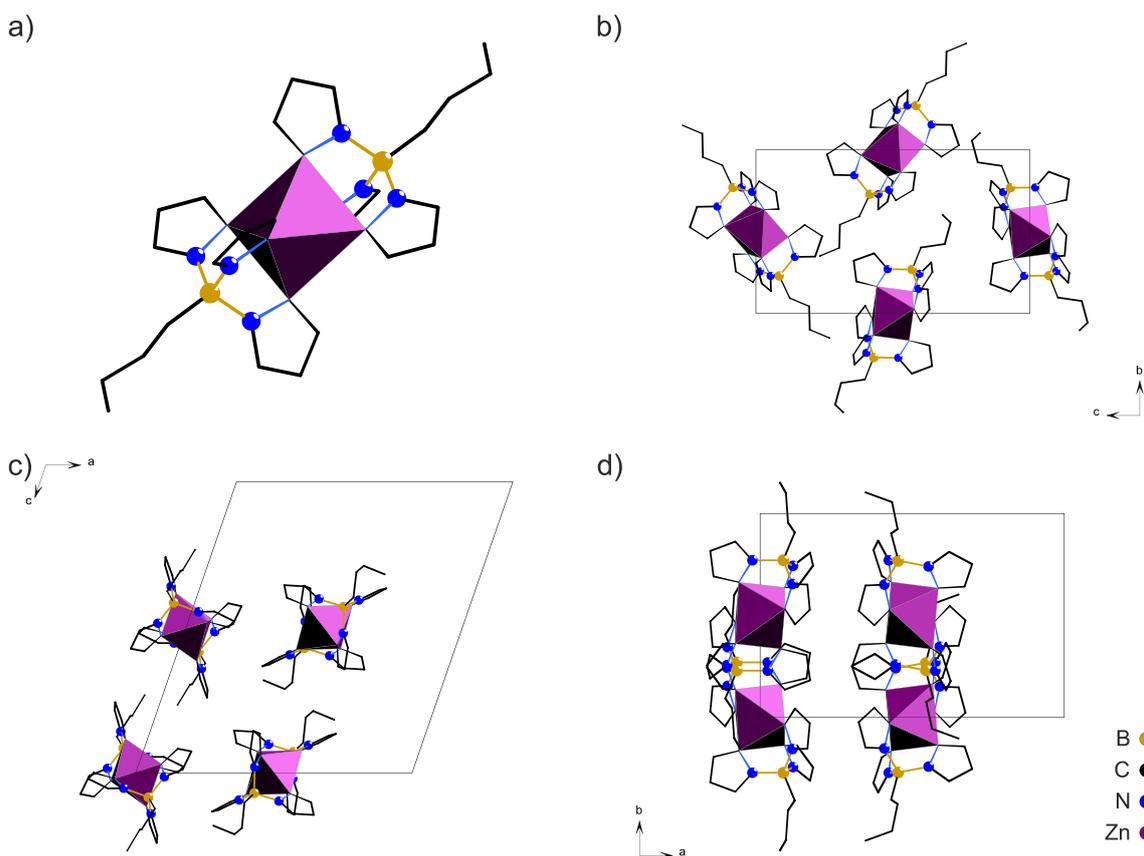


Abbildung 73 Übersicht der Kristallstruktur von $[Zn(Tp-nBu)_2]$. a) Das Koordinationspolyeder des Zinkatoms bildet ein trigonales Antiprisma. b-d) Darstellung der Elementarzelle und ihrem Inhalt in einer nicht-überlappenden Darstellung. Die einzelnen Koordinationsverbindungen sind relativ lose gepackt. Es sind keine wesentlichen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen zu erkennen.

Auch in diesem Fall überwiegt so die Tendenz zur Ausbildung eines Oktaeders durch die Koordination durch zwei Skorpionatliganden, ohne dass eine tetraedrische Koordination gefunden werden konnte.

Hydrotris(methimazolyl)borat

Wie auch schon bei den Linkern für LCPs (z.B. *bp* und *dte*) wurde untersucht wie sich unterschiedliche Donoratome in das Reaktionssystem der Terminatoren integrieren lassen. Analog zu den verwendeten Linkern sollte neben den *N*-Donor-Skorpionaten auf Pyrazolyl-Basis auch *S*-Donor-Skorpionate untersucht werden. Ähnlich der Synthese des Pyrazolyl-basierten *Tp*-H-Liganden, kann das Hydrotris(methimazolyl)borat (*Tm*-H) ausgehend von Natriumborhydrid und dem entsprechenden organischen Rest durch Erhitzen erhalten werden.^[132]

Neben dem offensichtlichen Unterschied, dass es sich bei *Tm*-H um einen *S*-Donor-Liganden handelt, weisen die Methimazolyl-basierten Liganden vor allem auch eine deutlich

andere Molekülstruktur auf: während bei den *Tp*-Liganden ihr Donoratom als Teil des aromatischen fünf-Rings tragen, sitzt das Schwefelatom als Substituent am aromatischen Imidazolring. Dieser trägt neben dem Schwefelatom zudem zusätzlich eine Methylgruppe. Dadurch sind die *Tm*-Liganden insgesamt deutlich voluminöser aufgebaut.

$[Ag(Tm-H)]_2$

Da die bevorzugte Koordination von Silber insbesondere auch tetraedrisch ist, wurde dieses als ein wichtiger Kandidat bei diesen Untersuchungen behandelt. Ein wesentliches Problem dabei war allerdings, dass die Reaktion von *Tp*-H mit Silber(I) stets zur Bildung eines Silberspiegels an der Wandung des Reaktionsgefäßes führte. Durch den Wechsel zu *Tm*-H konnte dies unterbunden werden und es konnten zudem reproduzierbar Einkristalle erhalten werden. Eine Reihe von unterschiedlichen Reaktionen führten dabei zu Einkristallen von prinzipiell demselben Silber(I)-Komplex. Im Folgenden wird die erste hierzu gefundene Verbindung vorgestellt, die allerdings ausgehend von einer Lösung in DMF erhalten wurde. Grundsätzlich wurden analoge Verbindungen auch aus ethanolischen Lösungen erhalten.

Die Verbindung kann mit der Summenformel $[Ag(Tm-H)]_2$ beschrieben werden. Sie kristallisiert als $[Ag(Tm-H)]_2 \cdot 2DMF$ in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (2) mit den Gitterkonstanten $a = 9.665(0) \text{ \AA}$, $b = 10.416(1) \text{ \AA}$, $c = 10.934(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 88.84(0)^\circ$, $\beta = 82.39(0)^\circ$, $\gamma = 84.04(0)^\circ$ und einem Elementarzellvolumen von $1085.1(0) \text{ \AA}^3$. Die asymmetrische Einheit (Abbildung 74) enthält dabei ein DMF-Molekül und ein halbes Molekül $[Ag(Tm-H)]_2$, wobei sich kein Atom auf einer speziellen Lage befindet. Die zweite Hälfte des Moleküls ergibt sich dabei durch das Inversionszentrum dieser Raumgruppe. Aus der zweizähligen allgemeinen Lage ergibt sich demnach ein Formelinhalt je Elementarzelle von $Z = 1$.

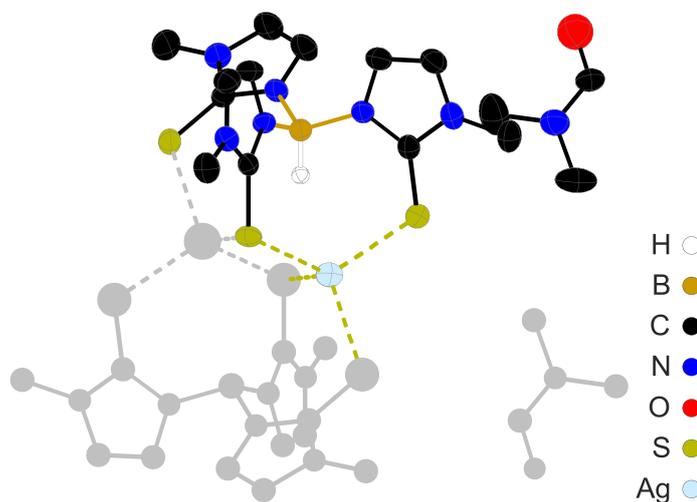


Abbildung 74 Asymmetrische Einheit von $[Ag(Tm-H)]_2 \cdot 2DMF$. Durch das Inversionszentrum zwischen in der Nähe des Silberatoms ergibt sich ein vollständiges Molekül. Es sind die Schwingungsellipsoide der nicht-Wasserstoffatome, sowie des experimentell gefundenen Wasserstoffatoms des Borats. Alle Schwingungsellipsoide weisen eine sinnvolle Form und Größe auf.

Im Zuge der Strukturverfeinerung wurden alle nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Mit Ausnahme des Wasserstoffatoms, welches an das Boratom gebunden ist wurden alle Wasserstoffatome rechnerisch angefügt. Die erhaltenen Schwingungsellipsoide (Abbildung 74) weisen keine ungewöhnlichen Formen, beziehungsweise Größen auf. Die größten thermischen Parameter ergeben sich für die Atome des DMF-Moleküls, diese sind aber in ihrer Größe und Form für ein isoliertes Molekül zu erwarten. Die gefundene Koordinationsverbindung stellt einen zweikernigen Komplex dar, bei der ein Ligand mit zwei Schwefelatomen ein Silberatom und mit dem verbleibenden Schwefelatom ein zweites Silberatom koordiniert. Für beide Silberatome ergibt sich eine tetraedrische Koordination durch Schwefel, wobei beide Tetraeder über eine Kante verknüpft sind (Abbildung 75a). Die einzelnen $[\text{Ag}(\text{Tr-H})_2]$ -Moleküle sind im Kristall relativ locker gepackt, wobei die DMF-Moleküle in den Zwischenräumen eingelagert ist (Abbildung 75b-d).

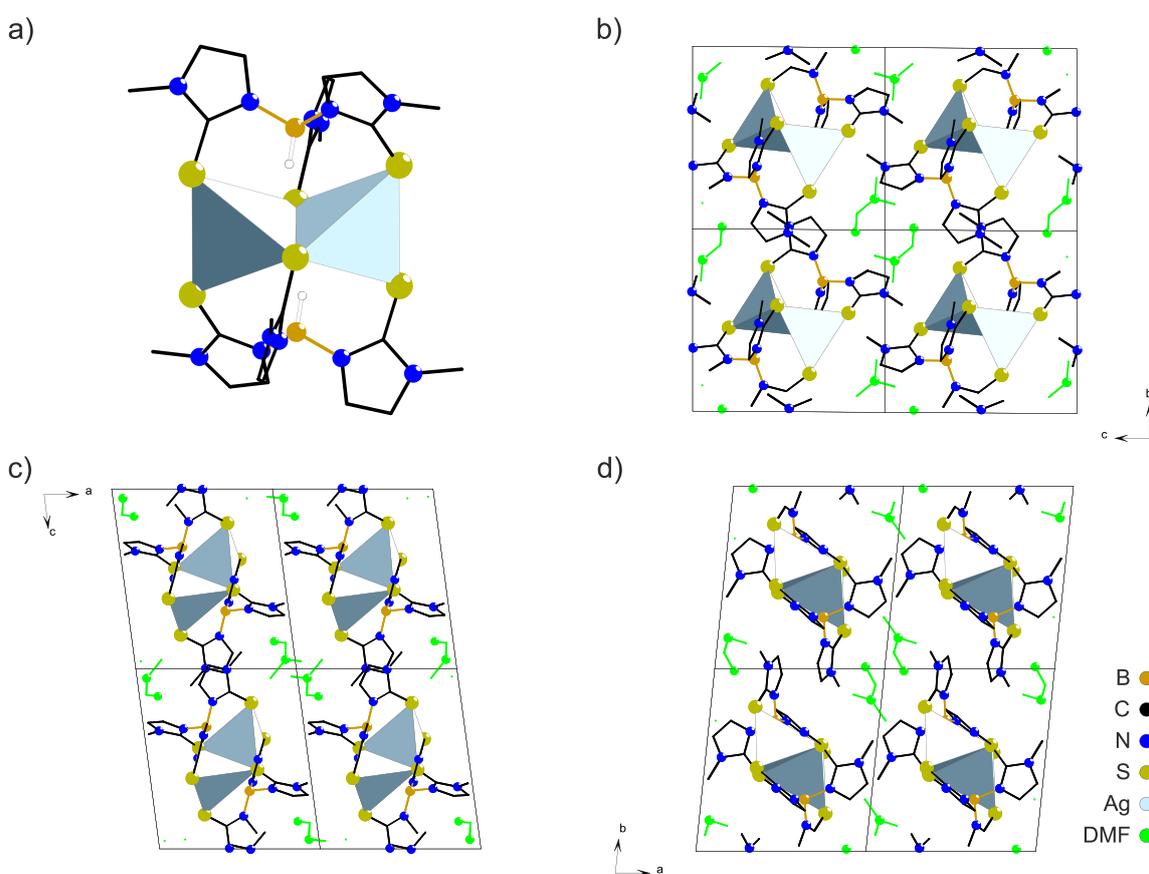


Abbildung 75 Übersicht der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{Tr-H})_2] \cdot 2\text{DMF}$: a) Koordinationspolyeder des Silber-Komplexes. Die sechs Schwefelatome des Liganden bilden die Ecken zweier kantenverknüpfter Tetraeder. b-d) Die 2x2x2 Elementarzelle zeigt die lockere Packung von $[\text{Ag}(\text{Tr-H})_2]$ -Einheiten, zwischen denen Lösungsmittelmoleküle eingelagert sind.

In diesem Fall konnte zwar eine tetraedrische Koordination gefunden werden, welche aber ebenfalls durch die durch zwei Skorpionatliganden ergibt. Insgesamt ist diese Verbindung aber deutlich näher an der Form eines tetraedrischen Terminators, als die anderen gefundenen Verbindungen.



Eisen, das in den Oxidationsstufen (II) und (III) auch teilweise zur tetraedrischen Koordination neigt, wurde ebenfalls untersucht. Bei der Reaktion von Eisen(II)tetrafluoroborat mit *Tm-H* wurde mit $[Fe(Tm-H)_2]BF_4$ ^[133] eine Eisen(III)-Verbindung erhalten. Entgegen der befürchteten Reduktion durch das hydridische Wasserstoffatom des Boratliganden, fand hier eine Oxidation während der Reaktion statt.⁸ Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2/c* (13) mit den Gitterkonstanten $a = 9.176(1) \text{ \AA}$, $b = 9.979(1) \text{ \AA}$, $c = 21.606(1) \text{ \AA}$, $\beta = 97.42(0)^\circ$ und einem Elementarzellvolumen von $1961.7(2) \text{ \AA}^3$. Die allgemeine Lage dieser Raumgruppe ist zweizählig. Die asymmetrische Einheit (Abbildung 76a) beinhaltet eine halbe Formeleinheit $[Fe(Tm-H)_2]BF_4 \cdot solv$, wodurch sich ein Elementarzellinhalt von $Z = 2$ ergibt. In der Kristallstruktur liegen dabei das Eisenatom, das Boratom und etwas diffuse Restelektronendichte (*solv.* in der Abbildung), die wahrscheinlich auf Wasser zurückzuführen ist, auf speziellen, zweizähligen Lagen: das Eisen besetzt dabei ein Inversionszentrum (*2b*) und sowohl das Boratom (*2e*), als auch die durch Sauerstoff modellierte Restelektronendichte (*2f*) liegen auf einer zweizähligen Drehachse.

Im Zuge der Strukturverfeinerung wurde das hydridische Wasserstoffatom des Borats ausgehend von der experimentellen Elektronendichte verfeinert, wohingegen die anderen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome (in der Abbildung nicht gezeigt) rechnerisch angefügt wurden. Mit Ausnahme des hydridischen Wasserstoffatoms und der Restelektronendichte wurden alle experimentell gefundenen Atome anisotrop verfeinert. Die erhaltenen Schwingungsellipsoide (Abbildung 76a) zeigen dabei keine außergewöhnliche Größe oder Form. Die relativ großen Schwingungsellipsoide der Fluoratome können durch die isolierte Lage des Anions erklärt werden.

⁸ Dieses unerwartete Verhalten führte dazu, dass das Tetrafluoroborat bei der Kristallstrukturlösung ursprünglich als Methanol interpretiert wurde^[133]. Eine genauere Betrachtung der kristallographischen Daten zeigte aber, dass es sich tatsächlich um Tetrafluoroborat handelt.

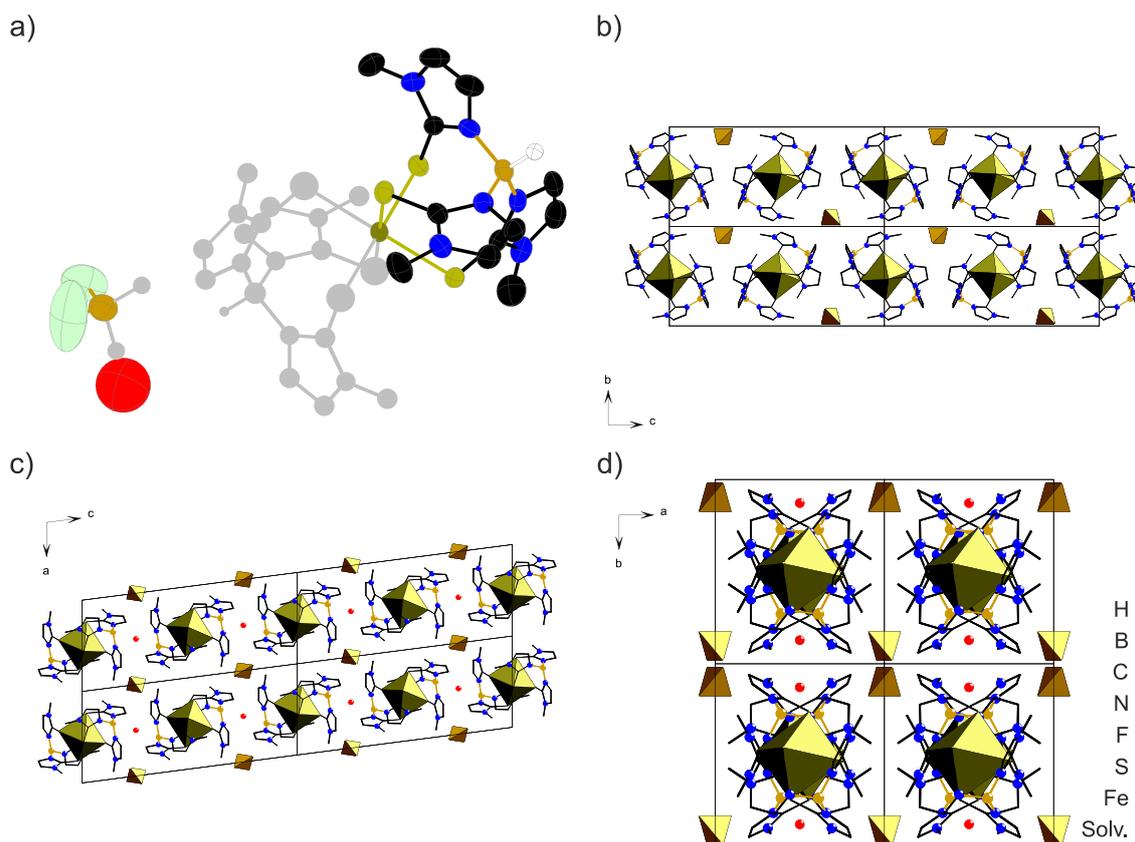


Abbildung 76 Übersicht der Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{Tm-H})_2]\text{BF}_4 \cdot \text{solv}$: a) Asymmetrische Einheit (farbig). Die Restelextronendichte wurde als Sauerstoffatom modelliert. b-d) In der $2 \times 2 \times 2$ Elementarzelle ist die lockere Packung der einzelnen Komplexe gut zu erkennen. In den durch die Packung gebildeten Zwischenräumen liegen die Anionen, sowie die Restelextronendichte.

Das Eisenatom wird in dieser Kristallstruktur durch die Schwefelatome von zwei *Tm*-Liganden trigonal antiprismatisch koordiniert. Die Bindungslängen sind hierbei nahezu identisch und liegen im Mittel bei 2.46 \AA . Die Abweichung von der oktaedrischen Form kann durch die Stauchung des Oktaeders entlang zweier gegenüberliegender Flächen beschrieben werden (im Gegensatz zur Streckung bei $[\text{Zn}(\text{Tp}^n\text{Bu})_2]$ Abbildung 77).

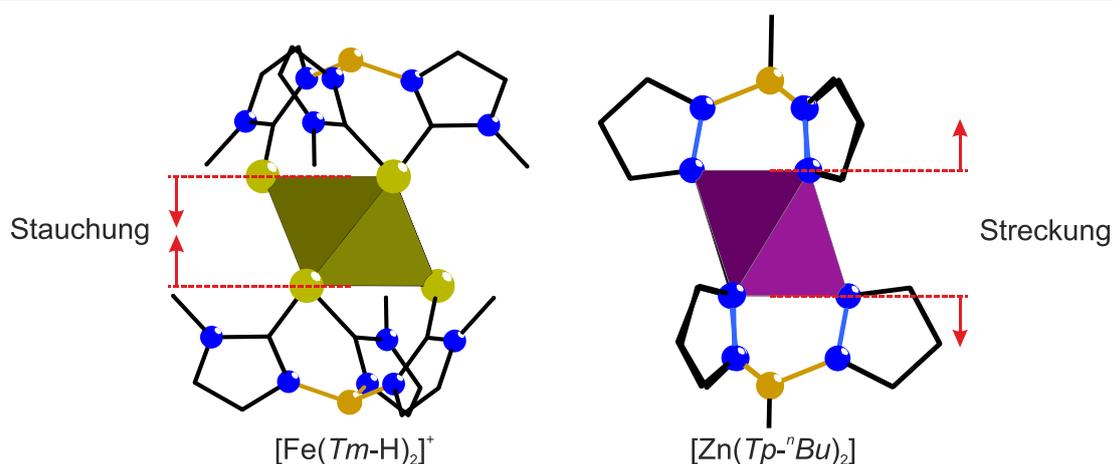


Abbildung 77 Bei $[\text{Fe}(\text{Tm-H})_2]\text{BF}_4$ ergibt sich eine Stauchung entlang zwei gegenüberliegenden Flächen des Oktaeders (links), wohingegen bei $[\text{Zn}(\text{Tp}^{\text{-nBu}})_2]$ eine Streckung entlang dieser Richtung zu beobachten ist.

Bei der Betrachtung der Bindungswertsumme des Eisens fällt diesem ein Wert zwischen 2 und 3 zu. Bei der Verwendung des Wertes für $\text{Fe}(\text{II})\text{S}(-\text{II})$ ergibt sich für das Eisenatom eine Bindungswertsumme 2.42 und bei dem Wert für $\text{Fe}(\text{III})\text{S}(-\text{II})$ eine Bindungswertsumme von 2.61. Die Verzerrung des Oktaeders kann so erklärt werden, dass die Bindungen zum Eisenatom minimiert werden um dessen Valenz besser Absättigen zu können, was ein weiteres Indiz für die Oxidationsstufe (+III) ist.

4.1.4.2 Linker-N-Oxide als Terminatoren

Basierend auf der zu Beginn des Kapitels erwähnten Überlegung einseitig geschützte Linker als Terminatoren zu verwenden, wurden als Übertragung auf das Silber(I)-System *N*-Oxide untersucht. Dafür wurde allgemein ein Linkermolekül auf Pyridyl-Basis verwendet bei dem eine Pyridyl-Gruppe in ein *N*-Oxid überführt wurde. Hierbei sollte ausgenutzt werden, dass *N*-Donor Stellen tendenziell stärker an Silber(I) koordinieren, als *O*-Donor Funktionen.

In der Theorie sollten auf diesem Wege Komplexe erhalten werden können, bei denen das Silberatom durch die Pyridylfunktion des Linkers koordiniert wird und die *N*-Oxid-Funktion keine, beziehungsweise keine starke koordinative Bindung ausbildet. In einem zweiten Schritt sollte dann das *N*-Oxid reduziert werden und so wieder für eine Koordination zu einem weiteren Metallatom zur Verfügung stehen. Die Reaktion mit einem andersartigen Metallatom würde so eine einfache Sequenz erzeugen.

Bipyridin-N-Oxid (bp-NO)

Die Synthese des mono-*N*-Oxids mit MCPBA (*meta*-Chlorperbenzoesäure) war grundsätzlich erfolgreich, jedoch wurde ein relativ großer Anteil des di-*N*-Oxids erhalten. Nach dem Abtrennen der *meta*-Chlorbenzoesäure ergab sich ein Gemisch aus dem mono-*N*-Oxid und dem di-*N*-Oxid, wobei der größere Anteil bis zum di-*N*-Oxid reagierte. Ein Vergleich

mit den parallel untersuchten Reaktionen von *abipy* und *dppe* zeigte, dass diese eine deutlich bessere Regioselektivität aufweisen.

Die Unterschiede in der Selektivität sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das π System von *bp* weniger gut durchkonjugiert ist, als dies der Fall bei *abipy* und *dppe* ist. Dies lässt sich daran festmachen, dass die beiden letzteren tatsächlich durch das gesamte Molekülgerüst coplanar aufgebaut sind, wohingegen *bp* aufgrund der direkt aneinandergelassenen aromatischen Ringe eine Torsion entlang dieser Bindung aufweist. Durch die schlechtere Konjugation bei *bp*, wirkt sich die Desaktivierung nur noch bedingt auf den zweiten Ring aus.

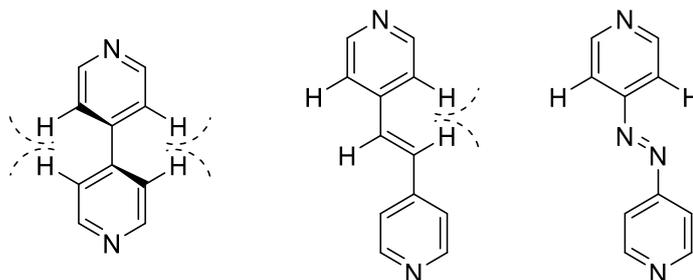


Abbildung 78 Schematische Darstellung der sterischen Einflüsse, die sich für einen Pyridylring durch eine planare Konformation des jeweiligen Moleküls ergeben: Im Fall von *bp* ist dieser Einfluss an zwei Wasserstoffatomen zu beobachten, bei *dppe* ergibt sich nur für eines der Wasserstoffatome des Pyridylrings eine Hinderung mit einem der beiden Wasserstoffatome der Ethinylen-Brücke und bei *abipy* besitzt die Azo-Brücke keine Wasserstoffatome und es ergibt sich dementsprechend keinen Beeinflussung des Pyridylrings. Für *dppe* reicht eine leichte Vergrößerung des Bindungswinkels zwischen Brücke und Ring, um die sterische Beeinflussung zu minimieren, wohingegen *bp* diese Einflüsse nur durch eine Torsion um die Bindungsachse zwischen beiden Pyridylringen minimieren kann.

Das eigentliche Produkt wurde aus dem Gemisch flüssigchromatographisch isoliert. Der so erhaltene Ligand wurde anschließend in einer Synthese mit Silber und 18-c-6 eingesetzt, wobei sich auch ein Niederschlag bildete. Der Versuch über eine modulierte Synthese zu einem einkristallinen Produkt zu gelangen war nicht von Erfolg gekrönt und die Synthese wurde zugunsten der deutlich besser synthetisierbaren Liganden auf Basis von *abipy* und *dppe* aufgegeben.

Dipyridylethen-N-Oxid (dppe-NO) und Azo-Bipyridin-N-Oxid (abipy-NO)

Die Synthese des *N*-Oxids zeigte eine deutlich bessere Ausbeute/Selektivität als die der *bp*-Variante. Dieses musste zwar ebenfalls chromatographisch aufgereinigt werden, dies war aber aufgrund der geringeren Verunreinigung mit weniger Aufwand verbunden. Das Produkt konnte anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums eindeutig identifiziert werden. Die Symmetrienerniedrigung durch die Substitution des einen Pyridyl-Rings erzeugt ein Spektrum, welches sich stark von dem des Edukts unterscheidet (Abbildung 79).

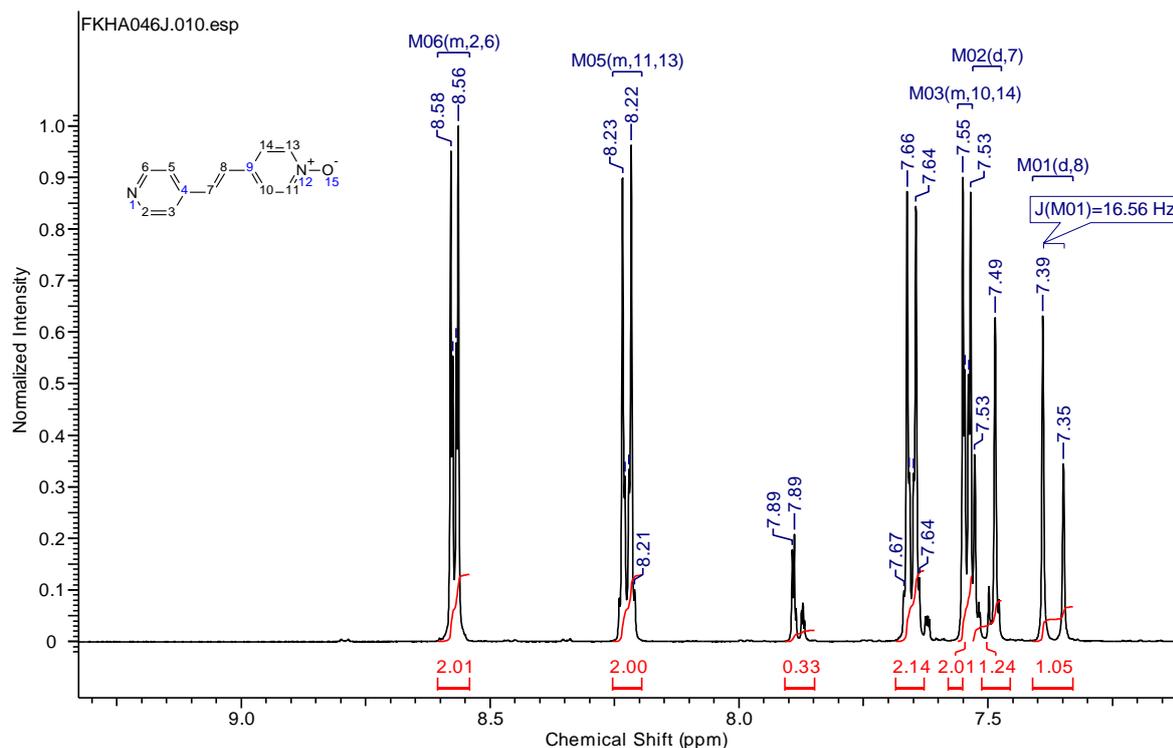


Abbildung 79 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 7.37$ (d, $J=16.56$ Hz, 1 H), 7.51 (d, $J=16.39$ Hz, 1 H), 7.54 (dd, $J=4.78, 1.54$ Hz, 2 H), 7.65 (dd, $J=5.29, 1.71$ Hz, 2 H), 8.23 (dd, $J=5.12, 1.90$ Hz, 2 H), 8.57 (dd, $J=4.44, 1.54$ Hz, 2 H) ppm. Die beiden Dubletts bei 7.37 und 7.51 ppm zeigen die für eine Kopplung höherer Ordnung typische Ausbildung von Dachschrägen^[135], mit Hilfe derer die Kopplungspartner zugeordnet werden können. Die Signalgruppe bei 7.89 ppm gehört zu einer Verunreinigung.

Die entsprechende *abipy*-Variante ließ sich analog darstellen und zeigte basierend auf dünn-schichtchromatographischen Untersuchungen ein ähnliches Umsetzungsverhalten. Deshalb und wegen der geringen Menge wurde auf eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie verzichtet und das Produkt direkt in Kristallisationsversuchen eingesetzt.

[Ag(dpye-NO)₂ClO₄]

Die Verwendung von *dpye-NO* in einer Synthese mit Silberperchlorat und 18-*c*-6 ergab stäbchenförmige, verwachsene Kristalle. Diese waren bis zu einigen Millimeter lang, wiesen aber in der geringsten Ausdehnung nur etwa 100 μm auf (Abbildung 80 links). Für die Aufnahme des Datensatzes am Einkristalldiffraktometer wurde die Spitze eines Kristalls abgebrochen und mit Schliff fett auf einer Glaskapillare befestigt (Abbildung 80 rechts). Die Kristallstrukturbestimmung ergab eine Verbindung die mit der chemischen Formel $[\text{Ag}(\text{dpye-NO})_2]\text{ClO}_4$ beschrieben werden kann. Durch die große Ähnlichkeit zu der Kristallstruktur der Verbindung $[\text{Ag}(\text{abipy-NO})_2]\text{ClO}_4$ werden beide Kristallstrukturen ab Seite 142 zusammen behandelt.

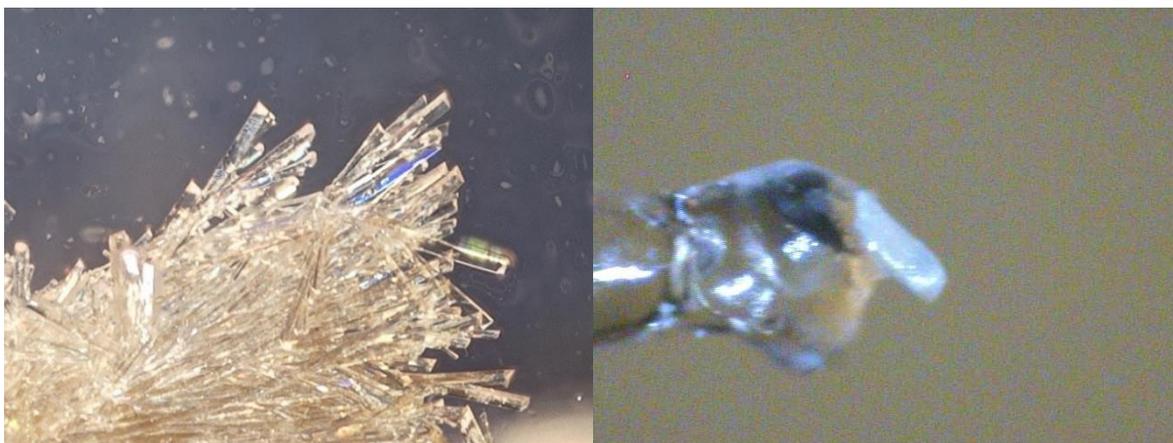


Abbildung 80 Fotografische Aufnahmen der Kristalle von $[\text{Ag}(\text{dppe-NO})_2]\text{ClO}_4$. Links: Verwachsene Kristalle im Reaktionsgefäß. Rechts: Spitze eines Kristalls auf der Glaskapillare eines Goniometerkopfes. Aufnahme durch die Mikroskopkamera des Einkristallgoniometers.

$[\text{Ag}(\text{abipy-NO})_2]\text{ClO}_4$

Bei der Reaktion von *abipy-NO* wurde analog zu der Reaktion von *dppe-NO* vorgegangen. Es wurden ebenfalls stabförmige Kristalle erhalten, die wie der reine Ligand eine intensive Rotfärbung aufwiesen (Abbildung 81). Im Unterschied zu den Kristallen von *dppe-NO*, die eher ein stumpfes Ende aufweisen zeigen diese Kristalle eine Spitze. Die Kristallstrukturbestimmung ergab eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Ag}(\text{abipy-NO})_2]\text{ClO}_4$, deren Kristallstruktur im Folgenden im Vergleich mit der von $[\text{Ag}(\text{dppe-NO})_2]\text{ClO}_4$ vorgestellt wird.



Abbildung 81 Spitze eines Kristalls auf der Glaskapillare eines Goniometerkopfes. Aufnahme durch die Mikroskopkamera des Einkristallgoniometers.

Vergleich der Kristallstrukturen

Die beiden Verbindungen $[\text{Ag}(\text{dppe-NO})_2]\text{ClO}_4$ und $[\text{Ag}(\text{abipy-NO})_2]\text{ClO}_4$ kristallisieren quasi-isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (14) und unterscheiden sich im Wesentlichen nur durch die unterschiedliche Brücke in den Pyridylliganden und einer leicht unterschiedlichen räumlichen Auflösung des Lösungsmittels. Der größte Unterschied in den

Gitterkonstanten ergibt sich entlang der *a*-Achse, die im Falle von $[\text{Ag}(\text{abipy-NO})_2](\text{ClO}_4)$ etwa 5% länger ist. Alle anderen Abweichungen liegen in einem Bereich von unter 1% (Tabelle 11).

Tabelle 11 Vergleich der kristallographischen Daten von $[\text{Ag}(\text{dpve-NO})_2]\text{ClO}_4$ und $[\text{Ag}(\text{abipy-NO})_2]\text{ClO}_4$.

	$[\text{Ag}(\text{abipy-NO})_2]$ (ClO_4)· <i>solv</i>	$[\text{Ag}(\text{dpve-NO})_2]$ (ClO_4)· <i>solv</i>	Δ	δ
Summenformel	$\text{Ag}_1\text{N}_8\text{O}_6\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_1$	$\text{Ag}_1\text{N}_4\text{O}_6\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_1$		
SG (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)		
<i>a</i> [Å]	8.988(0)	9.439(0)	0.451 Å	4.9%
<i>b</i> [Å]	17.151(1)	17.113(1)	0.038 Å	0.2%
<i>c</i> [Å]	16.509(1)	16.457(1)	0.052 Å	0.3%
β [°]	97.05(0)	96.46(0)	0.59°	0.6%
<i>V</i> [Å ³]	2525.7(2)	2641.4(2)	115.7 Å ³	4.4%
<i>Z</i>	4	4		
GooF	1.015	1.056		
<i>R</i> _{all}	0.074	0.066		

Die asymmetrischen Einheiten der beiden Verbindungen beinhalten genau eine Formel­einheit der Koordinationsverbindung, sowie Reste­elektronendichte, die auf die Anwesenheit eines schlecht geordneten Ethanolmoleküls hindeutet (Abbildung 82). Alle Atome liegen dabei auf allgemeinen Lagen. Mit der vierzähligen allgemeinen Lage ergibt sich so ein Formelinhalt je Elementarzelle von *Z*= 4. In beiden Kristallstrukturen wird das Silberatom durch die freie Pyridylgruppe des jeweiligen *N*-Oxid-Liganden koordiniert. Das entsprechende Sauerstoffatom der *N*-Oxid-Gruppe zeigt ebenfalls auf ein Silberatom, weist aber einen relativ großen Abstand auf ($\bar{d}_{\text{Ag-O}} \approx 2.97 \text{ \AA}$). In beiden Kristallstrukturen liegt das jeweilige Perchloratanion weitestgehend isoliert vor und zeigt keine signifikanten Kontakte. Ferner weisen beide Kristallstrukturen eine Reste­elektronendichte auf, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Lösungsmittelreste zurückzuführen ist. Die Form und Größe passt gut zu der des verwendeten Lösungsmittel Ethanol, kann aber durch die schlechte Ordnung nicht eindeutig zugeordnet werden. Eine weitere Besonderheit, die beide Kristallstrukturen zeigen ist, die Lagenfehlordnung einer der beiden Liganden (jeweils oberer Bereich in Abbildung 82).

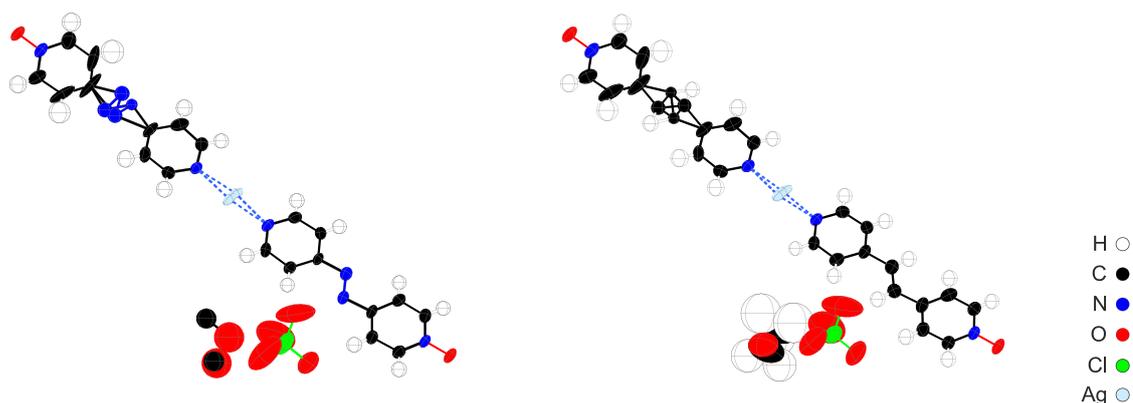


Abbildung 82 Darstellung des Inhalts der asymmetrischen Einheit der beiden Verbindungen (farbig hervorgehoben). In beiden Fällen wurde Restelextronendichte gefunden, die wahrscheinlich auf eingeschlossenes Lösungsmittel zurückgeführt werden kann. Die Restelextronendichte wurde durch ein Lage- und Besetzungsfehlordnungsmodell beschrieben. Abgesehen von den Atomen dieses Modells wurden alle nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome rechnerisch angefügt. In beiden Fällen ergibt sich eine Lagenfehlordnung für das Silberatom und für eines der beiden koordinierenden *N*-Oxid-Moleküle. Diese Fehlordnung führt zu ungewöhnlichen Schwingungsellipsoiden für die beiden Moleküle. In beiden Fällen konnte das Perchloratanion als Tetraeder gefunden werden, wobei die Positionen der Sauerstoffatome durch relativ große Schwingungsellipsoide beschrieben werden.

Bei der Strukturverfeinerung wurden alle Atome, mit Ausnahme der Wasserstoffatome und der Atome des Lösungsmittelrests, anisotrop verfeinert. Die thermischen Parameter der Koordinationsverbindungen weisen eine sinnvolle Form und Größe auf, wobei jeweils der fehlgeordnete Ligand teilweise größere Schwingungsellipsoide zeigt, die sich aus der Fehlordnung ergeben. Das Silberatom zeigt in beiden Fällen eine deutlich verschmierte Elektronendichte, die ebenfalls über ein Fehlordnungsmodell beschrieben wird. Das Perchloratanion zeigt, wie bereits zuvor häufig zu beobachten war, relativ große Schwingungsellipsoide für die Sauerstoffatome, was mit der isolierten Lage innerhalb der Kristallstruktur begründet werden kann. In beiden Kristallstrukturen ergab sich eine Restelextronendichte, die stark fehlgeordneten Ethanolmolekülen zugeordnet werden kann. Diese befindet sich in Kavitäten innerhalb der Kristallstruktur (diese werden weiter unten genauer beschrieben).

Beiden Kristallstrukturen gemein ist die Tatsache, dass ein Ligand ideal aufgelöst werden kann, der andere jedoch eine merkliche Lagenfehlordnung aufweist. Diese zeigt sich vor allem auf der Seite der *N*-Oxidgruppe des Liganden. Die Azo- (*abipy*) beziehungsweise Ethinylenbrücke (*dpye*) kann dabei über eine etwa 2:3 Lagenfehlordnung beschrieben werden. Als Resultat zeigen die Atome des Pyridylrings auf der Seite der *N*-Oxidgruppe Schwingungsellipsoide, die entlang einer Richtung in der Fläche des Rings verschmiert ist (Abbildung 82). Die Darstellung der Elektronendichte als Tomogramm (Abbildung 83) zeigt diese Verschmierung. In dieser Darstellung ist die geringfügig größere Elektronendichte in der Azobridge im Vergleich zur Ethinylenbrücke gut zu erkennen.

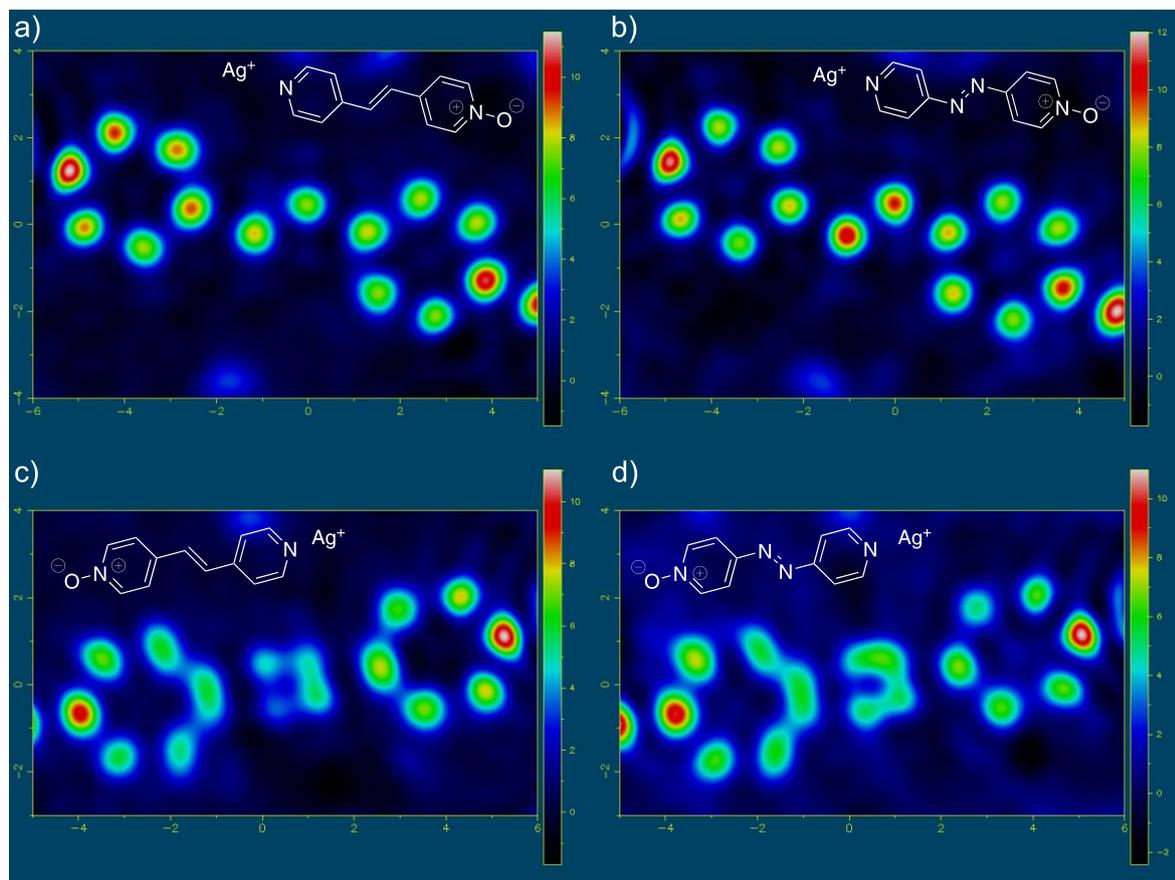


Abbildung 83 Ausschnitte der Kristallstrukturen von $[\text{Ag}(\text{dppe-NO})_2]\text{ClO}_4$ (linke Seite) und $[\text{Ag}(\text{abipy-NO})_2]\text{ClO}_4$ (rechte Seite) als Elektronendichtekarten (Fourier-Plots). Die untere Reihe (c-d) zeigt jeweils das fehlgeordnete Molekül. Dargestellt ist ein $8 \times 11 \text{ \AA}$ Tomogramm. Die jeweilige Farbskala gibt die Elektronendichte in $-e \cdot \text{\AA}^{-3}$ an. a-b) Die Elektronendichte im „geordneten“ Molekül zeigt ein ideales Verhalten. Es ist sogar der Unterschied zwischen der etwas elektronenreicheren Azobrücke (rechts) und der Ethinylenbrücke (links) zu erkennen. Jeweils auf der rechten Seite ist noch ein Teil des Sauerstoffatoms und jeweils am rechten Rand die wellenartigen Ausläufer der Elektronenhülle des Silberatoms. d-c) Es ist gut zu erkennen wie die Elektronendichte in der jeweiligen Brücke zwischen den beiden aromatischen Ringen über vier Positionen verschmiert ist sich nur schlecht voneinander abgrenzen lässt. Auf beiden Darstellungen sind ebenfalls ein Teil des Sauerstoffatoms und die Ausläufer der Elektronenhülle des Silberatoms zu beobachten.

Die Packung der Komplexe in der Kristallstruktur kann als Schichtstruktur beschrieben werden: Die einzelnen $[\text{Ag}(\text{N-Oxid})_2]^+$ -Einheiten sind über ihre Sauerstoffatome mit anderen Silberatomen locker verknüpft ($\bar{d}_{\text{Ag-O}} \approx 2.97 \text{ \AA}$) und bilden dadurch ein Rautennetz aus (Abbildung 84a). Die zwei Orientierungen der Liganden o_1 und o_2 spannen dabei die Fläche einer Schicht auf. Der Blick orthogonal zu dieser Ebene zeigt die Stapelung der einzelnen Schichten (Abbildung 84b), wobei diese entlang der a - c -Ebene gegeneinander verschoben sind. Die Betrachtung entlang einer Rautendiagonale- ($o_1 + o_2$) zeigt, dass die einzelnen Schichten leicht gewellt sind (Abbildung 84c). Durch die Stapelung der einzelnen Rautennetze ergibt sich eine kanalartige Porenstruktur. Die einzelnen Kanäle verlaufen dabei parallel zur a -Achse- (Abbildung 84d). In diesen Kanälen befinden sich die Perchlorationen, sowie die Lösungsmittelreste.

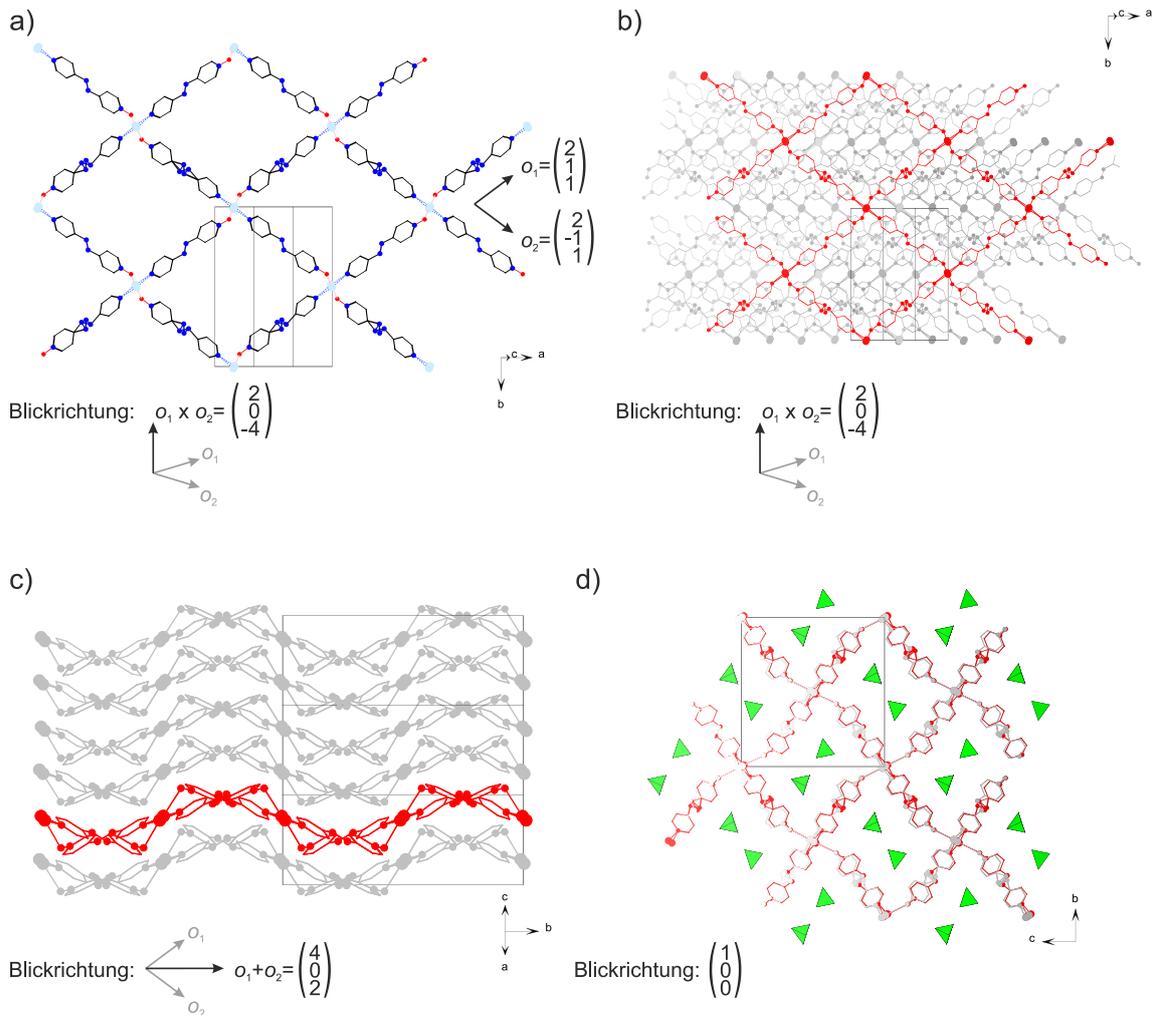


Abbildung 84 Vereinfachte Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{abipy-NO})_2]\text{ClO}_4$: a) Die einzelnen $[\text{Ag}(\text{N-Oxid})_2]^+$ -Einheiten sind über ihre Sauerstoffatome miteinander Verknüpft und bilden eine rautenförmige Verknüpfung. Die Einheiten nehmen dabei zwei Orientierungen o_1 und o_2 ein. Der Blick erfolgt hier entlang des Kreuzprodukts der beiden orthogonal zur dargestellten Schicht. b) Die Darstellung mehrerer Schichten (grau) zeigt, dass diese bezogen auf ihre Orthogonale verschoben sind (weiter hinten liegende Schichten sind heller gezeichnet). c) Der Blick entlang der Rautendiagonale (o_1+o_2) zeigt deutlich, dass die einzelnen Schichten nicht planar vorliegen, sondern eine wellenartige Fläche bilden. d) Der Blick entlang der a -Achse ist leicht gegen Orthogonale der Schichten verkippt und zeigt die Kanalstruktur, die sich aus der Stapelung der Rautennetze ergibt. In diesen liegen die Perchlorationen (grün) und die Lösungsmittelreste (nicht dargestellt).

4.1.5 Vergleichende Betrachtung der kronenetherhaltigen LCPs

Im Folgenden sollen die LCPs welche einen Kronenether tragen in ihrem strukturellen Aufbau (Kristall- und Molekülstruktur) untereinander verglichen werden. Für diesen Vergleich werden die Kristallstrukturen der Verbindungen $[\text{Ag}(\text{dte})(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$ (Abschnitt 4.1.3.1), $[\text{Ag}(\text{abipy})(18\text{-c-6})][\text{Ag}(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]$ (Abschnitt 4.1.3.2), $[\text{Ag}(\text{bp})(18\text{-c-6})]\text{NO}_3 \cdot \text{solv}$ (Abschnitt 4.1.3.4) und $[\text{Ag}(\text{bp})(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4^{[3]}$ verwendet.

4.1.5.1 Kristallstrukturen der 18-c-6-LCPs

Alle vier LCPs weisen einen ähnlichen strukturellen Aufbau auf. Mit Ausnahme einer Verbindung kristallisieren sie auch in derselben Raumgruppe $I2/a$ (Nr. 15). Die Ausnahme ergibt sich für $[\text{Ag}(\text{abipy})(18\text{-c-6})][\text{Ag}(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]$ und kann damit begründet werden, dass diese als Einzige der untersuchten Verbindungen einen Argentat-Komplex als Anionischen Bestandteil innerhalb der Kristallstruktur aufweist (Abschnitt 4.1.3.2) und sich dadurch merklich von den anderen Vertretern unterscheidet. Durch den verglichen mit Nitrat und Perchlorat größeren Raumanspruch des Argentat-Komplexes ergibt sich für diese Verbindung dazu eine größere Abweichung des spezifischen Volumens: Für die drei anderen Verbindungen ergibt sich mit Volumina von 2651 – 2816 Å³ je vier LCP-Formeleinheiten ein recht ähnliches spezifisches Volumen. Das deutlich größere Anion der *abipy*-Verbindung $[\text{Ag}(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]^-$ führt in diesem Fall auch zu einem deutlich größeren Volumen von 4077 Å³ je vier LCP-Formeleinheiten. Die wichtigsten kristallographischen Daten der vier Verbindungen sind in Tabelle 12 gegenübergestellt.

Tabelle 12 Übersicht der Kristallstrukturdaten der vier in diesem Abschnitt verglichenen LCPs.

	[Ag(<i>dte</i>)(18- <i>c</i> -6)]ClO ₄	[Ag(<i>abipy</i>)(18- <i>c</i> -6)][Ag(<i>py</i>) ₂ (ClO ₄) ₂]
Summenformel	Ag ₁ Cl ₁ S ₂ O ₁₀ C ₂₂ H ₃₂	Ag ₂ Cl ₂ N ₆ O ₁₄ C ₃₂ H ₄₂
RG (Nr.)	<i>I</i> 2/ <i>a</i> (15)	<i>P</i> -1 (2)
<i>a</i> / Å	14.292(1)	13.453(1)
<i>b</i> / Å	10.840(0)	14.830(1)
<i>c</i> / Å	17.363(1)	21.266(1)
α / °	90	90.01(0)
β / °	92.62(0)	91.30(0)
γ / °	90	105.99(0)
<i>V</i> / Å ³	2684.7(1)	4077.4(3)
<i>Z</i>	4	4
Goof	1.100	1.078
<i>R</i> _{all}	0.054	0.073
	[Ag(<i>bp</i>)(18- <i>c</i> -6)]NO ₃ • <i>solv</i>	[Ag(<i>bp</i>)(18- <i>c</i> -6)]ClO ₄
Summenformel	Ag ₁ N ₃ O ₁₁ C ₂₂ H ₃₂	Ag ₁ Cl ₁ N ₂ O ₁₀ H ₃₂
RG (Nr.)	<i>I</i> 2/ <i>a</i> (15)	<i>I</i> 2/ <i>a</i> (15)
<i>a</i> / Å	13.297(1)	10.715(0)
<i>b</i> / Å	13.486(1)	14.018(0)
<i>c</i> / Å	15.919(1)	18.126(1)
α / °	90	90
β / °	99.45(0)	103.17(0)
γ / °	90	90
<i>V</i> / Å ³	2815.9(2)	2651.1(2)
<i>Z</i>	4	4
Goof	1.078	1.037
<i>R</i> _{all}	0.057	0.036

Stapelung

Um die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der einzelnen Kristallstrukturen aufzuzeigen, werden die Kristallstrukturen auf drei wesentliche Bausteine reduziert (Abbildung 85): Die Koordinationseinheit, das Linkermolekül und das Anion. Die Koordinationseinheiten werden hierfür als große Kugeln dargestellt, die durch Linker als einfache Linien verbunden werden. Die zwei unterschiedlichen Orientierungen der LCP-Stränge, die es in jeder der vier Kristallstrukturen gibt werden exemplarisch in Rot, beziehungsweise Blau hervorgehoben. Der anionische Teil, wie zum Beispiel das Perchloratanion, wird in Grün hervorgehoben.

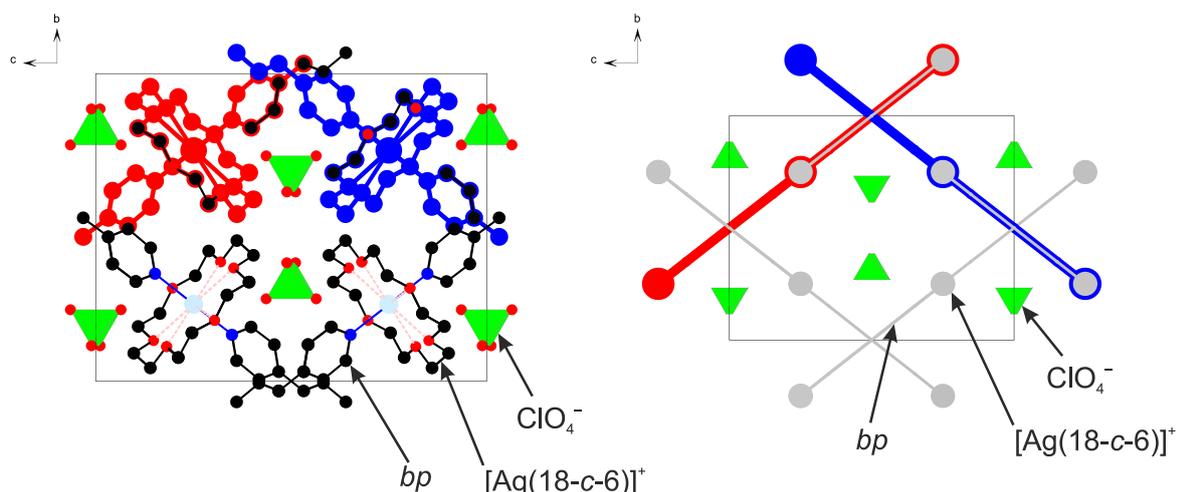


Abbildung 85 Vereinfachte Darstellung eines LCPs: Für eine bessere Übersicht werden die Kronenether nicht mehr dargestellt und die gesamte Koordinationseinheit $[\text{Ag}(18\text{-c-}6)]^+$ wird als Kugel gezeigt. Die Verbindung durch einen Linker wird als Linie gezeigt. Je eine der möglichen Orientierungen der LCP-Stränge wird farblich hervorgehoben (blau, bzw. rot). Der anionische Teil der Kristallstruktur (in diesem Fall ClO_4^-) wird in grün dargestellt.

Für jede Verbindung lässt sich so für die beiden Orientierungen der LCP-Stränge jeweils ein Vektor formulieren, der die Richtung angibt entlang der der jeweilige LCP-Strang verläuft. Für die in Abbildung 85 gezeigte Kristallstruktur von $[\text{Ag}(bp)(18\text{-c-}6)]\text{ClO}_4$ verlaufen die LCP-Stränge entlang zwei der vier Raumdiagonalen. Daraus ergeben sich die beiden

Richtungsvektoren $\vec{l}_1 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}$ und $\vec{l}_2 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}$ (mit \vec{l} als Symbol abgeleitet von „LCP“).

Diese Vektoren basieren auf dem Translationsgitter der Kristallstruktur. Der Betrag des Vektors entspricht dabei dem Abstand zweier Koordinationseinheiten.

Alle vier Verbindungen sind durch eine alternierende Stapelung parallel ausgerichteter LCP-Stränge aufgebaut, wobei die Anionen in allen Fällen zwischen zwei benachbarten Schichten liegen. Um die Stapelung untereinander zu vergleichen, wird die Stapelrichtung \vec{s} als das Kreuzprodukt der beiden Richtungsvektoren \vec{l} der entsprechenden LCP-Stränge definiert (s als Symbol abgeleitet von Schicht).

$$\vec{s} = \vec{l}_1 \times \vec{l}_2$$

Dieser Vektor steht im Koordinatensystem des Kristallsystems orthogonal zu der durch die beiden Richtungsvektoren aufgespannten Ebene, gibt also die Richtung der Stapelfolge an. Während die Richtungsvektoren \vec{l} zwei sinnvolle Informationen tragen, die Richtung und den Abstand zwischen zwei Koordinationseinheiten, trägt der Stapelvektor nur die Richtung als relevante Größe. Der Betrag des Vektors ergibt sich formal aus der Fläche des durch die Richtungsvektoren aufgespannten Parallelogramms und ist so von dem Abstand zwischen zwei Koordinationseinheiten und dem Winkel zwischen diesen beiden Vektoren abhängig.

Während dieser Vektor für die monoklinen Kristallstrukturen von einem LCP zu einem anderen LCP mit derselben Orientierung zeigt, zeigt er im triklinen Fall von einem LCP zu einem LCP mit der entsprechend anderen Orientierung. Diese Größe ergibt somit für die hier vorgestellte Betrachtung keinen Informationsgewinn, sodass dieser Vektor auch einfach als Einheitsvektor dargestellt werden könnte. Um eine bessere Nachvollziehbarkeit zu ermöglichen, werden die Vektoren im Folgenden bewusst nicht als Einheitsvektoren dargestellt, sondern als tatsächliches Kreuzprodukt.

Die folgenden Abbildungen sind so gewählt, dass sie einen Blick entlang der Schichten paralleler LCPs bieten. Der Stapelvektor ist maßstabsgetreu als dunkelblauer Vektor gezeigt, wobei die zur Erzeugung genutzten Basisvektoren (soweit benötigt) in hellblau dargestellt sind.

[Ag(bp)(18-c-6)]ClO₄

$$\vec{l}_1 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}; \vec{l}_2 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}; \vec{s} = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ -1/2 \end{pmatrix}$$

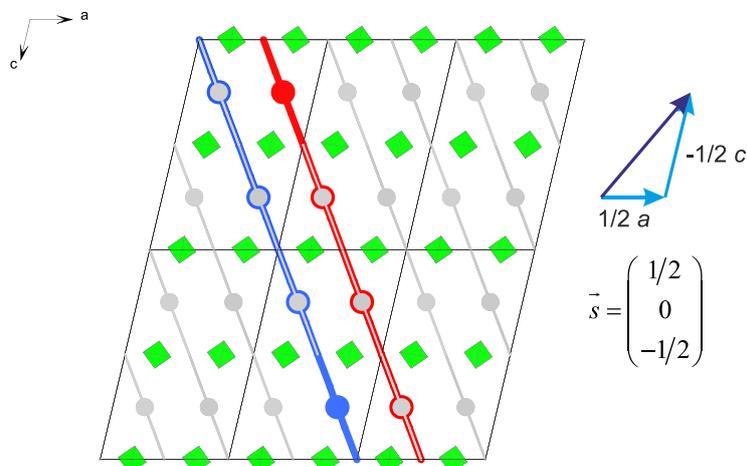


Abbildung 86 Darstellung von 3x2x2 Elementarzellen mit Blick parallel zu den Schichten aus parallelen LCPs in der vereinfachten Darstellung von [Ag(bp)(18-c-6)]-ClO₄.

[Ag(bp)(18-c-6)]NO₃•solv

$$\vec{l}_1 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}; \vec{l}_2 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}; \vec{s} = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ -1/2 \end{pmatrix}$$

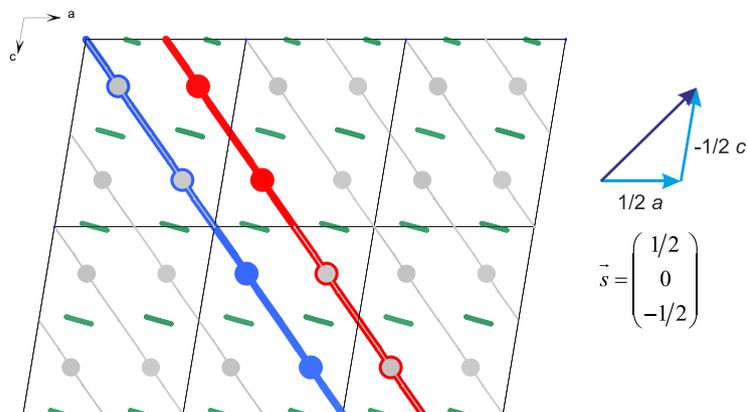


Abbildung 87 Darstellung von 3x2x2 Elementarzellen mit Blick parallel zu den Schichten aus parallelen LCPs in der vereinfachten Darstellung von [Ag(bp)(18-c-6)]NO₃. Die Nitrationen liegen flach zur Blickrichtung, sodass sie als grüner Strich dargestellt sind. Zwecks einer besseren Übersicht wurde auf die Darstellung des Solvensmoleküls verzichtet.

[Ag(dte)(18-c6)]ClO₄

$$\vec{l}_1 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ -1/2 \end{pmatrix}; \vec{l}_2 = \begin{pmatrix} -1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}; \vec{s} = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}$$

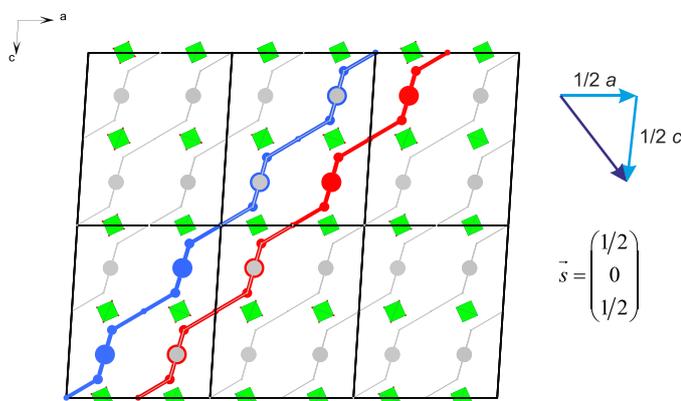


Abbildung 88 Darstellung von 3x2x2 Elementarzellen mit Blick parallel zu den Schichten aus parallelen LCPs in der vereinfachten Darstellung von [Ag(dte)(18-c6)]-ClO₄. In den farblich hervorgehobenen Teilen sind die Eckpunkte nach dem Muster Ag-S-S'-Ag' als Kreise gezeigt.

[Ag(abipy)(18-c6)][-Ag(py)₂(ClO₄)₂]

$$\vec{l}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}; \vec{l}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \vec{s} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1/2 \end{pmatrix}$$

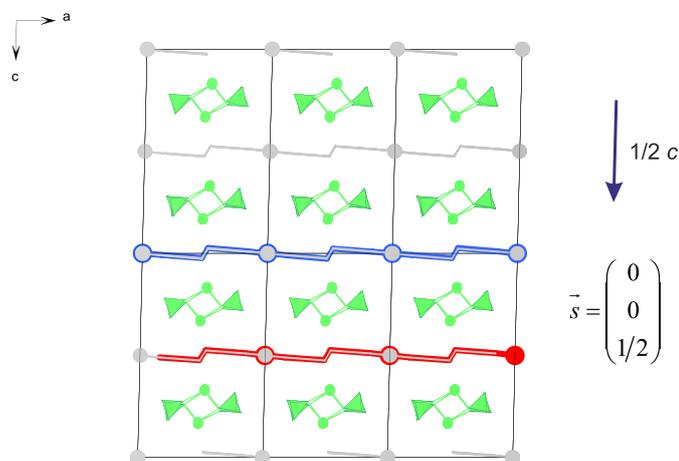


Abbildung 89 Darstellung von 3x2x2 Elementarzellen mit Blick parallel zu den Schichten aus parallelen LCPs in der vereinfachten Darstellung von [Ag(abipy)(18-c6)][Ag-(py)₂(ClO₄)₂]. Um die geknickte Struktur des Linkers hervorzuheben, ist in dieser Darstellung die Verknüpfung zweier Koordinationseinheiten nach dem Muster Ag-N_{azo}-N_{azo}'-Ag' gezeigt. Der anionische Teil [Ag(py)₂(ClO₄)₂]⁻ (grün) wurde auf die Tetraeder des Perchlorat-Moleküls und Silberatome reduziert. Die einzelnen Silberatome sind durch Pyridin koordiniert. Dieser Teil verläuft genau parallel zur Blickrichtung, so dass nur die Positionen der Silberatome gezeigt werden.

In den drei monoklinen Fällen verläuft die Stapelung jeweils entlang einer Flächendiagonale, die durch die a - und c -Achse aufgespannt wird. Diese Stapelung erfolgt also jedes Mal orthogonal zur ausgezeichneten (b -)Achse. $[\text{Ag}(\text{abipy})(18\text{-}c\text{-}6)] [\text{Ag}(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]$ kristallisiert im triklinen und hat daher formal keine derartige ausgezeichnete Achse. Als Besonderheit dieser Kristallstruktur gibt es aber einen Winkel, der 90° beträgt und einen weiteren der mit 91.3° nahezu rechtwinklig ist. Unter der Annahme, beide Winkel betrügen 90° , würde sich eine monokline Elementarzelle mit der c -Achse als ausgezeichneter Achse ergeben. In dieser Aufstellung stünde auch hier der Stapelvektor orthogonal auf der „ausgezeichneten Achse“, die ausgezeichnete Achse liegt damit für alle Verbindungen in der durch die LCP-Schichten aufgespannten Ebene.

In einer genaueren Betrachtung der Stapelung von $[\text{Ag}(\text{bp})(18\text{-}c\text{-}6)]\text{ClO}_4$ (Abbildung 90) werden zwei Schichten mit unterschiedlichen Orientierungen der LCP-Stränge (Abbildung 90 oben; rot und blau) hervorgehoben. Wie oben beschrieben gibt es in der Kristallstruktur genau zwei Orientierungen der LCP-Stränge (\vec{l}_1, \vec{l}_2). Der Blick entlang der Stapelrichtung (Abbildung 90, oben rechts) zeigt, dass beide Orientierungen durch ihre Schnittpunkte ein Netz aus Rauten aufbauen. Innerhalb dieser Rauten kreuzen sich erneut zwei LCPs unterschiedlicher Orientierung. Die Berücksichtigung des zweiten Paares zeigt, dass tatsächlich eine $l_{1a}, l_{2a}, l_{1b}, l_{2b}, \dots$ Stapelung vorliegt (Abbildung 90, unten).

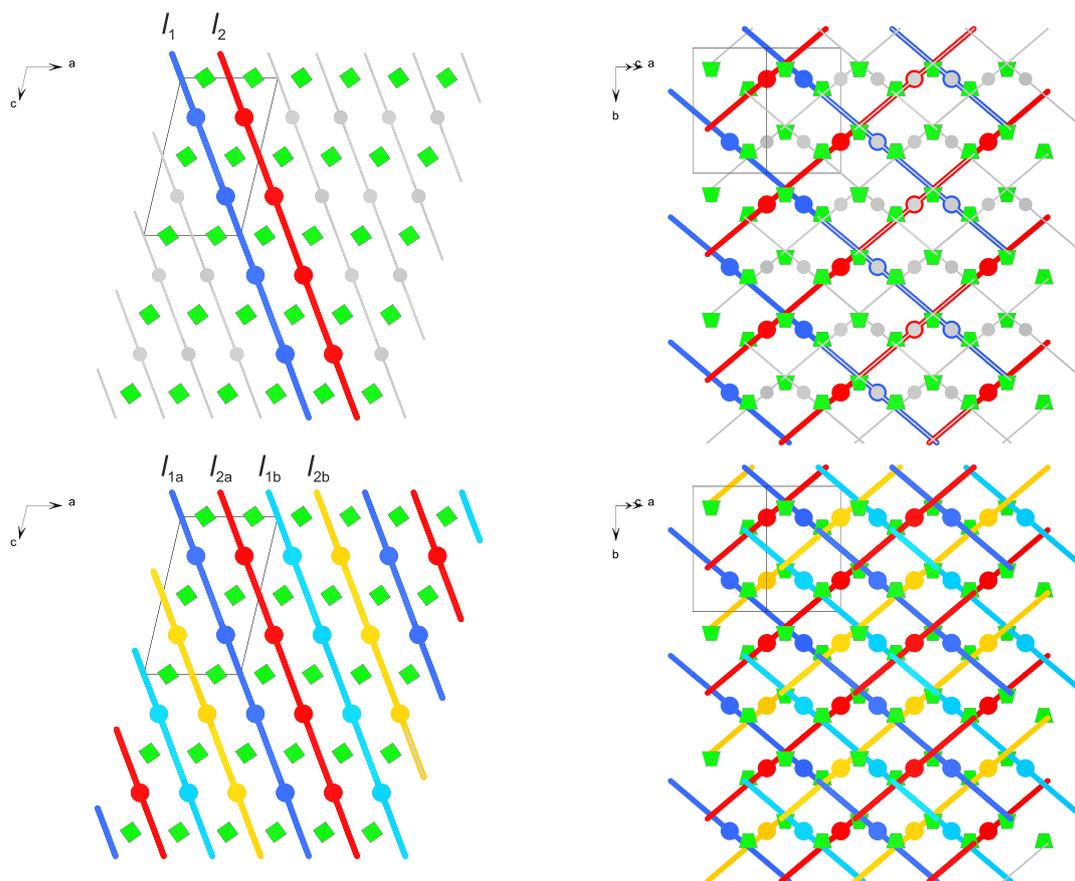


Abbildung 90 Stapelung von $[Ag(bp)(18-c6)]ClO_4$: Oben: Der Blick entlang der b -Achse zeigt die beiden Schichten; die durch die parallelen Stränge in Richtung l_1 und l_2 gebildet werden (links). In der Blickrichtung entlang der Stapelrichtung \vec{s} (rechts) sind die beiden unterschiedlichen Orientierungen der LCPs zu erkennen. Zwischen zwei LCP-Strängen von l_1 (blau) oder von l_2 (rot) liegt jeweils ein Strang, der dieselbe Orientierung aufweist, aber in der a - c -Ebene verschoben ist. Unten: Es ergeben sich zwei zusätzliche Schichten der Orientierungen l_1 und l_2 (hellblau, gelb) welche beim Blick entlang der Stapelrichtung (rechte Darstellungen) jeweils in der Mitte zwischen den LCPs l_{1a} (dunkelblau) und l_{2a} (rot) liegen.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache sind in Abbildung 91 alle vier Kristallstrukturen in einer vereinfachten Darstellung gezeigt. Die Stapelung der Form l_{1a} , l_{2a} , l_{1b} , l_{2b} , ... ist für alle drei monoklinen Kristallstrukturen gleich. Das im triklinen Kristallsystem kristallisierende LCP $[Ag(abipy)(18-c-6)][Ag(py)_2(ClO_4)_2]$ weist dagegen nur eine einfache l_1 , l_2 , ... Stapelung auf.

Die eingangs als Besonderheit aufgezeigte Anwesenheit eines anionischen Komplexes, im Gegensatz zu den kompakten Anionen der anderen Verbindungen, zeigt sich auch beim Blick entlang der jeweiligen Stapelrichtung (Abbildung 91). In diesem Fall bilden die anionischen Bispyridinargentat-Moleküle durch die Überlappung der Pyridinringe ebenfalls Stränge, welche die durch die LCP-Stränge aufgespannten Parallelogramme entlang der kurzen Flächendiagonale kreuzen. Der anionische Teil dieser Verbindung kann demnach auch als Strang beschrieben werden, sodass die Stapelfolge in diesem Fall auch als l_1 , an_{1a} , l_2 , an_{1b} , ... (Orientierung an für Anion) formuliert werden kann. Hierbei unterscheiden sich a_{1a}

und a_{1b} nur durch eine Verschiebung entlang ihrer „Strangrichtung“ um $1/2 \cdot a_n = 1/2 \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}$. In der Darstellung entlang der Stapelrichtung (Abbildung 91) ist das daran zu erkennen, dass die Polyeder der Perchlorationen nicht genau übereinanderliegen: Es sind immer zwei, ein wenig gegeneinander verschobene Polyeder zu sehen.

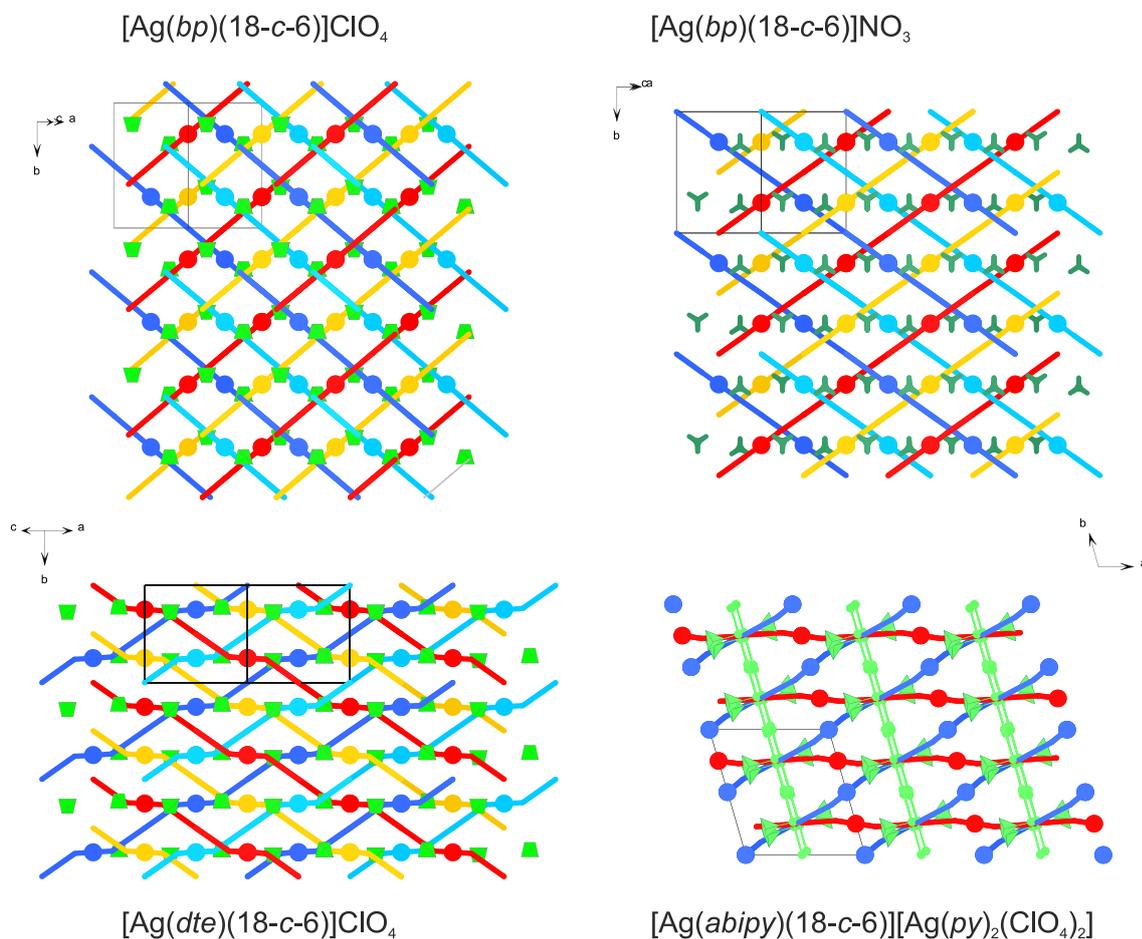


Abbildung 91 Vereinfachte Darstellung der Kristallstrukturen der vier LCPs mit Blick entlang der jeweiligen Stapelrichtung. Da außer im Fall des *abipy*-LCPs der Blick nicht entlang einer Achse des Koordinatensystems verläuft wird jeweils nur eine Elementarzelle eingezeichnet, um eine Orientierungshilfe zu geben. Abgesehen des *abipy*-LCPs haben alle LCPs eine Stapelung von vier LCP-Strängen. Das *abipy*-LCP dagegen weist eine Stapelung aus zwei Schichten auf. In diesem Fall nimmt das Anion in der Kristallstruktur ebenfalls eine kettenartige Form ein. Die dadurch entstehende „Zwischenschicht“ führt zu einer Art Entkopplung der LCP-Schichten, sodass in diesem Fall eher eine Stapelung von LCP-Anion-LCP-Anion-... vorliegt, wodurch der Versatz zwischen Schichten gleicher Orientierung nicht mehr notwendig ist.

4.1.5.2 Molekülstruktur

Bereits ein einfacher Blick auf die sich wiederholende LCP-Einheit $[\text{Ag}(\text{Linker})(18\text{-c-6})]^+$ (Abbildung 92) zeigt, wie ähnlich die Verbindungen untereinander sind. Wird nur die Molekülstruktur betrachtet, scheint der einzige Unterschied zwischen den einzelnen

Verbindungen die Art des jeweiligen Linkermoleküls zu sein. Ein numerischer Vergleich mit Hilfe des Bindungswertsummen-Modells (Abschnitt 3.1.1.1) zeigt, dass die Unterschiede zwischen den vier Verbindungen mit ihren drei unterschiedlichen Linkern tatsächlich sehr gering sind.

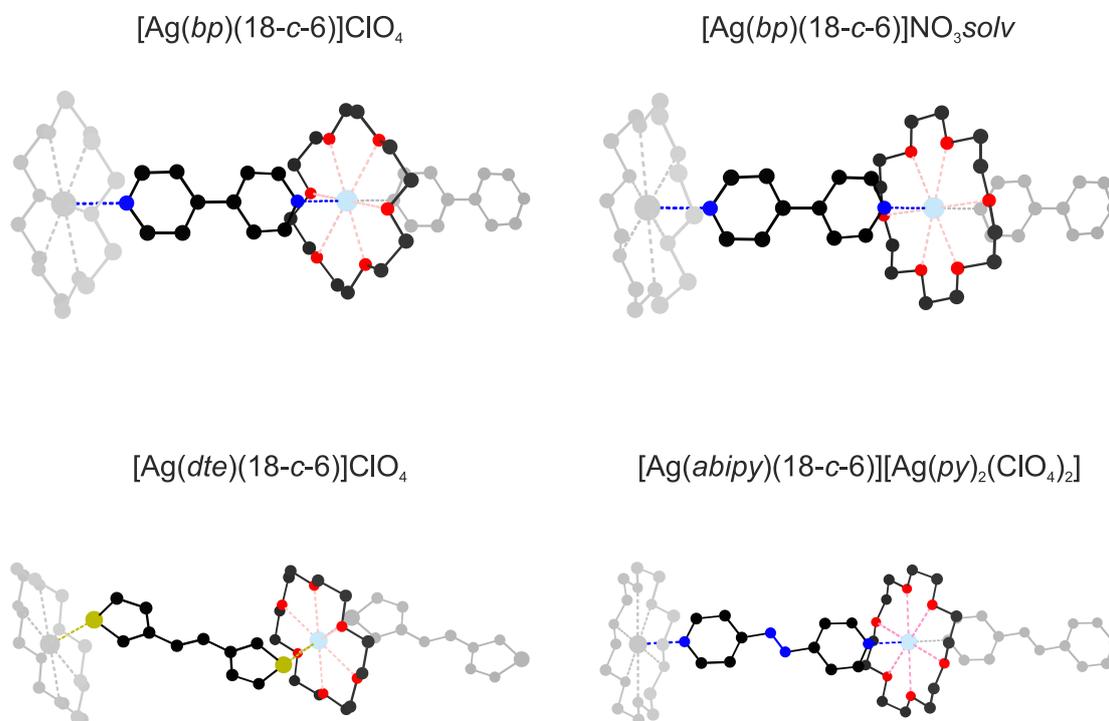


Abbildung 92 Strukturausschnitte der vier LCPs: Jeweils eine Wiederholungseinheit ist farbig hervorgehoben. In allen Fällen ist das Anion nicht gezeigt. Für alle LCPs ergibt sich ein ähnliches Bild für die Verknüpfung von Koordinationseinheit und Linker.

Als Grundlage für den Vergleich des Aufbaus der Koordinationssphäre des Silberatoms werden die Bindungslängen, beziehungsweise die daraus errechneten Bindungswerten verwendet. Alle vier Verbindungen weisen dieselbe $[Ag(18-c-6)]^+$ Koordinationseinheit auf, bei der alle sechs Sauerstoffatome des Kronenethers das Silberatom koordinieren. Im Mittel sind die Sauerstoffatome 2.80 \AA vom Silberatom entfernt. Die größte Abweichung vom Mittelwert für alle Verbindungen ist mit 0.7% sehr gering. Zudem weisen alle Kronenether eine ideal-gestaffelte Konformation auf. Dieser Punkt wird insbesondere dann offensichtlich, wenn die Silber(I)-basierten 18-*c*-6-Verbindungen mit denen anderer Kronenether, wie etwa *B*18-*c*-6 (vergleiche Abschnitt 4.1.2.2), verglichen werden.

Die Auftragung der Bindungslängen der vier hier betrachteten LCPs als Histogramm (Abbildung 93, links) zeigt in einer Vergrößerung die geringen Unterschiede in den Bindungslängen vom Silberatom zu den Sauerstoffatomen des jeweiligen Kronenethers. Umgerechnet

in die Bindungswalenzen (Abbildung 93, rechts) ergibt sich ein ähnliches Bild, wobei der Mittelwert der Bindungswalenz etwa 0.077 beträgt. Für Silber(I) mit seiner Valenz von Eins bedeutet das, dass der Kronenether mit im Schnitt $6 \cdot 0.077 \approx 0.46$ weniger als die als die Hälfte der Valenz absättigt. Der zahlenmäßig größte Teil der Valenz wird durch die Bindung zu den beiden Donoratomen der Linkermoleküle abgesättigt.

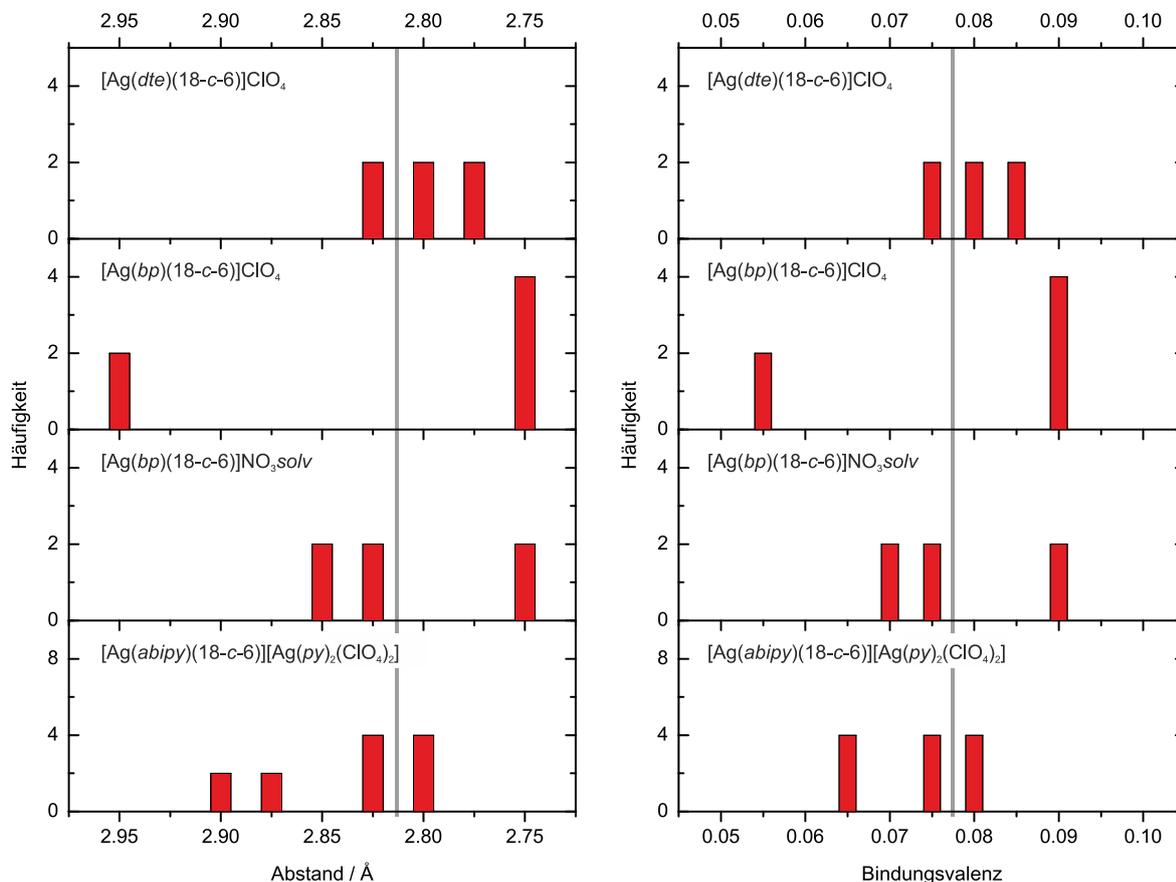


Abbildung 93 Histogramme der Bindungssituation zwischen Silber und Kronenether für die vier LCPs. Links: Die Bindungslängen Ag-O. Die Abszissenachse ist so skaliert, dass sie einen einfachen Vergleich mit den Bindungswalenzen zulässt und verläuft von rechts nach links. Selbst im Fall mit dem größten Unterschied zwischen den Bindungslängen ($[Ag(bp)(18-c-6)]ClO_4$) ist der absolute Unterschied mit 0.2 Å vergleichsweise gering. Rechts: Das Histogramm zeigt die Verteilung auf die Bindungswalenzen, die sich aus den Bindungslängen ergeben. Es ergibt sich eine durchschnittliche Bindungswalenz für die Bindung Ag-O von 0.077.

Werden alle Bindungswalenzen des Silberatoms aufgeführt, zeigen sich ebenfalls nur geringe Unterschiede zwischen den vier Verbindungen (Abbildung 94, unterer Teil). Selbst der *S*-Donor-Linker *dte* zeigt trotz seines chemisch andersartigen Donoratoms ein vergleichbares Bild wie die anderen ausschließlich Pyridyl-basierten Linker.

Im Gegensatz dazu zeigen die drei exemplarisch gewählten *cyclam*-basierten Verbindungen^[2] (Abbildung 94, grauer Teil) untereinander ein merklich unterschiedliches Bild. Zwar weisen auch die *cyclam*-LCPs mit dem jeweils gleichem Zentralatom untereinander ähnliche

Bindungswalenzen auf (hier nicht gezeigt), jedoch überwiegt bei allen der Anteil der Ringliganden deutlich.

Dies stellt eine Schwächung für eine Verknüpfung zwischen den Koordinationseinheiten im LCP dar. Die Bindungswalenzen der *O*-Donor Linker (rote Balken, oberer Teil) fallen in allen Fällen – zum Teil deutlich – niedriger aus, als die Bindungswalenzen des *N*-Donors *cyclam* (blau). Bereits bei der Betrachtung von $[Ag(bp)(18-c-6)]ClO_4^{[3]}$ zeigte sich, dass das Silber(I)-Kronenether-System ein vielversprechender Kandidat für ein LCP mit einer hohen Bindungswalenzanteil der Metall-Linker-Bindung ist. Im Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit gefundenen, anderen drei Silber(I)-basierten Verbindungen zeigt sich, dass die Gesamtwalenz des Silberatoms in ebenfalls einen großen Anteil für die Bindung zum Linker und einen kleineren Wert für die Bindung zum Ringliganden aufgeteilt wird. Dies zeigt, dass diese Aufteilung keine Besonderheit der ursprünglichen Verbindung war, sondern insgesamt eine Eigenschaft des Silber(I)-Kronenether-Systems ist.

4.1.5 Vergleichende Betrachtung der kronenetherhaltigen LCPs

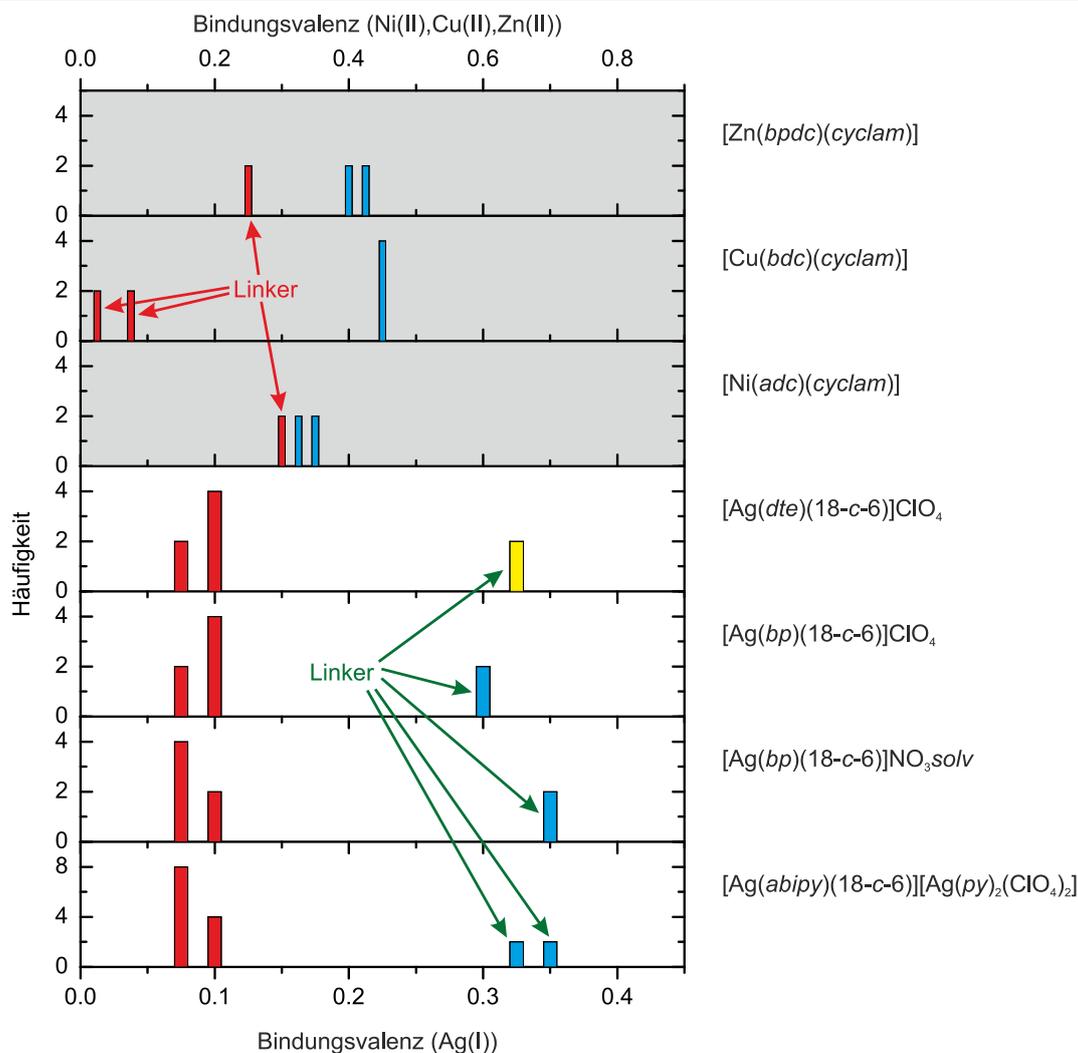


Abbildung 94 Histogramm der Bindungswalenzen des jeweiligen Zentralatoms für die Bindungen zu den einzelnen Donoratomen der Liganden. Rote Balken entsprechen Bindungen zu O-Donor-, blaue Balken zu N-Donor- und gelbe Balken zu S-Donor-Atomen. Die Höhe der einzelnen Balken ist so skaliert, dass sie untereinander vergleichbar sind, dafür wurde die Ordinate für das Histogramm von $[\text{Ag}(\text{abipy})(18\text{-c}6)][\text{-Ag}(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]$ doppelt so groß gewählt wie die anderen, da in diesem Fall zwei kristallographisch unterschiedliche LCPs vorliegen. Für die grau unterlegten Histogramme wurde die Abszisse verdoppelt, da es sich im unteren Teil um Silber(I), im oberen Teil aber um Nickel(II), Kupfer(II) und Zink(II) als Zentralatom handelt. Dass im Fall von $[\text{Cu}(\text{bdc})(\text{cyclam})]$ vier statt normalerweise zwei Linker-Bindungen gezeigt sind, hat mit der großen Bindungslänge zu den beiden Carboxyl-Sauerstoffatomen zu tun und ist das Resultat einer insgesamt sehr geringen Wechselwirkung. (*bpd*: Biphenyldicarboxylat; *bdc*: Terephthalat; *adc*: Acetylendicarboxylat).

4.1.5.3 Vergleich mit anderen Verbindungen

Im Zuge dieser Untersuchungen konnten auch einige Verbindungen gefunden werden, die als „nulldimensionale“ Verwandte von LCPs beschrieben werden können. Hierbei handelt es sich um Koordinationsverbindungen, die dieselbe Koordinationseinheit wie die des entsprechenden theoretischen LCP aufweisen. Die axialen Liganden tragen dabei die gleichen funktionellen Gruppen wie der entsprechende Linker des theoretischen LCP.

4 Ergebnisse und Diskussion

Dies trifft beispielsweise auf die Verbindung $[\text{Ag}(\text{py})_2(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$ (Abschnitt 4.1.2.1) zu, welche als verwandt zu $[\text{Ag}(\text{bp})(18\text{-c-6})]\text{ClO}_4$, $[\text{Ag}(\text{abipy})(18\text{-c-6})][\text{Ag}(\text{py})_2(\text{ClO}_4)_2]$ und $[\text{Ag}(\text{bp})(18\text{-c-6})]\text{NO}_3 \cdot \text{solv}$ betrachtet werden kann. Diese Verwandtschaft wird deutlich, wenn nur die Koordinationsumgebung des Silberatoms betrachtet wird: in allen Fällen wird das Silberatom in der gleichen Weise durch ein 18-c-6-Molekül koordiniert und die axialen Positionen sind durch Pyridyl-Gruppen besetzt. Im Vergleich der Bindungswalenz-Verteilung dieser Verbindungen zeigt sich erneut die ausgeprägte Ähnlichkeit untereinander (Abbildung 95).

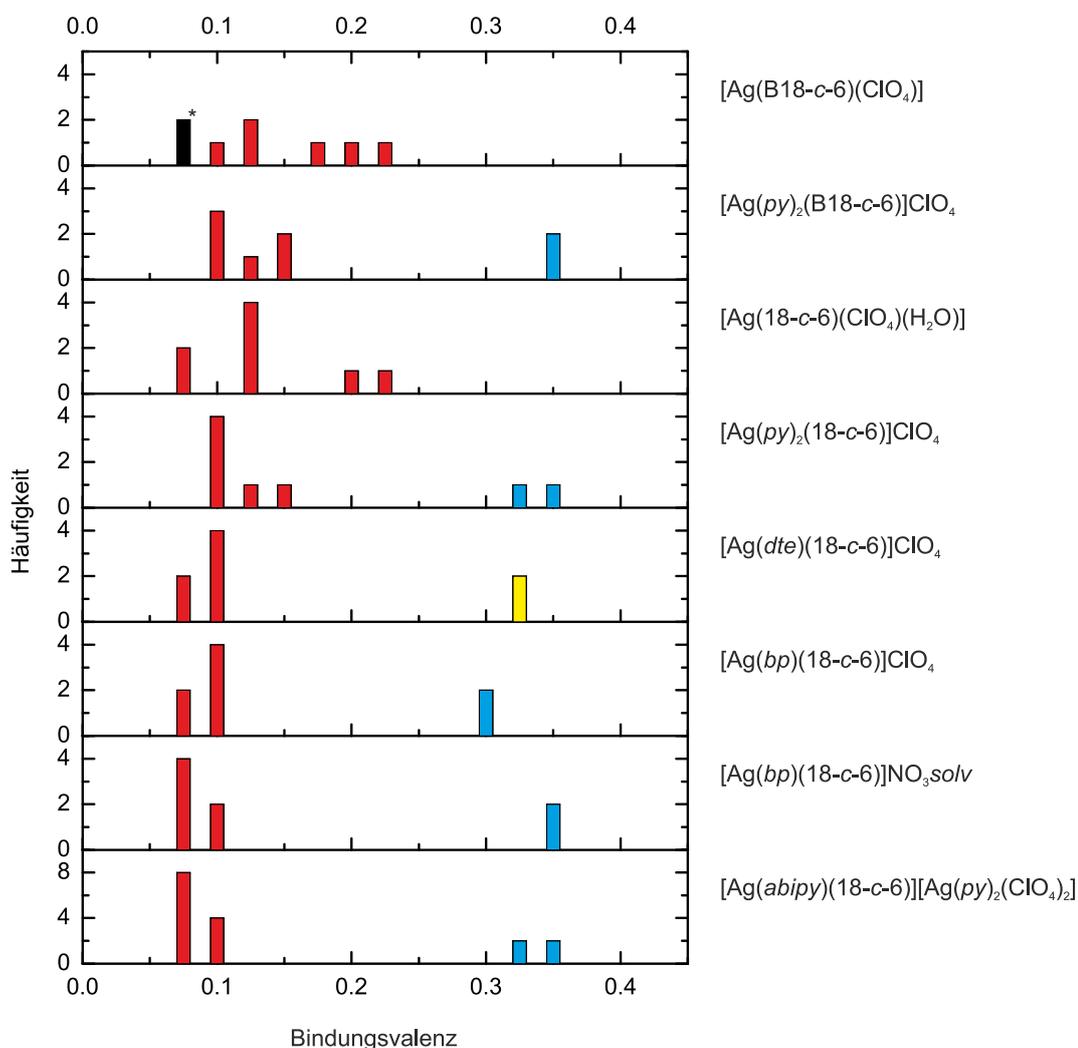


Abbildung 95 Übersicht über verschiedene Koordinationsverbindungen: Die Histogramme zeigen die Bindungswalenzen aller Bindungen zum jeweiligen Silberatom (Bindungen zu Sauerstoff: rot; Stickstoff: blau; Schwefel: gelb; Kohlenstoff: schwarz). Sind nur gleichartige, schwache Donoratome vorhanden ergibt sich eine eher gleichmäßige Verteilung der Bindungswalenz: es stellt sich eine Art Gleichgewicht zwischen den Donoratomen ein. Die Einführung von wenigen (zwei), stärkeren Donoratomen führt dazu, dass die Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen des Kronenethers maximiert werden und der Großteil der Valenz durch die Bindung zum starken Donoratom abgesättigt wird: Es ergibt sich eine Dominanz des Linkers.

*Für die Interaktion zwischen dem Silberatom und dem π -System des aromatischen Rings kann die Bindungswalenzregel nicht angewendet werden. Als Abschätzung wurde die Bindungswalenzsumme für das Silberatom =1 gesetzt, die Bindungswalenzen der Bindungen zu Sauerstoff berechnet und die Differenz der Summe zu 1 als Wert für die Bindung zu den beiden Kohlenstoffatomen gesetzt.

Einteilung in Gruppen

Wie es zu erwarten war zeigt sich, dass *O*-Donor-Atome eher schwache Liganden bilden, wohingegen *S*- und *N*-Donor-Atome tendenziell zu stärkeren Wechselwirkungen neigen. Die beiden Bispyridin-Komplexe $[\text{Ag}(\text{py})_2(18\text{-}c\text{-}6)]\text{ClO}_4$ und $[\text{Ag}(\text{py})_2(\text{B}18\text{-}c\text{-}6)]\text{ClO}_4$ zeigen eine große Ähnlichkeit zu den hier gezeigten LCPs. Im Gegensatz dazu zeigen die Verbindungen $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{Ag}(\text{B}18\text{-}c\text{-}6)(\text{ClO}_4)]$ einen größeren Unterschied, da sie keine starken Liganden beinhalten. Dies äußert sich in einer eher gleichmäßigen, schwachen Verteilung der Bindungswalenzen im Histogramm.

Als Resultat ähneln die Histogramme dieser verwandten Verbindungen, also die Verbindungen mit Pyridin als Liganden, stark den Histogrammen der LCPs. Die Histogramme der Bindungswalenzen lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. Dominanz des axialen Liganden: Die Bindungswalenzen des Ringliganden sind geringer als die der axialen Liganden – z.B. die 18-*c*-6-LCPs (Abbildung 95)
2. Gleichgewicht: Es gibt keinen deutlichen Vorteil für einen Bestandteil, die Bindungswalenz ist gleichmäßig verteilt – z.B. $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{Ag}(\text{B}18\text{-}c\text{-}6)(\text{ClO}_4)]$ (Abbildung 95)
3. Dominanz des Ringliganden: Die Bindungswalenzen des Ringliganden sind größer als die der axialen Liganden – z.B. die *cyclam*-LCPs (Abbildung 94)

Durch diese Einteilung lassen sich bei einem Vergleich der Bindungswalenzen unterschiedlicher Verbindungen vielversprechende Verbindungen leicht identifizieren. Dabei enthält Gruppe 1 vielversprechende Koordinationseinheiten und Gruppe 3 entsprechend wenig vielversprechende Koordinationseinheiten. Die Gruppe 2 ist dabei als ambivalent zu betrachten. Insbesondere das Beispiel $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ zeigt gut, dass auch Koordinationseinheiten dieser Gruppe tatsächlich ein gewünschtes LCP bilden können. Dies ist vor allem abhängig von der verbleibenden Flexibilität des jeweiligen Ringliganden abhängig.

Einbeziehung anderer Metallatome

In einer Erweiterung dieser Betrachtung werden nun auch die Verbindungen beurteilt, die eine andere Koordinationseinheit beinhalten (Abbildung 96). Ein Blick auf die Histogramme der drei Verbindungen aus Abschnitt 4.1.2.3 $[\text{Hg}(\text{py})_2(18\text{-}c\text{-}6)](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-}c\text{-}5)](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-}c\text{-}5)](\text{BF}_4)_2$ zeigt, dass die beiden 15-*c*-5-Verbindungen sich in die ambivalente Gruppe 2 einteilen lassen, wohingegen die Quecksilber-Verbindung eine starke Dominanz des Modulators zeigt und diese Verbindung

so der Gruppe 1 zugeordnet werden kann. Im Vergleich mit den zuvor gezeigten Verbindungen aus dem Silber-Kronenether-System zeigt $[\text{Hg}(\text{py})_2(18\text{-c-6})](\text{ClO}_4)_2$ innerhalb der Gruppe 1 die ausgeprägteste Dominanz des axialen Liganden.

Für die beiden 15-*c*-5-Verbindungen ergibt sich im Vergleich mit anderen Vertretern aus Gruppe 2 eine derartig gleichmäßige Verteilung der Bindungswerten, dass sich die Bindungen zu den axialen Liganden nicht direkt aus dem Histogramm ablesen lassen. Dies ist zum Beispiel auch bei $[\text{Ag}(18\text{-c-6})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ zu beobachten.

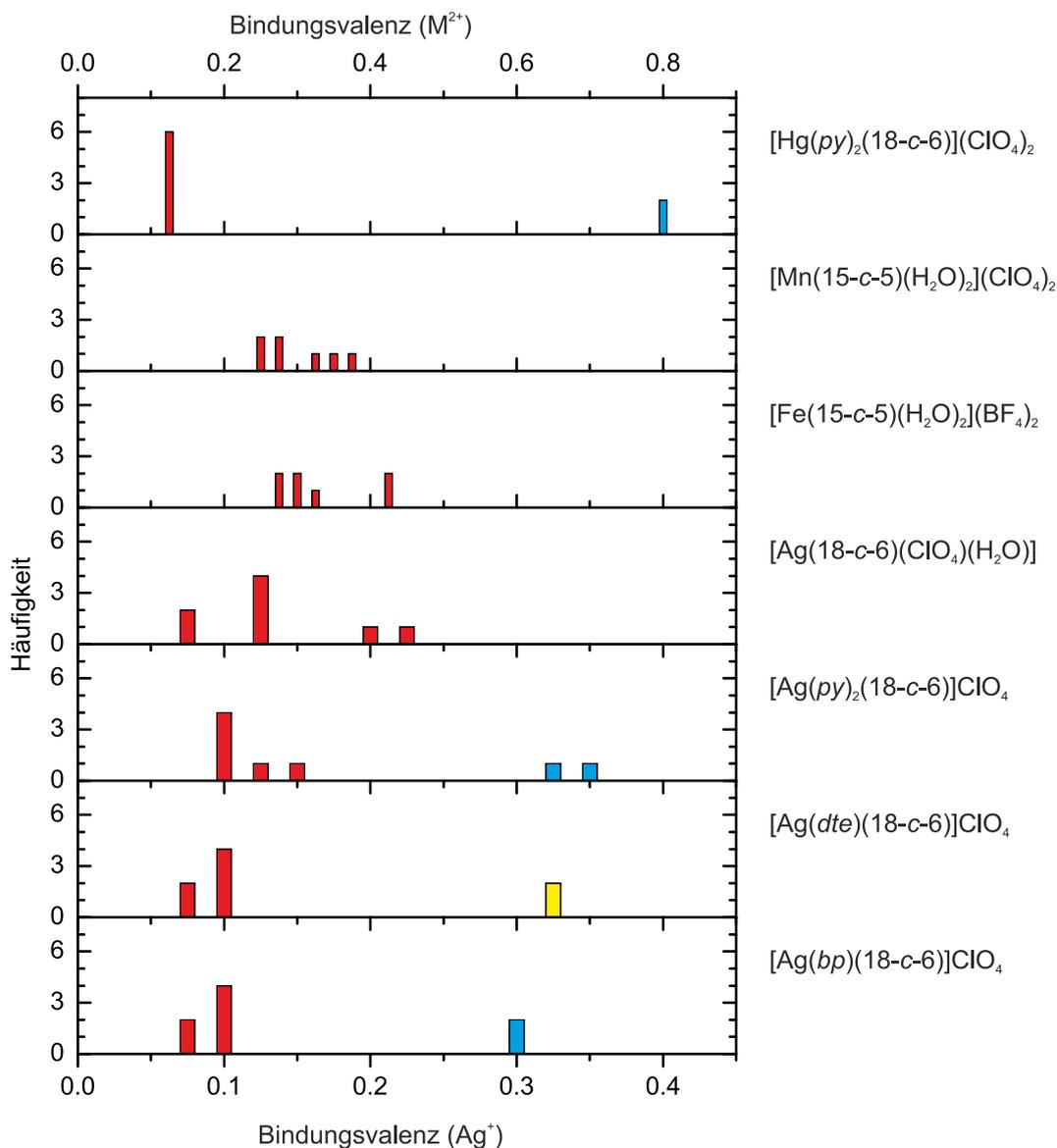


Abbildung 96 Vergleich zwischen Silber-Ringligand-Koordinationsverbindungen mit ähnlichen Verbindungen anderer Metallatome. Die obere Skalierung der Ordinate bezieht sich auf die oberen drei Histogramme, da diese sich auf Werte von zweiwertigen Kationen bezieht. Für die Quecksilberbasierte Koordinationsverbindung zeigt sich eine ideale Aufspaltung zwischen Ring und Linker und damit eine deutliche Dominanz des Linkers. Im Gegensatz dazu zeigt sich für die auf 15-*c*-5 basierenden Verbindungen eine gleichmäßige Verteilung. In diesen beiden Fällen können die Sauerstoffatome des Kronenethers keinen größeren Abstand einnehmen.

Da die Flexibilität des Kronenethers, wie am Beispiel von 18-*c*-6 gezeigt, einen großen Einfluss auf die Einordnung in die Gruppen haben kann, ist für die Verbindungen $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-}c\text{-}5)](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-}c\text{-}5)](\text{BF}_4)_2$ eine genauere Betrachtung notwendig. Dabei zeigt sich, dass beide Ringe bereits die maximale Ausdehnung aufweisen. Um eine Verbindung mit einer Dominanz des axialen Liganden (Gruppe 1) zu bilden, müssten die fünf Sauerstoffatome des Kronenethers einen größeren Abstand zum jeweiligen Zentralatom einnehmen können. Eine gleichmäßige Vergrößerung des Abstands ist für diesen Kronenether aber nur möglich, wenn der Kronenether axial vom Metallatom entfernt wird. Dies würde wiederum bedeuten, dass eine gleichzeitige Koordination durch Ringligand und (starken) Linker nicht gleichzeitig stattfinden kann: Die Bildung eines LCPs, welches vergleichbar zu den Silber-18-*c*-6-LCPs ist, kann somit als äußerst unwahrscheinlich eingestuft werden.

Einbeziehung von Ag-LCPs ohne 18c6

In der oben gezeigten Einteilung der Gruppen sind die beiden Silber-LCPs ohne Kronenether $[\text{Ag}(bp)(\text{NO}_3)]$ und $[\text{Ag}(bp)(\text{BF}_4)]$ (Abschnitt 4.1.3.5) formal nicht mit enthalten: Beide Kristallstrukturen zeichnen sich durch das Fehlen eines Ringliganden aus. Als Resultat sind hier Wechselwirkungen zwischen Silberatomen und Anionen zu beobachten.

In der entsprechenden Darstellung als Histogramm (Abbildung 97) zeigt sich, dass sich die absoluten Werte für die Bindungen zu den Anionen nicht sonderlich von denen zu den Sauerstoffatomen der Kronenether unterscheiden. Durch die insgesamt geringere Anzahl an Donoratomen ergibt sich dadurch ein größerer Wert für die Bindung zu den Linkermolekülen. Im direkten Vergleich der beiden LCPs ist auch zu erkennen, dass der Einfluss des Anions im Fall von BF_4^- geringer ausfällt als der durch NO_3^- .

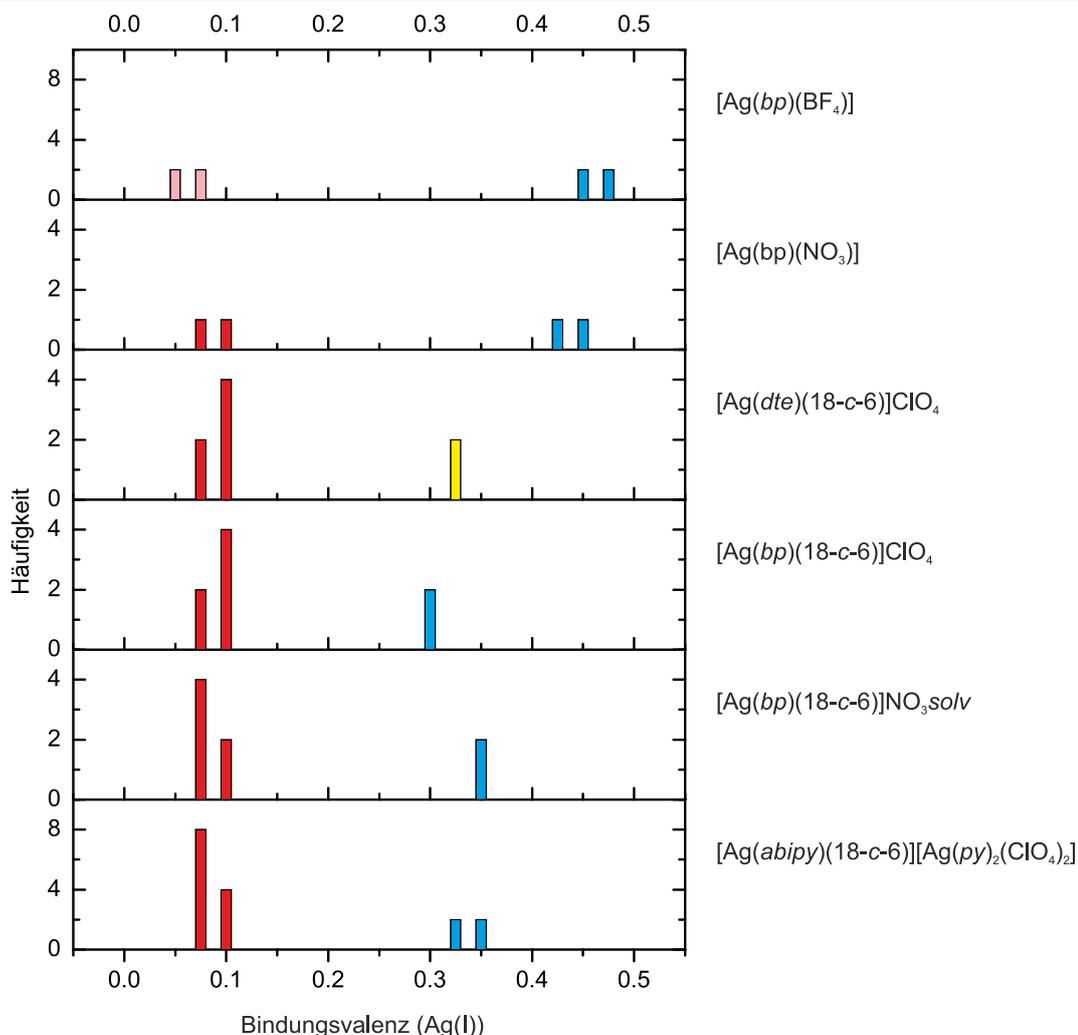


Abbildung 97 Vergleich zwischen Silber-LCPs mit und ohne Kronenether. Die LCPs ohne Kronenether zeigen mit ihren sehr schwach koordinierenden Anionen eine sehr ausgeprägte Dominanz des Linkers. Obwohl es für diese beiden Verbindungen teilweise Kontakte zwischen Silber und Anion gibt, sind die Bindungswalenzen für diese deutlich geringer als die entsprechenden Valenzen der Sauerstoffatome der Kronenether.

Diese beiden LCPs ohne 18-*c*-6 lassen sich formal nicht in die oben vorgenommene Gruppeneinteilung einfügen, da sie keinen Ringliganden beinhalten. In einer Erweiterung dieser Einteilung können die Bindungen zu den „nicht-axialen Liganden“ zusammen mit den Bindungen der Ringliganden behandelt werden. Dadurch ergibt sich für diese beiden LCPs eine äußerst starke Dominanz der axialen Liganden.

Vergleicht man die Valenz der Bindung zu den Linkern in diesem Fall mit der Valenz der Bindungen zum Modulator bei $[\text{Hg}(\text{py})_2(18\text{-}c\text{6})](\text{-ClO}_4)_2$ und der 18-*c*-6-LCPs, so ist zu erkennen, dass die beiden LCPs ohne 18-*c*-6 die ausgeprägteste Dominanz der axialen Liganden zeigen.

Das Resultat dieser Betrachtung lässt gut anhand eines einfachen Schemas (Abbildung 98) nachvollziehen. Das Reaktionsergebnis eines LCPs mit Ringliganden ergibt sich aus einem Wechselspiel zwischen Linker und Ringligand.

Dafür sind vier Aspekte entscheidend:

1. *Die Stärke des axialen Liganden:* Ein starker Ligand führt zu einer Veränderung der Koordinationsumgebung (im Schema) nach Links und kann im Extremfall zum Verlust des Ringliganden führen. So wahrscheinlich der Fall bei der Verwendung von *dpye*.
2. *Die Stärke des Ringliganden:* Ein starker Ringligand führt zu einer Veränderung der Koordinationsumgebung nach links. Dies ist deutlich erkennbar an den Produkten des *cyclam*-Systems. Im Extremfall führt es zur Entfernung der axialen Liganden, wie zum Beispiel bei der Verbindung $[\text{Ag}(\text{DA18-c-6})(\text{ClO}_4)]^{[3]}$ (mit *Diaza-18-c-6* der Fall ist. Der Einsatz des Kronenethers mit vier *O*- und zwei *N*-Donoratomen führt dazu, dass außer der Koordination durch den Kronenether nur sehr schwache Wechselwirkungen mit zwei der Sauerstoffatome des Perchlorations zu beobachten sind.
3. *Der maximale Durchmesser des Ringliganden:* Die kovalente Verknüpfung innerhalb des Ringliganden führt zu einer Begrenzung des maximalen Durchmessers innerhalb des Schemas. Im Fall der beiden 15-*c*-5-Kronenether-Verbindungen $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(15-c-5)](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(15-c-5)](\text{BF}_4)_2$ ist die Koordinationsumgebung in der Art beschränkt, dass der Einfluss eines starken Linkers zu keiner Vergrößerung des Ringliganden führen kann.
4. *Die Flexibilität des Ringliganden:* Je nach ihrer Ausprägung kann der entsprechende Ligand einen kleineren oder größeren Bereich im Schema abdecken. Während die konformative Flexibilität im Fall von 18-*c*-6 (mit *DA18-c-6* als Teil des Grundgerüsts) einen sehr breiten Bereich abdecken kann, können zum Beispiel die starren Benzo-substituierten Kronenether *B18-c-6* und *DB18-c-6* ihre Konformation nicht so ändern, dass sie vergleichbar kleine oder vergleichbar große Ringe bilden.

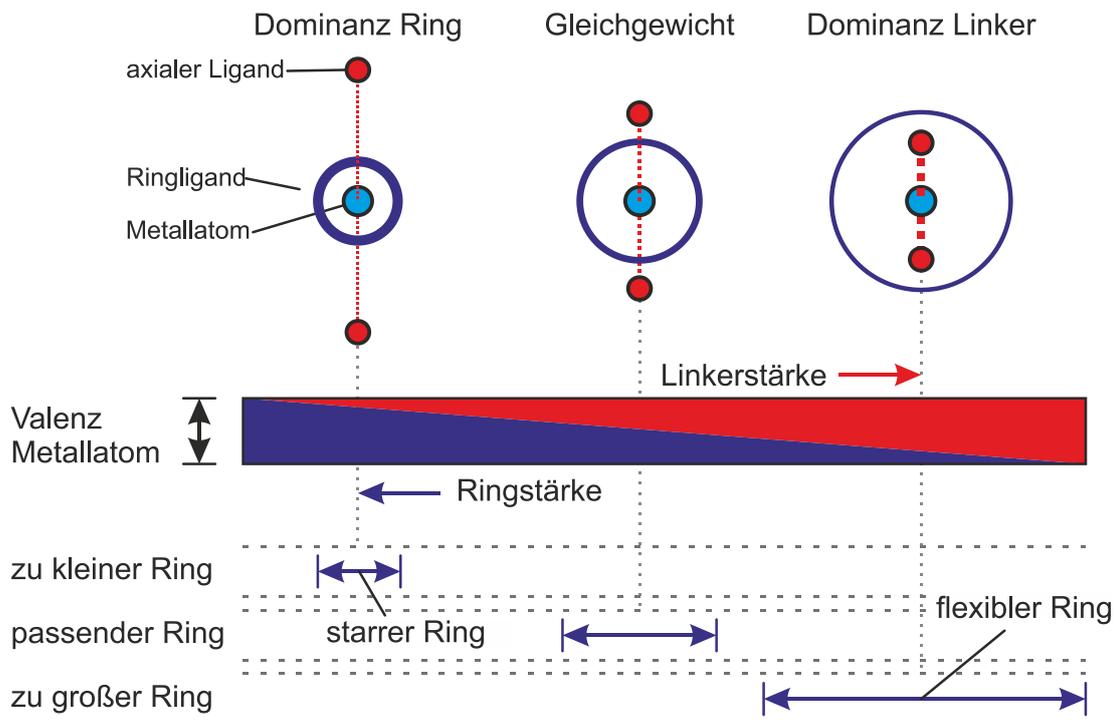


Abbildung 98 Schematische Darstellung des Zusammenhangs von Ringligand und axialen Liganden. Dominanz Ringligand (Gruppe 3): Der Ringligand hat einen hohen Anteil an der Valenz des Metallatoms. Die axialen Liganden weisen große Abstände auf, deren Bindungswinkel geringer ausfällt als die des Ringliganden. Gleichgewicht (Gruppe 2): Ringligand und axiale Liganden weisen Abstände auf, die eine ähnliche Valenz ergeben. Dominanz axialer Liganden (Gruppe 1): Starke axiale Liganden führen zu einer Vergrößerung der Abstände zum Ringliganden und so zu größeren Werten für die Bindungen zu den Linkern, als zum Ringliganden. Es lassen sich vier Einflüsse formulieren: 1. ein stärkerer Linker führt zu einer Verschiebung in Richtung nach rechts; 2. ein stärker koordinierender Ringligand führt zu einer Verschiebung nach links; 3. Die Ringgröße bildet die Grenze nach rechts für das System; 4. Die Flexibilität des Ringliganden begrenzt das System zu beiden Seiten und deckt entweder einen kleinen oder einen großen Bereich des Schemas ab.

4.1.5.4 Überblick

Basierend auf dieser Betrachtung der Bindungswalenzsummen der Metallatome ist es möglich, eine Karte für die Charakterisierung einer beliebigen Verbindung des erweiterten LCP-Systems aufzubauen. Gemäß der verallgemeinerten Beurteilung der Valenzverteilung ist es so möglich, die Qualität der Verknüpfung zwischen den einzelnen Koordinationseinheiten zu beurteilen. Dies gelingt sowohl für das konkrete LCP, als auch für ein hypothetisches LCP mit einem zum axialen Liganden „verwandten“ Linker. Aus den vorangegangenen Überlegungen wird die in Abbildung 99 gezeigte Karte erhalten. Im Folgenden werden die einzelnen Gruppen dieser Übersicht kurz zusammengefasst.

Die in Abschnitt 4.1.5 gezeigte Auswertung der unterschiedlichen Koordinationsverbindungen mit Hilfe der Bindungswalenzsummenregel in Form von Histogrammen ermöglicht eine schnelle Kategorisierung der gefundenen Verbindung, anhand ihrer Molekülstruktur. Als Ergebnis wurden die Verbindungen in drei Gruppen eingeteilt, die einen *Gleichgewichtszustand*, die *Dominanz des axialen Liganden* (Linkers/Modulators) oder die *Dominanz des Ringliganden* bedeuten. Für die Einteilung auf der Übersichtskarte wurden diese Kategorien erweitert: Da auch Verbindungen bekannt sind, die keinen Ringliganden oder Linker, beziehungsweise Modulator tragen wurde das äußere Spektrum erweitert. Es ergibt sich eine Erweiterung der ursprünglichen drei um zwei weitere Gruppen. Hier sind Verbindungen enthalten, die nur noch einen Ringliganden (starke Dominanz Ringligand) und einen schwachen (axialen) Liganden tragen, beziehungsweise Verbindungen, die keinen Ringliganden mehr tragen (Dominanz axialer Ligand).

4 Ergebnisse und Diskussion

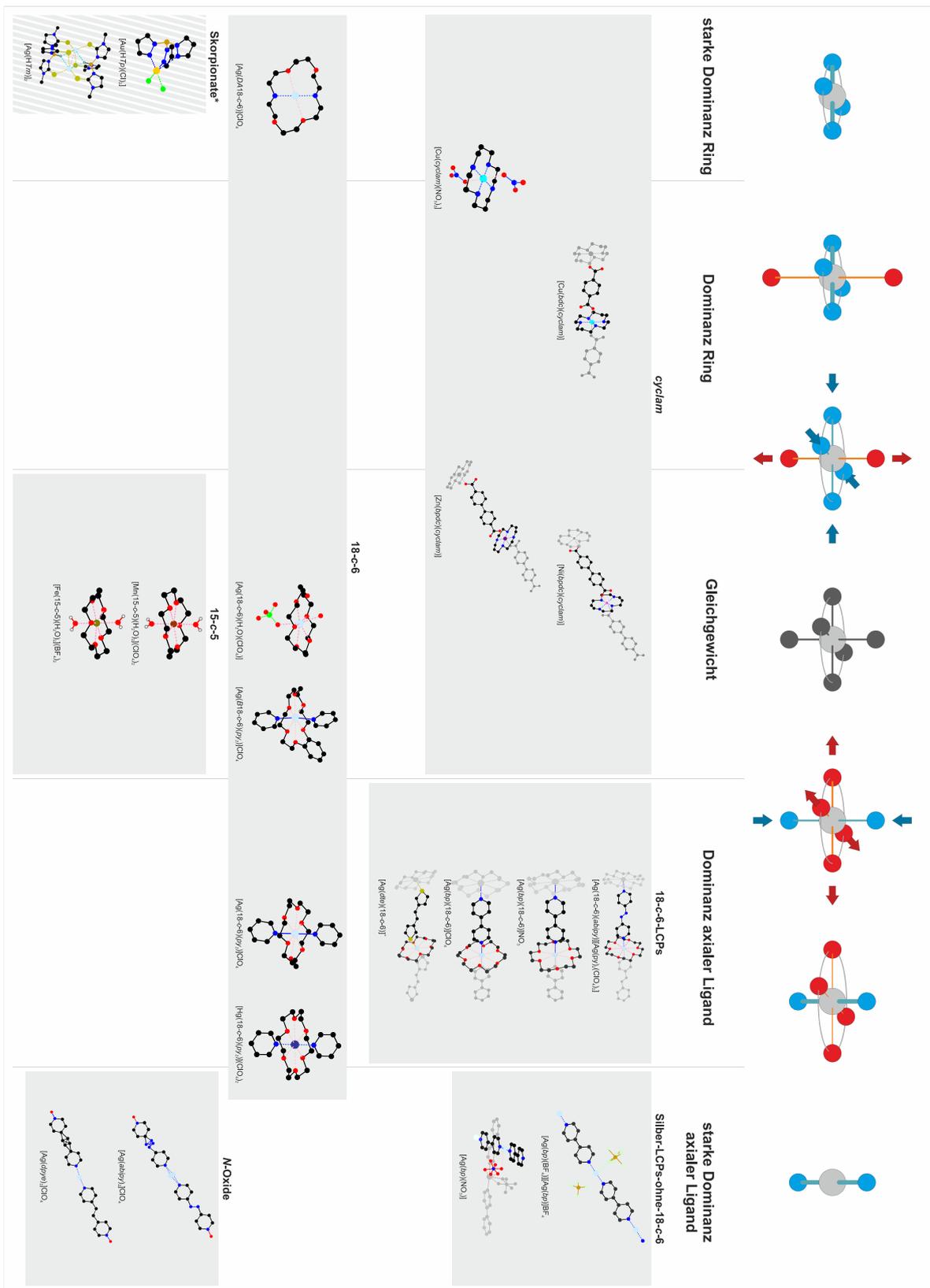


Abbildung 99 Übersicht über verschiedene Komplexverbindungen des erweiterten LCP-Systems. Die Verbindungen sind gemäß ihrer Zusammensetzung in Gruppen zusammengefasst. Entlang der horizontalen Achse sind die einzelnen Beispielerbindungen gemäß der Auswertung ihrer Bindungsvalezen geordnet.

cyclam-Gruppe

Da das *cyclam*-System^[1,2] mit dem namensgebenden *N*-Donor-Liganden *cyclam* einen eher dominanten Ringliganden aufweist, finden sich die Verbindungen dieses Systems in der Übersicht tendenziell eher links vom Gleichgewicht wieder. Hierbei ergibt sich ein großer Unterschied zwischen den drei verwendeten *d*-Elementen. Während die Kupfer-Verbindungen einen ausgeprägten Jahn-Teller-Effekt aufweisen, was sich in einer deutlichen Dominanz des Ring-Liganden äußert, finden sich die Nickel-Verbindungen hingegen am anderen Ende der Gruppe der *cyclam*-Verbindungen, nahe dem Gleichgewicht wieder.

Die Lage dieser Gruppe auf der Karte spiegelt auch die experimentellen Beobachtungen wider: Die Reaktionen mit *cyclam* zeigten zum Beispiel Nebenprodukte, welche in den axialen Positionen durch Wassermoleküle, statt durch Liganden tragen. Dies war einer der Gründe für den Wechsel zum 18-*c*-6-Silber-System. Gleichzeitig zeigt sich in der Übersicht auch die starke Abhängigkeit vom verwendeten Metallatom und die deutliche Schwäche in den axialen Positionen bei den Kupfer(II)-*cyclam*-Verbindungen.

18-c-6-LCP-Gruppe

Das mit Umkehr der Bindungswalenz-Verteilung (BV-Verteilung) im *cyclam*-System im Hinterkopf entwickelte 18-*c*-6-basierte System weist bis jetzt vier charakterisierte LCPs auf: Bereits das erste gefundene LCP – [Ag(*bp*)(18-*c*-6)]ClO₄ – zeigte eine BV-Verteilung, die eine Dominanz des Linkers- aufweist und damit in der Darstellung rechts vom Gleichgewicht zu finden ist.^[3] Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Kristallstrukturen dreier weiterer LCPs gelöst werden, die sich in den verwendeten Linkern beziehungsweise dem verwendeten Anion unterscheiden. Alle drei Verbindungen zeigen prinzipiell die gleiche BV-Verteilung wie das ursprüngliche 18-*c*-6-LCP, so auch das LCP mit dem *S*-Donor-Linker *dte*. Für das 18-*c*-6-System bedeutet dies, dass es sich bei der Verbindung [Ag(*bp*)(18-*c*6)]-ClO₄ nicht um einen Einzelfall handelt und die gewünschte BV-Verteilung eine Eigenschaft dieses Systems aus Silber(I), dem schwach koordinierenden 18-*c*-6 und den stark koordinierenden Linker auf Thiophenyl-, beziehungsweise Pyridyl-Basis ist.

18-c-6-Gruppe

Neben den LCPs des 18-*c*-6-Systems wurden auch Verbindungen gefunden, bei denen es keine Koordination durch einen Linker gibt, sondern stattdessen die axialen Positionen durch einen anderen Liganden besetzt werden. Beispielsweise besitzt [Ag(18-*c*-6)(*py*)₂]ClO₄ Pyridin als axialen Liganden und weist eine ähnliche Molekülstruktur auf wie die entsprechenden *bp*-basierten LCPs. Eine derartige Ähnlichkeit, insbesondere im Hinblick auf die BV-Verteilung, kann so bei anderen Verbindungen als ein Indiz für die Möglichkeit ein LCP zu bilden gewertet werden.

Ein anderer Vertreter dieser Gruppe zeigt deutlich, dass bereits der Austausch zweier der *Oxo*-Gruppen des Kronenethers durch zwei *Aza*-Gruppen (Diaza-18-Krone-6: DA18-*c*-6),

die BV-Verteilung- für dieses System mit Silber(I) umkehrt ($[\text{Ag}(\text{DA18-c-6})(\text{ClO}_4)]^{[3]}$). In diesem Fall dominieren die beiden *N*-Donoratome des Kronenethers in ihrer Koordination so stark, dass dieser in einer stark verdrehten Konformation vorliegt und nur noch zwei der vier verbleibenden Sauerstoffatome das Silberatom koordinieren können. Dies führt zu der Einordnung im äußersten linken Teil der Karte und steht damit sogar noch etwas weiter links als die Kupfer-*cyclam*-Verbindungen.

Die Strukturaufklärung von $[\text{Ag}(\text{B18-c-6})(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ zeigt zwar tendenziell eine ähnliche BV-Verteilung wie die entsprechende, unsubstituierte 18-*c*-6-Komplexverbindung, ist aber aufgrund der geringeren Flexibilität und dem damit verbundenen etwas geringeren maximalen Durchmesser und dem größeren räumlichen Anspruch durch den Benzenring nicht ohne Weiteres in der Lage ein LCP aufzubauen. Dieser Sachverhalt spiegelt sich in der Position in der Mitte der Karte wieder, die beispielsweise auch von $[\text{Ag}(18-c-6)(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]$ eingenommen wird. Hier sind die eher ambivalenten Verbindungen zu finden.

Aus einer Synthese von 18-*c*-6 mit Quecksilber(II)perchlorat und Pyridin konnte die Verbindung $[\text{Hg}(18-c-6)(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ erhalten werden. Während die Molekülstruktur quasi identisch zu der entsprechenden Silber(I)-basierten Verbindung $[\text{Ag}(18-c-6)(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ ist, zeigt die BV-Verteilung eine noch ausgeprägtere Dominanz des axialen Liganden. Dadurch ist die Quecksilberverbindung auf der Karte noch etwas weiter rechts einzuordnen und bildet die 18-*c*-6-Verbindung mit den höchsten Anteilen des axialen Liganden.

All diese unterschiedlichen Verbindungen sorgen für eine sehr breite Gruppe, was ein Hinweis auf die große Flexibilität des 18-*c*-6-Grundgerüsts ist.

15-c-5-Gruppe

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erläutert finden sich die beiden 15-*c*-5-Verbindungen $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(15-c-5)](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(15-c-5)](\text{BF}_4)_2$ in der Mitte der Karte, im „Gleichgewicht“. Im Gegensatz zu 18-*c*-6 zeigt diese Gruppe eine geringere Vielseitigkeit. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass der Ring für die verwendeten, zweiwertigen Metallatome zu klein ist. Dies war der wesentliche Grund dafür, dieses System vorerst nicht weiter zu untersuchen, da es nicht ohne weiteres möglich war einen Kronenether zu erhalten, der in seiner Größe zwischen den beiden aufeinanderfolgenden Ringgrößen der Polyethylenoxid-basierten Kronenether 18-*c*-6 und 15-*c*-5 liegt und zudem ein reiner *O*-Donor-Ligand ist.

Silber(I)-LCPs ohne Kronenether

Die Silber(I)-LCPs ohne Kronenether nehmen eine Sonderrolle in dieser Zusammenstellung ein, da diese beiden Kristallstrukturen nicht als Resultat von regulären Synthesen gefunden wurden, sondern durch Abwandlungen des Standardsystems entstanden. Im Fall von $[\text{Ag}(\text{bp})(\text{NO}_3)]$ lag diese Abwandlung in der Verwendung von Acetonitril anstelle der

sonst verwendeten einwertigen Alkohole. Bei $[\text{Ag}(\text{bp})(\text{BF}_4)]$ wurde auf den Zusatz des Kronenethers bewusst verzichtet, um eine Blindprobe zu erhalten, mithilfe derer eine unbekannte Phase im Pulverdiffraktogramm von $[\text{Ag}(18\text{-c-}6)(\text{bp})]\text{BF}_4$ identifiziert werden sollte. Beide Verbindungen zeigen gut, dass die Bildung eines LCPs auch ohne Kronenether (Ringligand) möglich ist, die Wechselwirkungen mit den Anionen (speziell Nitrat) in diesen Fällen aber einen deutlicheren Einfluss zeigen.

Skorpionat-Gruppe

Die Gruppe der Skorpionate nehmen eine Sonderrolle ein, da sie weder einen Ringliganden tragen noch eine Koordination mit herausstechenden „axialen“ Liganden zeigen. Insbesondere auch wegen ihrem hohen sterischen Anspruch sind diese von vornherein nicht in der Lage einen Komplex zu bilden, der einen Kronenether als äquatorialen Liganden trägt. In Anlehnung an die Funktion die sie als Terminatoren übernehmen sollen, sind sie hier im linken Teil der Karte verortet: Als Terminatoren sollen sie das Endglied eines LCP-Strangs bilden, und durch einen Linker angebunden sein. Aus diesem Grund werden sie hier als „Ringligand“ geführt. Ein guter Terminator auf Basis von Skorpionaten würde sich durch eine BV-Verteilung auszeichnen, bei der ein großer Teil auf den Skorpionatliganden und ein geringerer Teil auf den Linker entfällt. Dadurch würde sich eine Art Sollbruchstelle an der Bindung zwischen Metallatom und Linker ergeben, die so gezielt angegriffen werden kann, um den LCP-Strang zu entschützen. Eine Modifizierung der Skorpionatliganden sollte es grundsätzlich ermöglichen Verbindungen zu erzeugen, die einen anderen Liganden (nicht-Skorpionat) tragen und dementsprechend auf der Karte weiter rechts eingeordnet würden.

N-Oxid-Gruppe

In Anlehnung an die Versuche mit mono-Methoxyterephthalat als einseitig geschützter Linker^[1] wurde diese Idee mit der Synthese von Pyridyl-basierten mono-*N*-Oxiden wieder aufgegriffen. Im Gegensatz zu den Skorpionaten ist die Aufgabe dieser Terminatoren ein LCP durch die Koordination eines Metallatoms zu beenden. Dementsprechend können diese Liganden ihrer Funktion nach als axiale Liganden betrachtet werden und sind in der Karte am rechten Rand einzuordnen. Für eine ideale Funktion als Terminator sollten diese Liganden in der Lage sein, Komplexverbindungen zu erzeugen, bei denen das Metallatom durch den Terminator und einen Kronenether koordiniert wird. Hierdurch würde ein idealer Terminator-Komplex ebenfalls näher zur Mitte der Karte rücken, aber im Gegensatz zu dem idealen Skorpionat weiterhin im rechten Bereich der Karte zu finden sein.

4.2 MOF-Syntheselösungen

Bei den meisten Synthesen von MOFs kommen neben den Vorläuferverbindungen, die zum Aufbau des eigentlichen Gerüsts benötigt werden, noch weitere Verbindungen zum Einsatz. Dazu gehört das zum Beispiel ein Lösungsmittel und im Fall von modulierten Synthesen der entsprechende Modulator. Bei der Synthese von Zr-MOFs wird in vielen Fällen Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel verwendet. Bei Synthesen, die unter erhöhten Temperaturen durchgeführt werden, zersetzt sich dieses zunehmend, was weitere chemische Spezies in die Reaktionslösung einbringt. Zusammen mit unterschiedlichen Carbonsäuren, die als Linker, beziehungsweise Modulatoren verwendet werden können, ergibt sich dadurch ein zunehmend komplexeres System, dessen Verhalten ohne weitere Kenntnisse nur bedingt vorhergesagt werden kann. Welche funktionellen Gruppen zusätzlich zu denen der Edukte in der Syntheselösungen vorliegen hat einen fundamentalen Einfluss auf die Nebenreaktionen in der Lösung. Diese Feststellungen decken sich mit der qualitativen Beobachtung, dass für neue Kombinationen aus Linker und Modulator bei einigen Zr-MOF Synthesen deutliche Abweichungen vom erwarteten Verhalten beobachtet werden konnten. Das Ziel dieser Untersuchungen war daher die Kenntnis über Nebenreaktionen der Bestandteile der Syntheselösung. Im Fokus standen dabei speziell Reaktionen, die nicht durch gängige Modelle, wie den Koordinationsmodulationsansatz, erklärt werden können. Hieraus wurden zwei aufeinander aufbauende Ziele abgeleitet: Die *Identifikation der Reaktionsprodukte* der organischen Bestandteile der Reaktionslösung und in dem Fall, dass eine Reaktion auftritt, die Untersuchung des *zeitlichen Verlaufs* derselben.

4.2.1 Allgemeine Vorgehensweise und Besonderheiten

Wegen des Fokus auf die Untersuchung von organischen Molekülen wurde als Analyse-methode auf die NMR-Spektroskopie an Lösungen zurückgegriffen. Die Untersuchung des Reaktionssystems fand *ex situ* statt. Damit die Auswertung der durchgeführten NMR-Experimente dennoch auf tatsächliche Synthesen übertragen werden können, wurde ein Standard-Konzentrationsverhältnis verwendet, welches für die Synthese von MOFs genutzt wird und als solches in der Literatur^[8] zu finden ist (Zirconium:Linker:Modulator:Lösungsmittel: 1:1:30:750). Ausgehend von diesem Verhältnis wurden verschiedene Experimente durchgeführt, bei denen die Bestandteile einzeln und in verschiedenen Kombinationen untersucht wurden. Als Basis für die Untersuchungen wurde dabei das Lösungsmittel gewählt, sodass jede untersuchte Reaktion zumindest das Lösungsmittel als organische Komponente enthält. Hierzu wurden die jeweils zu untersuchenden Bestandteile entsprechend des oben angegebenen Verhältnisses auf 1 mL Lösungsmittel bezogen. Die entsprechende Menge der zu untersuchenden Bestandteile wurde in einem 5 mL fassenden, fest verschraubbaren Glasgefäß mit 1 mL DMF angesetzt und über Zeiträume von 24 h bis 76 d in einen Umluftofen bei 120 °C gestellt. Die Verwendung von DMF-d₇ ermöglichte es dabei die erhaltenen Lösungen

nach dem Abkühlen direkt, ohne weitere Nachbehandlungen⁹, NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Durch diese direkte Analyse der jeweiligen Probe konnte verhindert werden, dass etwaige leicht flüchtige Komponenten während einer Aufreinigung verloren gehen.

Die Identifikation eines Moleküls mittels NMR-Spektroskopie erfolgt indirekt durch die charakteristische Kombination von Signalen unterschiedlicher chemischer Verschiebung δ der entsprechenden Atome des betrachteten Moleküls. Daher ergibt sich für den Nachweis einer Verbindung aus einem Gemisch von verschiedenen Molekülen eine vergleichsweise lange Indizienbeweiskette. Im folgenden Abschnitt wird diese für die einzelnen gefundenen Verbindungen im Detail beschrieben. Während der Untersuchungen zeigten sich sowohl allgemeingültige wie auch spezielle Ergebnisse. Um diese Ergebnisse in einer übersichtlichen und nachvollziehbaren Art und Weise vorzustellen, wird nacheinander auf einzelne Teilaspekte eingegangen. Im Einzelnen gliedern diese sich in die für die NMR-spektroskopischen Experimente relevanten Besonderheiten des jeweils betrachteten Reaktionssystems (Abschnitt 4.2.1), die Identifikation der Reaktionsprodukte (Abschnitt 4.2.2), die quantitative Auswertung der Spektren, den zeitlichen Verlauf der Bildung der Reaktionsprodukte (Modulatoren: Abschnitt 4.2.3, Linker: Abschnitt 4.2.4) und weitere Ergebnisse, welche in keinem der vorangegangenen Abschnitte Platz fanden (Abschnitt 4.2.5).

Da die erhaltenen Reaktionslösungen keiner weiteren Nachbehandlung, wie etwa einer Aufkonzentrierung, unterzogen werden sollten, ergab sich aus dem Verhältnis von 1:1:30:750 und der Empfindlichkeit des NMR-Spektrometers welche Art von NMR-Spektren aufgenommen werden konnten. Als Faustregel kann davon ausgegangen werden, dass etwa $3\text{--}5\text{ mg mL}^{-1}$ Substanz für die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums und etwa 30 mg mL^{-1} für die Aufnahme eines ^{13}C -BB-NMR-Spektrums benötigt werden. Daraus ergibt sich, dass die Konzentration in den Reaktionslösungen hoch genug ist, um von einem Modulator ein ^1H - und ein ^{13}C -BB-NMR-Spektrum mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufnehmen zu können. Im Gegensatz dazu reicht die Konzentration eines Linkers nur für die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums aus. Zwar ließe sich der Linker unter Umständen noch im ^{13}C -BB-NMR-Spektrum nachweisen, aber Produkte, die eine noch geringere Konzentration aufweisen, würden im Rauschen untergehen. Aus diesem Grund haben die ^{13}C -NMR-Spektren für diese konkrete Fragestellung nur einen geringen Wert.

Für die Untersuchung der Reaktionsprodukte mittels NMR-Spektroskopie wurde eine Reihe von Syntheselösungen verwendet, bei denen in den meisten Fällen auch isotopenanereicherte Verbindungen zum Einsatz kamen. Hierzu zählte insbesondere die deuterierte Variante des als Lösungsmittel eingesetzten Molekül DMF. Zusätzlich kamen auch ver-

⁹ Genaugenommen war bei der Verwendung von DMF mit einem natürlichen Isotopenverhältnis eine Nachbehandlung notwendig. Hier wurde aus technischen Gründen DMF- d_7 zugegeben, welches abgesehen von einer Verdünnung keinen weiteren Einfluss auf die Bestandteile der Lösung haben sollte.

schiedene ^{13}C -markierte Carbonsäuren zum Einsatz. Aus den sich daraus ergebenden unnatürlichen Isotopenverteilungen resultieren einige Abweichungen von den für Verbindungen mit natürlichen Isotopenverhältnissen zu erwartenden Signalen im NMR-Spektrum. Insbesondere werden Kopplungsmuster beeinflusst. Da diese Besonderheiten eine wichtige Rolle für die Nachvollziehbarkeit der Ergebnisse dieses Kapitels spielen, werden sie im Folgenden anhand einiger Beispiele erläutert.

4.2.1.1 Mögliche Reaktionsprodukte

Da NMR-Spektren von Mischungen unbekannter Reaktionsprodukte in vielen Fällen nur mit erheblichem Aufwand ausgewertet werden können und in einigen Fällen eine aussagekräftige Auswertung sogar unmöglich sein kann, war es wichtig im Vorfeld verschiedene sinnvolle Möglichkeiten für Reaktionen der betrachteten Verbindungen herauszuarbeiten, um so die Anstrengungen bei der Auswertung auf kleinere Bereiche des Spektrums fokussieren zu können.

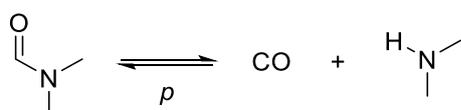
Ein Resultat dieser Überlegungen war die Möglichkeit der Bildung eines Carbonsäureanhydrids durch eine Kondensation zweier Modulatormoleküle:



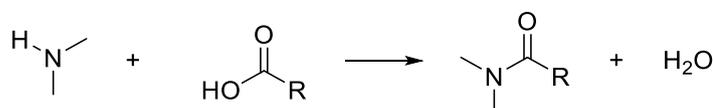
Die Grundannahme dieser Reaktionsroute basiert darauf, dass sich in einem dynamischen Prozess zuerst einkernige Zr-Modulator-Komplexe bilden könnten. In weiteren Schritten könnten diese durch Kondensationsreaktionen nach und nach eine Vorstufe der eigentlichen IBU bilden. Eine derartige Kondensation könnte zum Beispiel ultimativ zu einem mehrkernigen Komplex der Art $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{Modulator})_{12}]$ führen, dessen $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ -Brücken, die aus Wassermolekülen stammen können, die aus Kondensation zweier Modulatormoleküle resultieren könnten. Eine ähnliche Art der Reaktion ist beispielsweise für die Bildung von Übergangsmetalloxid-Nanopartikel bekannt. Dabei werden die Übergangsmetalle (z.B. Ti, V, W) als Chloride oder Oxichloride eingesetzt und mit sauerstoffhaltigen organischen Molekülen, wie zum Beispiel Alkoholen, in einer Kondensationsreaktion umgesetzt.^[136,137] Auf dem so beschriebenen Weg kann die Zugabe des Modulators die Bildung der IBU unterstützen. Eine solche Unterstützung würde zum Beispiel die Verbesserung der Kristallinität bei modulierten Synthesen erklären.

Eine weitere Reaktion, die in Betracht gezogen wurde, ist die Bildung eines Amids. Es ist bekannt, dass DMF bei Reaktionen unter erhöhten Temperaturen – nahe seines Siedepunkts – sich zu zersetzen beginnt.^[138] In Gegenwart von Wasser hydrolysiert es langsam und bildet Ameisensäure und Dimethylamin.^[139,140] Mit Oxyhalogeniden wie Phosphorylchlorid kann DMF in der VILSMEIER-HAACK-Reaktion zur Formylierung aktivierter Aromaten verwendet werden. Dabei wird die Formylgruppe auf den Aromaten übertragen und

Dimethylammonium gebildet.^[141] Eine Formylierung von Alkanen kann durch die Aktivierung mittels GRIGNARD-Reagenz in der BOUVEAULT-Aldehyd-Synthese erreicht werden.^[142,143] Diese Reaktionen sind zwar vergleichsweise speziell und sollte nicht in einer typischen Zr-MOF-Synthese auftreten, sie verdeutlichen aber die Fähigkeit von DMF reaktive Spezies bilden zu können. Diese wiederum können durch Reaktionen zu deutlichen Veränderungen an den eingesetzten organischen Edukten führen kann. Für die Reaktion von Diethylformamid (DEF) konnten bereits eine Reihe von Zersetzungsreaktionen gezeigt werden.^[144] Ein möglicher Reaktionspfad für die Zersetzung von DMF in dem hier betrachteten Fall kann aus der Umkehr der auch großtechnisch verwendeten Bildungsreaktion von DMF^[145] aus Kohlenstoffmonoxid und Dimethylamin abgeleitet werden, bei der das Gleichgewicht durch hohen Druck auf die Seite des DMF verlagert wird:



Das auf diesem Wege erhaltene Dimethylamin kann so einerseits einen Einfluss auf die Basizität der Reaktionslösung ausüben, andererseits aber auch Reaktionen mit den verbleibenden Edukten eingehen. Eine mögliche Reaktion ist beispielsweise die Kondensationsreaktion mit einer Carbonsäure zurück zu einem Amid. Diese Reaktion würde ebenfalls ein Molekül Wasser erzeugen und, wie bei der Kondensation zum Anhydrid, die Konzentration des Modulators sukzessive verringern.



Diese beiden unterschiedlichen Reaktionsprodukte lassen sich bei Verwendung ¹³C-angereicherter Carbonsäuremoleküle vergleichsweise einfach nachweisen und unterscheiden.

4.2.1.2 Verwendung von ¹³C-angereicherten Carbonsäuren

Unabhängig von der verwendeten Analyseverfahren ist die Untersuchung eines Stoffgemischs fast immer schwieriger als die Analyse eines Reinstoffs: Die erhaltenen Signale sind durch die Anwesenheit unterschiedlicher Spezies komplizierter, als dies der Fall für die Anwesenheit einer Spezies. Dies erhöht den Auswertungsaufwand. Ergeben sich störende Einflüsse, wie zum Beispiel die Überlagerung von Signalen oder die Verschiebung von Signalen durch Wechselwirkungen, so ergibt sich eine komplexe Fragestellung, was den Aufwand für die Auswertung weiter erhöht oder diese unmöglich macht.

Im Fall der NMR-Spektroskopie kann die Verwendung einer Verbindung mit einer nicht-natürlichen Isotopenverteilung helfen, die Komplexität eines Systems dadurch zu verringern, dass sich die Signale dieser Isotope deutlich oder sogar eindeutig von denen der anderen Isotope abheben. Als direkter Effekt kann eine erhöhte Konzentration ein stärkeres Signal geben, wie es der Fall bei der ^{13}C -Anreicherung im ^{13}C -NMR-Spektrum ist. Indirekt führt die Anreicherung auch zu einer merklichen Kopplung mit den ^1H -Kernen wodurch die Anreicherung auch im ^1H -NMR-Spektrum sichtbar ist. In diesem Fall jedoch nicht durch eine erhöhte Signalintensität, sondern durch eine untypische Signalaufspaltung. Um einen Anhaltspunkt für die Suche nach den möglichen unbekanntem Produkten zu erhalten, wurden daher Versuche mit Carbonsäuren gemacht deren Carboxyl-Kohlenstoffatome mit dem NMR-aktiven Isotop ^{13}C angereichert waren.

Die NMR-Spektroskopie von Kohlenstoffatomen ist normalerweise aufgrund der hohen natürlichen Häufigkeit des NMR-inaktiven Isotops ^{12}C recht unempfindlich. Das häufigste NMR-aktive Isotop ^{13}C (Kernspin $-1/2$) weist eine natürliche Häufigkeit von nur etwa 1% auf. Eine Isotopenanreicherung, die typischer Weise im Bereich von etwa 99 – 99.5% ^{13}C liegt, führt so in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu einem in seiner Intensität (genauer: seinem Integral) beinahe ver Hundertfachen Signal. Die Verwendung einer solchen Spezies in einer Synthese ermöglicht die Detektion auch von geringen Mengen an (Neben-)Produkten, bei sonst identischen Rahmenbedingungen. Abgesehen von der auf diese Weise erhöhten Signalintensität ergeben sich noch weitere Besonderheiten sowohl für die ^{13}C - als auch für die ^1H -NMR-Spektroskopie.

Besonderheiten in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Verglichen mit der Analyse von Verbindungen mit einer natürlichen Isotopenverteilung führt die Anreicherung mit ^{13}C zu einigen Änderungen im ^{13}C -NMR-Spektrum, die im Folgenden kurz erläutert werden.

Bei den betrachteten Spektren handelt es sich genau genommen ^{13}C -NMR-Spektren, die mit einer Protonen-Breitbandentkopplung¹⁰ (broad band decoupled: BB) aufgenommen wurden. Diese Breitbandentkopplung wird verwendet, da aufgrund des – bei einer natürlichen Isotopenverteilung – geringen Anteils des NMR-aktiven Kerns ^{13}C von ca. 1% sich eine geringe Empfindlichkeit für die Aufnahme eines klassischen 1D- ^{13}C -NMR-Spektrums ergibt. Der Hauptvorteil der Breitbandentkopplung ist die Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und die damit verbundene Zeitersparnis für die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums. Dies lässt sich im Wesentlichen auf zwei Teilaspekte der Breitbandentkopplung zurückführen:

¹⁰ Der Begriff *Proton* wird im Folgenden für Wasserstoffatome des Isotops ^1H – dem *Protium* – verwendet, um diese von Wasserstoffatomkernen des Isotops ^2H , dem *Deuterium*, zu unterscheiden und eine komplizierte Ausdrucksweise zu umgehen.

Die Protonen-Breitbandentkopplung erzeugt eine zufällige Verteilung der Kernspins der Protonen (es ergibt sich ein Mittelwert von 0), was dazu führt, dass die durch die ^1H - ^{13}C -Kopplung entstehende Aufspaltung der Signale aufgehoben wird. Die Informationen dieser Kopplung gehen so zwar verloren, gleichzeitig fallen aber die Teilsignale der Kopplung eines Kerns wieder auf dieselbe Position und es ergibt sich ein intensiveres, weil koppelungsfreies Signal (Singulett) und damit ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Diese Entkopplung wird durch das Einstrahlen eines intensiven Frequenzbandes, welches den Resonanzbereich sämtlicher ^1H -Kerne abdeckt, erzielt. Dieser Eingriff in die Verteilung der Kernspins führt auch zu einem Polarisationstransfer. Dieser allgemein auch Kern-OVERHAUSER-Effekt (nuclear OVERHAUSER effect: NOE) genannte Prozess führt zusätzlich zu einer Verstärkung der Signale von ^{13}C -Kernen, die mit ^1H -Kernen koppeln. Dabei kann die Intensität des erhaltenen Singuletts bis zu 300% der Summe der koppelnden Signale ohne Entkopplung betragen.^[135]

Als Resultat wird ein wirklich eindimensionales NMR-Spektrum¹¹ erhalten, welches wegen der Protonen-Breitbandentkopplung keine ^1H - ^{13}C -Kopplung und, wegen der geringen Wahrscheinlichkeit für zwei benachbarte ^{13}C -Kerne, praktisch keine Kopplung mit einem ^{13}C -Kern aufweist. Ferner führt die ungleiche Erhöhung der Signalintensität durch den NOE der Breitbandentkopplung dazu, dass die Signalintensitäten nicht sinnvoll quantifiziert werden können, da die Intensität (das Integral) in diesem Fall von der Anzahl der entsprechenden ^{13}C -Kerne, aber auch zusätzlich von der Anzahl der koppelnden ^1H -Kerne abhängig ist.

Die Verwendung von ^{13}C -angereicherten Verbindungen führt aufgrund der nicht natürlichen Isotopenverteilung zu zwei wesentlichen Unterschieden verglichen mit dem ^{13}C -BB-NMR-Spektrum einer regulären Verbindung ohne Anreicherung, die sich anhand einer Wahrscheinlichkeitsverteilung aufzeigen lassen (Abbildung 100). Bei der Betrachtung eines fiktiven Moleküls, welches aus den beiden Kohlenstoffatomen C1 und C2 aufgebaut ist, zeigt sich für den Fall einer natürlichen Isotopenverteilung, dass 98% der Moleküle nicht zum NMR-Signal beitragen und nur 1% zu dem Signal jeweils eines Kohlenstoffkerns beitragen. Der Anteil der Moleküle bei denen eine ^{13}C - ^{13}C -Kopplung zu beobachten liegt bei 0.01%, was etwa 1% des beobachteten Signals eines der Kohlenstoffatome bedeutet.

Ist C1 mit dem Isotop ^{13}C angereichert, zeigt sich zum Einen die erwartete erhöhte Empfindlichkeit, da in diesem Fall 99% der Moleküle zum Signal beitragen. C1 zeigt nur zu etwa 1% eine ^{13}C - ^{13}C -Kopplung. Für das Signal von C2 ergibt sich aber durch die Nachbarschaft zu C1, welches zu 99% das Isotop ^{13}C trägt, eine deutliche ^{13}C - ^{13}C -Kopplung: Das Signal von C2 hat in etwa 1% der Intensität des Signals von C1 und zeigt eine ^{13}C - ^{13}C -Kopplung.

¹¹ Eine heteronucleare Kopplung ermöglicht es immer auch Informationen über die koppelnden Kerne zu erhalten. Daher kann die Auswertung von ^{13}C -Satelliten in einem ^1H -NMR-Spektrum als einfache Variante eines 2D-NMR-Spektrum betrachtet werden.

4.2.1 Allgemeine Vorgehensweise und Besonderheiten

natürlich			angereichert	
C1	C2		C1	C2
1% ^{13}C	1% ^{13}C	C1–C2	99% ^{13}C	1% ^{13}C
98.01%		$^{12}\text{C} - ^{12}\text{C}$	0.99%	
0.99%		$^{13}\text{C} - ^{12}\text{C}$	98.01%	
0.99%		$^{12}\text{C} - ^{13}\text{C}$	0.01%	
0.01%		$^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$	0.99%	

↓	↓
<p>C1: 1% der Moleküle zeigt Signal 1% der Signale zeigt Kopplung</p> <p>C2: 1% der Moleküle zeigt Signal 1% der Signale zeigt Kopplung</p>	<p>C1: 99% der Moleküle zeigt Signal 1% der Signale zeigt Kopplung</p> <p>C2: 1% der Moleküle zeigt Signal 99% der Signale zeigt Kopplung</p>

Abbildung 100 Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten bestimmter Isotopenkonstellationen für ein fiktives zweiatomiges Molekül mit unterscheidbaren Kohlenstoffatomen. Im angereicherten Fall ist eines der Kohlenstoffatome mit dem Isotop ^{13}C angereichert. Für das ^{13}C -angereicherte Molekül ergibt sich eine Erhöhung der Signalintensität an C1 um den Faktor 99. Gleichzeitig zeigt das Spektrum für C2 eine ^{13}C - ^{13}C -Kopplung.

Die erhöhte Komplexität der ^{13}C -BB-NMR-Spektren im Vergleich zu jenen der nicht angereicherten Spezies zeigt sich im Fall von 1- ^{13}C -Essigsäure in der Aufspaltung des Signals der Methylgruppe. Dies ist als Dublett ($^1J_{13\text{C}-13\text{C}} = 56.7 \text{ Hz}$) zu beobachten. Im Gegensatz dazu zeigt Essigsäure mit einer natürlichen Isotopenverteilung ein Singulett (Abbildung 101). Darüber hinaus lässt sich diese Kopplung auch im Satellitensignal des Carboxylkohlenstoffatoms wiederfinden. Dies kann zum Beispiel im obersten Spektrum in Abbildung 107 beobachtet werden.

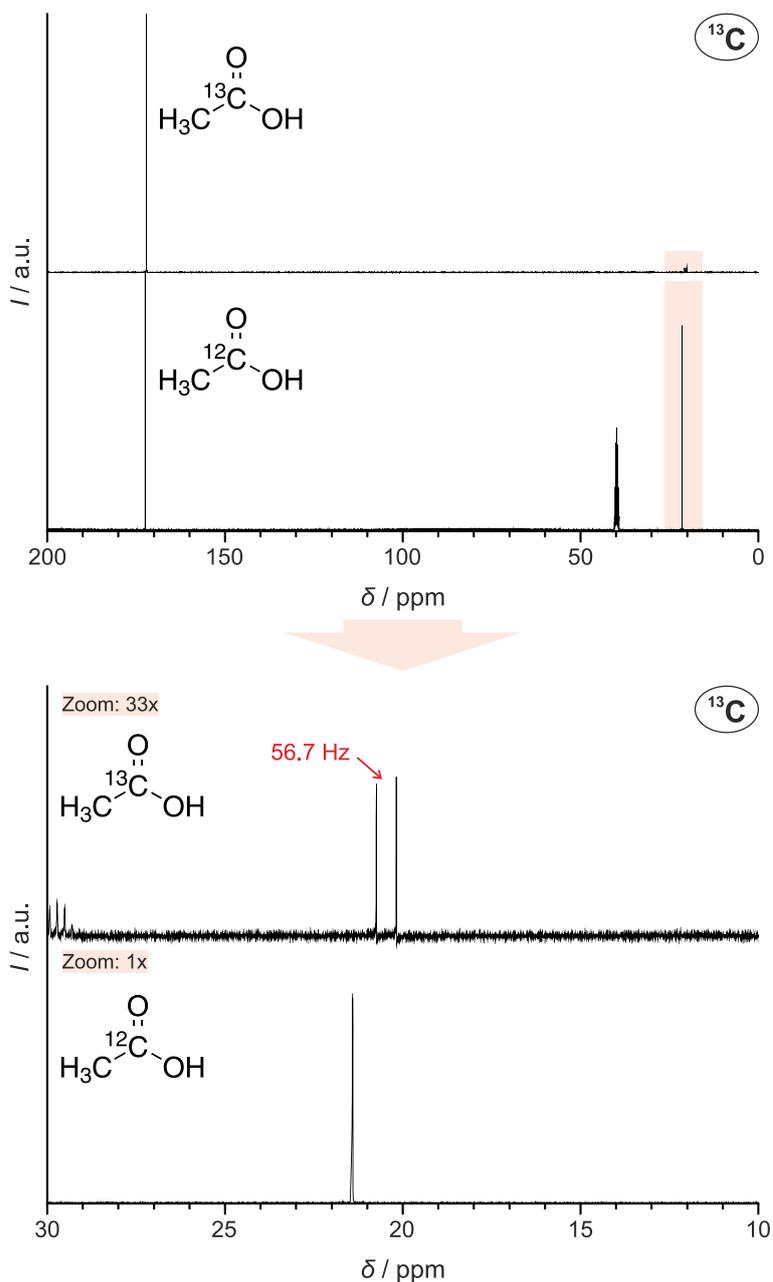


Abbildung 101 ^{13}C -BB-Spektren von ^{13}C -angereicherter- (jeweils oben; in DMF-d_7) und Essigsäure mit natürlicher Isotopenverteilung (jeweils unten; in DMSO-d_6). Der im linken Graphen markierte Bereich ist auf der rechten Seite vergrößert dargestellt. Die ^{13}C -angereicherte Spezies zeigt ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 56.7 Hz. Die leichte Verschiebung der Signale zueinander ergibt sich aus der unterschiedlichen chemischen Umgebung durch die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel.

Verglichen mit Essigsäure ist das Kohlenstoffgerüst von Benzoesäure ausgedehnter. Das Spektrum von Carboxyl- ^{13}C -Benzoesäure zeigt daher weiterreichende ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen. So sind drei der vier Signale des Phenylrings jeweils zu Dubletts aufgespalten ($^1J_{^{13}\text{C}-^{13}\text{C}} = 70.9 \text{ Hz}$, $^2J_{^{13}\text{C}-^{13}\text{C}} = 4.6 \text{ Hz}$, $^3J_{^{13}\text{C}-^{13}\text{C}} = 2.3 \text{ Hz}$). Erst das Kohlenstoffatom in *para*-Position weist keine sichtbare Aufspaltung mehr auf (Abbildung 102, oben). Ähnlich wie bei

1- ^{13}C -Essigsäure zeigt sich die 1J -Kopplung auch im Satellitensignal des Carboxylkohlenstoffatom (vergleiche auch Abbildung 105).

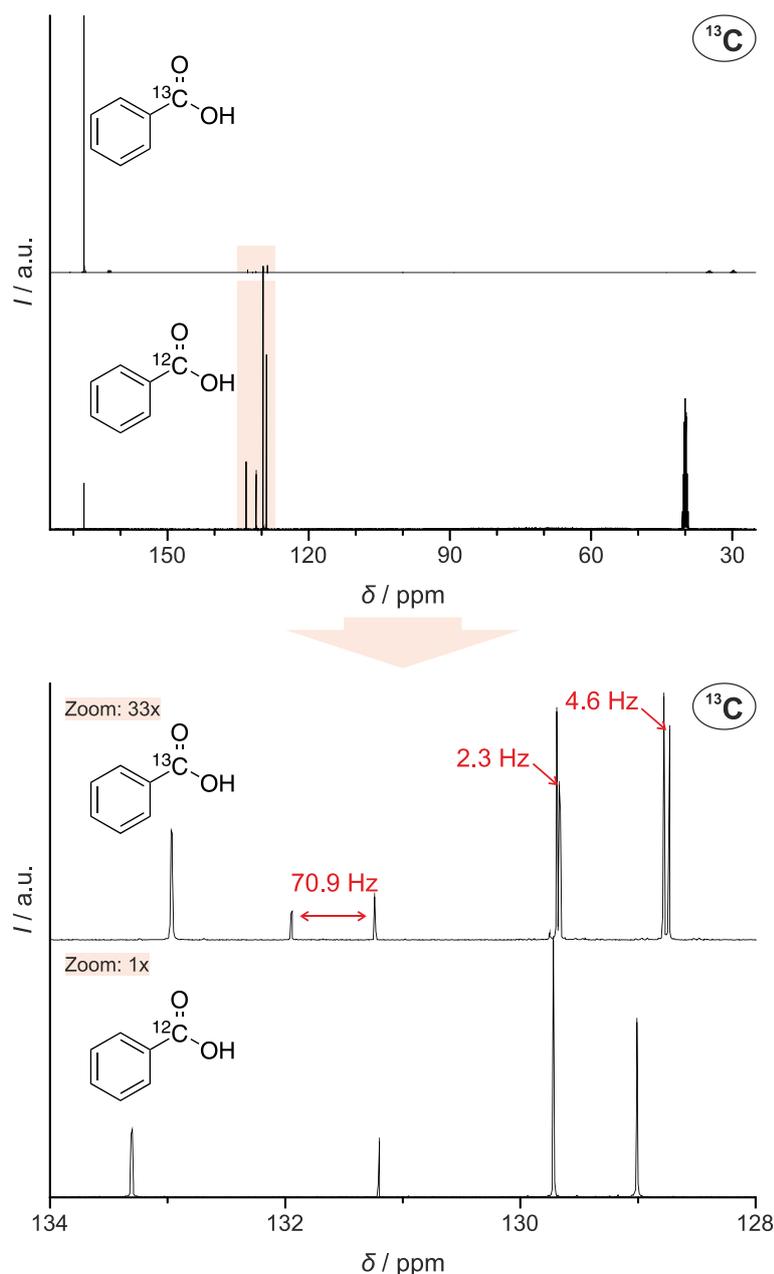


Abbildung 102 ^{13}C -BB-Spektren von ^{13}C -angereicherter- (jeweils oben; in DMF- d_7) und Benzoesäure mit natürlicher Isotopenverteilung (jeweils unten; in DMSO- d_6). Der im linken Graphen markierte Bereich ist auf der rechten Seite vergrößert dargestellt. Die ^{13}C -angereicherte Spezies zeigt drei sichtbare Signalaufspaltungen mit Kopplungskonstanten zwischen 70.9 Hz bis 2.3 Hz.

Die in Abbildung 105 oben gezeigten Kopplungen veranschaulichen, die Auswirkung einer ^{13}C -Anreicherung. Eine weitere Anreicherung mit ^{13}C in den verbleibenden Kohlenstoffatomen führt, durch die zusätzlich koppelnden Kerne, zu noch komplizierteren NMR-Spektren. Der Vorteil bei der Verwendung des nur in der Position des Carboxyl-Kohlenstoffatom

angereicherten Moleküls, liegt in dem einfacheren Kopplungsmuster. Dies bedeutet ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis und führt somit zu einer erhöhten Empfindlichkeit.

Besonderheiten in der ^1H -NMR-Spektroskopie

Die natürliche Isotopenverteilung der Kohlenstoffatome bewirkt, dass das Signal, welches eine ^1H - ^{13}C -Kopplung aufweist, im ^1H -NMR-Spektrum nur etwa 1% der Intensität des Signals aufweist. Diese Signale werden umgangssprachlich als ^{13}C -Satelliten bezeichnet. Durch die Anreicherung einer Atomposition auf 99% ^{13}C wird diese Verteilung in etwa umgekehrt und das Signal mit der Kopplung erhält ein deutlich höheres Gewicht. Dadurch ist die „ ^{13}C -Markierung“ auch im ^1H -NMR-Spektrum deutlich sichtbar und kann die so die Zuordnung von Signalen erleichtern.

Im Spektrum von 1- ^{13}C -Essigsäure zeigt das Signal der Methylgruppe daher eine Aufspaltung zu einem Dublett ($^2J_{\text{H-}^{13}\text{C}} = 6.8 \text{ Hz}$; Abbildung 103, oben). Im Spektrum von ^{13}C -Ameisensäure hat die Kopplungskonstante einen deutlich größeren Betrag, die Kopplung über eine Bindung weniger wirkt ($^1J_{\text{H-}^{13}\text{C}} = 214.8 \text{ Hz}$; Abbildung 103, unten).

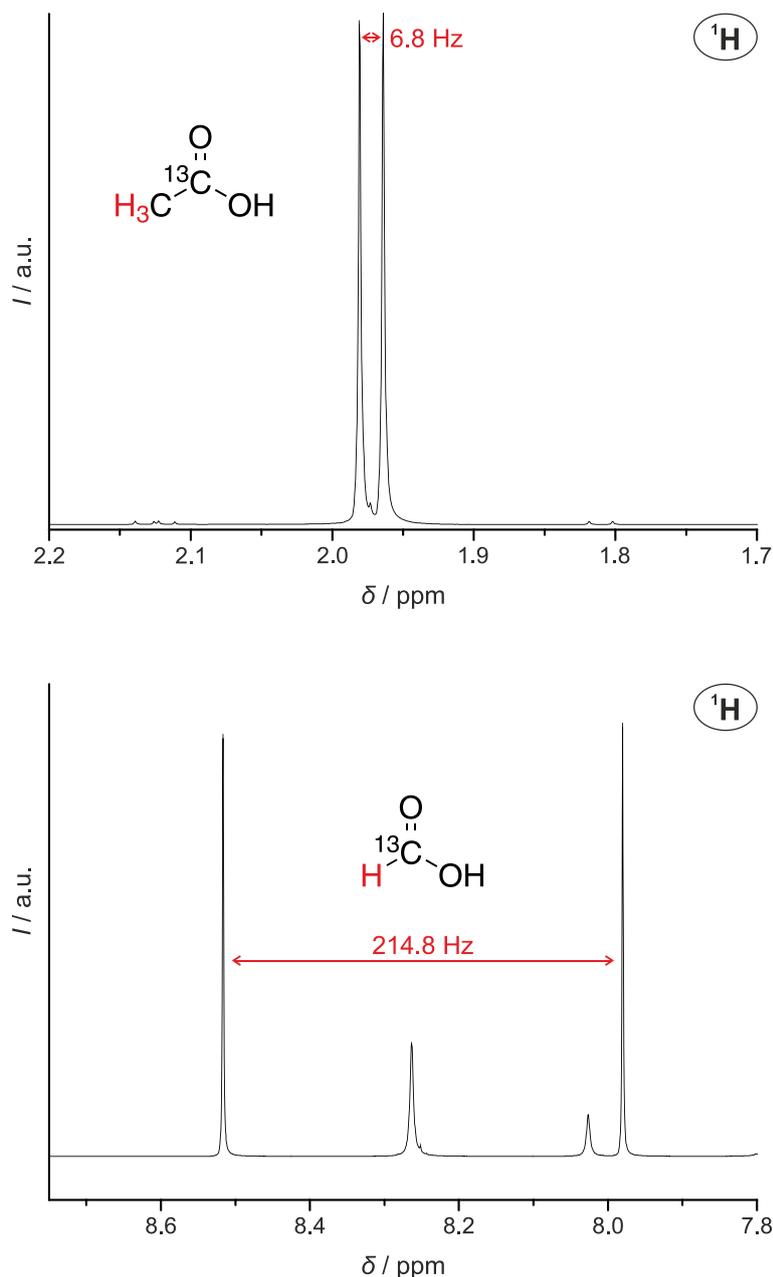


Abbildung 103 ^1H -NMR-Spektren von $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Essigsäure (oben) und ^{13}C -Ameisensäure (unten) in DMF-d_7 . Beide Spektren zeigen eine Aufspaltung zum Dublett durch eine ^1H - ^{13}C -Kopplung.

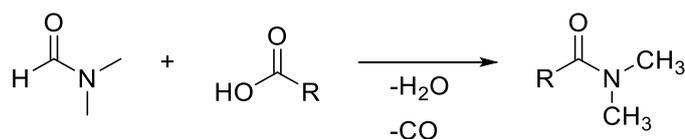
4.2.1.3 Verwendung von DMF-d_7

Die Verwendung von Wasserstoff-haltigen Lösungsmitteln erzeugt unter normalen Umständen ein oder mehrere sehr dominante Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Durch die zur Auswertung notwendige Fourier-Transformation ergibt sich ein Spektrum, welches Signale, die schwächer als jene des Lösungsmittels sind, schlecht wiedergibt. Aus diesem Grund wird das Lösungsmittel der Syntheselösung üblicherweise entfernt (z.B. durch Destillation) und die zu untersuchende Substanz in einem deuterierten Lösungsmittel gelöst und dann vermessen.

Für die hier betrachtete Fragestellung stellt das Entfernen des Lösungsmittels der Syntheselösung keine Alternative dar. Durch eine Destillation zum Beispiel können auch leicht flüchtige Bestandteile der Syntheselösung verloren gehen oder es können weitere Reaktionen stattfinden. Aus diesem Grund wurden die betrachteten Reaktionen direkt in deuteriertem DMF durchgeführt, das dann auch als Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie dient. Ein Verlust von Reaktionsprodukten durch das Entfernen des Lösungsmittels kann somit ausgeschlossen werden, da die gesamte Lösung direkt in ein Messgefäß überführt werden kann.

Da das Lösungsmittel DMF gemäß der Hypothese in Form seiner Zersetzungsprodukte mit anderen Bestandteilen der Syntheselösung reagieren kann, ergibt sich die Frage der Identifikation funktioneller Gruppen, die aus Zersetzungsprodukten von DMF stammen. Wird die Dimethylamino-Gruppe des deuterierten DMF als Zersetzungsprodukt in einer Reaktion übertragen, ergibt sich der Fall, dass die Methylgruppen dieser Gruppe Deuterium-Isotope tragen. Dies bedeutet wiederum, dass diese Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum nicht direkt zu beobachten sind.

DMF:



DMF-d₇:

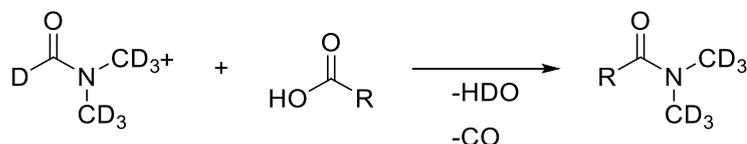


Abbildung 104 Reaktionsschema zur Bruttoreaktion einer Carbonsäure mit DMF. Wird das deuterierte DMF-d₇ anstelle von DMF eingesetzt führt die Reaktion zur Bildung eines Amids, welches deuterierte Dimethylamino-Gruppen trägt, sowie zur Bildung von halbdeutertem Wasser.

Genaugenommen liegt zwar nur eine Anreicherung von 99.5% vor, sodass es sehr wohl ein *Restprotonensignal* gibt. Die Intensität dieses Signals liegt dementsprechend allerdings bei ca. 0.5% eines Signals der nicht-deuterten Spezies. Hinzukommt, dass das Signal durch die ^1H - ^2H -Kopplung zu einem Quintett¹² aufspaltet und dieses dadurch deutlich schwerer zu beobachten ist. Das bedeutet zusammengenommen, dass eine Beobachtung dieser Gruppen zwar grundsätzlich auch im ^1H -NMR-Spektrum möglich ist, sie aber durch die geringe Menge in der Lösung ein unzureichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzeugen

¹² Deuterium weist einen Kernspin von 1 auf, wodurch sich kompliziertere Kopplungsmuster ergeben als beim Protium mit einem Kernspin von $\frac{1}{2}$ der Fall ist.

und deshalb nicht beobachtet werden. Grundsätzlich wäre für die Betrachtung dieser Gruppen aber die Aufnahme eines ^2H -NMR-Spektrums möglich, was auch einen Einblick über den Grad der Zersetzung des DMFs ergeben würde. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

Für ein ^{13}C -BB-NMR-Spektrum ergibt sich ein anderes Bild: Während Methylgruppen mit einer natürlichen Isotopenverteilung aufgrund des NOE ein vergleichsweise intensives Signal zeigen, ist dies nicht der Fall für jene Methylgruppen, die ^2H -Isotope tragen. Diese haben einen anderen Resonanzbereich als die ^1H -Isotope und erzeugen so unter diesen Bedingungen keinen NOE. Ferner verteilt sich die insgesamt geringere Intensität auf ein Septett, welches sich aus der ^2H - ^{13}C -Kopplung ergibt. Das Resultat ist ein auch im ^{13}C -NMR-Spektrum schwaches Signal der Methylgruppe, das aufgrund des insgesamt schwachen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht beobachtet wird.

Auch wenn die von DMF- d_7 übertragene Dimethylamino-Gruppe nicht ohne weiteres direkt gefunden werden kann, so ergibt sich für das Molekül, auf welches die Gruppe übertragen wurde, aber dennoch eine Veränderung der chemischen Umgebung der Atomkerne. Für den benachbarten Teil des Moleküls ergibt sich daher eine veränderte chemische Umgebung der einzelnen Atomkerne und damit auch eine Veränderung in der chemischen Verschiebung der einzelnen Signale im NMR-Spektrum. Atomkerne in direkter Nachbarschaft erfahren dabei meist die größte Veränderung. In dem Fall, dass eine Reaktion zu dem postulierten Amid stattfindet, bedeutet dies eine besonders starke Veränderung der chemischen Umgebung des Carboxylkohlenstoffatoms der zugrundeliegenden Carbonsäure. Dieses wiederum ist in dem hier betrachteten System für die als Modulatoren eingesetzten Moleküle ^{13}C -angereichert und daher besonders empfindlich.

4.2.2 Identifikation der Reaktionsprodukte

Im Folgenden werden die tatsächlich beobachteten Reaktionsprodukte der untersuchten Modulatoren im Detail diskutiert.

4.2.2.1 Benzamid

Der Vergleich der NMR-Spektren von Reaktionen mit Benzoesäure (BA) mit Vergleichsspektren von Benzoesäureanhydrid (BAA) und *N,N*-Dimethylbenzamid (DMBA) zeigt eine deutliche Übereinstimmung zwischen dem Spektrum der Reaktionsmischung und dem Spektrum des Amids: Die charakteristische chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms der Carboxylgruppe ist bei DMBA im Vergleich zu Benzoesäure paramagnetisch verschoben (Abbildung 105). Im Gegensatz dazu ist das entsprechende Signal von BAA diamagnetisch verschoben. Die beiden Spektren der Reaktion von ^{13}C -Benzoesäure in DMF- d_7 (^{13}C -BA) und ^{13}C -Benzoesäure mit ZrCl_4 in DMF- d_7 (^{13}C -BA + ZrCl_4) zeigen ein kleines Signal genau an der Position der chemischen Verschiebung von DMBA. Im Fall der Reaktion mit ZrCl_4 zeigt sich zudem ein weiteres, verbreitertes Signal etwas weiter paramagnetisch verschoben. Eine mögliche Erklärung für dieses Signal könnte die Bildung eines Zirconium-Benzoat-Komplexes sein, der zu einer Veränderung der chemischen Verschiebung des Kohlenstoffatoms führt. Eine genaue Erklärung dieses Signals ist an dieser Stelle jedoch nicht möglich.

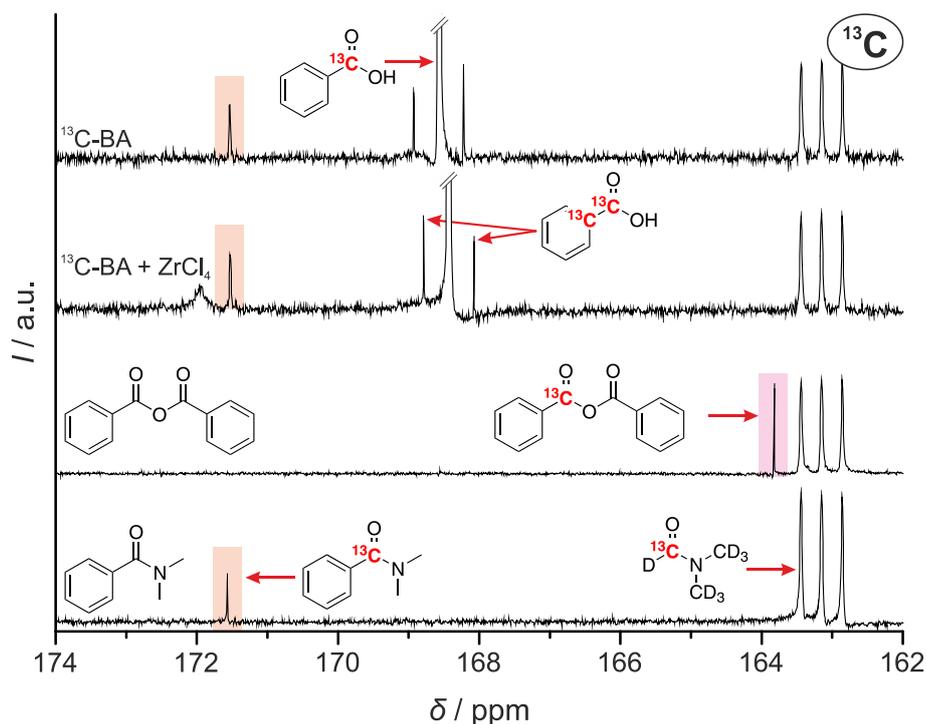
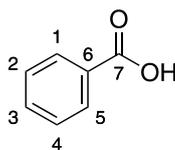


Abbildung 105 Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren einer Reaktion von Carboxyl- ^{13}C -benzoesäure in DMF- d_7 (^{13}C -BA) und von Carboxyl- ^{13}C -benzoesäure und ZrCl_4 in DMF- d_7 (^{13}C -BA + ZrCl_4) mit denen von Benzoesäureanhydrid und *N,N*-Dimethylbenzamid. Beide Vergleichsspektren wurden ebenfalls in DMF- d_7 aufgenommen. Es ist zu erkennen, dass das Signal von Dimethylbenzamid, nicht aber das von Benzoesäureanhydrid in den experimentellen Spektren zu finden ist.

Carboxyl-¹³C-benzoesäure:

¹³C-BB-NMR (DMF-d₇, 400 MHz): δ_C 129.5 (d $^2J_{13C13C}=4.6$ Hz, **C1,5**), 130.5 (d $^3J_{13C13C}=2.3$ Hz, **C2,4**), 132.4 (d $^1J_{13C13C}=75.5$ Hz, **C6**), 133.7 (d $^4J_{13C13C}=0.8$ Hz, **C3**), 168.5 (s, **C7**) ppm.

Satellitensignal: ¹³C-BB-NMR (DMF-d₇, 400 MHz): δ_C 168.5 (d $^1J_{13C13C}=71.4$ Hz, **C**) ppm.

DMBA:

¹³C-BB-NMR (DMF-d₇, 400 MHz): δ_C 171.5 (s, **C**) ppm.

Aufgrund der geringen Empfindlichkeit gegenüber nicht-¹³C-angereicherten Atomkernen und der insgesamt geringen Konzentration des gebildeten DMBA in der Lösung konnten die Signale der nicht-angereicherten Kohlenstoffatome des DMBA-Moleküls nicht gefunden werden. Die beiden Methylgruppen von DMBA welche aus der Zersetzungsreaktion von DMF-d₇ stammen, sind wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben wegen der daran gebundenen Deuteriumkerne im ¹³C-BB-NMR-Spektrum nicht zu beobachten. Neben dieser in der Messtechnik begründeten Verringerung der Detektierbarkeit des Methylgruppensignals, ergibt sich eine weitere Schwierigkeit: Die Methylgruppen eines Amids liegen im Idealfall in der Ebene, die durch die Atome der Amidgruppe aufgespannt wird (N-C-O) und haben dadurch diskrete Signale, die unterschieden werden können. Durch den sterischen Anspruch der benachbarten Phenylgruppe in diesem Fall ist das nicht möglich. Als Resultat weichen die Methylgruppen dieser aus, was durch thermische Anregung zu Torsionsschwingungen um die Bindungsachse zur Phenylgruppe und um die Bindungsachse der Amidgruppe führt. Diese Schwingungen sind bei der gemessenen Temperatur und Konzentration noch so weit angeregt, dass nur ein Koaleszenzsignal zwischen verschiedenen Orientierungen entlang der Torsionsschwingungen beobachtet werden kann. Dieses ergibt sich aus den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen, die sich durch die verschiedenen Orientierungen entlang der Rotationachse ergeben. Die damit verbundene Signalverbreiterung erschwert die Beobachtung der Methylgruppen bereits bei der Analyse von DMBA mit einer natürlichen Isotopenverteilung (siehe Vergleichsspektren von DMBA, Abschnitt 7.7).

Die Betrachtung des entsprechenden ¹H-NMR-Spektrums ergibt ein ähnliches Bild wie das des ¹³C-NMR-Spektrum. Auch hier ist eine gute Übereinstimmung mit dem Vergleichsspektrum des Benzamids zu beobachten. Durch den sterischen Anspruch der Phenylgruppe

liegt das Molekül nicht planar vor, wie dies bei der Benzoesäure der Fall ist. Durch die oben beschriebenen Schwingungen sind auch die Signale der Phenylprotonen zu einem Koaleszenzsignal verschmiert und nicht wie beim Spektrum der Benzoesäure als drei diskrete Gruppen zu beobachten (Abbildung 106).

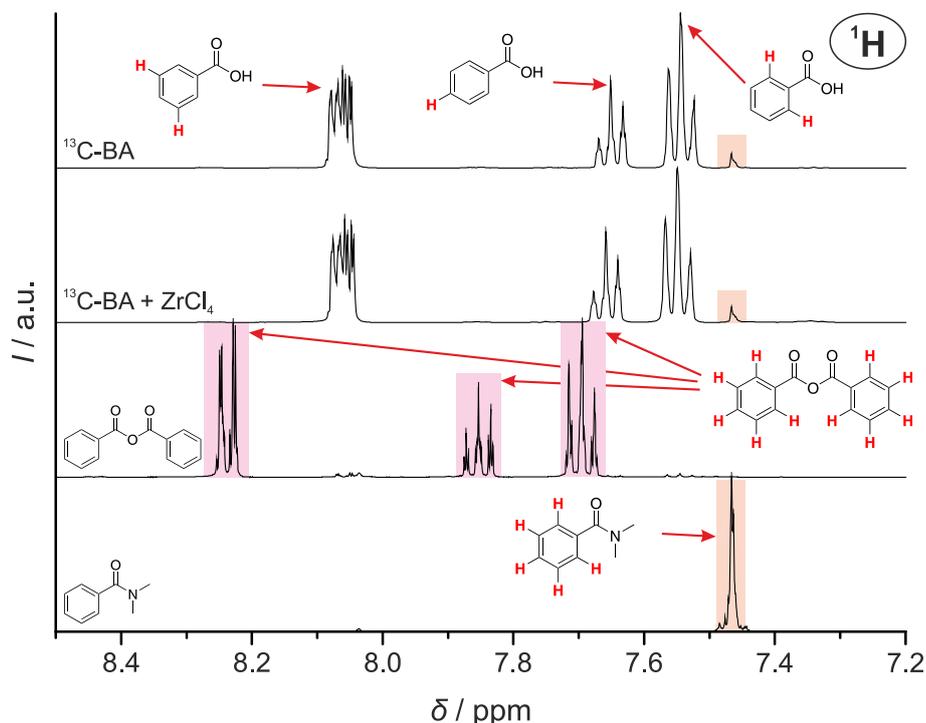


Abbildung 106 ^1H -NMR-Spektren einer Reaktion von Carboxyl- ^{13}C -benzoesäure in DMF-d_7 (^{13}C -BA) und von Carboxyl- ^{13}C -benzoesäure mit ZrCl_4 in DMF-d_7 (^{13}C -BA + ZrCl_4), verglichen mit denen von Benzoesäureanhydrid und *N,N*-Dimethylbenzamid. Beide Vergleichsspektren wurden ebenfalls in DMF-d_7 aufgenommen. Es ist zu erkennen, dass das Signal von Dimethylbenzamid, nicht aber das von Benzoesäureanhydrid in den experimentellen Spektren zu finden ist.

Carboxyl- ^{13}C -benzoesäure:

^1H -NMR (DMF-d_7 , 400 MHz): δ_{H} 7.54 (m, 2H, **H**), 7.65 (m, 1H, **H**), 8.06 (m, 2H, **H**) ppm.

DMBA:

^1H -NMR (DMF-d_7 , 400 MHz): δ_{H} 7.46 (m, 5H, **H**) ppm.

Die verschiedenen Experimente konnten zeigen, dass DMBA – wenn auch nur in geringen Maße – gebildet wurde, wobei die beiden Methylgruppen der Amidgruppe nicht zu beobachten sind (vergl. Abschnitt 4.2.1.3). Indizien für das Vorhandensein des Anhydrids konnten nicht gefunden werden. Insbesondere im ^{13}C -NMR-Spektrum hätte sich eine Anwesenheit des Anhydrids wegen der Anreicherung mit ^{13}C deutlich bemerkbar machen müssen.

4.2.2.2 Acetamid

Bei der Reaktion von 1- ^{13}C -Essigsäure (AA) in DMF- d_7 (Abbildung 107, ^{13}C -AcOH) konnte ebenfalls die Bildung des Amids, *N,N*-Dimethylacetamid (DMAA), beobachtet werden. Wie bereits bei der Reaktion von Benzoesäure gezeigt, ist auch hier in einem direkten Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösung mit denen des Amids und Anhydrids eine deutliche Übereinstimmung in der chemischen Verschiebung des Carboxylkohlenstoffkerns des Dimethylacetamid (171 ppm) und dem unbekanntem Signal der Reaktionslösung zu beobachten.

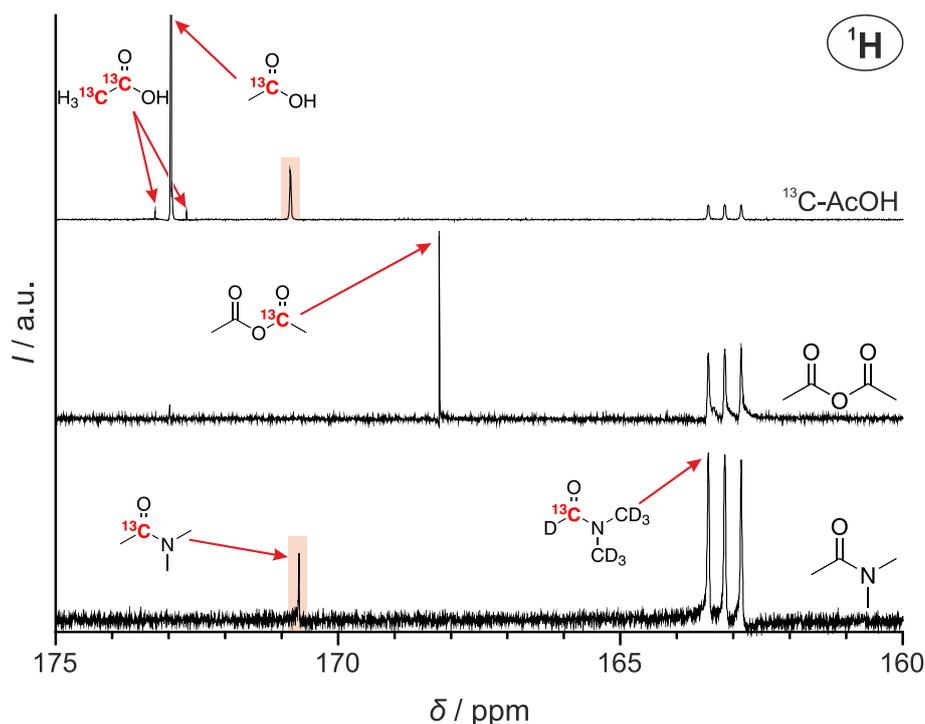


Abbildung 107 Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums der Reaktion von 1- ^{13}C -Essigsäure in DMF- d_7 (^{13}C -AcOH) mit den Referenzspektren von Essigsäureanhydrid und *N,N*-Dimethylacetamid. Das Signal des Carboxyl-Kohlenstoffatoms des Anhydrids (≈ 171 ppm) liegt ziemlich genau auf der Hälfte zwischen dem Carboxyl-Signal von Essigsäure (≈ 173 ppm) und dem von DMF (≈ 168 ppm). Es ist gut zu erkennen, dass das einzige Signal im Spektrum der Reaktion, welches weder Essigsäure noch DMF- d_7 zuzuordnen ist, bei 171 ppm liegt. Dies zeigt eindeutig die Bildung von Dimethylacetamid.

 ^{13}C -Essigsäure:

^{13}C -BB-NMR (DMF- d_7 , 400 MHz): δ_{C} 21.3 (d $^1J_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}}=57$ Hz, C), 172.9 (s, C) ppm.

DMAA:

^{13}C -BB-NMR (DMF- d_7 , 400 MHz): δ_{C} 170.7 (s, C) ppm. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit gegenüber nicht- ^{13}C -angereicherter Atomkerne und der insgesamt geringen Konzentration von DMAA in der Lösung konnten keine weiteren Signale gefunden werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit dem Vergleichsspektrum des Amids und nicht dem des Anhydrids. Die in Abschnitt 4.2.1.2 beschriebene Besonderheit, dass sich durch die Anreicherung mit ^{13}C eine deutliche ^1H - ^{13}C -Kopplung ausbildet, ist auch im Signal des Reaktionsprodukts zu beobachten. Dies ist ein eindeutiger Beweis für die Herkunft dieser Spezies aus der Reaktion von ^{13}C -angereicherter Essigsäure. Auch in diesem Fall ist kein Signal von ^1H -Kernen der beiden Methylgruppen der Dimethylamidgruppe zu beobachten.

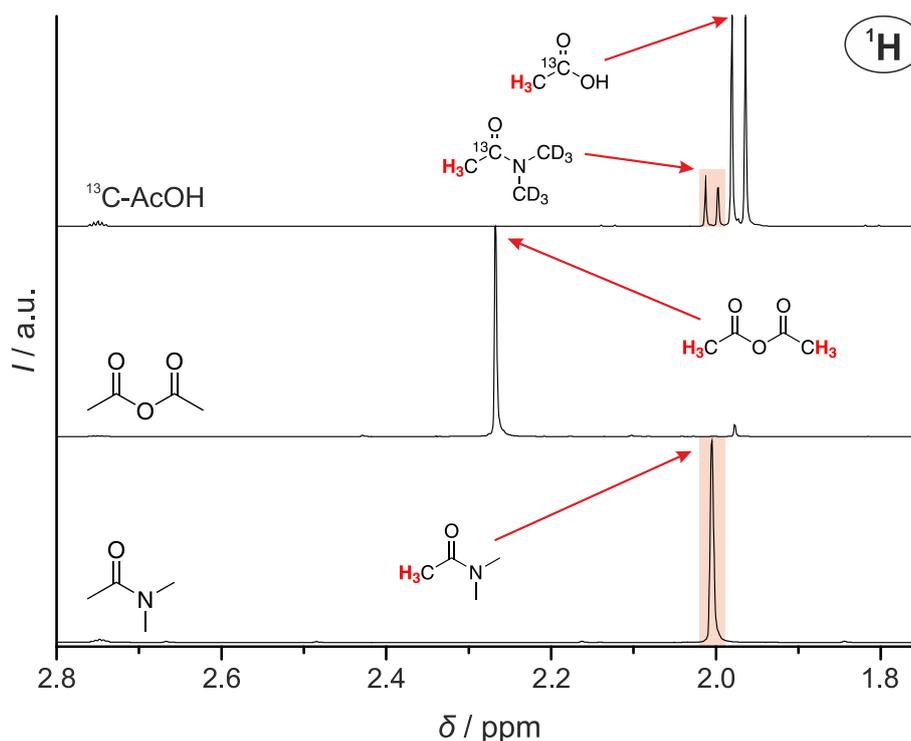


Abbildung 108 Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums der Reaktion von 1- ^{13}C -Essigsäure in DMF-d_7 (^{13}C -AcOH) mit den Referenzspektren von Essigsäureanhydrid und N,N-Dimethylacetamid. Das Signal der Protonen der Methylgruppe des Anhydrids (≈ 2.28 ppm) liegt im Vergleich zum Signal der Essigsäure (1.97 ppm) zu deutlich größeren ppm-Werten verschoben. Das Protonen-Signal der Methylgruppe von 1- ^{13}C -Essigsäure weist durch die ^1H - ^{13}C -Kopplung eine Aufspaltung zum Dublett auf. Im Spektrum der Reaktion ist bei der chemischen Verschiebung der Methylgruppe von Dimethylacetamid (≈ 2.01 ppm) ebenfalls ein Dublett zu beobachten, welches zeigt, dass N,N-Dimethylacetamid gebildet wurde, das ebenfalls eine Anreicherung mit dem Isotop ^{13}C nur in dem Carboxyl-Kohlenstoffatom aufweist.

¹³C-Essigsäure:

¹H-NMR (DMF-d₇, 400 MHz): δ_{H} 1.97 (d $^2J_{\text{H}^{13}\text{C}}=6.6$ Hz, 3H, **H**) ppm.

DMAA:

¹H-NMR (DMF-d₇, 400 MHz): δ_{H} 2.01 (d $^1J_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}}=6.2$ Hz, 3H, **H**) ppm. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit gegenüber nicht-¹³C-angereicherten Atomkerne und der insgesamt geringen Konzentration von DMAA in der Lösung konnten keine weiteren Signale gefunden werden.

Im Gegensatz zum Nachweis von DMBA konnten die Signale von DMAA mit einem deutlich besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis gefunden werden. Auch in diesem Fall waren die Signale der Methylgruppen der Amidgruppe nicht zu beobachten. Ferner ist auch hier keine Bildung eines Anhydrid zu beobachten.

4.2.2.3 Formamid

Bei der Reaktion von ¹³C-Ameisensäure in DMF-d₇ für (Abbildung 109, ¹³C-Form) konnte ebenfalls die Bildung des Amids, von Dimethylformamid (DMFA¹³), beobachtet werden. Formal wird zwar das gleiche Molekül erhalten, welches auch als Lösungsmittel eingesetzt wird, jedoch unterscheidet sich das Reaktionsprodukt in seiner Isotopenzusammensetzung von der des Lösungsmittelmoleküls. Im ¹³C-NMR-Spektrum zeigt sich dieser Unterschied deutlich: Da das DMFA, welches aus ¹³C-angereicherter Ameisensäure gebildet wird, in der Formylposition ein Protiumatom anstelle von Deuterium trägt, ergibt sich aufgrund der Protonenbreitbandentkopplung ein Singulett welches gut vom Signal des deuterierten DMFs unterschieden werden kann, da die ²H-¹³C-Kopplung hier zu einem Triplett führt (Abbildung 109, links).

¹³ Zur einfacheren Unterscheidung wird die Abkürzung DMFA ausschließlich für das während der Reaktion gebildete Dimethylformamid verwendet. Die Abkürzung DMF hingegen wird für das als Lösungsmittel verwendete Dimethylformamid, beziehungsweise DMF-d₇ für das als Lösungsmittel dienende, deuterierte Dimethylformamid verwendet. Beide Moleküle unterscheiden sich in ihrem Aufbau nur durch die vorliegende Isotopenverteilung.

¹³C-Ameisensäure:

¹³C-BB-NMR (DMF-d₇, 400 MHz): δ_C 163.7 ppm.

DMFA:

¹³C-BB-NMR (DMF-d₇, 400 MHz): δ_C 163.3 ppm.

DMF-d₇:

¹³C-BB-NMR (DMF-d₇, 400 MHz): δ_C 29.76 (sept $^1J_{2H13C}=21.1$ Hz, C), 34.89 (sept $^1J_{2H13C}=21.0$ Hz, C) 163.15 (t $^1J_{2H13C}=29.4$ Hz, C) ppm.

Für das ¹H-NMR-Spektrum zeigt sich der Unterschied zwischen den Signalen der beiden DMF-Spezies darin, dass das Restprotonensignal des Formylwasserstoffatoms von DMF-d₇ ein Singulett ausbildet, da dieses zu 99% einem ¹³C-Kern benachbart ist. Im Gegensatz dazu zeigt das Signal des aus ¹³C-angereicherter Ameisensäure gebildeten DMFA ein Dublett, welches sich durch die Kopplung des ¹H-Kerns mit dem NMR-aktiven ¹³C-Kern ergibt.

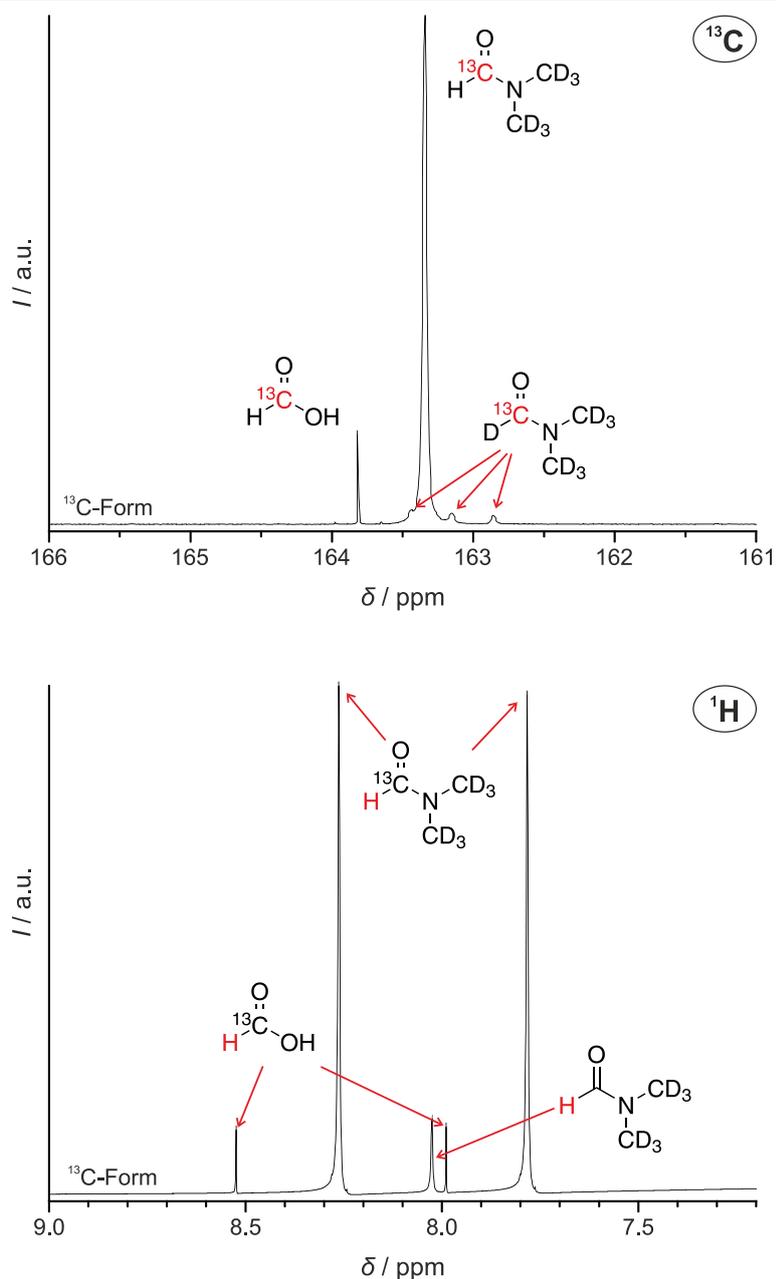


Abbildung 109 NMR-Spektren der Reaktion von ^{13}C -Ameisensäure (^{13}C -Form) mit DMF-d_7 . Die Reaktion führt zur Bildung von DMF, welches eine Isotopenanreicherung mit ^{13}C im Carboxyl-Kohlenstoffatom aufweist, aber im Gegensatz zum Lösungsmittel in der Formylposition einen ^1H -Kern anstelle des ^2H -Kerns trägt. Die beiden Spezies können so im ^{13}C -NMR-Spektrum (oben) unterschieden werden, da das in der Reaktion gebildete Amid keine Aufspaltung zu einem Triplet zeigt. Im ^1H -NMR-Spektrum (unten) zeigt das in der Reaktion gebildete Amid durch die Anreicherung mit ^{13}C ein Dublett, welches sich leicht vom Singulett des Restprotonensignals von DMF-d_7 unterscheiden lässt.

¹³C-Ameisensäure:

¹H-NMR (DMF-d₇, 400 MHz): δ_{H} 8.25 (d $^1J_{\text{H}13\text{C}}=214$ Hz, 1H) ppm.

DMFA:

¹H-NMR (DMF-d₇, 400 MHz): δ_{H} 8.02 (d $^1J_{\text{H}13\text{C}}=192$ Hz, 1H) ppm.

DMF-d₇:

¹H-NMR (DMF-d₇, 400 MHz): δ_{H} 2.75 (quint $^1J_{\text{H}2\text{H}}=1.9$ Hz, 3H), 2.92 (quint $^1J_{\text{H}2\text{H}}=1.9$ Hz, 3H) 8.03 (s, 1H) ppm.

Auch in diesem System konnte kein Anhydrid gefunden werden und das Amid eindeutig nachgewiesen werden. Darüber hinaus zeigt sich, dass nach 10 d der größte Teil der Ameisensäure bereits abreagiert hat und nur noch eine geringe Menge an freier Ameisensäure vorhanden war.

4.2.2.4 Verwendung von DMF mit natürlicher Isotopenverteilung

Um die Gültigkeit der Untersuchungen auch für die Verwendung von nicht-deutertem DMF zu zeigen und die Methylgruppen der Amidgruppe nachweisen zu können, wurde eine Versuchsreihe in regulärem DMF durchgeführt. Verglichen mit der Reaktion in DMF-d₇ zeigte sich kein bedeutender Unterschied im Verhältnis von Carbonsäure zu Dimethylamid. Im Unterschied zu den vorhergegangenen Untersuchungen konnten die Methylgruppen des Amids sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum gefunden werden.

Da die Messtechnik des verwendeten NMR-Spektrometers die Anwesenheit einer deuterten Spezies benötigt, um ein Spektrum aufnehmen zu können, wurde die Reaktionslösung nach dem Abkühlen mit DMF-d₇ verdünnt. Die tatsächlich vermessene Lösung war deshalb eine 2:1 Mischung aus der eigentlichen Reaktionslösung und DMF-d₇. Da bei den Reaktionen in DMF-d₇ ohne TMS als Standard gearbeitet wurde, hatte dies den Vorteil, dass auch in diesem Fall wieder das Restprotonensignal von DMF-d₇ als Standard verwendet werden konnte.

Bei der Verwendung von 1-¹³C-Essigsäure in der Synthese konnten im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 110, oben) die Signale der Methylprotonen einer Amidgruppe gefunden werden, deren Signal eine Aufspaltung zu einem Dublett ($^3J_{\text{H}-13\text{C}} \approx 3$ Hz) zeigten. Diese Kopplungskonstante zeigt eine sinnvolle Größe für eine solche Kopplung über 3 Bindungen. Diese ist beispielsweise geringer als die Kopplung zur Methylgruppe in Position 2 (die Methylgruppe der Essigsäure) ($^2J_{\text{H}13\text{C}}=6.6$ Hz), welche über zwei Bindungen wirkt. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt ebenfalls die Signale der Methylgruppen (Abbildung 110, unten). Diese sind zwar in ihrer Intensität gering, können aber dadurch, dass sie ein Singulett ausbilden (diese Methylgruppen tragen nur ¹H-Kerne) trotzdem gut aufgelöst werden.

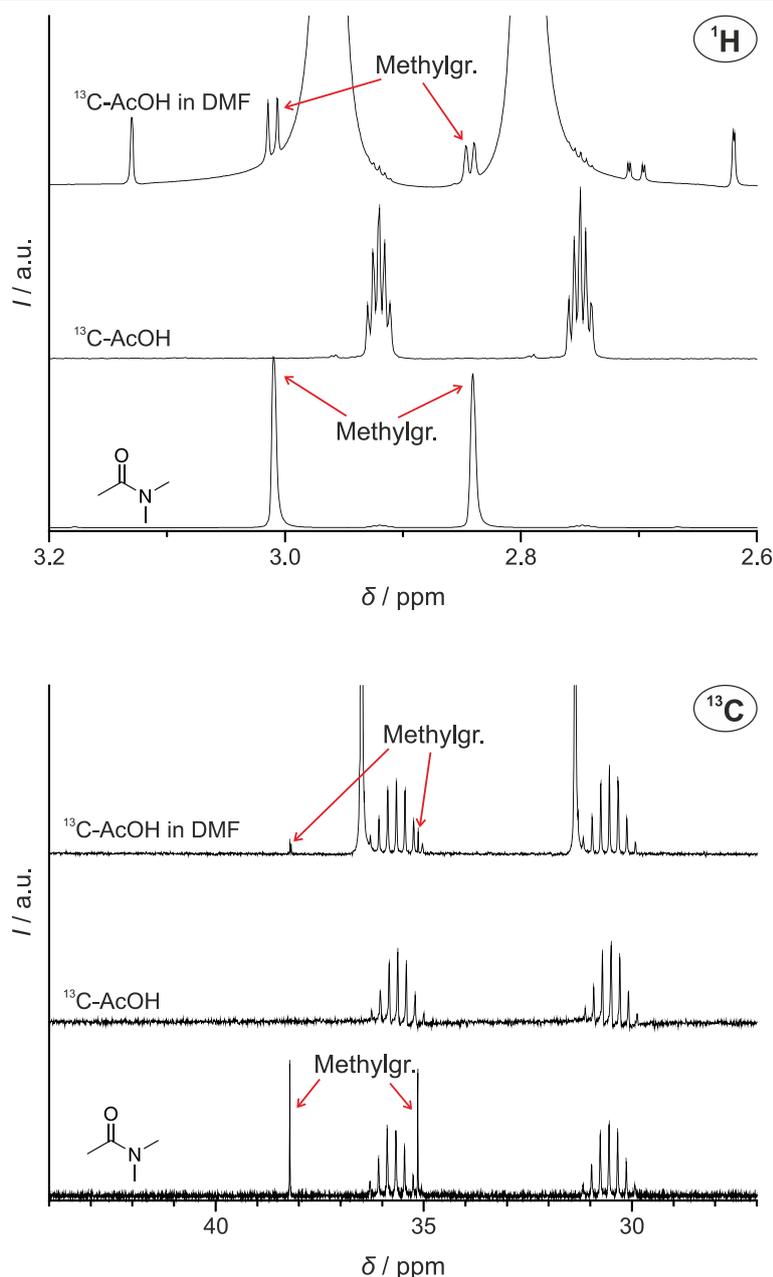


Abbildung 110 Vergleich der NMR-Spektren der Reaktionlösung von 1- ^{13}C -Essigsäure in DMF ($^{13}\text{C-AcOH}$ in DMF) mit Vergleichsspektren von 1- ^{13}C -Essigsäure und Dimethylacetamid in DMF- d_7 . Die Reaktionlösung beinhaltet aus technischen Gründen zusätzlich etwa 1/3 DMF- d_7 . Es ist jeweils der Ausschnitt des Spektrums gezeigt in dem sich die Signale der Methylgruppen befinden. Oben: Das ^1H -Spektrum der Reaktionlösung zeigt an der linken Flanke der beiden starken Signale der Methylgruppen von DMF, auch zwei Dubletts. Der Blick auf das Vergleichsspektrum von Dimethylacetamid (DMAA) (unterstes Spektrum) zeigt, dass diese von ihrer chemischen Verschiebung im Bereich der Methylgruppen von DMAA liegen. Die Aufspaltung in Dubletts ergibt sich durch die 3J -Kopplung mit dem ^{13}C -Kern im Gerüstteil der Essigsäure entammt. In der jeweiligen rechten Flanke sind kleine Zacken zu erkennen, die durch die Methylgruppen des deuterierten DMF, das für die Messung hinzugegeben wurde, erzeugt werden. Das mittlere Spektrum der reinen $^{13}\text{C-AcOH}$ zeigt abgesehen von den Signalen der Methylgruppen keine Signale. Unten: Im ^{13}C -BB-NMR-Spektrum der Reaktionlösung sind die Singulett-Signale der Methylgruppen des DMFs, die Septett-Signale der Methylgruppen von DMF- d_7 und die hervorgehobenen Singulett-Signale von DMAA zusehen. Diese stimmen in der jeweiligen Signallage mit dem Vergleichsspektrum von DMAA (unterstes Spektrum) überein.

DMAA:

^{13}C -BB-NMR (DMF- d_7 , 400 MHz): δ_{C} 170.7 (s, **C**) ppm.

DMAA:

^1H - NMR (DMF- d_7 , 400 MHz): δ_{H} 2.01 (d $^1J_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}}=6.2$ Hz, 3H, **H**) ppm.

Für die Reaktion von Benzoesäure wurde ein analoges Experiment durchgeführt, welches zeigt, dass die Menge an gebildetem Amid der in DMF- d_7 entspricht. Eine Identifizierung der Methylgruppe war aber nicht möglich. Dies ist wahrscheinlich auf das von vornherein recht breite Signal der Methylgruppen (Spektrum in Abschnitt 7.7) zurückzuführen, welches sich aus dem sterischen Anspruch und der damit einhergehenden Torsionsschwingung im Molekül ergibt.

4.2.3 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von Modulatormolekülen

Nachdem gezeigt wurde, dass aus allen drei untersuchten Carbonsäuren das jeweilige Dimethylamid gebildet wurde, sollte der zeitliche Verlauf dieser Reaktion untersucht werden. . Dadurch, dass keine Aufreinigung der Reaktionslösung stattfindet und sie direkt untersucht wird, kann ein Verlust von Verbindungen ausgeschlossen werden, sodass die Signalanteile des NMR-Spektrums direkt zur Bestimmung genutzt werden können. Im Folgenden wird der allgemeine Stoffmengenanteil x_i als Größe zur Quantifizierung verwendet. Dabei bezieht sich der Stoffmengenanteil der Verbindung i auf das Stoffmengenverhältnis dieser Verbindung (z.B. das jeweilige Amid) auf die Gesamtheit der gefundenen Verbindungen, die aus der verwendeten Säure gebildet wurden. Die Gesamtheit der Verbindungen ist dabei von dem jeweiligen Reaktionssystem abhängig. Eine genauere Betrachtung hierzu wird anhand des Beispiels der Bildung von *N,N*-Dimethylbenzamid aus Benzoesäure in Abschnitt 4.2.3.1 gegeben.

Dieses Verhältnis wird aus den Integralen der Signale in den entsprechenden ^1H -NMR-Spektren berechnet. Da es sich bei der Auswertung von NMR-Spektren um eine relative Analysemethode handelt, muss der entsprechende Einwaagefehler für die Auswertung nicht näher betrachtet werden. Unterschiede in der Einwaage sollten ferner keinen wesentlichen Einfluss auf die Reaktion haben, da die Stoffmenge der verwendeten Carbonsäure deutlich kleiner ist als die des Lösungsmittels (Carbonsäure:DMF = 1:25), welches den Reaktionspartner bildet. Dies bedeutet, dass der Überschuss an DMF durch einen Einwaagefehler der anderen Bestandteile nur vernachlässigbar beeinflusst wird. Für das Ziel eine allgemeine Einschätzung des Ausmaßes der Bildung des jeweiligen Amids aus den in Synthesen verwendeten Carbonsäuren zu gewinnen, reicht diese Genauigkeit mehr als aus. Zwar ergibt sich die Möglichkeit, dass nur sehr wenig DMF zersetzt wird und so der Einwaagefehler der anderen Bestandteile doch ein größeres Gewicht erhält: basierend auf den Beobachtungen dieser Arbeit aber muss die Menge an gebildetem Dimethylamin, wenn nicht sehr viel größer, zumindest beträchtlich sein. Für die hier betrachtete generelle Einstufung der einzelnen Reaktionen reicht diese Genauigkeit mehr als aus.

4.2.3.1 *N,N*-Dimethylbenzamid

Die quantitative Auswertung der Signale des Benzamids ist mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet: Zum einen liegt eines der Signale der Benzoesäure als Multiplett über dem Restprotonensignal der Formylgruppen von DMF- d_7 (bei 8.03 ppm) und zum anderen liegt das Signal des Benzamids im Bereich der ^{13}C -Satellitensignale der Benzoesäure. Das Restprotonensignal von DMF- d_7 bei einem Deuterierungsgrad von 99.50% ist vergleichsweise klein, weshalb die Überlagerung dieser zwei Signale nur eine geringe, aber konstante Überschätzung des BA-Signals bewirkt. Der Fehler in dem Amidsignal ist daher bei der Probe

mit dem geringsten Anteil an DMBA (Tag 1) am größten. Dieser Fehler nimmt mit der Zunahme des Amid-Signals ab.

Die deutliche Zunahme der Intensität des Amidsignals mit der Zeit ist bereits beim Betrachten der Spektren mit bloßem Auge zu erkennen (Abbildung 111) und hebt sich deutlich von den ^{13}C -Satellitensignalen der Benzoesäure ab. Vor der Integration der Signale wurde für den entsprechenden Bereich eine Grundlinienkorrektur durchgeführt. Die Signale des Phenylrings der Benzoesäure wurden in Gruppen von drei Multipletts integriert (Abbildung 111, grau). Die Abweichung der normierten Integrale untereinander beträgt etwa 1–2%. Die größte Abweichung ist zu dem Signal bei 8.05 ppm zu beobachten, welches wie oben beschrieben sich mit dem Restprotonensignal des Lösungsmittels überlagert. Da für die Betrachtung in diesem Abschnitt auch Versuche mit nicht-deutertem DMF durchgeführt wurden, wurde dieses Signal für die Auswertung generell ignoriert: Bei den Versuchen in nicht-deutertem DMF liegt an dieser Stelle ein sehr starkes Lösungsmittelsignal, was eine sinnvolle Auswertung nahezu unmöglich macht. Für die Auswertung der Umsetzung wurde stattdessen ein Mittelwert aus den beiden verbleibenden gewichteten Signalen berechnet, normiert und mit dem normierten Integral des Signals von DMBA (Abbildung 111, rot) ins Verhältnis gesetzt.

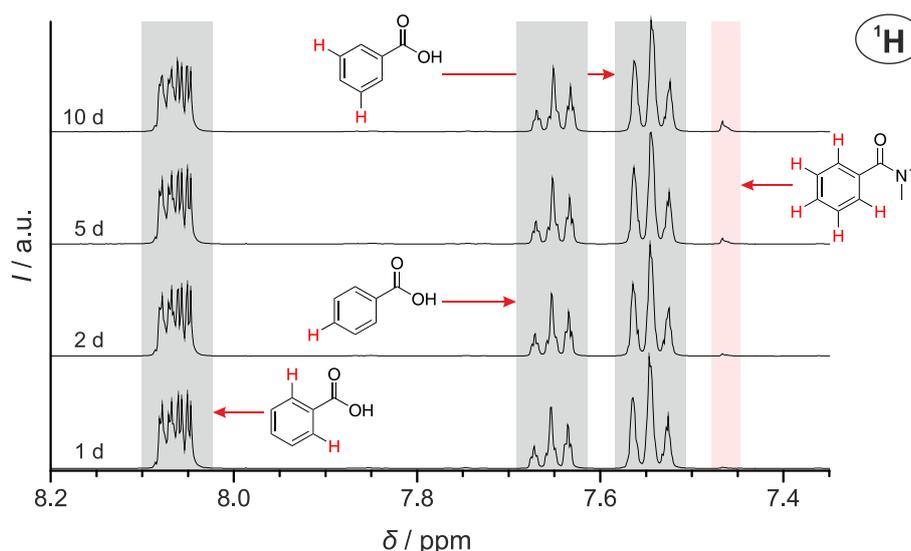


Abbildung 111 Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der Versuchsreihe mit BA für die quantitative Auswertung der Amidbildung: Die zur Auswertung verwendeten Signale von BA (grau) und von DMBA (rot). Das Signal von BA bei ca. 8.05 ppm überlagert das Formylprotonensignal von DMF- d_7 .

Für die Auswertung eines einfachen ^1H -NMR-Spektrums gilt für Moleküle, die ^1H -Kerne tragen:

$$N_{\text{Molekül}} \propto \int \text{Signal}_{\text{Molekül}} \quad (1)$$

Da die Spektren der verschiedenen Messreihen keine Anhaltspunkte für weitere Reaktionsprodukte außer DMBA zeigen, kann die Menge an gebildeten DMBA als Stoffmengenanteil von DMBA x_{DMBA} über das Verhältnis der Menge von DMBA zur Summe der Mengen von DMBA und Benzoesäure bestimmt werden:

$$x_{DMBA} = \frac{N_{DMBA}}{N_{BA} + N_{DMBA}} \quad (2)$$

Die relative Stoffmenge n^* wird mit Hilfe des Signalintegrals $\int Signal$ und der Anzahl der für das entsprechende Signal verantwortlichen Protonen $N_{Protonen}$ nach Formel (3) berechnet.

$$n^*_{Molekül} = \frac{\int Signal_{Molekül}}{N_{Protonen}} \quad (3)$$

Für die beiden verwendeten Signale der Benzoesäure wurde die relative Stoffmenge berechnet und das arithmetische Mittel gebildet. Analog zu Formel (2) wurde aus den relativen Stoffmengen von Benzoesäure und DMBA die Ausbeute berechnet.

Im allgemeinen Fall und im Hinblick darauf, dass es bei anderen Carbonsäuren unter Umständen weitere Reaktionen geben kann wird der Stoffmengenanteil x_{Amid} verwendet, welcher den Anteil des Amids an der Summe aller identifizierter Nebenprodukte und dem Edukt beschreibt.

$$x_{Amid} = \frac{N_{Amid}}{N_{Säure} + \sum N_{Nebenprodukte}} \quad (4)$$

Für die Versuchsreihen der Reaktion von Benzoesäure mit den Zersetzungsprodukten von DMF zeigt sich ein sehr ähnlicher Verlauf unabhängig von der Zugabe von $ZrCl_4$ oder der Verwendung von nicht deuteriertem DMF (Abbildung 112). Nach einem Tag ist etwa $3-5 \cdot 10^{-3}$ der Benzoesäure zum Amid umgesetzt worden. In diesem Graphen, wie auch in den folgenden Graphen, sind die Datenpunkte einer Versuchsreihe durch gerade Linien miteinander verbunden, um dem Betrachter die Zuordnung zu erleichtern. Einzelne Datenpunkte, welche unabhängig von einer Versuchsreihe erhalten wurden, sind nicht durch Linien verbunden.

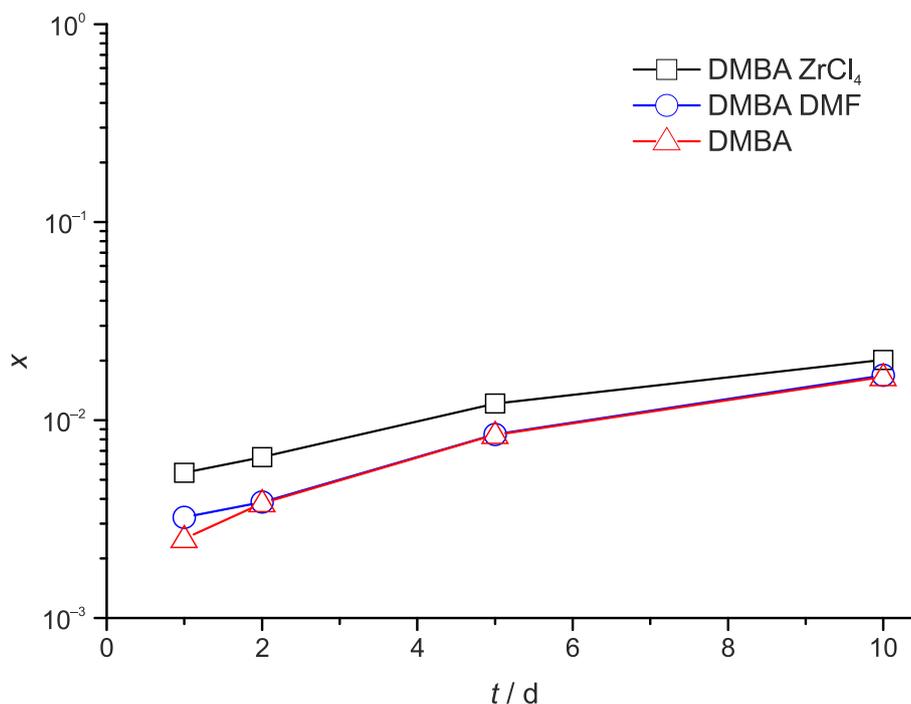


Abbildung 112 Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Bildung von DMBA in drei Versuchsreihen aus der quantitativen Auswertung von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Es ist zu erkennen, dass die Versuchsreihe in DMF-d_7 (DMBA) und in undeutertem DMF (DMBA DMF) einen nahezu identischen Verlauf zeigen. Die Reihe mit dem Zusatz von ZrCl_4 (DMBA ZrCl_4) zeigt einen leicht höheren Anteil von DMBA, was unter Umständen auf die Bildung eines Zr-BA-Komplexes zurückzuführen ist, was eine Verringerung der gemessenen BA-Konzentration zur Folge hätte.

Die Anwesenheit von ZrCl_4 in der Reaktionslösung führt zu einem erhöhten Wert für x_{DMBA} . Ein Grund hierfür könnte eine tatsächlich erhöhte Bildung von DMBA sein. Eine andere Erklärung dieser Tatsache könnte die Bildung eines Zr-BA-Komplexes sein, welcher in der Lösung vorliegt und eine chemische Verschiebung aufweist, die außerhalb des für die Berechnung betrachteten Bereichs liegt. Ein Indiz hierfür ist das zusätzliche Signal im ^{13}C -Spektrum bei der Reaktion mit ZrCl_4 (Abbildung 105).

Verglichen mit der Größenordnung der Stoffmengenanteile der Reaktionen von Essig- und Ameisensäure können die einzelnen Versuchsreihen der Benzoesäure in ihrem Ergebnis als in etwa gleich betrachtet werden. Der Verlauf der Umsetzung zeigt in der logarithmischen Auftragung einen sehr flachen Verlauf, welcher mit zunehmender Reaktionszeit leicht abnimmt. Das Sättigungsverhalten ist bei einer Reaktion mit einer konstanten Anzahl an Molekülen zu erwarten, es deutet jedoch darauf hin, dass kein vollständiger Umsatz in einer überschaubaren Zeit erzielt werden kann.

4.2.3.2 *N,N*-Dimethylacetamid

Im Gegensatz zum Benzoesäuresystem, liegen die zur Auswertung verwendeten Signale im Essigsäuresystem relativ isoliert vor und können daher direkt ins Verhältnis gesetzt werden (Abbildung 113, oben). Für die Auswertung der Signale wurden zwei Versuchsreihen

untersucht (eine Reihe der Reaktion in DMF und eine Reihe in DMF-d₇), sowie drei einzelne Messpunkte, die aus einem anfänglichen durchgeführten, breit gefächerten Screening stammen.

Wie bereits im Benzoessäuresystem beobachtet, zeigt sich auch hier eine leicht erhöhte Umsetzung zum Amid bei der Zugabe einer Zirconiumquelle (Abbildung 113, unten; blauer Kreis). Im Vergleich zur Bildung von DMBA ist der Unterschied zwischen beiden allerdings geringer (in der logarithmischen Auftragung). Dies legt den Schluss nahe, dass dieser Effekt einen relativ kleinen Einfluss hat, der in seinem Ausmaß in beiden Systemen ähnlich ist. Die Menge an gebildetem DMAA liegt etwa eine Größenordnung höher als die entsprechende Bildung von DMBA. Auch dieses System zeigt ein Sättigungsverhalten.

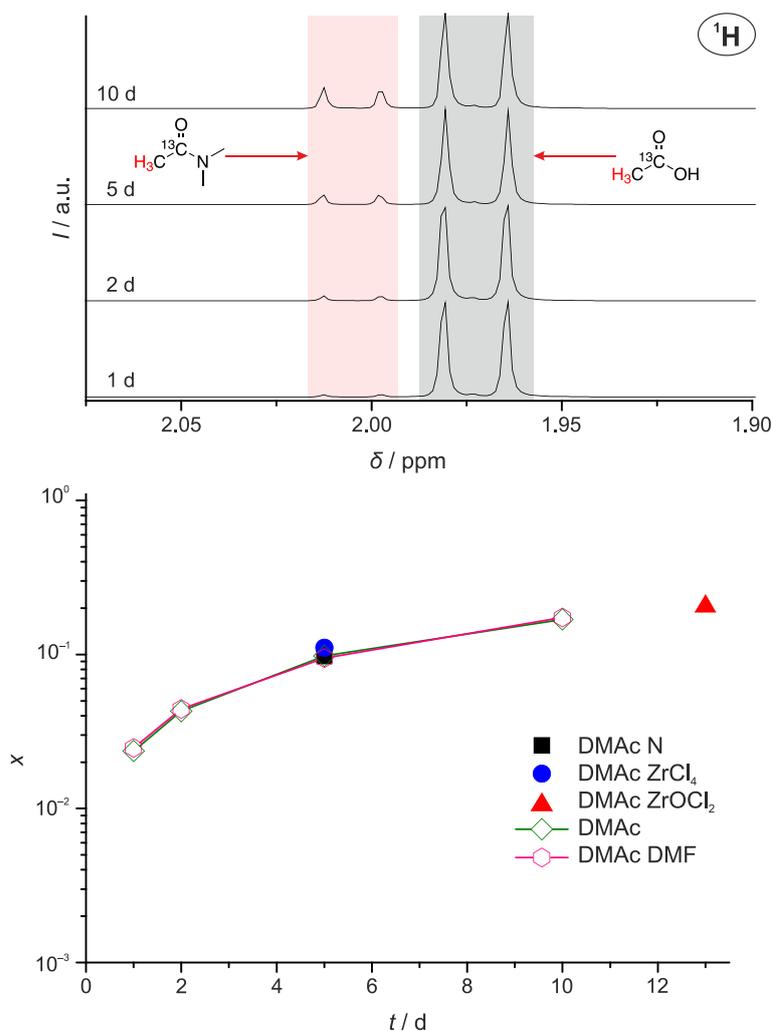


Abbildung 113 Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Amidbildung in der Versuchsreihe von Essigsäure. Oben: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren mit den die für die Auswertung verwendeten Signalen. Die Signale der Essigsäure (grau) und des Acetamids (rot) zeigen keine Überlagerung mit anderen Signalen, sodass sie ohne Schwierigkeiten integriert werden können. Unten: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Amidbildung der Versuchsreihen von Essigsäure in DMF- d_7 (DMAc) und in DMF (DMAc DMF), sowie die Einzelversuche (jeweils gefüllte Symbole) mit ZrOCl_2 (DMAc ZrOCl_2 , nach 13 Tagen), ZrCl_4 (DMAc ZrCl_4 , nach 5 Tagen) und einem Kontrollversuch ohne Zusatz einer Zirconiumquelle in DMF- d_7 (DMAc N, nach 5 Tagen) zeigen Werte, die einen einheitlichen Verlauf der Reaktion nahelegen.

4.2.3.3 *N,N*-Dimethylformamid

Da die Versuche mit Benzoesäure und Essigsäure bereits einen vernachlässigbaren Einfluss von Zirconiumquellen zeigten wurden die Untersuchungen des Ameisensäuresystems auf eine Versuchsreihe beschränkt. Auch in diesem System liegen die Signale von Säure und Amid isoliert vor, sodass diese ohne besonderen Aufwand komfortabel ausgewertet werden können. Zwar überschneiden sich die Mittelpunkte der beiden Dubletts, jedoch liegen die einzelnen Signal-Peaks der beiden Dubletts so weit voneinander entfernt, dass sie ohne stö-

4.2.3 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von Modulatormolekülen

rende Einflüsse getrennt ausgewertet werden können. Dabei wurde jeder Peak einzeln integriert (Abbildung 114, links) und dann als Summe des zusammengehörigen Peakpaares weiter ausgewertet.

Bereits bei der qualitativen Betrachtung des ^1H -NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass nach einem Tag ein deutlicher Umsatz zum Amid stattfand (Abbildung 114, links). Eine genaue Auswertung zeigt, dass dieser erste Messwert bereits einen Anteil von ca. 45% DMFA ergibt. Nach insgesamt 48 h ist sogar nur noch 25% der ursprünglich eingesetzten Ameisensäure vorhanden. Die Menge an DMFA liegt wiederum etwa eine Größenordnung über der von DMAA und damit etwa zwei Größenordnungen über der von DMBA.

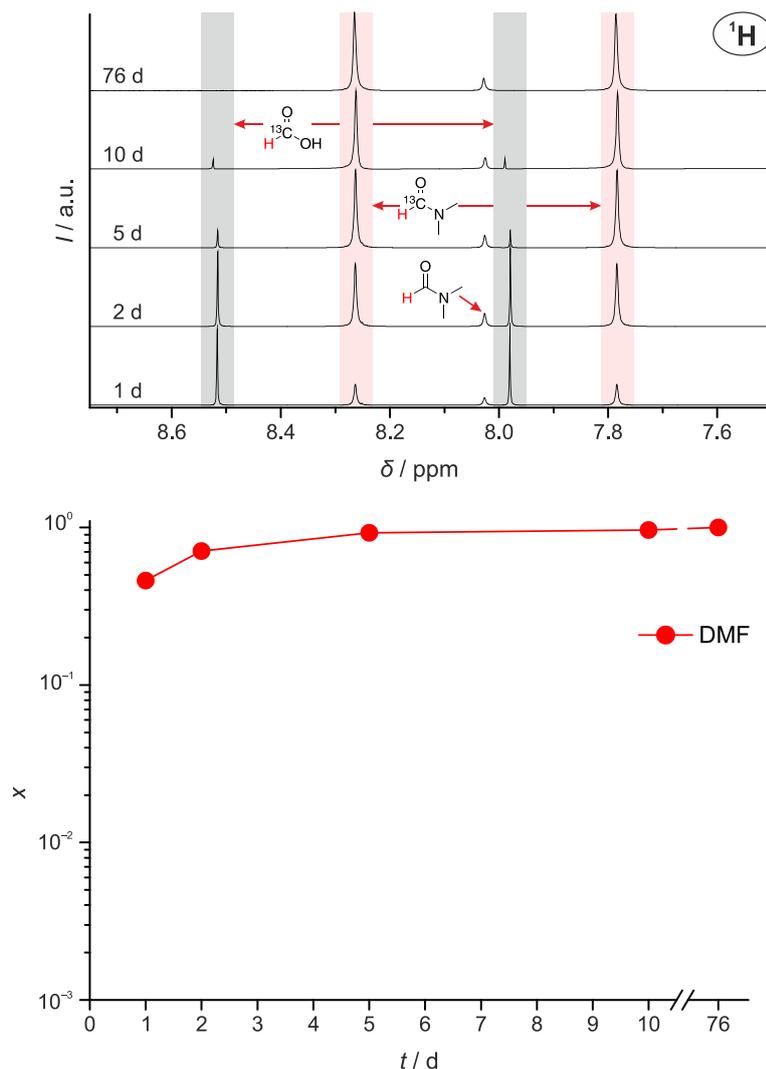


Abbildung 114 Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Amidbildung der Versuchsreihe mit FA. Oben: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren mit den die für die Auswertung verwendeten Signalen. Durch den großen Wert der ^1H - ^{13}C -Kopplung ergeben sich für FA als auch für DMFA zwei Dubletts, die einander überlagern. Die Peaks der Dubletts liegen dabei so weit auseinander, dass sie ohne Schwierigkeiten einzeln integriert werden können. Unten: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Bildung von DMFA zeigt den schnellsten Umsatz von den drei betrachteten Monocarbonsäuren.

Im Gegensatz zu den zuvor betrachteten Systemen sind bei der Reaktion von Ameisensäure auch Produkte denkbar, die in dem verwendeten analytischen Aufbau nicht beobachtet werden können. Denkbar wären etwa Zersetzungsreaktionen bei denen CO oder CO₂ entstehen. In diesem Fall würde der ¹³C-angereicherte Teil des Moleküls zum Teil in die Gasphase übergehen und wäre so im NMR-Spektrum nicht zu beobachten. Zurückbleiben würden, je nach dem, Wasserstoff- und/oder Sauerstoffatome, die je nach Bindungspartner, eventuell auch ohne ein Kohlenstoffrückgrat (z.B. als H₂O, H₃O⁺), nur sehr schwer in einem Gemisch wiederzufinden wären.

Dass dies tatsächlich nicht in einem größeren Umfang stattfindet, lässt sich insofern zeigen, als dass die Summe der Signalintegrale von Ameisensäure und DMFA, verglichen mit dem des Restprotonensignals von DMF-d₇, keine signifikante Änderung erfahren. Sollte in dieser Reaktion tatsächlich Ameisensäure in einem größeren Ausmaß andere Produkte als DMFA bilden, sollte hier zumindest ein gewisser Effekt zu beobachten sein. Im Spektrum nach 76 Tagen (Abbildung 114, links) ist das Verhältnis des DMFA-Signals zum Restprotonensignal von DMF-d₇ so groß wie die Summe der Integrale von DMFA und FA bei dem Spektrum nach 1 Tag. Das augenscheinlich größere Restprotonensignal nach 76 Tagen ist darauf zurückzuführen, dass in dem Spektrum nach einem Tag die Signale der Ameisensäure wegen ihrer geringen Breite eine hohe Intensität aufweisen.

4.2.4 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von Linkermolekülen

Die Reaktion der Modulatormoleküle zu ihren entsprechenden Amiden konnte eindeutig gezeigt werden. Da die Linkermoleküle, wie die Modulatormoleküle, eine Carboxylgruppe tragen, liegt es nahe, dass auch bei der Verwendung von Linkermolekülen eine Umsetzung der Carboxylgruppen zu Amiden stattfindet. Da die Linkermoleküle in MOFs aber mehr als nur eine Carbonsäuregruppe tragen, stellt sich die Frage wie viele dieser Gruppen eine solche Reaktion eingehen. Um dies näher untersuchen zu können, wurde der zeitliche Verlauf der Reaktion zweier gängiger Linker untersucht, die durch ihr einfaches Signalmuster eine weitestgehend problemfreie Auswertung der NMR-Spektren ermöglichen.

Hierfür wurden Terephthalsäure (der Linker des Zr-MOFs UiO-66^[71]) und Fumarsäure, (der Linker des Zr-Fumarat-MOFs^[43]) ausgewählt. Da die Konzentration des Linkers in dem bei der Untersuchung der Modulatoren verwendeten Verhältnis (Zirconium:Linker: Modulator:Lösungsmittel: 1:1:30:750) mit etwa 1/30 der Konzentration des Modulators sehr gering ist, wurde für die Untersuchung dieser beiden Moleküle ein Verhältnis mit einem höheren Anteil gewählt. Um aber trotzdem eine synthetisch relevante Zusammensetzung der Reaktionslösung zu haben, wurde sich bei diesen Versuchsreihen an der Synthese des Zr-Fumarat-MOF orientiert. Hier wird ein Verhältnis von 1:3 (Zr⁴⁺:linker) verwendet. Diese Verdreifachung des Linkeranteils ergibt das Basisverhältnis von 1:3:30:750 für die im Folgenden beschriebene Untersuchung der Linkermoleküle.

Die Anwendung dieses Verhältnisses ergibt somit eine Konzentration von ~5 mg Linker je 0.7 mL Lösung. Gemäß der oben beschriebenen Faustregel für die Empfindlichkeit der NMR-Experimente (Abschnitt 4.2.1) reicht diese Konzentration für die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums mit einem akzeptablen Signal-zu-Rauschverhältnis, nicht aber für die sinnvolle Auswertung eines ¹³C-NMR-Spektrums. Da für die Quantifizierung der Spektren sowieso nur die ¹H-NMR-Spektren verwendet werden, wurden die ¹³C-NMR-Spektren nicht weiter betrachtet.

4.2.4.1 *N,N*-Dimethylterephthalamid

Die Protonen des Phenylrings der Terephthalsäure (TA) zeigen durch die hohe Symmetrie des Moleküls ein Singulett im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 115, oben). Die Kondensationsreaktion zum Amid an einer der beiden Carboxylgruppen – die Bildung von mono-Dimethylterephthalamid (mDMTA) – führt zu einer Verringerung der Symmetrie und so zur Aufspaltung in zwei Signale, wobei dasjenige Signal, welches durch die Protonen in der Nähe der Amidgruppe erzeugt wird, diamagnetisch verschoben ist (eine genauere Zuordnung der Signale anhand einer Vergleichsreaktion befindet sich im Abschnitt 7.6). Das verbleibende Signal erfährt durch den großen Abstand zur Amidgruppe eine geringere Veränderung der chemischen Verschiebung. Durch den geringen Einfluss der Substitution liegt dieses Signal sehr dicht am Signal der Terephthalsäure und wird so bei einigen Proben durch

4 Ergebnisse und Diskussion

das Signal der Terephthalsäure überdeckt. In der Vergrößerung in Abbildung 115 (unten) ist zu sehen wie das eine Signal der benachbarten Phenylprotonen des Reaktionsprodukts im Verlauf der Zeit zunimmt. Gleichzeitig erfährt es jedoch auch eine immer größere diamagnetische Verschiebung. Eine sehr ähnliche Verschiebung ergibt sich auch für das Signal der Terephthalsäure (Abbildung 115, links).

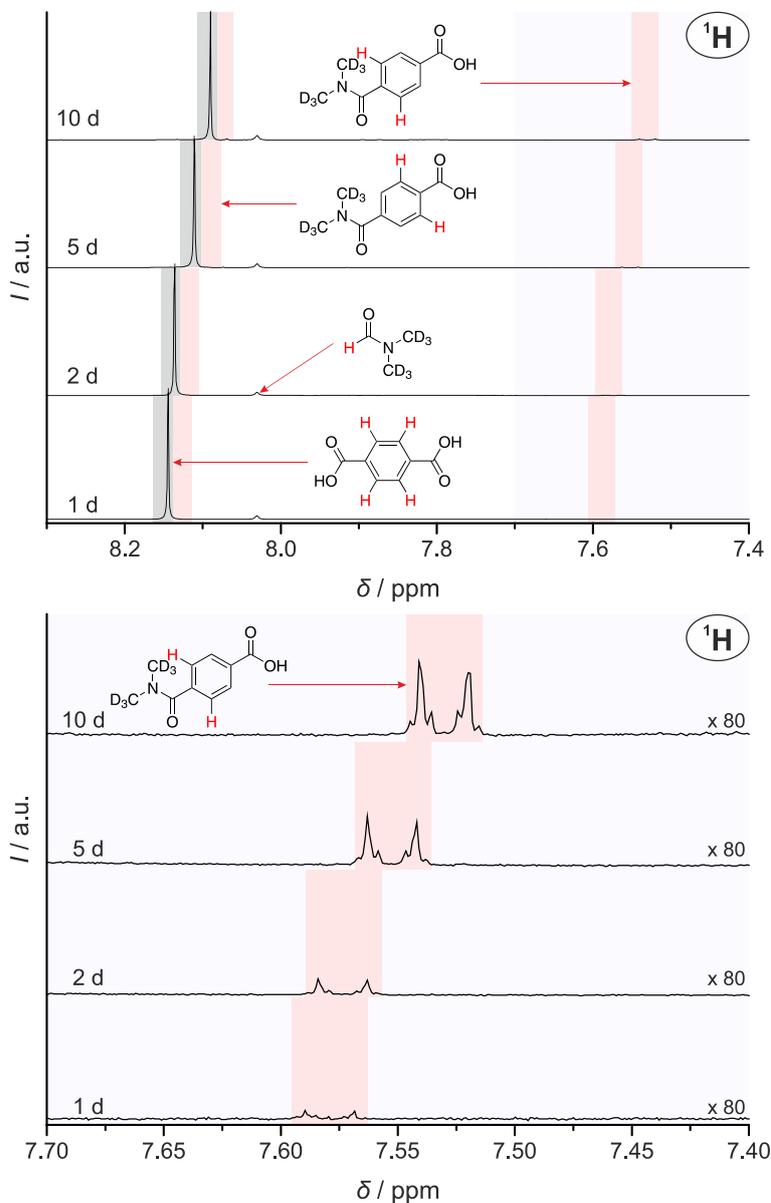


Abbildung 115 Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Amidbildung der Versuchreihe von TA in DMF-d_7 . Oben: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren mit den die für die Auswertung verwendeten Signalen. Die Signale der betrachteten Moleküle zeigen mit zunehmender Reaktionsdauer eine deutliche Signaldrift, sowohl für TA als auch für $m\text{DMTA}$. Der rechte Teil des rot unterlegten Bereichs ist im unteren Teil der Abbildung vergrößert dargestellt. Unten: Vergrößerte Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren mit den die für die Auswertung von $m\text{DMTA}$ verwendeten Signalen. In dem Ausschnitt ist die Zunahme des für die Auswertung verwendeten Signals mit zunehmender Reaktionszeit gut zu erkennen.

Eine derartige Signaldrift ist grundsätzlich nicht außergewöhnlich, ist aber bei den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen eine Besonderheit, wo dieser Effekt nur bei dieser einen Versuchsreihe zu beobachten war. Die Signaldrift ist wahrscheinlich auf eine Interaktion von TA mit dem aus der Zersetzung des DMFs gebildeten Dimethylamin zurückzuführen: Gibt es Wechselwirkungen zwischen dem betrachteten Stoff und dem Lösungsmittel (oder anderen Bestandteilen im Lösungsmittel) kann sich eine konzentrationsabhängige Veränderung der chemischen Verschiebung zeigen.^[135] Dieser Effekt ist je nach System unterschiedlich stark ausgeprägt und erklärt das beobachtete Verhalten sehr gut. Die genaue Art der Wechselwirkung, die in der Lösung vorliegt und die Drift der Signale erzeugt, kann mit der hier verwendeten Analytik nicht abschließend geklärt werden.

Ein weiterer Anhaltspunkt für die besondere Interaktion zwischen Bestandteilen der Reaktionslösung bei dieser Versuchsreihe zeigt sich auch in dem Umstand, dass ebenfalls nur bei dieser Versuchsreihe nach 5 d die Bildung einer kristallinen Phase zu beobachten war, bei der es sich nicht um einen MOF handelte: In dem Reaktionsgefäß welches über 10 Tage auf 120 °C geheizt wurde, bildeten sich nach dem Abkühlen zum Teil recht große (>300 µm) Einkristalle aus, deren Kristallstruktur mittels Einkristalldiffraktometrie als das Salz Monodimethylammoniumterephthalat bestimmt werden konnte (Anhang 7.8).

Bei der Auswertung der Versuchsreihe muss beachtet werden, dass die Aufnahme der NMR-Spektren *ex situ* bei Raumtemperatur stattfand und daher die Abscheidung des Dimethylammoniumsalzes zum Zeitpunkt der Messung des Spektrums bereits (zumindest teilweise) stattgefunden hatte. Dies hat zur Folge, dass die gemessene Terephthalsäurekonzentration geringer ausfällt, als sie es in der Reaktionslösung bei Reaktionstemperatur ist. Um eine sinnvolle Auswertung trotz der Signaldrift zu gewährleisten, wurde die Formel für die Berechnung angepasst:

Die Zuordnung der Signale der NMR-Spektren der Versuchsreihe sprechen dafür, dass mono(*N,N*-Dimethyl)terephthalamid (mDMTA) gebildet wurde. Es konnte kein Anzeichen für die Bildung von di(*N,N*-Dimethyl)terephthalamid (dDMTA) gefunden werden. Daher müssen nur die beiden Komponenten TA und mDMTA für die Berechnung berücksichtigt werden. Da eines der Signale von mDMTA („mDMTA I“) teilweise durch das Signal der Terephthalsäure verdeckt wird, kann dieser Bereich nicht verlässlich für die Berechnung genutzt werden. Das Integral des auswertbaren Signals („mDMTA II“) ist dabei im Idealfall halb so groß wie die Summe der Integrale beider Signale. Diese Vereinfachung ist möglich, da es sich um zwei getrennte Signale handelt und nicht um zwei Teilsignale, deren Integrale sich im Falle einer Kopplung höherer Ordnung unterscheiden können. Für die Auswertung wird daher das Integral des Signals von TA bewusst so breit gesetzt, dass es in jedem Fall das gesamte Signal „mDMTA I“ beinhaltet. Hieraus ergibt sich, dass das Signal von TA um den Betrag von $\frac{1}{2}$ mDMTA größer ist.

Um diesen Zusammenhängen Rechnung zu tragen, wird der Wert des Integrals von „mDMTA II“ mit dem Faktor 2 multipliziert und durch die Summe beider Signale geteilt. Hierfür wird für alle Fälle immer das Integral von Terephthalsäure und „mDMTA I“ gebildet – auch wenn in dem betreffenden Spektrum keine Überlagerung der beiden Signale vorliegt – und der Wert von „mDMTA II“ addiert.

$$x_{\text{mDMTA}} = \frac{2 \cdot \int \text{Signal}_{\text{mDMTA II}}}{\int \text{Signal}_{\text{mDMTA II}} + \int \text{Signal}_{\text{TA \& mDMTA I}}}$$

Neben dem Problem der Signalüberlagerung durch die beschriebene Signal-Drift, bleibt immer noch das Problem der Unterschätzung der Konzentration von Terephthalsäure durch die Bildung der Terephthalat-Kristalle. Dies führt wiederum zu einer Überschätzung des Umsatzverhaltens:

$$x_{\text{NMR}} = \frac{\text{Signal}_{\text{Amid}}}{\text{Signal}_{\text{Säure}}} > \frac{n_{\text{Amid}}}{n_{\text{Säure}}} = x$$

Die Ungenauigkeit dieser Datenpunkte kann rechnerisch nicht ausgeglichen werden, jedoch kann der wahrscheinliche Bereich der Datenpunkte durch einen Vergleich mit einer ähnlichen Versuchsreihe weiter eingeschränkt werden: In einer weiteren Versuchsreihe wurden Reaktionslösungen verwendet, bei denen sowohl der Linker Terephthalsäure als auch der Modulator Essigsäure eingesetzt wurden. Bei dieser Reihe wurde keine Kristallbildung nach dem Abkühlen der Reaktionslösung beobachtet. Darüber hinaus weisen die Spektren auch keine Signaldrift auf, wie es der Fall bei der Versuchsreihe ohne Modulator war (Abbildung 116). Ohne die Verschiebung des Terephthalsäuresignals ist es ohne Probleme möglich, auch das zweite Signal von mDMTA („mDMTA I“) zur Auswertung heranzuziehen.

4.2.4 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von Linkermolekülen

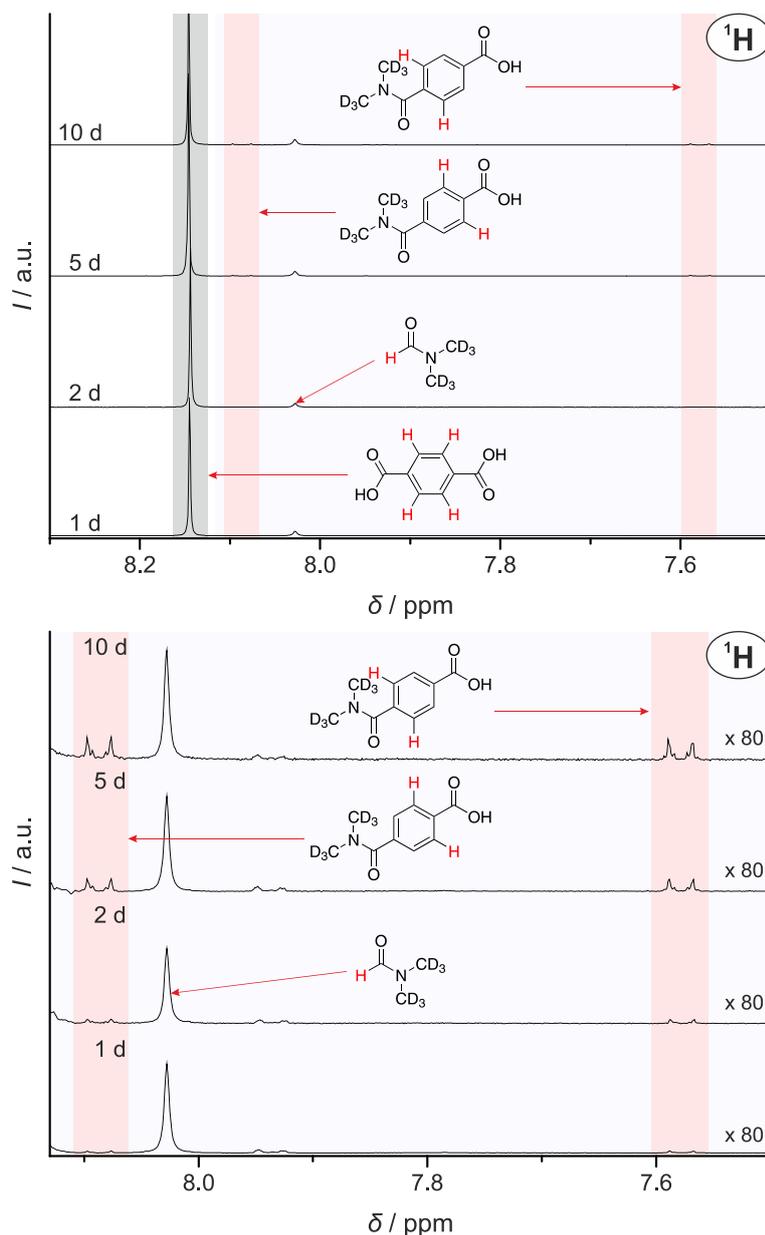


Abbildung 116 Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Versuchsreihe mit TA und AcOH. Oben: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren mit den die für die Auswertung verwendeten Signalen. Die Versuchsreihe mit TA (grau) und AA (rot) zeigt in diesem Fall keine Signaldrift. Unten: Vergrößerter Ausschnitt mit den beiden rot unterlegten Signalen von mDMTA (ohne das intensive Signal von TA). In dem Ausschnitt ist die Intensitätszunahme beider Dubletts von mDMTA mit zunehmender Reaktionszeit gut zu erkennen. Ohne die Signaldrift können in diesem Fall beide Dubletts ohne Schwierigkeiten ausgewertet werden.

Um den Effekt der Kristallisation des Terephthalats in die zeitliche Auswertung mit einfließen zu lassen, können einige Abschätzungen gemacht werden, die den tatsächlichen Wert der Reaktion weiter einschränken:

- Da bei der Versuchsreihe ohne Essigsäure die Kristallisation des Terephthalats erst ab Tag 5 zu beobachten ist, sollten die ersten beiden Datenpunkte dieser Reihe den tatsächlichen Werten der Reaktion entsprechen.

- Erst ab Tag 5 findet die Verfälschung durch die Kristallisation des Terephthalats statt. Dies hat zur Folge, dass die Anteilskurve der Reaktion ohne Essigsäure von ihrem tatsächlichen Verlauf nach oben verschoben ist: nicht umgesetzte TA wird aus der Lösung entfernt und der Anteil an mDMTA wird dementsprechend überschätzt. Dies bedeutet, dass der tatsächliche Wert zu diesen Zeitpunkten tatsächlich unterhalb der gemessenen Datenpunkte liegen.
- In einer groben Abschätzung kann weiter davon ausgegangen werden, dass bei dieser Reaktion nicht weniger mDMTA gebildet wurde, als in der Vergleichsreaktion mit Essigsäure als Zusatz. Durch den Zusatz der Essigsäure reagiert das gebildete Dimethylamin mit beiden Carbonsäuren und die Menge des hier gebildeten mDMTA wird daher grundsätzlich geringer ausfallen.

Aus diesen Punkten ergibt sich ein Bereich, der als wahrscheinlich tatsächliche Wert angegeben werden kann (grüne Schraffur in Abbildung 117). Unter der Annahme, dass der Unterschied der ersten beiden Tage der beiden Reihen sich aus einem tatsächlichen Effekt ergibt, kann der Bereich für mDMTA weiter eingegrenzt werden. Hierzu wurde die untere Begrenzung der Schraffur durch eine vertikale Verschiebung der mDMTA-AcOH-Reihe erzeugt, bei der die ersten beiden Punkte der beiden Reihen zur Deckung gebracht wurden (graue Schraffur in Abbildung 117).

4.2.4 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von Linkermolekülen

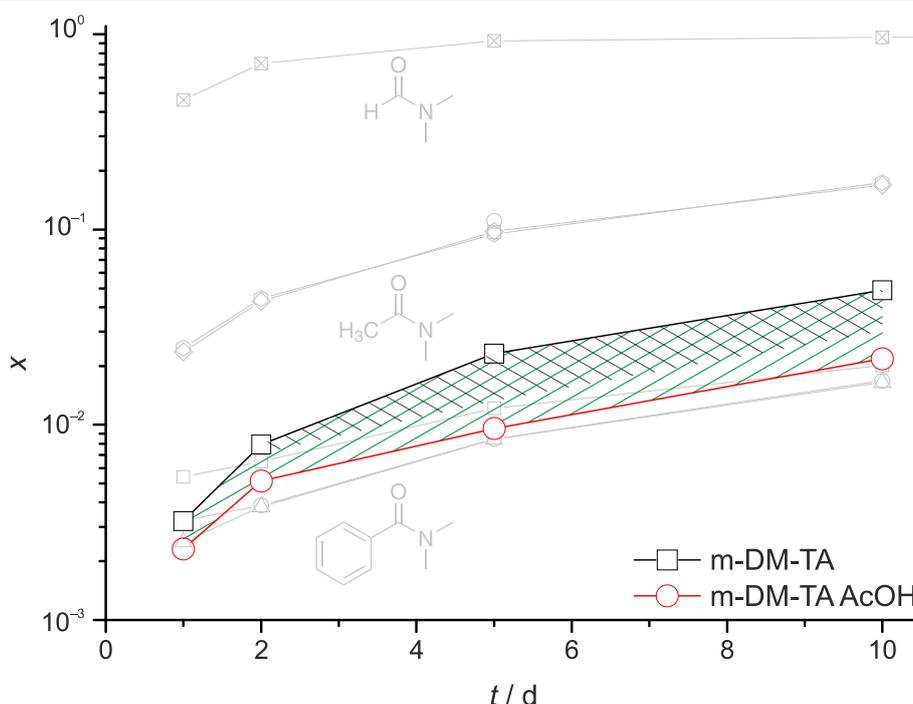


Abbildung 117 Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Bildung von mDM-TA der Versuchsreihen. Gezeigt ist der Anteil an mDM-TA in einer Versuchsreihe in DMF- d_7 ohne andere Zusätze (mDM-TA) und der Versuchsreihe in DMF- d_7 mit dem Zusatz von Essigsäure als Modulator (mDM-TA AcOH). Durch die in diesem Abschnitt beschriebene Abscheidung von Terephthalat in der mDM-TA-Reihe wird der Anteil von mDM-TA hier überschätzt. Der grau schraffierte Bereich gibt an in welchem Bereich sich der tatsächliche Anteil an mDM-TA für die mDM-TA-Reihe befindet. Verglichen mit den zuvor untersuchten Modulatoren (grau) zeigt sich ein ähnliches Umsatzverhalten wie bei Benzoesäure. Im Unterschied hierzu ist die Zunahme des Anteils an mDM-TA etwas steiler, was sich über die doppelte Anzahl an funktionellen Gruppen je Molekül erklären lässt.

Diese Darstellung soll zum einen hervorheben, dass der tatsächliche Wert für $x_{\text{mDM-TA}}$ zwar geringer ist als es durch die Datenpunkte der Reihe angegeben wird, jedoch höher ist als der jeweilige Punkt der mDM-TA AcOH-Reihe. Zum anderen soll so ebenfalls gezeigt werden, dass die ersten beiden Punkte der mDM-TA-Reihe keine Überschätzung, sondern einen tatsächlichen Effekt zeigen.

Grundsätzlich lässt sich basierend hierauf bereits feststellen, dass Terephthalsäure in Bezug auf seine Umsetzung zum Amid ähnlich reaktiv ist wie Benzoesäure ist. Ein wesentlicher Unterschied zu den Untersuchungen der Monocarbonsäuren ist dabei der auch in der halb-logarithmischen Darstellung erkennbare, steilere Anstieg der Anteilskurve. Im Vergleich zu den untereinander recht ähnlich verlaufenden Kurven der Monocarbonsäuren, kann dieser steilere Anstieg als quasikinetischer Effekt erklärt werden. Dadurch, dass ein Molekül Terephthalsäure zwei Carbonsäuregruppen trägt, verdoppelt sich so die Anzahl der Reaktionsrouten zum mono-Dimethylterephthalamid.

4.2.4.2 *N,N*-Dimethylfumaramid

Auch das Gerüst der Fumarsäure (FumA) zeigt, wie die Terephthalsäure, aufgrund der hohen Symmetrie des Moleküls ein Singulett als Signal im ^1H -NMR-Spektrum. Nach dem gleichen Prinzip wie bei der Reaktion der Terephthalsäure ergeben sich für die einfache Substitution am Fumarsäuremolekül durch die Symmetrierniedrigung zwei Signale. In diesem Fall sind dies zwei Dubletts mit einer für *E*-ständige Protonen typischen Kopplung von etwa 16 Hz. Dieses Kopplungsmuster tritt vergleichsweise selten auf, wodurch diese Signale relativ einfach zu finden sind. Zudem lassen sich entsprechende Signalpaare meist anhand ihrer „Dachschrägen“ relativ leicht einander zuordnen.¹⁴ Was die Versuche mit FumA von denen mit TA deutlich unterscheidet ist, dass neben der Bildung des Dimethylamids auch andere Reaktionsprodukte entstehen. Abgesehen von der Reaktion zu mono-Dimethylfumaramid gibt es eine Umwandlung in das entsprechende *Z*-Isomer der Dicarbonsäure (Maleinsäure). Die genaue Reaktionsroute für die Bildung der Maleinsäure kann auf Basis der hier vorgestellten Untersuchungen nicht geklärt werden. Die Zuordnung der einzelnen Signale wird im Folgenden eingehend besprochen.

Reaktionsprodukte

Neben dem Signal der Fumarsäure zeigen die NMR-Spektren des Reaktionssystems ein weiteres Singulett welches dem *Z*-Isomer der Fumarsäure (FumA) – der Maleinsäure (MA) – zugeordnet werden kann (Abbildung 118, links). Die Zuordnung des Signals kann in diesem Fall über die ^{13}C -Satellitensignale erfolgen. Diese zeigen eine Kopplung von ca. 12 Hz was typisch für *Z*-ständige Protonen in einer zweifach substituierten C-C-Doppelbindung ist¹⁵. Um zu klären, ob die gefundene Menge an Maleinsäure eine Verunreinigung der verwendeten Fumarsäure darstellt wurden die NMR-Spektren der Reaktionslösungen mit dem des reinen Edukts (in DMSO- d_6) verglichen. Der Vergleich des Integralverhältnisses der Signale von Maleinsäure und Fumarsäure zeigt, dass der Anteil an Maleinsäure im Edukt deutlich geringer ist und, dass die Reaktionsbedingungen daher auch MA erzeugen.

Das Verhältnis von MA zu FumA im Edukt ergibt sich nach der Auswertung eines in DMSO- d_6 gemessenen ^1H -NMR-Spektrums aus dem Verhältnis der Integrale der Signale der beiden Verbindungen.

¹⁴ Der Dacheffekt tritt auf, wenn die Resonanzfrequenz und die Kopplungskonstante dicht beieinander liegen. Dies führt dazu, dass es Abweichungen von der idealen Intensitätsverteilung der Kopplungsaufspaltung gibt. Die Abweichung von der erwarteten Signalintensität ist im Spektrum in Richtung zum Kopplungspartner positiv, was eine Zuordnung ermöglicht.^[135]

¹⁵ Die ^{13}C -Satellitensignale von symmetrieäquivalenten Protonen im Falle der Maleinsäure oder der Fumarsäure zeigen dennoch eine ^1H - ^1H -Kopplung. Dies beruht auf der Tatsache, dass durch die geringe natürliche Häufigkeit von ^{13}C , im Falle einer ^1H - ^{13}C -Kopplung (dem eigentlichen Satellitensignal) das jeweils andere Proton an ein ^{12}C -Isotop gebunden ist, und so beide Protonen unterscheidbar sind und deren Kopplung im Spektrum als Dublett sichtbar wird.

$$\frac{\int \text{Signal}_{\text{MA}}}{\int \text{Signal}_{\text{FumA}}} = 8 \cdot 10^{-4}$$

Das entsprechende Verhältnis nach der Reaktion in DMF-d₇ nach 5 Tagen ist etwa zwei Größenordnungen größer.

$$\frac{\int \text{Signal}_{\text{MA}}}{\int \text{Signal}_{\text{FumA}}} = 2.3 \cdot 10^{-1}$$

Eine weitere Auswertung des Spektrums zeigt, dass neben den Signalen von FumA und MA sind zwei Dublettpaare zu beobachten sind, die eine Kopplungskonstante von jeweils 16 Hz, beziehungsweise 12 Hz aufweisen. Das Auftreten eines Dublett-paares mit derselben Kopplung ist typisch für asymmetrisch substituierte Produkte der Fumarsäure (16 Hz), beziehungsweise der Maleinsäure (12 Hz). Basierend auf den vorhergehenden Untersuchungen wurden die beiden Dublett-paare auf die Bildung von Mono(dimethyl)fumaramid (m-DMFumA; in Abschnitt 7.9 wird das Spektrum einer Vergleichsreaktion besprochen) und Mono(dimethyl)maleamid (m-DMMA) zurückgeführt (Abbildung 118, links).

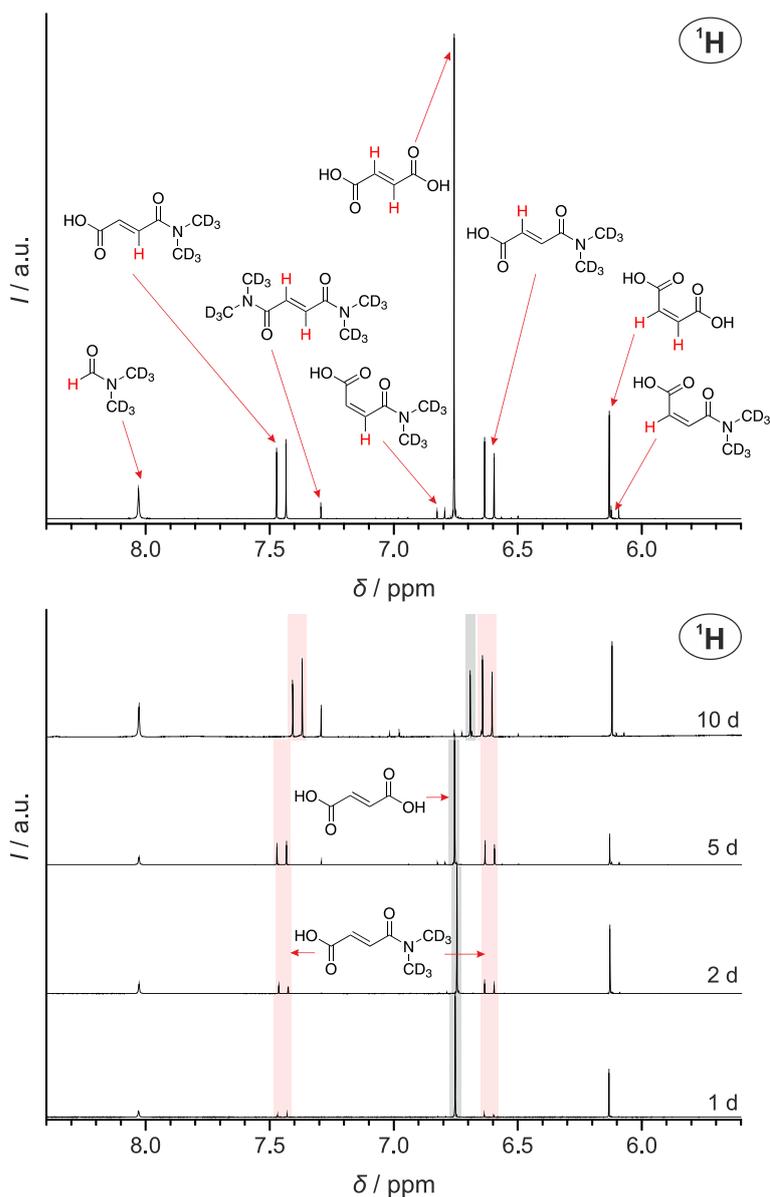


Abbildung 118 Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Amidbildung der Versuchsreihe mit FumA. Oben: Zuordnung der relevanten Signale. Symmetrisch substituierte Moleküle ergeben ein Singulett, asymmetrisch substituierte jeweils zwei Dubletts. Neben dem Signal von FumA und dem dazugehörigen mDMFumA sind auch MA, mDMMA und dDMFumA zu beobachten. Unten: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren mit den die für die Auswertung von mDMFumA verwendeten Signalen. Die Signale von FumA (grau) und mDMFumA (rot) sind hervorgehoben. Die Umwandlung von FumA in mDMFumA mit zunehmender Reaktionszeit ist deutlich zu beobachten.

Nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen zeigt sich neben diesen vier Signalen ein weiteres Singulett (Abbildung 118, links; ca. 7.3 ppm). Die Tatsache, dass dieses Signal als Singulett vorliegt und offensichtlich in irgendeiner Form aus Fumarsäure entstanden ist, ist ein Indiz dafür, dass es sich um ein symmetrisch substituiertes Produkt einer olefinischen Dicarbonsäure handelt. Dadurch, dass mDMFumA in größerem Maße gebildet wird als mDMMA und dieses Singulett erst nach längerer Reaktionszeit zu beobachten ist, legt ferner den Schluss nahe, dass es sich um das Diamid der Fumarsäure (dDMFumA) handelt. Die Stereoisomerie

der Doppelbindung (*E* oder *Z*) hat nicht nur einen Einfluss auf die Größe der Kopplungskonstante der ^1H - ^1H -Kopplung, sondern auch auf den Wert der chemischen Verschiebung (δ) des Signals. Der recht deutliche Unterschied in der chemischen Verschiebung bei den Isomeren FA und MA ($\Delta\delta \approx 0.6$ ppm für FA und MA) sollte auch bei den Signalen der entsprechenden Substitutionsprodukte beider Isomere wiederzufinden sein. Generell lässt sich festhalten, dass Signale der *E*-Isomere zu höheren δ -Werten verschoben sind und, dass die Bildung des Amids ebenfalls zu einer Verschiebung zu größeren δ -Werten führt. Demnach sollte das Signal des doppelt substituierten *E*-Isomer sich eher im oberen Bereich der chemischen Verschiebung befinden. Genau in diesem Bereich ist das neue Signal auch zu finden. Zudem liegt es in der Nähe des Signals knapp unter 7.5 ppm, welches durch das Proton auf der Seite der Amidgruppe des einfach substituierten *E*-Isomers erzeugt wird. Durch die Kombination all dieser Indizien kann dieses Signal mit einer hohen Sicherheit als Di-(dimethyl)fumaramid (dDMFumA) identifiziert werden.

Die Reaktion von Fumarsäure zeigt mehr Reaktionsprodukte und damit auch mehr Signale als die anderen untersuchten Reaktionen. Da der Anteil des Dimethylamids relativ bestimmt wird, ist es wichtig alle Signale zu beachten, die aus einer Reaktion von Fumarsäure entstehen. Um abzuschätzen wie groß der Einfluss ignorierte Signale im schlimmsten Fall sein kann, wurden zwei Auswertungen angefertigt (Abbildung 119): Eine Auswertung betrachtet bewusst nur das Signal von FumA und von mDMFumA (gestrichelte Linien, bzw. mit * markierte Reihen), wohingegen die andere Auswertung zusätzlich auch die Signale von MA und mDMMA berücksichtigt. Im linken Teil von Abbildung 119 sind die Werte der einzelnen betrachteten Signale gezeigt. Hier ist gut zu erkennen, dass die beiden Signale von mDMFumA gleich groß sind. Für die Signalgruppe von mDMFumA ist dies auch zu erwarten, wie auch für die Signale von mDMMA. In letzterem Fall ergeben sich durch die logarithmische Darstellung deutlich größere Abweichungen zwischen den beiden Werten. Im rechten Teil von Abbildung 119 sind die beiden Messreihen für den Anteil von mDMFumA mit und ohne die Berücksichtigung der Nebenprodukte dargestellt. Es zeigt sich, dass der Unterschied zwischen beiden Datenreihen durchaus merklich ist, dieser aber im Vergleich zu dem Unterschied zu den Werten der anderen untersuchten Carbonsäuren, insbesondere in der logarithmischen Darstellung, vernachlässigbar ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

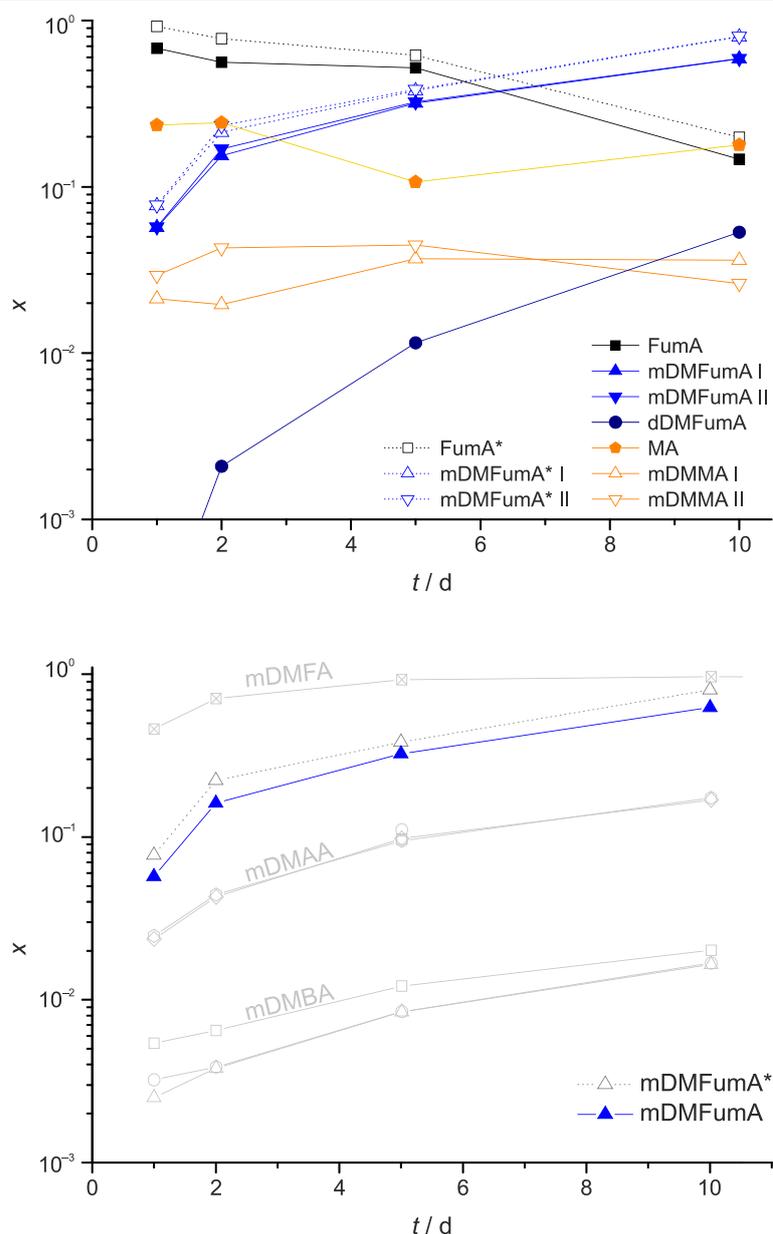


Abbildung 119 Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Reaktionsprodukte von FumA. Links: Darstellung aller zur Auswertung herangezogener Signale. Oben: Anteil der einzelnen Signale. Die gestrichelten Linien (mit * markierte Reihen) verbinden Datenpunkte die sich aus der Berücksichtigung von ausschließlich FumA und mDMFumA ergeben. Die verbleibenden Datenpunkte berücksichtigen neben FumA und mDMFumA auch MA und mDMMA. Im Gegensatz zu der Bildung von mDMFumA bleiben die Werte für mDMMA weitestgehend konstant. Das Signal von dDMFumA ist am ersten Tag quasi nicht vorhanden. Über die folgenden Tage nimmt es merklich zu und erreicht nach etwa 10 Tagen einen ähnlichen Wert wie mDMMA. Unten: Die aus den beiden unterschiedlichen Auswertungen ergebenden Messreihen zeigen zwar einen merklichen Unterschied, dieser ist jedoch im Vergleich zu dem Unterschied zu den anderen Carbonsäuren vernachlässigbar.

Wie bei dem anderen Linker TA zeigt auch FumA einen steileren Verlauf der Bildung des Diamids, was ein weiteres Indiz für den kinetischen Effekt durch die zweite Carbonsäuregruppe ist. Verglichen mit diesem reagiert FumA auch deutlich stärker zum Amid. Zudem zeigt dieses System auch die Bildung des Diamids des Linkers in Form von dDMFumA.

4.2.4 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von Linkermolekülen

Dieses ist zwar zu Beginn der Reaktion quasi nicht zu beobachten, erreicht aber nach 5 Tagen einen vergleichbaren Wert wie das Monoamid im Fall von TA und erreicht nach 10 Tagen einen bedeutend höheren Wert als mDMTA. Als Besonderheit dieser Reaktion ergibt sich daher Umstand, dass durch die zusätzlichen Reaktionen der Gehalt an FumA stärker abnimmt, als dies aus dem Verlauf des Anteils an mDMFumA zu erwarten wäre.

4.2.5 Andere Experimente

Im folgenden Abschnitt werden Versuche vorgestellt, welche die bisherigen Ergebnisse ergänzen, aber nicht unter die bisherigen Kategorien einzuordnen waren.

4.2.5.1 Langzeitversuch

Eine Schwierigkeit bei der Charakterisierung der Reaktionslösungen mittels NMR-Spektroskopie ergibt sich daraus, dass sich eine Reihe von „blind spots“ ergeben, also Teile der Reaktionslösung, welche durch die Methode nicht abgebildet werden. Zum einen ergeben diese sich aus den Atomkernen, die nicht gemessen werden. Dazu gehören beispielsweise alle natürlich vorkommende Sauerstoffisotope. Zudem ergibt sich dies auch für einen Großteil der Kohlenstoffatome, da deren Konzentration zu niedrig war, um in einem ^{13}C -NMR-Spektrum ein deutliches Signal zu ergeben. Obwohl die ^2H -Kerne prinzipiell NMR-aktiv sind entzogen sich dieser Untersuchung, da sie in einem anderen Frequenzbereich ihre Resonanz zeigen.

Ein theoretisches Beispiel inwiefern dies eine Auswertung erschweren kann zeigt die Betrachtung der Bildung von D_2O und HDO . Diese Spezies können grundsätzlich zwar teilweise gefunden werden (D_2O anhand von Restprotonen als HDO), es kann aber keine quantitative Aussage über die relative Menge gemacht werden. Darüber hinaus können Kerne in stark wechselnden chemischen Umgebungen, wie etwa azide Protonen, zu sehr breiten Koaleszenzsignalen führen, was eine Auswertung weiter erschwert.

Um entgegen dieser „blind spots“ doch weitergehende Aussagen treffen zu können, wurde ein Langzeitversuch durchgeführt. Dieser sollte insbesondere klären ob es sich bei der Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt oder nicht. Unter der Annahme, dass die Zeit so groß gewählt wurde, dass sich ein Gleichgewicht einstellen konnte, sollten zusätzliche Informationen über die Reaktionsroute und gegebenenfalls andere Reaktionsprodukte gewonnen werden. Die Reaktion von Ameisensäure mit den Abbauprodukten von DMF zeigte in den zuvor beschriebenen Versuchen die höchste Reaktionsgeschwindigkeit und ist dadurch prädestiniert für diesen Zweck. Zusätzlich ist das Amid, welches durch die Reaktion gebildet wird, abgesehen von der Isotopenverteilung her, chemisch gesehen dasselbe Molekül wie das Lösungsmittel, sodass die Komplexität des Reaktionssystems durch die Reaktion zum Amid aus chemischer Sicht nicht zusätzlich erhöht wird.

Nach gut zweieinhalb Monaten (76 d) Reaktion wurde ein ^1H -NMR-Spektrum von einer Reaktionslösung aus DMF-d_7 und ^{13}C -Ameisensäure aufgenommen. Das Spektrum zeigte nur noch DMF-d_7 und DMFA^{16} als Reaktionsprodukte. Zusätzlich konnte ein definiertes Wasser-Signal beobachtet werden. Dieses Signal konnte bei den kürzeren Reaktionszeiten

¹⁶ DMFA wird als Bezeichnung für das Reaktionsprodukt der DMF-Abbauprodukte mit Ameisensäure verwendet. Im Gegensatz dazu steht DMF für das als Lösungsmittel eingesetzte Molekül (vergl. Abschnitt 4.2.2.3).

nicht beobachtet werden. Grundsätzlich ist das Vorhandensein von Wasser auf Verunreinigungen des Lösungsmittels zurückzuführen (vergl. Abbildung 120, jeweils unterstes Spektrum: Vergleichsspektrum reines DMF-d₇).

Dass das Wasser-Signal bei den anderen Reaktionszeiten nicht zu beobachten ist, kann dadurch erklärt werden, dass es hier durch Austauschprozesse der Protonen in verschiedenen Umgebungen ein sehr breites Signal bilden kann, welches im Untergrund der Messung untergeht. Ein Indiz hierfür zeigt das Spektrum nach 10 Tagen. Das breite Signal (Abbildung 120, unten) kann damit erklärt werden, dass nach 10 d die Austauschreaktionen weniger stark ausgeprägt sind, als dies der noch Fall bei den Spektren der früheren Zeitpunkte war. In der Zusammenstellung betrachtet deutet die Auswertung der Spektren darauf hin, dass das im Lösungsmittel vorhandene Wasser („DMF-d₇“) nach einem Tag („FA 1 d“) keine einheitliche chemische Umgebung erfährt und daher auch kein diskretes Signal zeigt. Dies kann durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken und Austauschprozesse sowohl mit der Ameisensäure, als auch mit Dimethylamin begründet werden. Nach Tag 10 („FA 10 d“) ist der Anteil von FA deutlich verringert und die Wechselwirkungen des Wassers mit anderen Komponenten in der Lösung werden einheitlicher, sodass sich ein breites Signal ergibt. Nach 76 Tagen („FA 76 d“) schließlich ist kein FA mehr vorhanden und es ist ein typisches Wassersignal zu beobachten. Es liegen keine nennenswerten Wechselwirkungen des Wassers mehr vor.

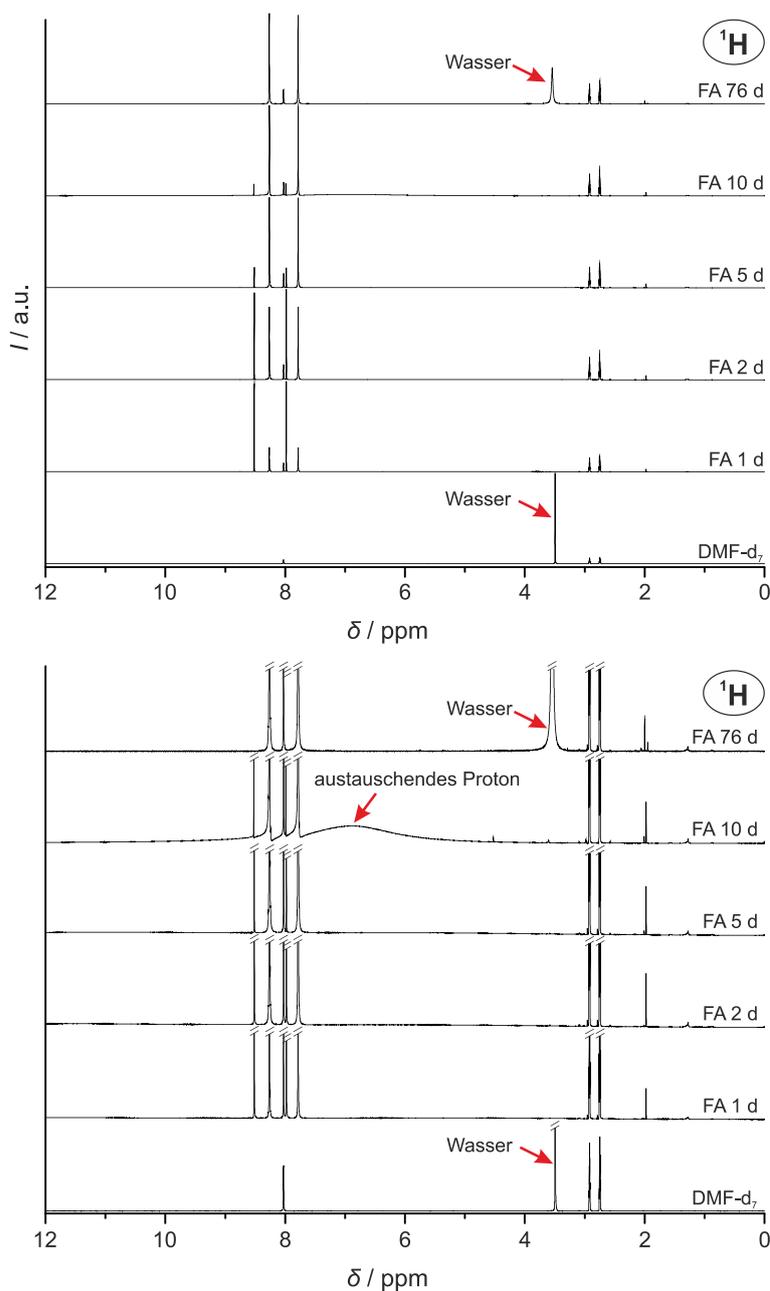


Abbildung 120 Darstellung der ^1H -NMR-Spektren von Ameisensäure in DMF-d_7 . Oben: Das unterste Spektrum zeigt DMF-d_7 ohne Zusätze. Von unten nach oben mit zunehmender Reaktionszeit die Versuchsreihe von Ameisensäure (FA) in DMF-d_7 . In der Auftragung ist gut zu erkennen, wie das Protonensignale von Wasser (rote Pfeile) nur bei dem reinen DMF und bei der Reaktion nach 76 d zu beobachten ist. Unten: Es ist der gleiche Ausschnitt der entsprechenden Spektren gezeigt, lediglich die Intensität wurde um den Faktor 12 skaliert. Das Breite Signal nach 10 d lässt sich auf Wasser zurückführen, welches durch einen starken Protonenaustausch mit einem Bestandteil der Lösung eine Signalverbreiterung erzeugt.

Da am Punkt des angenommenen Gleichgewichts nur die Signale von DMF, DMFA und Wasser zu beobachten sind, können zwei wichtige Schlussfolgerungen gezogen werden.

1. Es gibt **keine Rückbildung von Ameisensäure**. Zwar liegt ein Teil des Dubletts von DMFA über der Position, an der des Restprotonensignals der Ameisensäure, welche aus DMF gebildet würde, sodass dieses in keinem Fall zu beobachten wäre. Würde es aber eine Rückreaktion in einem nennenswerten Umfang geben, so sollten auch die ^{13}C -angereicherten Spezies eine Reaktion zurück zur Säure eingehen. Tritt diese Rückreaktion tatsächlich auf, sollte eine merkliche Verteilung von Molekülen mit einer ^{13}C -Anreicherung auf DMFA und FA vorliegen. Dies wiederum wäre in Form der beiden typischen Dubletts im Spektrum zu erkennen. Auch bei einer Vergrößerung des Spektrums ist dies nicht zu beobachten (Eine ausführlichere Erläuterung ist im Anhang unter Abschnitt 7.10 zu finden.).
2. Basierend auf dem vorherigen Punkt kann eine Zersetzung von DMF unter Aufnahme von Wasser zu Dimethylamin (vergl. Abschnitt 4.2.4.1) und Ameisensäure ausgeschlossen werden. Die Aufnahme eines Wassermoleküls könnte durch die Verringerung der Wasserkonzentration in der Reaktionslösung einen wichtigen Einfluss auf die Bildung des MOFs in einer entsprechenden MOF-Synthese nehmen. Dies ist ein weiteres Indiz für die in Abschnitt 4.2.1.1 postulierte Zersetzungsreaktion von DMF zu Dimethylamin und Kohlenstoffmonoxid. Diese Reaktion bedeutet, dass die Kondensationsreaktion zum Amid mit einer **Zunahme der Wasserkonzentration im System** einhergehen muss. Ein eindeutiger Nachweis des in diesem System gebildeten Wassers, ist mit den verwendeten analytischen Methoden jedoch nicht möglich.

Die Erkenntnisse der Langzeituntersuchung bieten einen tieferen Einblick in die Reaktionen während der Synthese und im speziellen auch in deren Gleichgewichtslagen. Basierend darauf lässt sich ein Übersichtsschema formulieren (Abbildung 121), welches zeigt, dass nach der Reaktion nur DMF, Wasser und Dimethylamin vorhanden sind. Für die MOF-Synthese bedeutet dies, dass der Modulator und Linker je nach deren Art schneller oder langsamer abgebaut werden und die Die Reaktionslösung zudem durch die Bildung von Dimethylamin immer basischer wird.

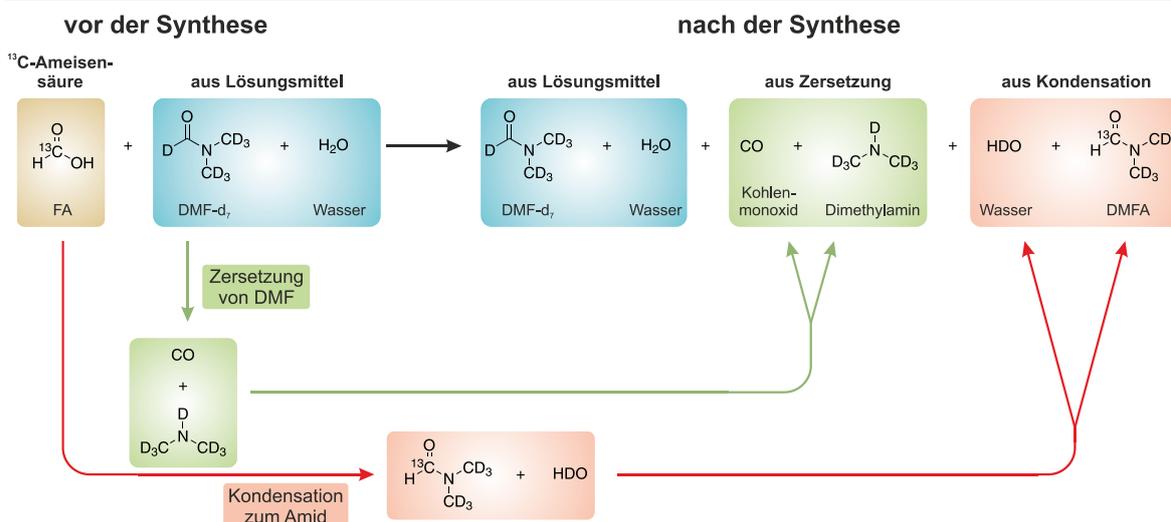


Abbildung 121 Schematische Darstellung der Reaktionen während der Synthese: Während die Zersetzung des DMFs und die Kondensation von Ameisensäure und Dimethylamin bereits gezeigt werden konnte, zeigt der Langzeitversuch, dass es keine Rückbildung von Ameisensäure gibt. Würde Ameisensäure in einer Zersetzung von DMF gebildet, so müsste sich in einem Langzeitversuch ein Gleichgewicht einstellen und es sollten zumindest Spuren von Ameisensäure zu finden sein. Da dies nach der Reaktion nicht zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Ameisensäure in einer Kondensationsreaktion zu DMFA und teildeutertem Wasser reagiert und DMF-d₇ und im Laufe der Reaktion auch DMFA zu Dimethylamin und Kohlenmonoxid reagieren. Dies bedeutet, dass die Reaktion mit der Zeit einen immer größeren Anteil an Dimethylamin besitzt und gleichzeitig an potenziellen Modulator (FA) verarmt.

4.2.5.2 Reaktionen mit Linker und Modulator

Der Nachweis der Bildung von Amiden aus Linkern und Modulatoren führte zu der Frage wie sich ein Reaktionssystem verhält, wenn in der Reaktionslösung Linker und Modulator gleichzeitig vorliegen. Hierzu wurden einige Einzelversuche mit einer Kombination aus Linker und Modulator, sowie eine Versuchsreihe mit Terephthalsäure und Essigsäure angefertigt. Bei der Untersuchung der Modulatoren wurden der Schwerpunkt auf Ameisensäure und Essigsäure gelegt, da diese beiden zuvor bereits den größten Effekt zeigten.

Die Versuchsreihe von Terephthalsäure mit Essigsäure wurde bereits in Abschnitt 4.2.4.1 angesprochen. Dort zeigte sich, dass die Zugabe der Essigsäure eine etwas geringere Bildung von Terephthalamid zur Folge hat, wobei eine genaue Betrachtung durch die Kristallisation eines Terephthalats erschwert wird. Demgegenüber stehen zwei Einzelversuche von Fumar-säure mit Essigsäure und mit Ameisensäure. Die Kombination mit Ameisensäure führt ebenfalls zu einer Verringerung in der Menge an Fumaramid, jedoch scheint die Zugabe von Essigsäure den gegenteiligen Effekt zu haben, also eine Erhöhung der Menge an Fumaramid (Abbildung 122).

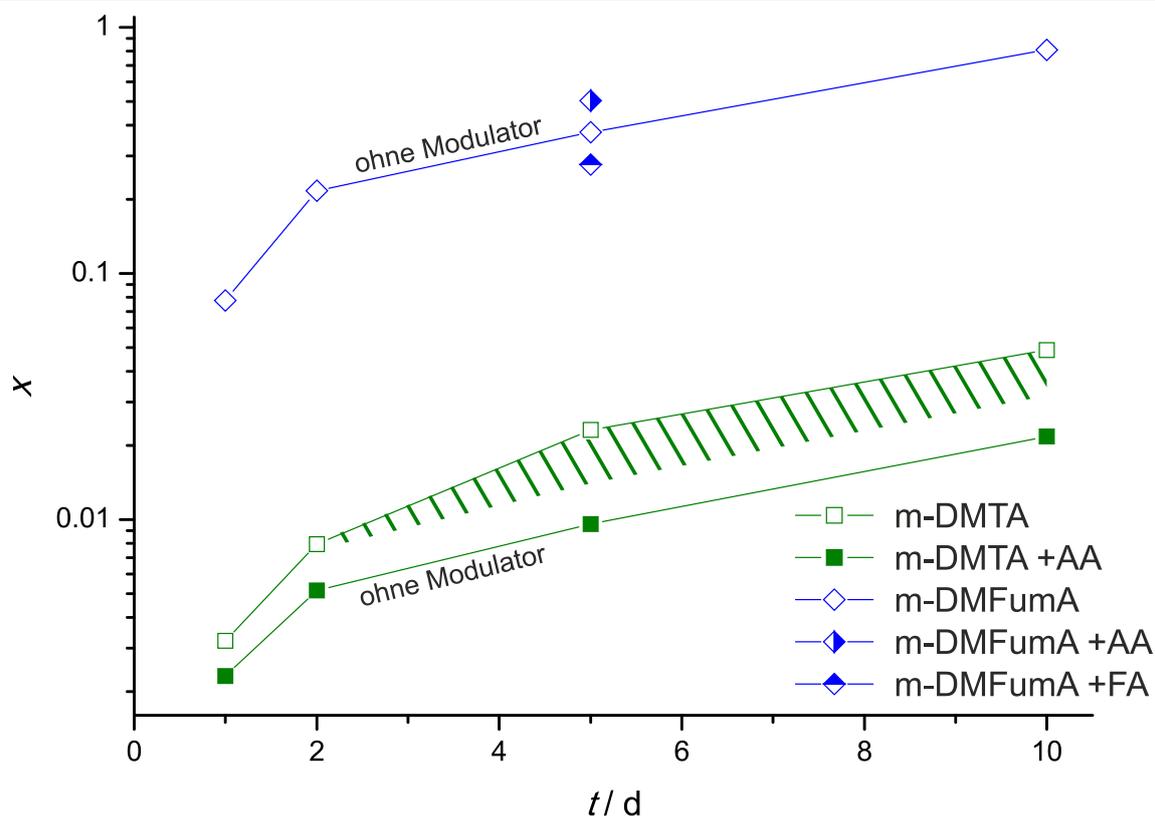


Abbildung 122 Vergleich der einzelnen Reaktionen von FumA und TA. Die Graphen der beiden Versuchsreihen mit TA zeigen auch im vorderen Bereich einen Unterschied an der Menge des gebildeten m-DMTA. Der dritte und vierte Messwert (Schraffur) ist durch die Bildung von Dimethylterephthalat verfälscht (vergleiche Abschnitt 4.2.4.1). Im FumA-System wurden hierzu nur Einzelversuche durchgeführt, wobei die Zugabe von FA eine Verringerung und die Zugabe von AA eine Erhöhung der Gebildeten Menge an m-DMFumA zur Folge hat.

Das ambivalente Ergebnis im Fumarsäuresystem kann unter Umständen durch die vergleichsweise vielen Nebenreaktionen erklärt werden. An dieser Stelle ergeben sich eine Reihe von Anknüpfungspunkten für zukünftige Untersuchungen.

4.2.5.3 Reaktion mit Pyromellitsäure

Aus einer anfänglichen Überlegung heraus wurde eine weitere, mit Benzoe- und Terephthalsäure verwandte Säure untersucht. Da der generelle Trend der Bildung des Amids bereits gezeigt wurde und es bei dieser Untersuchung in erste Linie darum ging zu prüfen ob auch dieser Linker zum Amid reagiert und wenn Ja, in welchem ungefähren Ausmaß dies stattfindet wurde hierfür eine einfache Reaktion durchgeführt. Auf die Reaktion in deuteriertem DMF wurde dabei verzichtet, sodass die Reaktion der Pyromellitsäure in regulärem DMF durchgeführt wurde und dieses nach 2 Tagen am Rotationsverdampfer abdestilliert wurde. Der Rückstand wurde anschließend in DMSO- d_6 gelöst und vermessen. Es zeigte sich, dass das erhaltene Spektrum eine deutliche Komplexität aufweist. Aus diesem Grund wurden zuerst die einfachen Säuren untersucht. Nach der Identifizierung der Amide als Reaktionspro-

4 Ergebnisse und Diskussion

dukte, konnte anhand des ^{13}C -BB-NMR-Spektrums ebenfalls Anzeichen für die Bildung eines Amids gefunden werden (Abbildung 123). Hier lassen sich zwei Signalgruppen finden, die im erwarteten Bereich der Methylgruppen von Dimethylamid-Resten liegen (Abbildung 123 3/4).

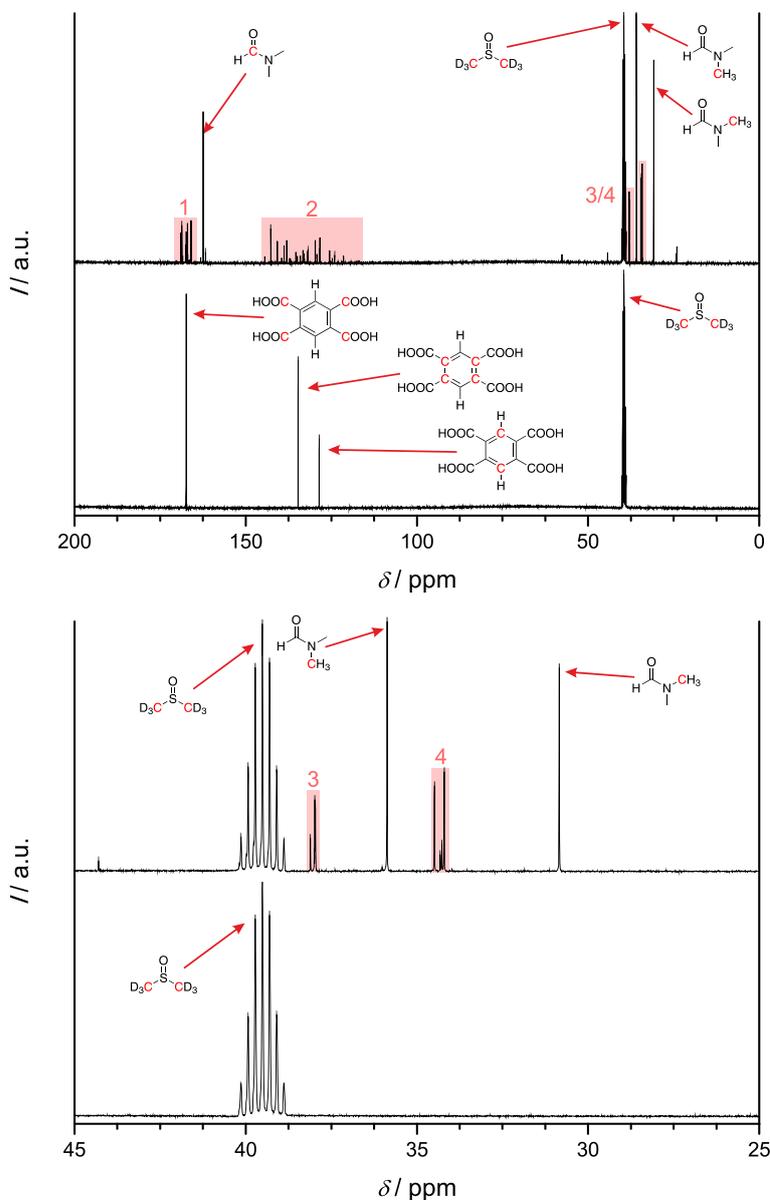


Abbildung 123 ^{13}C -BB-NMR-Spektren von reiner Pyromellitsäure (jeweils unten) und dem Reaktionsrückstand nach 2 Tagen (jeweils oben). Im Spektrum des Reaktionsrückstands ist vor allem noch ein Rest DMF zu finden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Signale der Pyromellitsäure nicht mehr klar hervorstechen, daneben sind viele Signale zu finden, die nicht eindeutig einem konkreten Produkt zugeordnet werden können. Sie lassen sich aber in vier Gruppen einteilen: **1** Carboxy-Kohlenstoffatome, z.B. von Carbonsäure- und Amid-Gruppen; **2** Aryl-Kohlenstoffatome; **3/4** Kohlenstoffatome der Dimethylamidgruppen.

Der hauptsächliche Grund für die große Anzahl an Signalen ergibt sich aus der großen Anzahl möglicher Reaktionsprodukte:

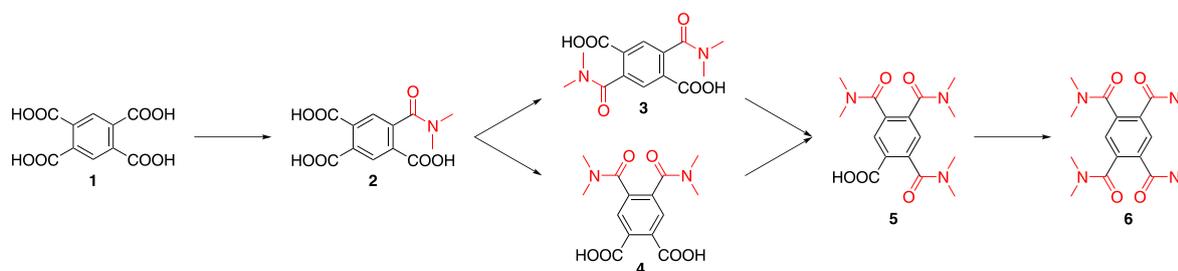


Abbildung 124 Schematische Darstellung der unterschiedlichen Reaktionsprodukte der Pyromellitsäure mit Dimethylamin.

Eine Reaktionslösung von Pyromellitsäure (**1**) kann theoretisch fünf unterschiedliche Pyromellitderivate enthalten. Nach der einfachen Substitution zum Amid (**2**), können im nächsten Reaktionsschritt zwei unterschiedliche Amide entstehen (*para*-Diamid **3** und *ortho*-Diamid **4**), aus denen dann im vorletzten Schritt wieder dasselbe dreifach substituierte Amid (**5**) ergibt. Als theoretisch finales Produkt wird das vierfach substituierte Amid (**6**) erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich die unterschiedlichen Reaktionsprodukte nur schwer unterscheiden, da **1**, **3**, **4** und **6** jeweils ein Singulett und **2** und **5** jeweils ein Dublett ergeben. Auch ergibt sich die Frage, ob eine mögliche Substitutionsreaktion bis zur letzten Stufe führt, oder ähnlich wie es bei Terephthalsäure zu beobachten war, auf einer früheren Stufe stehenbleibt. Unabhängig davon, dass kein konkretes Produkt eindeutig identifiziert werden konnte, zeigt sich auch in diesem Fall die Reaktion zum Amid.

4.2.5.4 Reaktion mit Trimesinsäure

Im Zuge der Untersuchung der Pyromellitsäure wurde zudem auch die Trimesinsäure untersucht. Die Reaktion mit Trimesinsäure wurde dabei analog zu der Reaktion von Pyromellitsäure durchgeführt und aufbereitet. Auch das Lösungsmittel dieser Reaktionslösung wurde nach zwei Tagen im Ofen am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der auf diesem Wege erhaltene Rückstand wurde ebenfalls in DMSO-d_6 gelöst und im NMR-Spektrometer vermessen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 125) zeigt deutliche Anhaltspunkte für die Reaktion zum mono-Amid: Zwei relativ kleine Signale deuten sich in der Nähe des Signals der Protonen des aromatischen Rings der Trimesinsäure an. Diese lassen sich als Triplet und als Dublett beschreiben, deren Kopplung jeweils 1.7 Hz entspricht. Diese decken sich mit den zu erwartenden Signalen des mono-Amids dahingehend, dass sie 1. die Dublett-Triplett-Aufspaltung zeigen, 2. eine Kopplung von 1.7 Hz zeigen (typisch für eine derartige ^4J -Kopplung), 3. sich das Integralverhältnis als 1:2 fitten lässt und 4. das Triplet zu größeren Werten verschoben ist, als das Dublett (gemäß Inkrementabschätzung mittels ChemDraw für DMSO-d_6).

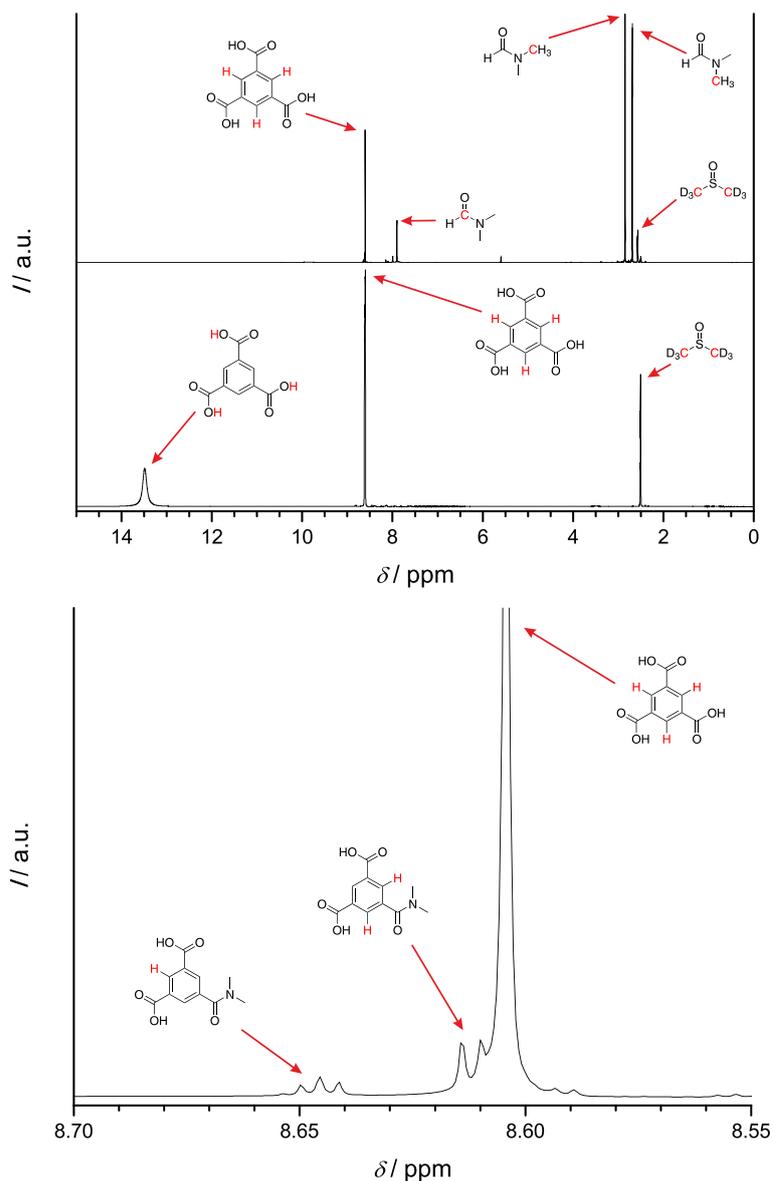


Abbildung 125 ¹H-NMR-Spektrum der Reaktion von Trimesinsäure in DMF nach zwei Tagen Reaktionszeit. Oben: Im unteren Bereich ist ein Vergleichsspektrum von Trimesinsäure gezeigt. Der Vergleich mit dem oberen Spektrum deutet an, dass ein Großteil der Säure noch nicht reagiert hat. Neben der Hauptverunreinigung durch DMF, zeigen sich einige kleinere Signale. Unten: Bei der Vergrößerung des Bereichs um das Trimesinsäuresignal sind zwei weitere Signale zu beobachten, die dem Reaktionsprodukt der Trimesinsäure zugeordnet werden können.

Generell lässt sich für Trimesinsäure ebenfalls ein theoretischer Reaktionspfad formulieren (Abbildung 126). Dieser enthält im Gegensatz zu dem der Pyromellitsäure (Abbildung 124) aber je Reaktionsschritt nur ein Regioproduct und ist dadurch deutlich übersichtlicher.

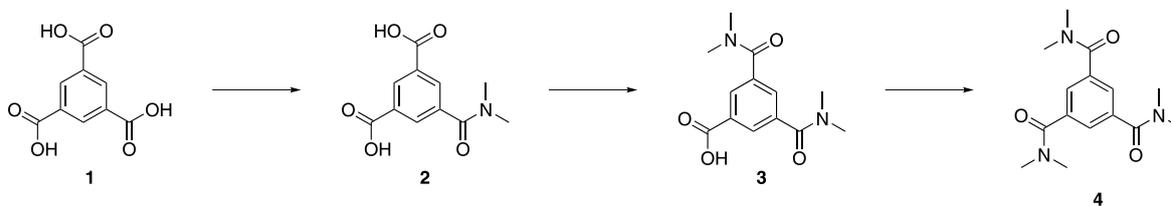


Abbildung 126 Schematische Darstellung der unterschiedlichen möglichen Reaktionsprodukte der Trimesinsäure mit Dimethylamin.

Das di-Amid der Trimesinsäure (**3**) sollte zwar ebenfalls ein Signalpaar in Form eines Dubletts und eines Triplets ergeben, aber das Integralverhältnis wäre in diesem Fall umgekehrt. Anhand des Integral des Triplets und des Trimesinsignals wurde ein Verhältnis von ungefähr 1 : 6 mono-Amid : Trimesinsäure ermittelt. Dafür wurde das Dublett mit dem Signal der Trimesinsäure integriert und dafür der doppelte Wert des Triplets abgezogen. Für eine genauere Aussage müsste idealer Weise auf die zuvor gezeigte Reaktion in DMF-d₇ zurückgegriffen werden, für eine Abschätzung sollte dieser Wert jedoch mehr als ausreichen.

4.2.5.5 3Chlorpropionsäure

3-Chlorpropionsäure (3-*cpa*) stellt eine Besonderheit unter den untersuchten Carbonsäuren dar, da sie mit dem Chlorid eine für Substitutionsreaktionen empfängliche funktionelle Gruppe trägt. In vorangegangenen Arbeiten¹⁷ konnte *N,N*-dimethyl-*beta*-alanin (*dmba*) als Produkt dieser Reaktion gefunden werden. Wie bei der Reaktion zum Amid fand auch hier eine Reaktion mit dem durch die Zersetzung des DMF gebildeten Dimethylamin statt. Im Unterschied zur Bildung des Amids handelt es sich hierbei allerdings um eine Substitutionsreaktion. Neben dem als Hauptprodukt gebildeten *dmba* konnte noch ein weiteres Nebenprodukt identifiziert werden: In einer Eliminierungsreaktion wird Acrylsäure gebildet. Diese ist im ¹H-NMR-Spektrum durch das charakteristische Kopplungsmuster der Acrylgruppe leicht zu identifizieren.^[146]

Da *dmba* leicht auskristallisiert, erfolgte der ursprüngliche Nachweis hierfür über Röntgen-Diffraktometrie. Acrylsäure konnte im ¹H-NMR-Spektrum in undeutertem DMF gefunden werden. Neben diesem bereits bekannten Ergebnis konnte durch die Reaktion in DMF-d₇ die Auflösung des Spektrums weiter erhöht werden und die Reaktionsprodukte Acrylsäure und auch *dmba* in Lösung nachgewiesen. Die Erhöhung der Auflösung ermöglichte darüber hinaus ein weiteres Reaktionsprodukt, Dimethylacrylamid, zu finden: Wie bei den zuvor untersuchten Carbonsäuren konnte auch in diesem System die Bildung des Dimethylamids gezeigt werden. Das charakteristische Kopplungsmuster der Acrylgruppe aus einer Gruppe von drei Dubletts von Dubletts (dd) sticht deutlich hervor, sodass das in einer geringen Konzentration vorliegende Dimethylacrylamid eindeutig zugeordnet werden konnte.

¹⁷ Eine allgemeine Betrachtung der Reaktion von 3-Chlorpropionsäure in Zr-MOF-Synthesen erfolgte bereits durch Imke Bremer^[146] und Simon Dünen.

4 Ergebnisse und Diskussion

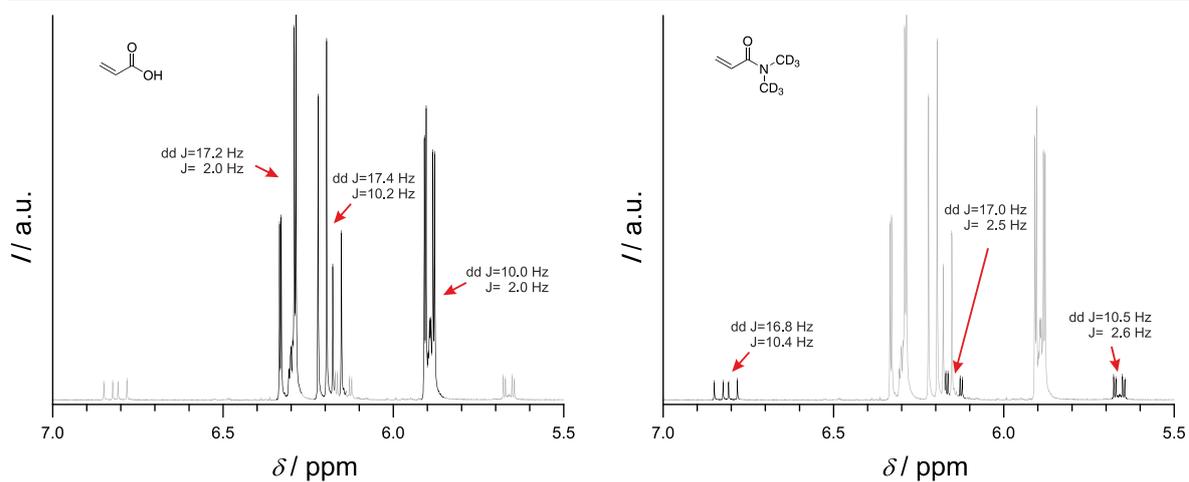


Abbildung 127 Spektrum einer Reaktion in DMF mit 3-*cpa*. Links: Die Signale von Acrylsäure sind hervorgehoben. Jedes Signal bildet ein Dublett von einem Dublett aus. Rechts: Die kleineren Signale in diesem Bereich sind ebenfalls ausschließlich Dubletts von Dubletts, deren Kopplungskonstanten charakteristisch für eine Acrylgruppe ist. Mit Hilfe eines Inkrementsystems (PerkinElmer ChemBio-Draw) konnte dies Dimethylacrylamid zugeordnet werden.

4.2.6 Überblick

Die Untersuchung verschiedener Carbonsäuren in DMF zeigten eine Reihe von Reaktionen, die hauptsächlich über eine Reaktion mit dem durch die Zersetzung von DMF gebildeten Dimethylamin verliefen (Abbildung 128). Die Reaktion mit Ameisensäure (FA), Essigsäure (AA) und Benzoesäure (BA) ergeben die jeweiligen Dimethylamide (Abschnitte 4.2.2 und 4.2.3). Die Reaktion von Terephthalsäure (TA) und Fumarsäure (FumA) ergeben jeweils das mono-Dimethylamid, wobei nur bei FumA und nur bei relativ langen Reaktionszeiten auch das di-Dimethylamid gefunden werden konnte. Neben diesen naheliegenden Reaktionen, kristallisierte TA als einzige Carbonsäure nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur als Dimethylammonium-Salz aus. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Doppelbindung der Fumarsäure unter den Reaktionsbedingungen zu einem gewissen Maße isomerisiert, wodurch Maleinsäure (MA) gebildet wird, welche ebenfalls zum mono-Amid reagiert (Abschnitt 4.2.4). Zusätzlich zu der bekannten Reaktion von 3-Chlorpropionsäure (3-cpa), die Dimethyl- β -Alanin und Acrylsäure bilden, konnte die Reaktion zu Dimethylacrylamid gefunden werden.

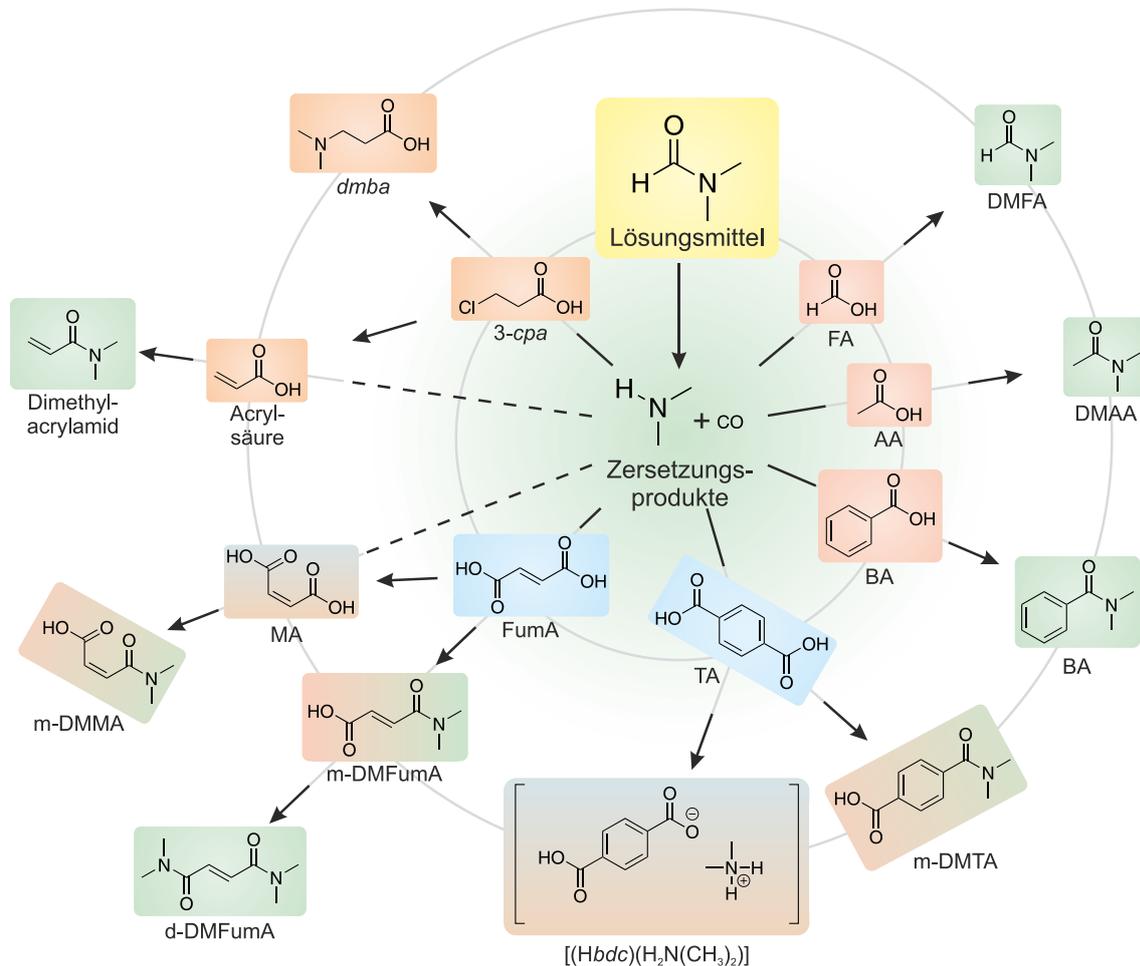


Abbildung 128 Überblick über die Reaktionen von Carbonsäuren während den Bedingungen einer MOF-Synthese in DMF: Das als Lösungsmittel eingesetzte DMF zersetzt sich bei 120 °C in zu einem gewissen Teil in Dimethylamin, welches mit Bestandteilen der Lösung reagieren kann.

Die quantitative Auswertung der NMR-Spektren der Modulatoren FA, AA und BA und der Linker TA und FumA zeigte eine deutlich unterschiedliche Tendenz zur Reaktion zum Amid. Aus dieser Beobachtung kann eine Stabilitätsreihe abgeleitet werden: BA > TA > AA > FumA- > FA. Es zeigt sich auch, dass die Anzahl der Carbonsäuregruppen – wie zu erwarten – einen deutlichen Einfluss auf die anfängliche Steigung der Umsatzgraphen haben. In Abbildung 129 ist die Steigung der ersten beiden Messwerte als Gerade hervorgehoben, um diesen Zusammenhang hervorzuheben. Es ist zu erkennen, dass die Messreihen der Monocarbonsäuren (rot) eine geringere anfängliche Steigung zeigen, als die Messreihen der Dicarbonsäuren (blau). Durch die hohe Symmetrie der Dicarbonsäuremoleküle sind die beiden Carbonsäuregruppen nicht unterscheidbar und es ergibt sich in der Summe eine höhere Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion zum Amid.

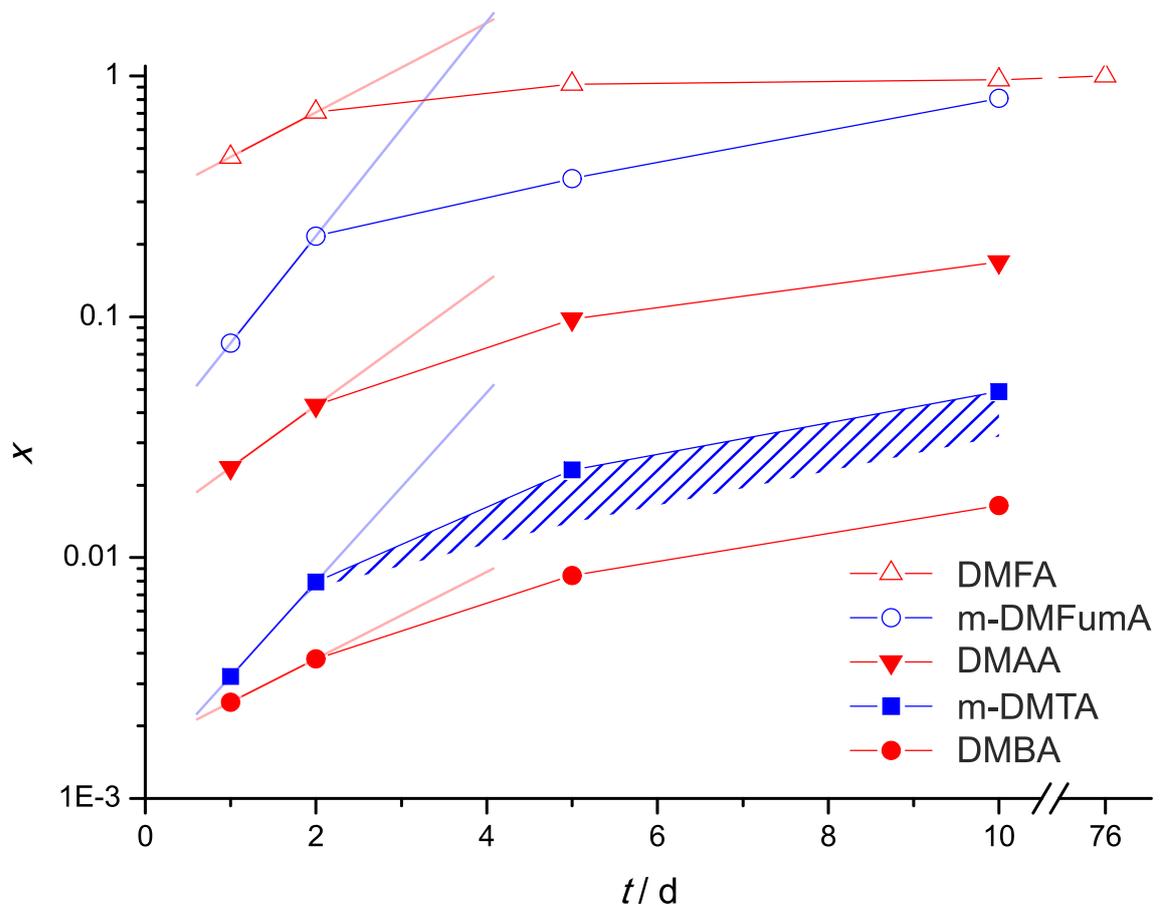


Abbildung 129 Darstellung der Messreihen der Linker (blau) und der Modulatoren (rot). Die Steigung der jeweils ersten beiden Messwerte sind durch Geraden hervorgehoben.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Entsprechend der Aufteilung dieser Arbeit in zwei Hauptteile ist dieses Kapitel ebenfalls in zwei Teile geteilt. Da beide Teile inhaltlich zwar verknüpft sind, die Ausrichtung und Vorgehensweise sich jedoch etwas unterscheiden beginnen beide Teile jeweils mit einer Zusammenfassung und enden mit einem alleinstehenden Ausblick.

Untersuchungen zu linearen Koordinationspolymeren

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Reihe neuartiger Verbindungen synthetisiert werden, welche tiefere Einblicke in verschiedene Aspekte der Synthese von linearen Koordinationspolymeren ermöglichen. Neben zwei völlig neuen LCPs konnten auch einige Verbindungen synthetisiert werden, anhand derer sich grundlegende Tendenzen in den betrachteten Reaktionssystemen hinsichtlich ihres Koordinationsverhaltens aufzeigen lassen. Dieses Verhalten dient als Grundlage für die Prognose über den zu erwartenden Erfolg oder Misserfolg für die Synthese von LCPs. Der Schwerpunkt bei der Charakterisierung all dieser Verbindungen lag auf der Aufklärung der Molekülstruktur, im speziellen der Koordinationsituation des jeweiligen Metallatoms.

Das neu gefundene LCP $[\text{Ag}(18-c-6)(dte)]\text{ClO}_4$ stellt mit dem *S*-Donor-Linker *dte* die erste Erweiterung des Reaktionssystems hin zu Linkern mit anderen Donoratomen als Stickstoff dar. Abgesehen von dem wesentlichen Unterschied, dass das Silberatom in diesem Fall von zwei Schwefelatomen anstelle von zwei Stickstoffatomen koordiniert wird, ist die Koordinationsumgebung des Silberatoms in diesem Fall sehr ähnlich zu der des Silberatoms in der Verbindung $[\text{Ag}(18-c-6)(bp)]\text{ClO}_4$. Auch die Kristallstruktur zeigt in der Stapelung der LCP-Ketten eine große Ähnlichkeit mit der *bp*-Verbindung. Diese Verbindung zeigt, dass das hier untersuchte Reaktionssystem in der Lage ist durch den Einsatz verschiedener Linker-Moleküle unterschiedliche LCPs zu erzeugen. Neben der Ähnlichkeit der erzeugten Verbindungen an sich verläuft auch die Synthese beider Verbindungen sehr ähnlich; diese sollte grundsätzlich die Synthese eines sequenziell aufgebauten LCPs ermöglichen.

Im Gegensatz zu dem Ausgangs-LCP – $[\text{Ag}(18-c-6)(bp)]\text{ClO}_4$ – konnte auch ein weiteres LCP mit einem anderen *N*-Donor-Linker erhalten werden: Das LCP $[\text{Ag}(18-c-6)(abipy)][\text{Ag}(py)_2(\text{ClO}_4)_2]$ zeigt eine sehr ähnliche Koordinationsituation des Silberatoms. Im Unterschied zu den beiden anderen LCPs weist die Kristallstruktur deutliche Abweichungen auf. Der im Vergleich zu *bp* etwas längere Linker *abipy* erzeugt LCP-Stränge, welche für sich genommen einen vergleichbaren Aufbau haben. Der wesentliche Unterschied der Kristallstruktur dieser Verbindung ergibt sich daraus, dass das als Modulator eingesetzte Pyridin zusammen mit den Perchloratanionen und zusätzlichen Silberatomen einen quasi-linearen, anionischen Verbund ausbilden. Diese größere Abweichung von den zuvor

gefundenen Kristallstrukturen lässt sich dadurch erklären, dass, um Einkristalle zu erhalten in diesem Fall die Synthese abgewandelt werden musste. Die Synthese der Einkristalle war notwendig für die Aufklärung der Kristallstruktur. Dennoch bedeutet dieser Unterschied in der Kristallstruktur nicht, dass auch dieser Linker für den Aufbau eines sequenziellen LCPs genutzt werden kann.

Ein weiteres LCP, dessen Kristallstruktur im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärt werden konnte, ist die Verbindung $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(bp)]\text{NO}_3$. Abgesehen von dem Unterschied, dass in diesem Fall Nitrat als anionische Komponente verwendet wurde, zeigt sich auch eine etwas lockere Stapelung der LCP-Stränge, welches mit der Einlagerung nicht näher charakterisierter Mengen von Lösungsmittel einhergeht. Diese Verbindung zeigt erneut, dass das LCP-System auf Basis von Silber und 18-*c*-6 eine große Vielseitigkeit aufweist. Wie bereits bei der Verbindung $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(abipy)][\text{Ag}(py)_2(\text{ClO}_4)_2]$ zeigt sich auch hier, dass die Erzeugung von Einkristallen die wesentliche Herausforderung darstellte. Zwar wurden in diesem Fall die Reaktionsbedingungen nicht verändert, jedoch war eine deutlich längere Kristallisationszeit notwendig. Auch wenn das eigentliche LCP isostrukturell zu $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(bp)]\text{ClO}_4$ ist, so zeigt das Vorhandensein dieser Verbindung, dass auch in Gegenwart des geringfügigen stärker koordinierenden Nitrat anions das gewünschte LCP erhalten werden kann.

Eine Verbindung welche mehrfach in einkristalliner Form gefunden werden konnte, ist $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(py)_2]\text{ClO}_4$. Diese Verbindung weist in ihrer Koordinationssituation des Silberatoms eine große Ähnlichkeit zu den LCPs mit *N*-Donor-Linkern auf. Neben Reaktionen, welche die Synthese von LCPs zum Ziel hatten, wurden auch Versuche durchgeführt, welche die Charakterisierung einzelner Bausteine möglicher LCPs zum Ziel hatten. Hierbei wurde versucht, Molekülkomplexe zu erzeugen, welche anstelle eines Linkers durch einen Modulator koordiniert werden. Durch den geringen Mehraufwand eines weiteren Reaktionsansatzes ohne die Zugabe des Linkers stellten diese Versuche hilfreiche Anhaltspunkte für Reaktionssysteme dar, in denen die Kristallisation des Reaktionsprodukts Schwierigkeiten machte. Die aus diesen Reaktionen erhaltenen Verbindungen sollten im Idealfall eine ähnliche Koordinationsumgebung des Zentralatoms aufweisen wie es für das gewünschte LCP erwartet wird.

Bei den Untersuchungen zu *S*-Donor-Liganden konnte diese Vorgehensweise mit der Strukturaufklärung der Verbindung $[\text{Ag}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ einen deutlichen Anhaltspunkt für die fehlende Eignung von Thiophen als Modulator liefern. Bei den Versuchen mit dem *S*-Donor-Linker *dte* wurde in Analogie zum *N*-Donor-System auf Thiophen zurückgegriffen, welches die Rolle des Modulators übernehmen sollte. Die Kristallstruktur der erhaltenen Verbindung zeigt eine Koordination des Silberatoms durch wenig stark koordinierende Sauerstoffatome. Dies zeigt deutlich, dass der Zusatz von Thiophen keine modulierende Wirkung haben kann.

Auch bei der Untersuchung zur Darstellung eines auf Quecksilber(II) basierenden LCPs konnten mit dieser Vorgehensweise wertvolle Informationen erhalten werden. Zwar konnten bei verschiedenen Reaktionen kristalline Pulver und auch größere Kristalle erhalten werden, jedoch war eine abschließende Kristallstrukturlösung nicht möglich. Die Reaktion ohne die Zugabe des Linkers ergab Einkristalle der Verbindung $[\text{Hg}(18\text{-}c\text{-}6)(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$. Die Betrachtung der Koordinationsumgebung des Quecksilberatoms zeigt auf den ersten Blick eine ähnliche Umgebung wie im Falle der Silber-Verbindungen. Eine genauere Auswertung der Bindungslängen zeigt jedoch kürzere Abstände zu den *N*-Donor-Liganden, was mit größeren Abständen zu den Sauerstoffatomen des Ringliganden einhergeht. Insgesamt lässt sich anhand dieser Verbindung das Quecksilber(II)-System als ein sehr vielversprechendes Reaktionssystem für die Darstellung von LCPs identifizieren. Darüber hinaus ist die große chemische Ähnlichkeit zu Silber äußerst interessant im Hinblick auf mögliche LCPs, welche sich durch ihr Zentralatom unterscheiden. Silber und Quecksilber unterscheiden sich sowohl in ihrer Masse und ihrer Elektronenanzahl deutlich, was die Unterscheidung mit verschiedenen analytischen Methoden deutlich erleichtert (z.B. röntgenographisch, massenspektrometrisch).

Bei der Suche nach möglichen Kationen für den Aufbau von LCPs mit 15-*c*-5 als Ringligand wurden unter anderem Versuche mit Eisen(II) und Mangan(II) durchgeführt. In der Reaktion mit Linker-Molekülen unterschieden sich beide Kationen deutlich. Während sich mit Eisensalzen häufig deutliche Niederschläge ausbildeten, konnte mit diesen Linkern kein vergleichbares Resultat für Mangan beobachtet werden. Die Versuche ohne Linker ergaben in beiden Fällen Kristalle, deren Kristallstrukturen sich zueinander isostrukturell verhalten. Die Koordinationsumgebung des entsprechenden Zentralatoms kann dabei als $[\text{M}(15\text{-}c\text{-}5)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (M=Fe,Mn) beschrieben werden. Das korrespondierende Anion ist im Fall von Eisen(II) Tetrafluoroborat und im Fall von Mangan(II) Perchlorat. Die Auswertung der Bindungswerte zeigt einen höheren Anteil des Ringliganden an der Valenzsumme, verglichen mit den LCPs des Silber-Systems. Dies ist deutliches Indiz dafür, dass der Ringdurchmesser von 15-*c*-5 zu klein ist, um vergleichbare LCPs zu erzeugen. Die Auswertung dieser Verbindungen ermöglichte es, frühzeitig die Kombination aus Ringligand und Zentralatom als nicht zielführend zu erkennen, sodass auf weitere umfangreiche Synthesen verzichtet werden konnte. Bei einem erneuten Versuch, ein entsprechendes LCP aufzubauen, sollte ein Ringligand mit einem größeren Durchmesser verwendet werden. Da der nächste regelmäßige Kronenether mit 18-*c*-6 einen deutlich größeren, möglicherweise zu großen Umfang aufweist, würde es sich in diesem Fall anbieten, zusätzlich maßgeschneiderte Kronenether zu untersuchen.

Im Hinblick auf den möglichen Aufbau einer definierten LCP-Sequenz wurden verschiedene Ansätze für eine Schutzgruppenchemie erprobt. Hierfür wurden *N*-Donor-Linker zu einfachen *N*-Oxiden umgesetzt. Bei den beiden isostrukturellen Verbindungen

$[\text{Ag}(\text{dppe-NO})_2]\text{ClO}_4$ und $[\text{Ag}(\text{abipy-NO})_2]\text{ClO}_4$ konnte dabei das Teilziel erreicht werden, aus Linkermolekülen einen quasi-monodentaten Liganden zu erzeugen. Im Gegensatz zu den Verbindungen aus Reaktionen ohne die Zugabe von Linkermolekülen, wie $[\text{Ag}(18\text{-c-}6)(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ und $[\text{Hg}(18\text{-c-}6)(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$, weisen die Kristallstrukturen der beiden Linker-*N*-Oxide keinen Kronenether um das Silberatom auf. Stattdessen koordiniert das Sauerstoffatom des entsprechenden Linker-*N*-Oxids mit einem großen Abstand das Silberatom.

Die Untersuchung der *N*-Oxide von Pyridyl-basierten Linkern zeigte, dass die Oxidation einer der Pyridyl-Gruppen dazu führte, dass das freie *N*-Donoratom eine Koordination des Silberatoms zur Folge hat. Neben diesem erwarteten Effekt zeigte sich, dass das Silberatom in den gefundenen Verbindungen nicht durch 18-*c*-6 koordiniert wurde und die Sauerstoffatome der *N*-Oxid-Gruppen eine ungewünschte, wenn auch schwache Koordination beitrugen. Zwar spricht die Abwesenheit der schwach koordinierenden Ringliganden zum jetzigen Zeitpunkt gegen den Einsatz dieser Verbindungen als Schutzgruppen, jedoch ist die Koordinationsumgebung des Silberatoms grundsätzlich als zielführend zu beurteilen. Vor einem möglichen Einsatz als Schutzgruppen für den Aufbau einer LCP-Sequenz müssen jedoch weitere Untersuchungen durchgeführt werden, welche die gezielte Entschützung der Linkermoleküle zum Inhalt haben.

Ein anderer Ansatz für den Aufbau definierter LCP-Abschnitte basiert auf der Verwendung von Verbindungen, welche nur eine freie Koordinationsstelle am Zentralatom aufweisen und dadurch als eine Art „Endkappe“ oder Terminator fungieren können. Zu diesem Zweck wurden Reaktionen verschiedener Skorpionatliganden mit unterschiedlichen Metallkationen untersucht. In Anlehnung an die verwendeten Linkermoleküle wurden Skorpionate verwendet, welche entweder reine *N*-Donor- oder reine *S*-Donor-Liganden waren. Hier konnten eine ganze Reihe von Verbindungen in einkristalliner Form dargestellt werden. Die Kristallstrukturaufklärung dieser Verbindungen zeigte, dass diese Verbindungen in den meisten Fällen durch zwei Liganden aufgebaut wurden. Dabei wurden sowohl zweikernige ($[\text{Ag}(\text{Tm-H})_2]$), als auch einkernige Komplexe gefunden ($[\text{Cu}(\text{Tp-H})_2]$ $[\text{Zn}(\text{Tp-}^n\text{Bu})_2]$, $[\text{Fe}(\text{Tm-H})_2]\text{BF}_4$). Nur im Fall von Gold(III) ($[(\text{Tp-H})\text{AuCl}_2]$) konnte ein einkerniger Komplex mit nur einem Skorpionatliganden erhalten werden. Um als Terminator verwendet werden zu können, war es ursprünglich angestrebt worden, einen Skorpionatkomplex zu erzeugen, welcher ein tetraedrisch koordiniertes Zentralatom aufweist und neben dreier Donoratome des Skorpionatliganden durch einen weiteren Liganden, wie etwa einem Modulatormolekül, koordiniert wird. Dies wurde nicht erreicht.

Ein Ansatz, der auf diesem Weg weiter in Richtung der gewünschten tetraedrischen Koordination und dem Einsatz als Terminator führen kann, ist die Verwendung voluminöser Reste am Skorpionatliganden. Dies kann in Form einer „sterischen Kontrolle“ genutzt werden, um die tetraedrische Koordination zu erzwingen (Abbildung 130 1).^[4] Diese Kontrolle

kann durch das Einführen von sterisch anspruchsvollen Substituenten erreicht werden, welche die Koordination räumlich soweit einschränken, dass neben den Donoratomen des Skorpionatliganden nur noch ein weiterer Ligand Platz findet. Konkret könnten dafür zum Beispiel *tert*-Butyl- (*Ttbp*-H **2**) und Cyclohexyl-Reste (*Tcp*-H **3**) verwendet werden.

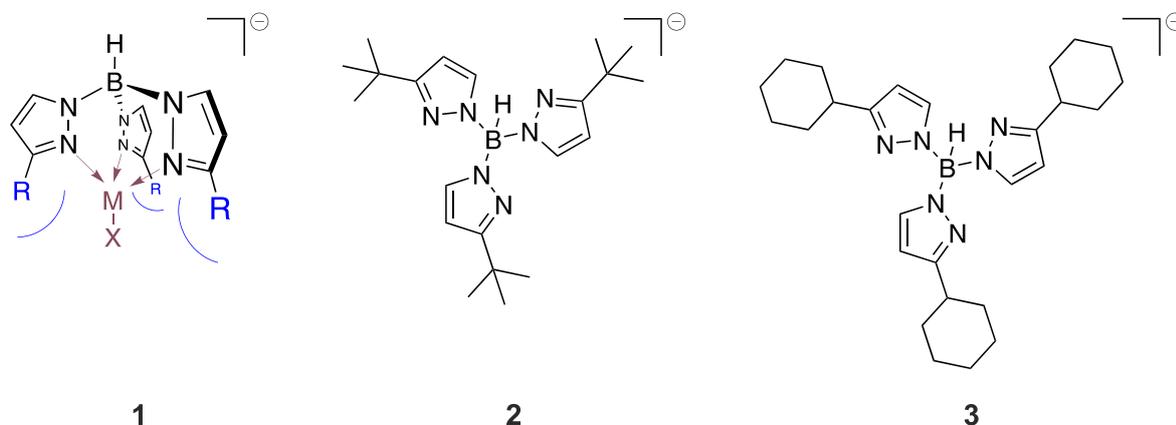


Abbildung 130 „Sterische Kontrolle“ bei Skorpionaten: (1) Die in Position 3 substituierten Pyrazolyl-Derivate schränken den Raum um das entsprechende Metallatom (M) ab, sodass dieses nur noch durch einen weiteren Liganden (X) koordiniert werden kann. Für die *tert*-Butyl- (**2**) und Cyclohexyl-substituierten (**3**) Varianten des Trispyrazolylborats konnte dieses Konzept bereits erfolgreich angewandt werden.^[4]

Auf diesem Wege können so theoretisch eine Großzahl an *d*-Elementen für die Nutzung in einem Terminator erschlossen werden. Dabei ermöglicht die sterische Kontrolle durch den Liganden auch den Einsatz von Metallatomen, die eher zur oktaedrischen Koordination neigen. Mit einer geeigneten Abstimmung der Substituenten des Skorpionats, sollte es so möglich sein einen Komplex zu bilden, der, ähnlich dem „Schlüssel-Schloss-Prinzip“ von Proteinen, gezielt mit Linkern in Wechselwirkung tritt. So könnte auf diesem Weg dafür gesorgt werden, dass sich keine Komplexe mit mehr als einem Skorpionat-Liganden bilden können (vergleiche Abbildung 131 **4**), gleichzeitig aber eine Koordination durch einen schmalen Linker wie *bp* stattfinden kann (**5**). Das Ziel eines sequenzdefinierten Koordinationspolymers konnte zwar noch nicht erfüllt werden, aber durch die gefundenen Verbindungen und deren Kristallstrukturen konnten wertvolle Erkenntnisse dafür gewonnen werden und die entwickelten Methoden, sowohl für die Synthese an sich, wie auch für die Beurteilung der Reaktionsprodukte, lassen sich auch auf andere Systeme übertragen.

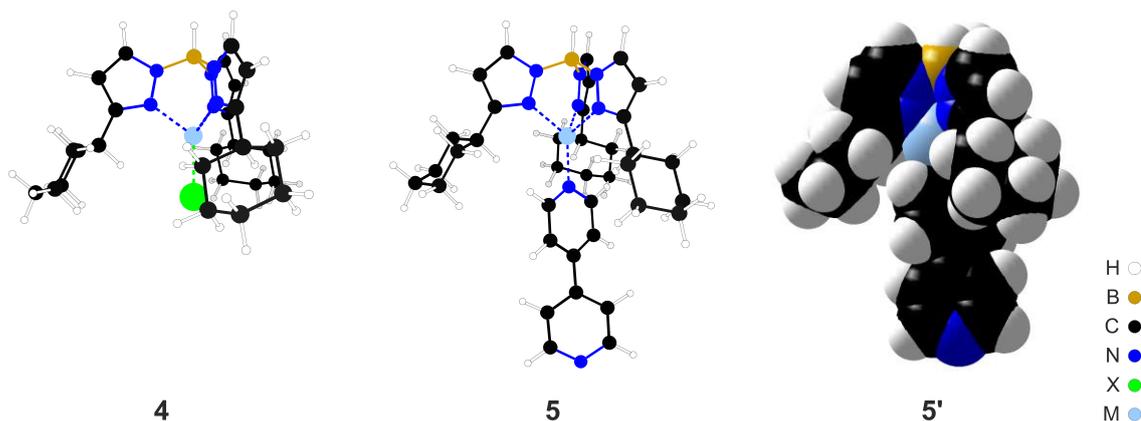


Abbildung 131 Simulierte Beispielmoleküle (Geometrieoptimiert bei 0 K) zur Veranschaulichung der sterischen Kontrolle bei Terminatoren. Der einfache Komplex des Typs $[(Tcp-H)M-X]^n$ (**4**) verdeutlicht gut den zusätzlichen Platzbedarf der Cyclohexylsubstituenten. Eine oktaedrische Koordination durch zwei Skorpionat-Liganden, wie sie für eine Reihe der zweiwertigen Metallatome gefunden wurde, wird durch die voluminösen Substituenten unterbunden. Der Strukturausschnitt aus $[(Tcp-H)M(bp)]^{(n+1)}$ (**5**) zeigt ein mögliches Ende eines LCP-Strangs. In dieser Darstellung, sowie in der raumerfüllenden Darstellung (**5'**), ist zu erkennen, dass eine Koordination durch einen Linker wie Bipyridin grundsätzlich möglich sein sollte.

Untersuchungen von MOF-Syntheselösungen

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnten viele neue Erkenntnisse über die Vorgänge während der Synthesen von Zr-basierten MOFs gewonnen werden. Aus einer umfangreichen Versuchsreihe mit unterschiedlichen Reaktionsbestandteilen typischer Zr-MOF-Synthesen konnten verschiedene allgemeingültige, aber auch spezielle Erkenntnisse abgeleitet werden. Hierfür wurde eine grundsätzliche Arbeitsweise für die ex-situ-Untersuchung von Reaktionslösungen des Zr-MOF-Systems entwickelt, die durch die Kombination mit unterschiedlichen isotopenangereicherten Verbindungen sehr präzise Aussagen über bestimmte Bestandteile der Reaktionslösung ermöglichte. Neben der Identifikation der Reaktionsprodukte durch die Entstehung neuer Signale ermöglichte es die Verwendung unnatürlicher Isotopenverhältnisse auch, Reaktionsprodukte einem konkreten Edukt zuzuordnen.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Feststellung, dass das als Lösungsmittel eingesetzte Dimethylformamid sich bei der zur Synthese von MOFs verwendeten Temperatur von 120 °C, ähnlich wie Diethylformamid^[144], zu zersetzen beginnt und dabei Dimethylamin bildet. Auch wenn die Zersetzung von DMF nur indirekt durch die Bildung von Amiden belegt werden konnte, so waren diese bei allen Versuchen zu beobachten. Durch die Anreicherung von Dimethylamin in Folge der Zersetzung von DMF verändert sich der Charakter der Reaktionslösung von polar-aprotisch zu polar-protisch. Wird von der Zersetzung von DMF in Dimethylamin und Kohlenmonoxid ausgegangen, ändert sich der Charakter des Lösungsmittels zusätzlich zu basisch.

In einer allgemeinen Betrachtung kann so der Ausgangspunkt einer typischen Zr-MOF-Synthese so formuliert werden, dass die Edukte der Reaktion in dem formal aprotischen und polaren Lösungsmittel DMF gelöst vorliegen. Durch den Einsatz von Carbonsäuren als Linker und Modulator ergibt sich zusätzlich ein saurer Charakter. Dieser wird durch den Umstand weiter verstärkt, dass das eingesetzte ZrCl_4 mit im Lösungsmittel vorhandenem Wasser zu HCl reagieren kann. Unabhängig von der Menge an Rest-Wasser im Lösungsmittel ergibt sich durch die Reaktion von ZrCl_4 mit einem Linker zum MOF formal auch immer eine Bildung von HCl . Der im Rahmen dieser Arbeit erfolgte Nachweis von Dimethylamin, beziehungsweise von Dimethylammonium, resultiert dabei eine über den zeitlichen Verlauf der Reaktion zunehmende Basizität.

Für MOF-Synthesen bedeuten die hier gewonnenen Erkenntnisse, dass sowohl der eingesetzte Linker, als auch der Modulator, eine Reaktion zum Amid eingehen können. Dies hat bedeutsame Konsequenzen: Ein einseitig amidierter Linker stellt eine Monocarbonsäure dar, agiert also selber als Modulator; somit muss davon ausgegangen werden, dass alle MOF-Synthesen mit Carbonsäure-Linkern, nicht nur jene in Zr-basierten Synthesystemen, grundsätzlich moduliert sind. In einer quantitativen Auswertung konnte für die verschiedenen untersuchten Moleküle sehr unterschiedliche Tendenzen zur Bildung von Amidien nachgewiesen werden. Dabei reicht die Bandbreite von einer hohen Reaktionsträgheit im Fall von Benzoesäure, die in nur sehr geringem Maße zum Amid reagiert, bis hin zu einer vergleichsweise hohen Reaktivität im Fall von Ameisensäure, deren Ausgangskonzentration sich innerhalb von 24 h bereits annähernd halbiert.

Mit dem gewonnenen Wissen können MOF-Synthesen mit den hier untersuchten Verbindungen künftig gezielter ausgelegt werden, da der Umfang ihrer Nebenreaktionen abgeschätzt werden kann. Für andere Reaktionssysteme in DMF unter vergleichbaren Bedingungen bietet das Wissen um diese Reaktionen zusätzliche Ansatzpunkte für Optimierungen der jeweiligen Synthese. Darüber hinaus bietet die entwickelte Vorgehensweise zur Untersuchung von Syntheselösungen mittels NMR-Spektroskopie die Möglichkeit, auf einem relativ einfachen Weg Reaktionslösungen zu untersuchen. Speziell die Verwendung von ^2H -NMR-Spektroskopie stellt eine weitere vielversprechende Option zur Untersuchung dar. Dieser Kern wird in jedem Fall durch das Lösungsmittel eingebracht und bietet die Möglichkeit Reaktionsfragmente zu identifizieren. Eine Kombination aus ^1H -NMR- und ^2H -NMR-Spektroskopie sollte mit dem allgemeinen Wissen aus dieser Arbeit ausreichen, um einen Großteil von Reaktionssystemen untersuchen zu können. Dies ist somit ein universeller Ansatz für ein tieferes Verständnis von Reaktionen der Linker- und Modulatormoleküle in Zr-MOF-Synthesen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] R. Münnekhoff, Von Metallkomplexen Mit Tetraazamakrocyclen Zu Deren Linearen Koordinationspolymeren, Naturwissenschaftliche Fakultät, **2010**.
- [2] G. Platz, Lineare Koordinationspolymere Aus Metall-Cyclam-Komplex-Baueinheiten: Synthesestrategien Und Strukturen, Institut für Anorganische Chemie, **2015**.
- [3] F. L. Kempf, Koordinationspolymere Des Einwertigen Silbers, Leibniz Universität Hannover, **2012**.
- [4] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2007**, Seite 419.
- [5] C. Janiak, *Angew. Chemie* **1997**, *36*, 1431–1434.
- [6] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [7] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *6*, 13850–13851.
- [8] A. Schaate, P. Roy, T. Preuße, S. J. Lohmeier, A. Godt, P. Behrens, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 9320–9325.
- [9] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- [10] M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1391–1397.
- [11] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. Okeeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58–67.
- [12] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3875–3877.
- [13] J. Cravillon, C. a. Schröder, H. Bux, A. Rothkirch, J. Caro, M. Wiebcke, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 492–498.
- [14] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16000–16001.
- [15] J. Cravillon, S. Münzer, S. J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410–1412.
- [16] S. Springer, A. Satalov, J. Lippke, M. Wiebcke, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, DOI 10.1016/j.micromeso.2015.03.020.
- [17] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2130–2141.
- [18] T. Bein, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1636–1653.
- [19] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. D. Gruyter, *Proc. R. Soc. A*

- Math. Phys. Eng. Sci.* **1988**, 420, 375–405.
- [20] J. M. Thomas, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, 27, 1673–1691.
- [21] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem Soc Rev* **2009**, 38, 1450–1459.
- [22] B. Y. Xia, Y. Yan, N. Li, H. Bin Wu, X. W. Lou, X. Wang, *Nat. Energy* **2016**, 1, 15006.
- [23] Y. Ming, J. Purewal, J. Yang, C. Xu, R. Soltis, J. Warner, M. Veenstra, M. Gaab, U. Müller, D. J. Siegel, *Langmuir* **2015**, 31, 4988–4995.
- [24] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4369–4381.
- [25] G. Zahn, H. A. Schulze, J. Lippke, S. König, U. Sazama, M. Fröba, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 203, 186–194.
- [26] H. Reinsch, B. Bueken, F. Vermoortele, I. Stassen, A. Lieb, K.-P. Lillerud, D. De Vos, *CrystEngComm* **2015**, 17, 4070–4074.
- [27] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 157, 131–136.
- [28] S. Shahid, K. Nijmeijer, S. Nehache, I. Vankelecom, A. Deratani, D. Quemener, *J. Memb. Sci.* **2015**, 492, 21–31.
- [29] T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés, J. Gascon, F. X. Llabrés i Xamena, et al., *Nat. Mater.* **2014**, 14, 48–55.
- [30] S. R. Venna, M. Lartey, T. Li, A. Spore, S. Kumar, H. B. Nulwala, D. R. Luebke, N. L. Rosi, E. Albenze, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 5014–5022.
- [31] B. Borah, H. Zhang, R. Q. Snurr, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, 124, 135–143.
- [32] S. a. FitzGerald, J. N. Nelson, E. Gilmour, J. L. C. Rowsell, *J. Mol. Spectrosc.* **2015**, 307, 20–26.
- [33] H. Zhang, P. Deria, O. K. Farha, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, J. T. H. and R. Q. S. Hongda Zhang, Pravas Deria, Omar K. Farha, H. Zhang, P. Deria, O. K. Farha, J. T. Hupp, et al., *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 1501–1510.
- [34] S. Achmann, G. Hagen, J. Kita, I. M. Malkowsky, C. Kiener, R. Moos, *Sensors* **2009**, 9, 1574–1589.
- [35] A. Weiss, N. Reimer, N. Stock, M. Tiemann, T. Wagner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, DOI 10.1039/C5CP01988E.
- [36] G. Nickerl, I. Senkowska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2280–2282.
- [37] N. a. Travlou, K. Singh, E. Rodríguez-Castellón, T. J. Bandoz, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 2, 2445–2460.
- [38] A. Mohmeyer, A. Schaate, B. Brechtken, J. C. Rode, D. P. Warwas, G. Zahn, R. J. Haug, P. Behrens, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, 24, 12848–12855.
- [39] F. M. Hinterholzinger, S. Wuttke, P. Roy, T. Preuße, A. Schaate, P. Behrens, A. Godt,

-
- T. Bein, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 3899.
- [40] W. Liang, R. Babarao, D. M. D'Alessandro, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12878–12880.
- [41] G. Mouchaham, L. Cooper, N. Guillou, C. Martineau, E. Elkaïm, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Allain, G. Clavier, C. Serre, et al., *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 13297–13301.
- [42] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 6643–6651.
- [43] G. Wißmann, A. Schaate, S. Lilienthal, I. Bremer, A. M. Schneider, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 64–70.
- [44] V. Bon, I. Senkovska, I. a Baburin, S. Kaskel, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1231–1237.
- [45] M. Puchberger, F. R. Kogler, M. Jupa, S. Gross, H. Fric, G. Kickelbick, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 3283–3293.
- [46] G. Kickelbick, M. P. Feth, H. Bertagnolli, M. Puchberger, D. Holzinger, S. Gross, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2002**, 3892–3898.
- [47] T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 4739–4743.
- [48] S. Masaoka, D. Tanaka, Y. Nakanishi, S. Kitagawa, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43*, 2530–2534.
- [49] A. Umemura, S. Diring, S. Furukawa, H. Uehara, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15506–15513.
- [50] M. Zhang, Y.-P. Chen, M. Bosch, T. Gentle, K. Wang, D. Feng, Z. U. Wang, H.-C. Zhou, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 815–818.
- [51] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, Springer, Berlin, **2002**.
- [52] G. Wissmann, P. Zerner, J. Lippke, F. L. Kempf, S. Lilienthal, C. A. Schröder, A. M. Schneider, P. Behrens, *CrystEngComm* **2014**, *9*, 2731–2738.
- [53] S. K. Volodymyr Bon, Irena Senkovska, Manfred S. Weiss, V. Bon, I. Senkovska, M. S. Weiss, S. Kaskel, *CrystEngComm* **2013**, *4*, 1–7.
- [54] V. Bon, V. Senkovskyy, I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8407.
- [55] H. Reinsch, I. Stassen, B. Bueken, A. Lieb, R. Ameloot, D. De Vos, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 331–337.
- [56] C. Dietl, H. Hintz, B. Rühle, J. Schmedt auf der Günne, H. Langhals, S. Wuttke, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 10714–10720.
- [57] S. J. Garibay, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7700.
- [58] M. Kandiah, S. Usseglio, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, M. Tilset, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9848.
- [59] Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 296–306.
- [60] H. Hintz, S. Wuttke, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6722–6728.

- [61] K. K. Tanabe, Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8508–8517.
- [62] O. Karagiari, M. B. Lalonde, W. Bury, A. A. Sarjeant, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18790–18796.
- [63] J. a Thompson, C. R. Blad, N. a Brunelli, M. E. Lydon, R. P. Lively, C. W. Jones, S. Nair, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1930–1936.
- [64] T. Lescouet, E. Kockrick, G. Bergeret, M. Pera-Titus, S. Aguado, D. Farrusseng, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10287.
- [65] D. Feng, K. Wang, J. Su, T.-F. Liu, J. Park, Z. Wei, M. Bosch, A. Yakovenko, X. Zou, H.-C. Zhou, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 149–154.
- [66] H. Reinsch, S. Waitschat, N. Stock, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 4840.
- [67] B. C. Grover, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*, 391–392.
- [68] W. Happer, E. Miron, S. Schaefer, D. Schreiber, W. A. Van Wijngaarden, X. Zeng, *Phys. Rev. A* **1984**, *29*, 3092–3110.
- [69] I. L. Moudrakovski, A. a. Sanchez, C. I. Ratcliffe, J. a. Ripmeester, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12338–12347.
- [70] M. Haake, B. M. Goodson, D. D. Laws, E. Brunner, M. C. Cyrier, R. H. Havlin, A. Pines, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292*, 686–690.
- [71] J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 289–290.
- [72] I. L. Moudrakovski, A. Nossov, S. Lang, S. R. Breeze, C. I. Ratcliffe, B. Simard, G. Santyr, J. a Ripmeester, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1181–1183.
- [73] M. Haake, A. Pines, J. A. Reimer, R. Seydoux, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11711–11712.
- [74] E. Brunner, R. Seydoux, M. Haake, A. Pines, J. A. Reimer, *J. Magn. Reson.* **1998**, *130*, 145–148.
- [75] E. Brunner, M. Haake, A. Pines, J. a. Reimer, R. Seydoux, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 112–116.
- [76] A. F. Holleman, E. Wieberg, N. Wieberg, N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wieberg, N. Wieberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [77] J. A. Schlueter, U. Geiser, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59*, m325–m327.
- [78] R. P. Feazell, C. E. Carson, K. K. Klausmeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2627–2634.
- [79] R. P. Feazell, C. E. Carson, K. K. Klausmeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 935–944.
- [80] B. J. O’Keefe, P. J. Steel, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 222.
- [81] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495–2496.
- [82] A. Thaler, B. . Cox, H. Schneider, *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *351*, 123–132.
- [83] J. C. G. Buenzli, F. Pilloud, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2638–2642.
- [84] G. W. Gokel, D. M. Goli, C. Minganti, L. Echevoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*,

6786–6788.

- [85] J. D. Lamb, R. M. Izatt, C. S. Swain, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 475–479.
- [86] M. Nogami, T. Haratani, Y. Tachibana, T. Kaneshiki, M. Nomura, T. Suzuki, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2015**, *303*, 1549–1553.
- [87] J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49–57.
- [88] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2529–2586.
- [89] M. A. Bush, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **1970**, *21*, 1439.
- [90] J. Hašek, K. Huml, D. Hlavatá, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1979**, *35*, 330–334.
- [91] M. Mercer, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1973**, 2469.
- [92] R. D. Rogers, Y. Song, *J. Coord. Chem.* **1995**, *34*, 149–157.
- [93] D. Fenske, H. Goesmann, T. Ernst, K. Dehnicke, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1990**, *45*, 4–7.
- [94] J. W. Steed, B. J. McCool, P. C. Junk, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1998**, *0066*, 3417–3424.
- [95] R. Alberto, W. Nef, A. Smith, T. a. Kaden, M. Neuburger, M. Zehnder, A. Frey, U. Abram, P. A. Schubiger, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3420–3427.
- [96] D. J. Cram, J. M. Cram, *Science (80-.)*. **1974**, *183*, 803–809.
- [97] D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 8–14.
- [98] J. M. Lehn, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1990**, *29*, 1304–1319.
- [99] D.-W. Lim, S. A. Chyun, M. P. Suh, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 7819–7822.
- [100] L. Liu, X. Wang, Q. Zhang, Q. Li, Y. Zhao, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 841–844.
- [101] T.-H. Chen, A. Schneemann, R. A. Fischer, S. M. Cohen, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 3063–3069.
- [102] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [103] G. M. Sheldrick, “The SHELX homepage,” can be found under <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/>, **2014**.
- [104] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst* **2012**, *45*, 849–854.
- [105] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [106] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [107] L. J. Farrugia, “WinGX Program System,” can be found under <http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/wingx/>, **n.d.**
- [108] F. Herbststein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2000**, *56*, 547–557.
- [109] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1010–1026.

- [110] N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1991**, *47*, 192–197.
- [111] M. O'Keefe, N. E. Brese, M. O. Kee, N. E. Brese, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3226–3229.
- [112] I. D. Brown, **2013**.
- [113] O. K. Farha, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 950–952.
- [114] J. P. Launay, M. Turrel-Pagis, J. F. Lipskier, V. Marvaud, C. Joachim, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1033–1038.
- [115] J. Rockley, L. Summers, *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 1397.
- [116] L. Castedo, M. M. Cid, R. Domínguez, J. A. Seijas, M. C. Villaverde, M. Magdalena Cid, R. Domínguez, J. A. Seijas, M. Carmen Villaverde, *Heterocycles* **1990**, *31*, 1271.
- [117] R. M. Kellogg, M. B. Groen, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3093–3100.
- [118] N. Iranpoor, H. Firouzabadi, Y. Ahmadi, *European J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 305–311.
- [119] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 3170–3177.
- [120] H. Brunner, R. Störiko, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 771–781.
- [121] J. E. McMurry, M. P. Fleming, J. E. Mc Murry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708–4709.
- [122] M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **1998**, 2549–2554.
- [123] E. Makrlík, P. Toman, P. Vaňura, *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **2011**, *142*, 137–140.
- [124] P. Toman, E. Makrlík, P. Vaňura, *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **2011**, *142*, 569–571.
- [125] C. H. Link, *Koordinativ Flexibles Silber(I) in N-Donor- Und Kronenether-Komplexen*, Universität Köln, **2010**.
- [126] L. R. Snyder, *J. Chromatogr. A* **1974**, *92*, 223–230.
- [127] L. R. Snyder, *J. Chromatogr. Sci.* **1978**, *16*, 223–234.
- [128] Dw_ross, “Fossilized tooth of extinct Mako Shark,” can be found under https://www.flickr.com/photos/dw_ross/8495309981/, **2013**.
- [129] F. Robinson, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *163*, 2413.
- [130] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295–296.
- [131] M. A. Omary, T. R. Webb, Z. Assefa, G. E. Shankle, H. H. Patterson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1380–1386.
- [132] J. Reglinski, M. Garner, I. D. Cassidy, P. a. Slavin, M. D. Spicer, D. R. Armstrong, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1999**, 2119–2126.
- [133] L. T. Bußfeld, *Synthese von Komplexverbindungen Mit Harten Und Weichen*

- [134] D. L. Reger, M. E. Tarquini, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 840–842.
- [135] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in Der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [136] M. Niederberger, M. H. Bartl, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13642–13643.
- [137] M. Niederberger, M. H. Bartl, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4364–4370.
- [138] D. L. Comins, S. P. Joseph, in *Encycl. Reagents Org. Synth.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2001**.
- [139] J. Juillard, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 885–892.
- [140] W. Massmann, *Occup. Environ. Med.* **1956**, *13*, 51–54.
- [141] A. Vilsmeier, A. Haack, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* **1927**, *60*, 119–122.
- [142] L. Bouveault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1904**, *31*, 1306–1322.
- [143] L. Bouveault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1904**, *31*, 1322–1327.
- [144] S. Hausdorf, F. Baitalow, J. Seidel, F. O. R. L. Mertens, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4259–4266.
- [145] K. Weissemel, H. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2003**, Seite 45–46.
- [146] I. Bremer, Polycrystalline Films of Microporous Materials on Different Substrates, Leibniz Universität Hannover, **2013**.
- [147] T. Yamaji, T. Saito, K. Hayamizu, O. Yamamoto, M. Yanagisawa, N. Wasada, K. Someno, S. Kinugasa, K. Tanabe, T. Tamura, et al., “AIST:Spectral Database for Organic Compounds, SDBS,” can be found under http://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi, **n.d.**
- [148] D. Nettelroth, *Darstellung von Quecksilberbasierten Linearen Koordinationspolymeren*, Hannover, **2014**.
- [149] B. Hoppe, Design Der Ligandenfunktionen in Eindimensionalen Koordinationspolymeren, **2012**.

7 Anhang

7.1 Zusammenhang zwischen realen und reziproken Gitterkonstanten

Die Überführung der realen Gitterkonstanten in ihre reziproken Gegenstücke erfolgt nach dem folgenden Zusammenhang:

$$a^* = \frac{b \times c}{V}; \quad b^* = \frac{c \times a}{V}; \quad c^* = \frac{a \times b}{V},$$

$$\text{mit: } V = a \cdot (b \times c)$$

a, b, c sind dabei die Vektoren des realen Gitters und a^*, b^*, c^* die des entsprechenden reziproken Gitters. V ist das Elementarzellvolumen.

Wegen des Zusammenhangs über das Kreuzprodukt, sind 90° Winkel im realen Gitter auch als 90° Winkel im reziproken Gitter wiederzufinden.

7.2 Gütefaktor für niederverknüpfte MOFs

Zum Vergleich der nicht-kubischen Kristallstrukturen wird zu Beginn die Elementarzelle in ihrer Metrik so erweitert, dass ihr Inhalt dem einer kubischen Elementarzelle entspricht. Da alle Winkel der Gitterkonstanten der vier betrachteten Verbindungen 90° betragen kann das Volumen als Produkt gemäß $a \cdot b \cdot c = V$ gebildet werden. Für eine Kristallstruktur, die passend in eine kubische Metrik transformiert werden kann ergibt sich, dass zum Beispiel $a^3 = V$ ist. Eine Abweichung von dieser Gleichung kann als Fehler quantifiziert werden. Als Gütefaktor für die Abweichung von der kubischen Metrik k wird hier der mittlere relative Fehler gemäß $k = \frac{\delta_a^3 + \delta_b^3 + \delta_c^3}{3}$ verwendet.

7.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $abipy \cdot 2H_2O$

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (14). Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Wassermolekül und ein halbes $abipy$ -Molekül.

Tabelle 13

<i>abipy</i> · 2H ₂ O	
Summenformel	C ₅ H ₆ N ₂ O ₁
RG (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> / Å	9.902(0)
<i>b</i> / Å	4.702(0)
<i>c</i> / Å	11.973(0)
β / °	96.90(0)
<i>V</i> / Å ³	553.5(0)
<i>Z</i>	4
GooF	1.069
<i>R</i> _{all}	0.041

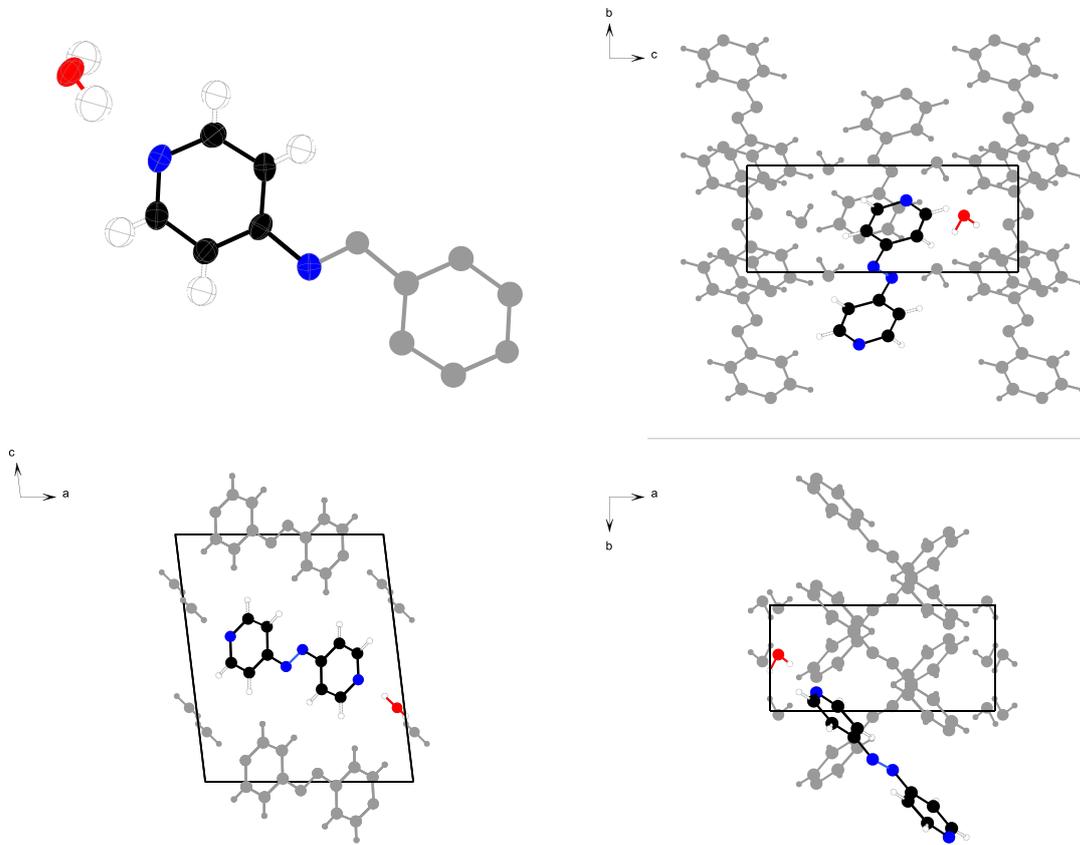


Abbildung 132 Links oben: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur. Alle Schwingungsellipsoide zeigen eine sinnvolle Form und Größe. Rechts oben: Blick entlang der *a*-Achse. Die Struktur zeigt einen schichtartigen Aufbau aus organischem Teil und Wasser. Links unten: Blick entlang der *b*-Achse. Die π -Systeme der *abipy*-Moleküle sind versetzt gestapelt. Rechts unten: Blick entlang der *c*-Achse. Die gestapelten *abipy*-Moleküle sind in benachbarten Stapeln um etwa 90° gegeneinander verkippt.

7.4 Spektrum von *dt*

Im Aufreinigungsschritt der Synthese von *dt* wurde das gewünschte Produkt als leicht gelblicher Feststoff erhalten und konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ nachgewiesen werden (Abbildung 133, oben). Der am Rotationsverdampfer abgetrennte, farblose und flüssige Stoff konnte als nicht umgesetztes 3-Bromothiophen identifiziert werden (Abbildung 133, unten)

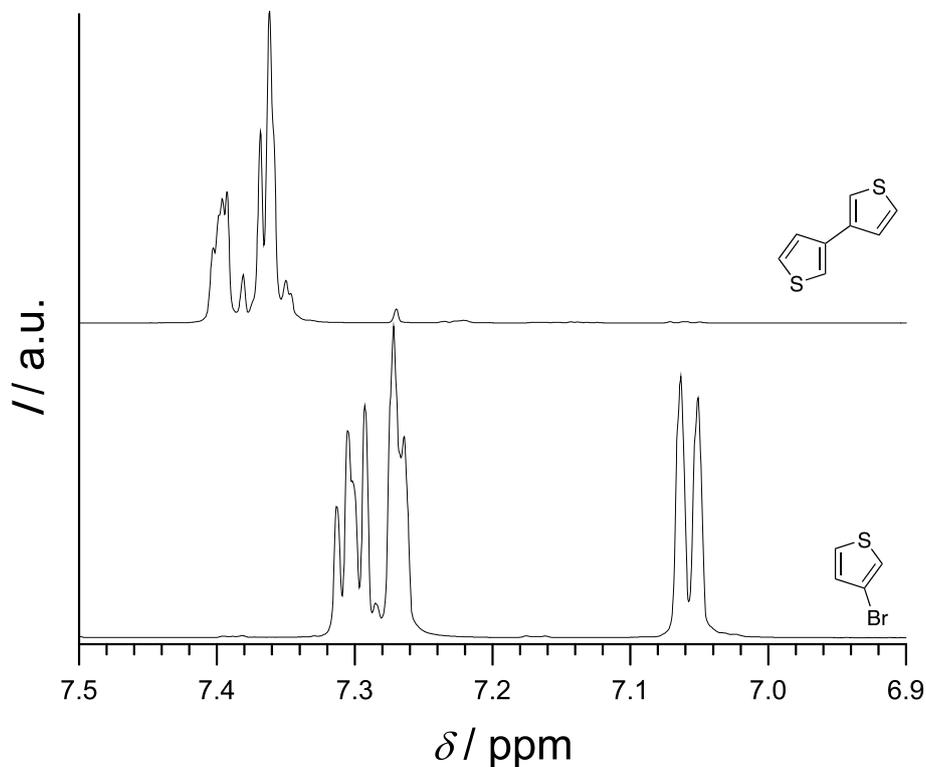


Abbildung 133 Oben: Das erhaltene Produkt ist 3,3'-Dithiophen (*dt*) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ_{H} 7.40 (m, 2H), 7.36 (m, 4H) ppm. Unten: Nicht umgesetztes 3-Bromothiophen konnte am Rotationsverdampfer abdestilliert werden $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ_{H} 7.30 (m, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.06 (m, 1H) ppm.

7.5 Spektrum von *dte*: Synthese nach McMurry

Zusätzlich zu der in dieser Arbeit beschriebenen Synthese nach Wittig (Abschnitt 4.1.1.2) wurde *dte* auch in einer durch Titan vermittelten Kreuzkupplung nach McMurry erhalten.

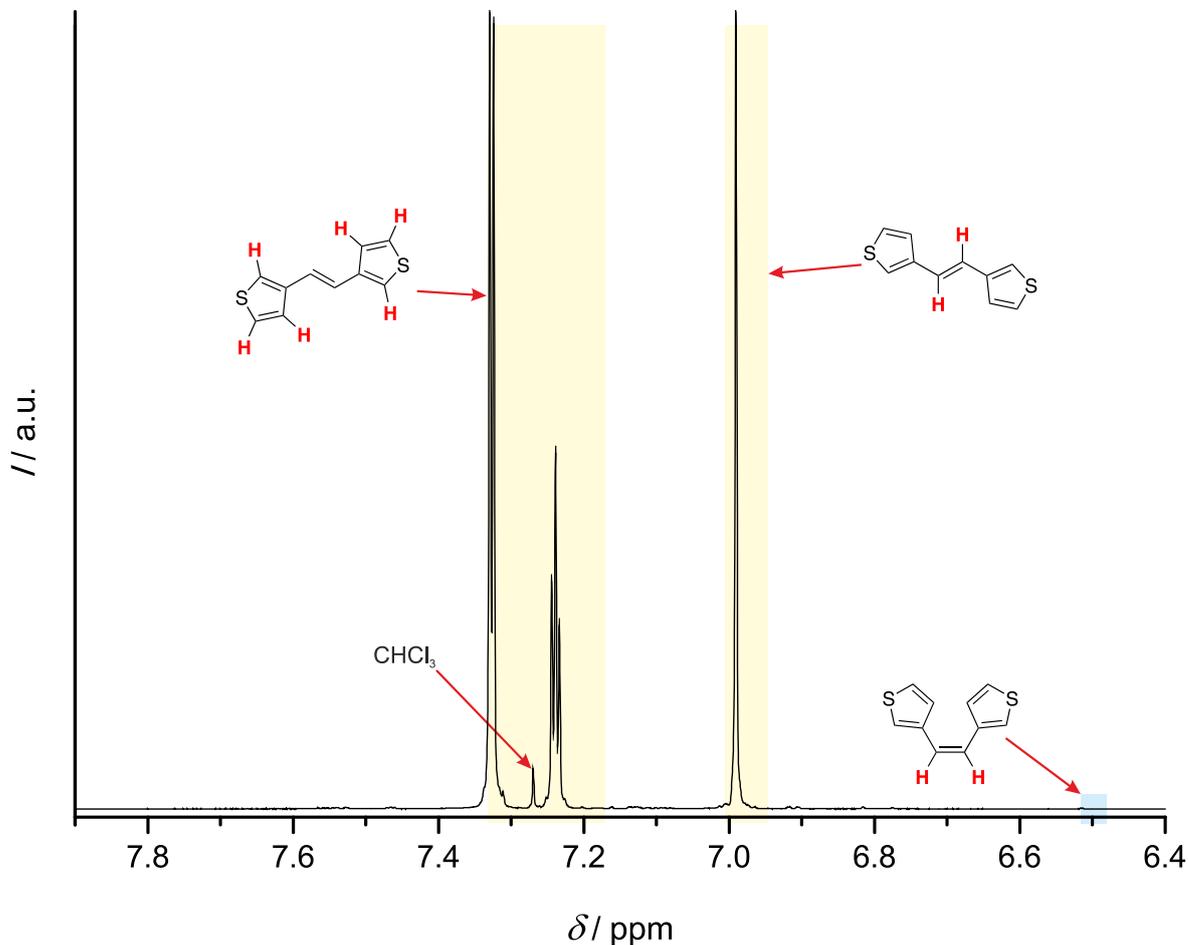


Abbildung 134 Das durch die McMurry-Kupplung erhaltene Produkt (*dte*) weist eine hohe Stereoselektivität auf, weshalb kein *Z*-Produkt (ca. 6.5 ppm) zu beobachten ist. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ_{H} 7.33 (d, $J = 2.2$ Hz, 4H), 7.24 (t, $J = 2.2$ Hz, 2H), 6.99 (s, 2H) ppm.

7.6 Vergleichsreaktion mDMTA

In einer Reaktion von Terephthalsäure mit Dimethylamin (in Methanol) konnte mDMTA erhalten werden. Die Spektren in CDCl_3 (Abbildung 135 oben) und DMF-d_7 (Abbildung 135 unten) zeigen, dass im Prinzip gleiche Produkt wie bei der Reaktion in DMF-d_7 erhalten wird. Darüber hinaus sind in diesen beiden Spektren auch die Methylprotonen zu beobachten, die in DMF-d_7 in zwei Signalen aufgelöst werden können und bei CDCl_3 in einem Koaleszenzsignal zusammenfallen (Abbildung 135 rechts).

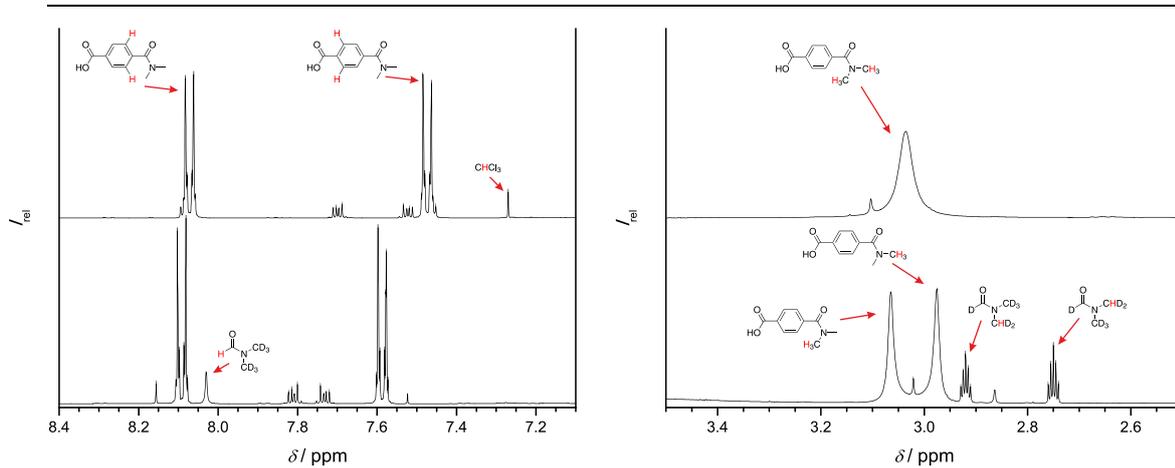


Abbildung 135 Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren des Reaktionsprodukts in CDCl_3 (oben) DMF-d_7 (unten). Links: Im Bereich der Arylprotonen sind die beiden Signale höherer Ordnung zu beobachten, wie sie auch in der Reaktion in Abschnitt 4.2.4.1 zu beobachten sind. Rechts: im Bereich der aliphatischen Protonen sind die verbreiterten Signale der Methylprotonen der Amidgruppen sehr gut zu erkennen. Hier macht sich ein Lösungsmittelleffekt bemerkbar, der im Fall von CDCl_3 zu einem Koaleszenzsignal und bei DMF-d_7 zu zwei isolierten Signalen der Methylgruppen führt.

7.7 ^{13}C -BB-NMR-Spektrum von DMBA in DMF-d_7

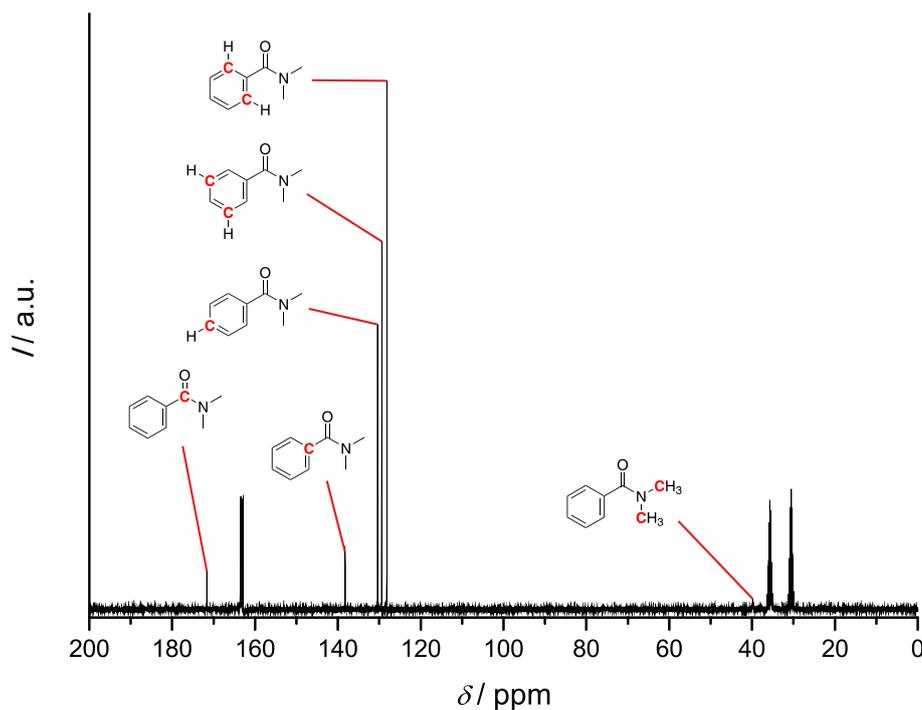


Abbildung 136 Das ^{13}C -BB-NMR-Spektrum von DMBA wurde bei 400 MHz in DMF-d_7 aufgenommen. Auch in dem Fall der natürlichen Isotopenverteilung zeigt das Signal der Kohlenstoffatome der Methylgruppen (40 ppm) ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Zudem fallen die Signale der beiden Methylgruppen unter diesen Bedingungen auf dieselbe Position. Zum Vergleich: die beiden Methylgruppensignale des DMFs sind als diskrete Signale bei ca. 30 und 35 ppm zu finden.

Spektren aus der Literatur zeigen für DMBA beide Fälle: zwei isolierte Signale und ein Koaleszenzsignal:

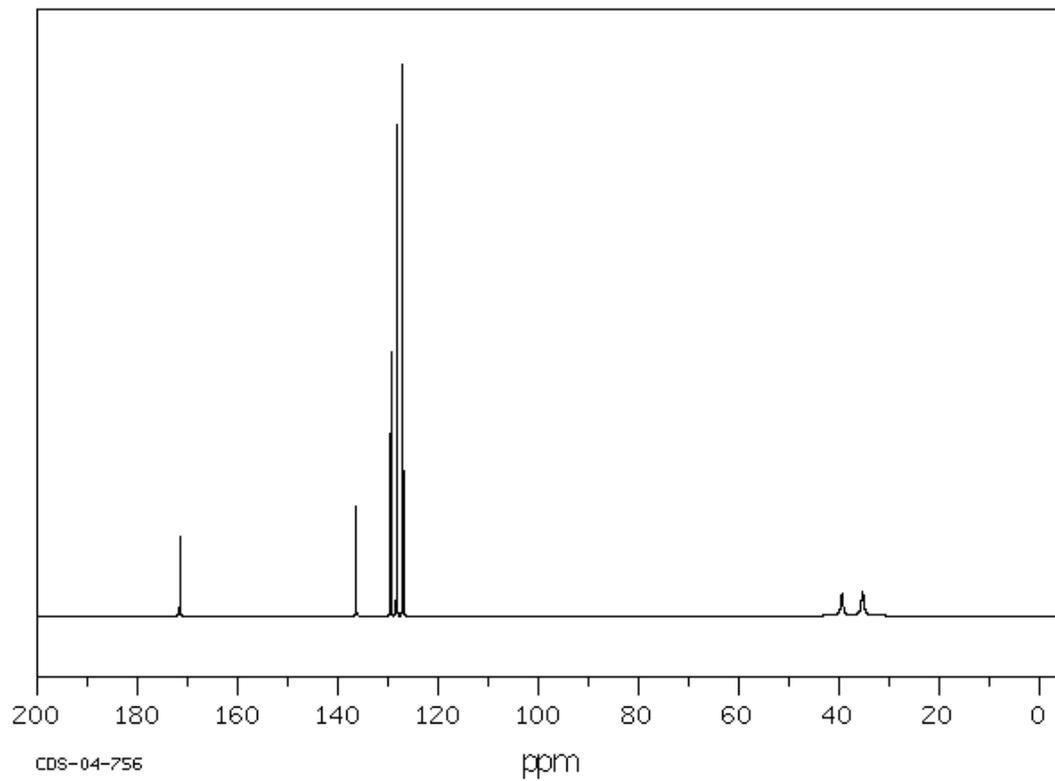


Abbildung 137 ^{13}C -NMR-Spektrum von DMBA (0.293 g in 0.8 mL CDCl_3) bei 25.16 MHz. Dieses Spektrum (SDBS No. 6379CDS-04-756) aus der Online-Datenbank SDBS^[147] zeigt zwei separate Methylgruppensignale.

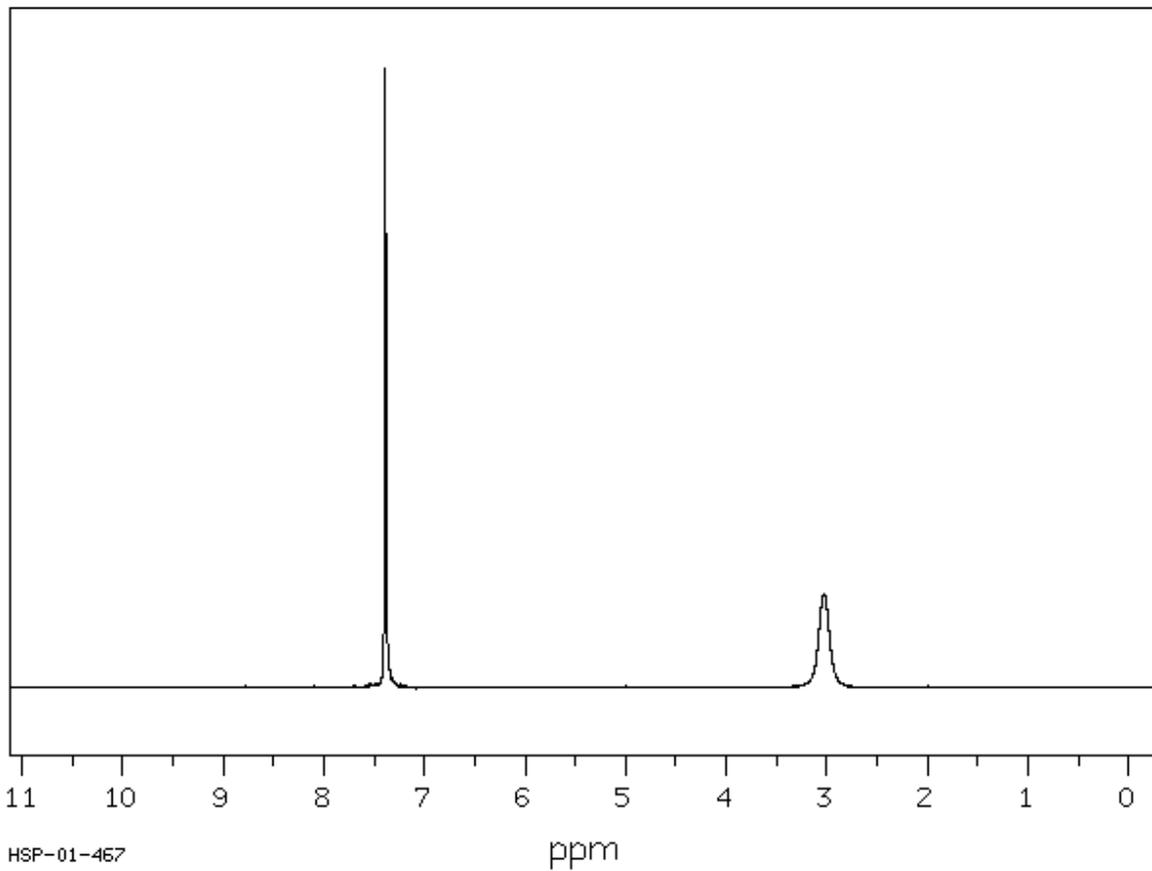


Abbildung 138 ¹H-NMR-Spektrum von DMBA (0.046 g in 0.5 mL CDCl₃) bei 89.56 MHz. Dieses Spektrum (SDBS No. 6379HSP-01-467) aus der Online-Datenbank SDBS^[147] zeigt ein Koaleszenzsignal für die beiden Methylgruppen.

7.8 Kristallstruktur von mono-Dimethylammoniumterephthalat

Tabelle 14 Kristallographische Daten des Terephthalats, welches beim Abkühlen der Reaktionslösung auskristallisierte.

[(C ₈ H ₅ O ₄)((CH ₃) ₂ NH ₂)]	
Summenformel	C ₁₀ H ₁₃ N ₁ O ₄
RG (Nr.)	<i>I</i> 2/a (15)
<i>a</i> / Å	10.475(0)
<i>b</i> / Å	7.866(0)
<i>c</i> / Å	13.533(0)
β / °	92.88(0)
<i>V</i> / Å ³	1113.7(1)
<i>Z</i>	4
GooF	1.142
<i>R</i> _{all}	0.080

Die Kristallstruktur zeigt ein über Wasserstoffbrückenbindungen aufgebautes Netzwerk aus Dimethylammonium und mono-Terephthalat (Abbildung 139, links). Alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome, die an Kohlenstoff gebunden sind wurden rechnerisch angefügt. Die verbleibenden Wasserstoffatome mit Bindungen zu Stickstoff oder Sauerstoff wurden anhand der jeweiligen gefundenen Elektronendichte isotrop verfeinert. Die thermischen Parameter und die Schwingungsellipsoide der Kristallstrukturlösung zeigen insgesamt eine sinnvolle Größe beziehungsweise Form. Einzig die Wasserstoffatome der Methylgruppen zeigen recht große thermische Ausdehnungen, die sich rechnerisch aus dem Ellipsoid des Kohlenstoffatoms ergeben. Das etwas vergrößerte Ellipsoid des Wasserstoffatoms, welches zu der Carboxylgruppe gehört ist zwar etwas größer, lässt sich aber sinnvoll erklären: Hier liegt eine Lagenfehlordnung vor, welche sich dadurch ergibt, dass hier eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei identischen chemischen Gruppen vorliegt und es so keine bevorzugte Position für dieses Atom gibt.

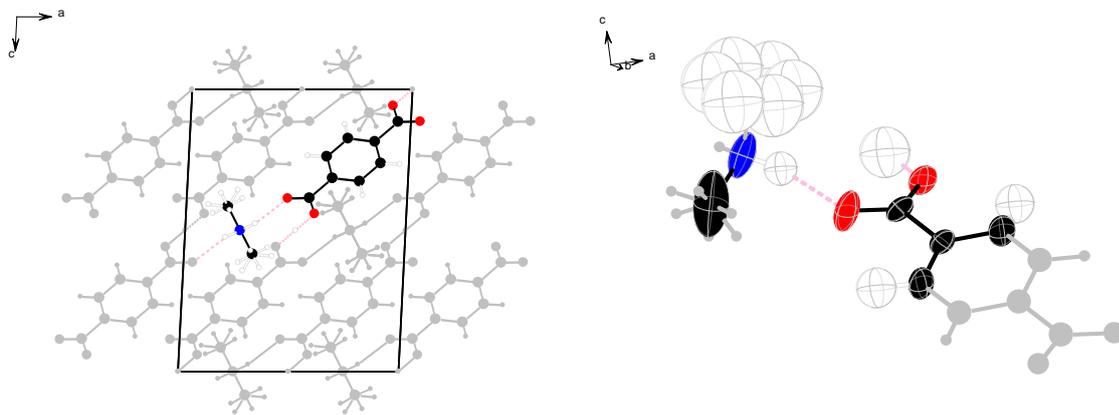


Abbildung 139 Links: Im Kristall sind die einzelnen Terephthalsäuremoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen Terephthalsäuremolekülen und Dimethylammoniumionen verknüpft. Rechts: Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Atome in der Asymmetrischen Einheit zeigen keine unerwartete

7.9 Vergleichsreaktion mDMFumA

In einer Reaktion von Fumarsäure mit Dimethylamin (in Methanol) konnten mDMFumA und dDMFumA erhalten werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in DMF-d_7 (Abbildung 140 links) zeigt, dass beide Amide in einem Verhältnis von mono- zu di-Amid von ungefähr 4:3 vorliegen. Die Signale sind ebenfalls in der Reaktion in DMF-d_7 zu beobachten (Abschnitt 4.2.4.2). Durch eine Vielzahl an Verunreinigungen konnten die Methylgruppen nicht eindeutig gefunden werden (Abbildung 140 links), auf eine weitergehende Aufreinigung wurde aber aufgrund des geringen Mehrnutzen verzichtet. Es lassen sich aber dennoch zwei Signalgruppen finden, die den Methylgruppen der beiden Reaktionsprodukten zugeordnet werden können.

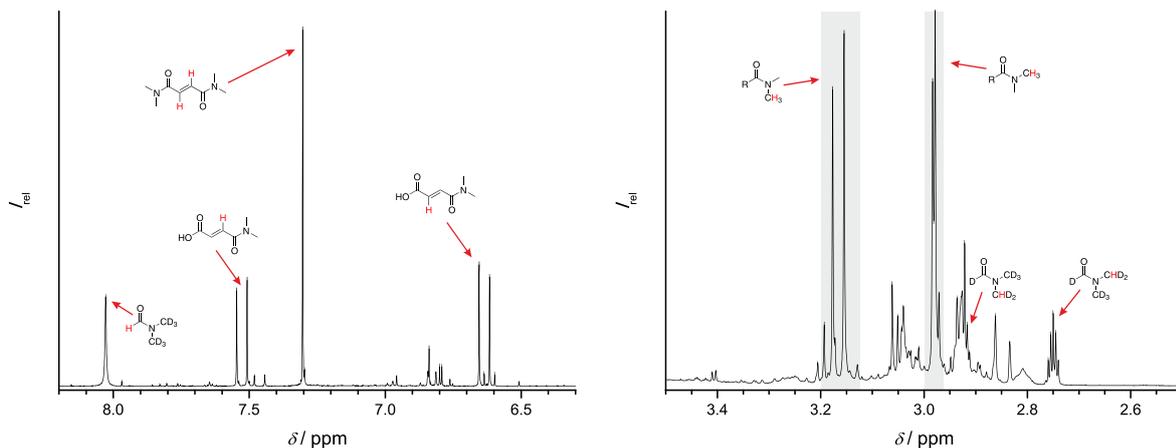


Abbildung 140 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsprodukts. Links: Es konnten sowohl die beiden Dubletts der einfachen Reaktion zum Amid, als auch das Singulett des Diamids gefunden werden. Rechts: Eine große Zahl an Verunreinigungen macht eine genaue Auswertung unmöglich, jedoch können die drei intensivsten Signale den Methylprotonen der Amidgruppen zugeordnet werden.

7.10 Langzeitversuch: keine Rückbildung von Ameisensäure

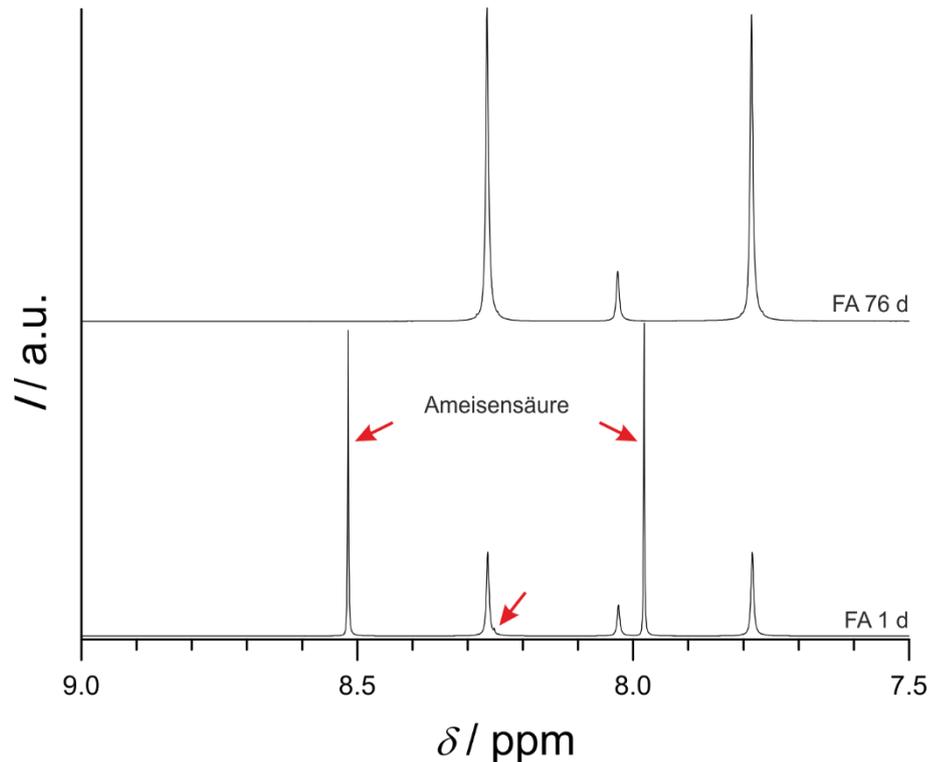
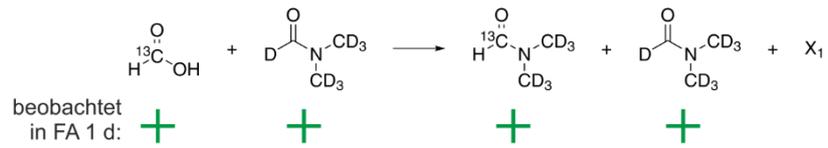


Abbildung 141 Darstellung der Spektren der Reaktion von Ameisensäure in DMF-d_7 nach 1 Tag und nach 76 Tagen. Die Position des Signals von Ameisensäure ohne eine Anreicherung an ^{13}C liegt etwa in der Mitte des Dubletts der ^{13}C -angereicherten Variante und ist als kleiner Peak an der Seite des Signals, welches zum gebildeten DMFA gehört, zu erkennen. Nach 76 Tagen ist diese Schulte nicht zu beobachten, jedoch ist das Hauptsignal auch deutlich größer, als ein mögliches Restprotonensignal der deuterierten Ameisensäure, welche aus DMF-d_7 gebildet werden könnte. Läge die Reaktion als Gleichgewichtsreaktion mit einer signifikanten Rückreaktion vor, müsste auch die ^{13}C -angereicherte DMFA-Spezies zurückreagieren, sodass das charakteristische Dublett sich vom Untergrund abheben müsste. Die Abwesenheit dieses Signals deutet darauf hin, dass das Gleichgewicht deutlich auf der Seite des Amids liegt.

Zu Beginn liegen nur ^{13}C -Ameisensäure und DMF-d_7 vor. Die allgemeine Hin-Reaktion kann so formuliert werden, dass ^{13}C -Ameisensäure mit DMF-d_7 zu (^{13}C -)DMFA und nicht näher benannten Reaktionsprodukten X_1 reagiert. Mit Ausnahme von X_1 können diese Spezies im Graphen von FA 1 d gefunden werden. Gäbe es die Rückreaktion in einem signifikanten Ausmaß müsste nach einer langen Zeit, wie im Falle von FA 76 d, auch ein Ameisensäuresignal zu beobachten sein.

Hinreaktion



Rückreaktion

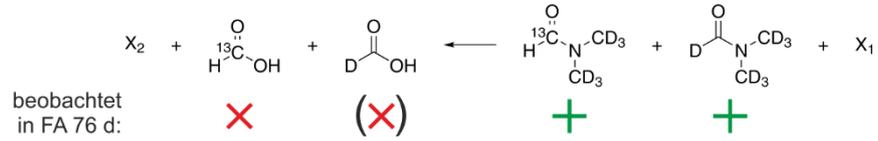


Abbildung 142 Schema zur Verdeutlichung der Indizien gegen eine Rückreaktion. Unter der Annahme, dass nach 76 Tagen sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, können keine Produkte der Rückreaktion gefunden werden. Dies ist ein deutliches Indiz gegen eine Gleichgewichtsreaktion.

7.11 Kristallstrukturdaten

Dieser Abschnitt vervollständigt die kristallographischen Daten der Kristallstrukturen dieser Arbeit. Die Gitterkonstanten sind dabei den zugehörigen Abschnitten der eigentlichen Arbeit zu entnehmen. Die in den Tabellen gezeigten Daten sind: *Symb.* – Atomname; x_{a-c} – Atompositionen; *sof* – Besetzungsfaktor (soweit dieser ungleich 1 ist); U_{iso} – Thermischer Parameter isotrop; U_{11-23} – Thermische Parameter anisotrop (Schwingungsellipsoide).

[Ag(18-c-6)(py)₂]ClO₄

Symb.	xa	xb	xc	sof	Uiso/eq	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ag1	0.59029(4)	0.21835(3)	0.12903(2)		0.0517(2)	0.0523(2)	0.0512(2)	0.0498(2)	0.01610(14)	0.00476(16)	-0.00371(14)
C1	0.8539(6)	0.1244(4)	0.0891(3)		0.0637(13)	0.062(3)	0.056(3)	0.076(3)	0.011(2)	0.018(3)	-0.003(3)
C10	0.3224(5)	0.3560(4)	0.0987(2)		0.0564(12)	0.057(3)	0.061(3)	0.049(3)	0.019(2)	0.004(2)	-0.009(2)
C11	0.8702(5)	0.2746(3)	0.2568(2)		0.0480(11)	0.047(2)	0.052(3)	0.044(2)	0.006(2)	0.006(2)	-0.0086(19)
C12	0.9126(5)	0.3310(4)	0.2116(2)		0.0562(12)	0.051(3)	0.059(3)	0.061(3)	-0.006(2)	0.016(2)	-0.008(2)
C13	1.0559(7)	0.3516(5)	0.2155(4)		0.0826(19)	0.065(4)	0.077(4)	0.113(5)	-0.015(3)	0.035(4)	-0.019(4)
C14	1.1529(7)	0.3188(6)	0.2643(5)		0.101(3)	0.048(3)	0.086(5)	0.163(8)	0.003(3)	0.003(4)	-0.038(6)
C15	0.9711(6)	0.2433(4)	0.3040(3)		0.0674(15)	0.071(4)	0.059(3)	0.063(3)	0.016(3)	-0.010(3)	-0.013(3)
C16	0.6866(6)	0.1870(4)	0.2908(2)		0.0578(12)	0.077(3)	0.060(3)	0.042(2)	0.007(3)	0.025(2)	0.011(2)
C17	0.5342(7)	0.1680(4)	0.2724(3)		0.0719(16)	0.082(4)	0.061(3)	0.087(4)	0.002(3)	0.053(3)	0.011(3)
C18	0.3674(6)	0.0865(6)	0.1993(5)		0.115(3)	0.044(3)	0.083(5)	0.213(10)	-0.009(3)	0.014(5)	0.041(6)
C19	0.3556(9)	0.0246(7)	0.1461(5)		0.127(4)	0.088(5)	0.093(6)	0.174(9)	-0.048(5)	-0.041(6)	0.049(6)
C2	0.9521(6)	0.0560(5)	0.0795(3)		0.0744(16)	0.058(3)	0.068(4)	0.102(5)	0.008(3)	0.025(3)	-0.009(3)
C20	0.3473(9)	0.0583(9)	0.0467(5)		0.131(4)	0.085(5)	0.177(10)	0.134(8)	-0.039(6)	0.030(5)	-0.101(8)
C21	0.3766(9)	0.1200(6)	-0.0013(4)		0.107(3)	0.099(5)	0.112(6)	0.090(5)	0.057(5)	-0.039(4)	-0.060(5)
C22	0.5265(14)	0.2415(10)	-0.0287(4)		0.141(4)	0.167(11)	0.197(12)	0.050(4)	0.003(9)	-0.004(5)	-0.007(6)
C23	0.5731(11)	0.3383(9)	-0.0069(3)		0.129(4)	0.142(8)	0.193(11)	0.053(4)	0.042(8)	0.019(4)	0.052(6)
C24	0.7293(9)	0.4252(5)	0.0687(3)		0.092(2)	0.134(6)	0.079(5)	0.071(4)	0.018(4)	0.044(4)	0.039(4)
C25	0.8546(8)	0.4100(5)	0.1167(3)		0.0837(19)	0.111(5)	0.070(4)	0.082(4)	-0.013(4)	0.050(4)	0.020(3)
C26	1.1130(8)	0.2667(5)	0.3066(4)		0.089(2)	0.062(4)	0.068(4)	0.121(6)	0.014(3)	-0.028(4)	-0.026(4)
C3	0.9582(6)	-0.0320(4)	0.1095(3)		0.0738(17)	0.055(3)	0.054(3)	0.108(5)	0.012(3)	0.004(3)	-0.020(3)
C4	0.8678(6)	-0.0470(4)	0.1478(3)		0.0672(14)	0.063(3)	0.048(3)	0.084(4)	0.007(2)	-0.003(3)	-0.002(3)
C5	0.7722(5)	0.0245(4)	0.1553(2)		0.0578(12)	0.058(3)	0.057(3)	0.057(3)	0.008(2)	0.006(2)	-0.004(2)
C6	0.4767(5)	0.4108(4)	0.1810(2)		0.0527(11)	0.059(3)	0.049(3)	0.049(2)	0.008(2)	0.007(2)	-0.002(2)
C7	0.4017(6)	0.4954(4)	0.1821(2)		0.0570(12)	0.070(3)	0.044(3)	0.060(3)	0.003(2)	0.021(2)	-0.006(2)
C8	0.2828(5)	0.5113(4)	0.1383(2)		0.0558(12)	0.059(3)	0.044(3)	0.070(3)	0.014(2)	0.028(2)	0.008(2)
C9	0.2435(5)	0.4400(4)	0.0963(2)		0.0529(11)	0.048(2)	0.061(3)	0.052(3)	0.013(2)	0.013(2)	0.009(2)
Cl2	0.97848(13)	0.69663(9)	0.04982(5)		0.0538(3)	0.0612(7)	0.0503(6)	0.0474(6)	0.0170(5)	0.0032(5)	0.0014(5)
H1	0.8501	0.1837	0.0686		0.076						
H10	0.2939	0.3073	0.0704		0.068						
H13	1.0862	0.3873	0.1854		0.099						
H14	1.2479	0.3341	0.267		0.121						
H15	0.9444	0.2063	0.3345		0.081						
H16A	0.7061	0.2134	0.3311		0.069						
H16B	0.7391	0.1264	0.2904		0.069						
H17A	0.4991	0.1342	0.3043		0.086						
H17B	0.4838	0.2296	0.2648		0.086						
H18A	0.3131	0.146	0.1897		0.138						
H18B	0.3303	0.0521	0.2304		0.138						
H19A	0.4279	-0.0258	0.1521		0.152						
H19B	0.2638	-0.0068	0.1376		0.152						
H2	1.0132	0.0689	0.0532		0.089						
H20A	0.2475	0.0423	0.0375		0.157						
H20B	0.3983	-0.0025	0.0448		0.157						
H21A	0.3994	0.0784	-0.0328		0.129						
H21B	0.2916	0.1561	-0.0178		0.129						
H22A	0.4489	0.2483	-0.0623		0.169						
H22B	0.6033	0.2086	-0.0428		0.169						
H23A	0.6077	0.3736	-0.0383		0.155						
H23B	0.4931	0.3743	0.0025		0.155						
H24A	0.6554	0.4579	0.085		0.11						
H24B	0.7545	0.4665	0.0375		0.11						
H25A	0.924	0.37	0.1019		0.1						
H25B	0.8975	0.4725	0.1296		0.1						
H26	1.1801	0.2449	0.3387		0.107						
H3	1.0228	-0.0799	0.1037		0.089						
H4	0.8704	-0.1056	0.1689		0.081						
H5	0.7109	0.0131	0.1817		0.069						
H6	0.5575	0.4016	0.2099		0.063						
H7	0.4299	0.5418	0.2118		0.068						
H8	0.2312	0.569	0.1376		0.067						
H9	0.1643	0.4484	0.0665		0.063						
N1	0.7641(4)	0.1098(3)	0.12615(18)		0.0548(10)	0.050(2)	0.055(2)	0.057(2)	0.0142(18)	0.0044(18)	-0.0053(19)
N2	0.4390(4)	0.3408(3)	0.14014(18)		0.0521(9)	0.055(2)	0.049(2)	0.052(2)	0.0150(18)	0.0068(18)	-0.0051(17)
O1	0.8425(6)	0.6852(6)	0.0653(2)		0.116(2)	0.095(4)	0.179(6)	0.082(3)	0.023(4)	0.033(3)	0.026(4)
O10	0.3731(11)	0.0860(6)	0.0992(3)		0.205(5)	0.264(10)	0.171(7)	0.125(5)	-0.138(7)	-0.108(6)	0.056(5)
O2	0.9598(6)	0.7595(5)	0.0006(3)		0.1082(18)	0.096(4)	0.126(4)	0.103(4)	0.014(3)	0.019(3)	0.063(3)
O3	1.0728(7)	0.7327(4)	0.0993(3)		0.125(2)	0.128(5)	0.093(4)	0.124(5)	0.014(3)	-0.058(4)	-0.030(3)
O4	1.0228(7)	0.6045(4)	0.0333(3)		0.119(2)	0.129(4)	0.081(3)	0.134(5)	0.047(3)	-0.013(4)	-0.027(3)
O5	0.5109(4)	0.1099(3)	0.2198(2)		0.0687(10)	0.0486(18)	0.061(2)	0.099(3)	-0.0025(16)	0.0202(19)	0.016(2)
O6	0.7287(3)	0.2558(3)	0.24983(14)		0.0479(7)	0.0499(18)	0.0529(18)	0.0418(16)	0.0034(15)	0.0111(13)	0.0106(14)
O7	0.8082(4)	0.3614(3)	0.16623(16)		0.0625(9)	0.066(2)	0.068(2)	0.056(2)	-0.0081(18)	0.0192(17)	0.0155(17)
O8	0.6802(5)	0.3346(4)	0.04439(17)		0.0793(12)	0.099(3)	0.087(3)	0.053(2)	0.022(3)	0.017(2)	0.024(2)
O9	0.4831(8)	0.1846(8)	0.0149(2)		0.167(4)	0.132(5)	0.313(11)	0.048(3)	-0.100(7)	-0.004(3)	-0.010(4)

[Ag(18-c6)(-ClO₄)(H₂O)]

Symbol	xa	xb	xc	sof	Uiso/eq	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ag1	1.13361(6)	0.79541(9)	0.80446(4)		0.0504(3)	0.0539(4)	0.0431(5)	0.0541(4)	-0.0053(4)	0.0045(2)	-0.0034(4)
C10	0.8589(9)	0.7360(9)	0.9573(7)		0.049(3)	0.034(5)	0.071(9)	0.043(5)	-0.012(4)	0.001(3)	-0.008(5)
C11	1.0712(10)	0.6435(8)	0.9796(6)		0.051(2)	0.059(5)	0.042(7)	0.052(5)	-0.009(5)	0.006(4)	0.002(5)
C12	1.2311(9)	0.6554(8)	0.9913(6)		0.050(2)	0.061(5)	0.046(7)	0.043(4)	0.011(5)	0.000(4)	0.007(5)
C13	1.437(1)	0.7081(8)	0.9101(6)		0.048(2)	0.046(5)	0.047(7)	0.053(5)	0.006(4)	-0.008(4)	-0.004(5)
C14	1.4946(10)	0.7185(9)	0.8146(5)		0.051(3)	0.040(5)	0.058(8)	0.057(5)	0.006(5)	-0.005(3)	-0.007(5)
C3	1.4579(9)	0.8023(11)	0.6805(5)		0.051(2)	0.040(4)	0.064(7)	0.048(4)	-0.005(6)	0.009(3)	0.000(6)
C4	1.3912(11)	0.8906(9)	0.6393(7)		0.055(3)	0.056(5)	0.060(8)	0.050(5)	-0.014(5)	0.020(4)	-0.004(5)
C5	1.1687(12)	0.9572(9)	0.5976(7)		0.059(3)	0.074(6)	0.052(8)	0.050(5)	-0.002(6)	0.002(5)	0.014(5)
C6	1.0097(12)	0.9438(8)	0.6039(6)		0.058(3)	0.076(7)	0.045(7)	0.053(5)	-0.001(5)	-0.019(5)	0.009(5)
C7	0.8111(13)	0.9449(11)	0.7083(8)		0.062(3)	0.047(6)	0.060(9)	0.079(7)	0.005(6)	-0.011(5)	0.016(7)
C8	0.7829(12)	0.9402(9)	0.8095(7)		0.062(3)	0.057(6)	0.040(8)	0.089(8)	0.020(6)	0.000(5)	-0.018(6)
C9	0.808(1)	0.8349(9)	0.9331(6)		0.055(3)	0.029(4)	0.077(9)	0.059(5)	-0.001(5)	0.009(4)	-0.018(5)
Cl1	0.9346(3)	0.63474(18)	0.67832(13)		0.0390(5)	0.0458(11)	0.0323(14)	0.0388(8)	-0.0028(10)	-0.0035(8)	-0.0008(10)
H10A	0.8221	0.7182	1.017		0.059						
H10B	0.8226	0.6904	0.913		0.059						
H11A	1.0512	0.5986	0.9308		0.061						
H11B	1.0281	0.6193	1.0354		0.061						
H12A	1.2511	0.7068	1.0338		0.06						
H12B	1.2735	0.5971	1.0152		0.06						
H13A	1.4948	0.662	0.9436		0.058						
H13B	1.4419	0.7688	0.9417		0.058						
H14A	1.5986	0.7299	0.816		0.062						
H14B	1.4767	0.6606	0.7802		0.062						
H3A	1.422	0.7461	0.649		0.061						
H3B	1.5627	0.8043	0.6735		0.061						
H4A	1.4213	0.9467	0.6732		0.067						
H4B	1.4228	0.8978	0.5765		0.067						
H5A	1.1985	0.9587	0.5342		0.07						
H5B	1.1962	1.0172	0.6257		0.07						
H6A	0.9605	0.989	0.5644		0.07						
H6B	0.9838	0.8798	0.5847		0.07						
H7A	0.7806	0.8861	0.6791		0.075						
H7B	0.7579	0.9975	0.6813		0.075						
H8A	0.832	0.9923	0.8403		0.074						
H8B	0.6795	0.9451	0.8216		0.074						
H9A	0.7045	0.8406	0.9446		0.066						
H9B	0.8584	0.8817	0.9703		0.066						
O1	1.2913(6)	0.6768(5)	0.9046(4)		0.0441(15)	0.044(3)	0.045(4)	0.043(3)	0.002(3)	0.002(2)	-0.004(3)
O10	1.0660(12)	0.6491(8)	0.7239(7)		0.106(4)	0.106(7)	0.078(7)	0.135(7)	0.027(6)	-0.070(6)	-0.064(7)
O11	1.1486(8)	0.9582(6)	0.8582(5)		0.065(2)	0.086(5)	0.047(5)	0.062(4)	-0.013(4)	0.002(3)	-0.006(4)
O2	1.4222(5)	0.7968(7)	0.7733(3)		0.0441(13)	0.041(3)	0.048(4)	0.043(3)	-0.003(4)	0.0033(19)	-0.002(4)
O3	1.0120(6)	0.7350(5)	0.9579(4)		0.0439(15)	0.038(3)	0.052(4)	0.041(3)	-0.005(3)	0.003(2)	-0.003(3)
O4	0.8368(7)	0.8513(6)	0.8412(4)		0.0491(17)	0.045(3)	0.053(5)	0.050(3)	0.006(3)	0.003(3)	-0.009(3)
O5	1.2370(6)	0.8807(5)	0.6429(4)		0.0466(15)	0.047(3)	0.042(4)	0.050(3)	-0.004(3)	-0.002(2)	0.002(3)
O6	0.9663(8)	0.9588(6)	0.6971(4)		0.052(2)	0.040(4)	0.054(6)	0.063(4)	0.003(3)	-0.013(3)	-0.004(3)
O7	0.9470(8)	0.5546(6)	0.6190(5)		0.069(2)	0.073(5)	0.058(6)	0.076(5)	-0.006(4)	-0.001(4)	-0.032(4)
O8	0.8297(14)	0.6170(8)	0.7402(9)		0.119(5)	0.160(11)	0.076(9)	0.121(9)	-0.040(8)	0.085(9)	-0.026(8)
O9	0.9004(14)	0.7165(8)	0.6291(7)		0.104(3)	0.166(10)	0.052(6)	0.096(7)	0.014(6)	-0.034(6)	0.018(6)

[Ag(B18c6)(ClO₄)]

Symb.	xa	Xb	xc	sof	Uiso/eq	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ag1	0.59029(4)	0.21835(3)	0.12903(2)		0.0517(2)	0.0523(2)	0.0512(2)	0.0498(2)	0.01610(14)	0.00476(16)	-0.00371(14)
C1	0.8539(6)	0.1244(4)	0.0891(3)		0.0637(13)	0.062(3)	0.056(3)	0.076(3)	0.011(2)	0.018(3)	-0.003(3)
C10	0.3224(5)	0.3560(4)	0.0987(2)		0.0564(12)	0.057(3)	0.061(3)	0.049(3)	0.019(2)	0.004(2)	-0.009(2)
C11	0.8702(5)	0.2746(3)	0.2568(2)		0.0480(11)	0.047(2)	0.052(3)	0.044(2)	0.006(2)	0.006(2)	-0.0086(19)
C12	0.9126(5)	0.3310(4)	0.2116(2)		0.0562(12)	0.051(3)	0.059(3)	0.061(3)	-0.006(2)	0.016(2)	-0.008(2)
C13	1.0559(7)	0.3516(5)	0.2155(4)		0.0826(19)	0.065(4)	0.077(4)	0.113(5)	-0.015(3)	0.035(4)	-0.019(4)
C14	1.1529(7)	0.3188(6)	0.2643(5)		0.101(3)	0.048(3)	0.086(5)	0.163(8)	0.003(3)	0.003(4)	-0.038(6)
C15	0.9711(6)	0.2433(4)	0.3040(3)		0.0674(15)	0.071(4)	0.059(3)	0.063(3)	0.016(3)	-0.010(3)	-0.013(3)
C16	0.6866(6)	0.1870(4)	0.2908(2)		0.0578(12)	0.077(3)	0.060(3)	0.042(2)	0.007(3)	0.025(2)	0.011(2)
C17	0.5342(7)	0.1680(4)	0.2724(3)		0.0719(16)	0.082(4)	0.061(3)	0.087(4)	0.002(3)	0.053(3)	0.011(3)
C18	0.3674(6)	0.0865(6)	0.1993(5)		0.115(3)	0.044(3)	0.083(5)	0.213(10)	-0.009(3)	0.014(5)	0.041(6)
C19	0.3556(9)	0.0246(7)	0.1461(5)		0.127(4)	0.088(5)	0.093(6)	0.174(9)	-0.048(5)	-0.041(6)	0.049(6)
C2	0.9521(6)	0.0560(5)	0.0795(3)		0.0744(16)	0.058(3)	0.068(4)	0.102(5)	0.008(3)	0.025(3)	-0.009(3)
C20	0.3473(9)	0.0583(9)	0.0467(5)		0.131(4)	0.085(5)	0.177(10)	0.134(8)	-0.039(6)	0.030(5)	-0.101(8)
C21	0.3766(9)	0.1200(6)	-0.0013(4)		0.107(3)	0.099(5)	0.112(6)	0.090(5)	0.057(5)	-0.039(4)	-0.060(5)
C22	0.5265(14)	0.2415(10)	-0.0287(4)		0.141(4)	0.167(11)	0.197(12)	0.050(4)	0.003(9)	-0.004(5)	-0.007(6)
C23	0.5731(11)	0.3383(9)	-0.0069(3)		0.129(4)	0.142(8)	0.193(11)	0.053(4)	0.042(8)	0.019(4)	0.052(6)
C24	0.7293(9)	0.4252(5)	0.0687(3)		0.092(2)	0.134(6)	0.079(5)	0.071(4)	0.018(4)	0.044(4)	0.039(4)
C25	0.8546(8)	0.4100(5)	0.1167(3)		0.0837(19)	0.111(5)	0.070(4)	0.082(4)	-0.013(4)	0.050(4)	0.020(3)
C26	1.1130(8)	0.2667(5)	0.3066(4)		0.089(2)	0.062(4)	0.068(4)	0.121(6)	0.014(3)	-0.028(4)	-0.026(4)
C3	0.9582(6)	-0.0320(4)	0.1095(3)		0.0738(17)	0.055(3)	0.054(3)	0.108(5)	0.012(3)	0.004(3)	-0.020(3)
C4	0.8678(6)	-0.0470(4)	0.1478(3)		0.0672(14)	0.063(3)	0.048(3)	0.084(4)	0.007(2)	-0.003(3)	-0.002(3)
C5	0.7722(5)	0.0245(4)	0.1553(2)		0.0578(12)	0.058(3)	0.057(3)	0.057(3)	0.008(2)	0.006(2)	-0.004(2)
C6	0.4767(5)	0.4108(4)	0.1810(2)		0.0527(11)	0.059(3)	0.049(3)	0.049(2)	0.008(2)	0.007(2)	-0.002(2)
C7	0.4017(6)	0.4954(4)	0.1821(2)		0.0570(12)	0.070(3)	0.044(3)	0.060(3)	0.003(2)	0.021(2)	-0.006(2)
C8	0.2828(5)	0.5113(4)	0.1383(2)		0.0558(12)	0.059(3)	0.044(3)	0.070(3)	0.014(2)	0.028(2)	0.008(2)
C9	0.2435(5)	0.4400(4)	0.0963(2)		0.0529(11)	0.048(2)	0.061(3)	0.052(3)	0.013(2)	0.013(2)	0.009(2)
Cl2	0.97848(13)	0.69663(9)	0.04982(5)		0.0538(3)	0.0612(7)	0.0503(6)	0.0474(6)	0.0170(5)	0.0032(5)	0.0014(5)
H1	0.8501	0.1837	0.0686		0.076						
H10	0.2939	0.3073	0.0704		0.068						
H13	1.0862	0.3873	0.1854		0.099						
H14	1.2479	0.3341	0.267		0.121						
H15	0.9444	0.2063	0.3345		0.081						
H16A	0.7061	0.2134	0.3311		0.069						
H16B	0.7391	0.1264	0.2904		0.069						
H17A	0.4991	0.1342	0.3043		0.086						
H17B	0.4838	0.2296	0.2648		0.086						
H18A	0.3131	0.146	0.1897		0.138						
H18B	0.3303	0.0521	0.2304		0.138						
H19A	0.4279	-0.0258	0.1521		0.152						
H19B	0.2638	-0.0068	0.1376		0.152						
H2	1.0132	0.0689	0.0532		0.089						
H20A	0.2475	0.0423	0.0375		0.157						
H20B	0.3983	-0.0025	0.0448		0.157						
H21A	0.3994	0.0784	-0.0328		0.129						
H21B	0.2916	0.1561	-0.0178		0.129						
H22A	0.4489	0.2483	-0.0623		0.169						
H22B	0.6033	0.2086	-0.0428		0.169						
H23A	0.6077	0.3736	-0.0383		0.155						
H23B	0.4931	0.3743	0.0025		0.155						
H24A	0.6554	0.4579	0.085		0.11						
H24B	0.7545	0.4665	0.0375		0.11						
H25A	0.924	0.37	0.1019		0.1						
H25B	0.8975	0.4725	0.1296		0.1						
H26	1.1801	0.2449	0.3387		0.107						
H3	1.0228	-0.0799	0.1037		0.089						
H4	0.8704	-0.1056	0.1689		0.081						
H5	0.7109	0.0131	0.1817		0.069						
H6	0.5575	0.4016	0.2099		0.063						
H7	0.4299	0.5418	0.2118		0.068						
H8	0.2312	0.569	0.1376		0.067						
H9	0.1643	0.4484	0.0665		0.063						
N1	0.7641(4)	0.1098(3)	0.12615(18)		0.0548(10)	0.050(2)	0.055(2)	0.057(2)	0.0142(18)	0.0044(18)	-0.0053(19)
N2	0.4390(4)	0.3408(3)	0.14014(18)		0.0521(9)	0.055(2)	0.049(2)	0.052(2)	0.0150(18)	0.0068(18)	-0.0051(17)
O1	0.8425(6)	0.6852(6)	0.0653(2)		0.116(2)	0.095(4)	0.179(6)	0.082(3)	0.023(4)	0.033(3)	0.026(4)
O10	0.3731(11)	0.0860(6)	0.0992(3)		0.205(5)	0.264(10)	0.171(7)	0.125(5)	-0.138(7)	-0.108(6)	0.056(5)
O2	0.9598(6)	0.7595(5)	0.0006(3)		0.1082(18)	0.096(4)	0.126(4)	0.103(4)	0.014(3)	0.019(3)	0.063(3)
O3	1.0728(7)	0.7327(4)	0.0993(3)		0.125(2)	0.128(5)	0.093(4)	0.124(5)	0.014(3)	-0.058(4)	-0.030(3)
O4	1.0228(7)	0.6045(4)	0.0333(3)		0.119(2)	0.129(4)	0.081(3)	0.134(5)	0.047(3)	-0.013(4)	-0.027(3)
O5	0.5109(4)	0.1099(3)	0.2198(2)		0.0687(10)	0.0486(18)	0.061(2)	0.099(3)	-0.0025(16)	0.0202(19)	0.016(2)
O6	0.7287(3)	0.2558(3)	0.24983(14)		0.0479(7)	0.0499(18)	0.0529(18)	0.0418(16)	0.0034(15)	0.0111(13)	0.0106(14)
O7	0.8082(4)	0.3614(3)	0.16623(16)		0.0625(9)	0.066(2)	0.068(2)	0.056(2)	-0.0081(18)	0.0192(17)	0.0155(17)
O8	0.6802(5)	0.3346(4)	0.04439(17)		0.0793(12)	0.099(3)	0.087(3)	0.053(2)	0.022(3)	0.017(2)	0.024(2)
O9	0.4831(8)	0.1846(8)	0.0149(2)		0.167(4)	0.132(5)	0.313(11)	0.048(3)	-0.100(7)	-0.004(3)	-0.010(4)

[Ag(B18c6)(ClO₄)]

Symbol	xa	xb	xc	sof	Uiso/eq	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ag1	0.01827(5)	0.72897(4)	0.11968(4)		0.0378(3)	0.0354(4)	0.0400(4)	0.0379(4)	-0.00208(18)	0.00027(18)	-0.0013(3)
C1	0.0328(7)	0.7279(6)	-0.0542(5)		0.0361(16)	0.048(4)	0.025(3)	0.035(4)	-0.001(3)	-0.011(3)	0.002(3)
C10	0.1641(7)	0.8420(5)	0.6210(6)		0.0453(17)	0.035(3)	0.039(3)	0.062(5)	0.007(3)	0.009(3)	-0.006(3)
C11	-0.2087(7)	0.8982(6)	0.6257(5)		0.0427(17)	0.034(4)	0.045(3)	0.049(4)	-0.004(3)	0.000(3)	-0.007(3)
C12	0.2996(6)	0.1892(5)	-0.1947(4)		0.0381(15)	0.032(3)	0.046(3)	0.036(3)	0.011(3)	0.002(3)	-0.008(3)
C13	-0.3084(6)	0.4425(5)	-0.0948(5)		0.0339(13)	0.026(3)	0.035(3)	0.041(3)	-0.001(3)	0.003(3)	0.002(3)
C14	0.2276(6)	0.4683(5)	-0.1672(4)		0.0341(13)	0.027(3)	0.039(3)	0.036(3)	0.001(3)	0.000(3)	0.003(3)
C15	0.2670(6)	0.3691(5)	-0.2138(4)		0.0343(12)	0.028(3)	0.047(3)	0.028(3)	0.003(3)	0.005(3)	0.005(3)
C16	0.3576(6)	0.6587(5)	0.1321(4)		0.0362(14)	0.030(3)	0.040(3)	0.039(3)	-0.004(3)	-0.002(3)	0.003(3)
C2	-0.1026(8)	0.7239(5)	-0.0375(4)		0.0357(14)	0.049(4)	0.029(3)	0.029(3)	0.000(3)	0.004(3)	0.002(2)
C3	-0.1743(7)	0.6311(5)	-0.0567(4)		0.0340(14)	0.042(3)	0.034(3)	0.026(3)	-0.001(3)	0.006(3)	-0.001(3)
C4	-0.1080(7)	0.5474(4)	-0.0935(4)		0.0283(12)	0.034(3)	0.028(3)	0.023(3)	-0.005(3)	-0.002(3)	0.002(2)
C5	0.0299(6)	0.5523(6)	-0.1117(4)		0.0282(14)	0.026(3)	0.033(3)	0.025(3)	0.004(3)	-0.005(2)	0.003(3)
C6	0.0993(7)	0.6419(5)	-0.0915(4)		0.0319(12)	0.033(3)	0.031(3)	0.032(3)	0.000(3)	-0.005(3)	0.006(2)
C7	0.0454(8)	1.0138(5)	0.1253(5)		0.0395(16)	0.046(3)	0.029(3)	0.044(4)	0.001(3)	-0.009(3)	-0.006(3)
C8	-0.0913(7)	0.9924(5)	0.1621(5)		0.0422(16)	0.047(4)	0.033(3)	0.046(4)	0.006(3)	-0.001(3)	-0.012(3)
C9	0.2493(8)	0.9287(5)	0.0904(5)		0.0442(17)	0.036(3)	0.038(3)	0.058(4)	-0.008(3)	-0.006(4)	-0.003(3)
Cl2	0.04059(18)	0.76430(14)	0.36286(13)		0.0391(4)	0.0361(8)	0.0416(9)	0.0396(8)	0.0002(7)	-0.0123(7)	0.0010(7)
H1	0.0811	0.7884	-0.0404		0.043						
H10A	0.1534	0.8465	0.6841		0.054						
H10B	0.0758	0.8481	0.5944		0.054						
H11A	-0.1663	0.9614	0.6484		0.051						
H11B	-0.1599	0.8767	0.5736		0.051						
H12A	0.392	0.1983	-0.2138		0.046						
H12B	0.2453	0.1709	-0.2453		0.046						
H13A	-0.3611	0.5007	-0.1175		0.041						
H13B	-0.3168	0.4418	-0.0315		0.041						
H14A	0.2769	0.4742	-0.1125		0.041						
H14B	0.249	0.5289	-0.2032		0.041						
H15A	0.2107	0.3593	-0.2651		0.041						
H15B	0.3599	0.3737	-0.233		0.041						
H16A	0.3512	0.6568	0.1955		0.043						
H16B	0.4513	0.6689	0.1165		0.043						
H2	-0.1466	0.7819	-0.0139		0.043						
H3	-0.2658	0.6266	-0.0445		0.041						
H6	0.1911	0.6458	-0.1026		0.038						
H7A	0.0382	1.0351	0.0644		0.047						
H7B	0.0886	1.07	0.1577		0.047						
H8A	-0.0839	0.9614	0.22		0.051						
H8B	-0.1423	1.0572	0.1667		0.051						
H9A	0.2899	0.9959	0.1049		0.053						
H9B	0.2384	0.925	0.0273		0.053						
O1	0.2514(5)	0.2834(3)	-0.1564(3)		0.0361(10)	0.045(2)	0.040(2)	0.023(2)	0.007(2)	0.011(2)	-0.0005(18)
O10	-0.0711(13)	0.8235(10)	0.3787(11)		0.156(6)	0.100(7)	0.117(8)	0.252(17)	0.055(8)	0.01(1)	-0.021(10)
O2	-0.1705(5)	0.4545(3)	-0.1193(3)		0.0316(10)	0.031(2)	0.032(2)	0.031(2)	-0.0073(19)	0.0055(19)	-0.0062(18)
O3	-0.1567(5)	0.9207(4)	0.1032(3)		0.0402(11)	0.047(3)	0.038(2)	0.036(2)	0.000(2)	0.000(2)	-0.012(2)
O4	0.1225(5)	0.9190(4)	0.1322(4)		0.0449(12)	0.040(3)	0.034(2)	0.062(3)	0.004(2)	-0.001(3)	0.004(2)
O5	0.0852(4)	0.4650(3)	-0.1500(3)		0.0336(10)	0.030(2)	0.031(2)	0.039(2)	-0.0006(18)	0.0043(19)	-0.0037(19)
O6	0.2788(4)	0.7442(3)	0.0989(3)		0.035(1)	0.033(2)	0.0329(19)	0.039(2)	-0.0005(18)	-0.010(2)	-0.0007(19)
O7	0.0272(14)	0.7308(14)	0.2789(7)		0.158(7)	0.246(16)	0.185(15)	0.042(5)	-0.097(11)	-0.006(6)	-0.020(7)
O8	0.1622(9)	0.8178(7)	0.3768(8)		0.116(4)	0.067(5)	0.080(5)	0.200(11)	-0.028(4)	-0.068(6)	0.041(6)
O9	0.0339(7)	0.6754(8)	0.4197(7)		0.089(3)	0.063(5)	0.084(6)	0.120(7)	-0.014(4)	-0.026(5)	0.054(6)

[(Tp-H)AuCl₂]

Symbol	xa	Xb	xc	sof	Uiso/eq	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Au1	0.05036(4)	0.98250(2)	0.83738(3)		0.0282(2)	0.0285(3)	0.0267(3)	0.0319(3)	0.00518(12)	0.0116(2)	0.00328(11)
B1	0.3811(11)	0.9025(7)	0.7822(8)		0.0264(17)						
C1	0.3995(11)	0.8974(6)	0.5687(8)		0.030(2)	0.037(4)	0.019(3)	0.039(5)	0.008(3)	0.018(4)	0.001(3)
C2	0.3048(12)	0.9102(7)	0.4679(9)		0.040(2)	0.048(5)	0.040(5)	0.037(5)	0.000(5)	0.021(5)	-0.003(4)
C3	0.1652(11)	0.9323(6)	0.4981(8)		0.0334(19)	0.034(4)	0.029(4)	0.035(5)	-0.003(4)	0.000(4)	-0.002(3)
C4	0.3188(12)	0.7276(7)	0.8683(8)		0.037(2)	0.048(5)	0.032(4)	0.030(4)	0.011(4)	0.007(5)	-0.002(4)
C5	0.2019(13)	0.6845(7)	0.9112(8)		0.041(2)	0.066(7)	0.023(4)	0.037(5)	0.008(4)	0.018(5)	0.005(4)
C6	0.0975(12)	0.7588(7)	0.9045(8)		0.040(2)	0.054(6)	0.027(4)	0.045(5)	-0.002(4)	0.024(5)	0.005(4)
C7	0.4918(11)	1.0740(8)	0.8641(9)		0.039(2)	0.032(5)	0.037(5)	0.043(5)	-0.007(4)	-0.008(5)	0.000(4)
C8	0.4419(15)	1.1636(8)	0.9032(9)		0.047(2)	0.062(7)	0.037(5)	0.037(5)	-0.012(5)	-0.005(5)	-0.004(4)
C9	0.2910(13)	1.1476(7)	0.9032(9)		0.041(2)	0.056(6)	0.028(4)	0.037(5)	0.005(5)	0.006(5)	-0.004(4)
Cl1	-0.0688(3)	1.13633(18)	0.8193(2)		0.0450(6)	0.0469(13)	0.0355(11)	0.0542(14)	0.019(1)	0.0137(12)	0.0022(9)
Cl2	-0.1773(3)	0.9060(2)	0.8061(3)		0.0592(8)	0.0304(11)	0.0561(15)	0.094(2)	-0.0034(12)	0.0187(14)	0.0140(15)
H1	0.493(10)	0.866(7)	0.785(8)		0.02(2)						
H1	0.5016	0.8827	0.5777		0.0360						
H2	0.3271	0.9054	0.3945		0.0480						
H3	0.0775	0.9460	0.4460		0.0400						
H4	0.4073	0.6940	0.8608		0.0440						
H5	0.1962	0.6181	0.9388		0.0490						
H6	0.0046	0.7523	0.9270		0.0480						
H7	0.5902	1.0613	0.8549		0.0470						
H8	0.4975	1.2226	0.9251		0.0560						
H9	0.2260	1.1950	0.9269		0.0490						
N1	0.380(1)	1.0077(6)	0.8411(8)		0.030(2)	0.033(5)	0.023(3)	0.035(5)	-0.001(3)	0.012(5)	-0.003(3)
N2	0.2531(9)	1.0541(5)	0.8642(6)		0.0280(15)	0.034(4)	0.018(3)	0.032(4)	0.002(3)	0.007(3)	-0.004(3)
N3	0.2869(8)	0.8238(5)	0.8393(6)		0.0288(16)	0.030(4)	0.027(3)	0.031(4)	0.005(3)	0.008(3)	0.004(3)
N4	0.1480(9)	0.8433(6)	0.8608(6)		0.0325(17)	0.036(4)	0.030(3)	0.035(4)	-0.002(3)	0.016(4)	0.004(3)
N5	0.3207(7)	0.9096(5)	0.6546(6)		0.0250(14)	0.026(3)	0.023(3)	0.026(3)	-0.002(3)	0.005(3)	-0.002(3)
N6	0.1751(9)	0.9311(6)	0.6116(7)		0.0316(16)	0.030(4)	0.037(4)	0.028(4)	-0.001(3)	0.005(3)	0.001(3)

7.12 Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge am Institut für Anorganische Chemie

7.12.1 Artikel

G. Wissmann, P. Zerner, J. Lippke, F.L. Kempf, S. Lilienthal, C.A. Schröder, A.M. Schneider, P. Behrens,
Insight into the mechanism of modulated syntheses: In situ synchrotron diffraction studies on the formation of Zr-fumarate MOF,
CrystEngComm, **2014**, 9 2731–2739

7.12.2 Vorträge

Investigating the Role of Modulators in Zr-MOF Syntheses: Formation of Amides from DMF and Carboxylic Acids

F.L. Kempf, J. Lippke, P. Zerner, K. Nolte, I. Bremer, P. Behrens
27. Deutsche Zeolith-Tagung, 25.–27.02.2015, Oldenburg, Deutschland.

Aufbau eines sequenzdefinierten linearen Koordinationspolymers

F.L. Kempf
Winterfeldtpreis 2013 (JCF, GDCh), 04.07.2013, Hannover, Deutschland.

7.12.3 Posterbeiträge

Synthesis of new silver(I)-based linear coordination polymers,
F.L. Kempf, B. Hoppe, G. Platz, M. Wiebcke, P. Behrens,
MOF 2012, 16.–19.09.2012, Edinburgh, Vereinigtes Königreich.

Iron based coordination polymers: materials with one- and three-dimensional structures

F.L. Kempf, P. Zerner, B. Hoppe, P. Behrens
ZFM Summer School, 21.–25.2013, Goslar, Deutschland.

Deeper Insight into the Modulated Synthesis of MOFs: The Formation of Amides and their Possible Role within the Synthesis,

F.L. Kempf, J. Lippke, P. Zerner, K. Nolte, I. Bremer, P. Behrens
4th Hybrid materials, 09.–13.03.2015, Sitges, Spanien.

Construction of Linear Coordination Polymers

F.L. Kempf, B. Hoppe, L.T. Bußfeld, D. Nettelroth, K. Nolte, P. Behrens
4th Hybrid materials, 09.–13.03.2015, Sitges, Spanien.

7.13 Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge am Institut für Fertigungstechnik und Werkzeugmaschinen

7.13.1 Artikel

B. Denkena, T. Grove, F. Kempf, P. Dzierzawa, A. Bouabid, Y. Liu
Model-based manufacturing and application of metal-bonded grinding wheels
CIRP Annals-Manufacturing Technology, **2019**, 68, 321–324

B. Denkena, T. Grove, P. Dzierzawa, F.L. Kempf
Kontinuierliches Wälzschleifen - Thermische und mechanische Belastung beim kontinuierlichen Wälzschleifen mit cBN-Schleifwerkzeugen
wt Werkstattstechnik online, **2019**, 6, 471–476

B. Denkena, A. Krödel, J. Harmes, F.L. Kempf, Tjorben Griemsmann, Christian Hoff, Jörg Hermsdorf, Stefan Keierle
Additive manufacturing of metal-bonded grinding tools
The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, **2020**, 107, 2387–2395

7.13.2 Vorträge

Methods of analysis for a deeper understanding of the grinding process

B. Denkena, T. Grove, T. Göttching, P. Dzierzawa, F. Kempf
ISAAT 2017, 3-6 December 2017, Okinawa, Japan

Methods for the analysis of grinding wheel properties

B. Denkena, T. Grove, F. Kempf, A. Bouabid, P. Dzierzawa
7. WGP-Jahreskongress, 05.-06.10.2017, Aachen

7.13.3 Konferenzbeiträge (Artikel)

B. Denkena, T. Grove, T. Göttching, P. Dzierzawa, F. Kempf
Methods of analysis for a deeper understanding of the grinding process
Proceedings of the 20th International Symposium on Advances in Abrasive Technology, ISAAT 2017, **2017**, 945–951

B. Denkena, T. Grove, F. Kempf, A. Bouabid, P. Dzierzawa
Methods for the analysis of grinding wheel properties
7. WGP-Jahreskongress, **2017**, 87–96

7.13.4 Zeitschriftenbeiträge

B. Denkena, T. Grove, F. Kempf, P. Dzierzawa
Temperaturmessung beim Verzahnungsschleifen
Schleiftechnik, **2018**, 3/2018, 12–16

B. Denkena, T. Grove, P. Dzierzawa, F. Kempf
Entwicklung von sintermetallischen Bindungssystemen für Diamantschleifscheiben
Diamond Business, **2018**, 3/2018, 42–49

7.13.5 Buchbeitrag

B. Denkena, T. Grove, a. Bouabid, F. Kempf, P. Dzierzawa
*Charakterisierungsmethoden für Schleifscheiben und ihre Anwendung an sintermetallischen
Diamantwerkzeugen*
Jahrbuch Schleifen, Honen, Läppen und Polieren - Verfahren und Maschinen, 68. Ausgabe, Vulkan Verlag,
ISBN: 978-3-8027-3091-7, **2018**, 117–129

7.14 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Fabian Leander Kempf
Geburtstag 11.12.1981
Geburtsort Hannover
Staatsangehörigkeit deutsch

Schulausbildung

1998 – 2001 Abitur an der Lutherschule, Hannover

Ausbildung und Beschäftigung

2020 **Promotion** zum Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. Nat.) in Chemie
in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Behrens am Institut für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover mit dem Thema “ Synthesestrategien für die Darstellung linearer Koordinationspolymere und kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Syntheselösungen von Zr-MOFs“

seit 2016 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** am Institut für Fertigungstechnik und Werkzeugmaschinen bei Prof. Dr.-Ing. Berend Denkena, Leibniz Universität Hannover

2012 – 2015 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** am Institut für Anorganische in der Arbeitsgruppe Anorganische Festkörper- und Materialchemie bei Prof. Dr. Peter Behrens, Leibniz Universität Hannover

2006 – 2012 **Studium** im Fach Chemie (Diplom)
Abschluss: Diplom

2004 – 2006 **Reserveoffizierslaufbahn**, Minden
letzter Dienstgrad: Fähnrich d.R.
2008 Beförderung zum Leutnant d.R.

2004 **Grundwehrdienst**, Emmerich/Goch und Minden

2002 – 2004 **Studium** im Fach Chemie (Diplom), Universität Hannover