

---

# Von Metallkomplexen mit Tetraazamakrocyclen zu deren linearen Koordinationspolymeren

---

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

**Dipl.-Chem. Reimar Münnekhoff**

geboren am 19.08.1980 in Dannenberg / Elbe

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Korreferent: Prof. Dr. Franz Renz

Tag der Promotion: 15.10.2010

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation „Von Metallkomplexen mit Tetraazamakrocyclen zu deren linearen Koordinationspolymeren“ selbständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfsleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Diese Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 03.08.2010

Dipl.-Chem. Reimar Münnekhoff



# Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Koordinationsverbindungen unter Verwendung von tetraazamakrocyclischen Liganden, wobei im Mittelpunkt die Entwicklung einer Synthesestrategie zum gezielten Aufbau von eindimensionalen Koordinationsverbindungen steht.

Es wurden Koordinationsverbindungen synthetisiert, in denen die verwendeten Nickel(II)-, Zink(II)- oder Kupfer(II)-Ionen oktaedrisch koordiniert sind. In sämtlichen synthetisierten Verbindungen werden die äquatorialen Koordinationsstellen von dem tetraazamakrocyclischen Liganden Cyclam (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan) besetzt, so dass weitere Liganden, wie z.B. Nitratmoleküle, ausschließlich an die axialen Koordinationsstellen der Metallionen gebunden werden können.

Es wurden zwei methanolhaltige, isostrukturelle Verbindungen synthetisiert, in denen die Zink- bzw. Kupferatome mit Cyclam und Nitratmolekülen monomere Komplexe ausbilden. Die Methanolmoleküle werden bei Lagerung an Luft abgegeben, was mit Änderungen der Strukturen einhergeht. Die methanolfreie Zinkverbindung liegt weiterhin als monomeres Komplex vor, während die methanolfreie Kupferverbindung in Form eines eindimensionalen Koordinationspolymeres vorliegt, in dem die Nitratmoleküle als bis-monodentater Linker die Kupfer-Cyclam-Einheiten verbinden.

Eindimensionale Koordinationspolymere ließen sich durch die Verwendung von Terephthalat-, Naphthalindicarboxylat- und Biphenyldicarboxylat-Linkern gezielt herstellen, wobei durch die unterschiedlich langen Linker der Abstand zwischen den beiden Metallzentren innerhalb einer Kette systematisch variiert werden konnte. Einige dieser Materialien zeigen bemerkenswerte Eigenschaften: So ist bei dem Koordinationspolymer  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  der Austausch von Gästen (Wasser- gegen Methanolmoleküle) zu beobachten, aus der Verbindung  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  können die Wassermoleküle entfernt werden, so dass ein poröses Material entsteht.

Erste Versuche, die aus der Peptidsynthese bekannte Schutzgruppenchemie für die Synthese sequenzdefinierter Koordinationsverbindungen zu nutzen, wurden erfolgreich durchgeführt. Es konnte mit einseitig als Ester geschützter Terephthalsäure, die als monodentater Ligand auftritt, ein monomeres Komplex hergestellt werden. Die Schutzgruppen wurden mittels einer basischen Esterhydrolyse abgespalten. An die so generierten Carboxylgruppen wurden zusätzliche Metall-Cyclam-Einheiten gebunden, wodurch eine lineare Koordinationsverbindung gebildet wurde.

**Stichworte:** tetraazamakrocyclische Komplexe, eindimensionale Koordinationspolymere, Cyclam, Dicarboxylate, Kristallstrukturen



## Abstract

The present work deals with the synthesis and characterization of coordination compounds using tetraazamacrocyclic ligands, with a focus on the development of a strategy for the specific construction of one-dimensional coordination polymers.

Coordination compounds containing octahedrally coordinated nickel(II)-, zinc(II)- or copper(II)-atoms were synthesized. In all of the synthesized compounds, the equatorial coordination sites are occupied by the tetraazamacrocyclic ligand cyclam (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane), so that other ligands, e.g. nitrate molecules, can be bound only to the axial coordination sites of the metal ions.

Two methanol-containing, isostructural compounds were synthesized, in which the zinc and copper atoms form monomeric complexes with cyclam and nitrate molecules. The methanol molecules are released when the compounds are stored in air, which is associated with changes in the structures. The methanol-free zinc compound is still present as a monomeric complex, whereas the methanol-free copper compound exists as a one-dimensional coordination polymer in which the nitrate molecules bridge the copper cyclam units as bis-monodentate linkers.

One-dimensional coordination polymers could be synthesized by using terephthalate, naphthalenedicarboxylate and biphenyldicarboxylate linkers where the distance between the two metal centers within a chain could be varied systematically according to the different lengths of the linker. Some of these materials show remarkable properties: For example, in the coordination polymer  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  an exchange of guest molecules (water against methanol) can be observed, in the compound  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  the water guests can be removed so that a porous material is formed.

Initial attempts to use the protection group chemistry known from the synthesis of peptides for the construction of sequence-defined coordination compounds have been carried out successfully. A monoester of terephthalic acid was synthesized, which acts as a monodentate ligand. Correspondingly, a monomeric complex could be produced using this ligand. The protective ester groups were then cleaved by means of a basic ester hydrolysis, and the free carboxyl groups thus produced could bind additional metal-cyclam units resulting in the formation of a linear coordination polymer.

**Keywords:** tetraazamacrocyclic complexes, one-dimensional coordination polymers, cyclam, dicarboxylates, crystal structures

# Danksagung

Zuerst danke ich Herrn Prof. Dr. Peter Behrens, der mir die Durchführung dieser Forschungsarbeit unter besten Bedingungen ermöglichte. Besonders hervorheben möchte ich die gute Betreuung, die ergiebigen Diskussionen sowie die eingeräumten Freiheiten bei der Bearbeitung des sehr interessanten Forschungsthemas.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Franz Renz für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. Christian Buhl danke ich, dass er sich als Drittprüfer zur Verfügung stellt.

Für die vielfältige und auch zeitintensive Hilfe bei den Kristallstrukturanalysen danke ich Dr. Stefan Klingelhöfer, Andreas Schaate und Georg Platz. Ein besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang Dr. Michael Wiebecke, der bei Problemen jederzeit zur Verfügung stand. Birgit Beiße, Olga Kufelt und Andreas Schaate danke ich für die Durchführung der thermogravimetrischen Messungen, Sven Jare Lohmeier und Dr. Felix Brieler für die Sorptionsmessungen.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Dr. Ann-Katrin Lühmann, Dr. Felix Brieler, Georg Platz sowie Andreas Schaate.

Den Praktikanten Dimitriya Borisova, Torben Halfer, Christine Jahns, Christoph Krüger und Susanne Telligmann danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Des Weiteren gilt mein Dank Dr. Petra Bährenreuter, Birgit Beiße, Dr. Katrin Bokelman, Imke Bremer, Dr. Felix Brieler, Anne Christel, Janosch Cravillon, Oliver Czuprat, Dr. Nina Ehlert, Sebastian Fessel, Birgit Förster, Hendrik Fullriede, Torben Halfer, Dr. Falk Heinroth, Dr. Britta Hering, Dr. Michael Jahns, Mark Kieke, Dr. Stefan Klingelhöfer, Olga Kufelt, Dr. Ilka Krueger, Sven Jare Lohmeier, Tammo Lüßenhop, Dr. Christin Menneking, Dr. Simon Münzer, Songül Noyun, Benjamin Papendorf, Georg Platz, Andreas Schaate, Dr. Kay Schaper, Dr. Andreas Schneider, Christian Schröder, Hans-Christof Schwarz, Linn Sommer, Dr. Stephanie Steinhaus, Timo Steinke, Dr. Boris Ufer, Florian Waltz, Sina Williams sowie Gesa Wissmann, also allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises, von denen jeder auf seine Art zu der ausgezeichneten Atmosphäre im Arbeitskreis beigetragen hat.



Sehr gerne denke ich zurück an die Fahrrad- und Kanutouren, an die Fußballspiele und Stadionbesuche, an die Film- und Spieleabende, an die Fahrten in die anderen (Landes-)Hauptstädte Bremen, Berlin und Oslo, an die „Chemical Ghostbusters“ und an „ChemCommTV“ sowie an die vielen fröhlichen Stunden, die wir gemeinsam in den Teeküchen, auf dem Flur im „Am Kleinen Felde“ und draußen vor dem Institut verbracht haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und vor allem Ann-Katrin, die mich in jeder Hinsicht in vielfältiger Form unterstützt haben.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>IV</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>VI</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XIV</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Allgemeine Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1 Tetraazamakrocyclen in Komplexverbindungen.....	3
2.2 Eindimensionale Koordinationspolymere .....	15
2.3 Gezielter Aufbau von sequenzdefinierten Koordinationsverbindungen .....	26
<b>3 Experimenteller Teil.....</b>	<b>35</b>
3.1 Synthese der Metall-Cyclam-Komplexe .....	35
3.1.1 Synthese von [Ni(cyclam)Cl <sub>2</sub> ].....	35
3.1.2 Synthese von [Cu(cyclam)Cl <sub>2</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O.....	35
3.1.3 Synthese von [Ni(cyclam)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ].....	36
3.1.4 Synthese von [Zn(cyclam)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	36
3.1.5 Synthese von [Cu(cyclam)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	36
3.1.6 Synthese von [Zn(cyclam)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] · MeOH.....	36
3.1.7 Synthese von [Zn(cyclam)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	36
3.1.8 Synthese von [Cu(cyclam)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] · MeOH.....	37
3.1.9 Synthese von [Cu(cyclam)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> .....	37
3.1.10 Synthese von [Ni(cyclam)O <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ]ClO <sub>4</sub> .....	37
3.2 Synthese der Metall-Cyclam-Komplexe mit Dicarboxylaten .....	37
3.2.1 Synthese von [Cu(cyclam)bdc] · 2 MeOH .....	37
3.2.2 Synthese von [Cu(cyclam)bdc] · 6 H <sub>2</sub> O .....	37
3.2.3 Synthese von [Cu(cyclam)NO <sub>3</sub> ]Hbdc .....	38
3.2.4 Synthese von [Ni(cyclam)ndc] .....	38

3.2.5	Synthese von [Zn(cyclam)ndc] .....	38
3.2.6	Synthese von [Cu(cyclam)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]ndc · 2 H <sub>2</sub> O.....	39
3.2.7	Synthese von [Ni(cyclam)bpdc] · 6 H <sub>2</sub> O.....	39
3.2.8	Synthese von [Zn(cyclam)bpdc] · 6 H <sub>2</sub> O .....	39
3.2.9	Synthese von [Cu(cyclam)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]bpdc.....	39
3.3	Synthese von Terephthalsäuremonomethylester und dessen Umsetzungen zu Metall-Cyclam-Komplexen .....	40
3.3.1	Synthese von Terephthalsäuremonomethylester (HMebdc) .....	40
3.3.2	Synthese von [Ni(cyclam)(Mebdc) <sub>2</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O .....	41
3.3.3	Versuche zur Esterhydrolyse von [Ni(cyclam)(Mebdc) <sub>2</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O mit NaOH.....	41
3.4	Analytische Methoden .....	41
3.4.1	Röntgen-Einkristalldiffraktometrie und Strukturanalyse .....	41
3.4.2	Röntgen-Pulverdiffraktometrie .....	42
3.4.3	Thermogravimetrische Messungen .....	42
3.4.4	Sorptionsmessungen.....	43
3.4.5	Kernspinresonanzspektroskopie.....	43
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>44</b>
4.1	Metall-Cyclam-Komplexe mit Cl <sup>-</sup> als Ligand .....	44
4.2	Metall-Cyclam-Komplexe mit NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> als Ligand .....	49
4.2.1	[Zn(cyclam)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] · MeOH .....	49
4.2.2	[Zn(cyclam)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	52
4.2.3	[Cu(cyclam)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] · MeOH .....	54
4.2.4	[Cu(cyclam)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> .....	57
4.2.5	Methanolaufnahme von [Zn(cyclam)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] und [Cu(cyclam)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> .....	59
4.2.6	[Cu(cyclam)NO <sub>3</sub> ]Hbdc .....	60
4.2.7	Thermogravimetrische Messungen an den Metall-Cyclam-Nitrat-Verbindungen.....	62
4.3	Metall-Cyclam-Komplexe mit H <sub>3</sub> COCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> als Ligand .....	65
4.4	Metall-Cyclam-Komplexe mit bdc <sup>2-</sup> als Ligand .....	70
4.4.1	[Cu(cyclam)bdc] · 2 MeOH .....	70

---

4.4.2	[Cu(cyclam)bdc] · 6 H <sub>2</sub> O.....	74
4.5	Metall-Cyclam-Komplexe mit ndc <sup>2-</sup> als Ligand .....	83
4.5.1	[Ni(cyclam)ndc] .....	83
4.5.2	[Zn(cyclam)ndc] .....	87
4.5.3	[Cu(cyclam)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]ndc · 2 H <sub>2</sub> O .....	88
4.6	Metall-Cyclam-Komplexe mit bpdc <sup>2-</sup> als Ligand .....	93
4.6.1	[Ni(cyclam)bpdc] · 6 H <sub>2</sub> O .....	93
4.6.2	[Zn(cyclam)bpdc] · 6 H <sub>2</sub> O.....	100
4.6.3	[Cu(cyclam)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]bpdc.....	101
4.7	Vergleich der Metall-Cyclam-Komplexe mit Dicarboxylaten als Linkermoleküle .....	104
4.8	Metall-Cyclam-Komplex mit Mebdc <sup>-</sup> als Ligand .....	105
4.8.1	[Ni(cyclam)(Mebdc) <sub>2</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O.....	106
4.8.2	Esterhydrolyse von [Ni(cyclam)(Mebdc) <sub>2</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O.....	108
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>111</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>117</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>129</b>

## Abkürzungsverzeichnis

$2\theta_{\text{exp}}$	experimentell ermittelter Beugungswinkel
Å	Ångström, $10^{-10}$ m
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Gitterkonstanten
AMD3100	1,1'-(1,4-Phenylenbismethylen)-bis-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan
bdc <sup>2-</sup>	Terephthalat (1,4-Benzoldicarboxylat)
BET	Brunauer, Emmett, Teller
bpdc <sup>2-</sup>	4,4'-Biphenyldicarboxylat
CB	cross-bridged
$d_{\text{ber}}$	berechneter Netzebenenabstand
$d_{\text{exp}}$	experimentell ermittelter Netzebenenabstand
erw.	erwartet
gem.	gemessen
h	Stunde
H <sub>2</sub> adc	Acetylendicarbonsäure
H <sub>2</sub> bdc	Terephthalsäure (1,4-Benzoldicarbonsäure)
H <sub>2</sub> bpdc	4,4'-Biphenyldicarbonsäure
H <sub>4</sub> bta	Pyromellitsäure (1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure)
H <sub>3</sub> btc	Trimesinsäure (1,3,5-Benzoltricarbonsäure)
H <sub>2</sub> -CB-TE2A	CB-4,11-Bis(carboxymethyl)-1,4,8,11-tetraazabicyclo-[6.6.2]hexadecan
H <sub>3</sub> chtc	1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure
HCPTA	4-[1,4,8,11-Tetraazacyclotetradec-1-yl)methyl]benzoesäure
<i>hkl</i>	Millersche Indices
HMe <sub>2</sub> bdc	Terephthalsäuremonomethylester
H <sub>4</sub> mtb	Methantetrabenzoessäure
H <sub>3</sub> tcpeb	1,3,5-Tris[2-(4-carboxyphenyl)-ethynyl]benzol
H <sub>4</sub> TETA	1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-1,4,8,11-tetraessigsäure

---

L1	5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan
L2	5,16-Dimethyl-2,6,13,17-tetraazatricyclo[14.4.0 <sup>1.18</sup> .0 <sup>7.12</sup> ]docosan
Lit.	Literatur
<i>m</i>	Masse
Mebdc <sup>-</sup>	Monomethylterephthalat
MOF	metal-organic framework
MRT	Magnetresonanztomographie
ndc <sup>2-</sup>	Naphthalindicarboxylat
NLDFT	nonlocal density functional theory
PET	Positronenemissionstomographie
SBU	secondary building unit
<i>T</i>	Temperatur
TG	Thermogravimetrie
<i>V</i>	Elementarzellenvolumen
XRD	X-ray diffraction
<i>Z</i>	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Tetraazacycloalkane mit unterschiedlicher Ringgröße: 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan ([12]aneN<sub>4</sub>); 1,4,7,10-Tetraazacylotridecan ([13]aneN<sub>4</sub>); 1,4,8,11-Tetraazacylotetradecan ([14]aneN<sub>4</sub>); 1,4,8,12-Tetraazacylopentadecan ([15]aneN<sub>4</sub>); 1,5,9,13-Tetraazacylohexadecan ([16]aneN<sub>4</sub>). ..... 3
- Abbildung 2: Verschiedene Konfigurationen von Cyclam in idealisierten Strukturen oktaedrischer Komplexe (aus Lit. [15]). ..... 4
- Abbildung 3: Das Cyclamderivat 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane-1,4,8,11-tetraacetamid (TETAM). ..... 7
- Abbildung 4: Das mit einem Fluorophor 1,8-disubstituierte Cyclam ist nur fluoreszenzaktiv, wenn es einen Komplex mit Zink(II) bildet, die Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexe sind nicht fluoreszenzaktiv (aus Lit. [90]). ..... 10
- Abbildung 5: Schematische Darstellung des Übergangszustandes der Anlagerung von Phenolat an den katalytisch aktiven Kupferkomplex während der regio-selektiven Oxidation von Phenol (nach Lit. [91]). ..... 11
- Abbildung 6: Das Bicyclam 1,1'-(1,4-Phenylbismethylen)-bis-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (AMD3100, seltener auch als JM3100 benannt). ..... 12
- Abbildung 7: Die Cyclamderivate 4-[1,4,8,11-Tetraazacyclotetradec-1-yl)methyl]benzoesäure (HCPTA), 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-1,4,8,11-tetraessigsäure (H<sub>4</sub>TETA) und CB-4,11-Bis(carboxymethyl)-1,4,8,11-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan (H<sub>2</sub>-CB-TE2A)..... 14
- Abbildung 8: Kristallstruktur von [Ni<sub>2</sub>(cyclam)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O; zwei [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup>-Einheiten werden durch das bis-bidentate Oxalat zu einem dimeren Komplex verbrückt (Kristallstrukturdaten aus Lit. [144]). ..... 16
- Abbildung 9: Tetraazamakrocyclische Liganden: 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam), 5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (L1) und 5,16-Dimethyl-2,6,13,17-tetraazatricyclo[14.4.0<sup>1.18</sup>.0<sup>7.12</sup>]docosan (L2). ..... 16
- Abbildung 10: Kristallstruktur von [Ni(L2)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)] · H<sub>2</sub>O mit L2 = 5,16-Dimethyl-2,6,13,17-tetraazatricyclo[14.4.0<sup>1.18</sup>.0<sup>7.12</sup>]docosan; [Ni(L2)]<sup>2+</sup>-Einheiten werden durch das bis-monodentate Oxalat zu Ketten verbunden (Kristallstrukturdaten aus Lit. [147]). ..... 17



- Abbildung 11: Kristallstruktur von  $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}\}$ ;  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten werden durch  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Einheiten verbunden. Die  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Einheiten zweier parallel zueinander verlaufender  $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})][\text{Cr}(\text{CN})_6]\}^-$ -Ketten bilden Bindungen zu  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten aus, die sich zwischen den beiden Ketten befinden. Dadurch werden die beiden Ketten miteinander verbunden und es entsteht eine leiterartige Struktur (Kristallstrukturdaten aus Lit. [165]). ..... 19
- Abbildung 12: Einige Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren, deren Carboxylate mit Metall-Tetraazamakrocyclus-Einheiten Koordinationspolymere bilden: Acetylendicarbonsäure ( $\text{H}_2\text{adc}$ ), Terephthalsäure (1,4-Benzoldicarbonsäure,  $\text{H}_2\text{bdc}$ ), Trimesinsäure (1,3,5-Benzoltricarbonsäure,  $\text{H}_3\text{btc}$ ), 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure ( $\text{H}_3\text{chtc}$ ), 4,4'-Biphenyldicarbonsäure ( $\text{H}_2\text{bpdc}$ ), 1,3,5-Tris-[2-(4-carboxyphenyl)-ethynyl]benzol ( $\text{H}_3\text{tcpeb}$ ), Pyromellitsäure (1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure,  $\text{H}_4\text{bta}$ ) und Methantetrabenzoesäure ( $\text{H}_4\text{mtb}$ )..... 21
- Abbildung 13: Schematische Darstellung eindimensionaler Koordinationspolymere, deren lineare Ketten parallel (links) oder gekreuzt (rechts) zueinander angeordnet sind. .... 22
- Abbildung 14: Schematische Darstellung des dreifach parallel ineinander verwobenen Netzes, das aus  $\text{tcpeb}^{3-}$ -Linkern und  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Konnektoren gebildet wird (Kristallstrukturdaten aus Lit. [174]). ..... 23
- Abbildung 15: Schematische Darstellung des vierfach interpenetrierten, diamantartigen Netzwerkes, das aus Methantetrabenzooat-Linkern ( $\text{mtb}^{4-}$ ) und  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Konnektoren gebildet wird (Kristallstrukturdaten aus Lit. [178]). ..... 24
- Abbildung 16: Schematische Darstellung eindimensionaler Koordinationspolymere, deren lineare Ketten in drei verschiedene Richtungen verlaufen. Durch diese Anordnung der Ketten werden Kanäle gebildet. .... 25
- Abbildung 17: Schematische Darstellung der Reaktion zweier Aminosäuren, durch die vier verschiedene Dipeptide gebildet werden können. .... 27
- Abbildung 18: Schematische Darstellung der Reaktion zweier gezielt mit Schutzgruppen versehender Aminosäuren. Hierdurch wird – nach Abspaltung der Schutzgruppen – nur ein Dipeptid gebildet. .... 28
- Abbildung 19: Schematische Darstellung der Polymerisationsreaktion von Dicarbonsäure und Konnektor, die zu eindimensionalen Koordinationspolymeren führt. . 28
- Abbildung 20: Schematische Darstellung eines schrittweisen Aufbaus einer eindimensionalen Koordinationsverbindung aus verschiedenen Konnektoren und Dicarbonsäuren unter Einsatz von Carboxyl-Schutzgruppen..... 29
- Abbildung 21: Schematische Darstellung der Festphasensynthese eines Dipeptids. .... 30

- Abbildung 22: Schematische Darstellung der Festphasensynthese eines dreikernigen Komplexes (nach Lit. [215]). ..... 32
- Abbildung 23: Schematische Darstellung der Festphasensynthese einer eindimensionalen Koordinationsverbindung mit definierter Sequenz (nach Lit. [219]). ..... 33
- Abbildung 24: Kristallstruktur der Verbindung  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; monomere  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ -Einheiten sind über Kristallwassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft, so dass ein 2D-Netzwerk ausgebildet wird. .... 45
- Abbildung 25: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; Blickrichtung entlang der *a*-Achse auf die in der (110)-Ebene liegenden Netze (links) und entlang dieser Netze (rechts). ..... 46
- Abbildung 26: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben). .... 46
- Abbildung 27: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Ausgangsverbindung  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , bei 230 °C aufgenommen, und von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ , berechnet aus Einkristallstrukturdaten aus Lit. [225]. .... 47
- Abbildung 28: Kristallstruktur von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$ . Es bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den monomeren  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ -Einheiten, die dadurch zu Ketten verknüpft werden, und zwischen den Nitratgruppen und den fehlgeordneten Methanolmolekülen. .... 50
- Abbildung 29: Kristallstruktur von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$ . Monomere  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ -Einheiten sind durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten verknüpft, die in [101]-Richtung verlaufen. Die fehlgeordneten Methanolmoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Nitratgruppen aus. Blickrichtung entlang der *b*-Achse auf die Ketten (links) und entlang der Ketten (rechts). ..... 50
- Abbildung 30: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Zink-Cyclam-Nitrat-Verbindungen. Diffraktogramme von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$ ; aus Einkristalldaten berechnet (unten), in Paraffin (zweites von unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (Mitte). Diffraktogramme von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ ; gemessen nach Lagerung an Luft (zweites von oben) und aus Einkristalldaten berechnet (oben). .... 51
- Abbildung 31: Kristallstruktur von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ : monomere  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ -Einheit. .... 52
- Abbildung 32: Kristallstruktur von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ : Elementarzelle. .... 53

- Abbildung 33: Kristallstrukturen von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  (links) und  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  (rechts): monomere  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ -Einheiten. Die Nitratgruppe ist in Bezug auf die Aminfunktion des Cyclam-rings unterschiedlich orientiert. .... 53
- Abbildung 34: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$ . Es bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den monomeren  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ -Einheiten, die dadurch zu Ketten verknüpft werden, sowie zwischen den Nitratgruppen und den fehlgeordneten Methanolmolekülen. .... 55
- Abbildung 35: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$ . Monomere  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ -Einheiten sind durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten verknüpft, die in  $[101]$ -Richtung verlaufen. Die fehlgeordneten Methanolmoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Nitratgruppen aus. Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse auf die Ketten (links) und entlang der Ketten (rechts). .... 55
- Abbildung 36: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Kupfer-Cyclam-Nitrat-Verbindungen. Diffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$ ; aus Einkristalldaten berechnet (unten), in Paraffin (zweites von unten) und nach Lagerung in Luft gemessen (Mitte). Diffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ ; gemessen nach Lagerung an Luft (zweites von oben) und aus Einkristalldaten berechnet (oben). .... 56
- Abbildung 37: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ .  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringe sind durch Nitratmoleküle zu Ketten verbunden. .... 57
- Abbildung 38: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ . Die Hälfte der Nitratmoleküle fungiert als Linkermoleküle, während die andere Hälfte die Ladungen der in  $[010]$ -Richtung verlaufenden  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]^+$ -Ketten ausgleichen. .... 58
- Abbildung 39: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{Hbdc}$ .  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringe sind durch Nitratmoleküle zu Ketten verbunden (links). Der Ladungsausgleich erfolgt durch einfach deprotonierte Terephthalsäuremoleküle,  $\text{Hbdc}^-$ , die in parallel zur  $c$ -Achse verlaufenden Ketten angeordnet sind (rechts). Zwischen den Terephthalsäure- und den  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]^+$ -Ketten werden Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. .... 61
- Abbildung 40: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{Hbdc}$ . Blickrichtung entlang der (links) bzw. auf die (rechts) parallel zur  $c$ -Achse verlaufenden Terephthalsäureketten. .... 61
- Abbildung 41: Thermogravimetrische Messungen an Metall-Cyclam-Nitrat-Verbindungen, durchgeführt im Luftstrom. .... 62
- Abbildung 42: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$ . Die nichtäquivalenten Nickel-Cyclam-Ringe sind durch Methylcarbonat, das sich in der Syntheselösung durch  $\text{CO}_2$ -Aufnahme aus der Luft gebildet hat, verknüpft. Der Ladungsausgleich erfolgt durch Perchloratmoleküle. .... 66

- Abbildung 43: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$ ; Blickrichtung auf die entlang  $[101]$  verlaufenden  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]^+$ -Ketten (links) und entlang der Ketten (rechts). ..... 67
- Abbildung 44: Kristallstrukturen von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$  (vorne),  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$  (Mitte) und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$  (hinten); Blickrichtung entlang der Ebenen, die durch die Stickstoffatome der Cyclamringe definiert werden. Die Größe der Winkel  $\theta$  zwischen den Ebenen der Cyclamringe ist abhängig von den verwendeten Metallatomen. .... 68
- Abbildung 45: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{ MeOH}$ . Die planaren Kupfer-Cyclam-Ringe werden durch Terephthalatmoleküle zu Ketten verbunden. Zu diesen bildet das in die Struktur integrierte Methanol Wasserstoffbrückenbindungen aus..... 71
- Abbildung 46: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{ MeOH}$ . Die  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}]$ -Ketten werden durch die Methanalmoleküle zu Schichten verknüpft, die parallel zur  $(100)$ -Ebene verlaufen. Blickrichtung auf die Schichten (links) und entlang der Schichten (rechts). ..... 72
- Abbildung 47: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{ MeOH}$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten), in Paraffin gemessen (Mitte) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben). ..... 72
- Abbildung 48: Thermogravimetrische Messung an  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{ MeOH}$ , durchgeführt im Luftstrom. .... 73
- Abbildung 49: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ . Die planaren Kupfer-Cyclam-Ringe werden durch Terephthalatmoleküle zu Ketten verbunden. .... 74
- Abbildung 50: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ . Blick entlang der  $c$ -Achse auf die in  $[\bar{1}10]$ - und  $[110]$ -Richtung verlaufenden  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}]$ -Ketten. .... 75
- Abbildung 51: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ . Die Kristallwassermoleküle sind durch Wasserstoffbrückenbindungen zu helixartigen Ketten verknüpft (dunkelblau dargestellte Bindungen), die wiederum Bindungen zu den  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}]$ -Ketten ausbilden (hellblau dargestellte Bindungen). Blickrichtung auf die parallel zur  $b$ -Achse verlaufenden Wasserketten (links) und entlang dieser Ketten (rechts). ..... 76
- Abbildung 52: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben). .... 77
- Abbildung 53: Thermogravimetrische Messung an  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ , durchgeführt im Luftstrom. .... 77

- Abbildung 54: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , bei  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen, und von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{MeOH}$ , aufgenommen nach Lagerung an Luft. .... 79
- Abbildung 55: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (unten), nach eintägiger Lagerung in Methanol-Atmosphäre (Mitte) und von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{MeOH}$  (oben); jeweils in Paraffin aufgenommen. .... 80
- Abbildung 56: Kristallstrukturen von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{MeOH}$  (links) und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (rechts); Blickrichtung entlang der Ebenen, die durch die Stickstoffatome der Cyclamringe definiert werden. .... 83
- Abbildung 57: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ndc}]$ . Die planaren Nickel-Cyclam-Ringe werden durch Naphthalindicarboxylatmoleküle zu Ketten verknüpft. .... 84
- Abbildung 58: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ndc}]$ , Blick entlang der  $c$ -Achse (links) auf die in  $[\bar{1}10]$ - und  $[110]$ -Richtung verlaufenden  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ndc}]$ -Ketten und entlang der  $a$ -Achse (rechts). .... 85
- Abbildung 59: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ndc}]$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben). .... 86
- Abbildung 60: Thermogravimetrische Messung an  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ndc}]$ , durchgeführt im Luftstrom. .... 86
- Abbildung 61: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ndc}]$  (aus Einkristalldaten berechnet; unten) und  $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{ndc}]$  (nach Lagerung an Luft gemessen; oben). .... 87
- Abbildung 62: Thermogravimetrische Messung an  $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{ndc}]$ , durchgeführt im Luftstrom. .... 88
- Abbildung 63: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ndc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . .... 89
- Abbildung 64: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ndc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Blick auf die parallel zur  $(100)$ -Ebene verlaufenden Schichten aus  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{ndc}^{2-}$ -Molekülen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind. .... 90
- Abbildung 65: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ndc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Blick entlang der  $b$ -Achse. .... 90
- Abbildung 66: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ndc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben). .... 91
- Abbildung 67: Thermogravimetrische Messung an  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ndc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , durchgeführt im Luftstrom. .... 92
- Abbildung 68: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Die planaren Nickel-Cyclam-Ringe werden durch Biphenyldicarboxylatmoleküle zu Ketten verknüpft. .... 93

- Abbildung 69: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Die  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}]$ -Ketten verlaufen in drei unterschiedlichen Richtungen und wechselwirken miteinander über C-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen. .... 94
- Abbildung 70: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Elementarzelle mit den in  $[12\bar{1}]$ -,  $[\bar{1}11]$ - und  $[211]$ -Richtung verlaufenden  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}]$ -Ketten (schematische Darstellung oben rechts). In den dadurch entstehenden Kanälen sind die Wassermoleküle lokalisiert. .... 95
- Abbildung 71: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Die in die Struktur integrierten Wassermoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus, sowohl untereinander als auch zu den  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}]$ -Ketten. .... 95
- Abbildung 72: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben). .... 96
- Abbildung 73: Thermogravimetrische Messung an  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , durchgeführt im Luftstrom. .... 97
- Abbildung 74: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Ausgangsverbindung  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , aufgenommen bei 25 °C, 150 °C sowie 250 °C. .... 97
- Abbildung 75: Argon-Sorptionsisothermen bei 87 K von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . .... 98
- Abbildung 76: Porenweitenverteilung von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , berechnet mit der NLDFT-Methode. .... 99
- Abbildung 77: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{bpdc}$ . .... 101
- Abbildung 78: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{bpdc}$ . Es werden Schichten ausgebildet, die parallel zur (100)-Ebene verlaufen. Blick entlang der *a*-Achse auf die Schichten (links) und entlang der *c*-Achse entlang der Schichten (rechts). .... 102
- Abbildung 79: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{bpdc}$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben). .... 103
- Abbildung 80: Thermogravimetrische Messung an  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{bpdc}$ , durchgeführt im Luftstrom. .... 103
- Abbildung 81: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Der monodentate Methylterephthalat-Ligand besetzt die beiden axialen Koordinationsstellen des Nickelatoms. Die in die Struktur integrierten Wassermoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2]$ -Einheiten aus. .... 106

- Abbildung 82: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Die  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2]$ -Einheiten werden durch die Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichten verknüpft, die parallel zur (100)-Ebene verlaufen. Blick auf eine Schicht (links) und entlang der  $c$ -Achse entlang der Schichten (rechts). ..... 107
- Abbildung 83: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben)..... 108
- Abbildung 84: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (unten), von dem Präzipitat, das durch die Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$  und NaOH entsteht (Mitte), sowie von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ..... 109
- Abbildung 85: Auswahl von verschiedenen monomeren und polymeren Koordinationsverbindungen, die mit dem tetraazamacrocyclischen Ligand Cyclam im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert wurden..... 115

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bindungslängen zwischen Metall- und Stickstoffatomen in Dichloro-Cyclam-Metall-Komplexen mit <i>trans</i> (III)- und <i>cis</i> (V)-Konfiguration.....	5
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen in [Ni(cyclam)Cl <sub>2</sub> ], [Zn(cyclam)Cl <sub>2</sub> ], [Cu(cyclam)Cl <sub>2</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O, [Cu(cyclam)Br <sub>2</sub> ] und [Cu(cyclam)I <sub>2</sub> ]. Die Werte für die Nickel- und Zinkverbindungen wurden aus den Kristalldaten aus Lit. [41] und [39] ermittelt, für die brom- bzw. iodhaltige Kupferverbindung aus Lit. [226] und [227]. .....	48
Tabelle 3: Gemessene und erwartete Massenverluste der Metall-Cyclam-Nitrat-Verbindungen während der Thermogravimetrie.....	63
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in [Ni(cyclam)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (= I; aus Lit. [16]), [Zn(cyclam)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (= II), [Zn(cyclam)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] · MeOH (= III), [Cu(cyclam)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] · MeOH (= IV), [Cu(cyclam)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> (= V) und [Cu(cyclam)NO <sub>3</sub> ]Hbdc (= VI). .....	64
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in [Ni(cyclam)(O <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> )]ClO <sub>4</sub> , [Zn(cyclam)(O <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> )]ClO <sub>4</sub> und [Cu(cyclam)(O <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> )]ClO <sub>4</sub> . Die Werte für die Zink- und Kupferverbindungen wurden aus den Kristalldaten aus Lit. [231] und [230] ermittelt.....	69
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in [Ni(cyclam)bdc] · H <sub>2</sub> O, [Zn(cyclam)bdc] · H <sub>2</sub> O, [Cu(cyclam)bdc] · 2 MeOH und [Cu(cyclam)bdc] · 6 H <sub>2</sub> O. Die Werte für die Nickel- und Zinkverbindungen wurden aus den Kristalldaten aus Lit. [47] und [145] ermittelt. ....	81
Tabelle 7: Abstände zwischen den Metallatomen innerhalb der Metall-Cyclam-Dicarboxylat-Ketten in [Ni(cyclam)bdc] · H <sub>2</sub> O (= I, aus Lit. [47]), [Zn(cyclam)bdc] · H <sub>2</sub> O (= II, aus Lit. [145]), [Cu(cyclam)bdc] · 2 MeOH (= III), [Cu(cyclam)bdc] · 6 H <sub>2</sub> O (= IV), [Ni(cyclam)ndc] (= V), [Zn(cyclam)ndc] (= VI), [Ni(cyclam)bpdc] · 6 H <sub>2</sub> O (= VII) und [Zn(cyclam)bpdc] · 6 H <sub>2</sub> O (= VIII).....	104
Tabelle 8: Übersicht über die Verbindungen, die aus Terephthalat-, Naphthalindicarboxylat- sowie Biphenyldicarboxylatmolekülen und Kupfer-Cyclam-, Nickel-Cyclam- sowie Zink-Cyclam-Einheiten gebildet werden (die Verbindungen sind in den Abbildungen schematisch dargestellt). Diese Verbindungen können sowohl in Form eindimensionaler Koordinationspolymere als auch als monomere Komplexe vorliegen. ....	113



# 1 Einleitung

Gegen Ende des vorletzten Jahrhunderts erkannte Alfred Werner, dass es sich bei den „Verbindungen höherer Ordnung“, wie sie bis dato genannt wurden, um Komplexverbindungen handelt, in denen eine bestimmte Anzahl von Liganden an ein zentrales Metallatom koordiniert sind [1]. Damit schaffte er die konzeptionellen Grundlagen für die Koordinationschemie [2], die seither immer weiter entwickelt worden ist. So wurden Ende der 1950er Jahre die ersten „Polymere durch Koordination“ beschrieben, in denen Liganden so an Metallatome koordiniert sind, dass sie diese verbinden und somit ein Koordinationspolymer bilden [3, 4].

In den letzten zehn Jahren hat eine neue Klasse von Koordinationspolymeren besondere Aufmerksamkeit erregt, nämlich die Metall-organischen Gerüstverbindungen. Bei diesen MOFs (MOF: metal-organic framework) handelt es sich um besondere Koordinationspolymere, in denen Metallcluster, sogenannte SBUs (SBU: secondary building unit), durch organische Linkermoleküle miteinander verbunden werden und so zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft werden. Viele dieser Materialien weisen eine beträchtliche spezifische Oberfläche und vor allem eine hohe Porosität auf. Aufgrund dieser Eigenschaften werden MOFs im Hinblick auf mögliche Anwendungen, z.B. als Gasspeicher, als Trennmittel oder als Katalysator, untersucht und weiterentwickelt [5]. Dies wird dadurch begünstigt, dass durch gezielte Kombination von metallischen Clustern und Linkermolekülen unter geeigneten Synthesebedingungen die Eigenschaften der Produkte, wie z.B. die Porengröße, beeinflusst werden können [6, 7].

Koordinationspolymere können auch als zweidimensionale Netzwerke vorliegen. Es sind Materialien beschrieben, in denen diese Netzwerke in einer besonderen Art angeordnet sind, so dass senkrecht zu den Netzwerkflächen verlaufende Kanäle ausgebildet werden. In diesen sind Solvatmoleküle lokalisiert, die gegen andere Moleküle ausgetauscht werden können [8].

Außer in Form der dreidimensionalen Gerüste und der zweidimensionalen Netzwerke können Koordinationspolymere ebenfalls als eindimensionale Ketten vorliegen. Bemerkenswert ist, dass selbst diese eindimensionalen Koordinationspolymere in Feststoffen so angeordnet sein können, dass Kanäle gebildet werden, in denen sich Solvatmoleküle befinden. Diese können sogar entfernt werden, so dass ein poröses Material erhalten wird [9]. Darüber hinaus können eindimensionale Koordinationspolymere weitere, ebenfalls interessante Eigenschaften aufweisen, wie z.B. elektrische Leitfähigkeit [10, 11], Lumineszenz [12, 13] oder ein spezielles magnetisches Verhalten [14].

In dieser Arbeit wird das aus den Synthesen der MOFs bekannte Konzept der gezielten Kombination von SBUs mit Linkermolekülen auf die modulare Herstellung von linearen Koordinationsverbindungen übertragen. Dazu werden zunächst monomere Komplexe synthetisiert, die dann, analog zu den SBUs der MOFs, durch geeignete Linker miteinander verbunden werden. Es wird der tetraazamakrocyclische Ligand Cyclam (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan) eingesetzt mit dem Ziel, die äquatorialen Koordinationsstellen von zweiwertigen Metallionen in oktaedrischen Komplexen zu besetzen. Dadurch stehen für weitere Liganden ausschließlich die beiden axialen Koordinationsstellen zur Verfügung. Diese Koordinationsstellen sind in Bezug auf ihre Lage zum Metallzentrum linear angeordnet, so dass mit geeigneten Linkern lineare Koordinationspolymere gebildet werden. Als Linkermoleküle werden starre Dicarboxylate eingesetzt, um eine nichtlineare Konformation der Ketten zu vermeiden. Durch ihre zweifach negative Ladung können die Dicarboxylate die zweifach positiven Ladungen der Metall-Cyclam-Einheiten ausgleichen, so dass keine weiteren Gegenionen zum Ladungsausgleich benötigt werden. Durch den Einsatz unterschiedlicher monomerer Metallkomplexe in Kombination mit verschiedenen Linkern lässt sich modular eine Vielzahl von unterschiedlichen eindimensionalen, linearen Koordinationspolymeren aufbauen. Dazu werden die monomeren Metallkomplexe mit den Linkern in einer Polymerisationsreaktion umgesetzt.

Alle genannten Verbindungen enthalten im Allgemeinen nur eine SBU-artige Komponente und nur ein, maximal zwei, verschiedene Linkermoleküle. Gerade im Bereich eindimensionaler linearer Polymere aber zeigt die Natur, dass in ihrer Sequenz variable und definierte Makromoleküle enorme Bedeutung entwickelt haben. So sind gerade die wichtigen informations- bzw. funktionstragenden Moleküle in der Natur sequenzvariable Polymere (DNS, Peptide, Proteine). Für die Herstellung einer sequenzdefinierten Koordinationsverbindung, in der z.B. unterschiedliche monomere Einheiten in einer definierten Abfolge in den Ketten durch Linker verbunden werden, ist die eben beschriebene Synthesemethode allerdings ungeeignet. Durch den schrittweisen Aufbau von sequenzdefinierten Koordinationspolymeren könnte eine neue Klasse von Substanzen erzeugt werden, die interessante Funktionen aufweisen könnten. Auch das Studium der Konformationen und der Aggregate solcher Polymere könnte interessante Einblicke gewähren. Die Sequenzvariabilität könnte durch unterschiedliche Metallzentren oder in ihrer Peripherie unterschiedlich substituierte Liganden erreicht werden.

Ausgehend von dem Konzept des modularen Aufbaus der linearen Koordinationspolymere werden in dieser Arbeit erste Versuche durchgeführt, einen sequenzdefinierten Aufbau von eindimensionalen Koordinationsverbindungen durch die Verwendung von Schutzgruppen – analog zur Schutzgruppenchemie, wie sie in der Peptidsynthese bereits verwendet wird – zu erreichen.

## 2 Allgemeine Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden verschiedene tetraazamakrocyclische Koordinationsverbindungen vorgestellt. Dabei handelt es sich im ersten Abschnitt weitestgehend um monomere Komplexe, anhand derer die strukturellen Eigenschaften sowie einige Anwendungsmöglichkeiten von tetraazamakrocyclischen Komplexverbindungen dargestellt werden. Da im Rahmen dieser Arbeit das Cyclam als tetraazamakrocyclischer Ligand sowie Kupfer(II)-, Nickel(II)- und Zink(II)-Ionen als Metallatome verwendet wurden, werden hauptsächlich Verbindungen dieser Metalle mit Cyclam bzw. Cyclamderivaten aufgeführt. Dies trifft sowohl für den ersten als auch für den zweiten Abschnitt zu, in dem eindimensionale Koordinationspolymere vorgestellt werden, die unter anderem aus den eben genannten Komponenten bestehen. Im letzten Teil dieses Kapitels werden anhand von Parallelen zur Peptidsynthese Möglichkeiten zum sequenzdefinierten Aufbau von Koordinationsverbindungen beschrieben.

### 2.1 Tetraazamakrocyclen in Komplexverbindungen

Es sind viele Komplexverbindungen bekannt, bei denen vier Koordinationsstellen eines Metallatoms von vier Stickstoffatomen eines Liganden besetzt werden. Als solch ein vierzähliger Chelatligand können beispielsweise lineare Tetraamine (wie z.B. *N,N'*-Bis-(2-aminoethyl)-1,3-diaminopropan) oder cyclische Tetraamine (wie z.B. Porphyrine oder Tetraazacycloalkane) auftreten. Auch das im Rahmen dieser Arbeit verwendete 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (das auch [14]aneN<sub>4</sub> oder Cyclam genannt wird, Abbildung 1) ist ein Vertreter der Tetraazamakrocyclen, weshalb in diesem

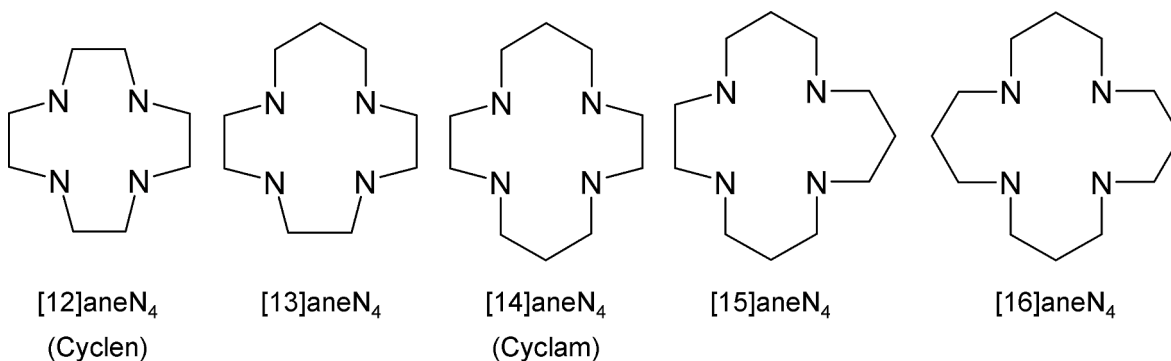


Abbildung 1: Tetraazacycloalkane mit unterschiedlicher Ringgröße: 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan ([12]aneN<sub>4</sub>); 1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan ([13]aneN<sub>4</sub>); 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan ([14]aneN<sub>4</sub>); 1,4,8,12-Tetraazacyclopentadecan ([15]aneN<sub>4</sub>); 1,5,9,13-Tetraazacyclohexadecan ([16]aneN<sub>4</sub>).

Abschnitt molekulare (null-dimensionale) Metallkomplexe dieses Ligandentypes beschrieben werden sollen. Tetraazamakrocyclen sind in unterschiedlichen (Ring-)Größen synthetisierbar (Abbildung 1).

Ein Tetraazamakrocyclen kann jeweils verschiedene Konfigurationen einnehmen, wodurch die Struktur der jeweiligen Komplexverbindung bestimmt wird. Der Cyclamring beispielsweise kann in einem oktaedrischen Komplex in fünf verschiedenen Konfigurationen vorliegen (Abbildung 2) [15, 16]. In den *trans*-Konfigurationen werden die äquatorialen Koordinationsstellen des Zentralatoms durch die vier Stickstoffatome des Tetraazamakrocyclen eingenommen, die in einer Ebene liegen. In der *cis*-Konfiguration liegt der makrocyclische Ring gefaltet vor, die Stickstoffatome liegen nicht in einer Ebene.

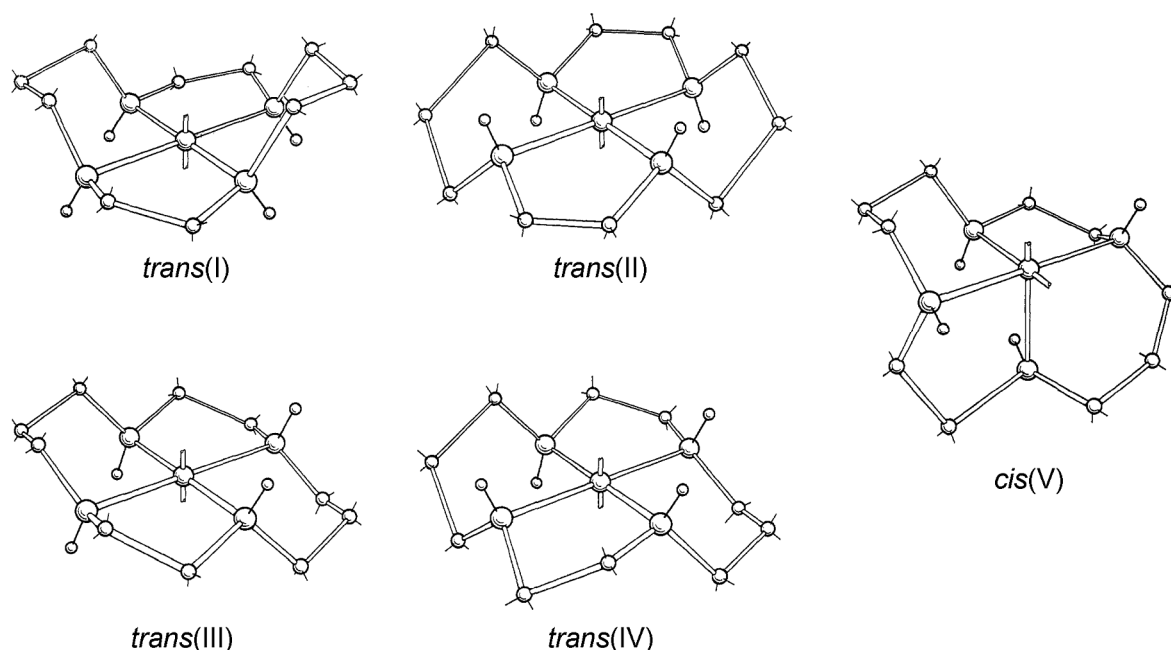


Abbildung 2: Verschiedene Konfigurationen von Cyclam in idealisierten Strukturen oktaedrischer Komplexe (aus Lit. [15]).

Der Einfluss der Größe der tetraazamakrocyclischen Ringe auf die Stabilität und Struktur der daraus resultierenden Komplexe ist Gegenstand vieler Untersuchungen, wobei unterschiedliche Ansätze verfolgt werden. In Lit. [17] wurden die Stabilitäten von Cobalt(III)-Komplexen, die mit unterschiedlich großen Tetraazamakrocyclen ([13]aneN<sub>4</sub> bis [16]aneN<sub>4</sub>) synthetisiert wurden, spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte der Komplex mit dem 14er-Ring die höchste Stabilität. Ein Vergleich der Bildungsenthalpien von Nickel(II)-Komplexen mit unterschiedlich großen tetraazamakrocyclischen Liganden ([12]aneN<sub>4</sub> bis [15]aneN<sub>4</sub>) zeigt, dass die Bildungsenthalpie bei der Verwendung von Cyclam ([14]aneN<sub>4</sub>) am Größten ist [18]. In Molecular Mechanics-Simulationen wurden

die idealen Bindungslängen zwischen einem angenommenen Zentralatom und den Stickstoffatomen der tetraazamakrocyclischen Ringe theoretisch ermittelt mit der Vorgabe, dass die Ringe spannungsfrei vorliegen. Die Werte für die idealen Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und den Stickstoffatomen des in der *trans*(III)-Konfiguration vorliegenden Cyclam variieren zwischen 2.05 Å [16] und 2.07 Å [19-21], während für die *cis*(V)-Konfiguration des Cyclams ideale Bindungslängen von 2.15 Å berechnet wurden [16]. Ein Vergleich zwischen den berechneten Bindungslängen und den aus Einkristalldaten für oktaedrische Komplexe ermittelten, in denen verschiedene Metalle durch Cyclam und zwei Chloro-Liganden koordiniert sind, zeigt eine gute Übereinstimmung (Tabelle 1).

Tabelle 1: Bindungslängen zwischen Metall- und Stickstoffatomen in Dichloro-Cyclam-Metall-Komplexen mit *trans*(III)- und *cis*(V)-Konfiguration.

<i>trans</i> (III)-Konfiguration		Metall	<i>cis</i> (V)-Konfiguration	
Literatur	d(M–N) / Å		d(M–N) / Å	Literatur
[16, 19-21]	2.05 / 2.07	Zentralatom (Molecular Mechanics)	2.15	[16]
[22]	2.06	Cr <sup>3+</sup>	2.10 - 2.11	[23]
[24]	2.00 - 2.01	Fe <sup>3+</sup>	2.15 - 2.20	[24]
[25]	2.08	Ru <sup>3+</sup>	2.10 - 2.12	[26]

Die Konfiguration, die von einem tetraazamakrocyclischen Ring in einer Komplexverbindung mit einem Metallatom eingenommen wird, wird nicht ausschließlich durch die Ringgröße bestimmt. Die Wechselwirkungen zwischen der Metall-Tetraazacyclus-Einheit und weiteren Liganden, Gegenionen oder Gastmolekülen haben ebenfalls einen Einfluss auf die Struktur des Komplexes. Ebenso kann es Auswirkungen haben, ob der tetraazamakrocyclische Ring zusätzliche Seitenketten trägt oder unsubstituiert eingesetzt wird. Diese Einflüsse sollen anhand der folgenden fünf Komplexe erläutert werden. Während das unsubstituierte 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) in der Verbindung [Ni(cyclam)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in *trans*(III)-Konfiguration vorliegt [16], nimmt das mit vier Methylgruppen erweiterte 1,5,8,12-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan in der Verbindung [Ni(C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub> die *cis*(V)-Konfiguration ein [27]. In dem Diaquanickel(II)-Komplex [Ni(C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> liegt dieses Cyclamderivat hingegen in der *trans*(III)-Konfiguration vor [28], wie auch das unsubstituierte Cyclam in dem Diaquanickel(II)-Komplex [Ni(cyclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O [29], während das Cyclam in dem Diaquanickel(II)-Komplex [Ni(cyclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O wiederum die *cis*(V)-Konfi-

guration einnimmt [30]. Die beiden zuerst genannten Komplexe unterscheiden sich nur dadurch, dass das Cyclam in dem ersten Komplex unsubstituiert vorliegt, während es im zweiten Komplex vier Methylsubstituenten trägt. Dadurch können die unterschiedlichen Konfigurationen der tetraazamakrocyclischen Liganden mit dessen Substitution begründet werden. Die beiden Tetramethylcyclam-Komplexe unterscheiden sich sowohl hinsichtlich der weiteren Liganden am Zentralatom als auch durch die Gegenionen, so dass die Ursache für die verschiedenen Konfigurationen nicht eindeutig auszumachen ist. Einerseits muss eine Veränderung des tetraazamakrocyclischen Rings und des Kristallwasseranteils nicht immer mit einem Wechsel der Konformation einhergehen, andererseits kann schon ein unterschiedlicher Kristallwassergehalt zu verschiedenen Strukturen führen, was anhand der drei letzten Strukturen gezeigt werden kann.

Neben den bereits beschriebenen Komplexen, bei denen Cyclam und Chlorid an das Zentralatom koordiniert sind, sind noch weitere Komplexe mit diesen Liganden und verschiedenen Metallatomen bekannt. Dabei tritt selten die *cis(V)*-Konfiguration auf, wie z.B. im Rhodium(III)-Komplex [31], während diese Liganden mit den meisten Metallionen, wie Mangan(III) [32], Cobalt(III) [33, 34], Nickel(III) [35], Nickel(II) [36], Palladium(IV) [37], Platin(IV) [38] oder Zink(II) [39], Komplexe ausbilden, in denen das Cyclam die *trans(III)*-Konfiguration einnimmt.

In allen eben aufgeführten Komplexen sind zwei Chloro-Liganden an die verschiedenen Metall-Cyclam-Einheiten koordiniert. Anhand der folgenden Nickel(II)-Komplexe soll gezeigt werden, dass auch verschiedene andere Liganden an die Metall-Cyclam-Einheiten (in diesen Beispielen  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten) koordiniert sein können. So sind neben den bereits beschriebenen Nickel(II)-Komplexen, bei denen neben dem Cyclam noch Chloridatome, Nitrat- oder Wassermoleküle an das Nickel koordiniert sind, die Strukturen von Nickel-Cyclam-Komplexen mit Acetato- [40], Isothiocyanato- [41], Dihydrogenphosphato- [42] und Perchlorato-Liganden [43] bekannt. Des Weiteren sind Verbindungen bekannt, in denen Carboxylate, wie z.B. Benzoat [44], 4-Hydroxybenzoat [45], 3,5-Dihydroxybenzoat [46], 3,5-Dicarbonsäurecyclohexancarboxylat [46] oder 2-Naphthalincarboxylat [47], an die  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten koordiniert sind. Durch die Kristallstrukturdaten dieser Verbindungen kann belegt werden, dass der Cyclamring auch in diesen Verbindungen die *trans(III)*-Konfiguration einnimmt.

Die Tetraazamakrocyclen können mit Seitenketten versehen werden, die eine Donorfunktion enthalten, mit der sie ebenfalls koordinative Bindungen zu dem Metallatom eingehen können. Dadurch kann die Koordinationsgeometrie des Metallatoms kontrolliert

verändert werden [48, 49]. Als Funktionalitäten in solchen Seitenketten werden beispielsweise Amine [50], Aminobenzol [51], Pyridin [52-56], Quinolin [57], Imidazol [58], Nitrobenzol [59], Phenol [60-64], Carbonsäuren [65], Benzoesäure [66], Amide [65], Sulfonsäuren [67], Phosphorsäuren [68] oder Thiole [69] verwendet. Die am Stickstoffatom funktionalisierten Tetraazamakrocyclen können sich in Bezug auf die chemischen Eigenschaften und Strukturen deutlich von denen der unsubstituierten Ringe unterscheiden [70, 71]. Wenn die Größe des tetraazamakrocyclischen Rings und die funktionelle Seitenkette gezielt variiert werden, um mit bestimmten Metallen definierte Komplexeigenschaften zu erhalten – wie z.B. eine hohe Komplexstabilität – wird häufig der Begriff Ligandendesign verwendet [21, 72-75]. Durch diese gezielten Veränderungen ergibt sich eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten für Tetraazamakrocyclen, von denen einige im Folgenden vorgestellt werden.

Wird der Cyclamring an den vier Stickstoffatomen mit Acetamid funktionalisiert, entsteht das Cyclamderivat 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-1,4,8,11-tetraacetamid (TETAM, Abbildung 3). Dieses Molekül bildet stabile Komplexe mit Blei(II)-Ionen aus [76, 77].

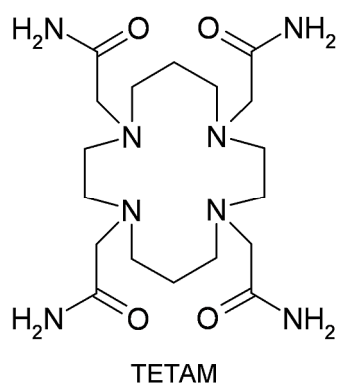


Abbildung 3: Das Cyclamderivat 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-1,4,8,11-tetraacetamid (TETAM).

Daher wurde untersucht, ob TETAM als Chelator zur Entfernung von Blei(II)-Ionen aus Trinkwasser eingesetzt werden kann. Ein für diese Aufgabe geeigneter Chelator sollte:

- im typischen pH-Bereich von Leitungswasser stabile Blei(II)-Komplexe bilden,
- kontra-selektiv in Bezug auf die Alkali- und Erdalkalielemente sein, die in sehr viel höheren Konzentrationen vorkommen,
- eine hinreichend schnelle Komplexbildungsreaktion eingehen,
- hydrolysestabil und ungiftig sein,
- günstig und in wenigen Syntheseschritten in großem Maßstab herstellbar sein,
- die Eigenschaften bzw. das Leistungsvermögen bei seiner Immobilisierung auf einem festen Trägermaterial beibehalten.

Das Cyclamderivat TETAM kann die Bleiionen in einem großen pH-Bereich selektiv komplexieren, auch in der Anwesenheit anderer Anionen, die typischerweise in Leitungswasser vorhanden sind. Es zeigt eine um sechs Zehnerpotenzen höhere Selektivität für Blei im Vergleich zu Cadmium. Als Trägermaterial für die Immobilisierung des TETAMs wird mesoporöses Silicagel verwendet. Dieses Material kann, nachdem es Blei aufgenommen hat, durch Spülen mit verdünnter Säure und anschließender Neutralisation regeneriert werden [78].

Durch die Verwendung anderer Seitenketten am Cyclam können weitere Metallionen aus Lösungen entfernt werden. Um z.B. Uran(VI)-Ionen aus Abwässern zu entfernen, wird ein Cyclamderivat auf Silicagel immobilisiert, das anstelle der Amid-Seitenketten des TETAMs mit Carbonsäure-Seitenketten funktionalisiert ist [79].

Die Komplexierung von Blei(II)-Ionen durch TETAM wird nicht nur zur Wasseraufbereitung genutzt, sie findet ebenso Verwendung in einem elektrochemischen Sensor, mit dem die Konzentration von  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen in Lösungen bestimmt werden kann. Dieser wird hergestellt durch kovalente Bindung des TETAM-Ligandens an einen Aminosäurelinker, der zuvor in einem elektrochemischen Prozess auf eine Graphitelektrode aufgebracht wurde. Die Detektion der  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen erfolgt in zwei Schritten. Zuerst werden die Ionen mit dem immobilisierten TETAM komplexiert und somit an der Oberfläche der Elektrode angereichert, dann erfolgt die Analyse mittels Gleichstrom-Stripping-Voltammetrie. Dazu wird eine Gleichspannung an die Elektrode gelegt, um den Analyten wieder in Lösung zu bringen (um ihn von der Elektrode abzustreifen; stripping = englisch für Ablösung, Abstreifung). Über eine Auswertung des Strom-Spannungs-Verlaufs wird die Bleikonzentration bestimmt. Der Sensor zeigt eine hohe Selektivität für Blei(II)-Ionen in Gegenwart von Kupfer(II)-, Cadmium(II)-, Nickel(II)-, Zink(II)- und Cobalt(II)-Ionen [80, 81].

In einer anderen Elektrode wird ebenfalls TETAM eingesetzt, um die Konzentration von Blei(II)-Ionen in Lösungen voltammetrisch zu bestimmen. Dazu wird TETAM auf Silicagel und mesoporösem SBA-15 als Trägermaterial immobilisiert. Die so funktionalisierten Silica-Materialien werden dann in die Paste einer Kohlenstoff-Paste-Elektrode eingearbeitet, um die Konzentration des Analyten an der Elektrode zu erhöhen. Die Elektrode, bei der das mesoporöse SBA-15 als Trägermaterial für das TETAM eingesetzt wird, erzeugt ein dreifach höheres Signal als die Elektrode, in der das TETAM auf unstrukturiertem Silicagel immobilisiert wurde [82]. Durch die Verwendung eines



anderen Cyclamderivats als Chelator können Elektroden hergestellt werden, die selektiv auf ein anderes Metallion, wie z.B. Kupfer(II), reagieren [83].

Für die eben beschriebenen Anwendungen ist die Stabilität der Immobilisierung der Cyclamderivate auf dem Silica-Trägermaterial wichtig. Um diese zu untersuchen, wurden mono-, di-, und tetrasilylierte Cyclame an die Oberflächen von Silicagelen durch postpräparative Funktionalisierung (Pfropfung) [84] gebunden. Während die Stabilität des Materials mit der Anzahl der Silylseitenketten größer wird, nimmt die Fähigkeit zur Komplexierung von Kupfer(II)-Ionen ab. Der beste Kompromiss zwischen Stabilität und Komplexierungsvermögen wird durch die Verwendung von disilyliertem Cyclam erzielt [85, 86]. Durch die Calcination von mesoporösem Silica (SBA-16), an dessen (Poren-)Oberfläche Kupfer-Cyclam-Komplexe immobilisiert sind, können hochdisperse Kupfer(II)-oxid Nanopartikel auf der Silica-Oberfläche erzeugt werden. Die so auf dem porösen Träger hergestellten CuO-Nanopartikel könnten z.B. als heterogener Katalysator für Redoxreaktionen eingesetzt werden [87].

Metall-Cyclam-Komplexe können nicht nur an die Oberfläche von Silica gebunden werden, sie können auch in das Silica-Netzwerk integriert werden. Dazu wird ein tetrasilyliertes Cyclam, das vier Triethoxysilylpropyl-Seitenketten besitzt, in der Synthese von periodischen, mesoporösen Organosilicas (PMOs) eingesetzt. Mit dem Cyclam können dann z.B. Cobalt(II)- oder Kupfer(II)-Ionen komplexiert und somit in dem Silicagerüst gebunden werden. Die Oberfläche des Silicamaterials kann vor der eben beschriebenen Komplexierung mit einem Metall-Cyclam-Komplex eines anderen Metalls umgesetzt werden, so dass in dem Produkt zwei Metall-Cyclam-Komplexe mit unterschiedlichen Metallen vorliegen. Während ein Metall-Cyclam-Komplex im Silicagerüst integriert ist, ist der andere Metall-Cyclam-Komplex an die Silicaoberfläche gebunden [88, 89].

Des Weiteren können Cyclamderivate als Fluoreszenz-Sensoren für bestimmte Metallionen eingesetzt werden. Dazu wird das Cyclam mit zwei Propargyl-Seitenketten versehen, die in einem weiteren Schritt in einer „click“-Cycloaddition mit jeweils einem Naphthalimid-Fluorophor reagieren. Wenn das so synthetisierte Molekül Zink koordiniert, ist es fluoreszenzaktiv, bei der Koordination von Kupfer oder Nickel nicht (Abbildung 4). Das liegt daran, dass nur in dem Zink-Komplex der Cyclamring in *trans*(III)-Konfiguration vorliegt und die beiden axialen Koordinationsstellen des Zinkatoms durch jeweils ein Stickstoffatom der Fluorophore der Seitenketten besetzt wird. Mit Kupferatomen bildet das Molekül einen quadratisch-pyramidalen Komplex aus. Vier Koordinationsstellen werden von dem in *trans*(I)-Konfiguration vorliegenden Cyclamring eingenommen, die fünfte

Koordinationsstelle von einem Stickstoffatom einer Seitenkette. In dem wiederum oktaedrischen Nickel-Komplex liegt der Cyclamring gefaltet in der *cis(V)*-Konfiguration vor [90]. Ob ein von diesem Cyclamderivat und einem Metallion gebildeter Komplex fluoreszenzaktiv ist oder nicht wird also durch die Struktur des Komplexes bestimmt.

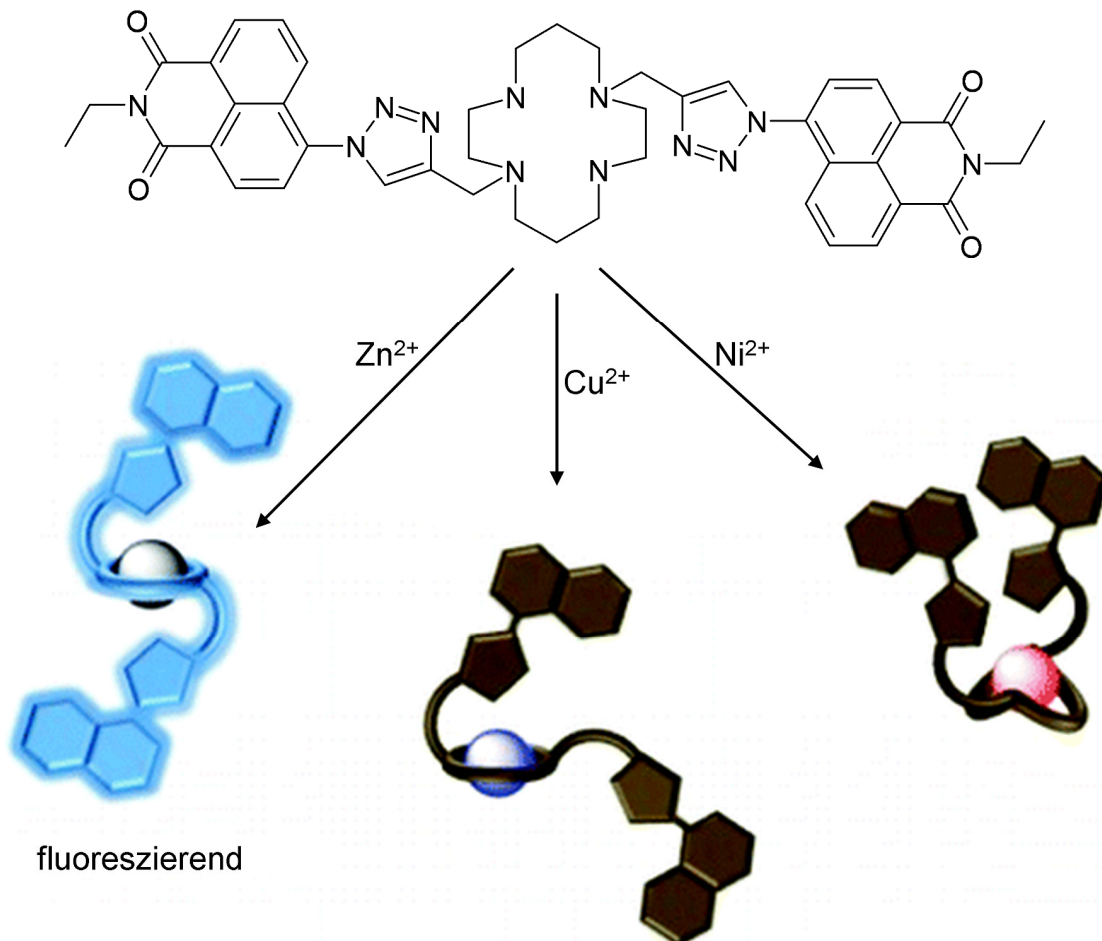


Abbildung 4: Das mit einem Fluorophor 1,8-disubstituierte Cyclam ist nur fluoreszenzaktiv, wenn es einen Komplex mit Zink(II) bildet, die Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexe sind nicht fluoreszenzaktiv (aus Lit. [90]).

Durch die Möglichkeit, die Struktur von tetraazamacrocyclischen Komplexen zu beeinflussen, können diese als selektive Katalysatoren eingesetzt werden. In Lit. [91] wird der Kupferkomplex eines Dibenzolcyclams eingesetzt, um die Oxidation von Phenol mit Wasserstoffperoxid zu Dihydroxybenzol zu katalysieren. Dabei wird als Hauptprodukt (93 %) 1,2-Dihydroxybenzol gebildet, neben 1,4-Dihydroxybenzol als Nebenprodukt sind keine weiteren oxidierten Phenolderivate zu beobachten. Die Regioselektivität des Katalysators kann mit der Struktur des Komplexes begründet werden. Das verwendete Cyclamderivat nimmt in dem Kupferkomplex die *trans(I)*-Konfiguration ein, die vier Stickstoffatome bilden die Grundfläche des quadratisch-pyramidalen Koordinations-

polyeders des Kupferatoms. An der noch verbleibenden fünften Koordinationsstelle wird ein Sauerstoffatom gebunden, das vom Wasserstoffperoxid generiert wird. An diesen Oxo-Komplex lagert sich das Phenolat an. Da die eine Seite des Kupferatoms durch den tetraazamacrocyclischen Liganden abgeschirmt ist, kann die Annäherung des Phenolats nur von der Seite erfolgen, an der das Sauerstoffatom koordiniert ist. Dabei ist das Phenolat so ausgerichtet, dass das Sauerstoffatom auf das Kupferatom gerichtet ist, wodurch das Sauerstoffatom des Oxo-Komplexes den geringsten Abstand zu dem der Alkoholgruppe benachbarten Kohlenstoffatom des Phenolrings einnimmt (Abbildung 5). Auf dieses Kohlenstoffatom wird das Sauerstoffatom übertragen, es erfolgt eine Oxidation des Phenolrings. Die Struktur dieses katalytisch aktiven Komplexes sorgt dafür, dass als Hauptprodukt der stereoselektiven Oxidation von Phenol das *ortho*-Dihydroxybenzol entsteht.

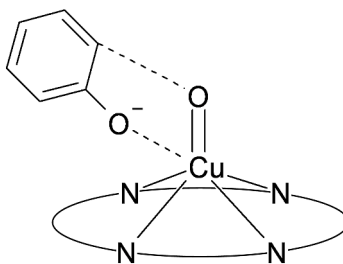


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Übergangszustandes der Anlagerung von Phenolat an den katalytisch aktiven Kupferkomplex während der regioselektiven Oxidation von Phenol (nach Lit. [91]).

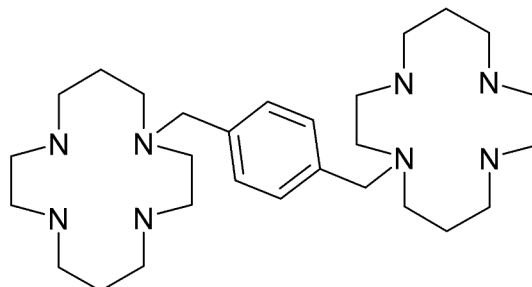
Durch die Verwendung anderer Metallionen können Metall-Cyclam-Komplexe als Katalysator für weitere Oxidationsreaktionen eingesetzt werden. Ein Kupfer(II)-Cyclam-Komplex, der auf mesoporösem Silica SBA-16 immobilisiert ist, katalysiert die Oxidation von Cyclohexen durch Wasserstoffperoxid [92], ein auf mesoporösem Silica SBA-15 immobilisierter Cobalt(III)-Cyclam-Komplex wird für die katalytische Oxidation von Cycloolefinen durch Wasserstoffperoxid eingesetzt [93]. Dasselbe Material katalysiert die Oxidation von Ethylbenzol durch Luftsauerstoff, wobei als Hauptprodukt Acetophenon gebildet wird [94].

Metall-Cyclam-Komplexe können nicht nur Oxidationen katalysieren. So kann ein Nickel(II)-Cyclam-Komplex eingesetzt werden, um die Reduktion von Kohlenstoffdioxid in Kohlenstoffmonoxid durch eine in Wasser durchgeführte Elektrolyse zu katalysieren [95]. Ein aus einem Cyclamderivat und einem Zirkonium(II)-Ion gebildeter Komplex zeigt eine hohe Reaktivität bei der Polymerisation von Ethylen [96].

Es können Cyclamderivate synthetisiert werden, die verschiedene chromophore Seitenketten tragen. Diese Moleküle bilden mit Chrom(III)-Ionen Dinitrochrom(III)-Komplexe, die in einer wässrigen Lösung durch Licht angeregt werden können, wodurch sie Stickstoffmonoxid freisetzen. Dabei absorbieren die chromophoren Seitenketten das Licht sehr effizient und übertragen die Energie an das Metallzentrum, wodurch die photochemische Reaktion induziert wird [97]. Es wird angenommen, dass dabei ein Nitrooxochrom(IV)-Komplex als Intermediat gebildet wird, der in der Anwesenheit von Sauerstoff zu einem Nitrooxochrom(V)-Komplex weiter reagiert [98, 99]. Mögliche Anwendungen dieses Systems könnten photochemisch aktivierte Wirkstoffe bzw. Medikamente zur Freisetzung von Stickstoffmonoxid zur Sensibilisierung in der Strahlentherapie von Tumoren [97] oder zur Erweiterung von Blutgefäßen sein [100].

Eine photoinduzierte Abgabe von Stickstoffmonoxid ist ebenfalls bei einem Cyclamnitrosylruthenium(III)-Komplex zu beobachten [101]. Selbst wenn dieser Komplex in einem Sol-Gel-Prozess in eine Silica-Matrix eingebettet wird, kann die Abgabe von Kohlenstoffmonoxid beobachtet werden, die durch eine photoinduzierte Reaktion ausgelöst wird [102]. Neben der Abgabe von Stickstoffmonoxid werden tetraazamacrocyclische Komplexe für verschiedene andere medizinische Anwendungen untersucht bzw. eingesetzt [103, 104], von denen einige im Folgenden vorgestellt werden.

Mit dem Bicyclam AMD3100 (Abbildung 6) kann die Replikation des Humanen Immundefizienz-Virus HIV-1 und HIV-2 verhindert werden. Das Bicyclam blockiert selektiv den Korezeptor CXCR4, der einer der wichtigsten Korezeptoren für das Andocken und Eindringen des Virus in Zellen ist. Die antivirale Wirkung zeigt sich bereits bei nanomolaren Konzentrationen von AMD3100 in Zellen, während es für die Wirtszellen selbst bei millimolarer Konzentration nicht toxisch ist [105-108].



AMD3100

Abbildung 6: Das Bicyclam 1,1'-(1,4-Phenylbismethylen)-bis-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (AMD3100, seltener auch als JM3100 benannt).

Die Bindung des AMD3100 erfolgt an zwei Aspartatgruppen, die jeweils in einer Transmembrandomäne an jedem Ende der Bindungstasche des Korezeptors CXCR4 zu finden sind [109]. Dabei wird eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Carboxylatgruppe der Aspartatseitenkette und einer Aminfunktion des Cyclamrings ausgebildet [110]. Werden Metall-Komplexe des AMD3100 eingesetzt, tritt eine zusätzliche koordinative Bindung zwischen den Metallatomen und den Carboxylatgruppen der Aspartatseitenketten auf. Dadurch nimmt die Affinität von AMD3100 zu dem Korezeptor zu und die antivirale Aktivität steigt deutlich an [110-112]. Es wurden Cobalt-, Nickel-, Palladium-, Kupfer- und Zinkkomplexe des AMD3100 synthetisiert und untersucht. Dabei zeigte sich ein Zusammenhang zwischen der Affinität der Metallkomplexe zu Carboxylaten und der Fähigkeit, den Korezeptor CXCR4 zu blockieren. So zeigt der Nickel(II)-Komplex eine sehr viel größere Aktivität als der Kupfer(II)-Komplex, der wiederum aktiver ist als das AMD3100, das keine Metallatome enthält [113].

Die Nuklearmedizin ist ein weiteres Anwendungsgebiet von tetraazamakrocyclischen Komplexen [114-116]. Hierfür werden Tetraazamakrocyclen mit einer Seitenkette versehen, die selektiv Bindungen mit Antikörpern, Proteinen, Peptiden oder andere biologisch relevanten Molekülen ausbilden [117]. Diese Moleküle bilden sehr stabile Komplexe mit Ionen verschiedener Metalle, wie Lanthan [118], Samarium [119-121], Gadolinium [122], Holmium [119-121, 123], Lutetium [122], Technetium [124], Mangan [125] oder Kupfer [126], die selektiv beispielsweise an die Rezeptoren von Tumorzellen gebunden werden [127]. Dadurch können je nach verwendetem Metall entweder Diagnosen erstellt werden mittels bildgebender Verfahren, wie der Positronenemissionstomographie (PET) [128-130] und der Magnetresonanztomographie (MRT) [122, 125, 131, 132,], oder eine Strahlentherapie durchgeführt werden, in der der tetraazamakrocyclische Komplex als Radiotherapeutikum eingesetzt wird [125].

Im Folgenden wird anhand der für die PET eingesetzten bzw. entwickelten Komplexe gezeigt, wie sowohl deren Effektivität als auch deren Struktur durch Variation der Seitenketten an den Tetraazamakrocyclen beeinflusst wird. Als Zentralatom wird dabei häufig das Kupferisotop  $^{64}\text{Cu}$  verwendet. Durch die Halbwertszeit von 12.7 Stunden sowie seinen Zerfallseigenschaften ist es ein ideales Radioisotop für die PET, außerdem ist die Koordinationschemie von Kupfer bereits gut charakterisiert [117]. Zu Beginn wurden Cyclamderivate eingesetzt, die mit einer Seitenkette funktionalisiert waren. Dadurch können die Moleküle z.B. an Antikörper gebunden werden [133]. In vivo Untersuchungen

zeigten, dass Kupfer-64-Komplexe mit verschiedenen Liganden (Abbildung 7) durch unterschiedliche Organe aus dem Blutsystem entfernt werden (um die Komplexe z.B. an bestimmte Rezeptoren zu binden, wird ein molekularer Linker durch eine Peptidbildung an eine Carbonsäuregruppe einer Seitenkette gebunden). Während der  $^{64}\text{Cu}$ -CPTA-Komplex, in dem das Cyclam eine Seitenkette trägt, ausschließlich und sehr langsam aus dem Blutsystem durch die Leber abgetrennt und dort angereichert wird, erfolgt die Abtrennung des  $^{64}\text{Cu}$ -TETA-Komplexes, in dem das Cyclam vier Seitenketten trägt, vor allem durch die Nieren, wobei nur eine sehr geringe Anreicherung in der Leber auftritt [116]. Dieser Vergleich zeigt, dass der TETA-Komplex für eine Anwendung als Radiopharmakon besser geeignet ist als der CPTA-Komplex, denn ein gutes Radiopharmakon sollte einerseits sein Ziel, z.B. einen Tumor, in einer ausreichenden und definierten Konzentration erreichen und andererseits schnell aus dem Blut und anderen Hauptorganen entfernt werden, um Schäden an gesunden Zellen zu minimieren [134].

Werden zwei nicht benachbarte Stickstoffatome des Cyclams durch eine Ethyleneinheit miteinander verbunden, während die beiden anderen Stickstoffatome mit jeweils einer Carboxymethyl-Seitenkette versehen sind, entsteht das kreuzverbrückte Cyclamderivat  $\text{H}_2\text{-CB-TE2A}$  (CB = cross-bridged). Dieser Chelatligand bildet mit Kupfer-64 einen Komplex aus, dessen in vivo Stabilität größer ist als die des  $^{64}\text{Cu}$ -TETA-Komplexes [135, 136]. Des Weiteren ist die unspezifische Aufnahme des  $^{64}\text{Cu}$ -CB-TE2A-Komplexes im Blutsystem und in der Leber deutlich geringer im Vergleich zum  $^{64}\text{Cu}$ -TETA-Komplex. Zusätzlich wird der  $^{64}\text{Cu}$ -CB-TE2A-Komplex um den Faktor vier besser vom Tumor aufgenommen als der  $^{64}\text{Cu}$ -TETA-Komplex [137-139].

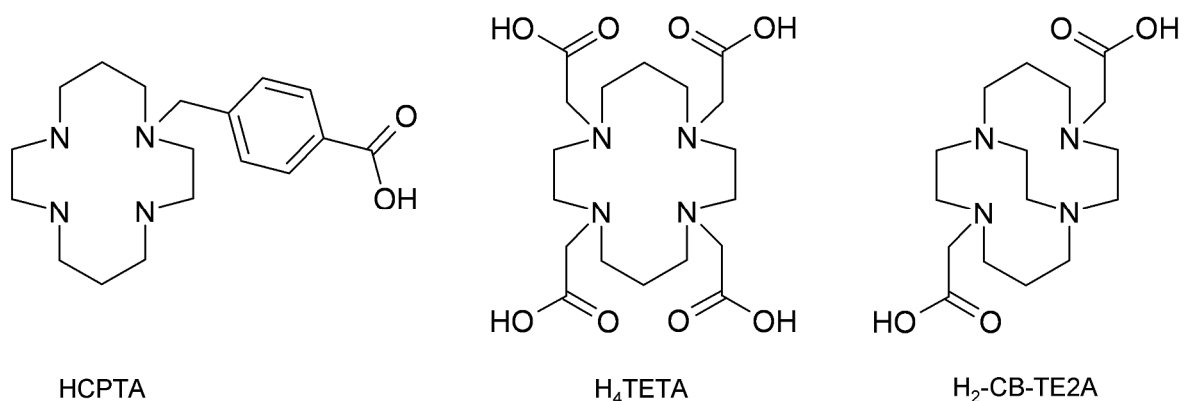


Abbildung 7: Die Cyclamderivate 4-[1,4,8,11-Tetraazacyclotetradec-1-yl)methyl]benzoesäure (HCPTA), 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-1,4,8,11-tetraessigsäure ( $\text{H}_4\text{TETA}$ ) und CB-4,11-Bis(carboxymethyl)-1,4,8,11-tetraazabicyclo-[6.6.2]hexadecan ( $\text{H}_2\text{-CB-TE2A}$ ).

Die Komplexe unterscheiden sich neben ihrer Ladung (während der  $^{64}\text{Cu}$ -CB-TE2A-Komplex ungeladen ist, ist der  $^{64}\text{Cu}$ -TETA-Komplex zweifach negativ geladen) in ihrer Struktur. Die Kupferatome sind in diesen Verbindungen durch die vier Stickstoffatome des tetraazamakrocyclischen Rings und durch jeweils ein Sauerstoffatom zweier Carboxylatgruppen oktaedrisch koordiniert, wobei der Koordinationsoktaeder durch den Jahn-Teller-Effekt verzerrt ist. Während der tetraazamakrocyclische Ring des Cu-CB-TE2A-Komplexes in der *cis*-Konfiguration vorliegt [140], werden zwei Strukturen des Cu-TETA-Komplexes beschrieben, in denen der Ring die *trans*(III)-Konfiguration einnimmt. Diese beiden Strukturen unterscheiden sich durch die Achse, die durch die Jahn-Teller-Verzerrung gestreckt ist. Während in der einen Struktur größere Abstände entlang N-Cu-N zu beobachten sind, treten diese in der anderen Struktur entlang O-Cu-O auf. Darin sehen die Autoren den Beweis, dass der TETA-Ligand eine höhere Flexibilität aufweist als der CB-TE2A-Ligand [141]. Durch die geringe Flexibilität des CB-TE2A-Liganden wird dessen hohe kinetische Inertheit und somit dessen große *in vivo*-Stabilität begründet, denn im Vergleich zur thermodynamischen ist die kinetische Inertheit (gegen Dekomplexierung, z.B. durch Protonierung des Liganden in saurem Medium sowie Transchelation oder Transmetallierung) deutlich entscheidender für die Stabilität eines Komplexes nach der Injektion in einen lebenden Organismus [117].

Sowohl für diese als auch für einige der vorhergehend beschriebenen Anwendungen konnten die Eigenschaften der verwendeten tetraazamakrocyclischen Komplexe durch eine gezielte Variation des tetraazamakrocyclischen Rings mit einer oder mehreren Seitenketten optimiert werden. Dadurch wird häufig die Struktur des Komplexes verändert, was oftmals die Verbesserung bestimmter Eigenschaften hervorruft.

## 2.2 Eindimensionale Koordinationspolymere

Im vorhergehenden Abschnitt wurden, bis auf wenige Ausnahmen, monomere Komplexe beschrieben. Diese werden auch als einkernige Komplexe bezeichnet, in denen die Liganden an ein Metallzentrum koordiniert sind. Wenn ein Ligand an mehrere Metallatome koordiniert ist, liegt ein mehrkerniger Komplex vor. Ein zweikerniger Komplex, auch dimerer Komplex genannt, entsteht beispielsweise dadurch, dass zwei Nickelatome, an die jeweils ein in *cis*(V)-Konfiguration vorliegendes Cyclam koordiniert ist, durch zwei Thiol-Moleküle verbrückt werden. Diese bilden jeweils eine Bindung zu jedem der beiden Nickelatome aus [142]. Zwei solcher  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten können ebenfalls durch ein Oxalatmolekül verbrückt werden (Abbildung 8). Neben den koordinativen Bindungen zu

den Stickstoffatomen der Cyclamringe bilden in diesem dimeren Komplex die beiden oktaedrisch koordinierten Nickelatome jeweils zwei Bindungen aus, jeweils eine zu einem Sauerstoffatom der beiden Carboxylatgruppen des bis-bidentaten Oxalats [143, 144]. Dimere Komplexe, in denen zwei Metall-Cyclam-Einheiten durch bis-bidentates Oxalat verbrückt werden, treten des Weiteren bei der Verwendung von Zink(II) als Metallatom auf [145].

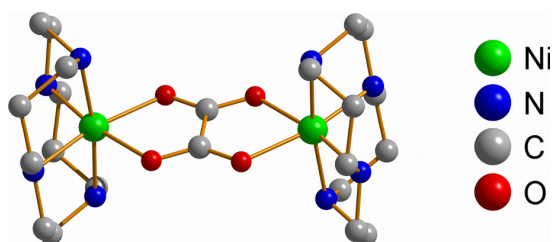


Abbildung 8: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}_2(\text{cyclam})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ; zwei  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten werden durch das bis-bidentate Oxalat zu einem dimeren Komplex verbrückt. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt (Kristallstrukturdaten aus Lit. [144]).

Wird statt des unsubstituierten Cyclams das in Abbildung 9 dargestellte Cyclamderivat L1 eingesetzt, das sechs Methyl-Substituenten trägt, ist ebenfalls die Bildung eines dimeren Komplexes zu beobachten. In diesem werden zwei in *cis*(V)-Konformation vorliegende Nickel-Hexamethylcyclam-Einheiten durch ein bis-bidentates Oxalat verbrückt [146].

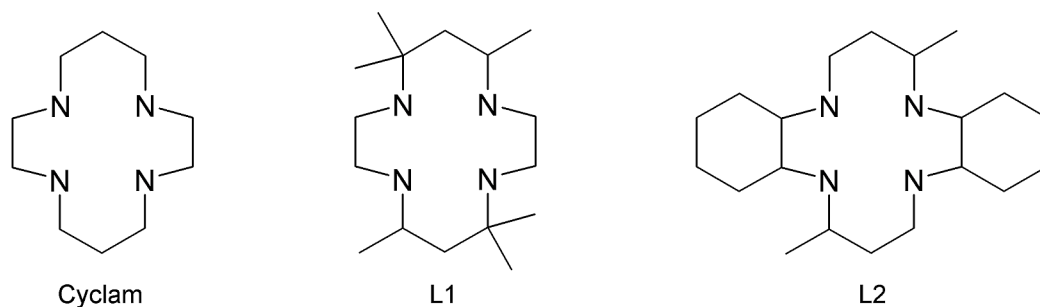


Abbildung 9: Tetraazamacrocyclische Liganden: 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam), 5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (L1) und 5,16-Dimethyl-2,6,13,17-tetraazatri-cyclo[14.4.0<sup>1.18</sup>.0<sup>7.12</sup>]docosan (L2).

Auch der tetraazamacrocyclische Ligand L2 (Abbildung 9) bildet mit Nickel(II)- [147], Zink(II)- [148, 149] oder Kupfer(II)-Ionen [149] sowie Oxalatmolekülen Komplexverbindungen aus, in denen die Metallatome oktaedrisch koordiniert sind. Allerdings ist anhand der Kristallstrukturen dieser Verbindungen eine für den Oxalatoliganden ungewöhnliche bis-monodentate Koordination an jeweils zwei Metallatome zu beobachten (Abbildung 10). Diese wird durch den starren, sterisch anspruchsvollen Liganden L2



hervorgehoben, der in der *trans*(III)-Konfiguration vorliegt und die äquatorialen Koordinationsstellen des Metallatoms besetzt. Dadurch kann das Oxalat ausschließlich an die beiden axialen Koordinationsstellen gebunden werden. Dabei ist ein Sauerstoffatom einer Carboxylatgruppe des Oxalats an eine Metall-Chelat-Einheit gebunden, während eines der Sauerstoffatome der zweiten Carboxylatgruppe eine Bindung zu einer weiteren Metall-Chelat-Einheit ausbildet. Durch diese alternierende Abfolge von Metall-Chelat-Einheiten und Oxalatmolekülen entsteht eine lineare Kette: ein eindimensionales Koordinationspolymer.

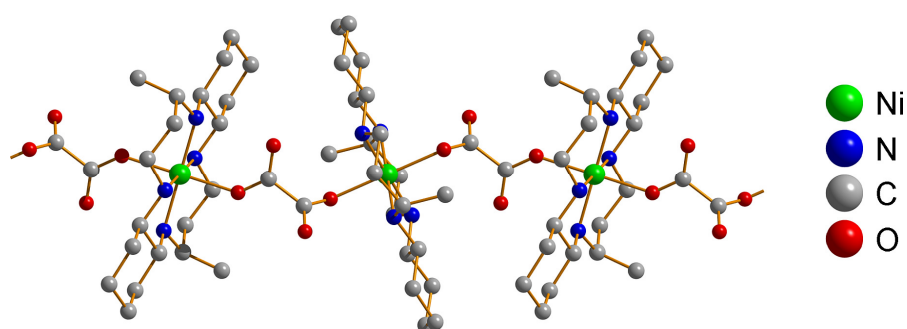


Abbildung 10: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{L}2)(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{L}2 = 5,16\text{-Dimethyl-}2,6,13,17\text{-tetraazatricyclo-}[14.4.0^{1,18,0^{7,12}}]\text{docosan}$ ;  $[\text{Ni}(\text{L}2)]^{2+}$ -Einheiten werden durch das bis-monodentate Oxalat zu Ketten verbunden. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt (Kristallstrukturdaten aus Lit. [147]).

Der Begriff Koordinationspolymer entwickelte sich Anfang der 1960er Jahre [150-152], nachdem in den ersten Veröffentlichungen die phänomenologische Umschreibung der Polymerisation durch Koordination verwendet wurde [3, 4]. In Koordinationspolymeren sind Metalle und Liganden so aneinander koordiniert, dass dadurch Koordinationsverbindungen entstehen, die eine „unendliche“ Ausdehnung in eine, zwei oder drei Dimensionen aufweisen [14]. Es sind vielfältige synthetische Ansätze zum Aufbau der Zielstrukturen aus Metallionen als Konnektoren oder Knotenpunkte und Liganden als Linker entwickelt worden. Die wesentlichen Charakteristika der Konnektoren und Liganden sind die Zahl und Anordnung der Bindungsstellen (Koordinationszahl und -geometrie). Neben den Konnektoren und Linkern als essentielle Bestandteile können in diesen Verbindungen Blockierungsliganden, Gegenionen, nichtbindende Gast- sowie Templatmoleküle enthalten sein. Durch die gezielte Kombination dieser molekularen Bausteine können die gewünschten Architekturen sowie chemische und physikalische Eigenschaften auf den Feststoff übertragen werden [153].

Anhand der Metall-organischen Gerüste (metal-organic framework = MOF) ist das Baukastenprinzip gut zu erkennen. MOFs sind besondere Koordinationspolymere, die aus

Metallionen-Clustern als Knotenpunkte und verbrückenden organischen Liganden als Linker aufgebaut sind. Im Jahr 2009 waren bereits über 130 Metallionen-Cluster, sogenannte secondary building units (SBUs), bekannt [154]. Diese werden durch organische Linkermoleküle miteinander verbunden, die zwei oder mehr Donoratome enthalten (am häufigsten Sauerstoff- oder Stickstoffatome) und relativ starr sind, um eine gewisse Kontrolle der Anordnung im Produkt zu haben. Die Variabilität der zur Verfügung stehenden Linker ist – wie schon die der SBUs – sehr hoch [155]. Durch die gezielte Kombination von SBUs mit Linkern lassen sich verschiedene strukturelle Topologien in den Festkörpern erhalten [6, 7, 156].

Es lassen sich auf diese Weise Feststoffe herstellen, die eine hohe Porosität besitzen. Da sich viele verschiedene Gerüststrukturen herstellen lassen, kann die Größe der Hohlräume eingestellt werden. Aufgrund dieser Eigenschaften werden diese Materialien in Hinblick auf ihre Verwendung z.B. als Wasserstoff- und Methanspeicher, als selektives Gasadsorbens, als Sensor, als Katalysator, als Material mit speziellen magnetischen Eigenschaften, zur Wirkstoffspeicherung und -freisetzung sowie als lumineszierendes Material untersucht [5].

Anstelle der Metallionen-Cluster, die in den MOFs die Konnektoren darstellen, können auch Metallionen (häufig Übergangsmetallionen) als Konnektoren eingesetzt werden. Je nach Metall und Valenzzustand reichen die Koordinationszahlen von zwei bis sieben, es kommen lineare, T- und Y-förmige, tetraedrische, quadratisch-planare, trigonal-bipyramidale, oktaedrische, trigonal-prismatische und pentagonal-bipyramidale Geometrien sowie verzerrte Varianten vor. Die Feststoffe, die mit diesen Konnektoren und den unterschiedlichen Linkern hergestellt werden können, weisen – ebenso wie die MOFs – verschiedenste strukturelle Topologien auf [157-161].

Metallkomplex-Konnektoren haben gegenüber Metallionen-Konnektoren den Vorteil, dass die Zahl der Koordinationsstellen eingeschränkt und der Bindungswinkel kontrolliert werden kann. Durch Chelat- und makrocyclische Liganden können Bindungsstellen selektiv blockiert werden, so dass für die Koordination des Linkers nur noch bestimmte Bindungsstellen zur Verfügung stehen [153]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der tetraaza-makrocyclische Ligand Cyclam mit dem Ziel eingesetzt, die äquatorialen Koordinationsstellen der oktaedrischen Komplexe mit Nickel(II)-, Zink(II)- bzw. Kupfer(II)-Ionen als Zentralatom zu blockieren. Daher werden im Folgenden einige Koordinationspolymere vorgestellt, in denen Komplexe dieser Metalle mit Cyclam bzw. Cyclamderivaten als Konnektoren auftreten.

Die Konnektoren können nicht nur durch die bereits genannten zwei oder mehr Donoratome enthaltenden organischen Moleküle verbunden werden, sondern auch durch Cyanometallat-Anionen. Durch Verwendung verschiedener Metalle variiert die Anzahl und Anordnung der Cyanoliganden und somit die Struktur der Cyanometallate von linear bis pentagonal-bipyramidal [153].

Werden  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Konnektoren durch oktaedrische Hexacyanometallate verbunden, entstehen wabenartige, zweidimensionale Koordinationspolymere, unabhängig ob Eisen(III) [162], Mangan(III) [163] oder Chrom(III) [164] im Cyanometallat eingesetzt wird. Werden Hexacyanochromat(III) [165] oder Hexacyanomolybdat(III) [166] als Linker eingesetzt, um  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Konnektoren miteinander zu verbinden, entstehen eindimensionale Koordinationspolymere mit einer leiterartigen Struktur. Diese wird gebildet, indem die Linker zweier parallel zueinander verlaufenden Ketten aus alternierenden Konnektor-Linker-Einheiten Bindungen zu Konnektoren ausbilden, die sich zwischen den beiden Ketten befinden, wodurch diese zu einer leiterartigen Doppelkette verbunden werden (Abbildung 11).

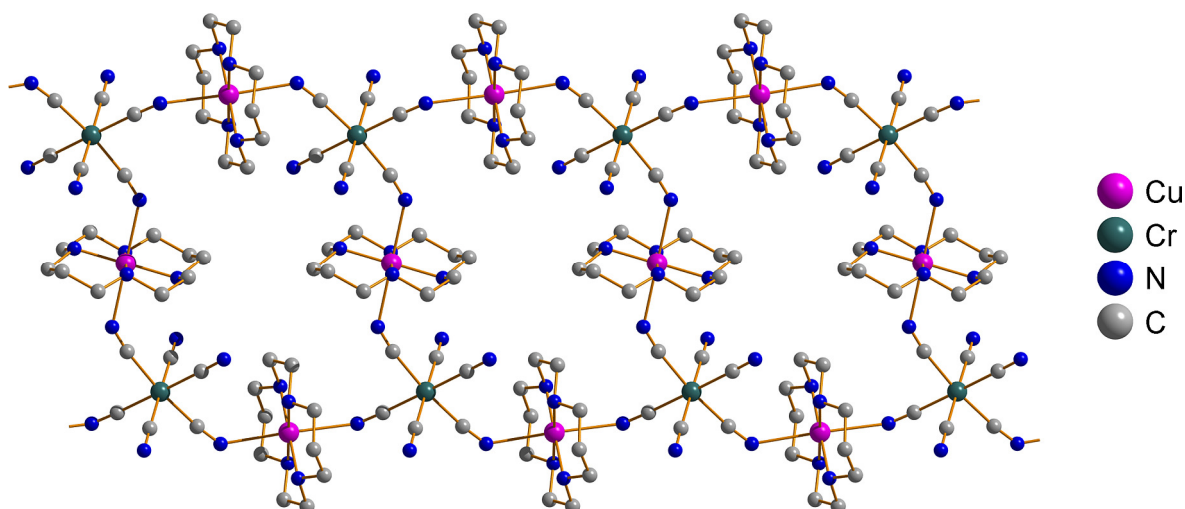


Abbildung 11: Kristallstruktur von  $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}\}$ ;  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten werden durch  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Einheiten verbunden. Die  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Einheiten zweier parallel zueinander verlaufender  $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})][\text{Cr}(\text{CN})_6]\}^-$ -Ketten bilden Bindungen zu  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten aus, die sich zwischen den beiden Ketten befinden. Dadurch werden die beiden Ketten miteinander verbunden und es entsteht eine leiterartige Struktur. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt (Kristallstrukturdaten aus Lit. [165]).

In Lit. [167] werden vier unterschiedliche Strukturen von Cyano-verbrückten Kupferkomplexen beschrieben, die aus der Reaktion von Kupfer(II)-sulfat, Cyclam und Kaliumcyanid in Methanol bzw. nach Umkristallisation eines der Reaktionsprodukte aus Wasser erhalten wurden. Die verschiedenen Produkte weisen unterschiedliche Topologien auf, die

die Autoren als Netzstruktur, leiterartige Doppelkette, Schichtstruktur und wasserstoffbrückenbasierende zweidimensionale Struktur, in der Ketten über Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichten verknüpft sind, beschreiben.

Anhand der eben aufgeführten Beispiele soll gezeigt werden, dass mit den verschiedenen Cyanometallaten zwar Linker mit unterschiedlichen Geometrien zur Verfügung stehen, dass aber eine Kontrolle ihrer Koordination in den Koordinationspolymeren und somit der resultierenden Strukturen nur bedingt möglich ist. So führt z.B. die Verwendung von Hexacyanometallaten mal zu zweidimensionalen Netzwerken, mal zu leiterartigen Doppelketten, die in einer Dimension verlaufen. Diese Strukturen sind dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Konnektor zu Linker drei zu zwei ist, da die Metall-Cyclam-Konnektoren zweifach positiv geladen sind und die Hexacyanometallate dreifach negativ. Das führt dazu, dass in den beschriebenen Strukturen ein Konnektor an zwei Linker gebunden ist und ein Linker drei Konnektoren koordiniert.

Dieses Verhältnis kann dadurch verändert werden, dass zweifach negativ geladene Linker wie beispielsweise Nitroprussid-Anionen eingesetzt werden. In diesen sind an das Eisen(III)-Ion fünf Cyano- und ein Nitrosylligand koordiniert, was zu einem oktaedrischen Komplex mit zweifach negativer Ladung führt. Während  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Konnektoren mit Hexacyanoferrat(III)-Linkern eine wabenartige, zweidimensionale Netzstruktur ausbilden [162], werden dieselben Konnektoren durch Nitroprussid-Linker zu Zick-Zack-Ketten verbunden [168]. Lineare Ketten lassen sich erzeugen, in dem der Nitroprussid-Linker mit dem sterisch anspruchsvolleren Konnektor  $[\text{Cu}(\text{L}2)]^{2+}$  ( $\text{L}2 = 5,16\text{-Dimethyl-}2,6,13,17\text{-tetraazatricyclo}[14.4.0^{1.18}.0^{7.12}]$ docosan, Abbildung 9) kombiniert wird [169].

Zum Aufbau von Koordinationspolymeren mit Metall-Cyclam- bzw. Metall-Cyclam-derivat-Konnektoren werden häufig Carboxylate von Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren als Linker verwendet, von denen einige in Abbildung 12 gezeigt sind. Durch ihre negative Ladung sind die Carboxylate potentiell in der Lage, die positive Ladung der Konnektoren auszugleichen, so dass keine Gegenionen zum Ladungsausgleich benötigt werden.

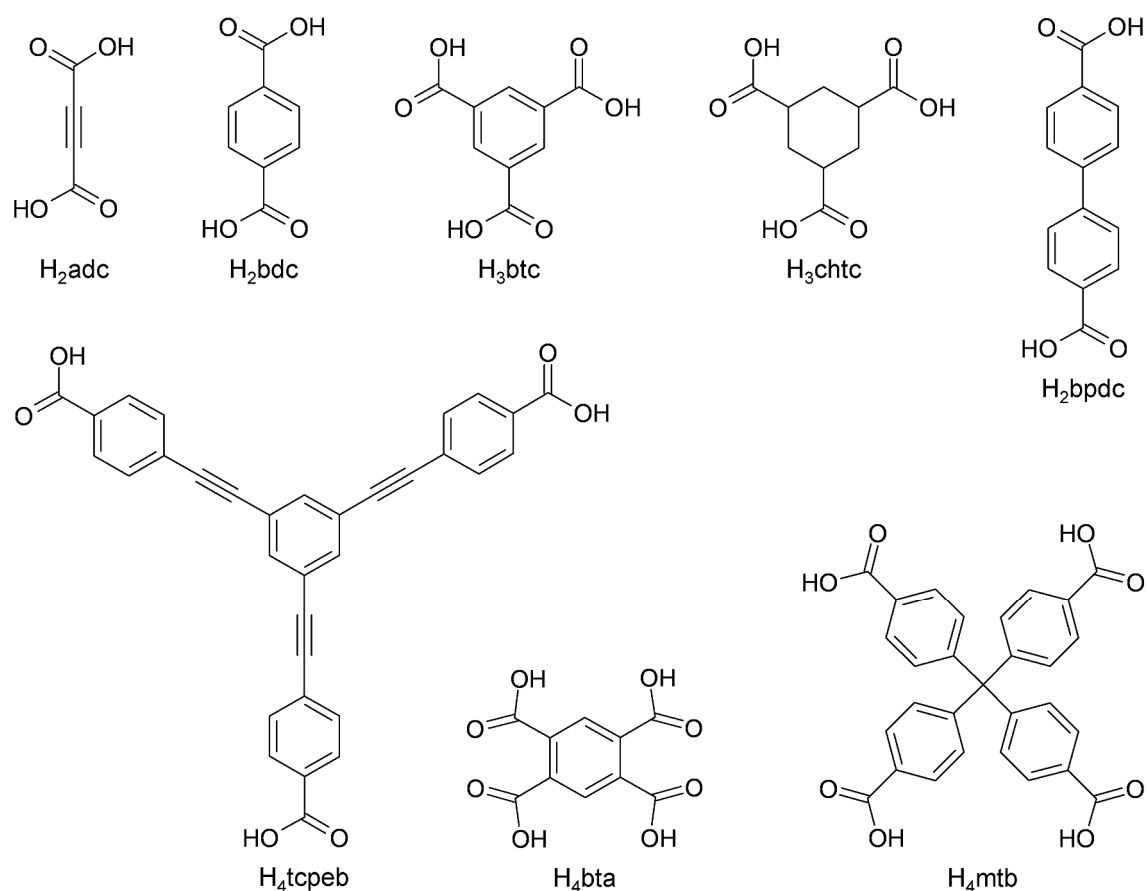


Abbildung 12: Einige Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren, deren Carboxylate mit Metall-Tetraazamacrocyclus-Einheiten Koordinationspolymere bilden: Acetylendicarbonsäure ( $H_2adc$ ), Terephthalsäure (1,4-Benzoldicarbonsäure,  $H_2bdc$ ), Trimesinsäure (1,3,5-Benzoltricarbonsäure,  $H_3btc$ ), 1,3,5-Cyclohexanetricarbonsäure ( $H_3chtc$ ), 4,4'-Biphenyldicarbonsäure ( $H_2bpdc$ ), 1,3,5-Tris[2-(4-carboxyphenyl)ethynyl]benzol ( $H_3tcpeb$ ), Pyromellitsäure (1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure,  $H_4bta$ ) und Methantetrabenzoesäure ( $H_4mtb$ ).

Zu Beginn dieses Abschnitts wurden Koordinationspolymere beschrieben, in denen mit dem lediglich aus zwei Carboxylatgruppen bestehenden Oxalat das kürzeste Dicarboxylat als Linker auftritt. Georg Platz beschreibt in seiner Diplomarbeit Koordinationspolymere, in denen  $[Cu(cyclam)]^{2+}$ - bzw.  $[Zn(cyclam)]^{2+}$ -Konnektoren durch Acetylendicarboxylat-Linker ( $adc^{2-}$ ) zu linearen Ketten verbunden werden [170]. Anhand der Kristallstrukturen dieser Oxalato- und Acetylendicarboxylato-Verbindungen ist zu erkennen, dass die ausgebildeten Ketten parallel zueinander verlaufen (Abbildung 13). Darin liegen weder das Oxalat noch das Acetylendicarboxylat planar vor. Die jeweils durch die beiden Sauerstoffatome und das Kohlenstoffatom definierten Ebenen der Carboxylatgruppen beider Linker sind je nach Verbindung zwischen  $75^\circ$  und  $85^\circ$  gegeneinander verdreht.

Das Terephthalat ( $bdc^{2-}$ ) liegt planar vor, wenn es verschiedene Konnektoren zu Koordinationspolymeren verbindet. Bestehen diese Konnektoren aus Nickel(II)- oder Kupfer(II)-Ionen sowie dem sterisch anspruchsvollerem Cyclamderivat L2 (Abbildung 9),

werden mit  $\text{bdc}^{2-}$  Ketten gebildet, die im Feststoff ebenfalls parallel zueinander angeordnet sind [147, 171]. Einheiten aus Nickel(II)-Ionen und dem hexamethylierten Cyclamderivat L1 (Abbildung 9) bilden mit  $\text{bdc}^{2-}$  keine Ketten sondern dimere Komplexe aus, in denen das Cyclamderivat L1 in der *cis(V)*-Konformation vorliegt [172]. Damit verhalten sich die Cyclamderivate L1 und L2 mit  $\text{bdc}^{2-}$  genauso wie mit Oxalat: Für L2-Konnektoren sind lineare Koordinationspolymere zu beobachten, während mit L1-Einheiten dimere Komplexe ausgebildet werden. Das trifft für das Cyclam selber nicht zu. Während  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ - oder  $[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten mit Oxalat dimere Komplexe bilden, werden sie durch  $\text{bdc}^{2-}$ -Linker zu linearen Ketten verbunden [47, 145]. In diesen beiden isostrukturellen Verbindungen sind die Ketten nicht parallel angeordnet, sie verlaufen in  $[110]$ - und  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, also verdreht zueinander (Abbildung 13).

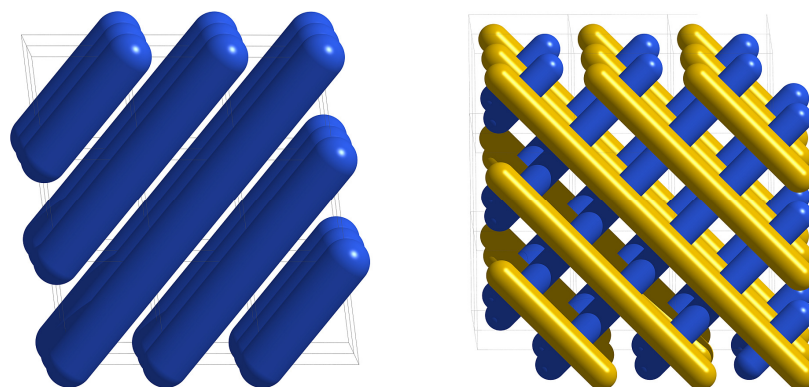


Abbildung 13: Schematische Darstellung eindimensionaler Koordinationspolymere, deren lineare Ketten parallel (links) oder gekreuzt (rechts) zueinander angeordnet sind.

Um  $[\text{Ni}(\text{L2})]^{2+}$ -Einheiten miteinander zu verbinden, kann statt des Terephthalats, bei dem die beiden Carboxylatgruppen in *para*-Stellung zueinander stehen, dessen Konstitutionsisomer *meta*-Benzoldicarboxylat als Linker verwendet werden, wodurch Zick-Zack-Ketten entstehen [173]. Selbst mit dem *ortho*-Benzoldicarboxylat als Linker können eindimensionale Koordinationpolymere aufgebaut werden. Es ist in der Lage  $[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Konnektoren miteinander zu verbinden, was ebenfalls zu Zick-Zack-Ketten führt [107].

In Lit. [171] beschreiben die Autoren ein eindimensionales Koordinationspolymer, das durch die Umsetzung von 1,3,5-Benzoltricarboxylat als Linker mit  $[\text{Ni}(\text{L2})]^{2+}$ -Einheiten entsteht. Darin sind an zwei Carboxylatgruppen des Linkers  $[\text{Ni}(\text{L2})]^{2+}$ -Konnektoren koordiniert, wodurch die Ketten des Koordinationspolymers entstehen. Die dritte Carboxylatgruppe des Linkers bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu weiteren  $[\text{Ni}(\text{L2})]^{2+}$ -Einheiten aus, die sich zwischen den Ketten befinden. Wird statt des

aromatischen 1,3,5-Benzoltricarboxylats das etwas flexiblere 1,3,5-Cyclohexantricarboxylat eingesetzt, wird ebenfalls ein eindimensionales Koordinationspolymer gebildet. Auch in dieser Verbindung werden Ketten gebildet, in dem zwei Carboxylatgruppen des Linkers  $[\text{Ni}(\text{L}2)]^{2+}$ -Konnektoren koordinieren und somit Zick-Zack-Ketten ausbilden. Die dritte Carboxylatgruppe des Linkers liegt protoniert vor. Der Linker ist also zweifach negativ geladen, wodurch zusammen mit den zweifach positiv geladenen  $[\text{Ni}(\text{L}2)]^{2+}$ -Konnektoren neutrale Ketten gebildet werden [173].

Der Linker 1,3,5-Tris[2-(4-carboxyphenyl)-ethynyl]benzol ( $\text{H}_3\text{tcpeb}$ ) enthält ebenfalls drei Carboxylgruppen, die aber einen größeren Abstand zueinander aufweisen als die Carboxylgruppen in der 1,3,5-Benzoltricarbonsäure. Er führt in Kombination mit  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Konnektoren zu wabenförmigen, zweidimensionalen Netzen, die dreifach parallel ineinander verwoben sind (Abbildung 14) [174].

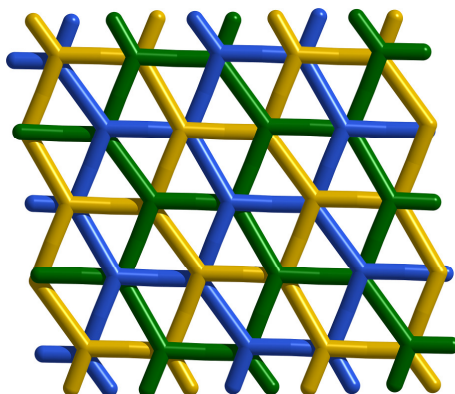


Abbildung 14: Schematische Darstellung des dreifach parallel ineinander verwobenen Netzes, das aus  $\text{tcpeb}^{3-}$ -Linkern und  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Konnektoren gebildet wird (Kristallstrukturdaten aus Lit. [174]).

Aus Reaktionen der Pyromellitsäure (1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure,  $\text{H}_4\text{bta}$ ) mit verschiedenen Konnektoren können ebenfalls eindimensionale Koordinationspolymere hervorgehen. In diesen liegen zwei Carboxylgruppen der  $\text{H}_4\text{bta}$  weiterhin protoniert vor, während die anderen beiden Carboxylgruppen deprotoniert werden. Über diese Carboxylatgruppen werden die Bindungen zu den Konnektoren ausgebildet, wodurch die Ketten entstehen. Während die Carboxylatgruppen des  $\text{H}_2\text{bta}^{2-}$  in den Ketten mit  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ - bzw.  $[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Konnektoren in *para*-Position zueinander stehen [145, 175, 176], sind sie in den Ketten mit  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ - und  $[\text{Zn}(\text{L}2)]^{2+}$ -Konnektoren *meta*-ständig [175, 177]. Die Gründe, warum in einigen Verbindungen die Ausbildung der Bindungen des  $\text{H}_2\text{bta}^{2-}$  zu den Konnektoren über die Gruppen in 1,5-Position und in anderen Verbindungen über die 1,4-ständigen erfolgt, sind nicht bekannt.

In den eben beschriebenen Verbindungen, die aus den Reaktionen von  $H_4bta$  mit verschiedenen Konnektoren hervorgehen, sind die Linker jeweils an zwei Konnektoren gebunden, so dass eindimensionale Koordinationspolymere gebildet werden. Wenn hingegen das Natriumsalz  $Na_4bta$  der Benzoltetracarbonsäure mit einer stöchiometrischen Menge an  $[Ni(cyclam)]^{2+}$ -Konnektoren umgesetzt wird, bilden die vier Carboxylatgruppen des  $bta^{4-}$  Bindungen zu den Konnektoren aus, was zu einem zweidimensionalen Koordinationspolymer führt [47].

Wie bereits beschrieben führt bei den Tricarbonsäure-Linkern eine Vergrößerung des Abstands zwischen den Carboxylgruppen zu einer Zunahme der Dimensionalität der gebildeten Koordinationspolymere. Dieses Verhalten ist auch bei den Tetracarbonsäuren zu beobachten. Während mit dem  $H_4bta$  bzw.  $Na_4bta$  ein- bzw. zweidimensionale Koordinationspolymere gebildet werden, führt die Reaktionen von Methantetrabenzoat ( $H_4mtb$ ) mit  $[Ni(cyclam)]^{2+}$ -Konnektoren zu einem diamantartigen Netzwerk, das vierfach interpenetriert ist (Abbildung 15) [178]. Mit dem nochmals längeren Linker Tetrakis[4-(carboxyphenyl)oxamethyl]methan ( $H_4tcm$ ) entsteht ebenfalls ein diamantartiges Netzwerk, das in dieser Verbindung achtfach interpenetriert ist [179].

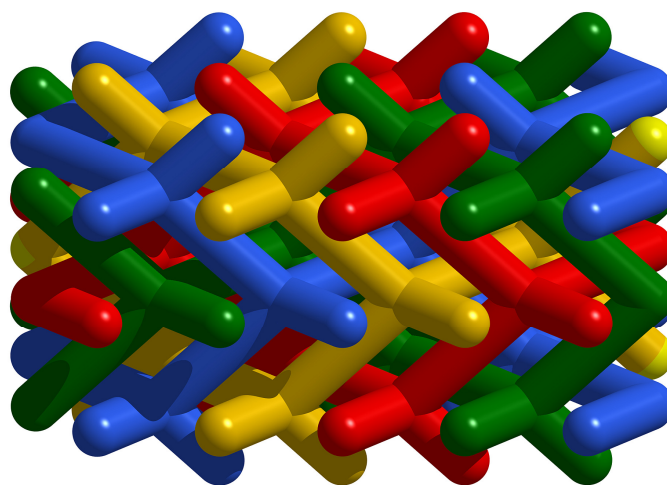


Abbildung 15: Schematische Darstellung des vierfach interpenetrierten, diamantartigen Netzwerkes, das aus Methantetrabenzoat-Linkern ( $mtb^{4-}$ ) und  $[Ni(cyclam)]^{2+}$ -Konnektoren gebildet wird (Kristallstrukturdaten aus Lit. [178]).

Es ist der Trend zu erkennen, dass bei den kürzeren Tri- und Tetracarboxylat-Linkern nicht alle Carboxylatgruppen eine Bindung zu den tetraazamacrocyclischen Konnektoren ausbilden (der  $Na_4bta$ -Linker stellt eine Ausnahme dar, die nicht begründet werden kann). Es ist anzunehmen, dass bei den kürzeren Linkern die Carboxylatgruppen einen so geringen Abstand zueinander haben, dass nicht genug Platz für dieselbe Anzahl an



tetraazamakrocyclischen Konnektoren vorhanden ist. Bei den längeren Linkern sind die Carboxylatgruppen soweit voneinander entfernt, dass an jeder dieser Gruppen hinreichend Platz für die Konnektoren vorhanden ist. Dadurch sind alle Carboxylatgruppen an der Bildung des Koordinationspolymers beteiligt, deren Dimensionalität im Vergleich zu den mit den kürzeren Linkern gebildeten Polymeren somit zunimmt.

Dieses Verhalten kann folglich bei linearen Koordinationspolymeren, die aus tetraazamakrocyclischen Konnektoren und Dicarboxylat-Linkern aufgebaut sind, nicht auftreten. Ein größerer Abstand zwischen den Carboxylatgruppen führt auch weiterhin zu linearen Koordinationspolymeren. So werden durch die Reaktion von 4,4'-Biphenyldicarbonsäure ( $H_2bpd_c$ ) mit 3,10-Dimethyl-1,3,5,8,10,12-Hexaazacyclotetradecan lineare Ketten gebildet, die entlang der drei Richtungen  $[12\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}11]$  und  $[211]$  verlaufen [180]. Durch diese Anordnung der Ketten werden lineare Kanäle gebildet, in denen sich zunächst Kristallwassermoleküle befinden (Abbildung 16). Diese können thermisch entfernt werden, wodurch ein poröses Material erhalten werden kann. Dieselbe Anordnung der Ketten ist auch zu beobachten, wenn statt der  $H_2bpd_c$  die 2,2'-Bipyridyl-5,5'-dicarbonsäure, bei der in den aromatischen Ringen jeweils ein Stickstoffatom enthalten ist, und  $[Ni(cyclam)]^{2+}$ -Konnektoren in der Synthese eingesetzt werden [9].

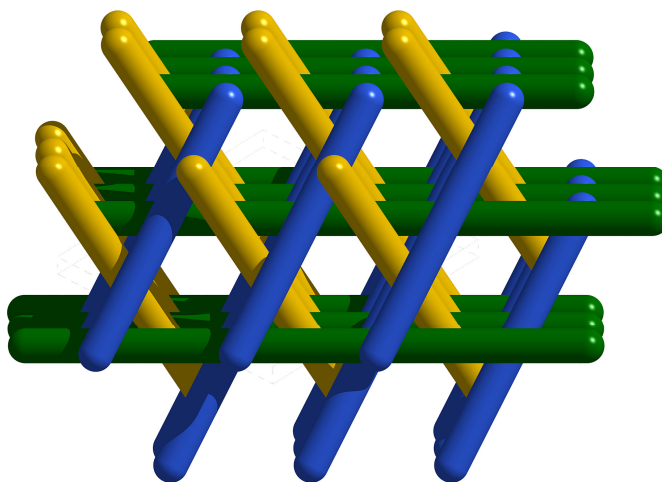


Abbildung 16: Schematische Darstellung eindimensionaler Koordinationspolymere, deren lineare Ketten in drei verschiedene Richtungen verlaufen. Durch diese Anordnung der Ketten werden Kanäle gebildet.

Anhand der gezeigten Beispiele ist zu erkennen, dass die Carboxylate von Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren gut geeignet sind, um mit verschiedenen Metall-Cyclam- bzw. Metall-Cyclamderivat-Konnektoren Koordinationspolymere auszubilden. Diese weisen vielfältige strukturelle Topologien auf. So können etwa die Ketten der linearen Koordinationspolymere parallel zueinander, gegeneinander gekreuzt oder in drei verschiedene Richtungen verlaufen (Abbildung 13, Abbildung 16).

Neben den bereits genannten Cyanometallaten und Carboxylaten können noch weitere Moleküle wie Nitrat oder Perchlorat als Linker agieren und Metall-Cyclam- bzw. Metall-Cyclamderivat-Konnektoren zu eindimensionalen Koordinationspolymeren verbinden. Allerdings können diese Moleküle nur sehr bedingt zur gezielten Synthese eindimensionaler Koordinationspolymere eingesetzt werden, da sie häufiger als monodentater und seltener als bis-monodentater Ligand, also als Linker, auftreten. So bildet Nitrat mit  $[\text{Cu}(5,12\text{-Dimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan})]^{2+}$ -Konnektoren Ketten aus, deren Ladungen durch Perchlorationen ausgeglichen werden [181]. Sowohl mit  $[\text{Cu}(\text{L}2)]^{2+}$ - als auch mit  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten bildet Nitrat indes monomere Komplexe aus [16, 182]. Perchlorat bildet mit  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten ein eindimensionales Koordinationspolymer, die Ladungen dieser Ketten werden durch weitere Perchlorationen kompensiert. Wird Perchlorat hingegen mit  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ - oder  $[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten umgesetzt, werden als Produkte monomere Komplexe erhalten [167, 183, 184].

In diesem Abschnitt sollte anhand einiger Verbindungen gezeigt werden, dass viele verschiedene Moleküle in der Lage sind, mit Metall-Cyclam- bzw. Metall-Cyclamderivat-Konnektoren Koordinationspolymere zu bilden. Diese können in Form von Ketten sowie als zwei- oder dreidimensionale Netzwerke vorliegen. Für die systematische Darstellung eindimensionaler Koordinationspolymere sind die Dicarboxylate besonders gut geeignet, da sie nur Bindungen zu zwei Konnektoren ausbilden können. Des Weiteren sind sie durch ihre zweifach negative Ladung in der Lage, bei der Verwendung von zweiwertigen Metallionen in den Konnektoren deren zweifach positive Ladung zu kompensieren. Dadurch entstehen neutrale Ketten, wodurch keine weiteren Ionen zum Ladungsausgleich benötigt werden.

### **2.3 Gezielter Aufbau von sequenzdefinierten Koordinationsverbindungen**

Sämtliche im vorhergehenden Kapitel beschriebene eindimensionale Koordinationspolymere sind durch Polymerisationsreaktionen hergestellt worden. Da unter den gewählten Synthesebedingungen ein Linker nur Bindungen zu den Konnektoren und nicht zu anderen Linkern (dasselbe gilt analog für die Konnektoren) ausbilden kann, können ausschließlich Ketten entstehen, die eine alternierende Linker-Konnektor-Abfolge aufweisen. Diese Synthesemethode ist daher ungeeignet, um sequenzdefinierte Koordinationsverbindungen aufzubauen, in denen z.B. unterschiedliche Konnektoren in einer definierten Abfolge in den Ketten durch Linker verbrückt werden.

Anhand der Peptidsynthese kann der sequenzielle Aufbau von Ketten mit einer definierten Abfolge der einzelnen Baueinheiten gut erläutert werden. Als Baueinheiten werden Aminosäuren eingesetzt, also Moleküle, die sowohl eine Amino- als auch eine Carboxylgruppe aufweisen. Aminosäuren können unter bestimmten Synthesebedingungen miteinander reagieren, in dem die Carboxylgruppe eines Aminosäuremoleküls mit der Aminogruppe eines anderen Aminosäuremoleküls eine Peptidbindung unter der Freisetzung eines Wassermoleküls ausbildet. Wenn es sich bei diesen Molekülen um dieselbe Aminosäure handelt, entstehen Homopolymere mit unterschiedlichen Kettenlängen. Bei der Verwendung von z.B. zwei verschiedenen Aminosäuren (AS1 und AS2) kann auf diese Weise nicht kontrolliert werden, wie sie miteinander reagieren. Es könnten vier verschiedenen Peptidbindungen entstehen: die Carboxylgruppe der AS1 könnte mit den Aminogruppen von AS1 oder AS2 reagieren, die Carboxylgruppe der AS2 könnte ebenfalls mit den Aminogruppen von AS1 oder AS2 eine Reaktion eingehen (Abbildung 17).

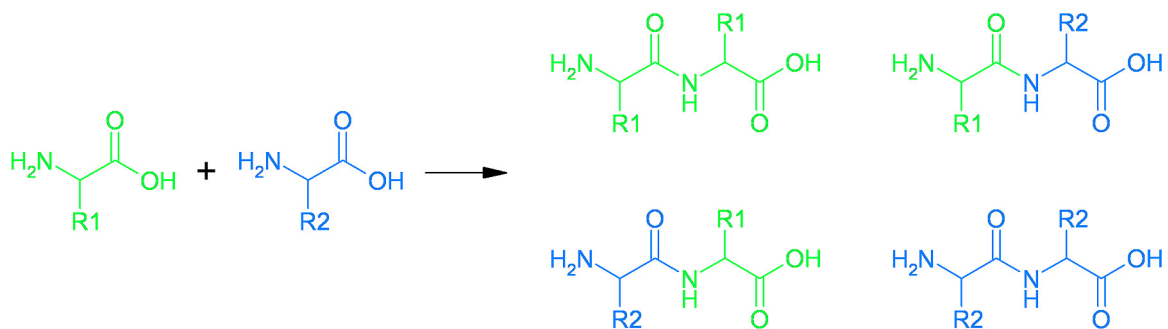


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Reaktion zweier Aminosäuren, durch die vier verschiedene Dipeptide gebildet werden können.

Um die Konnektivität der Aminosäuren zu steuern, können die Carboxyl- und Aminogruppen, die nicht an einer Reaktion teilnehmen sollen, durch verschiedene Schutzgruppen deaktiviert werden. Für diesen Zweck stehen viele verschiedene Schutzgruppen zur Verfügung, sowohl für die Carboxyl- als auch für die Aminogruppen. Nachdem die Reaktion zwischen den noch freien Carboxyl- und Aminogruppen zu der gewünschten Peptidbindung geführt hat, können beide Schutzgruppen entfernt werden um das gewünschte Dipeptid zu erhalten (Abbildung 18). Es ist auch möglich, nur eine der Schutzgruppen zu entfernen, um an dieser Stelle dann in einem weiteren Schritt die nächste Aminosäure anzubinden und somit eine sequenzdefinierte Kette auszubilden.

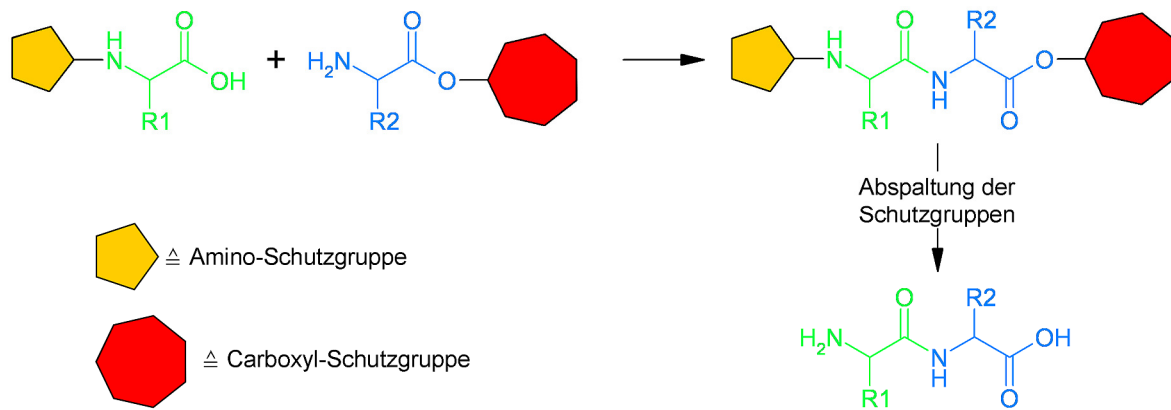


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Reaktion zweier gezielt mit Schutzgruppen versehender Aminosäuren. Hierdurch wird – nach Abspaltung der Schutzgruppen – nur ein Dipetid gebildet.

Es ist vorstellbar, die Verwendung von Schutzgruppen zur Steuerung der Abfolge einzelner Baueinheiten von der Peptidsynthese auf die Synthese von sequenzdefinierten Koordinationsverbindungen zu übertragen. Wie zu Beginn dieses Abschnitts bereits beschrieben, entstehen in einer Reaktion aus Konnektoren und Linkern, wie z.B. Dicarbonsäuren, ausschließlich Ketten mit einer alternierenden Linker-Konnektor-Abfolge (Abbildung 19). Werden in einer solchen Reaktion verschiedene Konnektoren eingesetzt, kann deren Abfolge in den Ketten nicht gesteuert werden.

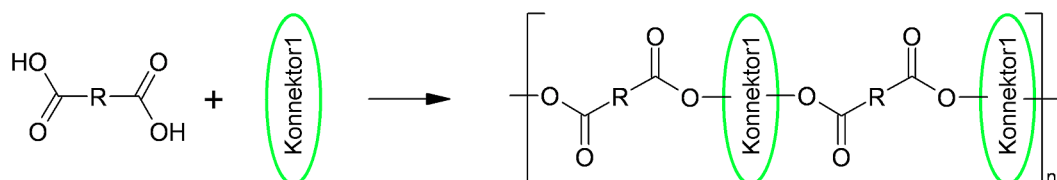


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Polymerisationsreaktion von Dicarbonsäure und Konnektor, die zu eindimensionalen Koordinationspolymeren führt.

Wird eine der beiden Koordinationsstellen des Linkers blockiert, im gewählten Beispiel des Carbonsäure-Linkers durch eine Carboxyl-Schutzgruppe, kann dieser nur noch eine Bindung zu dem Konnektor ausbilden. Dadurch entsteht ein einkerniger Komplex, in dem an den Konnektor zwei Linker gebunden sind, deren zweite Koordinationsstelle jeweils blockiert ist, so dass kein Koordinationspolymer ausgebildet wird (Abbildung 20). Durch Abspaltung der Schutzgruppen können an den Linkermolekülen die Koordinationsstellen wieder hergestellt werden. Diese könnten im nächsten Syntheseschritt Bindungen zu weiteren Konnektoren, die sich von dem Ersten unterscheiden können, ausbilden. Im darauffolgenden Syntheseschritt könnten an diese Konnektoren geschützte Linker gebunden werden, die sich wiederum von den bereits verwendeten Linkern unterscheiden

können. Durch eine Wiederholung der Reaktionsabfolge, die aus der Bindung von geschützten Linkern an den Konnektoren, der Entfernung der Schutzgruppen und der Umsetzung der so wieder zur Verfügung stehenden Koordinationsstellen mit Konnektoren besteht, ließen sich eindimensionale Koordinationsverbindungen mit definierter Sequenz schrittweise aufbauen.

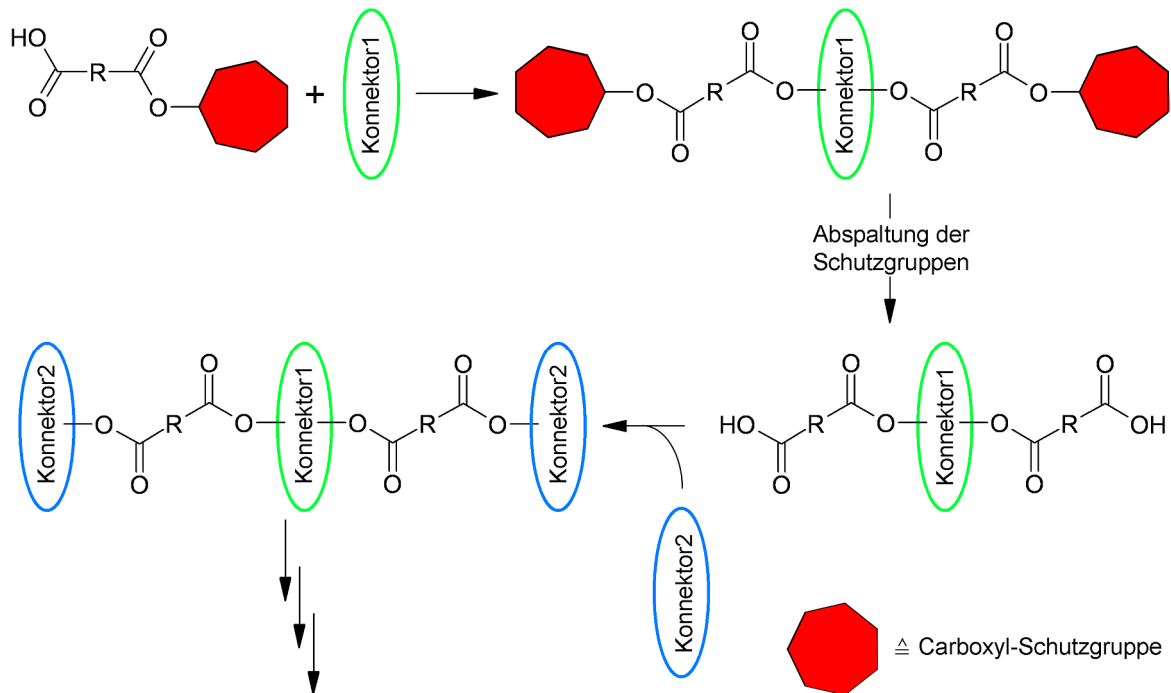


Abbildung 20: Schematische Darstellung eines schrittweisen Aufbaus einer eindimensionalen Koordinationsverbindung aus verschiedenen Konnektoren und Dicarbonsäuren unter Einsatz von Carboxyl-Schutzgruppen.

Anfang der 1960er Jahre entwickelte Merrifield als Alternative zu der hier bereits beschriebenen Peptidsynthese in Lösungen die Festphasensynthese [185]. Dabei wird im ersten Schritt die Carboxylgruppe einer Aminosäure über einen Linker an ein unlösliches Polymer, häufig ein Polystyrolharz, als Trägermaterial gebunden (Abbildung 21). Da die Aminosäuren unter den für die Anbindung notwendigen Reaktionsbedingungen mit sich selber reagieren können, sind die Aminogruppen aller für den Aufbau der Peptidkette eingesetzten Aminosäuren durch Schutzgruppen deaktiviert. Nach der Immobilisierung werden überschüssige Reagenzien durch Waschen entfernt, gefolgt von der Abspaltung der Schutzgruppe und einem weiteren Waschen. Anschließend kann die nächste Aminosäure angebinden werden. Durch die Wiederholung der Reaktionsabfolge, die aus Anbindung einer Aminosäure, Waschen, Abspaltung der Amino-Schutzgruppe und nochmaligem Waschen besteht, können so Peptidketten mit einer definierten Abfolge der Aminosäuren

synthetisiert werden. Im letzten Schritt wird das Peptid durch Zugabe von Säure vom Polymer abgespalten.

Da sämtliche Zwischenstufen während des gesamten Syntheseverlaufs an das feste Trägermaterial gebunden sind, können sie einfach durch Waschen und Filtrieren gereinigt werden. Somit lassen sich auch nichtumgesetzte Reaktanden leicht entfernen. Dadurch können Reagenzien im Überschuss eingesetzt werden, um somit eine hohe Ausbeute in jedem Kupplungsschritt zu erzielen, was letztlich zu einer hohen Gesamtausbeute führt. Die Automatisierbarkeit sowie die deutlich verkürzte Synthesedauer sind weitere Vorteile, die die Festphasensynthese gegenüber der Synthese in Lösung aufweist.

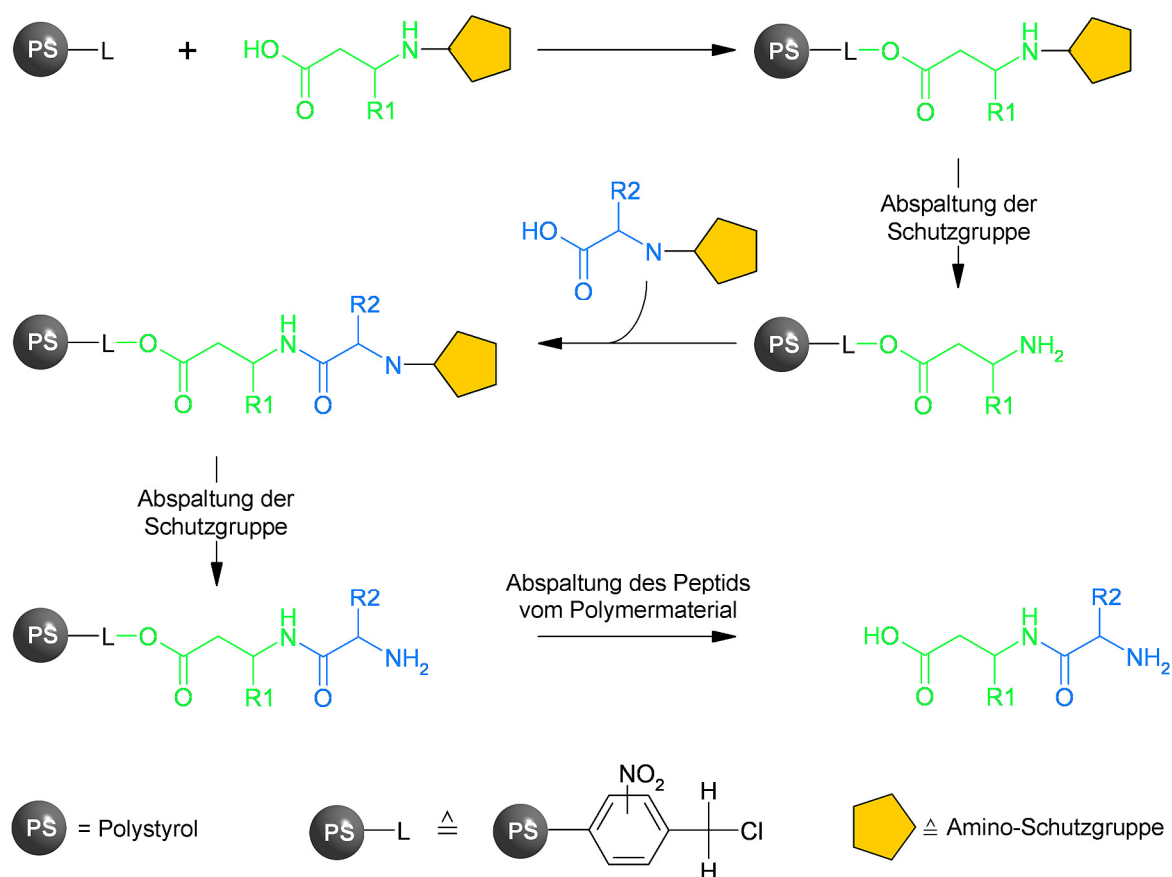


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Festphasensynthese eines Dipeptids.

Das hat dazu geführt, dass die Festphasensynthese mittlerweile in vielen Bereichen der organischen Chemie eingesetzt wird [186-200]. Dazu wurde und wird sie stetig weiter entwickelt. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei auf den Linkern, über die die Anbindung an dem Trägermaterial erfolgt. Die Anbindung muss einerseits während der gesamten Reaktionsfolge stabil sein, andererseits soll das Produkt quantitativ und unter möglichst milden Bedingungen, bei denen das Produkt nicht verändert oder zerstört wird, abspaltbar sein. Dies hat zu der Entwicklung vieler Linker für unterschiedliche Reaktionen geführt [201-204].

Wie wichtig der Linker für eine erfolgreiche Festphasensynthese ist zeigte sich bei Versuchen, einen Platin-Bipyridinderivat-Komplex mittels Festphasensynthese darzustellen. Zwar gelang es, den gewünschten Komplex an der Festphase zu synthetisieren, doch die Abspaltung vom Trägermaterial führte zu einem Gemisch, in dem neben dem erwarteten Komplex noch unmetallierte Liganden und unidentifizierte Platinspezies vorlagen. Versuche, den Komplex an der festen Phase in einen weniger reaktiven zu überführen, führten dazu, dass dieser sich spontan vom Trägermaterial abspaltete. In der Reaktionslösung war neben dem unmetallierten Ligand noch eine Platinverbindung zu finden, allerdings nicht der gewünschte Komplex [205].

Es sind aber auch Beispiele bekannt, in denen die Festphasensynthese erfolgreich genutzt wird, um Peptid-Metallkomplex-Verbindungen herzustellen. Dabei wird erst die Peptidkette an dem Trägermaterial aufgebaut, an die dann der Chelatligand eines Metall-Chelat-Komplexes kovalent gebunden wird. Im letzten Reaktionsschritt wird die Peptid-Metallkomplex-Verbindung vom Trägermaterial abgespalten [206-209]. Durch diese Synthesen lassen sich also Metall-Chelat-Komplexe herstellen, die eine Seitenkette tragen, durch die diese Komplexe selektiv an Antikörper, Proteine, Peptide oder andere biologisch relevanten Moleküle gebunden werden können (vgl. Kapitel 2.1). In anderen Synthesen werden erst die Ketten an dem Trägermaterial aufgebaut, an die dann die Chelatliganden gebunden werden. Anschließend werden diese metalliert, bevor die Abspaltung des Peptid-Metallkomplexes von der festen Phase erfolgt [210-213]. Anders als bei den eben genannten Beispielen, in denen sowohl der Kettenaufbau als auch die Bindung des Metall-Chelat-Komplexes an der festen Phase durchgeführt werden, wird bei einigen Synthesen der unmetallierte Chelatligand an die Peptidkette gebunden. Die Metallierung erfolgt erst nach der Abspaltung der Chelat-Peptid-Verbindung von der festen Phase [214].

Außer in den eben beschriebenen Synthesen von einkernigen Peptid-Metallkomplexen, in denen die Festphasensynthese vor allem entscheidend für den Aufbau der Peptide ist, kann diese Methode auch für den kontrollierten Aufbau mehrkerniger Metallkomplexe eingesetzt werden. Bereits 1975 wurde die Festphasensynthese verwendet, um einen dreikernigen Zinn-Osmium-Komplex herzustellen [215]. Dazu wird im ersten Schritt des in Abbildung 22 skizzierten Syntheseverlaufs Di-*n*-butylzinnchlorid an die feste Phase gebunden. Im zweiten Syntheseschritt erfolgt die Umsetzung mit Tetracarbonyldihydridoosmium, wodurch die erste Metall-Metall-Bindung gebildet wird. Die zweite Metall-Metall-Bindung wird in einer weiteren Reaktion mit Di-*n*-butylzinnchlorid gebildet. Im

letzten Schritt wird der dreikernige Komplex Bis(di-*n*-butylchlorozinn)-tetracarbonylosmium durch Zugabe von Salzsäure vom Trägermaterial abgespalten.

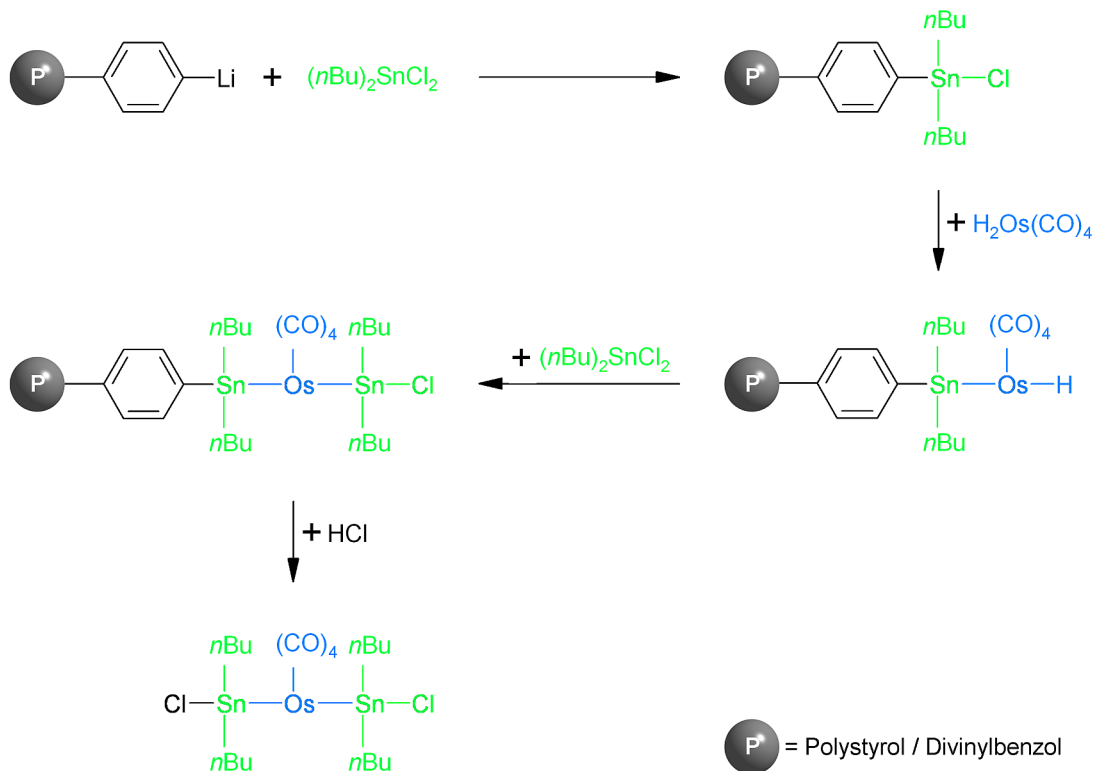


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Festphasensynthese eines dreikernigen Komplexes (nach Lit. [215]).

Neben der eben beschriebenen Synthese eines dreikernigen Komplexes, in dem die drei Metallatome Metall-Metall-Bindungen ausbilden, können mit der Festphasensynthese auch eindimensionale Koordinationsverbindungen hergestellt werden, in denen verschiedene Metallatome in einer definierten Abfolge vorkommen. Die Entwicklung der dazu verwendeten Reaktionsabfolge, die in Abbildung 23 schematisch dargestellt ist und im Folgenden beschrieben wird, begann mit der Festphasensynthese eines einkernigen Molybdänkomplexes. Dieser wird hergestellt, in dem ein Diimin-Chelatligand über einen Silyllinker an die feste Phase gebunden wird. An diesen Liganden wird dann der Molybdänkomplex koordiniert. Nach einer Ligandenaustauschreaktion am Molybdänkomplex kann dieser durch Zugabe von Tetra-*n*-butylammoniumfluorid vom Trägermaterial abgespalten werden [216]. Dadurch konnte gezeigt werden, dass der Linker für diese Art Reaktion geeignet ist, da er zum Einen unter den verwendeten Reaktionsverbindungen stabil ist und zum Anderen die Abspaltung des Komplexes von der festen Phase durch Fluoridolyse ermöglicht, ohne dass der Komplex dabei verändert oder zerstört wird.



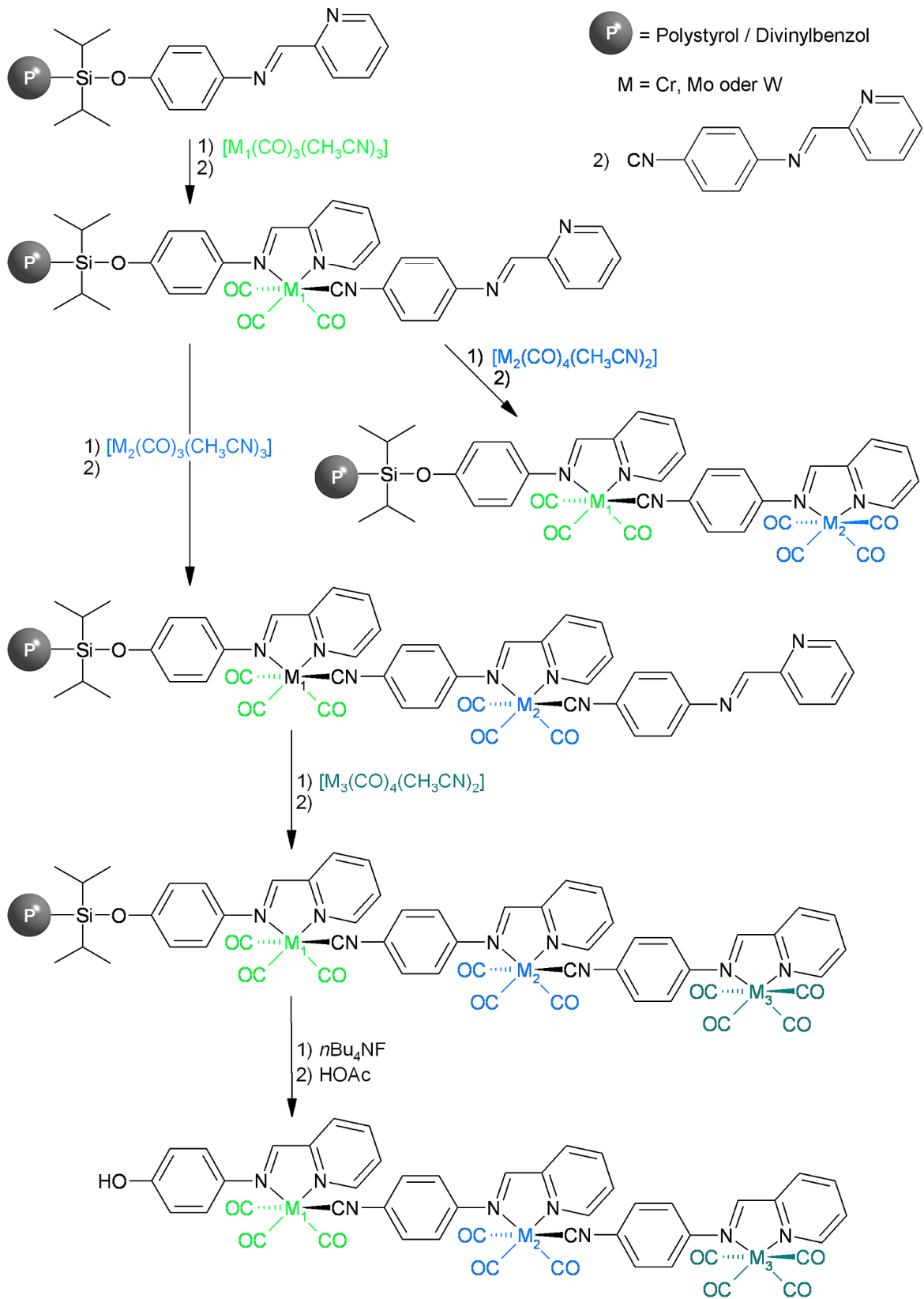


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Festphasensynthese einer eindimensionalen Koordinationsverbindung mit definierter Sequenz (nach Lit. [219]).

Der nächste Entwicklungsschritt bestand in dem Aufbau einer mehrkernigen Koordinationsverbindung, wobei weiterhin Molybdän als Metall eingesetzt wird. Im ersten Reaktionsschritt wird wieder der Diimin-Chelatligand über einen Silyllinker an die feste Phase gebunden. Es folgt wiederum die Umsetzung mit einem Überschuss an  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ , wodurch das Molybdän von dem Diiminliganden koordiniert wird und der  $[\text{Mo}(\text{Diimin})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CH})]$ -Komplex entsteht. Dieser wird zu einem Tricarbonyl-Diimin-Isonitril-Komplex durch einem Überschuss des Isonitril-Diiminliganden (siehe 2) in Abbildung 23) umgesetzt. An diesen kann im nächsten Schritt entweder durch Umsetzung mit  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  ein  $\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}$ -Fragment koordiniert werden, was zu einem zweikernigen Komplex führt, oder es können die Kettenwachstumsschritte wiederholt werden. Dazu erfolgt wieder eine Umsetzung mit  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CH})_3]$ , gefolgt von der Reaktion mit dem Isonitril-Diiminliganden. In der anschließenden Reaktion mit  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  wird der dreikernige Komplex gebildet, der von der festen Phase durch Fluoridolyse abgespalten werden kann [217].

Wie bei den in den Kapitel 2.2 beschriebenen Koordinationspolymeren verbindet auch in diesen Koordinationsverbindungen ein Linker (der Isonitril-Diiminligand) jeweils zwei Konnektoren ( $\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}$ -Fragmente) miteinander. Anstelle von Molybdän können ebenso Chrom und Wolfram als Metalle eingesetzt werden. Durch die systematische Kombination dieser drei Metalle wurden zuerst neun verschiedene zweikernige Komplexe synthetisiert [218]. Es können aber genauso systematisch dreikernige Komplexe mit einer definierten Abfolge dieser drei Metalle hergestellt werden [219].

Anhand der in diesem Kapitel vorgestellten Synthesen sollte gezeigt werden, dass der Einsatz der in der Peptidsynthese verwendeten Techniken für den sequenzdefinierten Aufbau eindimensionaler Koordinationsverbindungen möglich ist. Während die Schutzgruppen in der Peptidsynthese eingesetzt werden, damit die einzelnen Aminosäuren nicht unkontrolliert miteinander reagieren, könnten sie für den schrittweisen Aufbau von Koordinationsverbindungen eingesetzt werden, in dem sie die Polymerisationsreaktion von Linkern und Konnektoren unterbinden. Des Weiteren konnten mit der aus der Peptidsynthese bekannten Festphasensynthese bereits dreikernige Koordinationsverbindungen hergestellt werden, in denen die Abfolge dreier verschiedener Metalle gezielt eingestellt werden kann. Es konnte somit gezeigt werden, dass mit dieser Technik sequenzdefinierte Koordinationsverbindungen synthetisiert werden können.

## 3 Experimenteller Teil

Im folgenden Kapitel sind die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen beschrieben. Im ersten Abschnitt werden die Synthesen zur Herstellung der Metall-Cyclam-Komplexe beschrieben, die keine Dicarboxylate enthalten, im darauffolgenden Abschnitt die Synthesen, die zu den Metall-Cyclam-Komplexen mit Dicarboxylaten führen. Im dritten Abschnitt sind sowohl die Synthese des Terephthalsäuremonomethylesters, dessen Umsetzung zu einem Terephthalsäuremonomethylester-Metall-Cyclam-Komplex sowie die basische Esterhydrolyse des Komplexes aufgeführt. Die verwendeten Chemikalien sind im Anhang A aufgelistet. Für die solvothermalen Synthesen wurden Stahlautoklaven aus V2A-Stahl mit Einsätzen aus Teflon bzw. Polyfluoralkoxy-Copolymer (PFA) mit einem Volumen von 8 mL bzw. 30 mL verwendet. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die zur Charakterisierung der synthetisierten Produkte verwendeten analytischen Methoden vorgestellt. Da es sich bei diesen Methoden um Standardverfahren handelt, sind die Beschreibungen auf die Angabe der Geräte- und Softwareparameter beschränkt.

### 3.1 Synthese der Metall-Cyclam-Komplexe

#### 3.1.1 Synthese von $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$

0.238 g (1 mmol) Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat werden in 20 mL Ethanol gelöst und langsam zu 0.200 g (1 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam), gelöst in 10 mL Ethanol, gegeben. Nach einigen Stunden fallen lilafarbene Kristalle aus, die abfiltriert und an der Luft getrocknet werden.

#### 3.1.2 Synthese von $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

0.171 g (1 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat und 0.200 g (1 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) werden in jeweils 10 mL Ethanol gelöst. Diese Lösungen werden in einen Autoklaveneinsatz mit 30 mL Volumen gefüllt. Der Einsatz wird mit einem Autoklavenmantel umhüllt und bei 80 °C in einen Umluftofen gestellt. Nach 92 h wird der Ofen ausgeschaltet. Der abgekühlte Autoklav wird geöffnet. Da die Lösung keinen Feststoff enthält, wird der wieder verschlossene Autoklav bei 100 °C in einen Umluftofen gestellt, der nach fünf Tagen ausgeschaltet wird. Nach dem Abkühlen wird der Autoklav geöffnet, die violetten Kristalle werden abfiltriert.

### 3.1.3 Synthese von $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2]$

Es wird eine Lösung aus 0.366 g (1 mmol) Nickel(II)-perchlorat-Hexahydrat in 10 mL Methanol hergestellt, die zu 0.200 g (1 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam), gelöst in 10 mL Methanol, gegeben wird. Nach einigen Stunden fällt das Produkt in Form orangefarbener Kristalle aus, die abfiltriert und an der Luft getrocknet werden.

### 3.1.4 Synthese von $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2]$

Zu einer Lösung aus 0.200 g (1 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) in 10 mL Methanol werden 0.372 g (1 mmol) Zink(II)-perchlorat-Hexahydrat, gelöst in 10 mL Methanol, gegeben. Nach einigen Tagen fallen farblose Kristalle aus, die nach dem Abfiltrieren an der Luft getrocknet werden.

### 3.1.5 Synthese von $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2]$

0.200 g (1 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) werden in 5 mL Methanol gelöst und zu einer Lösung aus 0.371 g (1 mmol) Kupfer(II)-perchlorat-Hexahydrat in 10 mL Methanol gegeben. Nach einigen Stunden fallen lilafarbene Kristalle aus, die nach dem Abfiltrieren an der Luft getrocknet werden.

### 3.1.6 Synthese von $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$

0.298 g (1 mmol) Zink(II)-nitrat-Hexahydrat werden in 10 mL Methanol gelöst und zu einer Lösung aus 0.200 g (1 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) in 10 mL Methanol gegeben. Am Rotationsverdampfer wird die Lösung auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens reduziert. Nach einigen Stunden sind farblose Kristalle zu erkennen.

### 3.1.7 Synthese von $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$

0.149 g (0.5 mmol) Zink(II)-nitrat-Hexahydrat werden in 10 mL Ethanol gelöst und zu einer Lösung aus 0.100 g (0.5 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) in 2.5 mL Ethanol gegeben. Nach einigen Stunden sind farblose Kristalle zu beobachten.

### 3.1.8 Synthese von $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$

0.242 g (1 mmol) Kupfer(II)-nitrat Trihydrat werden in 10 mL Methanol gelöst und zu einer Lösung aus 0.200 g (1 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) in 10 mL Methanol gegeben. Das zunächst entstandene lilafarbene Präzipitat wird aus Methanol umkristallisiert, so dass lilafarbene Kristalle entstehen.

### 3.1.9 Synthese von $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$

24 mg (0.1 mmol) Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat werden in 7.5 mL Ethanol gelöst und zu einer Lösung aus 20 mg (0.1 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) in 7.5 mL Ethanol gegeben. Nach einigen Stunden sind lilafarbene Kristalle zu beobachten.

### 3.1.10 Synthese von $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{O}_2\text{COCH}_3]\text{ClO}_4$

0.200 g (1 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) werden in 5 mL Methanol gelöst und zu einer Lösung aus 0.366 mg (1.4 mmol) Nickel(II)-perchlorat-Hexahydrat in 5 mL Methanol gegeben. Es präzipitiert ein gelber Feststoff, der abfiltriert wird. Der Feststoff wird mit Diethylether gewaschen, der mit dem Filtrat vereinigt wird. Nach einigen Tagen ist das Produkt in Form lilafarbener, nadelförmiger Kristalle neben einem gelben Präzipitat zu beobachten.

## 3.2 Synthese der Metall-Cyclam-Komplexe mit Dicarboxylaten

### 3.2.1 Synthese von $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{MeOH}$

Es werden 0.121 g (0.5 mmol) Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat und 0.100 g (0.5 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) in jeweils 10 mL Methanol und 0.083 g (0.5 mmol) Terephthalsäure in 30 mL Dimethylformamid gelöst. Diese drei Lösungen werden zusammen gegeben. Nach einigen Wochen sind violette Kristalle erkennbar.

### 3.2.2 Synthese von $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

0.075 g (0.357 mmol) Dinatriumterephthalat werden in 10 mL Wasser gelöst und tropfenweise zu einer Lösung aus 0.165 g (0.357 mmol)  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2]$  in 10 mL Dimethylformamid gegeben. Nach einigen Tagen sind lilafarbene Kristalle zu beobachten.

### 3.2.3 Synthese von [Cu(cyclam)NO<sub>3</sub>]Hbdc

0.042 g (0.25 mmol) Terephthalsäure werden in 10 mL Dimethylformamid gelöst und zu einer Lösung aus 0.113 g (0.25 mmol) [Cu(cyclam)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · MeOH in 60 mL Methanol gegeben. Das Produkt fällt nach einigen Tagen in Form lilafarbener Kristalle aus.

### 3.2.4 Synthese von [Ni(cyclam)ndc]

26.0 mg (0.1 mmol) Dinatriumnaphthalindicarboxylat werden in 2.8 mL Wasser gelöst und langsam zu einer Lösung aus 45.8 mg (0.1 mmol) [Ni(cyclam)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] in 2.8 mL Dimethylformamid gegeben. Nach einigen Tagen fällt das Produkt in Form lilafarbener Kristalle aus.

#### *Synthese von Na<sub>2</sub>ndc*

0.216 g (1 mmol) Naphthalindicarbonsäure werden in 5 mL Wasser suspendiert und mit 2 mL 1M Natronlauge (2 mmol) versetzt, wodurch eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird filtriert und bei 90 °C bis zur Trockene eingedampft. Als Produkt wird ein weißer Feststoff erhalten.

### 3.2.5 Synthese von [Zn(cyclam)ndc]

#### *Solvothermale Synthese*

54.0 mg (0.25 mmol) Naphthalindicarbonsäure, 34.1 mg (0.25 mmol) Zink(II)-chlorid und 50.1 mg (0.25 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) werden in einen Autoklaveneinsatz mit 8 mL Volumen gegeben und mit 6 mL Dimethylformamid versetzt. Der Einsatz wird mit einem Autoklavenmantel umhüllt und bei 160 °C in einen Umluftofen gestellt. Nach sieben Tagen wird der Autoklav aus dem Ofen genommen. Nachdem der Autoklav abgekühlt ist, wird das Produkt, das in Form farbloser Kristalle vorliegt, abfiltriert und mit Diethylether gewaschen.

#### *Synthese bei Raumtemperatur und Normaldruck*

26.0 mg (0.1 mmol) Dinatriumnaphthalindicarboxylat (Synthese siehe 3.2.4) werden in 2.8 mL destilliertem Wasser gelöst und langsam zu einer Lösung aus 46.5 mg (0.1 mmol) [Zn(cyclam)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] in 2.8 mL Dimethylformamid gegeben. Nach einigen Tagen sind farblose Kristalle in der Reaktionslösung zu beobachten.

### 3.2.6 Synthese von $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ndc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

26.0 mg (0.1 mmol) Dinatriumnaphthalindicarboxylat (Synthese siehe 3.2.4) werden in 2 mL destilliertem Wasser gelöst und langsam zu einer Lösung aus 35.3 mg (0.1 mmol)  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 4 mL destilliertem Wasser gegeben. Nach einigen Wochen sind lilafarbene Kristalle in der Reaktionslösung zu erkennen.

### 3.2.7 Synthese von $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

28.6 mg (0.1 mmol) Dinatriumbiphenyldicarboxylat werden in 2.8 mL destilliertem Wasser gelöst und langsam zu einer Lösung von 45.8 mg (0.1 mmol)  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2]$  in 2.8 mL Dimethylformamid gegeben. Nach einigen Tagen werden Kristalle, die schwach lila gefärbt sind, von der Reaktionslösung abfiltriert.

#### *Synthese von $\text{Na}_2\text{bpdc}$*

0.242 g (1 mmol) Biphenyldicarbonsäure werden in 3 mL destilliertem Wasser suspendiert und mit 2 mL 1M Natronlauge (2 mmol) versetzt, wodurch eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird filtriert und bei 90 °C bis zur Trockene eingedampft. Als Produkt wird ein weißer Feststoff erhalten.

### 3.2.8 Synthese von $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

60.6 mg (0.25 mmol) Dinatriumbiphenyldicarboxylat (Synthese siehe 3.2.7), 34.1 mg (0.25 mmol)  $\text{ZnCl}_2$  und 50.1 mg (0.25 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) werden in einen Autoklaveneinsatz mit 8 mL Volumen gegeben und mit 6 mL Dimethylformamid versetzt. Der Einsatz wird mit einem Autoklavenmantel umhüllt und bei 160 °C in einen Umluftofen gestellt. Nach acht Tagen wird der Autoklav aus dem Ofen genommen. Nachdem der Autoklav abgekühlt ist, wird das Produkt in Form farbloser Kristalle abfiltriert.

### 3.2.9 Synthese von $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{bpdc}$

#### *Solvothermale Synthese*

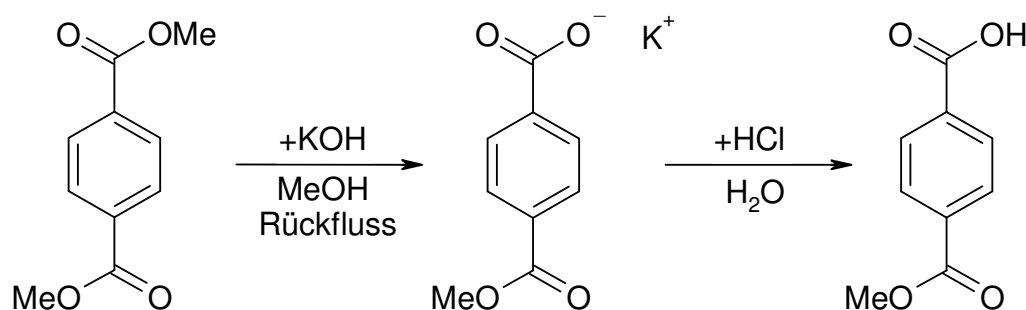
60.6 mg (0.25 mmol) Biphenyldicarbonsäure, 115.7 mg (0.25 mmol)  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2]$  und 6 mL Dimethylformamid werden in einen mit einem Tefloneinsatz mit 8 mL Volumen ausgestatteten Stahlautoklaven gegeben. Dieser wird für sieben Tage bei 140 °C in einen Umluftofen gestellt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt, lilafarbene Kristalle, abfiltriert.

*Synthese bei Raumtemperatur und Normaldruck*

28.6 mg (0.1 mmol) Dinatriumbiphenyldicarboxylat (Synthese siehe 3.2.7) werden in 2.8 mL destilliertem Wasser gelöst und langsam zu einer Lösung aus 46.3 mg (0.1 mmol)  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2]$  in 2.8 mL Dimethylformamid gegeben. Nach einigen Tagen ist die Bildung von lilafarbenen Kristallen in der Reaktionslösung zu beobachten.

### 3.3 Synthese von Terephthalsäuremonomethylester und dessen Umsetzungen zu Metall-Cyclam-Komplexen

#### 3.3.1 Synthese von Terephthalsäuremonomethylester (HMeBdc)



Reaktionsschema der Synthese von Terephthalsäuremonomethylester (HMeBdc) über Kaliummethylterephthalat  $\text{K}(\text{Me})\text{Bdc}$ .

1.94 g (10 mmol) Terephthalsäuredimethylester werden in 30 mL Methanol unter Rückfluss erhitzt, bis sich der Feststoff vollständig gelöst hat. Es werden 0.56 g (10 mmol) Kaliumhydroxid zugegeben und für weitere vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck verdampft, so dass ein weißer Feststoff zurück bleibt. Dieser wird in destilliertem Wasser gelöst und mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Wird die wässrige Phase bis zur Trockene eingedampft, bleibt ein weißer Feststoff, Kaliummethylterephthalat ( $\text{KMeBdc}$ ), zurück. Wird die wässrige Phase hingegen mit konz. Salzsäure versetzt, ist ein weißer Niederschlag zu beobachten. Dieser wird abfiltriert und aus Diethylether umkristallisiert. Das weiße Produkt besteht dann aus Terephthalsäuremonomethylester (HMeBdc).  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO): 3.88 (s, 3H,  $-\text{O}-\text{CH}_3$ ), 8.05 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO): 52.41 ( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ), 129.29 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.54 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 133.09 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 134.75 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 165.56 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 166.50 ( $\text{C}=\text{O}$ ).



### 3.3.2 Synthese von $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

33.0 mg (0.1 mmol)  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$  werden in 2 mL destilliertem Wasser gelöst und zu 21.8 mg (0.1 mmol) Kaliummethylterephthalat, gelöst in 4 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , gegeben. Nach einigen Wochen ist die Bildung von Kristallen zu beobachten, die schwach lila gefärbt sind.

### 3.3.3 Versuche zur Esterhydrolyse von $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit NaOH

53 mg (0.081 mmol)  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  werden in 5 mL destilliertem Wasser gelöst. Von dieser Lösung werden 2.5 mL in ein Rollrandglas überführt. Hierzu werden 13 mg (0.04 mmol)  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$  in 2 mL destilliertem Wasser gegeben. Diese Lösung wird auf zwei Rollrandgläser aufgeteilt. Die Lösung in einem Glas wird unverändert stehen gelassen, während zu der Lösung in dem zweiten Glas 405  $\mu\text{L}$  (0.04 mmol) 0.1 M Natronlauge gegeben werden. In dem Glas mit Basenzusatz ist nach einigen Stunden ein lilafarbener Niederschlag zu erkennen, der abfiltriert wird, während in dem ersten, laugenfreien Glas auch nach einigen Tagen keine Präzipitation zu beobachten ist.

## 3.4 Analytische Methoden

### 3.4.1 Röntgen-Einkristalldiffraktometrie und Strukturanalyse

Die für die Einkristallstrukturanalyse verwendeten Kristalle wurden unter einem Polarisationsmikroskop bezüglich ihrer optischen Qualität und ihrer Abmessungen selektiert. Dies geschah häufig unter wasserfreiem Paraffin, um den Luftkontakt der Kristalle zu minimieren. Die ausgewählten Kristalle wurden mit röntgenamorphem Wachs auf die Spitze einer Glaskapillare mit 0.3 mm Durchmesser angehaftet, die wiederum auf einem Goniometerkopf befestigt war. Die röntgenographische Untersuchungen der Einkristalle wurden auf einem IPDS-Diffraktometer mit Bildplatte (Image Plate Detector System) und Graphit-Monochromator der Firma STOE durchgeführt. Die  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung wurde durch eine Molybdän-Röhre erzeugt, die mit einer Spannung von 50 kV und einer Stromstärke von 30 mA betrieben wurde. Für die bei 213 K durchgeführten Untersuchungen wurde ein Cryostream Cooler der Firma OXFORD SYSTEMS verwendet.

Eine Einkristallstrukturanalyse wurde an einem KAPPA APEX II Diffraktometer mit CCD-Detektor der Firma BRUKER durchgeführt. Es wurde  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung verwendet, die mit einem Graphit-Monochromator erzeugt wurde. Diese Messung wurde bei einer

Temperatur von 173 K durchgeführt, wozu ein Cryostream Cooler der Firma OXFORD SYSTEMS verwendet wurde.

Alle Strukturrechnungen wurden mit der WinGX Software durchgeführt [220]. Die Adsorptionskorrektur erfolgte mit der MULABS Funktion des PLATON Software-Pakets [221]. Für die Strukturbestimmung wurde die Software SHELXS-97 verwendet [222], für die Strukturverfeinerung SHELXL-97 [223].

### 3.4.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverbeugungsuntersuchungen wurden an einem Stadi P Diffraktometer mit Transmissionsgeometrie der Firma STOE durchgeführt. Die verwendete  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung wurde mit einem gebogenen Ge(111)-Kristall erzeugt und mit einem PSD (Positional Sensitive Detector) detektiert. Die Auswertung der aufgenommenen Messdaten erfolgte mit der Software WinXPow 1.08 der Firma STOE.

Die bei Raumtemperatur untersuchten Proben wurden gemörsert und zwischen zwei röntgenamorphen Folien platziert. Einige der Proben wurden zur Minimierung des Luftkontakts in einem Tropfen wasserfreiem Paraffin verrieben. Diese Paste wurde – analog zu den Pulverproben – zwischen zwei röntgenamorphen Folien platziert.

Für die temperaturabhängigen Röntgen-Pulverbeugungsuntersuchungen wurden die Proben gemörsert und anschließend in eine röntgenamorphe, dünnwandige Glaskapillare mit 0,5 mm Außendurchmesser gefüllt. Diese wurde in einen Ofen der Firma STOE eingebracht, der auf dem bereits beschriebenen Stadi P installiert war. Die Proben wurden mit einer Aufheizrate von  $20\text{ °C min}^{-1}$  auf die Temperatur gebracht, bei denen die Messungen erfolgten.

Für die Berechnung von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen aus Einkristallstrukturdaten wurde die Software WinXPow 1.08 der Firma STOE verwendet.

### 3.4.3 Thermogravimetrische Messungen

Die thermogravimetrischen Messungen wurden von Frau Birgit Beiße, Frau Dipl.-Chem. Olga Kufelt und Herrn Dipl.-Chem. Andreas Schaate an einem Simultaneous Thermal Analyser 429 der Firma NETZSCH durchgeführt, die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Proteus Thermal Analysis 4.3.1. Als Probengefäße wurden Korundtiegel mit einem Durchmesser von etwa 5 mm verwendet, die bei den Untersuchungen der nitrathaltigen Verbindungen mit einem Korunddeckel, der mit einem kleinen Loch

versehen war, abgedeckt wurden. Sämtliche Untersuchungen erfolgten unter dynamischer Luftatmosphäre in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C, die Aufheizrate betrug 5 °C min<sup>-1</sup>.

#### **3.4.4 Sorptionsmessungen**

Die Argonsorptionsmessungen wurden von Herrn Dipl.-Chem. Sven Jare Lohmeier an einem Gassorptionssystem Autosorb-1 MP der Firma QUANTACHROME durchgeführt, die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Autosorb 2.11. Die Porenweitenverteilung wurde mit der NLDFT-Methode unter Verwendung des Kerns für Argon bei 87 K für Kohlenstoff mit Schlitzporengeometrie verwendet. Die Proben wurden in eine zylindrische, reagenzglasförmige Messzelle mit einer Länge von 265 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm eingewogen. Vor der Messung wurden die Proben im Feinvakuum bei 150 °C 30 Stunden ausgegast, anschließend wurde die Masse der Probe erneut bestimmt.

#### **3.4.5 Kernspinresonanzspektroskopie**

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Nuclear Magnetic Resonance) in Lösung wurden vom Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover an einem Spektrometer DPX400 Advance mit einer Frequenz von 400 MHz der Firma BRUKER durchgeführt. Die zu untersuchenden Proben wurden in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst, die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der Software MestreC 2.3a der Firma MESTRELAB RESEARCH.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Produkte, die aus den im vorhergehenden Kapitel aufgeführten Synthesen hervorgegangen sind, charakterisiert. Die Eigenschaften der Produkte, teilweise ergänzt durch bereits in der Literatur beschriebene Angaben, werden verglichen und diskutiert. Es werden zuerst Metall-Cyclam-Komplexe mit dem monodentaten Ligand  $\text{Cl}^-$  beschrieben, gefolgt von Komplexen mit dem sowohl als mono- als auch als bidentater Ligand auftretenden  $\text{NO}_3^-$ . Anschließend werden Komplexe mit den bidentaten Liganden  $\text{H}_3\text{COCO}_2^-$  sowie den Dicarboxylaten  $\text{bdc}^{2-}$ ,  $\text{ndc}^{2-}$  und  $\text{bpd}c^{2-}$  beschrieben. Im letzten Abschnitt wird ein Komplex mit dem monodentaten Ligand  $\text{Mebdc}^-$  vorgestellt, bei dem durch eine Esterhydrolyse eine weitere Koordinationsstelle generiert werden kann.

### 4.1 Metall-Cyclam-Komplexe mit $\text{Cl}^-$ als Ligand

Die Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$  wurde bereits 1965 veröffentlicht [36], die Struktur von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$  ist ebenfalls bekannt [39]. In der Literatur werden an einer mit Dichloro(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan)-kupfer(II) benannten Verbindung zwar UV-vis- und NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt, Kristalldaten für die Verbindung liegen aber nicht vor [224]. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Verbindung  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 6.095(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.408(3) \text{ \AA}$  und  $c = 14.921(6) \text{ \AA}$ . Die Winkel zwischen den Achsen betragen  $\alpha = 88.86(5)^\circ$ ,  $\beta = 89.06(4)^\circ$  und  $\gamma = 79.70(4)^\circ$ , so dass sich für die Elementarzelle, die zwei Formeleinheiten enthält ( $Z = 2$ ), ein Volumen von  $V = 852.0(5) \text{ \AA}^3$  ergibt. Der  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ -Komplex liegt in der Verbindung  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in Form von zwei kristallographisch nichtäquivalenten Einheiten vor. Die Kupferatome liegen jeweils auf einem kristallographischen Inversionszentrum und sind oktaedrisch koordiniert. Wie in Abbildung 24 gezeigt, koordinieren die vier Stickstoffatome der planaren Cyclamringe die äquatorialen Koordinationsstellen der Kupferatome ( $d(\text{Cu1-N1}) = 2.016 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cu1-N2}) = 2.020 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cu2-N3}) = 2.025 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cu2-N4}) = 2.008 \text{ \AA}$ ), während die axialen Stellen von Chloratomen besetzt werden ( $d(\text{Cu1-Cl1}) = 2.887 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cu2-Cl2}) = 2.841 \text{ \AA}$ ). Die Koordinationspolyeder der Kupferatome sind keine idealen Oktaeder. Zum Einen sind sie entlang der  $\text{Cl-Cu-Cl}'$ -Achsen gezerrt (Jahn-Teller-Verzerrung), zum Anderen stehen

diese Achsen nicht senkrecht zu den Flächen, die von den vier Stickstoffatomen um das Kupferatom gebildet werden. Bei dem Oktaeder um das Cu1-Atom weicht die Cl1-Cu1-Cl1'-Achse um  $2.6^\circ$  von der Flächennormalen ab, bei dem Cu2-Oktaeder um  $4.6^\circ$ . Die Oktaeder, die um das Kupferatom Cu2 gebildet werden, sind über zwei symmetrieäquivalente Wassermoleküle, die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chloratomen ausbilden, zu in  $[\bar{1}10]$ -Richtung verlaufenden Ketten verknüpft ( $d(\text{Cl2-O2}) = 3.201 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cl2-O2}') = 3.196 \text{ \AA}$ ). Die Wassermoleküle bilden eine Wasserstoffbrückenbindung zu jeweils einem weiteren Wassermolekül aus ( $d(\text{O2-O1}) = 2.792 \text{ \AA}$ ), von dem wiederum eine

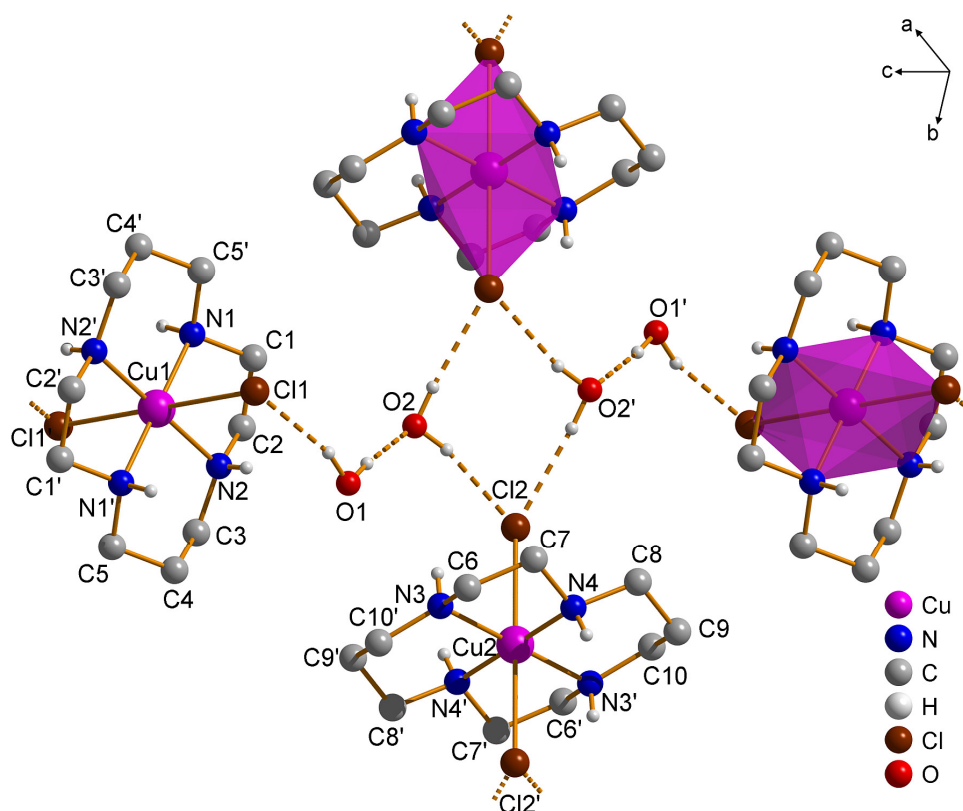


Abbildung 24: Kristallstruktur der Verbindung  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ; monomere  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ -Einheiten sind über Kristallwassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft, so dass ein 2D-Netzwerk ausgebildet wird. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

Wasserstoffbrückenbindung zu einem Chloratom des Oktaeders, der um das Kupferatom Cu1 gebildet wird, auftritt ( $d(\text{O1-Cl1}) = 3.127 \text{ \AA}$ ). Durch die Wassermoleküle sind die monomeren  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ -Einheiten zu Netzen verknüpft, die in der (110)-Ebene verlaufen (Abbildung 25). Das in Abbildung 26 gezeigte Röntgen-Pulverdiffraktogramm, das von der Verbindung nach Lagerung an Luft aufgenommen wurde, weist eine sehr gute Übereinstimmung mit dem aus Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm auf.

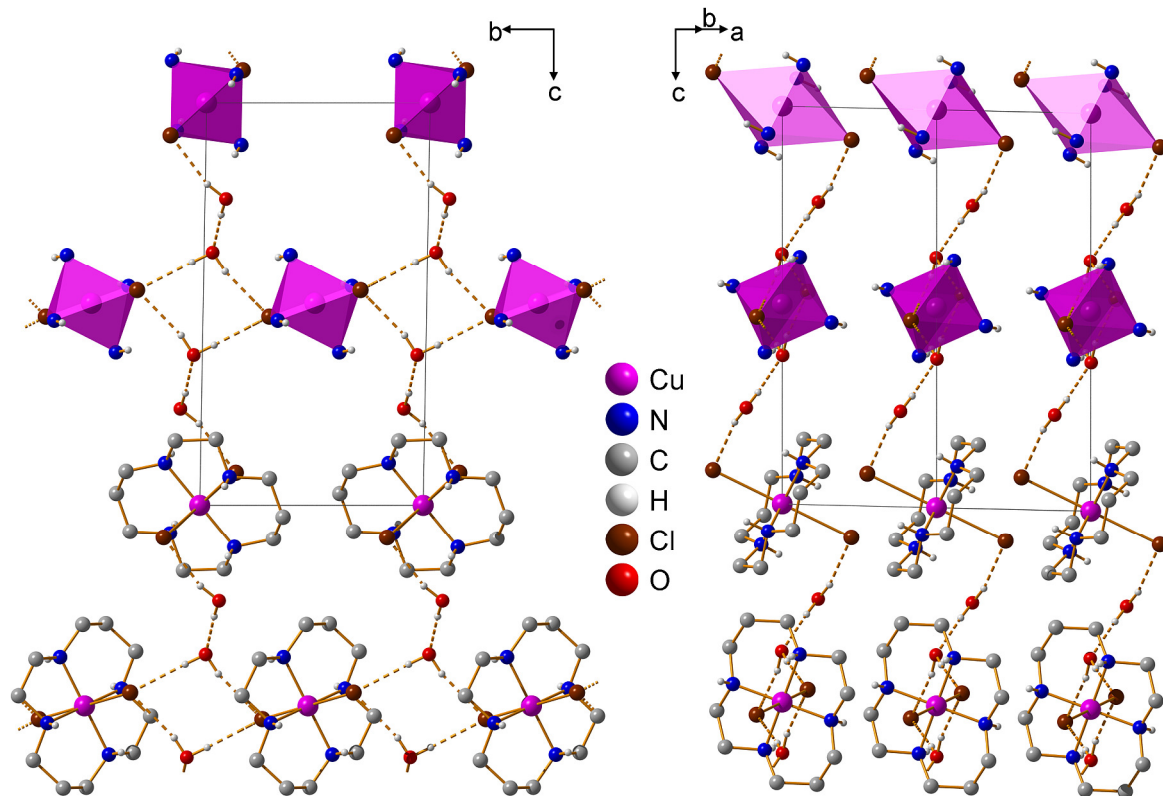


Abbildung 25: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; Blickrichtung entlang der  $a$ -Achse auf die in der  $(110)$ -Ebene liegenden Netze (links) und entlang dieser Netze (rechts). Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind, ebenso wie die Kohlenstoffatome im oberen Teil der Abbildung, nicht dargestellt.

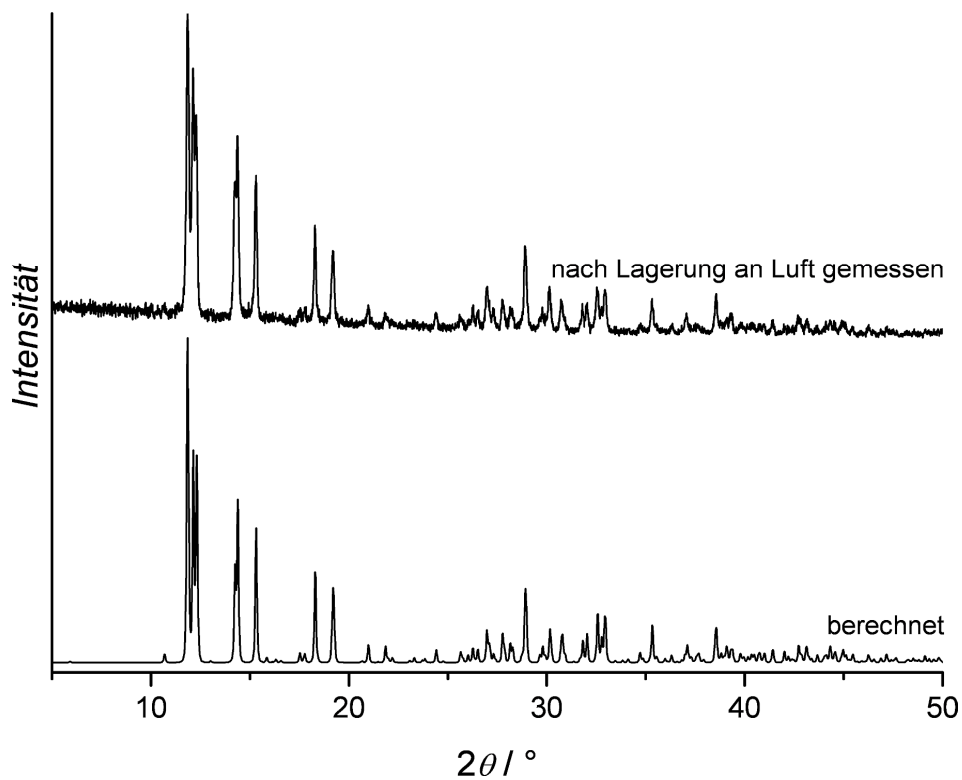


Abbildung 26: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben).

Das zeigt, dass die Verbindung bei Raumtemperatur luftstabil ist. Um strukturelle Änderungen bzw. die Stabilität der Verbindung bei thermischer Behandlung zu untersuchen, wurden Heiz-XRD-Messungen durchgeführt (die Diffraktogramme sind im Anhang C 1 dargestellt). Anhand der in einem Temperaturbereich zwischen 25 °C und 90 °C aufgenommenen Diffraktogramme ist keine strukturelle Änderung zu erkennen, es treten ausschließlich die Reflexe der Ausgangsverbindung auf. Die Intensitäten dieser Reflexe werden bei 100 °C geringer, bei 110 °C sind sie nicht mehr zu erkennen. Ab 100 °C sind die Reflexe einer zweiten Phase zu beobachten, deren Intensitäten bei 110 °C zu- und bei höheren Temperaturen wieder abnehmen, bis bei 180 °C nur noch der ehemals intensivste Reflex dieser Phase als sehr schwacher Reflex zu beobachten ist. Ab 120 °C sind die Reflexe einer dritten Phase zu erkennen, deren Reflexe in den Diffraktogrammen, die zwischen 180 °C und 260 °C aufgenommen wurden, ausschließlich auftreten (mit Ausnahme des eben beschriebenen, sehr schwachen Reflexes bei 180 °C). Bei 270 °C sind noch zwei schwache Reflexe zu beobachten, bei 280 °C sind keine Reflexe mehr zu erkennen. Die in den zwischen 180 °C und 260 °C aufgenommenen Diffraktogrammen auftretenden Reflexe werden durch die wasserfreie Verbindung  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$  hervorgerufen, wie ein Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mit einem aus Einkristallstrukturdaten von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$  berechneten zeigt (Abbildung 27) [225].

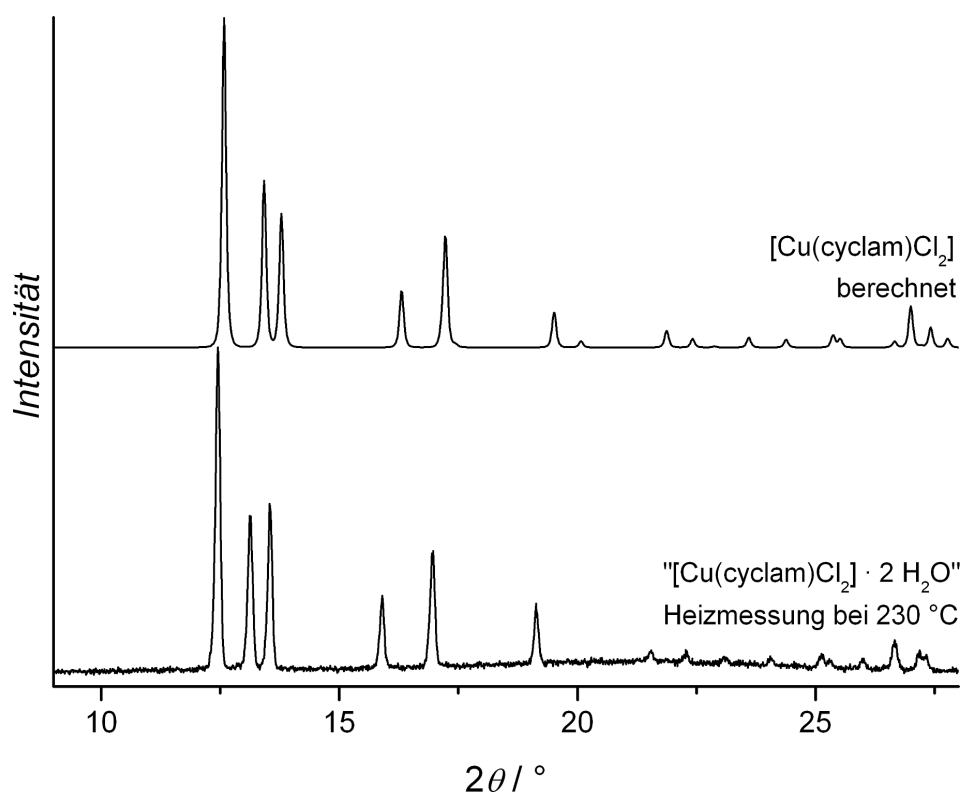


Abbildung 27: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Ausgangsverbindung  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , bei 230 °C aufgenommen, und von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ , berechnet aus Einkristallstrukturdaten aus Lit. [225].

Die Kristalldaten stammen aus einer Einkristallstrukturanalyse, die von Georg Platz an einem von ihm synthetisierten Einkristall durchgeführt wurde [225]. Die Lagen der Reflexe sind bei der Heizmessung leicht zu kleineren Beugungswinkeln, also zu größeren Gitterkonstanten, verschoben. Das wird auf die unterschiedlichen Temperaturen, bei denen die Messungen durchgeführt wurden (die Einkristallstrukturanalyse wurde bei  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt), zurückgeführt. Anhand der Heiz-XRD-Messungen kann gezeigt werden, dass das Ausgangsmaterial,  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ , bis  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  stabil ist. Zwischen  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  gibt es die Wassermoleküle ab, was zu  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$  führt. Diese Verbindung ist bis  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  stabil, bei höherer Temperatur wird sie zersetzt.

Im Folgenden wird die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte und charakterisierte Verbindung mit in der Literatur beschriebenen Strukturen verglichen, die zum Einen mit Chlor und Cyclam dieselben Liganden, aber mit Nickel [41] und Zink [39] andere Zentralatome besitzen, und zum Anderen mit Komplexen, die ebenfalls einen Kupfer-Cyclam-Ring, aber mit Brom- bzw. Iodatomen [226 bzw. 227] andere axiale Liganden aufweisen. In allen fünf Verbindungen ist das Metallatom oktaedrisch koordiniert (die Bindungslängen sind in Tabelle 2 aufgeführt), wobei lediglich in  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$  zwei kristallographisch nichtäquivalente Metallatome bzw. Koordinationspolyeder auftreten. Des Weiteren enthält nur diese Verbindung Kristallwasser. Ein Vergleich von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$  mit  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$  und  $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$  zeigt, dass die Bindungslängen zwischen dem Metallzentrum und den Liganden von Nickel zu Zink zunehmen, da das Zinkatom etwas größer ist als das Nickelatom. Die Bindungslängen zwischen den Kupferatomen und den äquatorialen Stickstoffatomen nehmen, im Vergleich zu den Nickel bzw. Zink enthaltenden Oktaedern, ab, während die Bindungslängen zu den

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen in  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Br}_2]$  und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{I}_2]$ . Die Werte für die Nickel- und Zinkverbindungen wurden aus den Kristalldaten aus Lit. [41] und [39] ermittelt, für die brom- bzw. iodhaltige Kupferverbindung aus Lit. [226] und [227].

	$d(\text{M1-N1}) / \text{Å}$	$d(\text{M1-N2}) / \text{Å}$	$d(\text{M1-X1})^* / \text{Å}$
$[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$	2.067	2.067	2.510
$[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$	2.090	2.103	2.665
$[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$	2.016/2.025 <sup>#</sup>	2.020/2.008 <sup>#</sup>	2.887/2.841 <sup>#</sup>
$[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Br}_2]$	2.016	2.023	2.953
$[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{I}_2]$	2.020	2.027	3.193

\*X = Halogen-Ligand

<sup>#</sup>Die ersten Werte geben die Bindungslängen am Cu1 an, die zweiten die am Cu2.



axialen Chloratomen zunehmen. Diese axiale Verzerrung der Koordinationspolyeder ist typisch für Kupfer und als Jahn-Teller-Effekt bekannt.

Die Verbindungen  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Br}_2]$  und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{I}_2]$  zeigen sehr ähnliche Bindungslängen zwischen den Stickstoff- und Kupferatomen, während die Bindungslängen zwischen den Kupferatomen und den axialen Liganden von Chlor über Brom zu Iod zunehmen. Die Bindungslängenzunahme korreliert mit der Zunahme der Atomgröße von Chlor über Brom zu Iod.

## 4.2 Metall-Cyclam-Komplexe mit $\text{NO}_3^-$ als Ligand

In den folgenden Abschnitten werden die Strukturen der Metallkomplexe beschrieben, die Cyclam und Nitratmoleküle als Liganden enthalten. Anhand von thermogravimetrischen Untersuchungen werden die thermischen Stabilitäten dieser Verbindungen diskutiert.

### 4.2.1 $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$

Die Verbindung  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a = 17.517(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.297(5) \text{ \AA}$  und  $c = 13.137(5) \text{ \AA}$ , der monokline Winkel weist einen Wert von  $\beta = 121.32(2)^\circ$  auf. Die Elementarzelle besitzt ein Volumen von  $V = 1824.2(13) \text{ \AA}^3$  und enthält vier Formeleinheiten ( $Z = 4$ ). Die Zinkatome liegen auf einem kristallographischen Inversionszentrum und sind oktaedrisch koordiniert. Wie in Abbildung 28 gezeigt, besetzen die vier Stickstoffatome des Cyclamrings, der eine planare Konformation aufweist, die vier äquatorialen Koordinationsstellen ( $d(\text{Zn1-N1}) = 2.089 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Zn1-N2}) = 2.088 \text{ \AA}$ ), während die beiden axialen Koordinationsstellen jeweils von einem Sauerstoffatom eines Nitratmoleküls besetzt werden ( $d(\text{Zn1-O1}) = 2.330 \text{ \AA}$ ). Ein weiteres Sauerstoffatom des Nitratmoleküls bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu einer Aminfunktion des Cyclams aus ( $d(\text{O2-N1}) = 2.974 \text{ \AA}$ ). Das dritte Sauerstoffatom des Nitratmoleküls bildet zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus, eine zu einer Aminfunktion des benachbarten  $[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Rings ( $d(\text{O3-N2}') = 3.003 \text{ \AA}$ ) und eine zu dem Sauerstoffatom des fehlgeordneten Methanolmoleküls ( $d(\text{O3-O4}) = 3.062 \text{ \AA}$ ). Durch diese Wasserstoffbrückenbindungen werden die monomeren  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ -Einheiten zu Ketten verknüpft, die in  $[101]$ -Richtung verlaufen (Abbildung 29). Der Abstand zwischen zwei Zinkatomen innerhalb dieser Ketten beträgt  $d(\text{Zn1-Zn1}') = 7.749 \text{ \AA}$ .

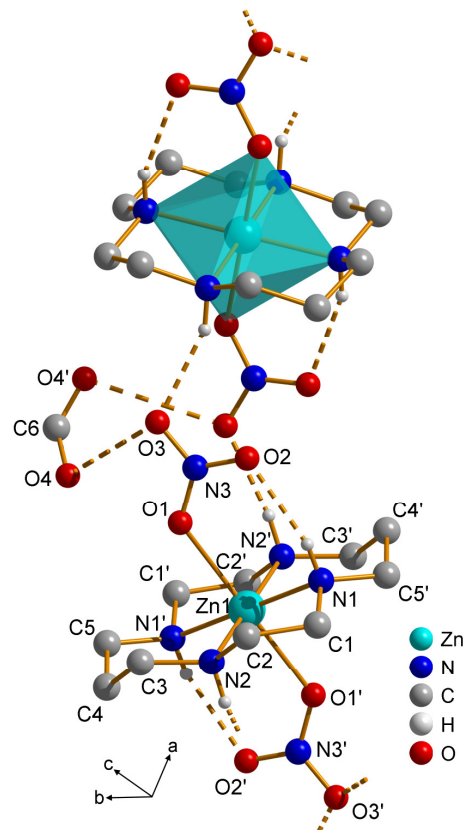


Abbildung 28: Kristallstruktur von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$ . Es bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den monomeren  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ -Einheiten, die dadurch zu Ketten verknüpft werden, und zwischen den Nitratgruppen und den fehlgeordneten Methanolmolekülen. Die Wasserstoffatome der Methyl- und Methylgruppen sind nicht dargestellt.

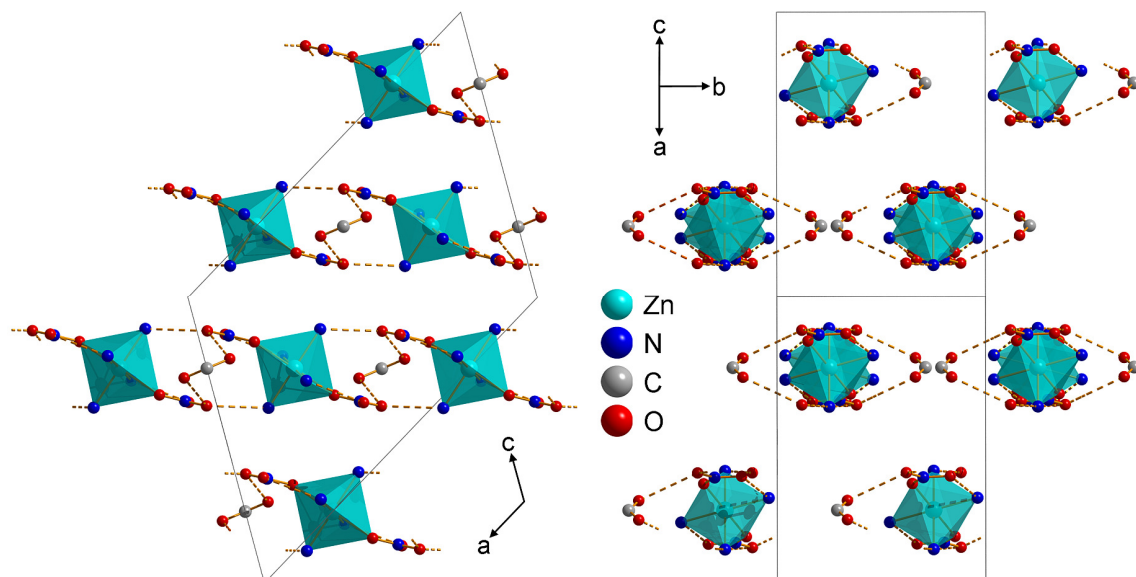


Abbildung 29: Kristallstruktur von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$ . Monomere  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ -Einheiten sind durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten verknüpft, die in  $[101]$ -Richtung verlaufen. Die fehlgeordneten Methanolmoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Nitratgruppen aus. Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse auf die Ketten (links) und entlang der Ketten (rechts). Die Kohlenstoffatome des Cyclams und Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Die Verbindung fällt in Form farbloser, klarer Kristalle aus der Reaktionslösung aus. Die Kristalle werden milchig trüb, wenn sie von der Reaktionslösung getrennt und an Luft gelagert werden. Das von dem milchigen Feststoff aufgenommene Diffraktogramm weist darauf hin, dass das untersuchte Material weiterhin kristallin ist, es zeigt aber keine Übereinstimmung mit dem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (Abbildung 30). Da die Ausgangsstruktur methanolhaltig ist, kann vermutet werden, dass das Methanol bei der Lagerung an Luft abgegeben wird. Das unter Minimierung des Luftkontakts (durch Entnahme der Kristalle direkt aus der Reaktionslösung und Verreibung mit wasserfreiem Paraffin) aufgenommene Diffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm. Es konnte auch die im nächsten Abschnitt beschriebene methanolfreie Verbindung  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  hergestellt und charakterisiert werden. Ein aus Einkristallstrukturdaten berechnetes Diffraktogramm weist gute Übereinstimmungen sowohl mit dem von dieser Verbindung als auch von der methanolhaltigen Verbindung nach Lagerung an Luft aufgenommenem Diffraktogramm auf. Es kann also gezeigt werden, dass  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  bei Lagerung an Luft die Methanolkoleküle abgibt, was zu  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  führt.

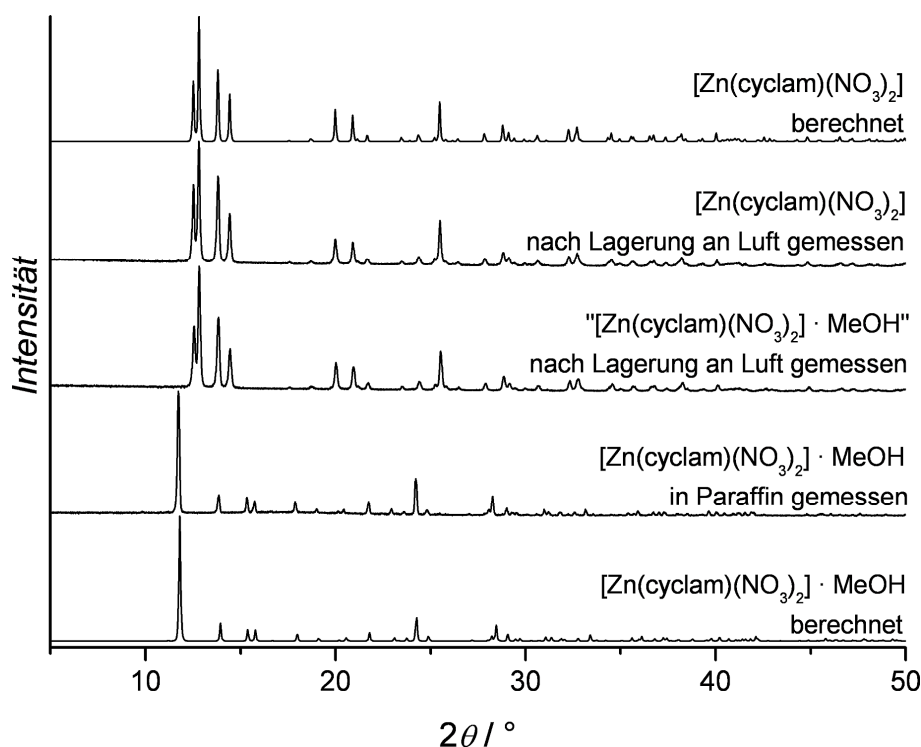


Abbildung 30: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Zink-Cyclam-Nitrat-Verbindungen. Diffraktogramme von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$ ; aus Einkristalldaten berechnet (unten), in Paraffin (zweites von unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (Mitte). Diffraktogramme von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ ; gemessen nach Lagerung an Luft (zweites von oben) und aus Einkristalldaten berechnet (oben).

#### 4.2.2 [Zn(cyclam)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Die Verbindung [Zn(cyclam)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ist isostrukturell zu der in Lit. [16] beschriebenen Verbindung [Ni(cyclam)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. [Zn(cyclam)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] kristallisiert in der ebenfalls monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 7.774(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.811(4) \text{ \AA}$  und  $c = 9.022(4) \text{ \AA}$  sowie einem monoklinen Winkel von  $\beta = 114.69(5)^\circ$ . In einer Elementarzelle, die ein Volumen von  $V = 816.3(6) \text{ \AA}^3$  besitzt, sind zwei Formeleinheiten enthalten ( $Z = 2$ ). Das oktaedrisch koordinierte Zinkatom ist auf einem kristallographischen Inversionszentrum lokalisiert (Abbildung 31). Die vier äquatorialen Koordinationsstellen werden von den Stickstoffatomen des planaren Cyclamrings eingenommen ( $d(\text{Zn1-N1}) = 2.095 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Zn1-N2}) = 2.085 \text{ \AA}$ ), die beiden axialen Koordinationsstellen werden jeweils von einem Sauerstoffatom einer Nitratgruppe besetzt ( $d(\text{Zn1-O1}) = 2.316 \text{ \AA}$ ). Die Struktur besteht aus monomeren [Zn(cyclam)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Einheiten, die keinerlei Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen (Abbildung 32), wodurch sie sich von der methanolhaltigen Struktur unterscheidet (neben der Tatsache, dass die eine Struktur Methanol enthält, die andere eben methanolfrei ist).

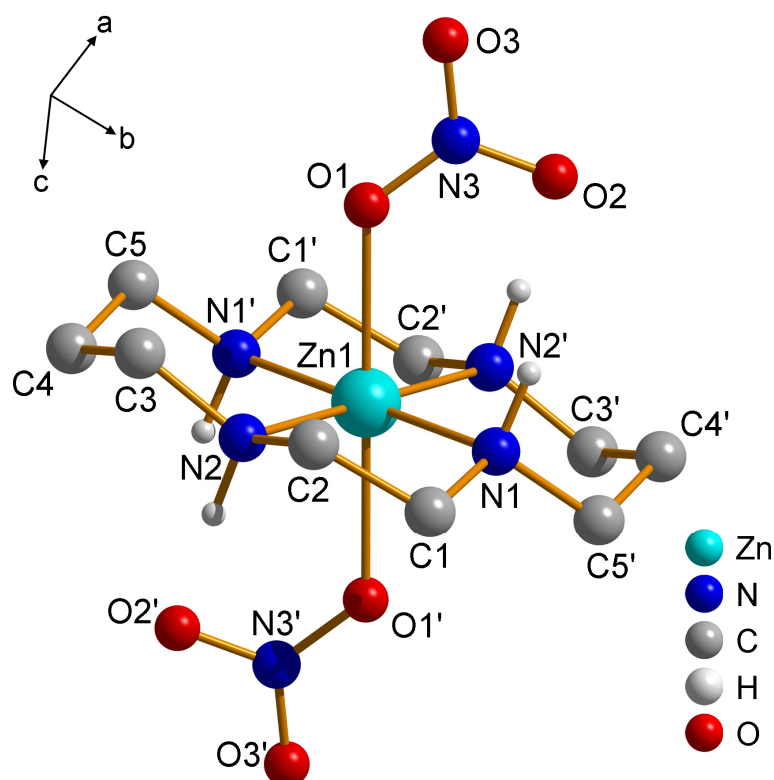


Abbildung 31: Kristallstruktur von [Zn(cyclam)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: monomere [Zn(cyclam)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Einheit. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

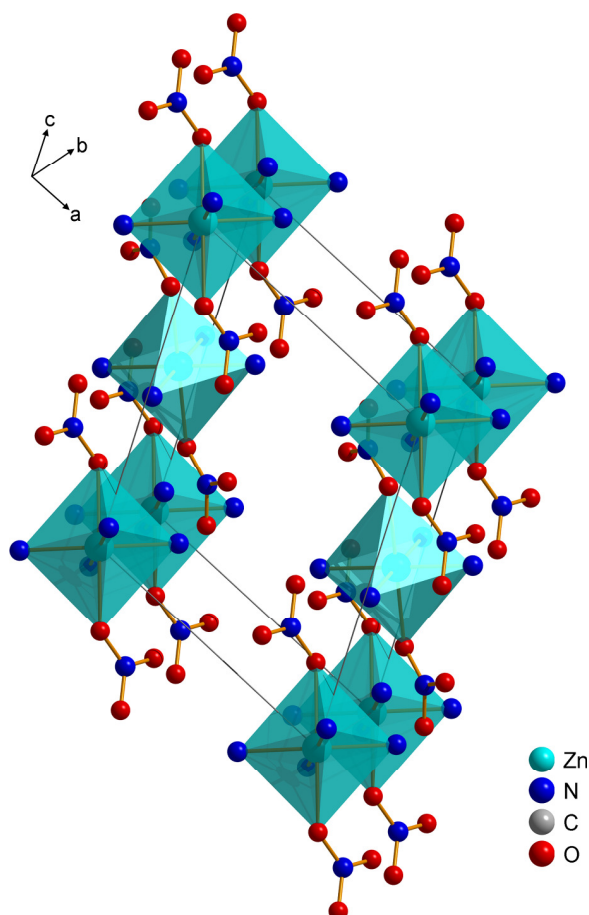


Abbildung 32: Kristallstruktur von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ : Elementarzelle. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Darüber hinaus sind die Nitratgruppen unterschiedlich orientiert in Bezug auf die Aminfunktion der Cyclamringe (Abbildung 33). Während bei der methanolhaltigen Verbindung die Nitratgruppe so angeordnet ist, dass das Sauerstoffatom der Nitratgruppe mit der Aminfunktion des Cyclamrings eine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet, ist sie bei der

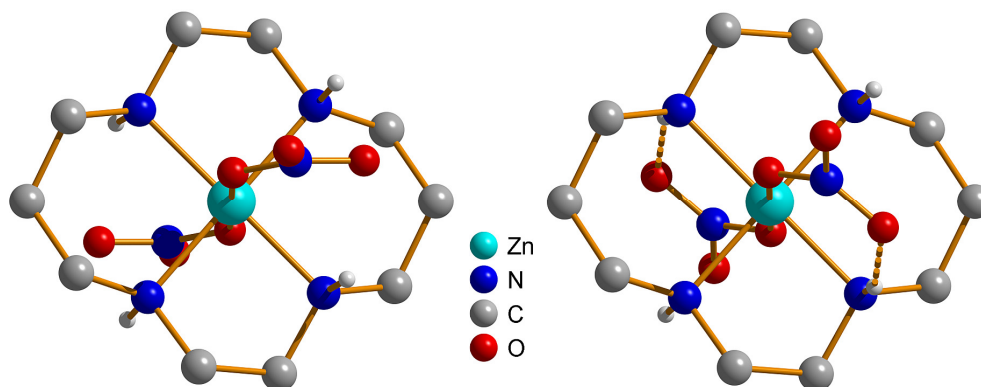


Abbildung 33: Kristallstrukturen von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  (links) und  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  (rechts): monomere  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ -Einheiten. Die Nitratgruppe ist in Bezug auf die Aminfunktion des Cyclamrings unterschiedlich orientiert. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

methanolfreien Verbindung um die Zn1-O1-Bindung gedreht, so dass das Sauerstoffatom keine Wasserstoffbrückenbindung mehr zu der Aminfunktion des Cyclamrings ausbildet. Das Diffraktogramm, das von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  nach Lagerung an Luft aufgenommen wurde, weist eine große Übereinstimmung mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm auf (Abbildung 30) und zeigt, dass die Verbindung bei Raumtemperatur luftstabil ist. Die thermische Stabilität dieser Verbindung wird in Abschnitt 4.2.7 beschrieben.

### 4.2.3 $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$

Die Verbindung  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  ist isostrukturell zu der oben beschriebenen methanolhaltigen Zinkverbindung.  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 17.342(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.113(5) \text{ \AA}$  sowie  $c = 13.248(5) \text{ \AA}$  und einem monoklinen Winkel von  $\beta = 119.91(2)^\circ$ . Es sind vier Formeleinheiten pro Elementarzelle vorhanden ( $Z = 4$ ), eine Elementarzelle umschließt ein Volumen von  $V = 1814.8(13) \text{ \AA}^3$ . Das Kupferatom ist ebenfalls auf einem kristallographischen Inversionszentrum lokalisiert und weist eine oktaedrische Koordination auf (Abbildung 34), wobei anhand der Verzerrung des Oktaeders der für Kupfer typische Jahn-Teller-Effekt zu erkennen ist. Im Vergleich zu der Zinkverbindung nehmen die Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und den äquatorialen Stickstoffatomen des Cyclamrings ab ( $d(\text{Cu1-N1}) = 2.014 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cu1-N2}) = 2.016 \text{ \AA}$ ), während die Abstände zu den axialen Sauerstoffatomen der Nitratgruppe zunehmen ( $d(\text{Cu1-O1}) = 2.528 \text{ \AA}$ ). Die beiden anderen Sauerstoffatome der Nitratgruppen sind an drei Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt: eine zu einer Aminfunktion des Cyclams ( $d(\text{O2-N1}) = 2.977 \text{ \AA}$ ), eine zu dem Sauerstoffatom des fehlgeordneten Methanolmoleküls ( $d(\text{O3-O4}) = 3.174 \text{ \AA}$ ) sowie eine zu einer Aminfunktion des benachbarten  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Rings ( $d(\text{O3-N2}') = 2.960 \text{ \AA}$ ). Durch die letztgenannte Wasserstoffbrückenbindungen werden die monomeren  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ -Einheiten zu Ketten verknüpft, die in  $[101]$ -Richtung verlaufen (Abbildung 35). Der Abstand zwischen zwei Kupferatomen innerhalb dieser Ketten ist mit  $d(\text{Cu1-Cu1}') = 7.860 \text{ \AA}$  etwas größer als der entsprechende Abstand in der Zinkverbindung.

Werden die lilafarbenen, klaren Kristalle von der Reaktionslösung getrennt und an Luft gelagert, so ist bei der Kupferverbindung – wie auch bei der Zinkverbindung – eine Trübung zu beobachten. Dass sich bei der Lagerung an Luft die strukturellen

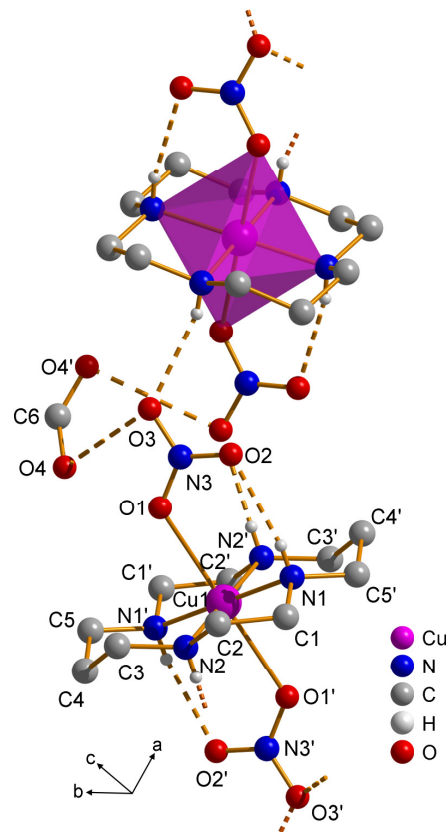


Abbildung 34: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$ . Es bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den monomeren  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ -Einheiten, die dadurch zu Ketten verknüpft werden, sowie zwischen den Nitratgruppen und den fehlgeordneten Methanolmolekülen. Die Wasserstoffatome der Methylene- und Methylgruppen sind nicht dargestellt.

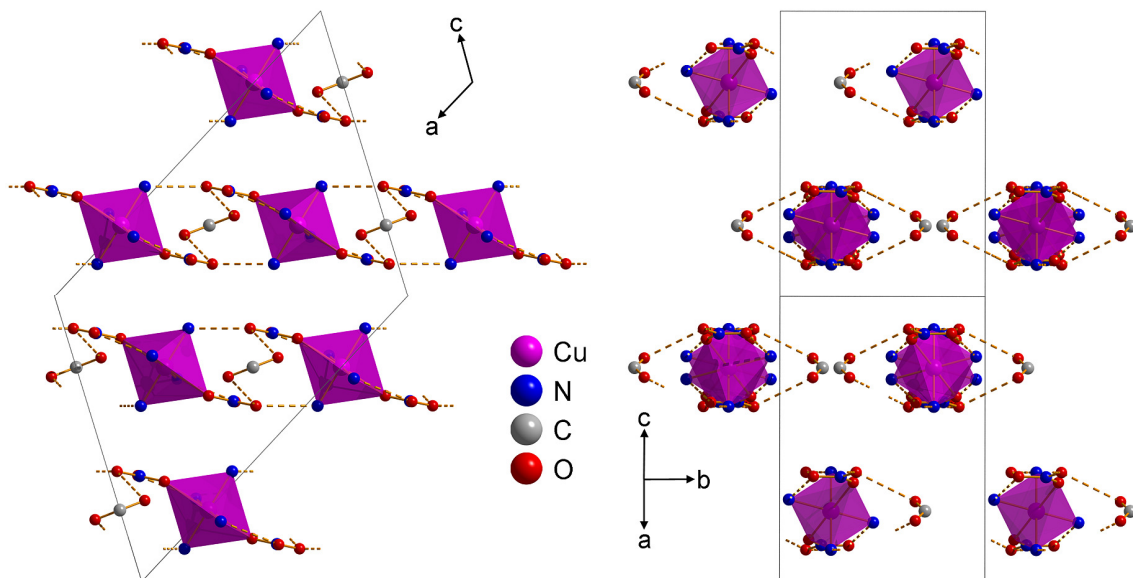


Abbildung 35: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$ . Monomere  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ -Einheiten sind durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten verknüpft, die in  $[101]$ -Richtung verlaufen. Die fehlgeordneten Methanolmoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Nitratgruppen aus. Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse auf die Ketten (links) und entlang der Ketten (rechts). Die Kohlenstoffatome des Cyclams und die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Eigenschaften des Produkts ändern, ist anhand der in Abbildung 36 gezeigten Diffraktogramme zu erkennen. Das aus den Einkristalldaten berechnete Diffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Diffraktogramm, das von der Probe aufgenommen wurde, unmittelbar nachdem sie zur Minimierung des Luftkontakts in Paraffin verrieben wurde. Das nach Lagerung an Luft aufgenommene Diffraktogramm zeigt hingegen, dass das untersuchte Material weiterhin kristallin ist, aber eine andere Struktur besitzt, die sich auch von der Struktur der methanolfreien Zinkverbindung unterscheidet. Es kann vermutet werden, dass auch bei  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  die Strukturänderung während der Lagerung an Luft durch die Abgabe der Methanolkole hervorgerufen wird. Es wurden weitere Synthesen durchgeführt, aus denen die methanolfreie Verbindung  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  hervorging, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Das aus den Einkristallstrukturdaten dieser Struktur berechnete Diffraktogramm weist gute Übereinstimmungen sowohl mit dem von dieser Verbindung als auch von der methanolhaltigen Verbindung nach Lagerung an Luft aufgenommenem Diffraktogramm auf. Es kann also gezeigt werden, dass  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  bei Lagerung an Luft die Methanolkole abgibt, was zu  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  führt.

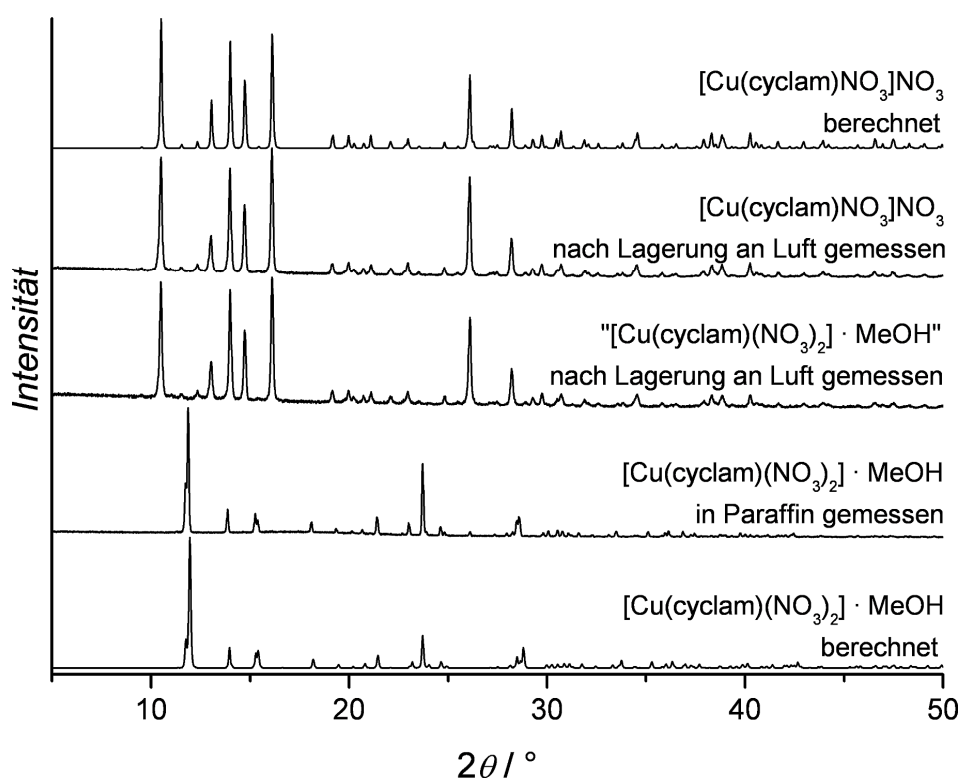


Abbildung 36: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Kupfer-Cyclam-Nitrat-Verbindungen. Diffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$ ; aus Einkristalldaten berechnet (unten), in Paraffin (zweites von unten) und nach Lagerung in Luft gemessen (Mitte). Diffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ ; gemessen nach Lagerung an Luft (zweites von oben) und aus Einkristalldaten berechnet (oben).



#### 4.2.4 [Cu(cyclam)NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>

Die Verbindung [Cu(cyclam)NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> kristallisiert wie die anderen Cyclam-Nitrat-Komplexe in einer monoklinen Raumgruppe, in  $P2_1/c$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a = 9.491(4)$  Å,  $b = 13.646(4)$  Å und  $c = 14.248(9)$  Å. Mit einem monoklinen Winkel von  $\beta = 117.56(4)^\circ$  ergibt sich pro Elementarzelle ein Volumen von  $V = 1635.9(13)$  Å<sup>3</sup>, in dem vier Formeleinheiten enthalten sind ( $Z = 4$ ). Das Kupferatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert (Abbildung 37), es liegt jedoch nicht auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die vier äquatorialen Koordinationsstellen werden von den Stickstoffatomen des Cyclamrings eingenommen ( $d(\text{Cu1-N1}) = 2.011$  Å,  $d(\text{Cu1-N2}) = 2.017$  Å,  $d(\text{Cu1-N3}) = 2.018$  Å,  $d(\text{Cu1-N4}) = 2.014$  Å), während die axialen Koordinationsstellen von Nitrat-Sauerstoffatomen besetzt sind ( $d(\text{Cu1-O1}) = 2.489$  Å,  $d(\text{Cu1-O2}) = 2.512$  Å). Die Nitratmoleküle fungieren als Linkermoleküle, die die [Cu(cyclam)]<sup>2+</sup>-Ringe miteinander verbinden. Während zwei der Sauerstoffatome dieser Nitratmoleküle Bindungen zu jeweils einem Kupferatom ausbilden, ist das dritte Sauerstoffatom an zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu jeweils einer Aminfunktion der benachbarten Azamakrocyclen

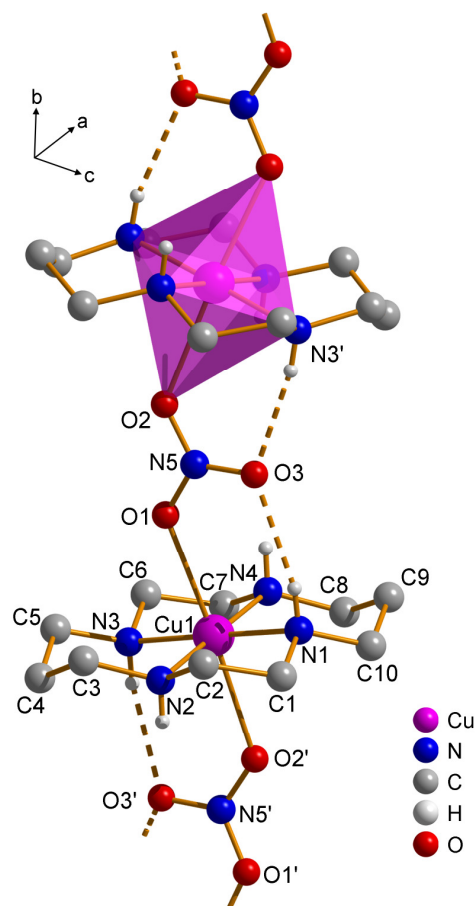


Abbildung 37: Kristallstruktur von [Cu(cyclam)NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>. [Cu(cyclam)]<sup>2+</sup>-Ringe sind durch Nitratmoleküle zu Ketten verbunden. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

beteiligt ( $d(\text{O3-N1}) = 3.058 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{O3-N3}') = 3.010 \text{ \AA}$ ). Die Ladungen der dadurch gebildeten  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]^+$ -Ketten, die in  $[010]$ -Richtung verlaufen, werden durch weitere, in die Struktur integrierte Nitratmoleküle ausgeglichen (Abbildung 38).

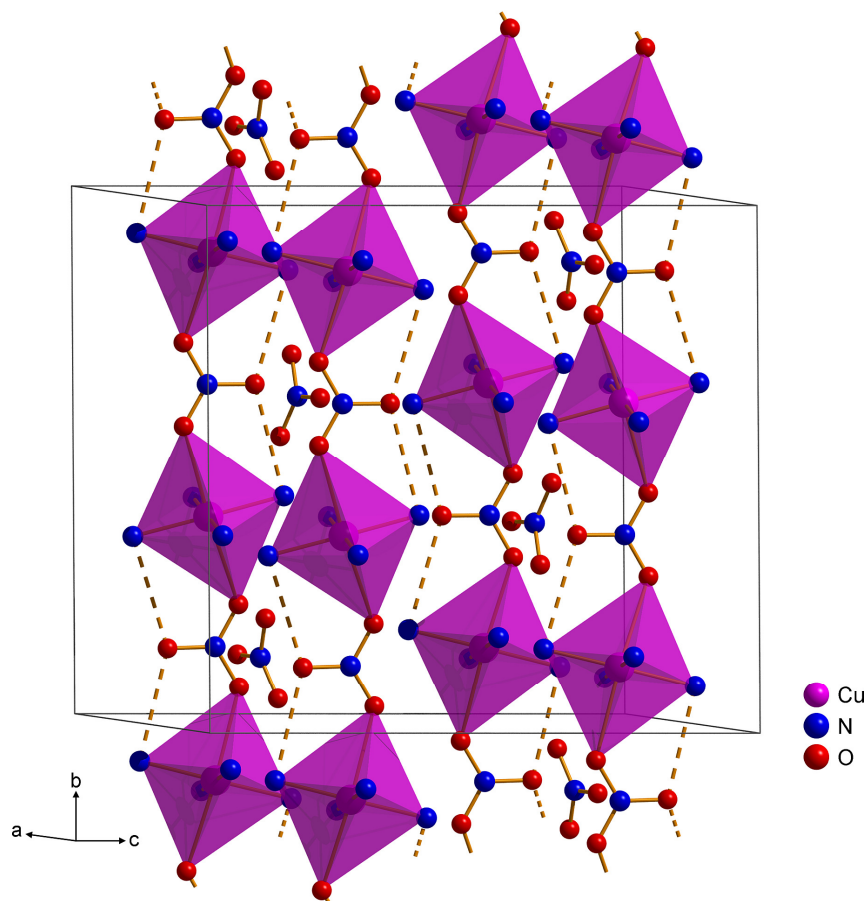


Abbildung 38: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ . Die Hälfte der Nitratmoleküle fungiert als Linkermoleküle, während die andere Hälfte die Ladungen der in  $[010]$ -Richtung verlaufenden  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]^+$ -Ketten ausgleichen.

Das Diffraktogramm, das von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  nach Lagerung an Luft aufgenommen wurde, weist eine große Übereinstimmung mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm auf (Abbildung 36) und zeigt, dass die Verbindung bei Raumtemperatur luftstabil ist. Die thermische Stabilität dieser Verbindung ist in Abschnitt 4.2.7 beschrieben.

An Komplexen, in denen Cyclam- und Nitratmoleküle an Kupferatome koordiniert sind, wurden bereits verschiedene Untersuchungen durchgeführt. So wurde die Standardbildungsenthalpie für  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  bestimmt [228] und elektrochemische, UV-vis- und EPR-spektroskopische Untersuchungen an einer Verbindung durchgeführt, die die Autoren mal mit  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  und mal mit  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  beschreiben [75].

Kristallstrukturdaten für Kupfer-Cyclam-Komplexe mit Nitratliganden waren bisher jedoch nicht bekannt.

Wie schon in Abschnitt 2.2 beschrieben sind bereits Koordinationsverbindungen bekannt, in denen Kupferatome von tetraazamakrocyclischen Chelatliganden sowie Nitratmolekülen koordiniert werden. Je nach verwendetem Cyclamderivat treten die Nitrate als monodentate oder als bis-monodentate Liganden auf, wodurch entsprechend monomere Komplexe oder lineare Koordinationspolymere gebildet werden [181, 182, 229]. In den beiden im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Koordinationsverbindungen, in denen die Kupferatome jeweils sowohl von Cyclam als auch von Nitratmolekülen koordiniert werden, also von denselben Liganden, treten die Nitrate ebenfalls als monodentate oder als bis-monodentate Liganden auf. Diese beiden Verbindungen wurden aus denselben Edukten hergestellt, die unterschiedlichen Strukturen werden lediglich durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel hervorgerufen.

#### 4.2.5 Methanolaufnahme von $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ und $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$

Um zu untersuchen, ob die Methanolabgabe von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  reversibel ist, werden die methanolfreien Verbindungen  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  bei Raumtemperatur in einem Exsikkator über Methanol gelagert. Nach bestimmten Zeitabständen wird eine Probe entnommen, die umgehend mit wasserfreiem Paraffin verrieben und mittels Röntgenbeugung analysiert wird. Anhand der im Anhang C 2 gezeigten Diffraktogramme der Zinkverbindung ist zu erkennen, dass bereits nach einem Tag die methanolhaltige Struktur vorhanden ist, aber auch nach sieben Wochen die methanolfreie Phase weiterhin zu identifizieren ist. Bei der Kupferverbindung, deren Diffraktogramme im Anhang C 3 zu sehen sind, tritt die methanolhaltige Phase erst nach drei Tagen auf. Auch hier ist nach sieben Wochen die methanolfreie Phase weiterhin zu erkennen. Es kann also gezeigt werden, dass die Methanolabgabe zwar reversibel, aber zumindest nach sieben Wochen die Aufnahme noch nicht vollständig ist, denn die methanolfreien Verbindungen sind auch nach dieser Zeit nicht vollständig in die methanolhaltigen Verbindungen übergegangen. Die Methanolaufnahme ist bei der aus monomeren Zinkeinheiten bestehenden Verbindung nach etwas kürzerer Zeit zu beobachten als bei der Verbindung, in der die Kupfereinheiten zu Ketten verbunden sind.

#### 4.2.6 [Cu(cyclam)NO<sub>3</sub>]Hbdc

Das Synthesziel der in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Reaktion war die Darstellung eines eindimensionalen Koordinationspolymers, in dem Kupfer-Cyclam-Einheiten durch Terephthalatmoleküle zu linearen Ketten verbunden werden. Die Einkristallstrukturanalyse, die an einem aus der Reaktion hervorgegangenen Kristall durchgeführt wurde, zeigte, dass das eigentliche Synthesziel nicht erreicht wurde. Als Produkt wurde die Verbindung [Cu(cyclam)NO<sub>3</sub>]Hbdc gebildet. Diese kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  mit den Gitterkonstanten  $a = 9.057(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.895(1) \text{ \AA}$  und  $c = 9.619(1) \text{ \AA}$  sowie einem monoklinen Winkel von  $\beta = 93.56(1)^\circ$ . Die Elementarzelle besitzt ein Volumen von  $V = 1121.16(6) \text{ \AA}^3$  und enthält zwei Formeleinheiten ( $Z = 2$ ). Das oktaedrisch koordinierte Kupferatom liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die äquatorialen Koordinationsstellen werden von den Stickstoffatomen eines Cyclamrings besetzt ( $d(\text{Cu1-N1}) = 2.011 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cu1-N2}) = 2.017 \text{ \AA}$ ), während die axialen Koordinationsstellen jeweils von einem Sauerstoffatom eingenommen werden ( $d(\text{Cu1-O1}) = 2.489 \text{ \AA}$ ). Wie bei [Cu(cyclam)NO<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub> verbinden auch in dieser Struktur die Nitratmoleküle [Cu(cyclam)]<sup>2+</sup>-Ringe miteinander, indem zwei der drei Sauerstoffatome eines Nitrations zu jeweils einem der koordinierten Kupferatom eine Bindung eingeht. Das dritte Nitrat-Sauerstoffatom bildet in dieser Verbindung jedoch keine Wasserstoffbrückenbindung aus (Abbildung 39). Die Kupferatome weisen einen Abstand von  $d(\text{Cu1-Cu1}') = 6.447 \text{ \AA}$  innerhalb der parallel zur  $b$ -Achse verlaufenden [Cu(cyclam)NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Ketten auf. Der Ladungsausgleich erfolgt durch einfach deprotonierte Terephthalsäuremoleküle, Hbdc<sup>-</sup>. Das Wasserstoffatom einer Carboxylgruppe dieses Moleküls bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Sauerstoffatom einer Carboxylatgruppe des benachbarten Terephthalats aus. Die Abstände zwischen dem Wasserstoffatom und den Sauerstoffatomen ( $d(\text{H3O-O3}) = 1.198 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{H3O-O5}') = 1.250 \text{ \AA}$ ) können auch so interpretiert werden, dass das Wasserstoffatom zwischen den beiden Sauerstoffatom liegt und der Bindungscharakter der Wasserstoffbrücke stark kovalenten Charakter hat. Die durch diese Bindungen entstandenen Terephthalatketten verlaufen parallel zur  $c$ -Achse und sind über Wasserstoffbrückenbindungen mit den [Cu(cyclam)NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Ketten verknüpft (Abbildung 40). Jeweils ein Sauerstoffatom der Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen bildet zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus, jeweils eine zu einer Aminfunktion zweier innerhalb einer [Cu(cyclam)NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Kette benachbarter Cyclamringe ( $d(\text{N1-O4}) = 2.999 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{N2-O6}) = 3.035 \text{ \AA}$ ).

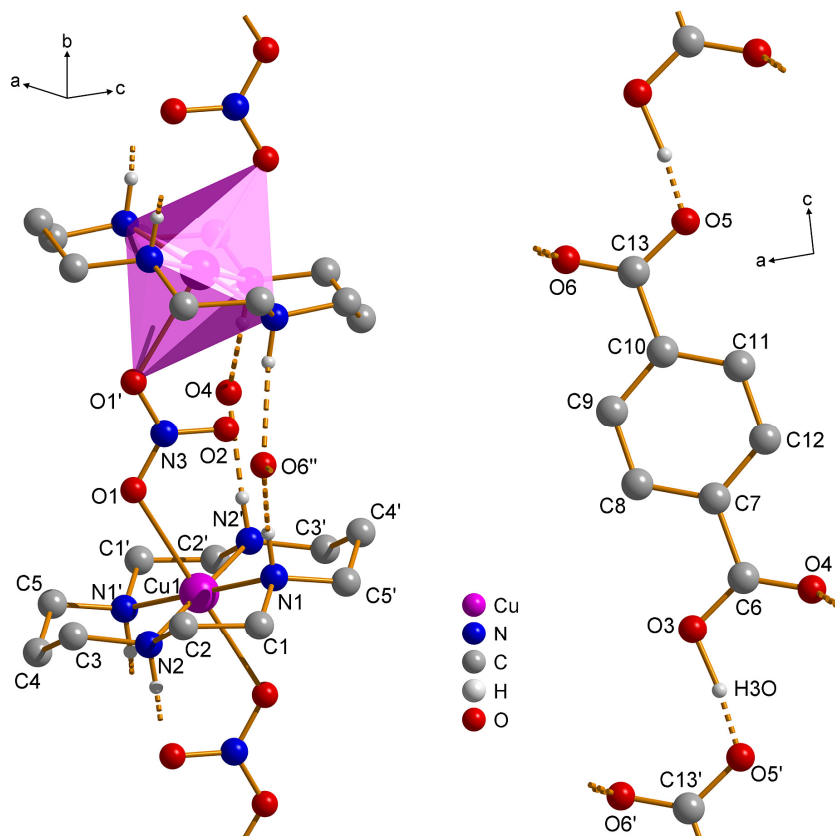


Abbildung 39: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{Hbdc}$ .  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringe sind durch Nitratmoleküle zu Ketten verbunden (links). Der Ladungsausgleich erfolgt durch einfach deprotonierte Terephthalsäuremoleküle,  $\text{Hbdc}^-$ , die in parallel zur  $c$ -Achse verlaufenden Ketten angeordnet sind (rechts). Zwischen den Terephthalsäure- und den  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]^+$ -Ketten werden Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Die Wasserstoffatome, die an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, sind nicht dargestellt.

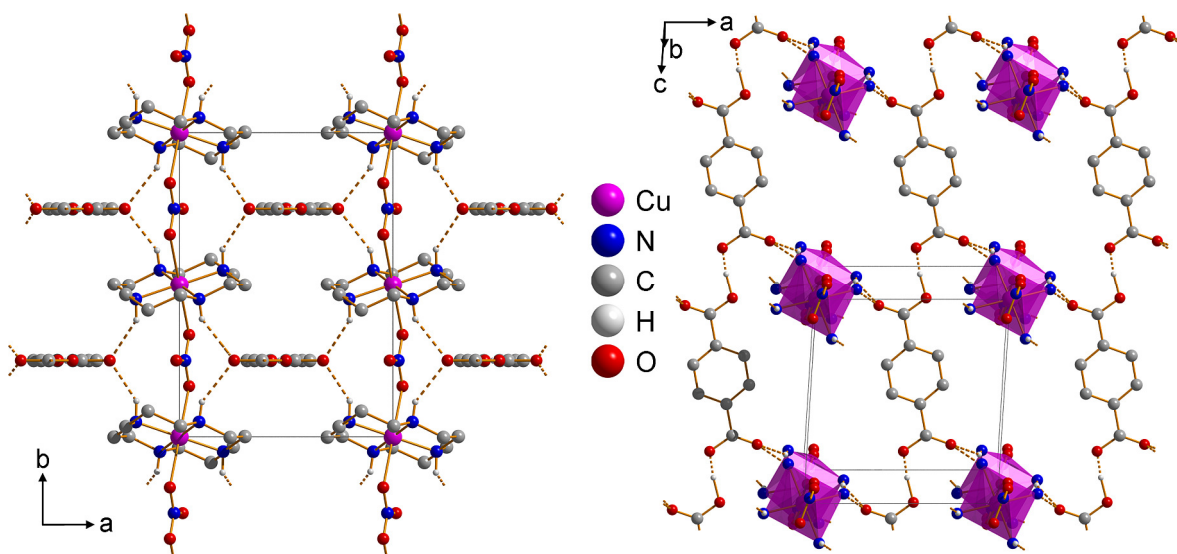


Abbildung 40: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{Hbdc}$ . Blickrichtung entlang der (links) bzw. auf die (rechts) parallel zur  $c$ -Achse verlaufenden Terephthalsäureketten. Die Wasserstoffatome, die an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, sind nicht dargestellt, im rechten Teil sind die Kohlenstoffatome der Cyclamringe nicht dargestellt.

#### 4.2.7 Thermogravimetrische Messungen an den Metall-Cyclam-Nitrat-Verbindungen

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden neben den vorherigen fünf beschriebenen Verbindungen auch an der zu  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  isostrukturellen Verbindung  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  durchgeführt. Sie zeigen, dass sich die Substanzen bei ca. 300 °C in einer exothermen Reaktion zersetzen (die TG-Kurven sind in Abbildung 41 dargestellt). Die Reaktion verläuft so stark, dass bei einigen Messungen der Tiegeldeckel vom Tiegel geschleudert wurde, so dass die Messung wiederholt werden musste. Wenn die Messungen „regulär“ verlaufen sind, können die gemessenen Stufen den erwarteten Masseverlusten mit guter Übereinstimmung zugeordnet werden (Tabelle 3). Bei den methanolhaltigen Verbindungen ist der erste Massenverlust, der durch die Abgabe der Methanolkoleküle hervorgerufen wird, bis etwa 100 °C zu beobachten. Bei allen sechs Messungen zeigen die Kurven zwischen 250 °C und 300 °C erst einen steilen Abfall, der dann abflacht bzw. bei der Nickel-Verbindung vor dem weiteren Abfall ein Plateau ausbildet, bevor er je nach Verbindung zwischen 430 °C und 600 °C in eine Waagerechte übergeht, da bei diesen Temperaturen nur noch das jeweilige Metall(II)-oxid als Restmasse

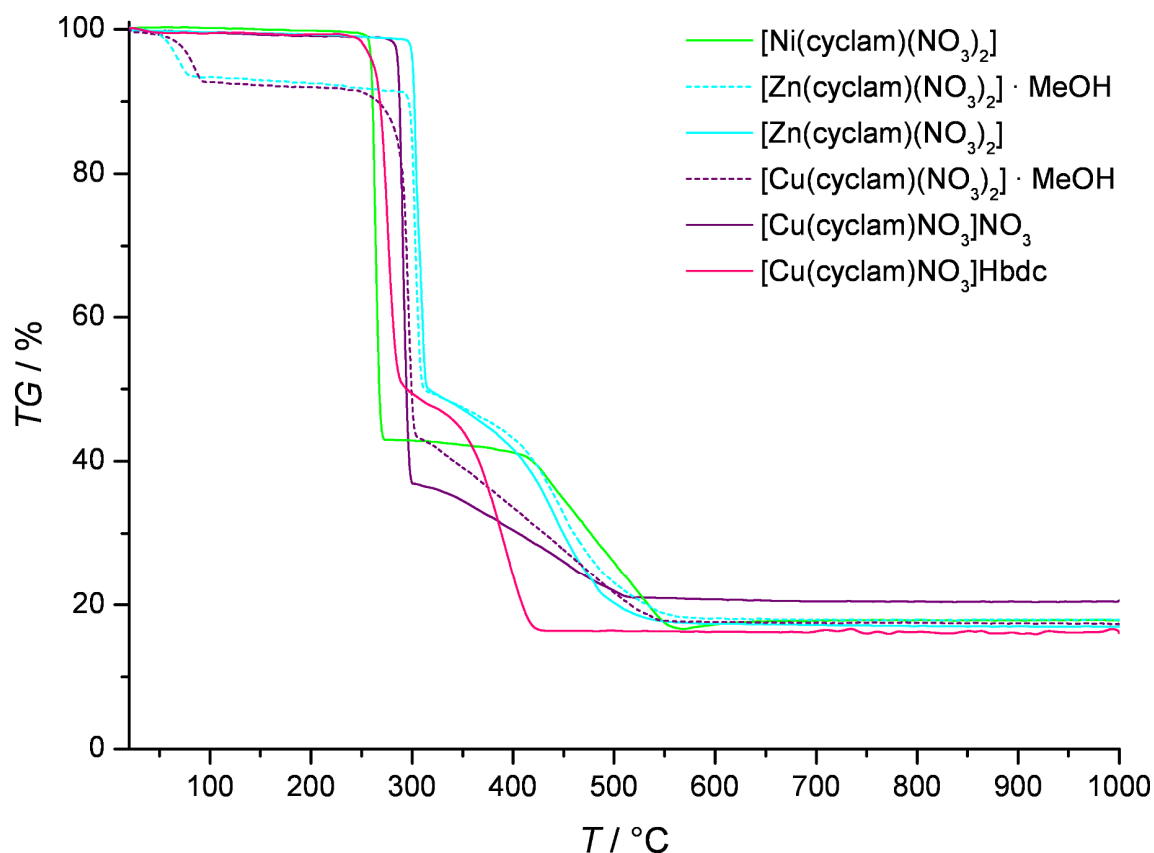


Abbildung 41: Thermogravimetrische Messungen an Metall-Cyclam-Nitrat-Verbindungen, durchgeführt im Luftstrom.

zurück bleibt, was mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestimmt wurde. Eine Zuordnung des steilen bzw. flacheren Teils des Kurvenverlaufs an die Abgabe einzelner Komponenten, wie Cyclam, Nitrat oder Terephthalsäure, ist nicht möglich, so dass diese beiden Teile zusammengefasst und der Abgabe der Organik sowie der Nitratmoleküle zugeordnet werden. Strukturanalysen haben gezeigt, dass die Abgabe aller Methanolmoleküle aus den methanolhaltigen Ausgangsverbindungen  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  bzw.  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  zu den methanolfreien Verbindungen  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  bzw.  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  führt. Die – mit Ausnahme der Methanolabgabe – gezeigten Übereinstimmungen in den Kurvenverläufen bzw. den thermischen Stabilitäten der methanolhaltigen mit den korrespondierenden methanolfreien Verbindungen waren zu erwarten, da durch die Methanolabgabe während der Messung jeweils die methanolfreie Verbindung generiert und diese letztlich vermessen wurde.

Tabelle 3: Gemessene und erwartete Massenverluste der Metall-Cyclam-Nitrat-Verbindungen während der Thermogravimetrie.

	MeOH / %		Nitratmoleküle + Organik / %		Restmasse / %	
	gem.	erw.	gem.	erw.	gem.	erw.
$[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$			82.5	80.5	17.8	19.5
$[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$	7.4	7.6	74.6	73.1	18.1	19.3
$[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$			82.5	79.1	79.1	20.9
$[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$	7.5	7.6	74.8	73.4	17.7	19.0
$[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$			79.1	79.4	20.9	20.5
$[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{Hbdc}$			84.0	83.8	16.0	16.2

Die Temperatur, bei der sich die jeweilige Verbindung zersetzt, nimmt von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  über  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{Hbdc}$  bis  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  hin zu. Es ist bemerkenswert, dass  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  die niedrigste Zersetzungstemperatur zeigt, während die isostrukturelle, ebenfalls aus monomeren Metall-Cyclam-Nitrat-Einheiten bestehende Verbindung  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  die höchste Zersetzungstemperatur aufweist. Dazwischen liegen die Zersetzungstemperaturen der Verbindungen, in denen die  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringe durch Nitratmoleküle zu  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]^+$ -Ketten verbunden sind. Dabei wird  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{Hbdc}$  bei einer etwas geringeren Temperatur zersetzt als  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ .

Ein Vergleich der Kristallstrukturen dieser Verbindungen zeigt, dass deren thermische Stabilitäten nicht anhand ihrer Strukturen begründet werden können (einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 zusammengestellt). Lediglich die beiden Kupferverbindungen, in denen  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]^+$ -Ketten ausgebildet werden, zeigen strukturelle Unterschiede, die zu den verschiedenen thermischen Stabilitäten führen könnten.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  (= I; aus Lit. [16]),  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$  (= II),  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  (= III),  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  (= IV),  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  (= V) und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{Hbdc}$  (= VI).

	I	II	III	IV	V	VI
$d(\text{M-N1}) / \text{Å}$	2.051	2.095	2.089	2.014	2.011	2.015
$d(\text{M-N2}) / \text{Å}$	2.060	2.085	2.088	2.016	2.017	2.023
$d(\text{M-N3}) / \text{Å}$					2.018	
$d(\text{M-N4}) / \text{Å}$					2.014	
$d(\text{M-O1}) / \text{Å}$	2.169	2.316	2.330	2.528	2.489	2.518
$d(\text{M-O2}) / \text{Å}$					2.521	
$d(\text{M-M}') / \text{Å}$			7.749	7.860	6.827	6.447
$\angle(\text{Ebene}_{\text{M1}}-\text{Ebene}_{\text{M1'}}) / ^\circ$			41.445	43.056	38.019	54.017

Die Ebene<sub>M</sub> wird durch die vier Stickstoffatome des Cyclamrings, der das jeweilige Metallzentrum umgibt, aufgespannt.

Diese beiden Verbindungen weisen vergleichbare Bindungslängen zwischen Kupferatomen und Liganden auf. Die vier Stickstoffatome eines Cyclamrings definieren eine Ebene, in der ebenfalls das jeweilige Metallzentrum liegt. Die Ebenen der innerhalb der Ketten benachbarten Cyclamringe sind in der Verbindung  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{Hbdc}$  stärker gegeneinander verkippt als in  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ . In den beiden Verbindungen sind die Nitratgruppen in Bezug auf die Aminfunktion der Cyclamringe unterschiedlich orientiert. In  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  ist die verlinkende Nitratgruppe so gedreht, dass das dritte, nicht an die Kupferatome gebundenen Sauerstoffatom der Nitratgruppe zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu jeweils einer Aminfunktion zweier innerhalb einer Kette benachbarter Cyclamringe ausbildet. Die Nitratgruppe in  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{Hbdc}$  ist hingegen so gedreht, dass neben den Bindungen zu den Kupferatomen keine weiteren Bindungen zu beobachten sind. Die Aminfunktionen der Cyclamringe bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Terephthalsäuremoleküle aus. Hierdurch werden innerhalb einer Kette benachbarte Cyclamringe wie oben beschrieben



zueinander verkippt, der Abstand zwischen zwei Kupferatomen ist bei  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{Hbdc}$  kleiner als bei  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ . Dadurch treten in  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{Hbdc}$  sterische Hinderungen bzw. Abstoßungen zwischen den Atomen C4 der Cyclamringe auf. Dies könnte ein Grund für die im Vergleich zu  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  geringere thermische Stabilität von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{Hbdc}$  sein.

### 4.3 Metall-Cyclam-Komplexe mit $\text{H}_3\text{COCO}_2^-$ als Ligand

Das aus der in Abschnitt 3.1.10 beschriebenen Synthese hervorgehende kristalline Produkt besteht aus  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten, die durch Methylcarbonat zu Ketten verknüpft sind. Die Ladungen dieser Ketten werden durch Perchloratmoleküle ausgeglichen. Das Linkermolekül Methylcarbonat wird in der Syntheselösung durch die Reaktion des Lösungsmittels Methanol mit  $\text{CO}_2$ , welches aus der Luft aufgenommen wird, gebildet. Diese effektive Aufnahme wird ermöglicht durch die freien Koordinationsstellen am Metall(II)-Ion, die bei der quadratisch-planaren Koordination des Metallatoms durch den tetraazamacrocyclischen Ring vorhanden sind [230]. Diese freien, reaktiven Koordinationsstellen am Metallion führen auch dazu, dass ein Nickel-Cyclam-Komplex als Katalysator für die bereits in Abschnitt 2.1 genannte Reduktion von Kohlenstoffdioxid eingesetzt werden kann [95].

Die Kristallstrukturen der isostrukturellen Verbindungen  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$  und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$  sind bereits röntgenographisch bestimmt und veröffentlicht worden [230, 231]. Dass  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$  ebenfalls in Form von Ketten vorliegt, wurde nach elektronischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen angenommen [230], Strukturdaten liegen jedoch bislang nicht vor.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Einkristallstrukturanalyse an dieser Verbindung durchgeführt.  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a = 9.882(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.349(5) \text{ \AA}$  und  $c = 14.389(7) \text{ \AA}$ , der monokline Winkel beträgt  $\beta = 125.68(3)^\circ$ . Die Elementarzelle besitzt ein Volumen von  $V = 1772.9(13) \text{ \AA}^3$ , sie enthält vier Formeleinheiten ( $Z = 4$ ). Wie in Abbildung 42 gezeigt, liegen die beiden nichtäquivalenten Nickelatome jeweils auf einem kristallographischen Inversionszentrum und sind oktaedrisch umgeben. Die äquatorialen Koordinationsstellen werden von den Stickstoffatomen der Cyclamringe besetzt, während die axialen Koordinationsstellen von Sauerstoffatomen des Methylcarbonats okkupiert sind. Die Atomabstände in den Koordinationspolyedern der beiden Nickelatome sind unterschiedlich, besonders die Abstände zwischen Nickel- und Sauerstoffatomen.

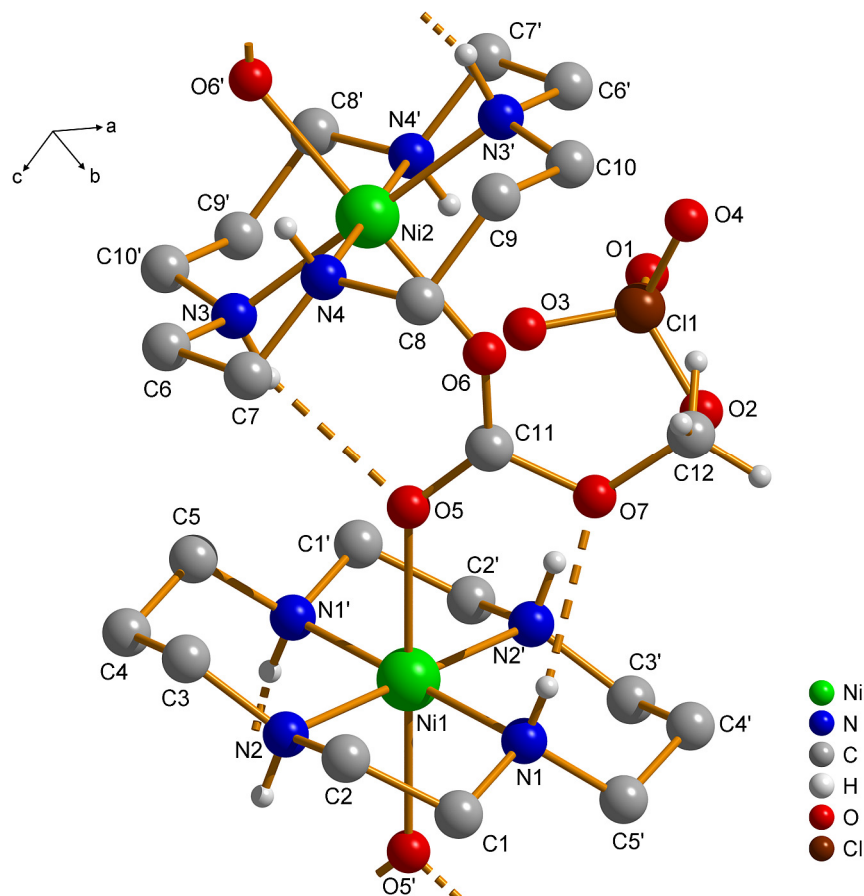


Abbildung 42: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$ . Die nichtäquivalenten Nickel-Cyclam-Ringe sind durch Methylcarbonat, das sich in der Syntheselösung durch  $\text{CO}_2$ -Aufnahme aus der Luft gebildet hat, verknüpft. Der Ladungsausgleich erfolgt durch Perchloratmoleküle. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

Während die Atome vom Ni1 die Abstände  $d(\text{Ni1-N1}) = 2.061 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Ni1-N2}) = 2.062 \text{ \AA}$  und  $d(\text{Ni1-O5}) = 2.238 \text{ \AA}$  einnehmen, sind sie vom Ni2  $d(\text{Ni2-N3}) = 2.063 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Ni2-N4}) = 2.072 \text{ \AA}$  und  $d(\text{Ni2-O6}) = 2.129 \text{ \AA}$  entfernt. Das Methylcarbonat tritt als bidentater Ligand auf, der zwei  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringe miteinander verknüpft, so dass Ketten entstehen, die entlang der  $[101]$ -Richtung verlaufen (Abbildung 43).

Die  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringe sind innerhalb dieser Ketten nicht parallel angeordnet. Das bedeutet, dass die Ebene, die von den vier Stickstoffatomen eines Cyclamrings aufgespannt wird, um  $43.04^\circ$  gegen die Ebenen der beiden benachbarten Ringe innerhalb der Kette verkippt sind. Die jeweils übernächsten Ringe sind parallel zueinander, so dass die Ketten auch als Zick-Zack-Ketten bezeichnet werden können. Innerhalb dieser Ketten weisen die Nickelatome einen Abstand von  $d(\text{Ni1-Ni2}) = 5.891 \text{ \AA}$  zueinander auf. Der Ladungsausgleich der einfach positiv geladenen  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]^+$ -Ketten erfolgt durch Perchloratmoleküle, die in die Struktur integriert sind.

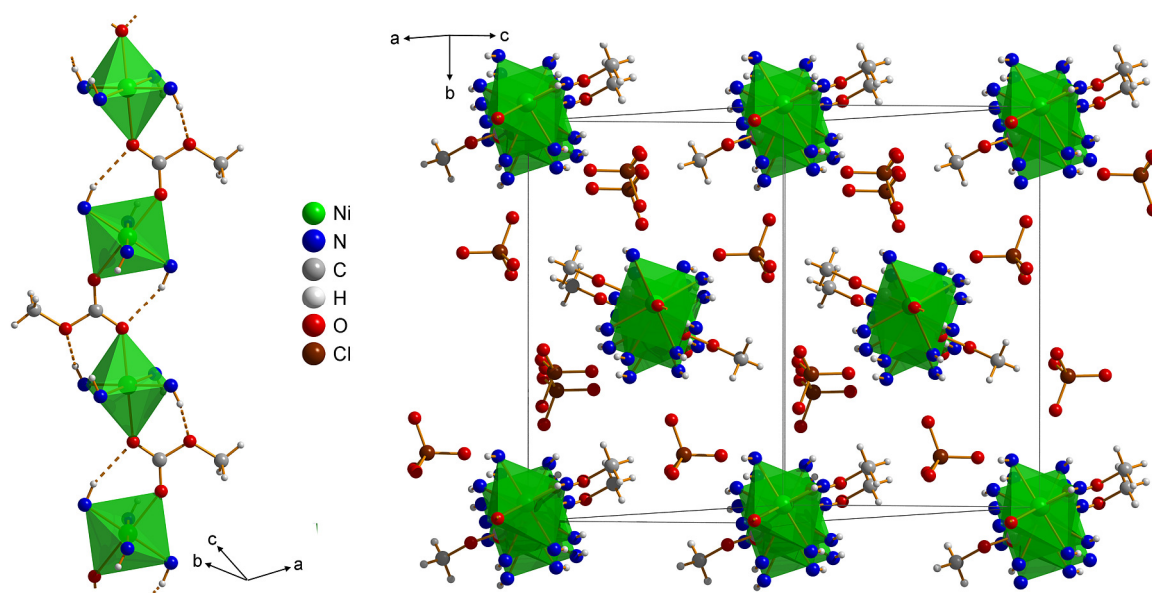


Abbildung 43: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$ ; Blickrichtung auf die entlang  $[101]$  verlaufenden  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]^+$ -Ketten (links) und entlang der Ketten (rechts). Die Kohlenstoffatome des Cyclams und die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

Während in [231] für die analog aufgebaute Struktur des Zink-Komplexes eine Fehlordnung für eines der beiden Zinkatome beschrieben ist (es liegt  $0.272 \text{ \AA}$  über- bzw. unterhalb der Ebene des Cyclamrings, jeweils mit einem Besetzungsfaktor von 0.5), ist dieses weder in der in [230] beschriebenen Cu-Struktur noch in der hier vorgestellten Ni-Struktur zu beobachten. Die Autoren von [231] begründen die Antiparallelität der Cyclamringe damit, dass das verlinkende Methylcarbonatmolekül zum Einen ein sehr kurzer Linker ist, und zum Anderen eine asymmetrische molekulare Struktur besitzt. Um den sterischen Ansprüchen des Linkermoleküls gerecht zu werden, verkippen die Cyclamringe, was wiederum zu sterischen Hinderungen zwischen den Cyclamringen führt. Darin, dass die Cyclamringe nicht so dicht aneinander gebracht werden können, wie es für die optimalen Bindungslängen nötig wäre, sehen die Autoren die Ursache sowohl für die unterschiedlichen Bindungslängen zwischen den Zink- und den Sauerstoffatomen als auch für die Fehlordnung des Zinkatoms.

Dadurch, dass nunmehr die Nickel-haltige Struktur bekannt ist und die Strukturen der Zink- [231] und Kupferverbindung [230] in der Literatur bereits beschrieben sind, besteht jetzt die Möglichkeit, die strukturellen Eigenschaften in Abhängigkeit der verwendeten Metallatome zu vergleichen. Da das Zinkatom größer ist als das Nickelatom, nehmen die Bindungslängen sowohl zwischen Metall- und Stickstoffatomen als auch zwischen Metall- und Sauerstoffatomen zu. Wird hingegen Kupfer eingesetzt, nehmen die Bindungslängen zu den Stickstoffatomen ab, während die Abstände zu den Sauerstoffatomen zunehmen

(Jahn-Teller-Effekt). Die unterschiedlichen Bindungslängen zwischen dem zentralen Metallatom und den axialen Sauerstoffatomen sind dann entscheidend für die unterschiedlichen Winkel  $\theta$  zwischen den Cyclamringen, die in Abbildung 44 dargestellt sind. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb des Methylcarbonats sind bei allen drei Verbindungen nahezu identisch. Das Linkermolekül bildet zwei koordinative Bindungen zu jeweils einem Metallatom eines Metall-Cyclamrings sowie zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu jeweils einer Aminfunktion dieser zwei Cyclamringe. Das Methylcarbonat ist also am Aufbau zweier Fünferinge beteiligt, Ring ① besteht aus M1, N1, O7, C11 und O5, Ring ② wird von M2, N3, O5, C11 und O6 gebildet. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 aufgelistet. Wird im Ring ① der Abstand zwischen M1 und O5 durch den Einsatz der hier beschriebenen Metallatome variiert, so verändern sich die Abstände von N1 zu M1 bzw. zu O7 ebenfalls, während die Abstände zwischen C11 und O5 bzw. O7 nahezu gleich bleiben. Der Fünfering ① gleicht eine Abstandsvergrößerung zwischen M1 und O5 vor allem durch die Vergrößerung des Winkels an O7 aus, der Winkel an N1 wird weniger stark vergrößert, während der Winkel an O5 verringert wird und die Winkel an C11 und M1 nahezu ihre Größe beibehalten (die Änderungen sind Aufgrund der Zweidimensionalität in der Abbildung teilweise schwer zu erkennen).

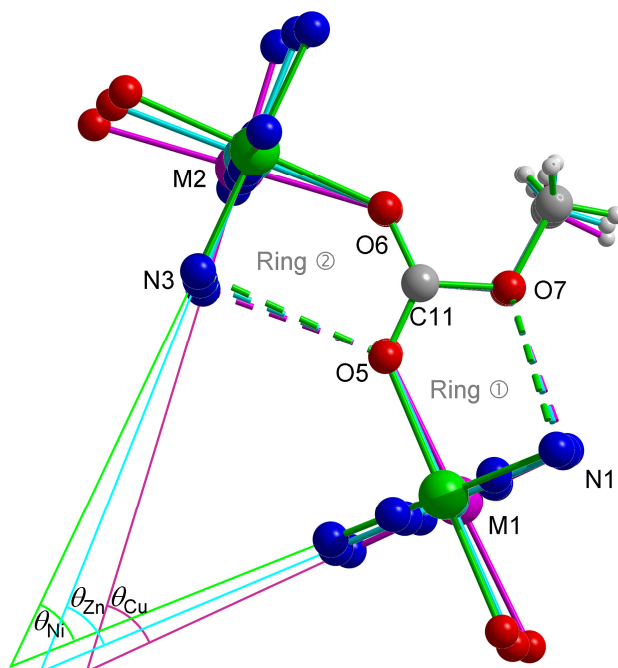


Abbildung 44: Kristallstrukturen von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$  (vorne),  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$  (Mitte) und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$  (hinten); Blickrichtung entlang der Ebenen, die durch die Stickstoffatome der Cyclamringe definiert werden. Die Größe der Winkel  $\theta$  zwischen den Ebenen der Cyclamringe ist abhängig von den verwendeten Metallatomen. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der Cyclamringe sind nicht dargestellt.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$  und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$ . Die Werte für die Zink- und Kupferverbindungen wurden aus den Kristalldaten aus Lit. [231] und [230] ermittelt.

		Ni	Zn	Cu
Ring ①	$\theta_{\text{M}}$	43.04	45.45	47.91
	$d(\text{M1-N1})$	2.06	2.08	2.01
	$d(\text{N1-O7})$	2.97	3.06	3.04
	$d(\text{O7-C11})$	1.37	1.36	1.39
	$d(\text{C11-O5})$	1.26	1.25	1.25
	$d(\text{O5-M1})$	2.24	2.41	2.52
	$\angle(\text{C11-O5-M1})$	130.79	129.82	128.29
	$\angle(\text{O5-M1-N1})$	91.24	90.86	91.43
	$\angle(\text{M1-N1-O7})$	80.03	80.76	82.54
	$\angle(\text{N1-O7-C11})$	98.58	100.81	102.87
	$\angle(\text{O7-C11-O5})$	114.28	114.28	112.91
Ring ②	$d(\text{M2-N3})$	2.06	2.09	2.02
	$d(\text{N3-O5})$	3.10	3.06	3.02
	$d(\text{O5-C11})$	1.26	1.25	1.25
	$d(\text{C11-O6})$	1.24	1.24	1.23
	$d(\text{O6-M2})$	2.13	2.23	2.35
	$\angle(\text{C11-O6-M2})$	139.80	136.15	131.05
	$\angle(\text{O6-M2-N3})$	91.12	90.85	91.06
	$\angle(\text{M2-N3-O5})$	88.43	89.15	91.32
	$\angle(\text{N3-O5-C11})$	91.57	94.56	96.10
	$\angle(\text{O5-C11-O6})$	128.13	128.16	129.57
	$d(\text{M1-M2})$	5.89	6.06	6.15

Die Ebene<sub>M1</sub>, die durch die Stickstoffatome um M1 aufgespannt wird, verändert also ihre Lage in Bezug auf das Methylcarbonat, abhängig von der Bindungslänge  $d(\text{M1-O5})$ . Im Ring ② bleiben die Abstände zwischen C11 und O5 bzw. O6 annähernd identisch, wenn die Bindungslänge zwischen M2 und O6 durch die Verwendung der drei unterschiedlichen Metallatome verändert wird, während die Abstände zwischen N3 und M2 bzw. O5 etwas variieren. Durch die Vergrößerung des Abstandes zwischen M2 und O6 wird der Winkel an O6 deutlich verkleinert, die Winkel an O5 und N3 werden vergrößert und die Winkel an C11 und M2 verändern sich kaum. Das führt dazu, dass die Ebene<sub>M2</sub>, die durch die

Stickstoffatome um M2 aufgespannt wird, ebenfalls ihre Lage in Relation zu dem Linkermolekül verändert. Die in der Reihe Ni-Zn-Cu zunehmende Bindungslänge zwischen den Metallatomen und den Sauerstoffatomen an den axialen Koordinationsstellen löst zum Einen die Vergrößerung der Verkippungswinkel  $\theta_M$  der benachbarten Cyclamringe in der gleichen Reihenfolge aus, zum Anderen führt sie zu einer Erhöhung der Metall-Metall-Abstände innerhalb der Ketten.

#### 4.4 Metall-Cyclam-Komplexe mit $\text{bdc}^{2-}$ als Ligand

Im folgenden Abschnitt werden die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Verbindungen  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{ MeOH}$  und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  vorgestellt und mit den bereits in der Literatur beschriebenen Verbindungen  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [47] und  $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [145] verglichen.

##### 4.4.1 $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{ MeOH}$

Aus der Reaktion von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ , Cyclam und Terephthalsäure in einem Methanol-Dimethylformamid-Gemisch geht die Verbindung  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{ MeOH}$  hervor. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 8.405(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.927(3) \text{ \AA}$  und  $c = 9.335(4) \text{ \AA}$  und den Winkeln  $\alpha = 97.34(4)^\circ$ ,  $\beta = 107.42(4)^\circ$  und  $\gamma = 110.74(3)^\circ$ . Die Elementarzelle besitzt ein Volumen von  $V = 603.2(5) \text{ \AA}^3$  und enthält eine Formeleinheit ( $Z = 1$ ). Das auf einem Inversionszentrum lokalisierte Kupferatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die vier Stickstoffatome des Cyclamrings, der eine planare Konformation aufweist, besetzen die äquatorialen Koordinationsstellen des Kupfers ( $d(\text{Cu1-N1}) = 2.029 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cu1-N2}) = 2.027 \text{ \AA}$ ), während die axialen Koordinationsstellen von jeweils einem Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe des Terephthalats eingenommen werden ( $d(\text{Cu1-O1}) = 2.391 \text{ \AA}$ ), das die  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringe zu Ketten verknüpft (Abbildung 45). Diese verlaufen parallel zueinander in  $[011]$ -Richtung, der Abstand zwischen den Kupferatomen innerhalb dieser Ketten beträgt  $12.064 \text{ \AA}$ . Das zweite Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe, die um  $13.6^\circ$  gegen den planaren aromatischen Ring des Terephthalats verdreht ist, bildet Wasserstoffbrückenbindungen sowohl zu einer Aminfunktion des Cyclamrings ( $d(\text{O2-N2}) = 2.867 \text{ \AA}$ ) als auch zu dem Sauerstoffatom des in die Struktur integrierten Methanolemoleküls aus ( $d(\text{O2-O3}) = 2.697 \text{ \AA}$ ).

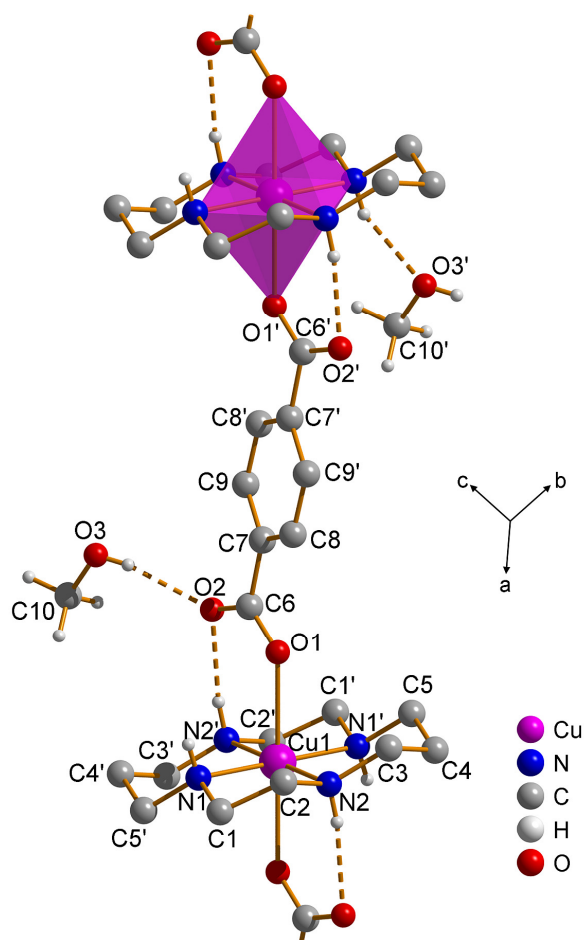


Abbildung 45: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{ MeOH}$ . Die planaren Kupfer-Cyclam-Ringe werden durch Terephthalatmoleküle zu Ketten verbunden. Zu diesen bildet das in die Struktur integrierte Methanol Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Wasserstoffatome, die an die Kohlenstoffatome des aromatischen Rings bzw. des Cyclams gebunden sind, sind nicht dargestellt.

Dieses bildet eine weitere Wasserstoffbrückenbindung zu einer Aminfunktion des Cyclamrings aus ( $d(\text{O3-N1}) = 2.974 \text{ \AA}$ ). Somit werden die  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}]$ -Ketten durch die Methanolkoleküle zu Schichten verknüpft, die parallel zur (100)-Ebene verlaufen (Abbildung 46).

Das Syntheseprodukt besteht aus lilafarbenen, klaren Kristallen. Wenn diese von der Reaktionslösung getrennt und an Luft gelagert werden, ist zu beobachten, dass sie milchig trüb werden. Eine röntgenographische Untersuchung dieser trüben Kristalle mittels Pulverdiffraktometrie zeigt, dass das so untersuchte Material zwar weiterhin kristallin ist, aber eine andere Struktur besitzt als der Kristall, an dem die Einkristallstrukturanalyse durchgeführt wurde (Abbildung 47). Da die Verbindung methanolhaltig ist, wird vermutet, dass bei der Lagerung an Luft das Methanol abgegeben wurde. Wird das Pulverdiffraktogramm unter Minimierung des Luftkontakts aufgenommen (indem die

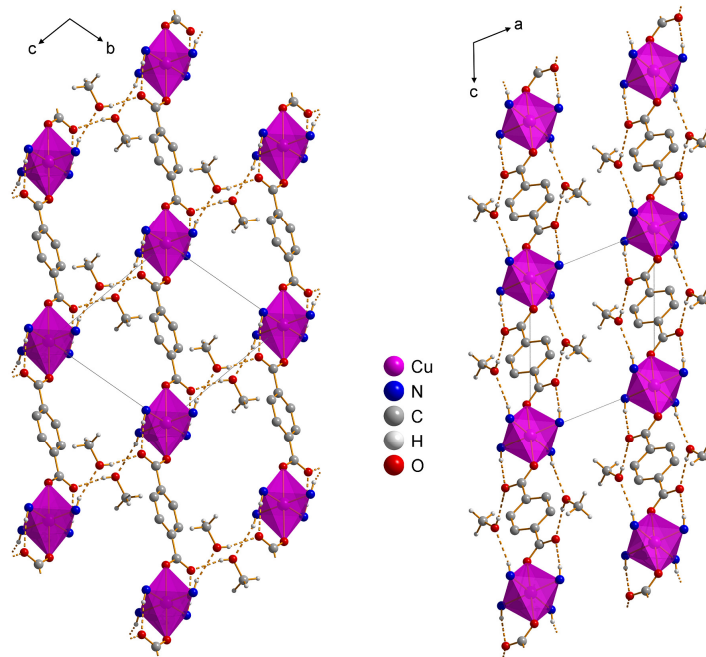


Abbildung 46: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{ MeOH}$ . Die  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}]$ -Ketten werden durch die Methanolmoleküle zu Schichten verknüpft, die parallel zur (100)-Ebene verlaufen. Blickrichtung auf die Schichten (links) und entlang der Schichten (rechts). Die Wasserstoffatome, die an die Kohlenstoffatome des aromatischen Rings bzw. des Cyclams gebunden sind, sind nicht dargestellt, ebenso wie die Kohlenstoffatome des Cyclamrings.

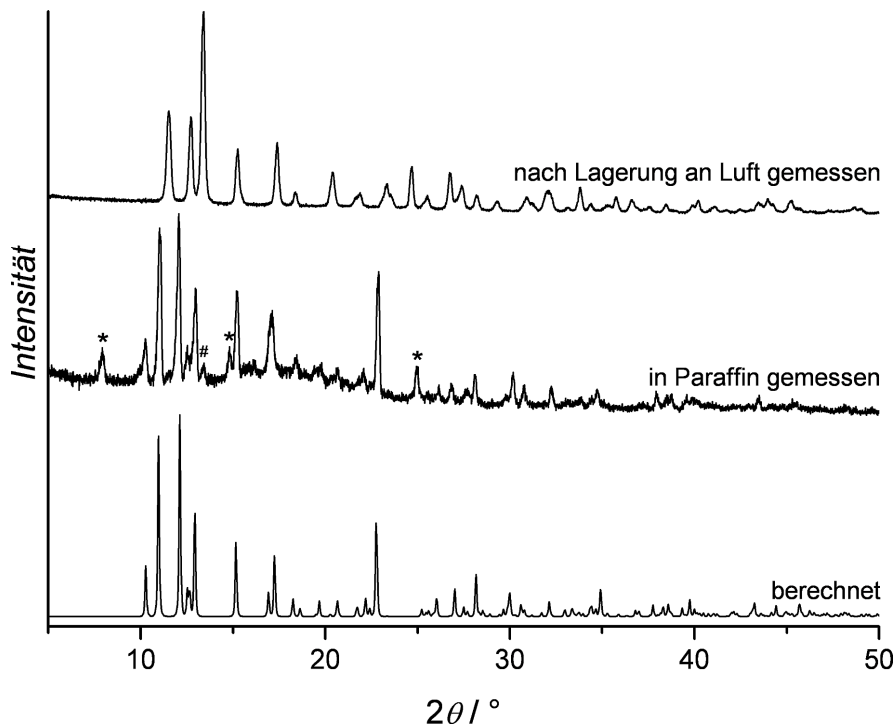


Abbildung 47: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{ MeOH}$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten), in Paraffin gemessen (Mitte) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben). Die vier gekennzeichneten Reflexe im mittleren Diffraktogramm treten im berechneten nicht auf. Der mit einer Raute versehene Reflex tritt bei dem Beugungswinkel auf, bei dem im oberen Diffraktogramm der intensivste Reflex zu beobachten ist. Die drei mit einem Stern markierten Reflexe können nicht zugeordnet werden.



Kristalle direkt aus der Reaktionslösung genommen, in wasserfreies Paraffin gegeben und damit verrieben werden), ist die Übereinstimmung zwischen dem so gemessenen und dem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm deutlich besser als zu dem nach Lagerung an Luft aufgenommenen. In dem in Paraffin aufgenommenen Diffraktogramm sind vier Reflexe zuerkennen, die in dem berechneten nicht auftreten. Während die drei mit einem Stern markierten Reflexe nicht zugeordnet werden können, tritt der mit einer Raute gekennzeichnete Reflex bei dem Beugungswinkel auf, bei dem im nach Lagerung an Luft aufgenommenen Diffraktogramm der intensivste Reflex zu beobachten ist. Daher ist davon auszugehen, dass die Hauptphase des vermessenen Materials aus der methanolhaltigen Struktur besteht. Neben dieser liegen Anteile vor, die entweder weniger oder gar kein Methanol mehr enthalten. Die Methanolabgabe kann entweder dadurch hervorgerufen werden, dass der Luftausschluss während der Probenpräparation und der Messung nicht vollständig gewährleistet ist oder dadurch, dass Methanol aus der Struktur abgegeben wird und sich im Paraffin löst.

Anhand der TG-Messung, die in Abbildung 48 dargestellt ist, kann gezeigt werden, dass die Struktur nach Abgabe der Methanolmoleküle bis etwa 200 °C stabil ist. Die erste Stufe wird durch die Abgabe der Methanolmoleküle hervorgerufen (gem. / erw. Masseverlust: 11.5 / 13.0 %), die zweite Stufe entsteht durch die Verbrennung der organischen Komponenten (gem. / erw. Masseverlust: 71.7 / 70.8 %). Es bleibt eine Restmasse von 16.8 % (erw. 16.2 %) zurück, die aus Kupfer(II)-oxid (CuO) besteht.

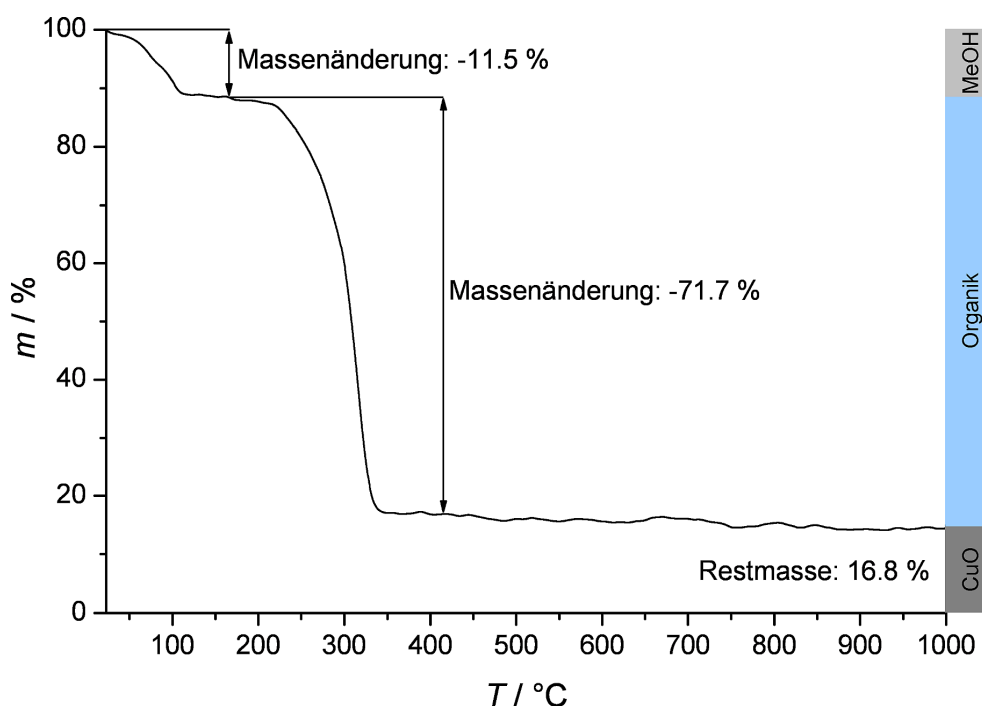


Abbildung 48: Thermogravimetrische Messung an  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{MeOH}$ , durchgeführt im Luftstrom.

Um die Annahme, dass die strukturellen Änderungen während der Lagerung an Luft durch die Abgabe der Methanolmoleküle hervorgerufen werden und um die daraus resultierende Struktur untersuchen zu können, wird die Synthese unter Ausschluss von Methanol wiederholt. Die so erhaltene Verbindung  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

#### 4.4.2 $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Bei der Reaktion von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2]$  und  $\text{Na}_2\text{bdc}$  in einem Wasser-Dimethylformamid-Gemisch entsteht die Verbindung  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 9.004(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.096(2) \text{ \AA}$  und  $c = 16.943(6) \text{ \AA}$ . Mit dem monoklinen Winkel  $\beta = 95.75(4)^\circ$  ergibt sich ein Zellvolumen von  $V = 1228.8(7) \text{ \AA}^3$ . In einer Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten enthalten ( $Z = 2$ ). Die Kupferatome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert (Abbildung 49). Die äquatorialen Koordinationsstellen sind von den Stickstoffatomen des Cyclamrings

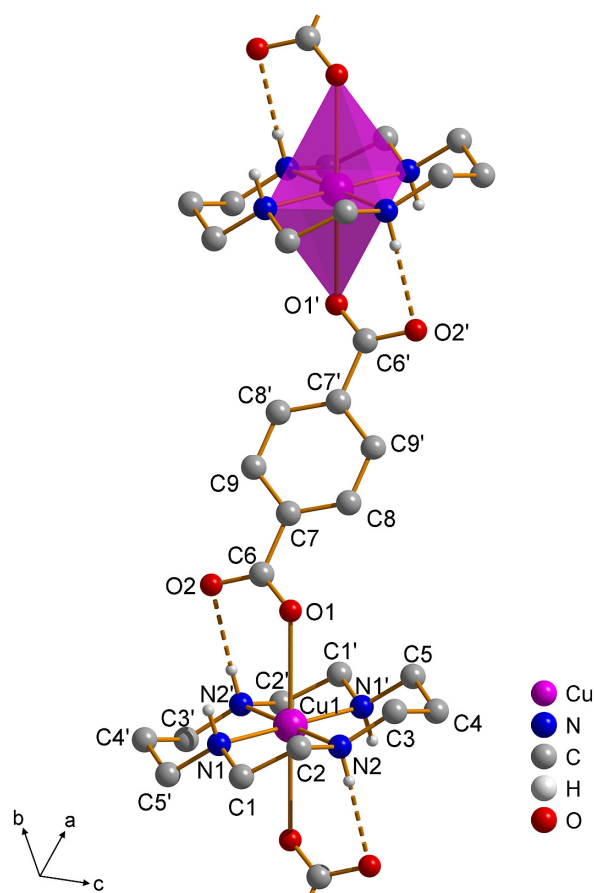


Abbildung 49: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Die planaren Kupfer-Cyclam-Ringe werden durch Terephthalatmoleküle zu Ketten verbunden. Die Kristallwassermoleküle sowie die Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, sind nicht dargestellt.

besetzt, der eine planare Konformation aufweist ( $d(\text{Cu1-N1}) = 2.014 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cu1-N2}) = 2.012 \text{ \AA}$ ). Die axialen Koordinationsstellen sind jeweils von einem Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe des Terephthalats besetzt ( $d(\text{Cu1-O1}) = 2.694 \text{ \AA}$ ), das mit dem zweiten Sauerstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung zu der Aminfunktion des Cyclamrings bildet ( $d(\text{O2-N2}) = 3.015 \text{ \AA}$ ) und somit die  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringe zu Ketten verknüpft. Innerhalb dieser Ketten sind die Kupferatome  $12.109 \text{ \AA}$  voneinander entfernt. Sowohl die Kupferatome als auch die Zentren des aromatischen Rings der Terephthalate liegen auf einem kristallographischen Inversionszentrum. In den Terephthalaten sind die Carboxylatgruppen um  $14.10^\circ$  gegen den planaren aromatischen Ring verdreht. Es gibt zwei Sorten von Ketten, die sich dadurch unterscheiden, dass sie in unterschiedliche Richtungen verlaufen. Während die eine Sorte Ketten entlang  $[110]$  verläuft, weist die andere Sorte eine Orientierung entlang  $[\bar{1}10]$  auf, die Ketten sind zueinander gekreuzt (Abbildung 50).

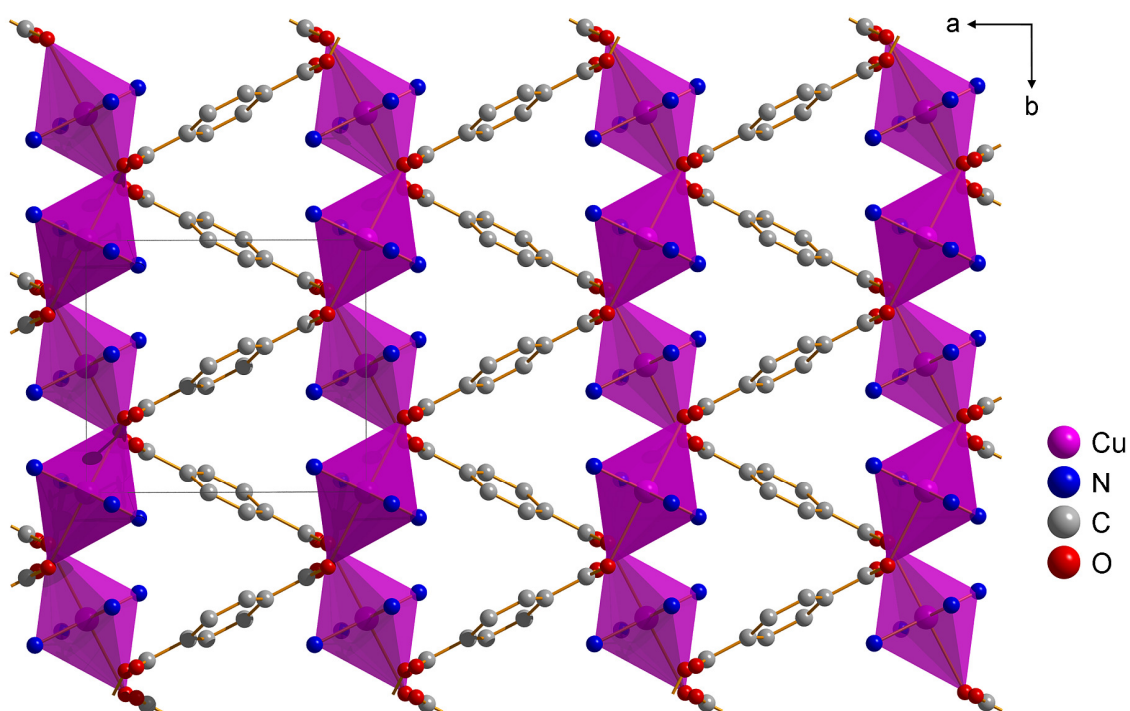


Abbildung 50: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ . Blick entlang der  $c$ -Achse auf die in  $[\bar{1}10]$ - und  $[110]$ -Richtung verlaufenden  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}]$ -Ketten. Die Kristallwassermoleküle, die Kohlenstoffatome der Cyclamringe sowie die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

In dieser Verbindung liegt das Kristallwasser in Form von drei nichtäquivalenten Wassermolekülen vor, die die Sauerstoffatome O3, O4 und O5 beinhalten (Abbildung 51). Die Wassermoleküle sind sowohl untereinander ( $d(\text{O3-O4}) = 2.718 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{O4-O5}) = 2.833 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{O4-O3}') = 2.733 \text{ \AA}$ ) als auch zu den Carboxylatgruppen der Terephthalate

( $d(\text{O3-O2}) = 2.850 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{O5-O1}) = 2.849 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{O5-O2}) = 2.850 \text{ \AA}$ ) sowie zu Amingruppen der Cyclamringe ( $d(\text{O5-N1}) = 3.048 \text{ \AA}$ ) durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Zwei der Wassermoleküle (mit den Atomen O3 und O4) bilden helixartige Ketten aus, an die das dritte Wassermolekül (mit dem Atom O5) gebunden ist. Die Ketten verlaufen parallel zur  $b$ -Achse.

Bei  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  ist während der Lagerung an Luft keine strukturelle Änderung zu beobachten, wie es bei  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{ MeOH}$  der Fall ist. Das Diffraktogramm, das von der Verbindung nach Lagerung an Luft aufgenommen wurde, zeigt eine große Übereinstimmung mit dem aus Einkristallstrukturdaten berechneten

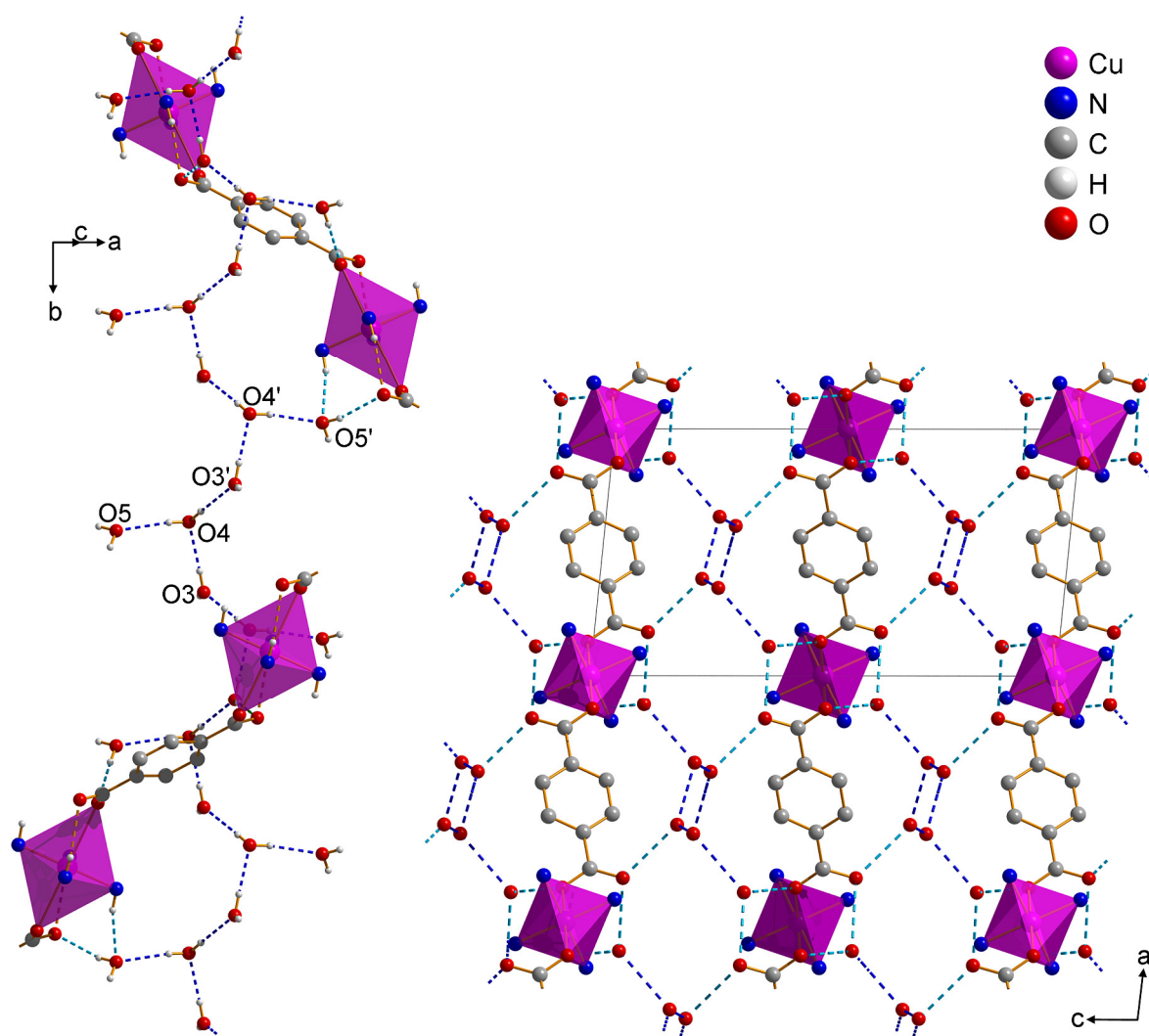


Abbildung 51: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ . Die Kristallwassermoleküle sind durch Wasserstoffbrückenbindungen zu helixartigen Ketten verknüpft (dunkelblau dargestellte Bindungen), die wiederum Bindungen zu den  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}]$ -Ketten ausbilden (hellblau dargestellte Bindungen). Blickrichtung auf die parallel zur  $b$ -Achse verlaufenden Wasserketten (links) und entlang dieser Ketten (rechts). Links sind die Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, sowie die Kohlenstoffatome der Cyclamringe nicht dargestellt, rechts sind Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der Cyclamringe nicht abgebildet.

Diffraktogramm (Abbildung 52). Während der Lagerung an Luft bei Raumtemperatur werden die Wassermoleküle aus dieser Verbindung also nicht freigesetzt. Anhand der in Abbildung 53 dargestellten thermogravimetrischen Untersuchung ist zu erkennen, dass die

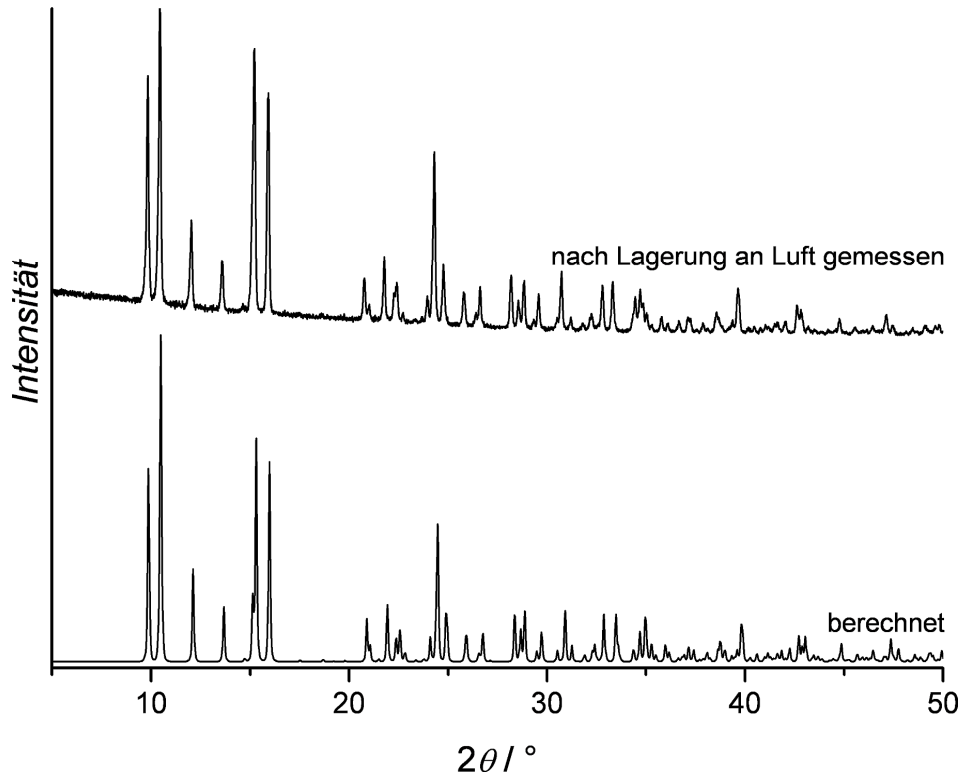


Abbildung 52: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben).

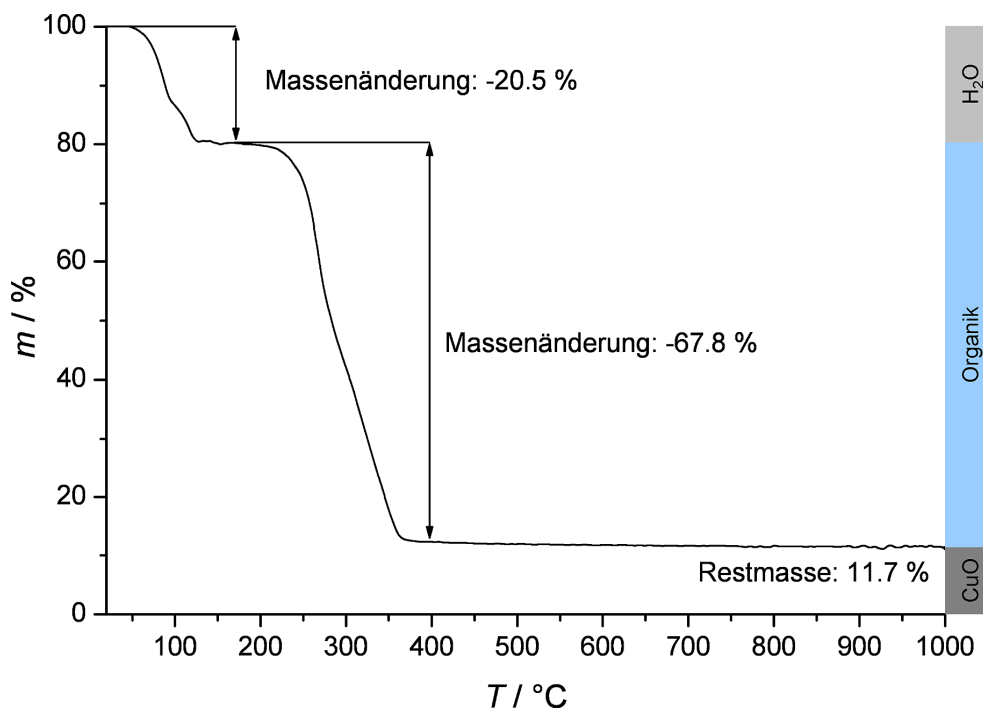


Abbildung 53: Thermogravimetrische Messung an  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , durchgeführt im Luftstrom.

Wassermoleküle die Struktur bei thermischer Behandlung verlassen. Nach Abgabe der Wassermoleküle (gem. / erw. Masseverlust: 20.5 / 20.6 %) ist die Verbindung bis etwa 200 °C stabil. Nach dem Verbrennen der organischen Komponenten (gem. / erw. Masseverlust: 67.8 / 65.0 %) bleibt Kupfer(II)-oxid (CuO) zurück (gem. / erw. Restmasse: 11.7 / 14.8 %).

Die strukturellen Änderungen während der thermischen Behandlung werden mittels Heiz-XRD-Messungen in situ untersucht (siehe Anhang C 4). Wird die Temperatur bei Aufnahme der Diffraktogramme von 30 °C auf 100 °C erhöht, sind kaum Änderungen zu erkennen, lediglich ein Reflex spaltet in zwei Reflexe auf. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 110 °C treten zusätzliche Reflexe auf, die bei 120 °C noch intensiver werden, während die Intensitäten der Reflexe der Ausgangsstruktur deutlich abnehmen. Die in dem bei 130 °C aufgenommenen Diffraktogramm zu beobachtenden Reflexe treten, bis auf zwei Ausnahmen, in dem Diffraktogramm der Ausgangsverbindung nicht auf. Einige dieser Reflexe sind in dem bei 120 °C und teilweise in dem bei 110 °C gemessenen Diffraktogramm zu erkennen. Die anderen Reflexe, darunter auch der intensivste, treten in den bei niedrigeren Temperaturen gemessenen Diffraktogrammen nicht auf. Der intensivste Reflex ist in den bei 180 °C und 190 °C aufgenommenen Diffraktogrammen weiterhin zu beobachten, leicht zu größeren Winkeln verschoben. Ansonsten sind bei den Reflexen bei 130 °C und 180 °C wenige Gemeinsamkeiten zu erkennen. Wird die Temperatur von 180 °C auf 190 °C erhöht, treten zusätzliche Reflexe auf. In den Diffraktogrammen von 200 °C bis 240 °C sind ausschließlich diese Reflexe zu erkennen. Bei 290 °C tritt eine weitere deutliche Änderung im Diffraktogramm auf, sowohl bezüglich der Lagen als auch der Intensitäten der Reflexe. Bei 340 °C sind keine Reflexe mehr zu erkennen, es liegt keine Strukturierung mehr vor.

Eine Identifizierung der bei unterschiedlichen Temperaturen auftretenden Phasen durch den Vergleich ihrer Diffraktogramme mit denen bekannter Strukturen ist, mit Ausnahme der bei 130 °C vorliegenden Struktur, nicht möglich, da die Diffraktogramme keinerlei Übereinstimmungen zeigen. Das bei 130 °C ausgehend von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  aufgenommene Diffraktogramm ist dem Diffraktogramm von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{MeOH}$  nach Lagerung an Luft sehr ähnlich (Abbildung 54). Dass die Lagen der Reflexe nicht exakt übereinstimmen kann daran liegen, dass die beiden Messungen zum Einen an verschiedenen Geräten und zum Anderen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden. Zwei der Reflexe, die im Diffraktogramm der Heizmessung zu erkennen sind, treten im anderen Diffraktogramm nicht auf.

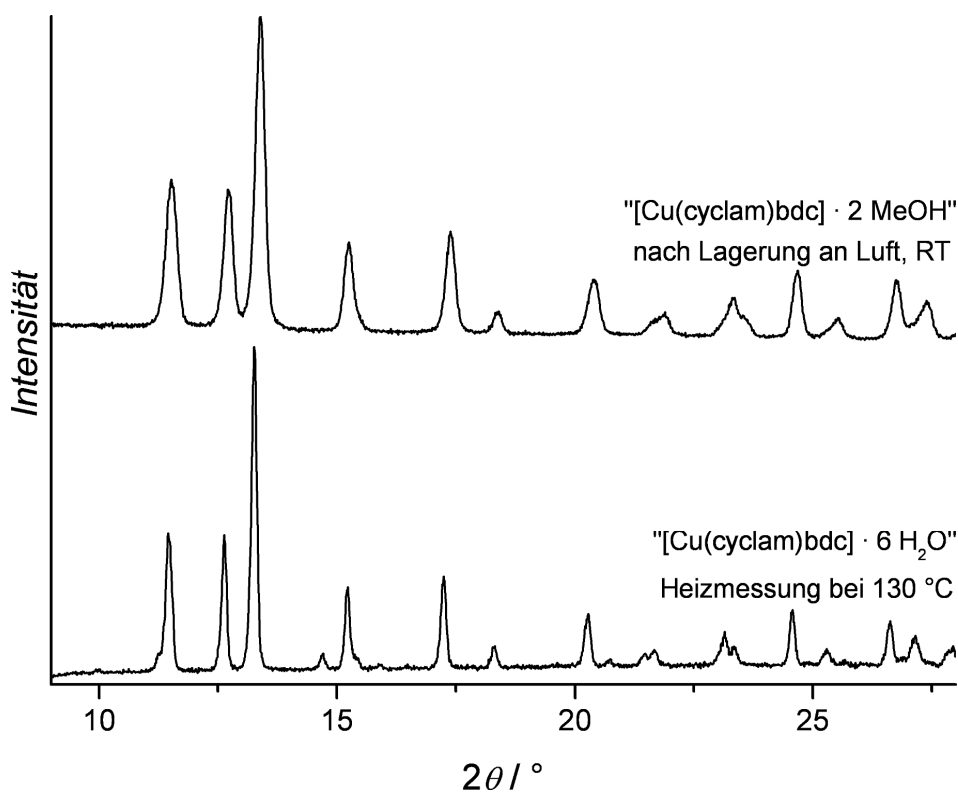


Abbildung 54: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , bei  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen, und von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{MeOH}$ , aufgenommen nach Lagerung an Luft.

Für die Annahme, dass es sich bei der Verbindung, die diese Beugungsdiagramme hervorruft, um eine solvathfreie  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}]$ -Struktur handelt, sprechen auch die thermogravimetrischen Untersuchungen. Sie haben gezeigt, dass beide Verbindungen nach Abgabe der Solvatmoleküle einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf aufweisen und zunächst weiterhin stabil sind, bevor sie thermisch zersetzt werden. Während die Solvatabgabe bei der methanolhaltigen Verbindung in einer nicht-methanolischen Atmosphäre spontan erfolgt, ist die Abgabe bei der wasserhaltigen Verbindung erst während einer thermischen Behandlung zu beobachten.

Um zu untersuchen, ob die wasserhaltige Verbindung in der Lage ist Methanol aufzunehmen, wurde sie in einem Exsikkator über Methanol gelagert. Nach einem Tag wurde ein Diffraktogramm von der Substanz aufgenommen. Ein Vergleich mit den Diffraktogrammen der wasserhaltigen und der methanolhaltigen Verbindung zeigt, dass die wasserhaltige Struktur nach einer eintägigen Lagerung in Methanol-Atmosphäre in die methanolhaltige Struktur übergeht, da keine Reflexe der wasserhaltigen Struktur zu erkennen sind (Abbildung 55).

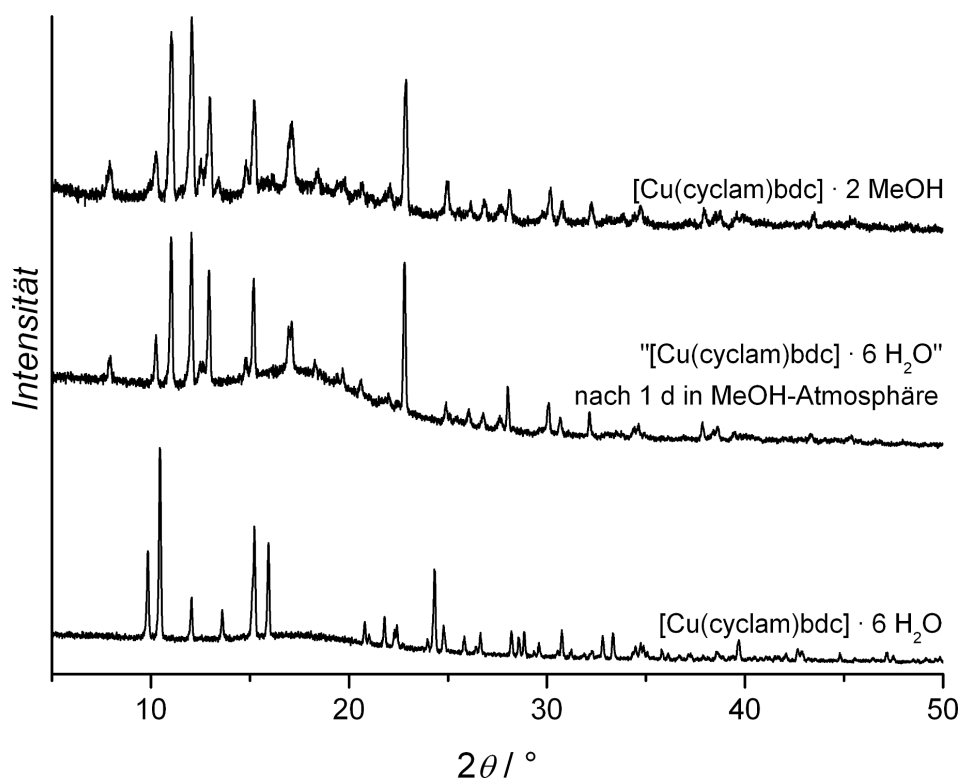


Abbildung 55: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (unten), nach eintägiger Lagerung in Methanol-Atmosphäre (Mitte) und von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{MeOH}$  (oben); jeweils in Paraffin aufgenommen.

Durch die TG-Messungen und die Röntgenbeugungsexperimente bei variierender Temperatur bzw. nach Lagerung in unterschiedlichen Atmosphären kann gezeigt werden, dass die methanolhaltige Verbindung ihre Solvatmoleküle bei Raumtemperatur abgibt, wenn sie mit Luft in Kontakt kommt, während die wasserhaltige Struktur luftstabil ist bzw. die Solvatmoleküle erst bei erhöhter Temperatur abgibt. Die wasserhaltige Struktur zeigt wiederum in einer Methanol-Atmosphäre eine Austauschreaktion, bei der die Wassermoleküle die Verbindung verlassen und dafür Methanolmoleküle aufgenommen werden, so dass dann ausschließlich die methanolhaltige Struktur vorliegt.

Findet bei Entfernung oder Austausch von Gastmolekülen eine Strukturänderung statt, bei der die Kristallinität aufrechterhalten bleibt, spricht man von einer Gast-induzierten kristallin-kristallin-Umwandlung [153]. Teilweise können so hervorgerufene Einkristall-Einkristall-Umwandlungen von Koordinationspolymeren direkt durch Einkristallstrukturanalysen nachgewiesen werden [232, 233].

Der hier beobachtete Austausch ist bemerkenswert, da in der wasserhaltigen Verbindung sechs Wassermoleküle pro Formeleinheit enthalten sind, die jeweils drei Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und somit relativ stark in die Struktur integriert sind. Bei Raumtemperatur ist die wasserhaltige – im Gegensatz zu der methanolhaltigen – Verbin-



dung stabil, in Methanol-Atmosphäre gibt sie jedoch sämtliche Wassermoleküle ab und nimmt Methanolkoleküle auf, so dass bereits nach einem Tag ausschließlich die methanolhaltige Struktur zu beobachten ist. Obwohl hier ein Austausch der Gastmoleküle stattfindet, verläuft dieser Prozess viel schneller als die in Abschnitt 4.2.5 diskutierte Methanolaufnahme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ , die selbst nach sieben Wochen nicht vollständig erfolgte (dasselbe gilt für die Methanolaufnahme von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$ ). Eine mögliche Ursache für dieses Austauschverhalten wird am Ende dieses Abschnitts diskutiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine dritte Verbindung synthetisiert, die sowohl Kupfer-Cyclam-Ringe als auch Terephthalatmoleküle enthält. Die Verbindung wird durch die Reaktion von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$  und  $\text{H}_2\text{bdc}$  in einem Gemisch aus Methanol und Dimethylformamid synthetisiert. Das Produkt,  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{Hbdc}$ , wurde bereits in Abschnitt 4.2.6 beschrieben, da in der Verbindung die Kupfer-Cyclam-Ringe durch Nitrat- und nicht durch Terephthalatmoleküle zu Ketten verbunden sind.

Die beiden Strukturen, in denen Kupfer-Cyclam-Ringe durch Terephthalatmoleküle zu Ketten verbunden sind, werden im Folgenden mit den bereits in Abschnitt 2.2 vorgestellten Verbindungen  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [47] und  $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [145] verglichen. Diese isostrukturellen Verbindungen enthalten ebenfalls Metall-Cyclam-Ringe, die durch Terephthalatmoleküle zu Ketten verknüpft sind. Es gibt ebenfalls zwei Sorten von Ketten, die gekreuzt zueinander verlaufen. Einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel der vier Verbindungen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{ MeOH}$  und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ . Die Werte für die Nickel- und Zinkverbindungen wurden aus den Kristalldaten aus Lit. [47] und [145] ermittelt.

	$[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{ MeOH}$	$[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
$d(\text{M1-N1})$	2.07 Å	2.11 Å	2.03 Å	2.01 Å
$d(\text{M1-N2})$	2.07 Å	2.11 Å	2.03 Å	2.01 Å
$d(\text{M1-O1})$	2.09 Å	2.16 Å	2.39 Å	2.69 Å
$d(\text{O2-N2})$	2.93 Å	2.97 Å	2.87 Å	3.01 Å
$d(\text{O1-O1}')$	7.28 Å	7.27 Å	7.31 Å	7.37 Å
$d(\text{M1-M1}')$	11.40 Å	11.51 Å	12.06 Å	12.11 Å
$\theta_{\text{M-O}}^*$	86.38°	86.76°	88.12°	88.11°
$\theta_{\text{M-M}'}^*$	83.23°	82.99°	86.92°	67.84°

\*Winkel zwischen der Ebene, die durch die Stickstoffatome des Cyclamrings aufgespannt wird, und der Metall-Sauerstoff-Bindung ( $\theta_{\text{M-O}}$ ) bzw. der Verbindungsgeraden der Metallatome ( $\theta_{\text{M-M}'}$ ).

Die Bindungslängen zwischen Metallzentren und Liganden zeigen ein typisches Verhalten. Der für Kupferverbindungen häufig zu beobachtende Jahn-Teller-Effekt ist in der wasserhaltigen Verbindung stärker ausgeprägt als bei der methanolhaltigen. In allen vier Strukturen treten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylatgruppen und den Aminfunktionen der Cyclamringe auf, mit vergleichbaren Bindungslängen. Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der Terephthalate, die die Metall-Cyclam-Ringe miteinander verknüpfen, sind bei der wasserhaltigen Kupferverbindung gegenüber den drei anderen Verbindungen leicht vergrößert. Die Abstände der Metallatome innerhalb der Ketten vergrößern sich, analog zu den Abständen zwischen Metallzentren und axialen Sauerstoffatomen, von den Nickel- über die Zink- zu den Kupferketten, die in beiden Kupferverbindungen vergleichbare Kupfer-Kupfer-Abstände aufweisen. Die vier Stickstoffatome eines Cyclamrings definieren eine Ebene, in der ebenfalls das jeweilige Metallzentrum liegt. Die Ebenen der innerhalb der Ketten benachbarten Cyclamringe liegen bei allen vier Verbindungen parallel zueinander. Zu diesen Ebenen stehen die Bindungen zwischen Metall- und Sauerstoffatomen nahezu senkrecht, wobei die Winkel  $\theta_{M-O}$  zwischen den Bindungen und den Ebenen von der Nickel- über die Zinkverbindung zu den Kupferverbindungen hin einem rechten Winkel immer näher kommen. Werden die Metallatome innerhalb einer Kette direkt miteinander verbunden, entstehen Geraden. Die Winkel  $\theta_{M-M'}$  zwischen den Ebenen der Cyclamringe und diesen Geraden variieren bei den hier verglichenen Strukturen (Abbildung 56). In den Nickel- und Zinkverbindungen weichen die Winkel etwa  $7^\circ$  von einem rechten Winkel ab. Bei der methanolhaltigen Kupferverbindung beträgt diese Abweichung nur circa  $3^\circ$ , während bei der wasserhaltigen Kupferstruktur ein Winkel von rund  $22^\circ$  zwischen der Verbindungsgeraden der Kupferatome und der Orthogonalen der Cyclamringebene auftritt. Ein mit  $26^\circ$  noch etwas größerer Winkel ist in der in Abschnitt 2.2 bereits genannten Verbindung  $[\text{Cu}(\text{L2})\text{bdc}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit dem sterisch anspruchsvolleren Liganden  $\text{L2} = 5,16\text{-Dimethyl-}2,6,13,17\text{-tetraazatricyclo}[14.4.0^{1.18}.0^{7.12}]$ docosan zu beobachten [147].

In den Verbindung  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{MeOH}$  ist der Winkel  $\theta_{M-M'}$  zwischen der Cyclamringebene und der Verbindungsgeraden der Kupferatome deutlich kleiner als in  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Diese Verbindung ist zwar bei Raumtemperatur stabil, aber in einer Methanolatmosphäre werden die Wassermoleküle vollständig gegen Methanolmoleküle ausgetauscht. Diese beiden Eigenschaften könnten darauf hindeuten, dass in der wasserhaltigen Struktur starke Spannungen auftreten, die durch den Austausch der Solvatomoleküle und den Übergang in die methanolhaltige Struktur reduziert werden können.

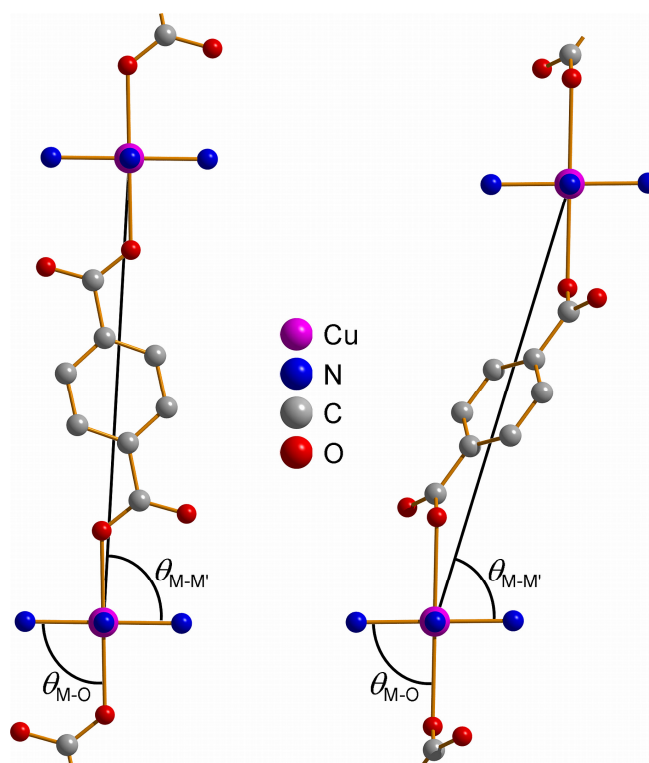


Abbildung 56: Kristallstrukturen von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{ MeOH}$  (links) und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (rechts); Blickrichtung entlang der Ebenen, die durch die Stickstoffatome der Cyclamringe definiert werden. Die Wasserstoffatome sowie die Kohlenstoffatome der Cyclamringe sind nicht dargestellt.

Es konnten – durch Variation der Syntheseparameter – verschiedene Verbindungen synthetisiert werden, bei denen Kupfer-Cyclam-Ringe durch Terephthalatmoleküle zu Ketten verbunden sind. Werden bei den Synthesen anstelle des Kupfers Nickel oder Zink eingesetzt, so wurden jeweils nur Produkte mit den bereits in der Literatur beschriebenen Strukturen erhalten, unabhängig davon, welches Lösungsmittel, welches Metallsalz und ob Terephthalsäure oder Dinatriumterephthalat eingesetzt wurde.

#### 4.5 Metall-Cyclam-Komplexe mit $\text{ndc}^{2-}$ als Ligand

Die Synthesen, bei denen Naphthalindicarboxylat eingesetzt wurde, führten zu den im folgenden Abschnitt vorgestellten Verbindungen  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ndc}]$ ,  $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{ndc}]$  und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ndc} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ .

##### 4.5.1 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ndc}]$

Die Verbindung  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ndc}]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Gitterkonstanten  $a = 8.778(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.252(4) \text{ \AA}$  und  $c = 13.362(4) \text{ \AA}$ , der monokline Winkel weist einen Wert von  $\beta = 109.01(4)^\circ$  auf. Die Elementarzelle besitzt ein Volumen

von  $V = 1051.8(6) \text{ \AA}^3$  und enthält zwei Formeleinheiten ( $Z = 2$ ). Das Nickelatom liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und ist oktaedrisch koordiniert (Abbildung 57). Die äquatorialen Koordinationsstellen sind von den Stickstoffatomen des Cyclamrings besetzt ( $d(\text{Ni1-N1}) = 2.066 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Ni1-N2}) = 2.060 \text{ \AA}$ ), während die axialen Koordinationsstellen von jeweils einem Sauerstoffatom einer Carboxylatgruppe des Naphthalindicarboxylats besetzt sind ( $d(\text{Ni1-O1}) = 2.135 \text{ \AA}$ ). In den Naphthalindicarboxylaten sind die Carboxylatgruppen um  $2.9^\circ$  gegen das planare aromatische System verdreht. Das Naphthalindicarboxylat verbindet die  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringe zu Ketten, in denen die Nickelatome einen Abstand von  $d(\text{Ni1-Ni1}') = 13.497 \text{ \AA}$  aufweisen. Es gibt zwei Sorten von Ketten, die in unterschiedliche Richtungen, gekreuzt zueinander, verlaufen. Die eine Sorte Ketten verläuft entlang  $[\bar{1}10]$ , die andere entlang  $[110]$  (Abbildung 58).

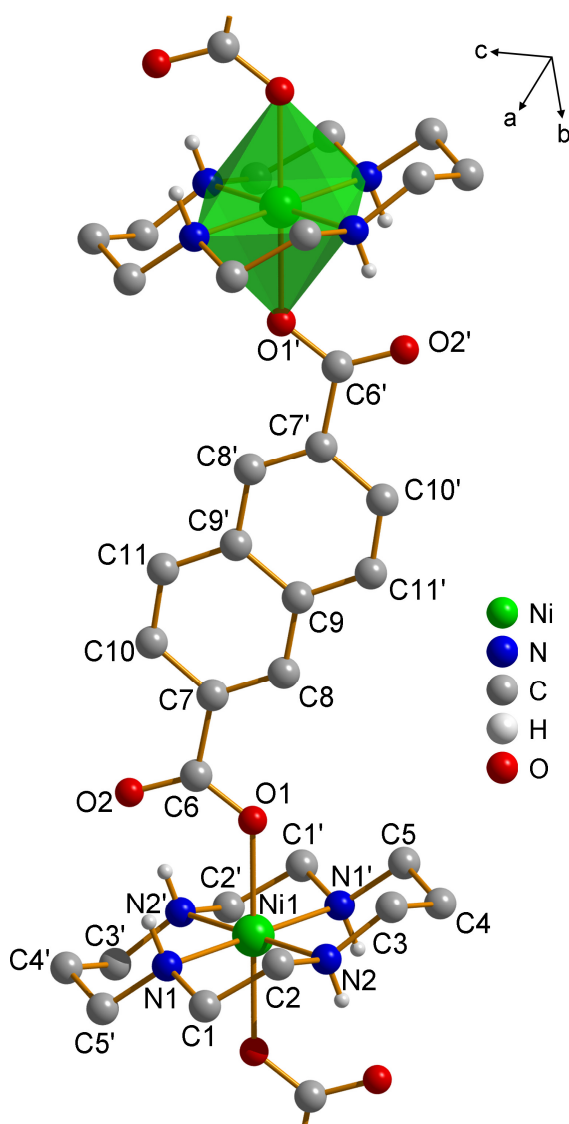


Abbildung 57: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ndc}]$ . Die planaren Nickel-Cyclam-Ringe werden durch Naphthalindicarboxylatmoleküle zu Ketten verknüpft. Die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

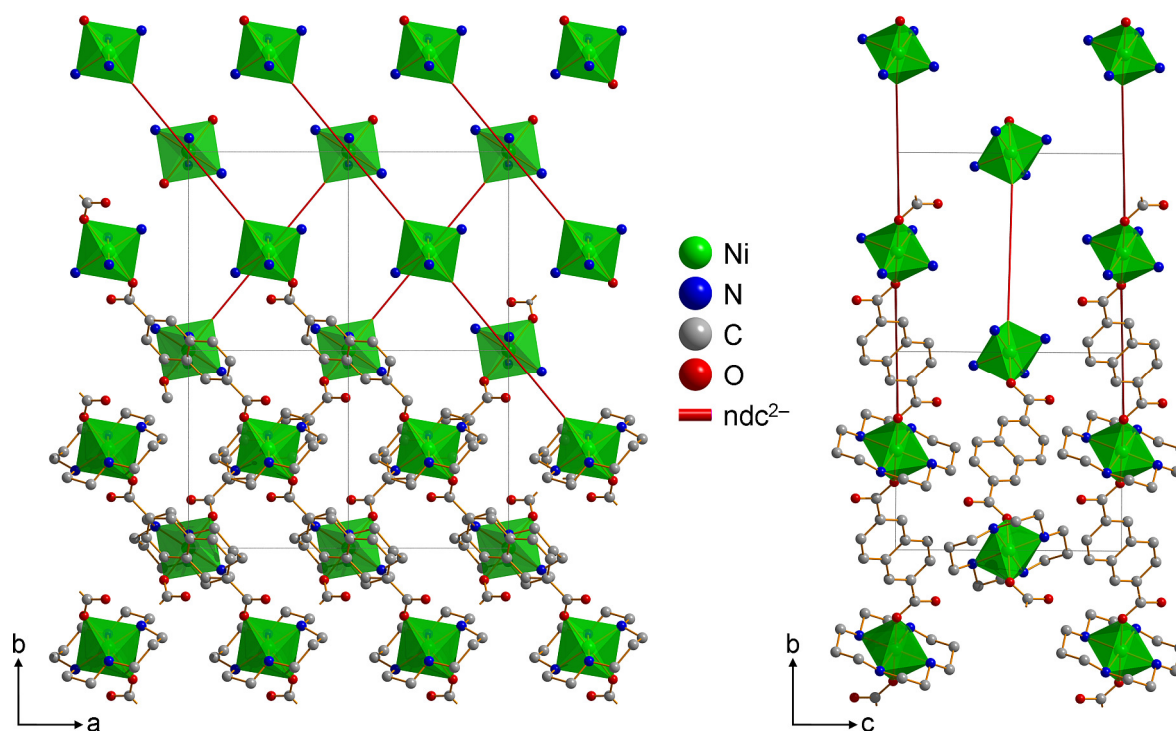


Abbildung 58: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ndc}]$ , Blick entlang der  $c$ -Achse (links) auf die in  $[\bar{1}10]$ - und  $[110]$ -Richtung verlaufenden  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ndc}]$ -Ketten und entlang der  $a$ -Achse (rechts). Die Wasserstoffatome sind, ebenso wie die Kohlenstoffatome im oberen Bereich der Abbildung, nicht dargestellt.

Die Verbindung verändert ihre Struktur bei Lagerung an Luft nicht, wie ein Vergleich des Diffraktogramms, das nach Lagerung der Verbindung an Luft aufgenommen wurde, mit dem aus den Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm zeigt (Abbildung 59). Die beiden Diffraktogramme zeigen eine hohe Übereinstimmung, lediglich bei etwa  $15^\circ 2\theta$  treten in dem berechneten Diffraktogramm zwei Reflexe auf, in dem gemessenen ist hingegen nur einer zu erkennen. Eine mögliche Ursache hierfür können die unterschiedlichen Temperaturen sein, bei denen die Messungen durchgeführt wurden. Während die Pulver-Messung bei Raumtemperatur stattfand, erfolgte die Einkristallstrukturanalyse bei 213 K. Durch die höhere Temperatur können verschiedene Effekte, wie z.B. die Zunahme von Fehlordnungen, hervorgerufen werden, die einen Einfluss auf die Struktur und somit auf das daraus resultierende Diffraktogramm haben.

Anhand der in Abbildung 60 gezeigten thermogravimetrischen Messung ist zu erkennen, dass die Verbindung bis  $300^\circ\text{C}$  stabil ist. Bei höheren Temperaturen wird die Verbindung zersetzt, das Naphthalindicarboxylat und das Cyclam werden abgegeben (gem. / erw. Masseverlust: 84.7 / 84.2 %). Als Restmasse bleibt Nickel(II)-oxid zurück (gem. / erw. Restmasse: 15.3 / 15.8 %).

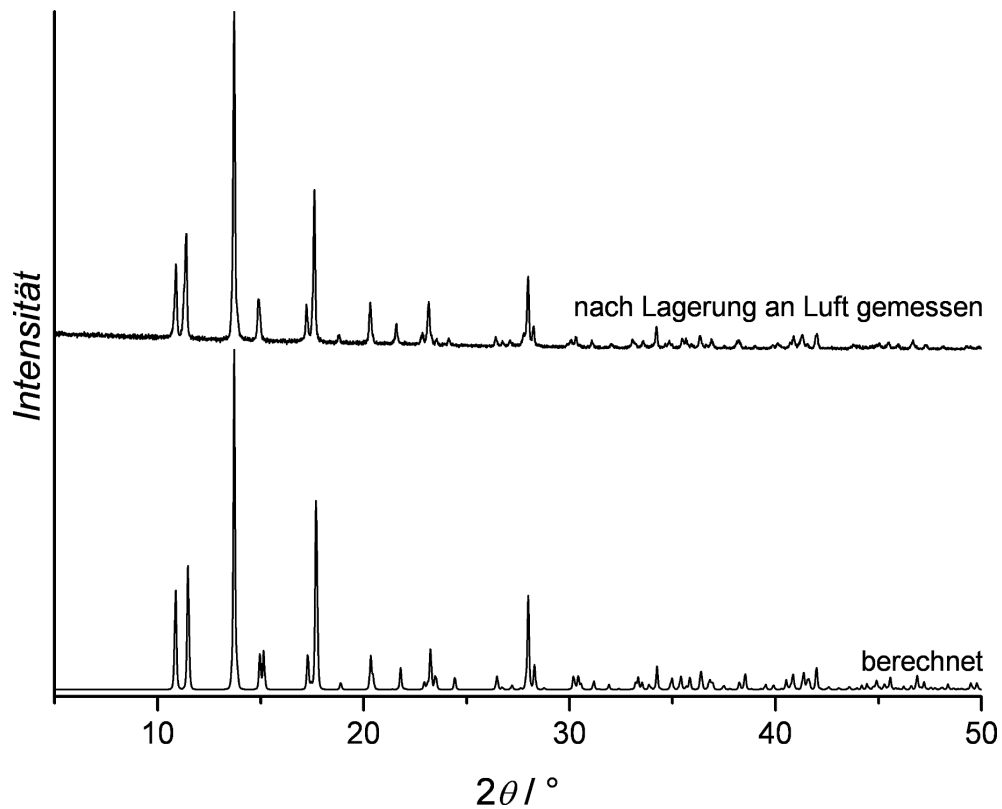


Abbildung 59: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von [Ni(cyclam)ndc]; aus den Einkristalldaten berechnet (unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben).

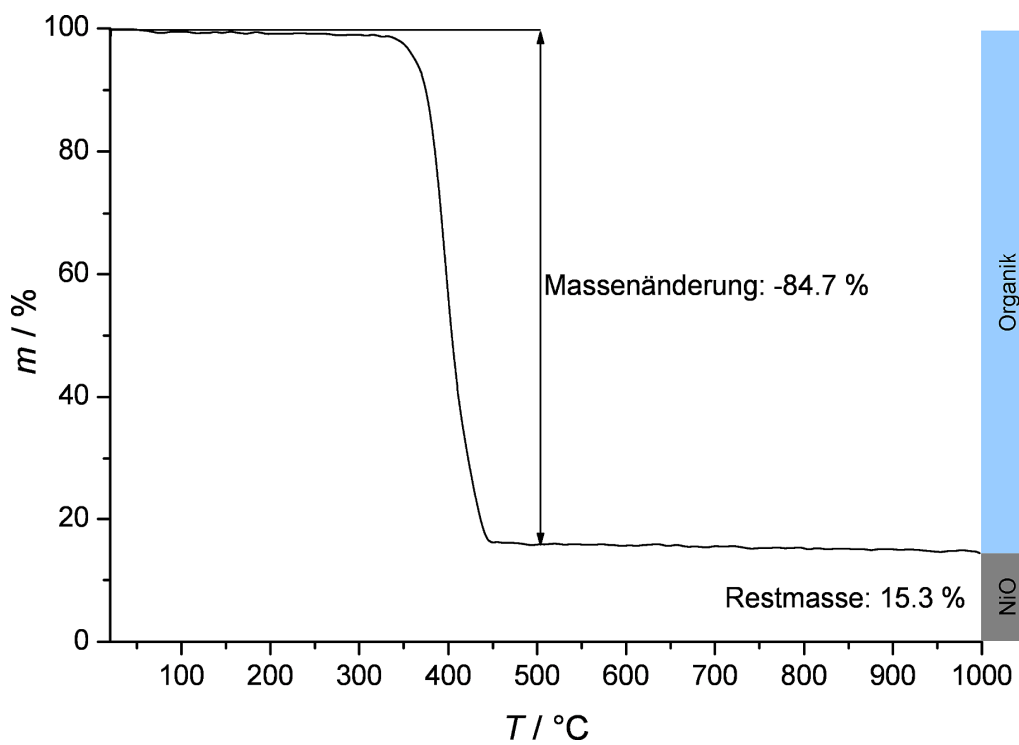


Abbildung 60: Thermogravimetrische Messung an [Ni(cyclam)ndc], durchgeführt im Luftstrom.

#### 4.5.2 [Zn(cyclam)ndc]

Es ist im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, von der Verbindung [Zn(cyclam)ndc] einen Einkristall zu synthetisieren, der eine hinreichende Größe für die Einkristallstrukturanalyse besaß. Ein Vergleich der in Abbildung 61 dargestellten Diffraktogramme von [Zn(cyclam)ndc] und von [Ni(cyclam)ndc] zeigen, dass beide Verbindungen dieselbe Struktur aufweisen.

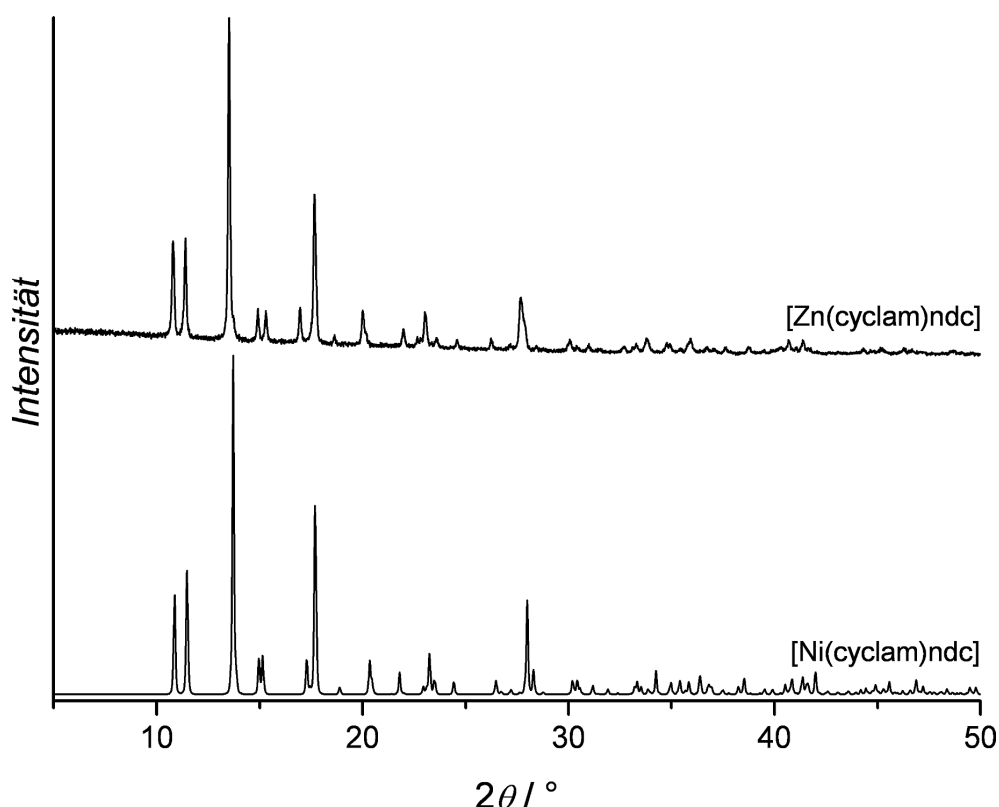


Abbildung 61: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von [Ni(cyclam)ndc] (aus Einkristallstrukturdaten berechnet; unten) und [Zn(cyclam)ndc] (nach Lagerung an Luft gemessen; oben).

Dadurch können die in dem Pulverdiffraktogramm von [Zn(cyclam)ndc] auftretenden Reflexe indiziert und die Gitterparameter verfeinert werden (siehe Anhang D). Die Verbindung [Zn(cyclam)ndc] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a = 8.880 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.443 \text{ \AA}$  und  $c = 12.243 \text{ \AA}$ . Mit dem monoklinen Winkel von  $\beta = 109.10^\circ$  ergibt sich ein Elementarzellenvolumen von  $V = 1072.8 \text{ \AA}^3$ . Da die [Zn(cyclam)ndc]-Ketten entlang  $[\bar{1}10]$  bzw.  $[110]$  verlaufen und der Winkel  $\gamma$  ein rechter Winkel ist, kann aus den Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  mit dem Satz des Pythagoras der Abstand  $d(\text{Zn1}-\text{Zn1}') = 13.708 \text{ \AA}$  zwischen den Zinkatomen innerhalb der Ketten berechnet werden.

Anhand der thermogravimetrischen Messung ist zu erkennen, dass die Verbindung bei Temperaturen über 300 °C zersetzt wird (Abbildung 62). Dabei werden das Naphthalindicarboxylat und das Cyclam abgegeben (gem. / erw. Masseverlust: 83.4 / 83.0 %), als Restmasse bleibt Zink(II)-oxid zurück (gem. / erw. Restmasse: 16.6 / 17.0 %).

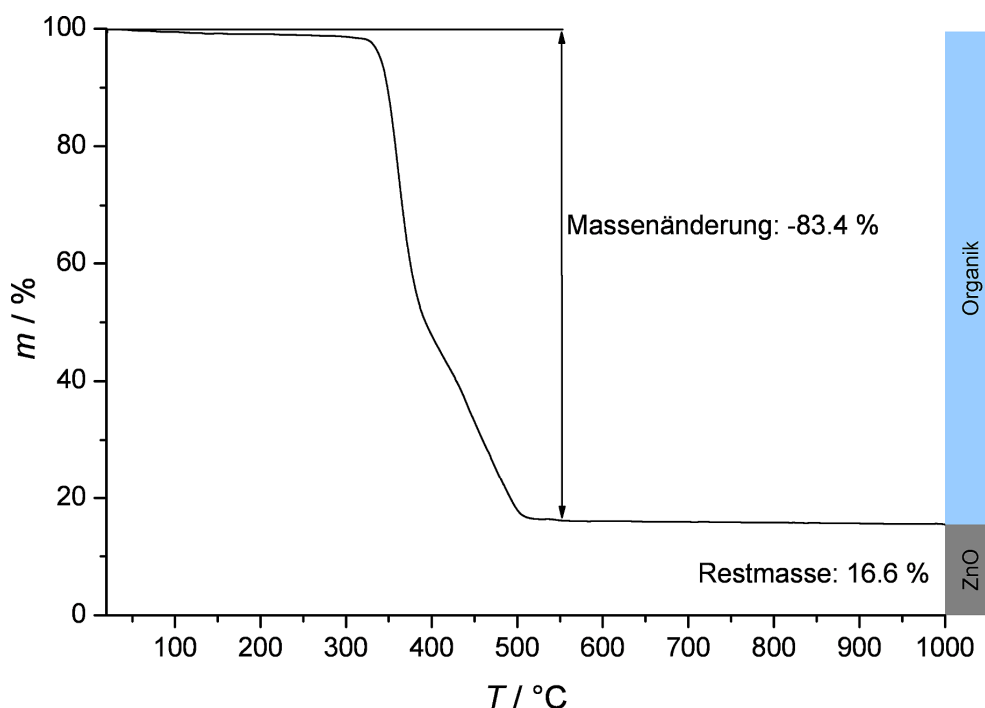


Abbildung 62: Thermogravimetrische Messung an [Zn(cyclam)ndc], durchgeführt im Luftstrom.

#### 4.5.3 [Cu(cyclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]ndc · 2 H<sub>2</sub>O

Die Verbindung [Cu(cyclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]ndc · 2 H<sub>2</sub>O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Mit den Gitterkonstanten  $a = 7.649(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.385(5) \text{ \AA}$  und  $c = 12.983(5) \text{ \AA}$  sowie einem monoklinen Winkel von  $\beta = 115.40(2)^\circ$  ergibt sich für die Elementarzelle ein Volumen von  $V = 1290.5(11) \text{ \AA}^3$ . Darin sind zwei Formeleinheiten enthalten ( $Z = 2$ ). Das Kupferatom liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und ist oktaedrisch koordiniert (Abbildung 63). Die äquatorialen Koordinationsstellen werden von den vier Stickstoffatomen eines Cyclamrings eingenommen ( $d(\text{Cu1-N1}) = 2.019 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cu1-N2}) = 2.022 \text{ \AA}$ ), während an den beiden axialen Koordinationsstellen jeweils ein Wassermolekül gebunden wird ( $d(\text{Cu1-O1}) = 2.468 \text{ \AA}$ ). Dieses bildet Wasserstoffbrückenbindungen aus, zum Einen zu einem weiteren Wassermolekül ( $d(\text{O1-O4}) = 2.844 \text{ \AA}$ ), welches wiederum Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Aminfunktion eines Cyclamrings ( $d(\text{O4-N1}) = 2.990 \text{ \AA}$ ) und zu einem Sauerstoffatom einer Carboxylatgruppe des Naphthalindicarboxylats ( $d(\text{O4-O2}) = 2.700 \text{ \AA}$ ) ausbildet, und zum



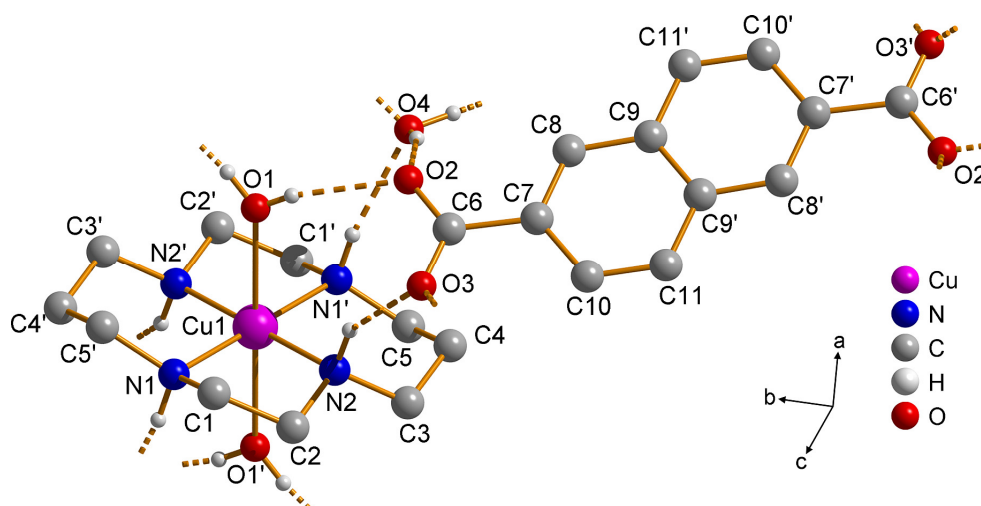


Abbildung 63: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ndc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Anderen zu einem Sauerstoffatom einer Carboxylatgruppe des Naphthalindicarboxylats ( $d(\text{O1}-\text{O2}) = 2.778 \text{ \AA}$ ). Das Naphthalindicarboxylat, bei dem die Carboxylatgruppen gegen das aromatische System um  $10.3^\circ$  verdreht sind, fungiert in dieser Verbindung nicht als Linkermolekül zwischen den  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringen, sondern bildet stattdessen mit den Wassermolekülen ein 2D-Netzwerk aus (Abbildung 64). Diese parallel zur (100)-Ebene verlaufenden Netzwerke werden durch die  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten miteinander verknüpft (Abbildung 65), wodurch der schichtartige Aufbau von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ndc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  entsteht.

Dass ein Dicarboxylat mit Nickel- bzw. Zink-Cyclam-Einheiten lineare Koordinationspolymere ausbildet, in dem es jeweils die axialen Koordinationsstellen der Metallionen einnimmt, während diese bei den Kupfer-Cyclam-Einheiten durch Wassermoleküle besetzt werden und somit keine Ketten ausgebildet werden, ist sowohl bei der Verwendung von Naphthalindicarboxylat als auch bei Biphenyldicarboxylat (Abschnitt 4.6) zu beobachten. Diese Dicarboxylate lagern sich in den Kupferverbindungen als Gegenionen zum Ladungsausgleich in Schichten zwischen den Diaquakupfer(II)-Komplexen an.

Dieses Verhalten ist auch bei der Verwendung eines Monocarboxylats beschrieben. Während Benzoatliganden jeweils die axialen Koordinationsstellen an Nickel-Cyclam-Einheiten besetzten, werden an die Kupfer-Cyclam-Einheiten zwei Wassermoleküle koordiniert, die Benzoatmoleküle sind in Schichten zwischen den Diaquakupfer(II)-Komplexen lokalisiert [44].

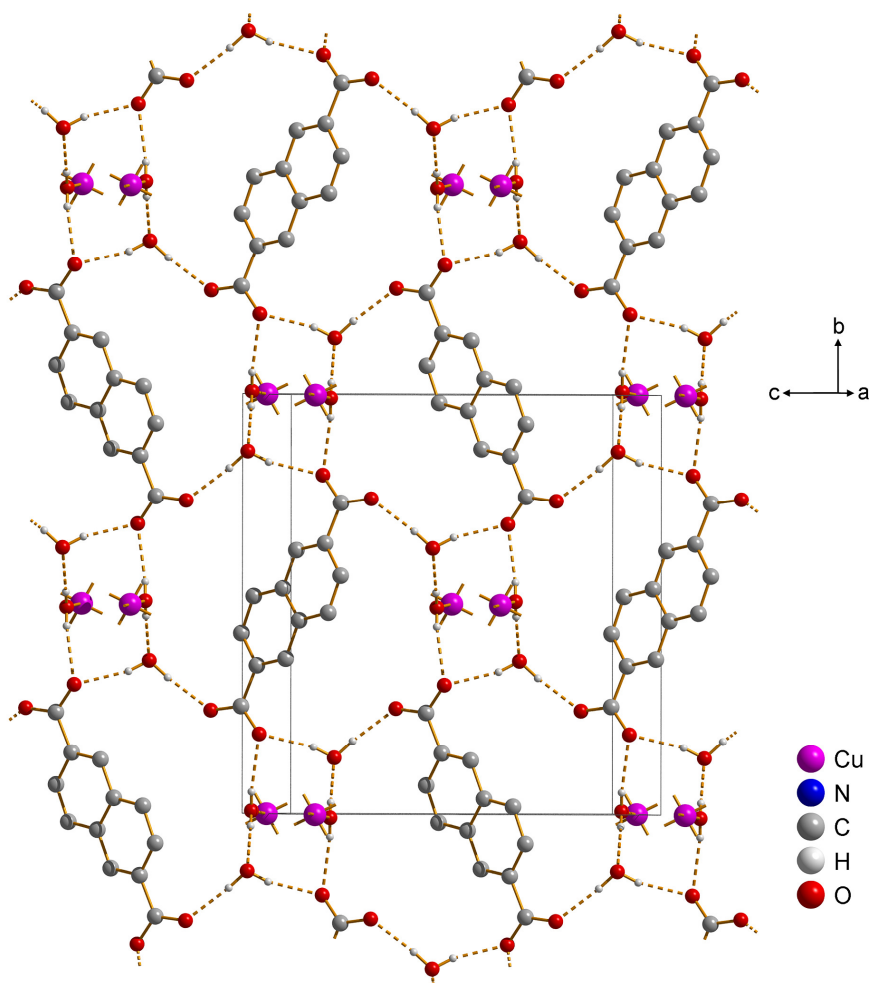


Abbildung 64: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{n dc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Blick auf die parallel zur (100)-Ebene verlaufenden Schichten aus  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{ndc}^{2-}$ -Molekülen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind. Die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

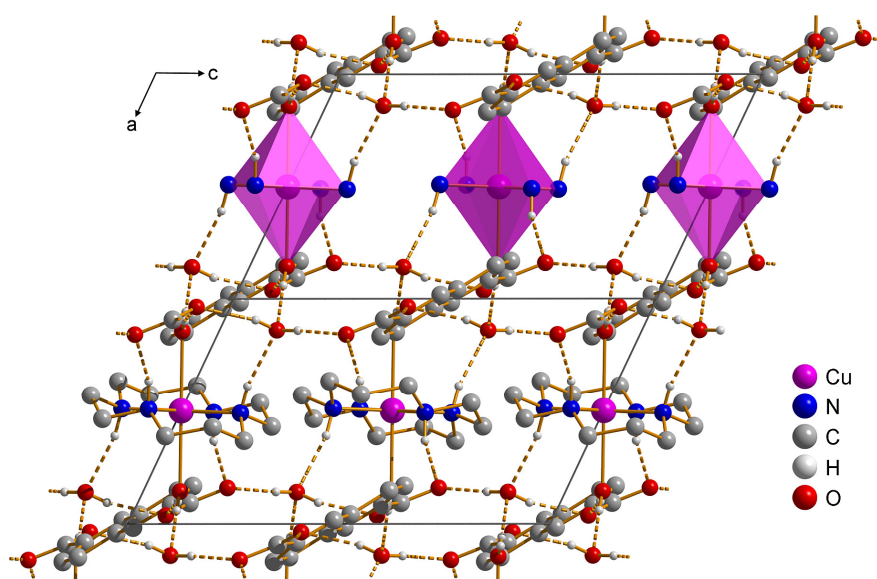


Abbildung 65: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{n dc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Blick entlang der  $b$ -Achse. Die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome sind, ebenso wie die Kohlenstoffatome der Cyclamringe im oberen Bereich der Abbildung, nicht dargestellt.

Das Diffraktogramm, das von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ndc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  nach Lagerung an Luft aufgenommen wurde, zeigt eine sehr hohe Übereinstimmung mit dem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (Abbildung 66). Daraus folgt, dass die Verbindung bei Raumtemperatur luftstabil ist.

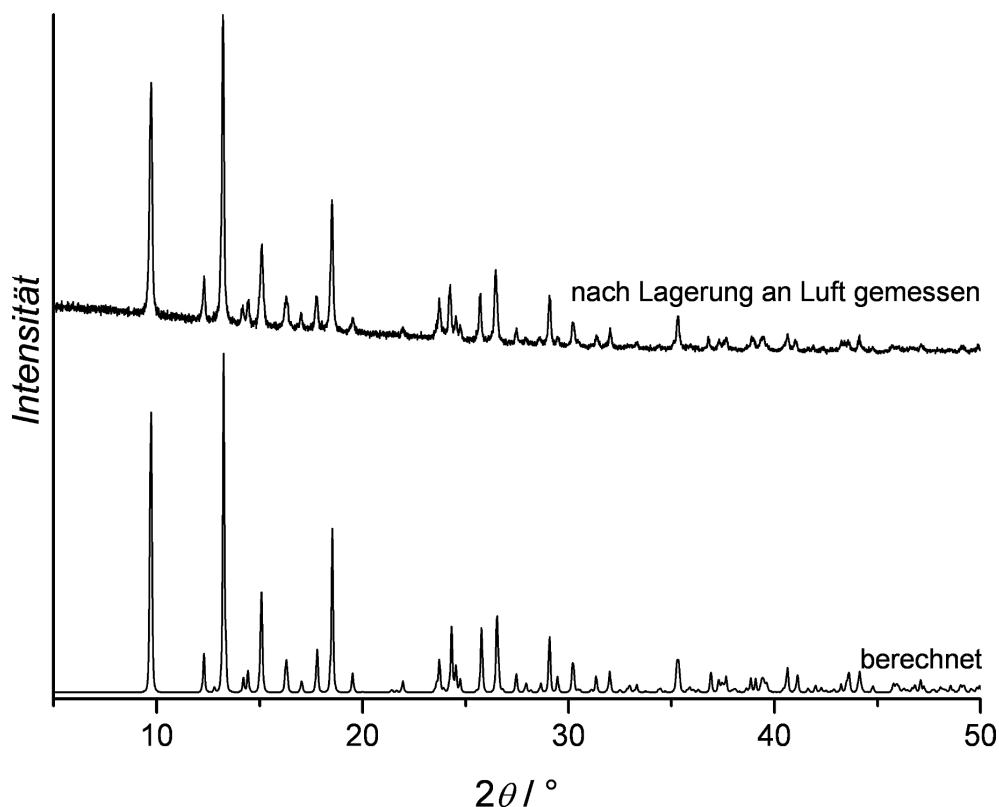


Abbildung 66: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ndc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben).

Um die thermische Stabilität der Verbindung zu untersuchen, wird eine thermogravimetrische Messung durchgeführt. In dem daraus resultierenden Kurvenverlauf sind zwei Stufen zu erkennen (Abbildung 67). Die erste Stufe bis  $100\text{ }^\circ\text{C}$  kann der Abgabe der Wassermoleküle zugeordnet werden (gem. / erw. Masseverlust: 13.0 / 13.1 %), wobei eine Unterscheidung zwischen den unterschiedlich in die Struktur eingebundenen Wassermolekülen nicht möglich ist. Während der zweiten Stufe, zwischen  $240\text{ }^\circ\text{C}$  und  $360\text{ }^\circ\text{C}$ , werden die organischen Komponenten Naphthalindicarboxylat und Cyclam abgegeben (gem. / erw. Masseverlust: 71.6 / 72.4 %), als Restmasse bleibt Kupfer(II)-oxid ( $\text{CuO}$ ) zurück (gem. / erw. Restmasse: 15.4 / 14.5 %).

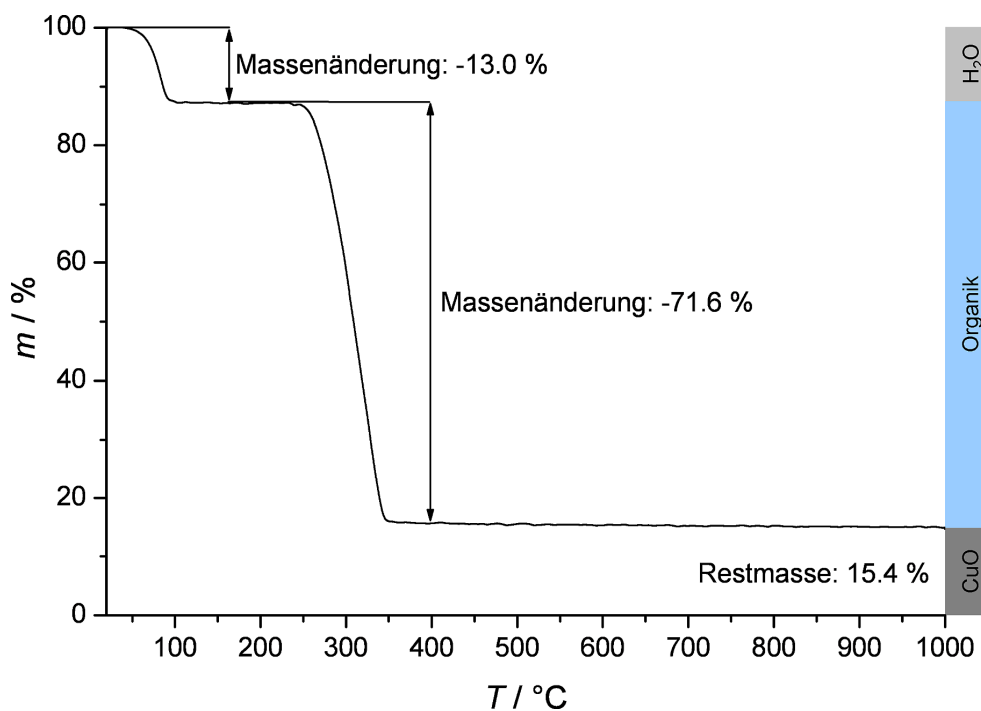


Abbildung 67: Thermogravimetrische Messung an  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Indc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , durchgeführt im Luftstrom.

Während anhand der TG-Messung nach der Wasserabgabe bis 100 °C bei Temperaturen zwischen 100 °C und 240 °C keine Veränderungen zu beobachten sind, sind in den Diffraktogrammen der Heiz-XRD-Messung verschiedene Phasen zu erkennen (Anhang C 5). Die Reflexe des Ausgangsmaterials treten bis 80 °C auf. Zwischen 90 °C und 120 °C sind die Reflexe einer zweiten Phase zu beobachten. Zwischen 130 °C und 200 °C ist eine dritte Phase an wiederum anderen Reflexen zu erkennen. Die Intensität dieser Reflexe nimmt bei höheren Temperaturen ab, bei 280 °C sind sie nicht mehr zu beobachten. Ab einer Temperatur von 240 °C treten Reflexe einer vierten Verbindung auf. In den bei Temperaturen zwischen 280 °C und 300 °C aufgenommenen Diffraktogrammen treten nur die Reflexe dieser vierten Phase auf, in dem bei 320 °C aufgenommenen sind lediglich die beiden intensivsten Reflexe dieser Phase zu erkennen. Bei 340 °C sind keine Reflexe mehr zu beobachten, es ist keine Strukturierung mehr vorhanden. Die Vergleiche der Diffraktogramme der unbekannt Phasen mit den Diffraktogrammen bekannter Strukturen, wie z.B. die des in 4.6.3 beschriebenen  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{bpdc}$ , zeigen keinerlei Übereinstimmung, so dass eine Identifizierung der bei unterschiedlichen Temperaturen auftretenden Phasen nicht möglich ist.

## 4.6 Metall-Cyclam-Komplexe mit $\text{bpdc}^{2-}$ als Ligand

Die Synthesen, bei denen Biphenyldicarboxylat eingesetzt wurde, führten zu den im folgenden Abschnitt vorgestellten Verbindungen  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{bpdc}$ .

### 4.6.1 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$ , die Gitterkonstanten betragen  $a = 26.455(8) \text{ \AA}$  und  $c = 11.233(3) \text{ \AA}$ . In einer Elementarzelle, die ein Volumen von  $V = 6809(3) \text{ \AA}^3$  besitzt, sind neun Formeleinheiten enthalten ( $Z = 9$ ). Das Nickelatom ist oktaedrisch koordiniert und auf einem kristallographischen Inversionszentrum lokalisiert (Abbildung 68). Die äquatorialen Koordinationsstellen werden durch die vier Stickstoffatome eines Cyclamrings eingenommen ( $d(\text{Ni1-N1}) = 2.020 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Ni1-N2}) = 2.019 \text{ \AA}$ ), während die axialen

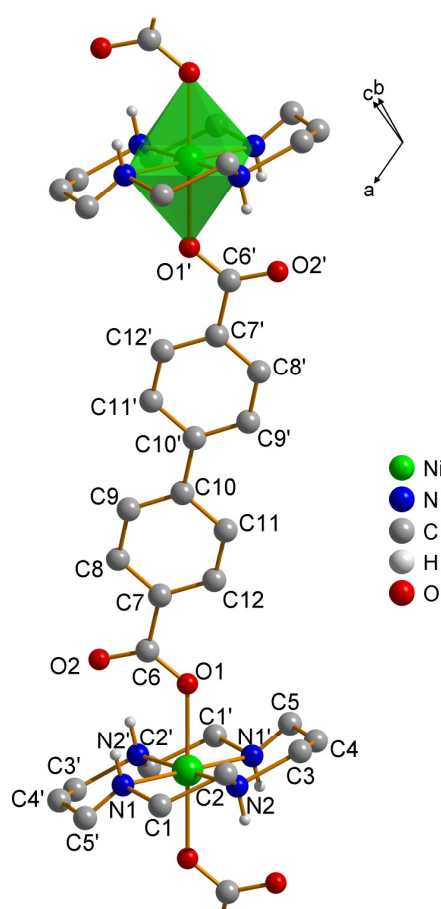


Abbildung 68: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Die planaren Nickel-Cyclam-Ringe werden durch Biphenyldicarboxylatmoleküle zu Ketten verknüpft. Die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Koordinationsstellen von jeweils einem Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe des Biphenyldicarboxylats besetzt werden ( $d(\text{Ni1-O1}) = 2.139 \text{ \AA}$ ). Die Biphenyldicarboxylate verbinden die  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringe zu linearen Ketten, die entlang der drei Richtungen  $[12\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}11]$  und  $[211]$  verlaufen. Innerhalb dieser Ketten sind die Nickelatome  $15.726 \text{ \AA}$  voneinander entfernt. In den Biphenyldicarboxylaten sind die Carboxylatgruppen um  $7.1^\circ$  gegen die aromatischen Systeme verdreht. Diese weisen  $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zu Cyclamringen benachbarter  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}]$ -Ketten auf ( $d(\text{arom. Ring-C1}) = 3.706 \text{ \AA}$ ) (Abbildung 69).

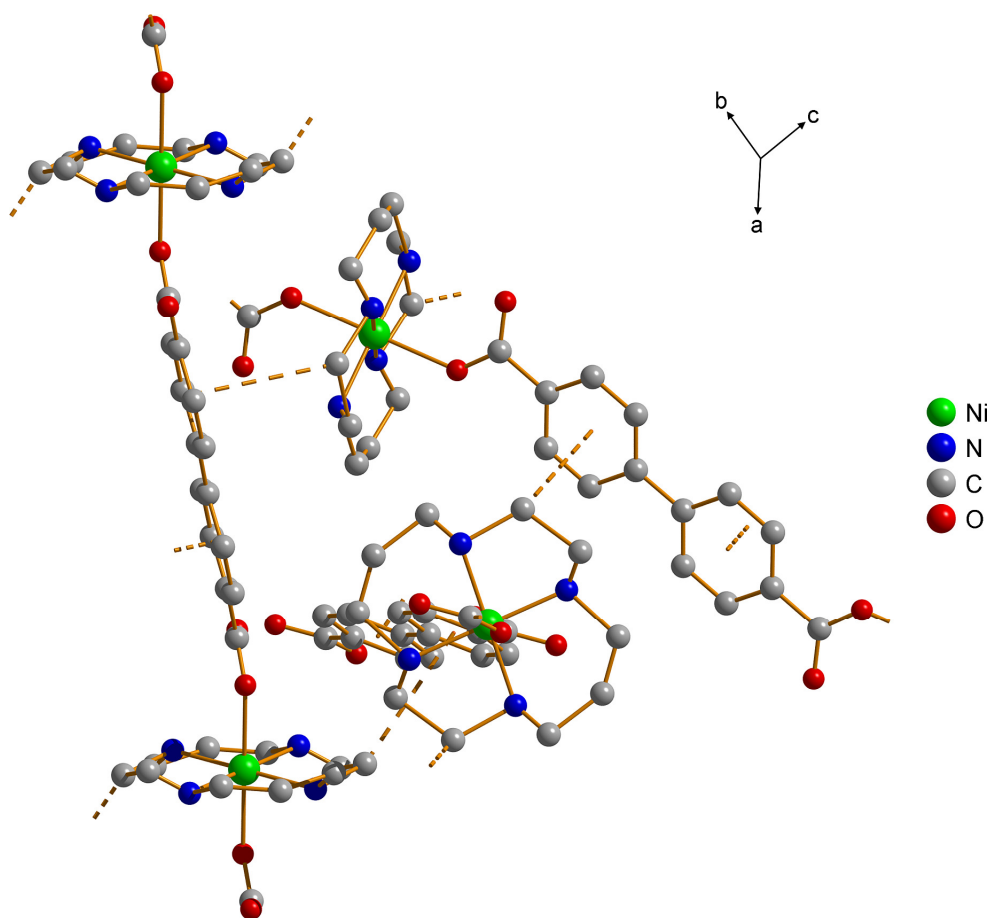


Abbildung 69: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ . Die  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}]$ -Ketten verlaufen in drei unterschiedlichen Richtungen und wechselwirken miteinander über  $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Durch die Anordnung der Ketten werden Kanäle gebildet, die parallel zur  $c$ -Achse verlaufen (Abbildung 70). Darin sind die in der Verbindung enthaltenen Wassermoleküle lokalisiert. Diese bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus, sowohl untereinander ( $d(\text{O5-O5}') = 2.845 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{O3-O4}) = 2.486 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{O4-O3}') = 2.548 \text{ \AA}$ ) als auch zu den  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}]$ -Ketten ( $d(\text{O5-O2}) = 2.845 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{O4-N1}) = 3.544 \text{ \AA}$ ) (Abbildung 71).

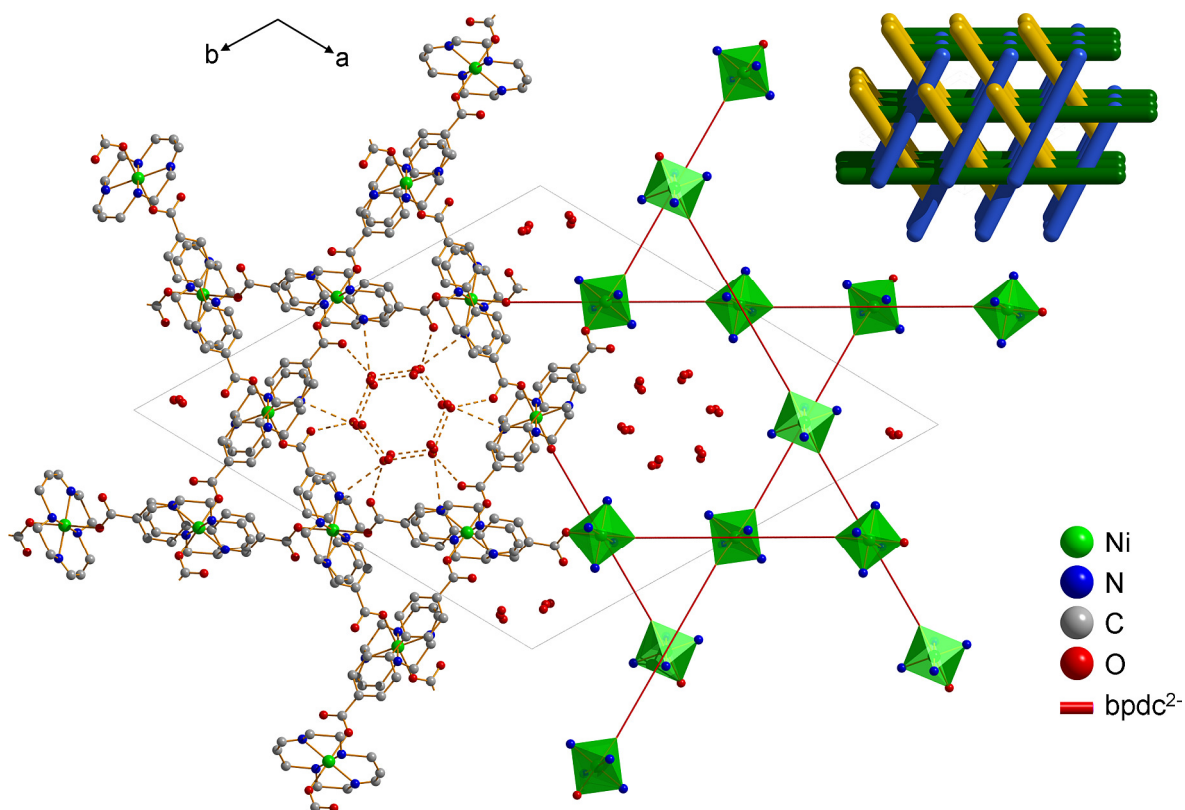


Abbildung 70: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Elementarzelle mit den in  $[12\bar{1}]$ -,  $[\bar{1}11]$ - und  $[211]$ -Richtung verlaufenden  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}]$ -Ketten (schematische Darstellung oben rechts). In den dadurch entstehenden Kanälen sind die Wassermoleküle lokalisiert. Die Wasserstoffatome sind, ebenso wie die Kohlenstoffatome im rechten Bereich der Abbildung, nicht dargestellt.

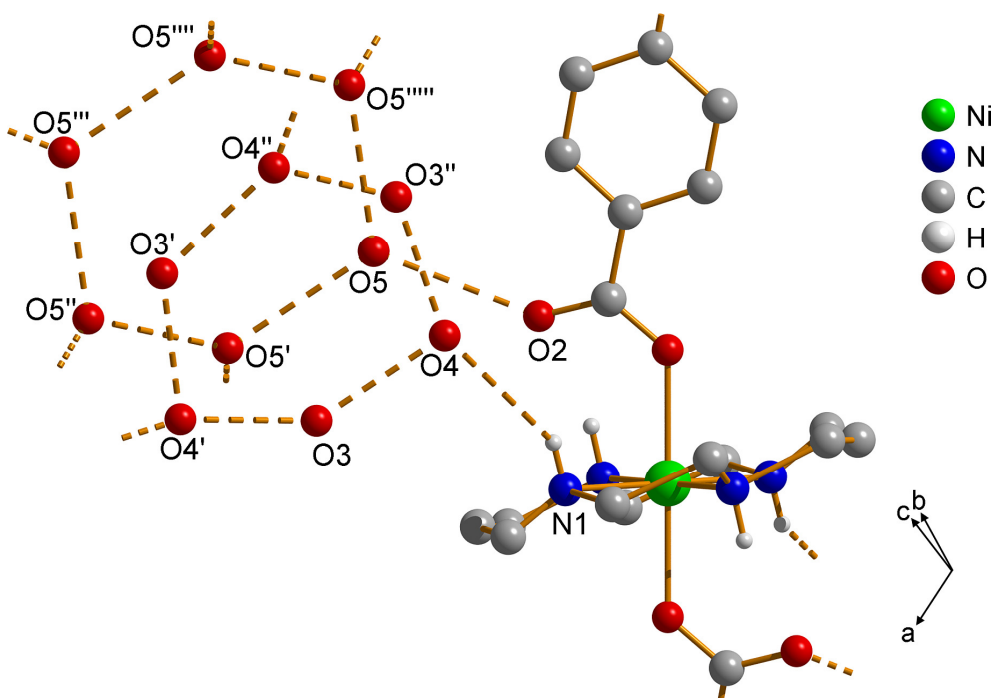


Abbildung 71: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Die in die Struktur integrierten Wassermoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus, sowohl untereinander als auch zu den  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}]$ -Ketten. Die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Die hohe Übereinstimmung des Diffraktogramms, das von dem Material nach Lagerung an Luft aufgenommen wurde, mit dem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm zeigt, dass die Verbindung bei Raumtemperatur luftstabil ist (Abbildung 72).

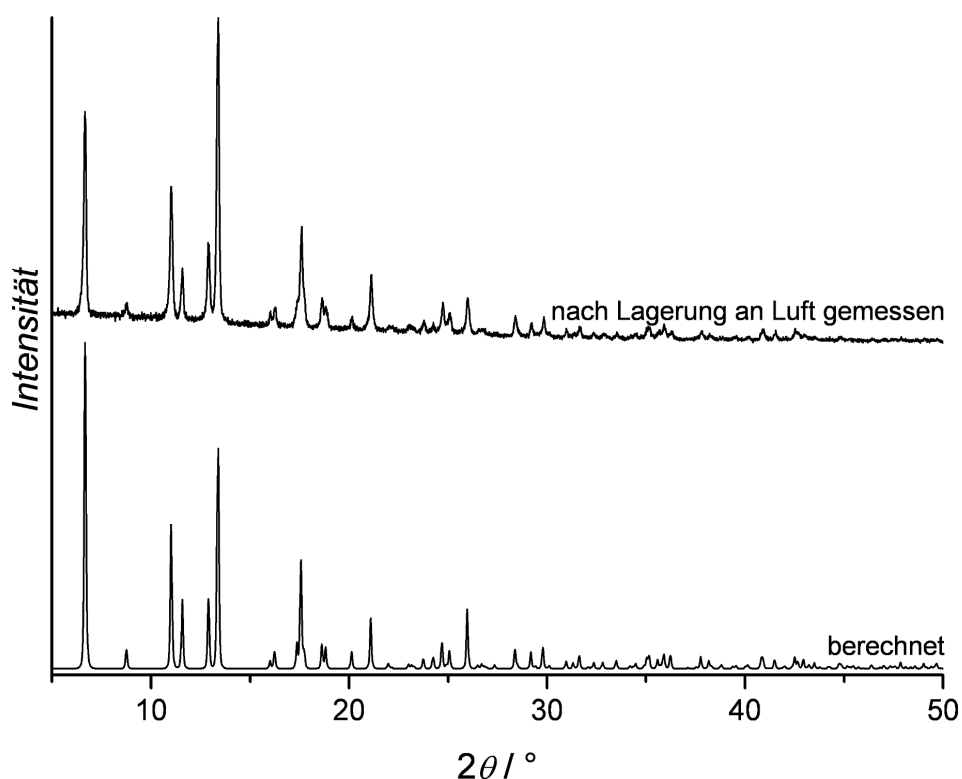
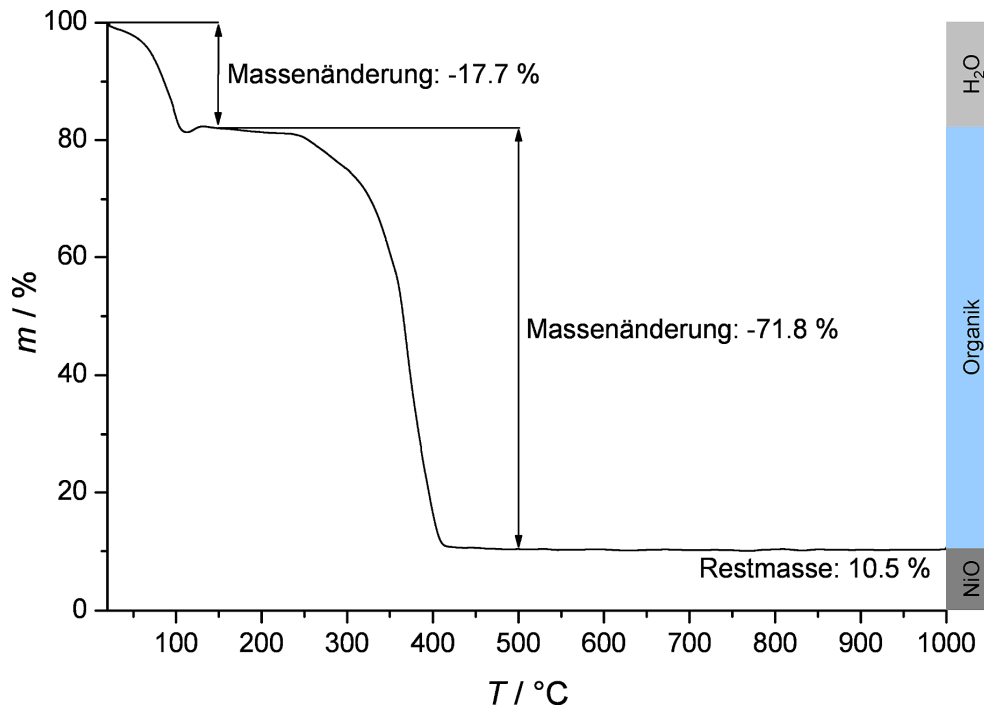
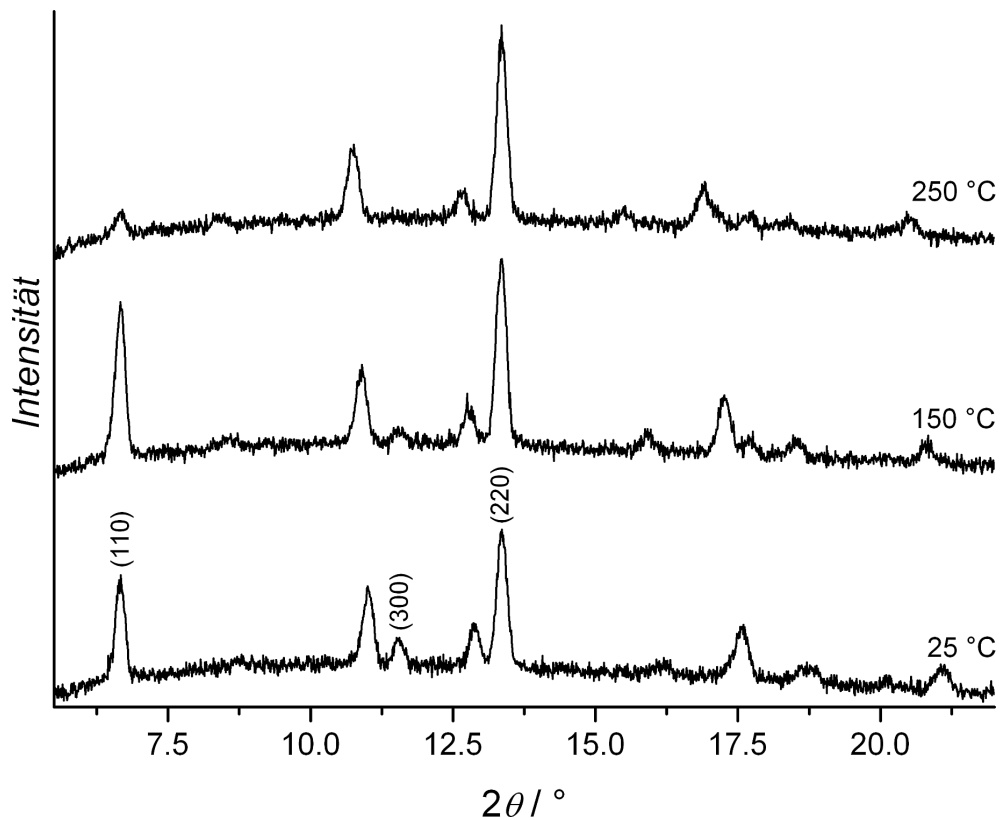


Abbildung 72: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben).

Um die thermische Stabilität der Verbindung zu untersuchen, wurde eine thermogravimetrische Messung durchgeführt (Abbildung 73). Die erste Stufe wird durch die Abgabe der Wassermoleküle aus den Kanälen hervorgerufen (gemessener / erwarteter Masseverlust: 17.7 / 17.8 %). Nach der Wasserabgabe ist die Verbindung stabil, bis ab ca. 240 °C eine weitere Masseabnahme zu beobachten ist, die durch die Abgabe des Biphenyldicarboxylats und des Cyclams hervorgerufen wird (gem. / erw. Masseverlust: 71.8 / 69.9 %). Die verbleibende Restmasse (gem. / erw. Restmasse: 10.5 / 12.3 %) besteht aus Nickel(II)-oxid. Die Heiz-XRD-Messung (Anhang C 6) zeigt ebenfalls bei Temperaturen zwischen 250 °C und 300 °C eine strukturelle Änderung. In den Diffraktogrammen, die bei Temperaturen zwischen 25 °C und 250 °C aufgenommen wurden, treten zwar bei einigen Reflexen Änderungen bezüglich der Intensitäten bzw. der Reflexlagen auf, die Struktur der Ausgangsverbindung bleibt aber weiterhin erkennbar (Abbildung 74). So nimmt die Intensität des (110)-Reflexes (bei  $6.7^\circ 2\theta$ ) bis 150 °C und die des (220)-Reflexes ( $13.4^\circ 2\theta$ ) bis 200 °C zu, bei höheren Temperaturen nehmen die



Abbildung 73: Thermogravimetrische Messung an  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , durchgeführt im Luftstrom.Abbildung 74: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Ausgangsverbindung  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , aufgenommen bei 25 °C, 150 °C sowie 250 °C.

Intensitäten beider Reflexe wieder ab. Die Intensitäten der übrigen Reflexe nehmen mit Zunahme der Temperatur ab, wobei der (300)-Reflex ( $11.6^\circ 2\theta$ ) ab  $200^\circ\text{C}$  nicht mehr zu erkennen ist. Die Reflexlagen der  $\{hk0\}$ -Reflexe bleiben nahezu unverändert, die der  $\{hk1\}$ -Reflexe verschieben sich bei höheren Temperaturen etwas, die der  $\{hk2\}$ -Reflexe deutlich zu kleineren Winkeln. Das zeigt, dass sich die Elementarzelle bei Temperaturerhöhung ausdehnt, wobei die Expansion lediglich in Richtung der  $c$ -Achse erfolgt.

Die thermogravimetrische Messung zeigt, dass die Verbindung nach Wasserabgabe stabil ist und erst ab einer Temperatur von ca.  $240^\circ\text{C}$  zersetzt wird. Dass sich die Struktur der Ausgangsverbindung nach der Wasserabgabe ebenfalls bis zu dieser Temperatur nicht ändert, ist anhand der Diffraktogramme der Heiz-XRD-Messung zu erkennen. Um zu untersuchen, ob die Kanäle nach Wasserabgabe für andere Moleküle zugänglich sind, wurde eine Argon-Sorptionsmessung bei  $87\text{ K}$  durchgeführt. Dazu wurde die Probe 30 Stunden bei  $150^\circ\text{C}$  im Vakuum direkt am Messstand ausgeheizt. Die Mikroporosität der untersuchten Probe ist anhand der in Abbildung 75 gezeigten Typ-I Isotherme zu erkennen. Die spezifische Oberfläche beträgt, berechnet mit der BET-Methode,  $450\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  bzw.  $476\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  bei Berechnung mit der Langmuir-Methode. Das mit der NLDFT-Methode bestimmte spezifische Porenvolumen beträgt  $0.20\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Für die Porenweite wird ein Wert von  $7.2\text{ \AA}$  ermittelt, es ist eine enge Porenweitenverteilung zu beobachten (Abbildung 76).

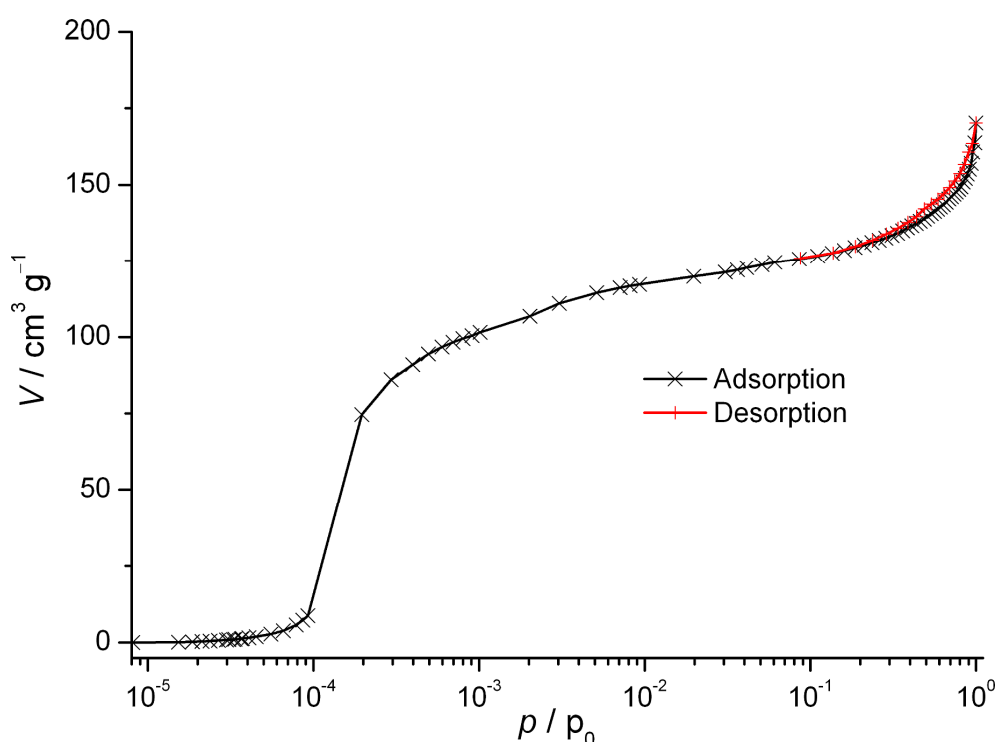


Abbildung 75: Argon-Sorptionsisothermen bei  $87\text{ K}$  von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ .

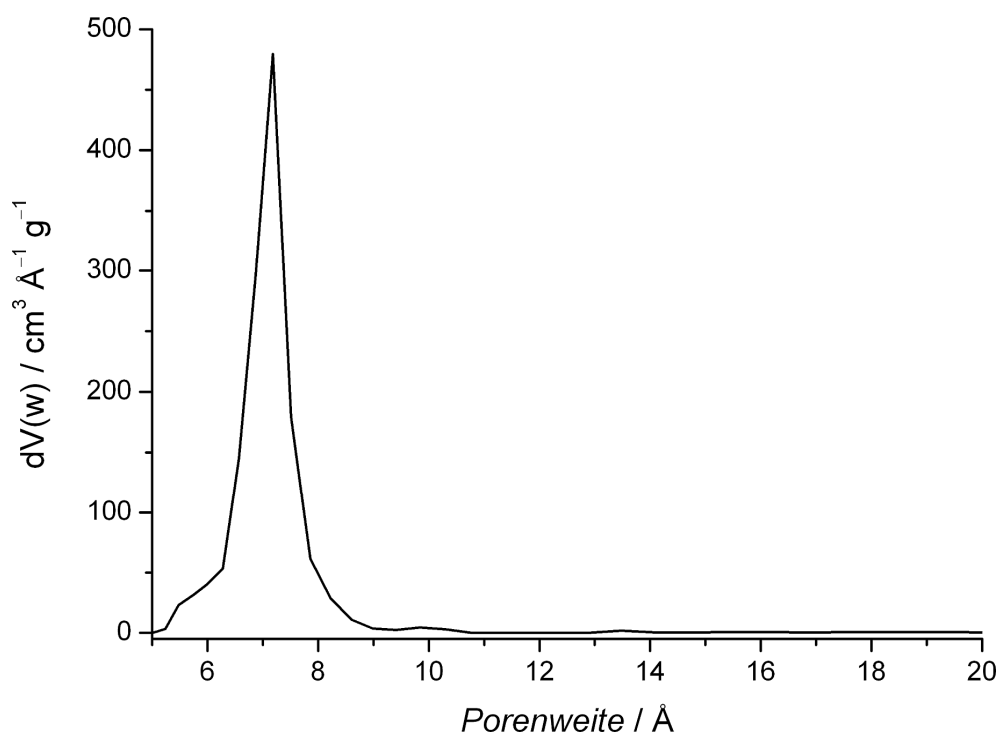


Abbildung 76: Porenweitenverteilung von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , berechnet mit der NLDFT-Methode.

Anhand der Kristallstrukturdaten kann der maximale Abstand bestimmt werden, den die Sauerstoffatome der Kristallwassermoleküle in den Poren zueinander haben. Die Abstände liegen zwischen  $5.0 \text{Å}$  ( $= d(\text{O3-O4}''')$ ) und  $5.6 \text{Å}$  ( $= d(\text{O3-O4}''')$ ) (Abbildung 71). Unter Berücksichtigung des Van-der-Waals-Radius von Sauerstoff von  $1.5 \text{Å}$  ergeben sich Werte von  $8.0 \text{Å}$  bzw.  $8.6 \text{Å}$ , die gut mit dem aus der Sorptionsmessung bestimmten Porendurchmesser übereinstimmen.

Es konnte also gezeigt werden, dass diese Verbindung auch bei höheren Temperaturen stabil ist, und dass die Wassermoleküle aus den Kanälen entfernt und somit freie Poren generiert werden können, die für Moleküle zugänglich sind. Aufgrund dieser Eigenschaften werden poröse Metall-organische Netzwerke (MOFs) intensiv erforscht, auch im Hinblick auf mögliche, in Abschnitt 2.2 genannte Anwendungen.

Zum Sorptionsverhalten von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurden von Christoph Krüger im Rahmen seiner Bachelorarbeit weitere Untersuchungen durchgeführt und beschrieben (z.B. Umsetzungen mit Allylalkohol oder Ferrocen) [234]. Dabei zeigte sich, dass anhand der Ergebnisse der durchgeführten Analysen keine eindeutige Aussage über das Sorptionsverhalten getroffen werden kann, da bei den Produkten der Umsetzungsversuche nicht zweifelsfrei festgestellt werden kann, ob z.B. das Ferrocen die Poren vollständig ausfüllt oder lediglich die Porenöffnungen blockiert.

In Abschnitt 2.2 wurden bereits zwei andere Verbindungen genannt, in denen lineare Koordinationspolymere ebenfalls so angeordnet sind, dass Kanäle gebildet werden [9, 180]. Eine dieser Verbindungen, in der die Ketten aus Nickel(II)-Ionen und 3,10-Dimethyl-1,3,5,8,10,12-Hexaazacyclotetradecan sowie Biphenyldicarboxylat-Linkern gebildet werden, wurde mit Silber(I)-Ionen umgesetzt, wodurch die Bildung von Silbernanopartikeln beobachtet werden konnte. Allerdings sind diese mit etwa 3 nm deutlich größer als der Porendurchmesser der Wirtsverbindung. Die Autoren vermuten, dass die Silberatome zuerst in den Poren gebildet werden, dann an die Oberfläche des porösen Materials diffundieren und dort zu Nanopartikeln aggregieren. Diese werden von Biphenyldicarboxylat-Molekülen stabilisiert, die durch den Abbau der Wirtstruktur freigesetzt wurden [180]. Es gelang also nicht, Silbernanopartikel in den Poren dieser Verbindung zu synthetisieren, da sich dabei die Wirtstruktur auflöst. Im MOF-5 hingegen konnten bereits Gold-, Kupfer- sowie Palladiumnanopartikel abgeschieden werden, ohne dass es zu einer Zersetzung der Wirtstruktur kam [235, 236].

Ob dies nur dadurch ermöglicht wurde, dass das dreidimensionale Netzwerk des MOF-5 stabiler ist als eindimensionale Koordinationspolymere kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden, da bei den Synthesen der verschiedenen Nanopartikel unterschiedliche Reaktionsbedingungen verwendet wurden.

#### 4.6.2 [Zn(cyclam)bpdc] · 6 H<sub>2</sub>O

Die Verbindung [Zn(cyclam)bpdc] · 6 H<sub>2</sub>O ist isostrukturell zu der im vorigen Kapitel beschriebenen Verbindung [Ni(cyclam)bpdc] · 6 H<sub>2</sub>O. Sie kristallisiert ebenfalls in der hexagonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$ , die Gitterkonstanten betragen  $a = 26.695(9) \text{ \AA}$  und  $c = 11.084(4) \text{ \AA}$ . In einer Elementarzelle, die ein Volumen von  $V = 6841(4) \text{ \AA}^3$  besitzt, sind neun Formeleinheiten enthalten ( $Z = 9$ ). Die Abstände von dem Zinkatom zu den Liganden sind mit  $d(\text{Zn1-N1}) = 2.069 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Zn1-N2}) = 2.052 \text{ \AA}$  und  $d(\text{Zn1-O1}) = 2.217 \text{ \AA}$  etwas größer als die entsprechenden Abstände bei der Nickelverbindung, da das Zinkatom etwas größer ist als das Nickelatom. Dadurch ist auch der Abstand der Metallatome innerhalb der [Zn(cyclam)bpdc]-Ketten mit  $d(\text{Zn1-Zn1}') = 15.849 \text{ \AA}$  etwas größer als in den [Ni(cyclam)bpdc]-Ketten.

### 4.6.3 [Cu(cyclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]bpdc

Die Verbindung [Cu(cyclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]bpdc kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/m*. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 11.338(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.076(7) \text{ \AA}$  und  $c = 7.122(3) \text{ \AA}$ , der monoklinen Winkel beträgt  $\beta = 93.95(6)^\circ$ . Die Elementarzelle besitzt ein Volumen von  $V = 1295.1(12) \text{ \AA}^3$  und enthält zwei Formeleinheiten ( $Z = 2$ ). Das Kupferatom ist auf dem Durchstoßpunkt der zweizähligen Drehachse mit der Spiegelebene lokalisiert und oktaedrisch koordiniert (Abbildung 77). Die äquatorialen Koordinationsstellen werden von den vier Stickstoffatomen eines Cyclamrings eingenommen ( $d(\text{Cu1-N1}) = 2.012 \text{ \AA}$ ), während die beiden axialen Koordinationsstellen jeweils von dem Sauerstoffatom der Wassermoleküle besetzt werden ( $d(\text{Cu1-O1}) = 2.533 \text{ \AA}$ ). Diese bilden zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu jeweils einem Sauerstoffatom einer Carboxylatgruppe des Biphenyldicarboxylats aus ( $d(\text{O1-O2}) = 2.779 \text{ \AA}$ ). Das zweite Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe bildet zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu jeweils einer Aminfunktion eines Cyclamrings aus ( $d(\text{O2'-N1}') = 2.942 \text{ \AA}$ ). Durch die Wasserstoffbrückenbindungen werden [Cu(cyclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Einheiten und Biphenyldicarboxylate miteinander verknüpft, wodurch parallel zur (100)-Ebene verlaufende Schichten gebildet werden (Abbildung 78).

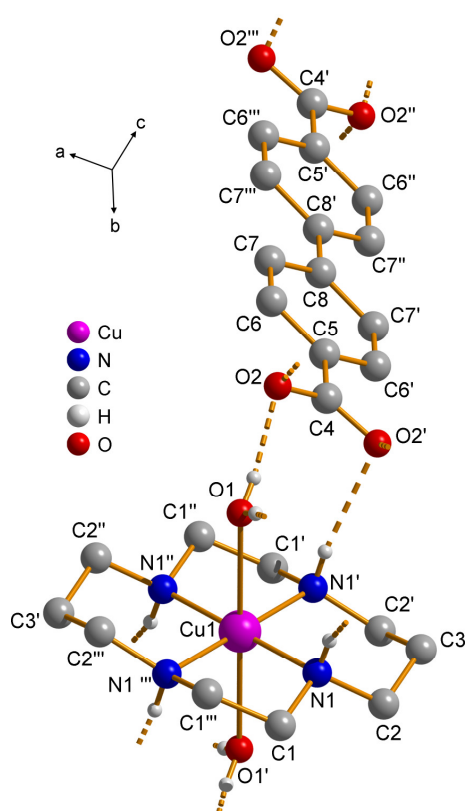


Abbildung 77: Kristallstruktur von [Cu(cyclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]bpdc. Die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

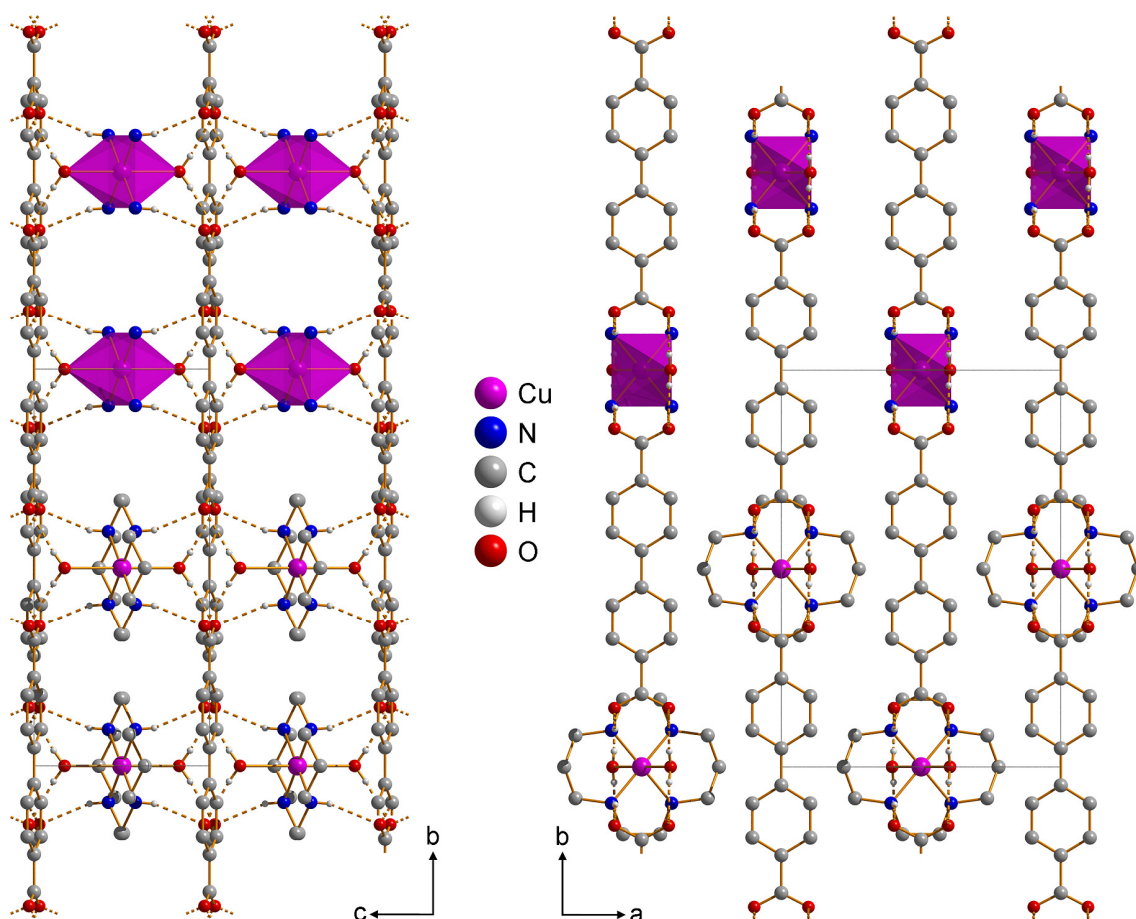


Abbildung 78: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{bpdc}$ . Es werden Schichten ausgebildet, die parallel zur (100)-Ebene verlaufen. Blick entlang der  $a$ -Achse auf die Schichten (links) und entlang der  $c$ -Achse entlang der Schichten (rechts). Die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome sind, ebenso wie die Kohlenstoffatome der Cyclamringe im oberen Bereich der Abbildung, nicht dargestellt.

Dass an die axialen Koordinationsstellen der Kupfer-Cyclam-Einheiten Wassermoleküle koordiniert werden, während die Dicarboxylate bzw. Monocarboxylate in Schichten dazwischen angeordnet sind, ist auch in Verbindungen mit Naphthalindicarboxylatmolekülen (Abschnitt 4.5.3) bzw. Benzoesäuremolekülen [44] zu beobachten.

Das von dieser Verbindung nach Lagerung an Luft aufgenommene Diffraktogramm zeigt eine sehr große Übereinstimmung mit dem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (Abbildung 79). Eine Veränderung der Struktur durch die Lagerung bei Raumtemperatur an Luft ist nicht zu beobachten, die Verbindung ist luftstabil.

Im Graph der thermogravimetrischen Messung (Abbildung 80) sind zwei Stufen zu erkennen. Der erste Masseverlust wird durch die Abgabe der Wassermoleküle hervorgerufen (gem. / erw. Masseverlust: 9.1 / 6.7 %), während der zweiten Masseänderung werden Cyclam und Biphenyldicarboxylat zersetzt (gem. / erw. Masseverlust: 79.1 / 78.6 %). Es bleibt eine aus Kupfer(II)-oxid bestehende Restmasse zurück (gem. / erw. Restmasse: 11.8 / 14.7 %).

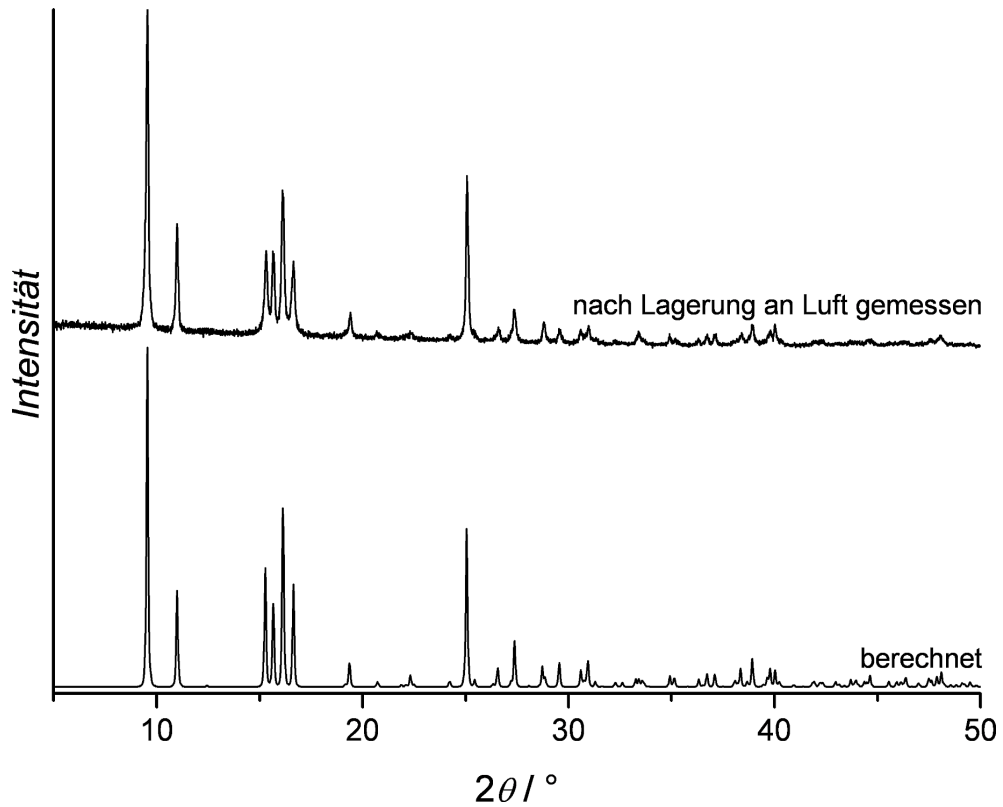


Abbildung 79: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{bpdC}$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben).

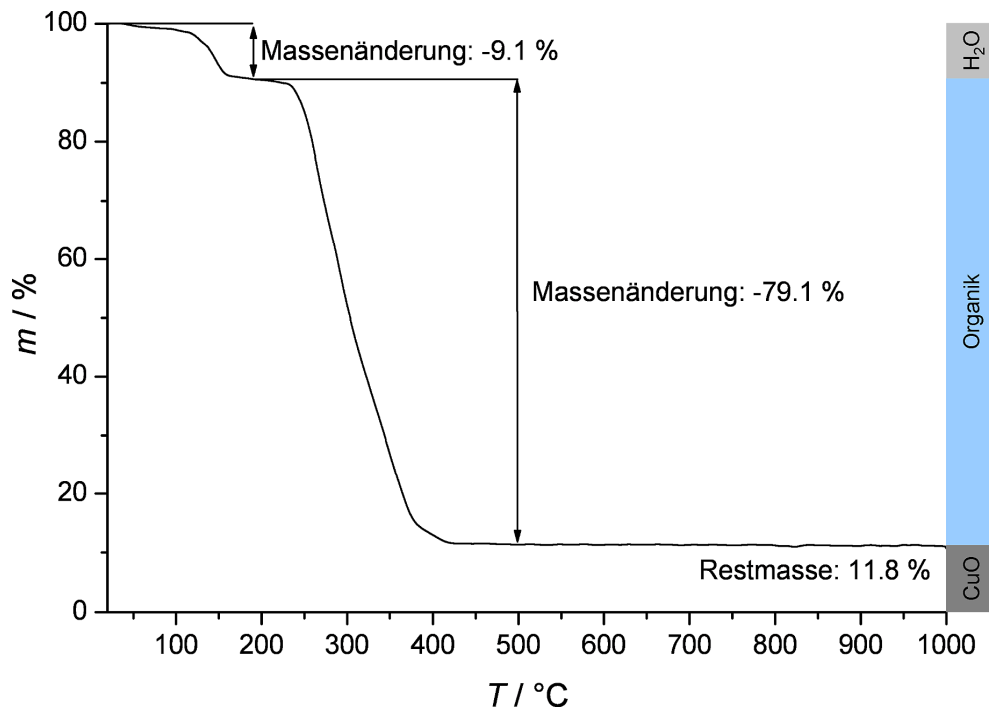


Abbildung 80: Thermogravimetrische Messung an  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{bpdC}$ , durchgeführt im Luftstrom.

Die strukturellen Änderungen während der thermischen Behandlung werden mittels einer Heiz-XRD-Messung untersucht (Anhang C 7). Die Diffraktogramme, die bei Temperaturen zwischen 25 °C und 140 °C aufgenommen wurden, zeigen alle einen nahezu identischen Verlauf. Bei den bei höheren Temperaturen aufgenommenen Diffraktogrammen werden die Intensitäten der Reflexe geringer. Während die Intensitäten einiger Reflexe bei Temperaturzunahme abnehmen, bis sie nicht mehr zu erkennen sind, scheinen andere Reflexe aufzuspalten bzw. die Reflexlage zu verändern. Durch diese kontinuierlichen Veränderungen können keine Aussagen über die strukturellen Veränderungen getroffen werden. Die über 140 °C aufgenommenen Diffraktogramme können anhand eines Vergleichs mit bekannten Strukturen, wie z.B.  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ndc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (siehe Abschnitt 4.5.3), keiner Phase bzw. Struktur zugeordnet werden. In dem bei 300 °C aufgenommenen Diffraktogramm sind keine Reflexe mehr zu erkennen, es liegt keine Strukturierung mehr vor.

#### 4.7 Vergleich der Metall-Cyclam-Komplexe mit Dicarboxylaten als Linkermoleküle

Die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Verbindungen zeigen, dass es möglich ist, eindimensionale Koordinationspolymere zu synthetisieren, bei denen Metall-Cyclam-Einheiten durch Dicarboxylate zu linearen Ketten verbunden sind. Dabei sind die Abstände zwischen den Metallatomen innerhalb der Ketten unterschiedlich groß (Tabelle 7). Sie hängen zum Einen von den verwendeten Linkermolekülen ab. So kann der Abstand von z.B.  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten innerhalb der Ketten von 11.404 Å in  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  über 13.497 Å in  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ndc}]$  zu 15.726 Å in  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  vergrößert werden.

Tabelle 7: Abstände zwischen den Metallatomen innerhalb der Metall-Cyclam-Dicarboxylat-Ketten in  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (= I, aus Lit. [47]),  $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (= II, aus Lit. [145]),  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2 \text{MeOH}$  (= III),  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (= IV),  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ndc}]$  (= V),  $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{ndc}]$  (= VI),  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (= VII) und  $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{bpdc}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (= VIII).

	$\text{bdc}^{2-}$	$\text{ndc}^{2-}$	$\text{bpdc}^{2-}$
Ni	11.404 Å <sup>[I]</sup>	13.497 Å <sup>[V]</sup>	15.726 Å <sup>[VII]</sup>
Zn	11.510 Å <sup>[III]</sup>	13.708 Å <sup>[VI]</sup>	15.849 Å <sup>[VIII]</sup>
Cu	12.064 Å <sup>[III]</sup> 12.109 Å <sup>[IV]</sup>		



Zum Anderen wird dieser Abstand durch die verschiedenen Metallatome verändert. Werden derselbe Linker, z.B. Terephthalat, aber unterschiedliche Metallatome eingesetzt, vergrößern sich die Metall-Metall-Abstände innerhalb der (in diesem Beispiel [M(cyclam)bdc]-) Ketten von 11.404 Å bei Nickelatomen über 11.510 Å, wenn Zinkatome eingesetzt werden, zu 12.064 Å bzw. 12.109 Å bei der Verwendung von Kupferatomen. Während die Zunahme des Metallatomabstands von Nickel zu Zink dadurch hervorgerufen wird, dass Zinkatome etwas größer sind als Nickelatome, wird der große Abstand zwischen den Kupferatomen durch die axiale Verzerrung der Koordinationspolyeder der Kupferatome (Jahn-Teller-Effekt) hervorgerufen. Es ist also möglich, den Abstand der Cyclamringe innerhalb der Ketten durch Verwendung unterschiedlich langer Linkermoleküle und verschiedener Metallatome systematisch zu variieren. Allerdings gelang es nicht, Koordinationspolymere zu synthetisieren, bei denen [Cu(cyclam)]<sup>2+</sup>-Ringe durch Naphthalindicarboxylat oder Biphenyldicarboxylat zu linearen Ketten verbunden werden. In den hier beschriebenen Strukturen weisen die Metall-Cyclam-Dicarboxylat-Ketten unterschiedliche Orientierungen zueinander auf. Bei den Verbindungen, die Biphenyldicarboxylat als Linkermolekül enthalten, verlaufen die Ketten in drei unterschiedliche Richtungen. In den Verbindungen mit Naphthalindicarboxylat verlaufen die Ketten in zwei unterschiedliche Richtungen, sie sind zueinander gekreuzt. Dies ist auch der Fall, wenn [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup>- oder [Zn(cyclam)]<sup>2+</sup>-Ringe durch Terephthalatmoleküle miteinander, verbunden werden. Verbindet dieses Linkermolekül [Cu(cyclam)]<sup>2+</sup>-Ringe miteinander verlaufen die dadurch entstehenden Ketten entweder gekreuzt oder aber parallel zueinander. Die Orientierung der Ketten bzw. ihr Verlauf zueinander kann also nicht mit dem Abstand der Metall-Cyclam-Ringe innerhalb der Ketten in Zusammenhang gebracht werden.

#### 4.8 Metall-Cyclam-Komplex mit Mebdc<sup>-</sup> als Ligand

In diesem Abschnitt wird die Verbindung [Ni(cyclam)(Mebdc)<sub>2</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O vorgestellt, gefolgt von der Beschreibung der Abspaltung der Methylgruppen der Monomethylterephthalat-Liganden durch eine Esterhydrolyse. Die dadurch generierten Carboxylfunktionen können mit zusätzlichen [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup>-Einheiten lineare [Ni(cyclam)bdc]-Ketten bilden, wodurch die Verbindung [Ni(cyclam)bdc] · H<sub>2</sub>O entsteht.

#### 4.8.1 [Ni(cyclam)(Mebdc)<sub>2</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O

Die Verbindung [Ni(cyclam)(Mebdc)<sub>2</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 8.522(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.963(4) \text{ \AA}$  und  $c = 10.415(4) \text{ \AA}$  sowie den Winkeln  $\alpha = 86.42(5)^\circ$ ,  $\beta = 84.11(5)^\circ$  und  $\gamma = 79.15(5)^\circ$ . Die Elementarzelle besitzt ein Volumen von  $V = 776.5(6) \text{ \AA}^3$  und enthält eine Formeleinheit ( $Z = 1$ ). Das Nickelatom ist auf einem kristallographischen Inversionszentrum lokalisiert und oktaedrisch koordiniert (Abbildung 81). Die äquatorialen Koordinationsstellen sind durch die vier Stickstoffatome eines Cyclamrings besetzt ( $d(\text{Ni1-N1}) = 2.062 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Ni1-N2}) = 2.073 \text{ \AA}$ ), während die beiden axialen Koordinationsstellen von jeweils einem Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe zweier Monomethylterephthalate eingenommen werden ( $d(\text{Ni1-O1}) = 2.157 \text{ \AA}$ ). Das zweite Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu einer Aminfunktion des Cyclams aus ( $d(\text{O2-N2}') = 2.843 \text{ \AA}$ ).

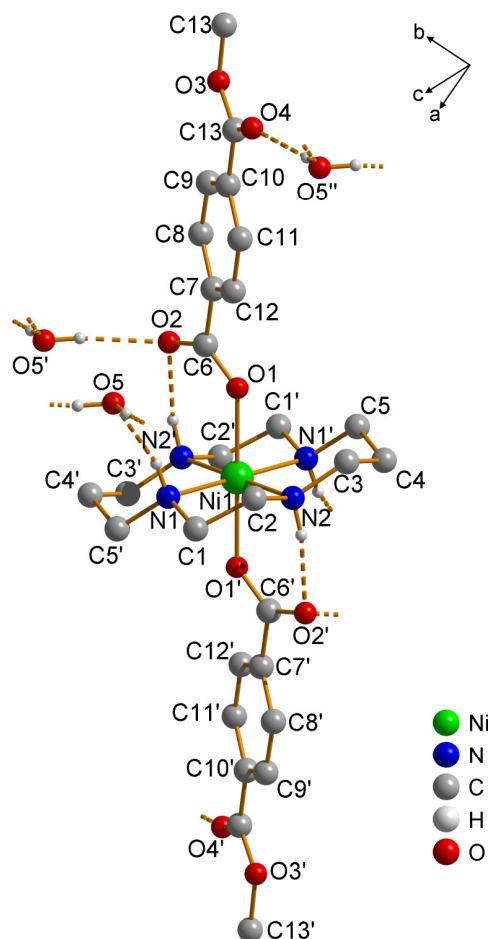


Abbildung 81: Kristallstruktur von [Ni(cyclam)(Mebdc)<sub>2</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O. Der monodentate Monomethylterephthalat-Ligand besetzt die beiden axialen Koordinationsstellen des Nickelatoms. Die in die Struktur integrierten Wassermoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den [Ni(cyclam)(Mebdc)<sub>2</sub>]-Einheiten aus. Die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

In den Monomethylterephthalaten sind die Carboxylatgruppen um  $26.5^\circ$  gegen den aromatischen Ring verdreht, die Carboxylgruppen der Esterfunktion um  $3.0^\circ$ . Die in die Struktur integrierten Wassermoleküle bilden drei Wasserstoffbrückenbindungen zu drei verschiedenen  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2]$ -Komplexen aus. Dabei handelt es sich um eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls und einer Aminfunktion des Cyclamrings ( $d(\text{O5}-\text{N1}) = 2.977 \text{ \AA}$ ) und jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Wasserstoffatomen des Wassers und einem Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe eines Monomethylterephthalats bzw. einem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe eines anderen Monomethylterephthalats ( $d(\text{O2}-\text{O5}') = 2.812 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{O5}''-\text{O4}) = 2.927 \text{ \AA}$ ). Durch diese Wasserstoffbrückenbindungen werden die  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2]$ -Einheiten zu Schichten verknüpft, die parallel zur (100)-Ebene verlaufen (Abbildung 82).

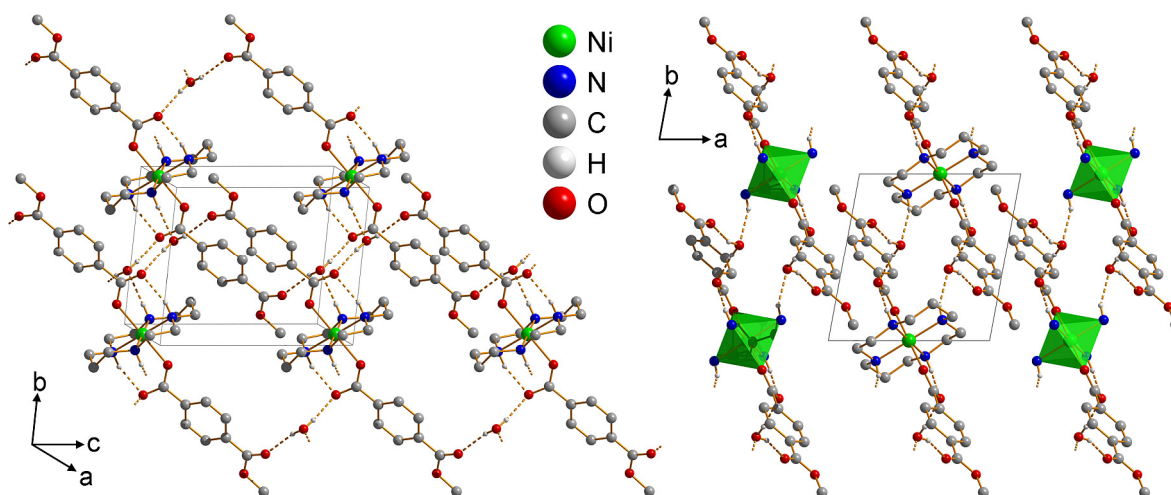


Abbildung 82: Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ . Die  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2]$ -Einheiten werden durch die Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichten verknüpft, die parallel zur (100)-Ebene verlaufen. Blick auf eine Schicht (links) und entlang der  $c$ -Achse entlang der Schichten (rechts). Die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome sind, ebenso wie die Kohlenstoffatome der äußeren Cyclamringe im rechten Teil der Abbildung, nicht dargestellt.

In Abbildung 83 sind das Röntgen-Pulverdiffraktogramm, das von der Verbindung  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  nach Lagerung an Luft aufgenommen wurde, sowie das aus den Einkristalldaten berechnete Diffraktogramm dargestellt. Ein Vergleich der beiden Diffraktogramme zeigt, dass sie sich teilweise in Bezug auf die Lagen, vor allem aber auf die Intensitäten der Reflexe unterscheiden. Dies ist auch der Fall, wenn die Pulver-Röntgenbeugungsmessung zur Minimierung des Luftkontakts in Paraffin durchgeführt wird, denn das daraus resultierende Diffraktogramm ist nahezu identisch mit dem nach Lagerung

an Luft aufgenommenen. Der Grund für die Abweichungen der Diffraktogramme kann in den unterschiedlichen Temperaturen liegen, bei denen die Messungen durchgeführt wurden. Während die Pulver-Messungen bei Raumtemperatur stattfanden, erfolgte die Einkristallstrukturanalyse bei 213 K. Durch die höhere Temperatur können verschiedene Effekte, wie z.B. die Zunahme von Fehlordnungen, hervorgerufen werden, die einen Einfluss auf die Struktur und somit auf das daraus resultierende Diffraktogramm haben.

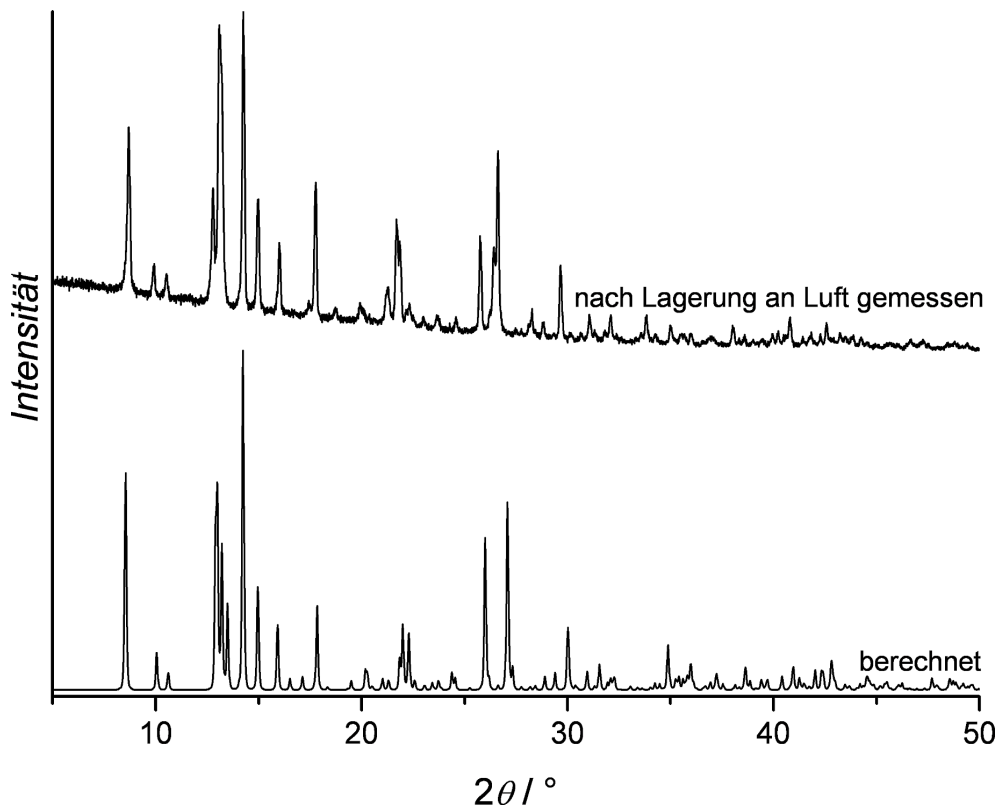


Abbildung 83: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; aus den Einkristalldaten berechnet (unten) und nach Lagerung an Luft gemessen (oben).

#### 4.8.2 Esterhydrolyse von $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Mit der Esterhydrolyse von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wird das Konzept des sequenziellen Aufbaus von linearen Koordinationsverbindungen verfolgt. Wenn es möglich ist, durch eine Esterhydrolyse die Methylgruppe des Monomethylterephthalats abzuspalten, ohne dass dabei dessen Koordination zum Nickel-Cyclam-Ring verändert wird, und dadurch eine Carboxylgruppe zu generieren, kann diese mit zusätzlichen  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten reagieren. Die hier verwendeten Komponenten wurden ausgewählt, da die Struktur von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  bereits bekannt ist [47]. Dadurch ist eine Identifizierung und somit eine Überprüfung des Konzepts auch an polykristallinen Präzipitaten mittels Pulver-Röntgenbeugung möglich, während die Struktur eines

unbekannten Produkts mittels Einkristallstrukturanalyse ermittelt werden müsste, wozu wiederum geeignete Kristalle benötigt würden.

Bei den durchgeführten Versuchen war ein Präzipitat nur dann zu beobachten, wenn eine Zugabe von Natronlauge zu der wässrigen Lösung aus  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$  erfolgte. Anhand der in Abbildung 84 gezeigten Diffraktogramme ist zu erkennen, dass es sich bei dem Präzipitat um  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  handelt. Sämtliche in dem Diffraktogramm des Präzipitats auftretende Reflexe sind in dem Diffraktogramm von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu finden, die beiden Diffraktogramme sind nahezu identisch. Reflexe, die durch das Edukt  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  hervorgerufen werden, sind in dem Diffraktogramm des Produkts nicht zu erkennen.

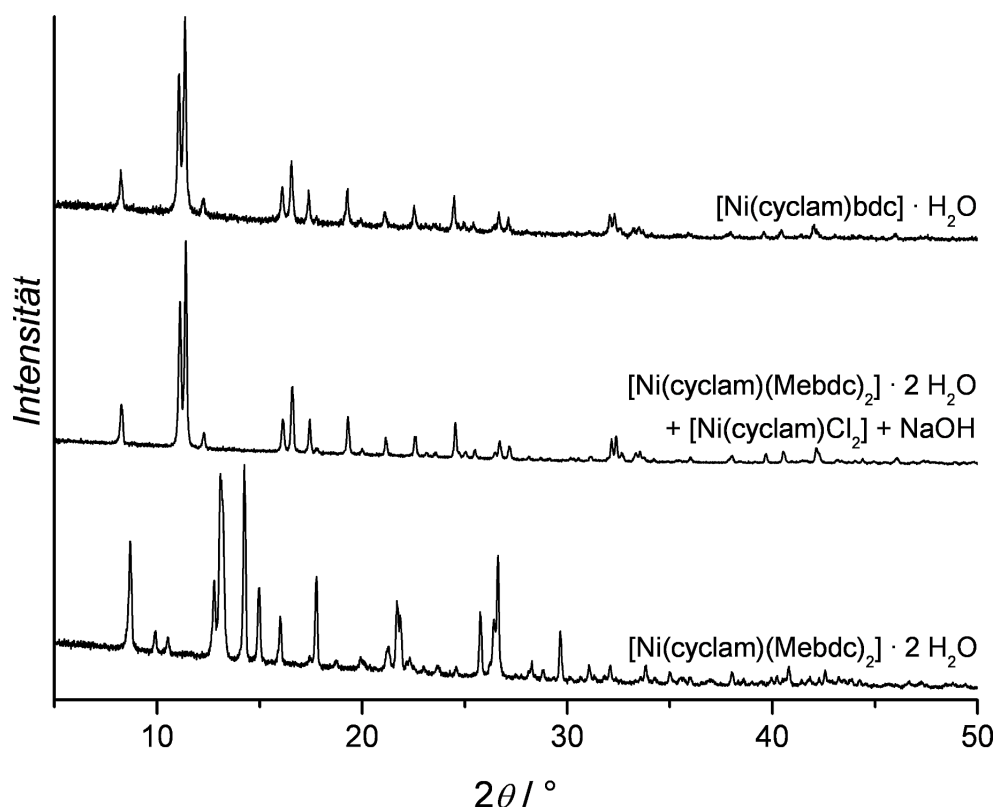


Abbildung 84: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (unten), von dem Präzipitat, das durch die Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$  und NaOH entsteht (Mitte), sowie von  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Es konnte also gezeigt werden, dass die Methylgruppen der Monomethylterephthalate in  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  durch eine basische Esterhydrolyse abgespalten werden können, ohne dass die Bindungen zwischen dem Metallatom und den Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen der Monomethylterephthalate beeinträchtigt werden. Die durch die Hydrolyse generierten Carboxylgruppen reagieren mit zusätzlichen  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten, wodurch  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  gebildet wird.

Die Dicarbonsäure wird einseitig als Ester geschützt, so dass sie nur noch als monodentater Ligand auftritt. Die Bindung zwischen dem Ligand und dem Metall-Cyclam-Ring bleibt während der basischen Esterhydrolyse intakt, durch die die Schutzgruppe abgespalten wird. Die dadurch entstehende Carboxylfunktion kann dann wiederum als Ligand fungieren und Metalle koordinieren. Es ist also möglich, dass die zwei Koordinationsstellen des Linkermoleküls nacheinander, in unterschiedlichen Reaktionen, Metall-Cyclam-Einheiten komplexieren.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Koordinationsverbindungen unter Verwendung von tetraazamakrocyclischen Liganden. Diese Chelatliganden wurden eingesetzt mit dem Ziel, die äquatorialen Koordinationsstellen von oktaedrisch koordinierten Metallatomen zu besetzen, damit weitere Liganden ausschließlich an die beiden axialen Koordinationsstellen angelagert werden können. Durch diese in Bezug auf das Metallatom lineare Anordnung der Koordinationsstellen sollte erreicht werden, dass mit ebenfalls linearen Linkermolekülen lineare Koordinationsverbindungen gebildet werden.

Als Tetraazamakrocyclus wurde in dieser Arbeit Cyclam (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan) verwendet, das mit zweiwertigen Nickel-, Zink- oder Kupferatomen umgesetzt wurde. In sämtlichen Produkten, deren Strukturen durch Einkristallstrukturanalysen bestimmt wurden, lag das Cyclam – wie gewünscht – in der *trans*(III)-Konfiguration vor. Voraussetzung für die Anwendung dieser Analysemethode ist das Vorhandensein von Kristallen mit hinreichender Qualität und Größe. Auch wenn teilweise mehrere Verbindungen unter identischen Reaktionsbedingungen hergestellt wurden, konnte eine allgemein anwendbare Standardsynthese für die Darstellung der Zielprodukte in kristalliner Form nicht gefunden werden. Um geeignete Kristalle zu erhalten, war es häufig notwendig, die Synthesebedingungen zu modifizieren. Teilweise führten die Synthesen auch zu anderen als den eigentlich erwarteten Verbindungen.

Naphthalin- sowie Biphenyldicarboxylat-Moleküle bilden sowohl mit Nickel- als auch mit Zink-Cyclam-Einheiten die angestrebten linearen Koordinationspolymere aus. Aus den Synthesen dieser Dicarboxylate mit Kupfer-Cyclam-Einheiten gehen hingegen Verbindungen hervor, die schichtartig aufgebaut sind. Es werden Komplexe gebildet, in denen das Cyclam zwar die äquatorialen Koordinationsstellen der Kupferatome einnimmt, jedoch werden die beiden axialen Koordinationsstellen jeweils nicht von Linkermolekülen, sondern von Wassermolekülen besetzt. Sowohl diese Komplexe als auch die Dicarboxylate sind in Schichten angeordnet, die eine alternierende Abfolge aufweisen.

Terephthalatmoleküle hingegen bilden nicht nur mit Nickel- und Zink-, sondern auch mit Kupfer-Cyclam-Einheiten eindimensionale Koordinationspolymere aus. Es konnten zwei Verbindungen synthetisiert werden, in denen  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringe durch Terephthalatmoleküle zu Ketten verbunden sind. Bei der einen Verbindung sind Methanolmoleküle in der Struktur enthalten, die bei Lagerung an Luft abgegeben werden. Bei der anderen

Verbindungen sind Wassermoleküle in die Struktur integriert, die während der Lagerung an Luft bei Raumtemperatur nicht abgegeben werden. Wird diese wasserhaltige Verbindung aber in Methanolatmosphäre gelagert, tauscht sie innerhalb eines Tages sämtliche Wassermoleküle gegen Methanolkoleküle aus, so dass dann ausschließlich die methanolhaltige Struktur vorliegt. Darüber hinaus wurde eine dritte Verbindung hergestellt, in der zum Einen ein lineares Koordinationspolymer ausgebildet wird und in der zum Anderen sowohl Kupfer-Cyclam-Einheiten als auch Terephthalatmoleküle enthalten sind. Allerdings werden in dieser Verbindung die Ketten aus  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringen, die durch bis-monodentate Nitratmoleküle verbunden sind, aufgebaut. Die ebenfalls in Ketten angeordneten einfach protonierten Terephthalatmoleküle ( $\text{Hbdc}^-$ ) sorgen für den Ladungsausgleich.

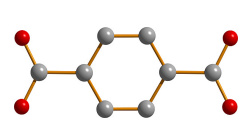
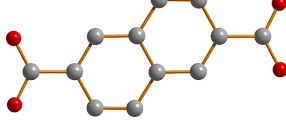
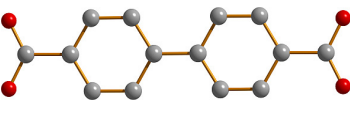
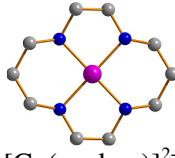
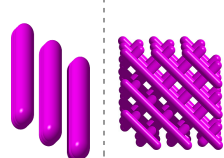
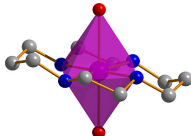
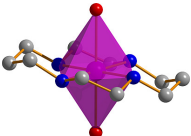
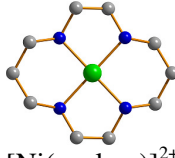
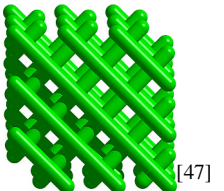
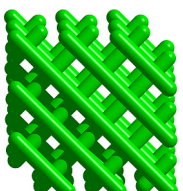
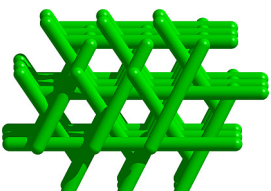
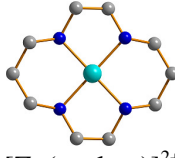
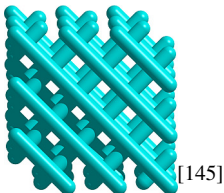
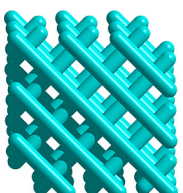
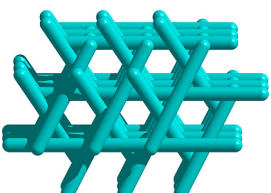
Es wurden noch vier weitere Koordinationsverbindungen synthetisiert, in denen Nitratmoleküle als Liganden auftreten. Zunächst wurden zwei isostrukturelle, monomere Komplexe hergestellt, in denen neben den Zink- bzw. Kupferatomen, an die Cyclam und Nitratmoleküle koordiniert sind, Methanolkoleküle vorhanden sind. Diese werden bei Lagerung an Luft abgegeben, was mit Änderungen der Strukturen einhergeht. Die methanolfreie Zinkverbindung liegt in Form monomerer Komplexe vor. Sie ist isostrukturell zu der bereits in der Literatur [16] beschriebenen Verbindung, in der Nickelatome mit Cyclam und Nitratmolekülen einen Cyclamdinitratonickel(II)-Komplex bilden. Die Methanolabgabe führt bei der Kupferverbindung dazu, dass ein Teil der Nitratmoleküle als bis-monodentater Ligand mit  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringen ein eindimensionales Koordinationspolymer ausbildet. Der andere Teil der Nitratmoleküle ist in die Struktur integriert und sorgt für den Ladungsausgleich. Es konnte gezeigt werden, dass die methanolfreien Verbindungen in der Lage sind, Methanol aufzunehmen. Allerdings war die Aufnahme auch nach sieben Wochen nicht vollständig, es waren noch immer Anteile der methanolfreien Phase zu beobachten.

Eine Reaktion mit Bestandteilen der Gasphase schon während der Synthese konnte in einem anderen Experiment beobachtet werden. So führte die Reaktion von Nickel(II)-perchlorat-Hexahydrat und Cyclam in Methanol zu einem eindimensionalen Koordinationspolymer, in dem Methylcarbonatmoleküle als bis-monodentate Liganden die  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringe verbinden, so dass Ketten gebildet werden. Das Linkermolekül Methylcarbonat wurde in der Syntheselösung durch die Reaktion des Lösungsmittels Methanol mit  $\text{CO}_2$  gebildet, welches aus der Luft aufgenommen wurde. Die Perchloratmoleküle sind nicht – wie erwartet – an die Nickelatome koordiniert, sondern zum Ladungsausgleich in die Struktur integriert.



Es gelang, eine Serie von eindimensionalen Koordinationspolymeren herzustellen, in denen Metall-Cyclam-Einheiten durch Dicarboxylatlinker zu Ketten verbunden sind (Tabelle 8). Aus den neun Kombinationen von drei verschiedenen Dicarboxylatlinkern mit drei verschiedenen Metall-Cyclam-Einheiten gingen acht unterschiedliche eindimensionale Koordinationspolymere hervor, bei zwei Kombinationen führten die Synthesen ausschließlich zu den bereits beschriebenen monomeren Komplexen.

Tabelle 8: Übersicht über die Verbindungen, die aus Terephthalat-, Naphthalindicarboxylat- sowie Biphenyl-dicarboxylatmolekülen und Kupfer-Cyclam-, Nickel-Cyclam- sowie Zink-Cyclam-Einheiten gebildet werden (die Verbindungen sind in den Abbildungen schematisch dargestellt). Diese Verbindungen können sowohl in Form eindimensionaler Koordinationspolymere als auch als monomere Komplexe vorliegen.

	 bdc <sup>2-</sup>	 ndc <sup>2-</sup>	 bpdc <sup>2-</sup>
 [Cu(cyclam)] <sup>2+</sup>			
 [Ni(cyclam)] <sup>2+</sup>	 <sup>[47]</sup>		
 [Zn(cyclam)] <sup>2+</sup>	 <sup>[145]</sup>		

Durch die Verwendung von unterschiedlich langen Dicarboxylatmolekülen konnte der Abstand zwischen den Metall-Cyclam-Einheiten innerhalb der Ketten gezielt verändert werden. Dieser Abstand korreliert nicht mit der Anordnung der Ketten, die je nach Verbindung in eine Richtung (parallel zueinander), in zwei (gekreuzt zueinander) oder drei unterschiedliche Richtungen verlaufen. Auf die Anordnung können verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen einen Einfluss haben, die sowohl zwischen den Ketten als auch zu eventuell vorhandenen Gastmolekülen auftreten können. Ein gutes Beispiel

hierfür sind die beiden Koordinationspolymere, in denen  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Ringe durch Terephthalatmoleküle zu Ketten verbunden sind: Wenn Methanolmoleküle als Gäste eingelagert sind, verlaufen die Ketten parallel zueinander, während die Ketten gekreuzt zueinander verlaufen, wenn Wassermoleküle eingelagert sind.

Die aus  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ - oder  $[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten und Biphenyldicarboxylatmolekülen gebildeten Ketten sind so angeordnet, dass Kanäle gebildet werden, in denen Wassermoleküle lokalisiert sind. Untersuchungen an der nickelhaltigen Verbindung zeigten, dass sie auch bei höheren Temperaturen stabil ist. Die Anordnung der Ketten verändert sich selbst dann nicht, wenn die Wassermoleküle aus den Kanälen entfernt werden. Dadurch werden freie Poren generiert, die für andere Moleküle zugänglich sind. Eine besondere Anordnung von linearen Koordinationspolymeren, die durch die Entfernung der Gastmoleküle aus den gebildeten Kanälen nicht verändert wird, führt also zu diesem porösen Material.

In dieser Arbeit wurden erste Versuche erfolgreich durchgeführt, die Schutzgruppenchemie, wie sie aus der Peptidsynthese bekannt ist, für die Synthese sequenzdefinierter Koordinationsverbindungen zu nutzen. Die Terephthalsäure konnte einseitig als Ester geschützt werden, so dass sie nur noch als monodentater Ligand an die beiden axialen Koordinationsstellen der  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten gebunden wird. Die Schutzgruppen wurden durch eine basische Esterhydrolyse abgespalten. An die so generierten Carboxylgruppen wurden zusätzliche  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten gebunden, wodurch eine lineare Koordinationsverbindung gebildet wurde, die aus Nickel-Cyclam-Einheiten und Terephthalatmolekülen besteht.

Es konnte also gezeigt werden, dass es durch den Einsatz von Schutzgruppen möglich ist, die beiden Koordinationsstellen eines Dicarboxylatlinkers nacheinander, in unterschiedlichen Reaktionen, an Metall-Cyclam-Einheiten zu binden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Koordinationsverbindungen mit Cyclam synthetisiert und charakterisiert (von denen einige in Abbildung 85 dargestellt sind). Die Verbindungen können in Form monomerer Komplexe vorliegen (a), von denen manche durch eine reversible Abgabe von Solvatmolekülen in eindimensionale Koordinationspolymere übergehen (b). Diese Koordinationspolymere konnten aus einem geeigneten Lösungsmittel auch direkt synthetisiert werden (c). Es gelang, eine Serie von eindimensionalen Koordinationspolymeren mit verschiedenen Dicarboxylaten als Linkermolekülen herzustellen, durch die der Abstand der Metallatome innerhalb der Ketten verändert werden kann (d). Durch den Einsatz von Schutzgruppen konnte ein monomerer Komplex synthetisiert werden (e), der nach Abspaltung der Schutzgruppen mit zusätzlichen Metall-Cyclam-Einheiten reagiert, wodurch eine eindimensionale Koordinationsverbindung gebildet wird.

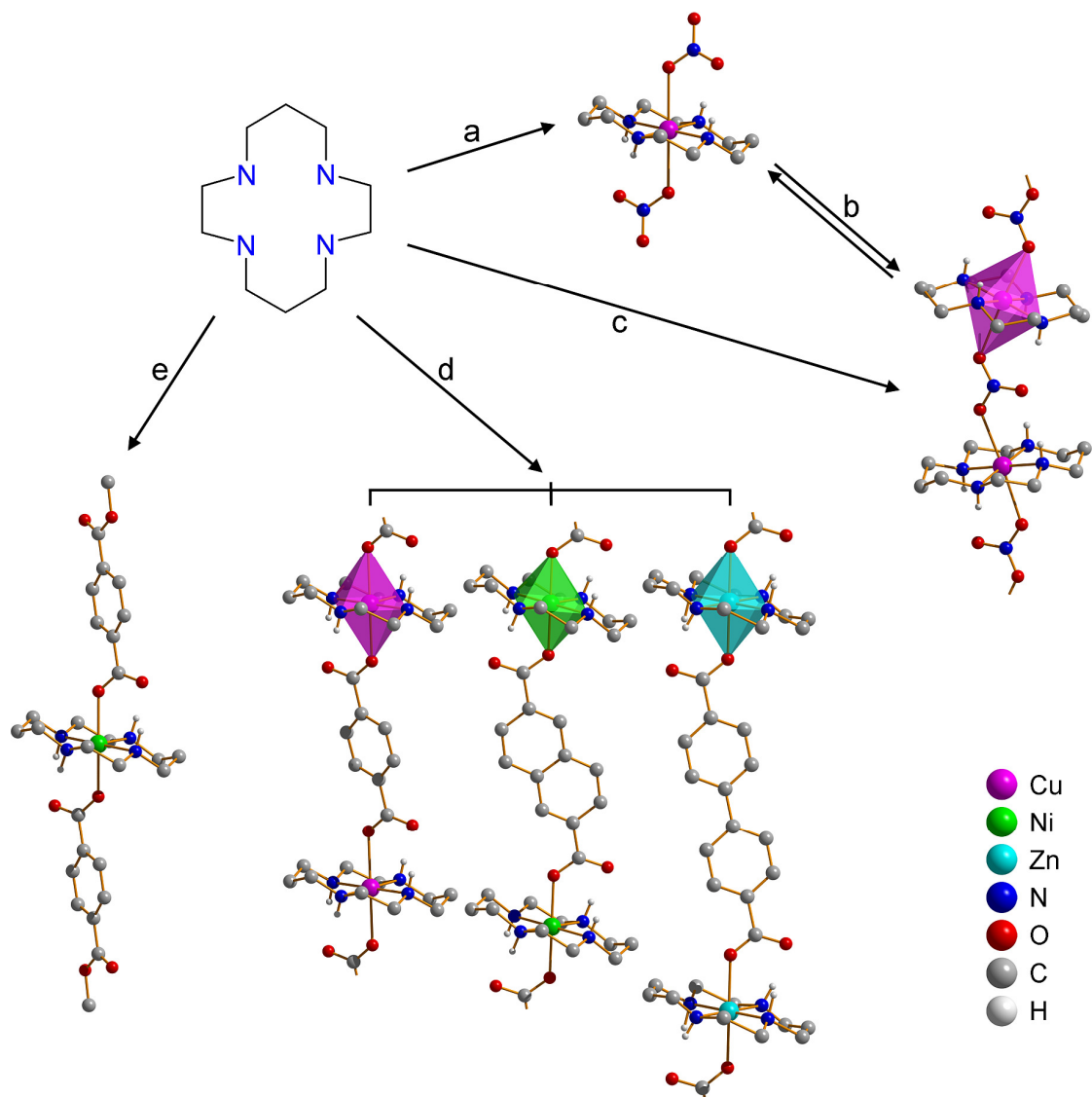


Abbildung 85: Auswahl von verschiedenen monomeren und polymeren Koordinationsverbindungen, die mit dem tetraazamacrocyclischen Ligand Cyclam im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert wurden.

Es konnten im Rahmen dieser Arbeit viele grundlegenden Erkenntnisse über die gezielte Synthese von eindimensionalen Koordinationsverbindungen gesammelt werden, auf Basis derer das Konzept des schrittweisen Aufbaus sequenzdefinierter eindimensionaler Koordinationsverbindungen weiter ausgebaut werden kann.

In dieser Arbeit wurden erste Versuche zum schrittweisen Aufbau von eindimensionalen Koordinationsverbindungen, in denen Metall-Cyclam-Einheiten durch Dicarboxylatmoleküle verbunden werden, erfolgreich durchgeführt. Neben der Terephthalsäure könnten noch weitere Dicarbonsäuren mit einer Schutzgruppe versehen werden, die wiederum mit den verschiedenen Metall-Cyclam-Einheiten umgesetzt werden könnten.

Des Weiteren könnte die Festphasensynthese zum Aufbau dieser eindimensionalen Koordinationsverbindungen genutzt werden. In den durchgeführten Synthesen war zu beobachten, dass bei der Verwendung der Natriumsalze der Dicarbonsäuren die Produkte teilweise sehr viel schneller gebildet wurden als bei der Verwendung der entsprechenden Dicarbonsäuren. Daher scheinen die Natriumsalze der Dicarbonsäuren besonders für die Verwendung in der Festphasensynthese geeignet zu sein. Darüber hinaus könnte das Cyclam mit funktionellen Seitenketten versehen werden, wodurch sich das Anwendungspotential der damit gebildeten Koordinationsverbindungen steigern ließe.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, 3, 267.
- [2] L.H. Gade, *Chem. Unserer Zeit* **2002**, 36, 168.
- [3] J.C. Bailar, K.V. Martin, M.L. Judd, J. McLean, *Technical Report 57-391 Part 2*, Wright Air Development Center **1958**.
- [4] K.V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 233.
- [5] R.J. Kuppler, D.J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T.A. Makal, M.D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 3042.
- [6] S. Kaskel, *Nachr. Chem.* **2005**, 53, 394.
- [7] S. Qiu, G. Zhu, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2891.
- [8] J.W. Ko, K.S. Min, M.P. Suh, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2151.
- [9] E.Y. Lee, M.P. Suh, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2858.  
E.Y. Lee, M.P. Suh, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2798.
- [10] J.P. Collman, J.T. McDevitt, C.R. Leidner, G.T. Yee, J.B. Torrance, W.A. Littleld, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4606.
- [11] M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 83, 115.
- [12] M.-C. Brandys, R.J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4839.
- [13] C. Seward, N.-X. Hu, S. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3, 134.
- [14] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
- [15] B. Bosnich, R. Mason, P.J. Pauling, G.B. Robertson, M.L. Tobe, *Chem. Commun. (London)* **1965**, 97.
- [16] V.J. Thöm, C.C. Fox, J.C. Boeyens, R.D. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5947.
- [17] Y. Hung, L.Y. Martin, S.C. Jackels, A.M. Tait, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4029.
- [18] L. Fabbrizzi, M. Micheloni, P. Paoletti, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 535.
- [19] L.Y. Martin, L.J. DeHayes, L.J. Zompa, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4046.
- [20] R.D. Hancock, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1445.
- [21] R.D. Hancock, P.W. Wade, M.P. Ngwenya, A.S. de Sousa, K.V. Damu, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1968.
- [22] A. Solano-Peralta, M.E. Sosa-Torres, M. Flores-Alamo, H. El-Mkami, G.M. Smith, R.A. Toscano, T. Nakamura, *Dalton Trans.* **2004**, 2, 2444.

- [23] E. Forsellini, T. Parasassi, G. Bombieri, M.L. Tobe, M.E. Sosa, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, C42, 563.
- [24] R. Guillard, O. Siri, A. Tabard, G. Broeker, P. Richard, D.J. Nurco, K.M. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3459.
- [25] D.D. Walker, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2828.
- [26] C.M. Che, S.-S. Kwong, C.-K. Poon, T.-F. Lai, T.C.W. Mak, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1359.
- [27] K. Panneerselvam, T.-H. Lu, T.-Y. Chi, F.-L. Liao, C.-S. Chung, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, C55, 724.
- [28] K. Panneerselvam, T.-H. Lu, T.-Y. Chi, F.-L. Liao, C.-S. Chung, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, C55, 543.
- [29] K. Mochizuki, T. Kondo, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6241.
- [30] E.K. Barefield, A. Bianchi, E.J. Billo, P.J. Connolly, P. Paoletti, J.S. Summers, D.G. Van Derveer, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4197.
- [31] M.J. Rosales, M.E. Sosa, M.L. Tobe, *J. Coord. Chem.* **1987**, 16, 59.
- [32] N. Shaikh, A. Panja, P. Banerjee, M. Kubiak, Z. Ciunik, M. Puchalska, J. Legendziewicz, P. Vojtíšek, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 25.
- [33] M.E. Sosa-Torres, R.A. Toscano, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, C53, 1585.
- [34] R. Ivaniková, I. Svoboda, H. Fuess, A. Mašlejová, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, E62, m1553.
- [35] T. Ito, M. Sugimoto, K. Toriumi, H. Ito, *Chem. Lett.* **1981**, 1477.
- [36] B. Bosnich, R. Mason, P.J. Pauling, G.B. Robertson, M.L. Tobe, *Chem. Commun. (London)* **1965**, 97.
- [37] K. Toriumi, M. Yamashita, H. Ito, T. Ito, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, C42, 963.
- [38] D. Waknine, M.J. Heeg, J.F. Endicott, L.A. Ochrymowycz, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3691.
- [39] A.S. Antsyshkina, M.A. Porai-Koshits, B.I. Saidov, N.N. Mal'tseva, N.S. Kedrova, V.N. Ostrikova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 1291.
- [40] T.M. Hunter, I.W. McNae, D.P. Simpson, A.M. Smith, S. Moggach, F. White, M.D. Walkinshaw, S. Parsons, P.J. Sadler, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 40.
- [41] T. Ito, M. Kato, H. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 2641.

- [42] S. Namouchi-Cherni, A. Driss, T. Jouini, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, C55, 345.
- [43] L. Prasad, S.C. Nyburg, A. McAuley, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, C43, 1038.
- [44] L.F. Lindoy, M.S. Mahinay, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Coord. Chem.* **2003**, 56, 1203.
- [45] C. Glidewell, G. Ferguson, R.M. Gregson, A.J. Lough, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, C56, 174.
- [46] M.P. Suh, K.S. Min, J.W. Ko, H.J. Choi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1373.
- [47] C.M. Zakaria, G. Ferguson, A.J. Lough, C. Glidewell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, B58, 78.
- [48] T.A. Kaden, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, 10, 25.
- [49] T.A. Kaden, *Chimia* **2000**, 54, 574.
- [50] P.V. Bernhardt, B.P. Macpherson, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2003**, C59, m533.
- [51] J.K. Moran, M.M. Olmstead, C.F. Meares, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, C51, 621.
- [52] E. Kimura, T. Koike, H. Nada, Y. Iitaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1322.
- [53] E. Kimura, T. Koike, H. Nada, Y. Iitaka, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1036.
- [54] S.-G. Kang, S.-J. Kim, J.H. Jeong, *Polyhedron* **1998**, 17, 3227.
- [55] S. El Ghachtouli, C. Cadiou, I. Déchamps-Olivier, F. Chuburu, M. Aplincourt, T. Roisnel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3472.
- [56] S. El Ghachtouli, C. Cadiou, I. Déchamps-Olivier, F. Chuburu, M. Aplincourt, V. Patinec, M. Le Baccon, H. Handel, T. Roisnel, *New J. Chem.* **2006**, 30, 392.
- [57] X.H. Bu, D.L. An, Y.T. Chen, M. Shionoya, E. Kimura, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1997**, 27, 245.
- [58] E. Kimura, M. Shionoya, T. Mita, Y. Iitaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1712.
- [59] M. Boiocchi, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, D. Sacchi, M. Vazquez, C. Zampa, *Chem. Commun.* **2003**, 1812.
- [60] E. Kimura, T. Koike, M. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 385.
- [61] Y. Iitaka, T. Koike, E. Kimura, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 402.

- [62] E. Kimura, T. Koike, K. Uenishi, Y. Iitakae, M. Hediger, M. Kuramoto, S. Joko, Y. Arai, M. Kodama, Y. Iitaka, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2975.
- [63] E. Kimura, H. Kurosaki, T. Koike, K. Toriumi, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, *12*, 377.
- [64] E. Kimura, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 6175.
- [65] M. Meyer, V. Dahaoui-Gindrey, C. Lecomte, R. Guilard, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1313.
- [66] M. Studer, A. Riesen, T.A. Kaden, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *C46*, 741.
- [67] C. Schmid, M. Neuburger, M. Zehnder, T.A. Kaden, T. Hübner, *Polyhedron* **1998**, *17*, 4065.
- [68] I. Svobodová, P. Lubal, P. Hermann, J. Kotek, J. Havel, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **2004**, *49*, 11.
- [69] T. Kitagawa, A. Dey, P. Lugo-Mas, J.B. Benedict, W. Kaminsky, E. Solomon, J.A. Kovacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14448.
- [70] G. Nirmala, A. Kalilur Rahiman, S. Sreedaran, R. Jegadeesh, N. Raaman, V. Narayanan, *Spectrochim. Acta, Part A* **2010**, *77*, 92.
- [71] E.K Barefield, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1607.
- [72] R.D. Hancock, R. Bhavan, P.W. Wade, J.C.A. Boeyens, S.M. Dobson, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 187.
- [73] R.D. Hancock, A.E. Martell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1875.
- [74] V. Alexander, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 273.
- [75] Y. Dong, G.A. Lawrance, L.F. Lindoy, P. Turner, *Dalton Trans.* **2003**, 1567.
- [76] F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, R. Guilard, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7895.
- [77] F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, A. Bucaille, R. Burgat, R. Guilard, C. Marichal-Westrich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 267.
- [78] F. Cuenot, M. Meyer, A. Bucaille, R. Guilard, *J. Mol. Liq.* **2005**, *118*, 89.
- [79] F. Barbette, F. Rascalou, H. Chollet, J.L. Babouhot, F. Denat, R. Guilard, *Anal. Chim. Acta* **2004**, *502*, 179.
- [80] R. Nasraoui, D. Floner, C. Paul-Roth, F. Geneste, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *638*, 9.
- [81] R. Nasraoui, D. Floner, F. Geneste, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 98.
- [82] S. Goubert-Renaudin, M. Moreau, C. Despas, M. Meyer, F. Denat, B. Lebeau, A. Walcarius, *Electroanalysis* **2009**, *21*, 1731.



- [83] S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, Y. Rousselin, F. Denat, B. Lebeau, A. Walcarius, *Electroanalysis* **2009**, *21*, 280.
- [84] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290.  
F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216.
- [85] S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, S. Brandès, M. Meyer, F. Denat, B. Lebeau, A. Walcarius, *Langmuir* **2009**, *25*, 9804.
- [86] M. Etienne, S. Goubert-Renaudin, Y. Rousselin, C. Marichal, F. Denat, B. Lebeau, A. Walcarius, *Langmuir* **2009**, *25*, 3137.
- [87] E.A. Prasetyanto, Sujandi, S.-C. Lee, S.-E. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 2359.
- [88] R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux, *Chem. Commun.* **2003**, 1564.
- [89] R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 905.
- [90] E. Tamanini, K. Flavin, M. Motevalli, S. Piperno, L.A. Gheber, M.H. Todd, M. Watkinson, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3789.
- [91] V.K. Bansal, R. Kumar, R. Prasad, S. Prasad, Niraj, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *284*, 69.
- [92] E.A. Prasetyanto, S.-E. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, *29*, 1033.
- [93] Sujandi, S.-C. Han, D.-S. Han, M.-J. Jin, S.-E. Park, *J. Catal.* **2006**, *243*, 410.
- [94] Sujandi, E.A. Prasetyanto, D.-S. Han, S.-C. Lee, S.-E. Park, *Catal. Today* **2009**, *141*, 374.
- [95] M. Beley, J.-P. Collin, R. Ruppert, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7461.
- [96] L.G. Alves, M.A. Antunes, I. Matos, R.F. Munhá, M.T. Duarte, A.C. Fernandes, M.M. Marques, A.M. Martins, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1823.
- [97] F. DeRosa, X. Bu, P.C. Ford, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4157.
- [98] M. De Leo, P.C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1980.
- [99] M.A. De Leo, P.C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 47.
- [100] A.D. Ostrowski, S.J. Deakin, B. Azhar, T.W. Miller, N. Franco, M.M. Cherney, A.J. Lee, J.N. Burstyn, J.M. Fukuto, I.L. Megson, P.C. Ford, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 715.
- [101] F.D.S Oliveira, K.Q. Ferreira, D. Bonaventura, L.M. Bendhack, A.C. Tedesco, S.D.P. Machado, E. Tfouni, R.S. da Silva, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 313.

- [102] K.Q. Ferreira, J.F. Schneider, P.A.P. Nascente, U.P. Rodrigues-Filho, E. Tfouni, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300*, 543.
- [103] X. Liang, P.J. Sadler, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 246.
- [104] R.E. Mewis, S.J. Archibald, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1686.
- [105] G.J. Bridger, R.T. Skerlj, D. Thornton, S. Padmanabhan, S.A. Martellucci, G.W. Henson, M.J. Abrams, N. Yamamoto, K. De Vreese, R. Pauwels, E. De Clercq, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 366.
- [106] G.J. Bridger, R.T. Skerlj, S. Padmanabhan, S.A. Martellucci, G.W. Henson, S. Struyf, M. Witvrouw, D. Schols, E. De Clercq, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 3971.
- [107] X. Liang, M. Weishäupl, J.A. Parkinson, S. Parsons, P.A. McGregor, P.J. Sadler, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4709.
- [108] H. Park, J.C. Kim, A.J. Lough, B.M. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1500.
- [109] L.O. Gerlach, R.T. Skerlj, G.J. Bridger, T.W. Schwartz, *J. Biol. Chem.* **2001**, *276*, 14153.
- [110] T.M. Hunter, I.W. McNae, X. Liang, J. Bella, S. Parsons, M.D. Walkinshaw, P.J. Sadler, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 2288.
- [111] J.A. Esté, C. Cabrera, E. De Clercq, S. Struyf, J. Van Damme, G. Bridger, R.T. Skerlj, M.J. Abrams, G. Henson, A. Gutierrez, B. Clotet, D. Schols, *Mol. Pharmacol.* **1999**, *55*, 67.
- [112] X. Liang, J.A. Parkinson, M. Weishäupl, R.O. Gould, S.J. Paisey, H.-S. Park, T.M. Hunter, C.A. Blindauer, S. Parsons, P.J. Sadler, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9105.
- [113] L.O. Gerlach, J.S. Jakobsen, K.P. Jensen, M.R. Rosenkilde, R.T. Skerlj, U. Ryde, G.J. Bridger, T.W. Schwartz, *Biochemistry* **2003**, *42*, 710.
- [114] C.J. Anderson, M.J. Welch, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2219.
- [115] W.A. Volkert, T.J. Hoffman, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2269.
- [116] D.E. Reichert, J.S. Lewis, C.J. Anderson, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 3.
- [117] M. Shokeen, C.J. Anderson, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 832.
- [118] R. Delgado, J. Costa, K.P. Guerra, L.M.P. Lima, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 569.
- [119] F. Marques, L. Gano, M.P. Campello, S. Lacerda, I. Santos, *Radiochim. Acta* **2007**, *95*, 335.
- [120] M.P. Campello, F. Marques, L. Gano, S. Lacerda, I. Santos, *Radiochim. Acta* **2007**, *95*, 329.
- [121] S. Lacerda, M.P. Campello, F. Marques, L. Gano, V. Kubíček, P. Fousková, E. Tóth, I. Santos, *Dalton Trans.* **2009**, 4509.

- [122] T. Vitha, V. Kubíček, P. Hermann, L.V. Elst, R.N. Muller, Z.I. Kolar, H.T. Wolterbeek, W.A.P. Breeman, I. Lukeš, J.A. Peters, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 677.
- [123] S. Chakraborty, T. Das, S. Banerjee, H.D. Sarma, M. Venkatesh, *Appl. Radiat. Isot.* **2006**, *64*, 462.
- [124] A. Boschi, L. Uccelli, C. Bolzati, M. Marastoni, R. Tomatis, S. Spisani, S. Traniello, A. Piffanelli, *Nucl. Med. Biol.* **2000**, *27*, 791.
- [125] S. Wang, T.D. Westmoreland, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 719.
- [126] C.-T. Yang, Y.-S. Kim, J. Wang, L. Wang, J. Shi, Z.-B. Li, X. Chen, M. Fan, J.-J. Li, S. Liu, *Bioconjugate Chem.* **2008**, *19*, 2008.
- [127] D. Parker, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 271.
- [128] P. Barbaro, C. Bianchini, G. Capannesi, L. Di Luca, F. Laschi, D. Petroni, P.A. Salvadori, A. Vacca, F. Vizza, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2393.
- [129] J. Grünberg, I. Novak-Hofer, M. Honer, K. Zimmermann, K. Knogler, P. Bläuenstein, S. Ametamey, H.R. Maecke, P.A. Schubiger, *Clin. Cancer. Res.* **2005**, *11*, 5112.
- [130] T.J. Wadas, E.H. Wong, G.R. Weisman, C.J. Anderson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2858.
- [131] S. Aime, M. Botta, S.G. Crich, G.B. Giovenzana, R. Pagliarin, M. Piccinini, M. Sisti, E. Terreno, *Clin. Cancer. Res.* **1997**, *2*, 470.
- [132] P. Caravan, J.J. Ellison, T.J. McMurry, R.B. Lauffer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2293.
- [133] J.R. Morphy, D. Parker, R. Katakay, M.A.W. Eaton, A.T. Millican, R. Alexander, A. Harrison, C. Walker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 573.
- [134] R. Delgado, V. Félix, L.M.P. Lima, D.W. Price, *Dalton Trans.* **2007**, 2734.
- [135] X. Sun, M. Wuest, G.R. Weisman, E.H. Wong, D.P. Reed, C.A. Boswell, R. Motekaitis, A.E. Martell, M.J. Welch, C.J. Anderson, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 469.
- [136] K.S. Woodin, K.J. Heroux, C.A. Boswell, E.H. Wong, G.R. Weisman, W. Niu, S.A. Tomellini, C.J. Anderson, L.N. Zakharov, A.L. Rheingold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4829.
- [137] J.E. Sprague, Y. Peng, X. Sun, G.R. Weisman, E.H. Wong, S. Achilefu, C.J. Anderson, *Clin. Cancer. Res.* **2004**, *10*, 8674.
- [138] C.A. Boswell, X. Sun, W. Niu, G.R. Weisman, E.H. Wong, A.L. Rheingold, C.J. Anderson, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 1465.

- [139] J.E. Sprague, Y. Peng, A.L. Fiamengo, K.S. Woodin, E.A. Southwick, G.R. Weisman, E.H. Wong, J.A. Golen, A.L. Rheingold, C.J. Anderson, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 2527.
- [140] E.H. Wong, G.R. Weisman, D.C. Hill, D.P. Reed, M.E. Rogers, J.S. Condon, M.A. Fagan, J.C. Calabrese, K.-C. Lam, I.A. Guzei, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10561.
- [141] J.D. Silversides, C.C. Allan, S.J. Archibald, *Dalton Trans.* **2007**, 971.
- [142] R.J. Pleus, H. Waden, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2601.
- [143] L.P. Battaglia, A. Bianchi, A. Bonamartini Corradi, E. Garcia-Espana, M. Micheloni, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4174.
- [144] H. Liu, W. Gu, X.-L. Tong, Y.-Y. Kou, S.-P. Yan, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *E62*, m2704.
- [145] H. Jo, A.J. Lough, J.C. Kim, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1274.
- [146] J.-K. Tang, E.-Q. Gao, L. Zhang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *J. Coord. Chem.* **2002**, *55*, 527.
- [147] J.C. Kim, J. Cho, A.J. Lough, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *317*, 252.
- [148] H. Park, J.C. Kim, A.J. Lough, B.M. Lee, *Inorg. Chem. Communications* **2007**, *10*, 303.
- [149] J.A. Kim, H. Park, J.C. Kim, A.J. Lough, S.Y. Pyun, J. Roh, B.M. Lee, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2087.
- [150] S. Kanda, S. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1070.
- [151] E.W. Berg, A. Alam, *Anal. Chim. Acta* **1962**, *27*, 454.
- [152] H.E. Podall, T.L. Iapalucci, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1963**, *1*, 457.
- [153] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388.  
S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- [154] D.J. Tranchemontagne, J.L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257.
- [155] M.D. Allendorf, C.A. Bauer, R.K. Bhakta, R.J.T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330.
- [156] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O.M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 3.
- [157] S.R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558.  
S.R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460.

- [158] A.J. Blake, N.R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M.A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117.
- [159] P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798.  
P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638.
- [160] B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629.
- [161] A.N. Khlobystov, A.J. Blake, N.R. Champness, D.A. Lemenovskii, A.G. Majouga, N.V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 155.
- [162] E. Colacio, J.M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, F. Lloret, J.M. Moreno, H. Stoeckli-Evans, *Chem. Commun.* **1999**, 987.
- [163] E. Colacio, M. Ghazi, H. Stoeckli-Evans, F. Lloret, J.M. Moreno, C. Pérez, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4876.
- [164] S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaissermann, F. Bartolomé, P. Veillet, M. Verdaguer, *Chem. Commun.* **1996**, 2481.
- [165] M.S. El Fallah, J. Ribas, X. Solans, M. Font-Bardia, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 895.
- [166] Y.S. You, D. Kim, Y. Do, S.J. Oh, C.S. Hong, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6899.
- [167] D.-H. Kim, J.-E. Koo, C.S. Hong, S. Oh, Y. Do, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4383.
- [168] F. Bellouard, M. Clemente-León, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C. Gómez-García, T. Woike, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1615.
- [169] Y.S. You, J.H. Yoon, J.H. Lim, H.C. Kim, C.S. Hong, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2523.
- [170] G. Platz, *Gezielter Aufbau eindimensionaler Koordinationspolymere mit Cyclam-Liganden und Biscarboxylaten*, Diplomarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover **2009**.
- [171] K.-Y. Choi, K.M. Chun, I.-H. Suh, *Polyhedron* **2001**, *20*, 57.
- [172] E.-Q. Gao, Q.-H. Zhao, J.-K. Tang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *J. Coord. Chem.* **2002**, *55*, 205.
- [173] K.-Y. Choi, K.-J. Kim, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1311.
- [174] M.P. Suh, H.J. Choi, S.M. So, B.M. Kim, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 676.
- [175] J.C. Kim, H. Jo, A.J. Lough, J. Cho, U. Lee, S.Y. Pyun, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 474.
- [176] J.C. Kim, J.A. Kim, Y.C. Kang, A.J. Lough, B.M. Lee, *Transition Met. Chem.* **2006**, *31*, 829.
- [177] H. Park, M.H. Jeong, J.C. Kim, A.J. Lough, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 303.

- [178] Y.E. Cheon, M.P. Suh, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3961.
- [179] H. Kim, M.P. Suh, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 810.
- [180] H.R. Moon, J.H. Kim, M.P. Suh, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1287.  
H.R. Moon, J.H. Kim, M.P. Suh, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1261.
- [181] K. Panneerselvam, T.-H. Lu, T.-Y. Chi, F.-L. Liao, C.-C. Chung, *Anal. Sci.* **1999**, *15*, 207.
- [182] J.-H. Choi, T. Suzuki, S. Kaizaki, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *E62*, m2383.
- [183] P.A. Tasker, L. Sklar, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1975**, *5*, 329.
- [184] T.A. Tyson, K.O. Hodgson, B. Hedman, G.R. Clark, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *C46*, 1638.
- [185] R.B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149.
- [186] F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436.  
F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2288.
- [187] J.S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 19.  
J.S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 17.
- [188] P.H.H. Hermkens, H.C.J. Ottenheijm, D.C. Rees, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4527.
- [189] P.H.H. Hermkens, H.C.J. Ottenheijm, D.C. Rees, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 5643.
- [190] S. Booth, P.H.H. Hermkens, H.C.J. Ottenheijm, D.C. Rees, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 15385.
- [191] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 2415.
- [192] L. Feliu, P. Vera-Luque, F. Albericio, M. Álvarez, *J. Comb. Chem.* **2007**, *9*, 521.
- [193] B. Castagner, P.H. Seeberger, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *278*, 289.
- [194] M. Mentel, R. Breinbauer, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *278*, 209.
- [195] F. Hahn, U. Schepers, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *278*, 135.
- [196] N. Ljungdahl, K. Bromfield, N. Kann, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *278*, 89.
- [197] C. Gil, S. Bräse, *J. Comb. Chem.* **2009**, *11*, 175.
- [198] J.P. Nandy, M. Prakesch, S. Khadem, P.T. Reddy, U. Sharma, P. Arya, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1999.
- [199] H. Lönnberg, *Bioconjugate Chem.* **2009**, *20*, 1065.
- [200] I. Coin, *J. Pept. Sci.* **2010**, *16*, 223.
- [201] I.W. James, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 4855.

- [202] F. Guillier, D. Orain, M. Bradley, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2091.
- [203] P. Blaney, R. Grigg, V. Sridharan, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2607.
- [204] N. Jung, M. Wiehn, S. Bräse, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *278*, 1.
- [205] S. Tadesse, A. Bhandari, M.A. Gallop, *J. Comb. Chem.* **1999**, *1*, 184.
- [206] J.F. Valliant, R.W. Riddoch, D.W. Hughes, D.G. Roe, T.K. Fauconnier, J.R. Thornback, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *325*, 155.
- [207] R. Hamzavi, T. Happ, K. Weitershaus, N. Metzler-Nolte, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4745.
- [208] G. Dirscherl, R. Knape, P. Hanson, B. König, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4918.
- [209] K. Heinze, K. Hempel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1346.
- [210] M.S. Robillard, A.R. Valentijn, N.J. Meeuwenoord, G.A. van der Marel, J.H. van Boom, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3226.  
M.S. Robillard, A.R.P.M. Valentijn, N.J. Meeuwenoord, G.A. van der Marel, J.H. van Boom, J. Reedijk, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3096.
- [211] M.S. Robillard, J.S. Leith, G.A. van der Marel, J.H. van Boom, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 1529.
- [212] M.S. Robillard, M. Bacac, H. van den Elst, A. Flamigni, G.A. van der Marel, J.H. van Boom, J. Reedijk, *J. Comb. Chem.* **2003**, *5*, 821.
- [213] M.S. Robillard, S. van Alphen, N.J. Meeuwenoord, B.A. J. Jansen, G.A. van der Marel, J.H. van Boom, J. Reedijk, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 220.
- [214] G. Dirscherl, B. König, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 597.
- [215] J.M. Burlitch, R.C. Winterton, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5605.
- [216] K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2922.
- [217] K. Heinze, J.D. Bueno Toro, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4671.  
K. Heinze, J.D. Bueno Toro, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4533.
- [218] K. Heinze, J.D. Bueno Toro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3498.
- [219] K. Heinze, M. Beckmann, K. Hempel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9468.
- [220] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.
- [221] A.L. Spek, PLATON, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University **2001**.
- [222] G.-M. Sheldrick, SHELXS-97, *A Computer Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen **1997**.
- [223] G.-M. Sheldrick, SHELXL-97, *A Computer Program for Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen **1997**.

- [224] K. De Buysser, G.G. Herman, E. Bruneel, S. Hoste, I. Van Driessche, *Chem. Phys.* **2005**, *315*, 286.
- [225] G. Platz, *persönliche Mitteilung*.
- [226] X. Chen, G. Long, R.D. Willett, T. Hawks, S. Molnar, K. Brewer, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *C52*, 1924.
- [227] V.D.Makhaev, A.S.Antsyshkina, Yu.M.Shul'ga, *Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* **1996**, *41*, 1022.
- [228] R.M. Clay, W.V. Steele, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2414.
- [229] M.-H. Choi, B.J. Kim, I.-C. Kim, S.-H. Kim, Y. Kim, J.M. Harrowfield, M.-K. Lee, M. Mocerino, E. Rukmini, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *200*, 707.
- [230] M. Kato, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 285.
- [231] M. Kato, T. Ito, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 509.
- [232] K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3545.  
K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3395.
- [233] M.P. Suh, J.W. Ko, H.J. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10976.
- [234] C. Krüger, *Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von eindimensionalen Koordinationspolymeren*, Bachelorarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover **2009**.
- [235] S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R.W. Fischer, R.A. Fischer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6394.  
S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R.W. Fischer, R.A. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237.
- [236] M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3827.



## 7 Anhang

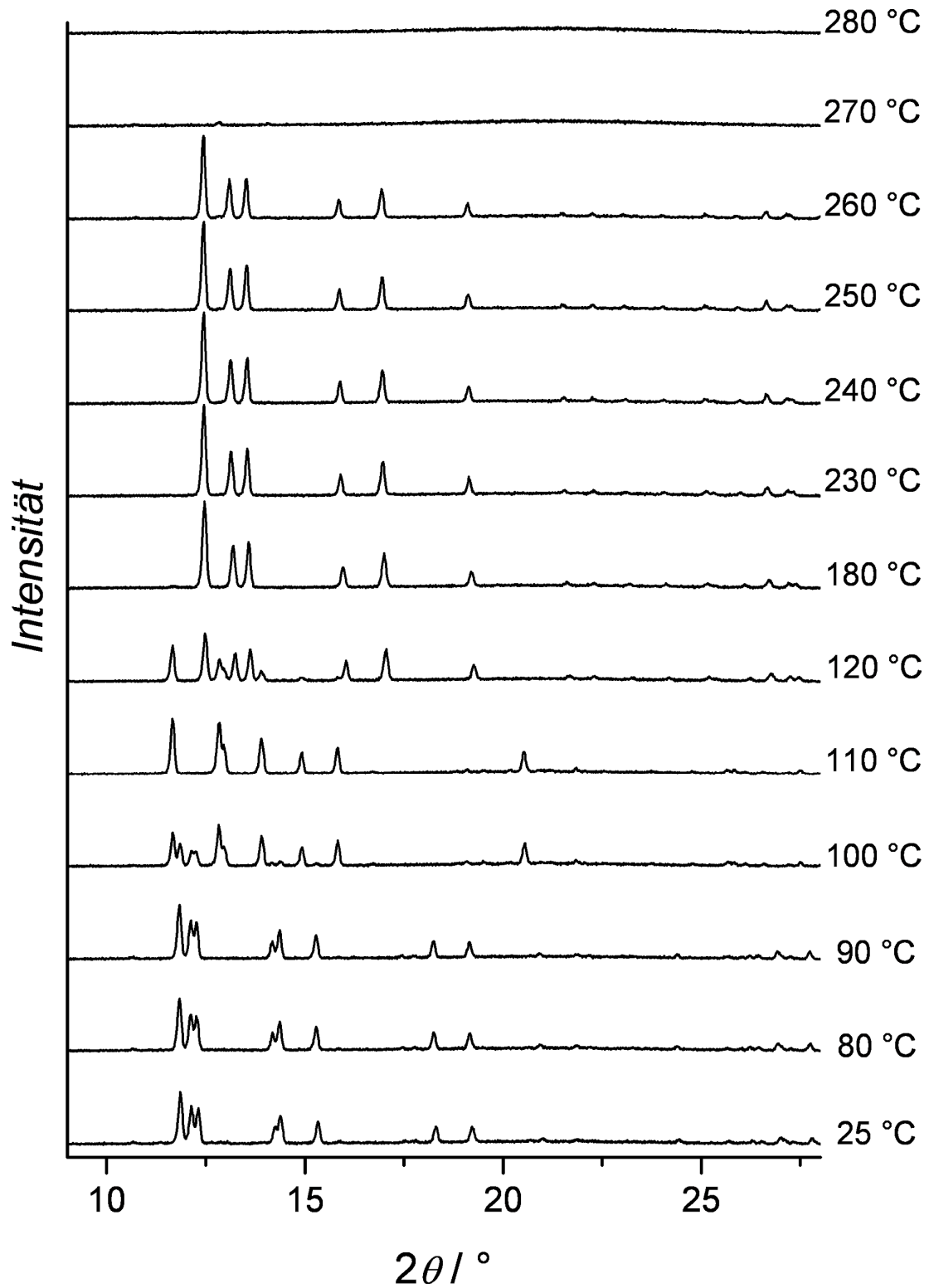
### A Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Formel	CAS- Nummer	Reinheit	Bezugsquelle
4,4'-Biphenyl- dicarbonsäure	$C_{14}H_{10}O_4$	787-70-2	$\geq 95 \%$	Fluka
Dichlormethan	$CH_2Cl_2$	75-09-2	$\geq 99.8 \%$	Fluka
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	$C_3H_7NO$	68-12-2	$\geq 98.0 \%$	Fluka
Dimethylterephthalat	$C_{10}H_{10}O_4$	120-61-6	$\geq 99 \%$	Aldrich
Diethylether	$C_4H_{10}O$	60-29-7	$\geq 99.0 \%$	Sigma-Aldrich
Dinatriumterephthalat	$C_8H_4Na_2O_4$	10028-70-3	96 %	Aldrich
Ethanol	$C_2H_5OH$	64-17-5	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich
Kaliumhydroxid	KOH	1310-58-3	$\geq 90.0 \%$	Sigma
Kupfer(II)-chlorid- Dihydrat	$CuCl_2 \cdot 2 H_2O$	10125-13-0	$\geq 99 \%$	Riedel-de Haën
Kupfer(II)-nitrat- Trihydrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$	10031-43-3	98-103 %	Fluka
Kupfer(II)-perchlorat- Hexahydrat	$Cu(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$	10294-46-9	98 %	ABCR
Methanol	$CH_3OH$	67-56-1	$\geq 99.8 \%$	Sigma
2,6-Naphthalin- dicarbonsäure	$C_{12}H_8O_4$	1141-38-4	99 %	Aldrich
Natronlauge, 1 M	NaOH	1310-73-2	k. A.	Fluka
Nickel(II)-chlorid- Hexahydrat	$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$	7791-20-0	$\geq 97.0 \%$	Riedel-de Haën
Nickel(II)-perchlorat- Hexahydrat	$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$	13520-61-1	99 %	ABCR
Salzsäure, konz.	HCl	7647-01-0	37 %	Fluka
Terephthalsäure	$C_8H_6O_4$	100-21-0	$\geq 99.0 \%$	Fluka
1,4,8,11-Tetraazacyclo- tetradecan (Cyclam)	$C_{10}H_{24}N_4$	295-37-4	98 %	Aldrich
Zink(II)-chlorid	$ZnCl_2$	7646-85-7	98-100.5 %	Riedel-de Haën
Zink(II)-nitrat- Hexahydrat	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	10196-18-6	98 %	Sigma-Aldrich
Zink(II)-perchlorat- Hexahydrat	$Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$	10025-64-6	99 %	ABCR

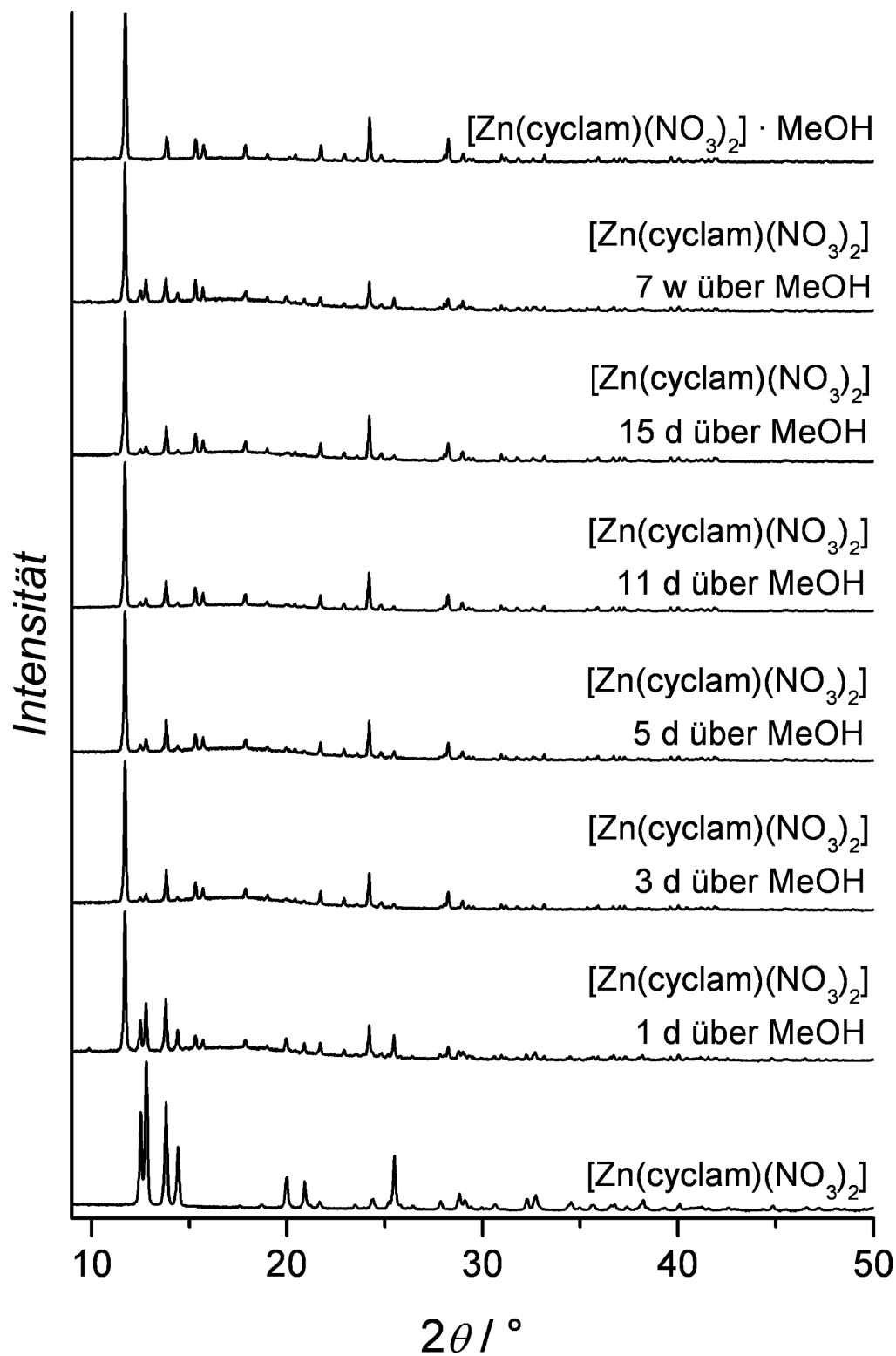
## B Kristallstrukturdaten

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Kristallstrukturdaten sind als .cif Dateien beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) hinterlegt und können kostenlos unter [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) angefordert werden.

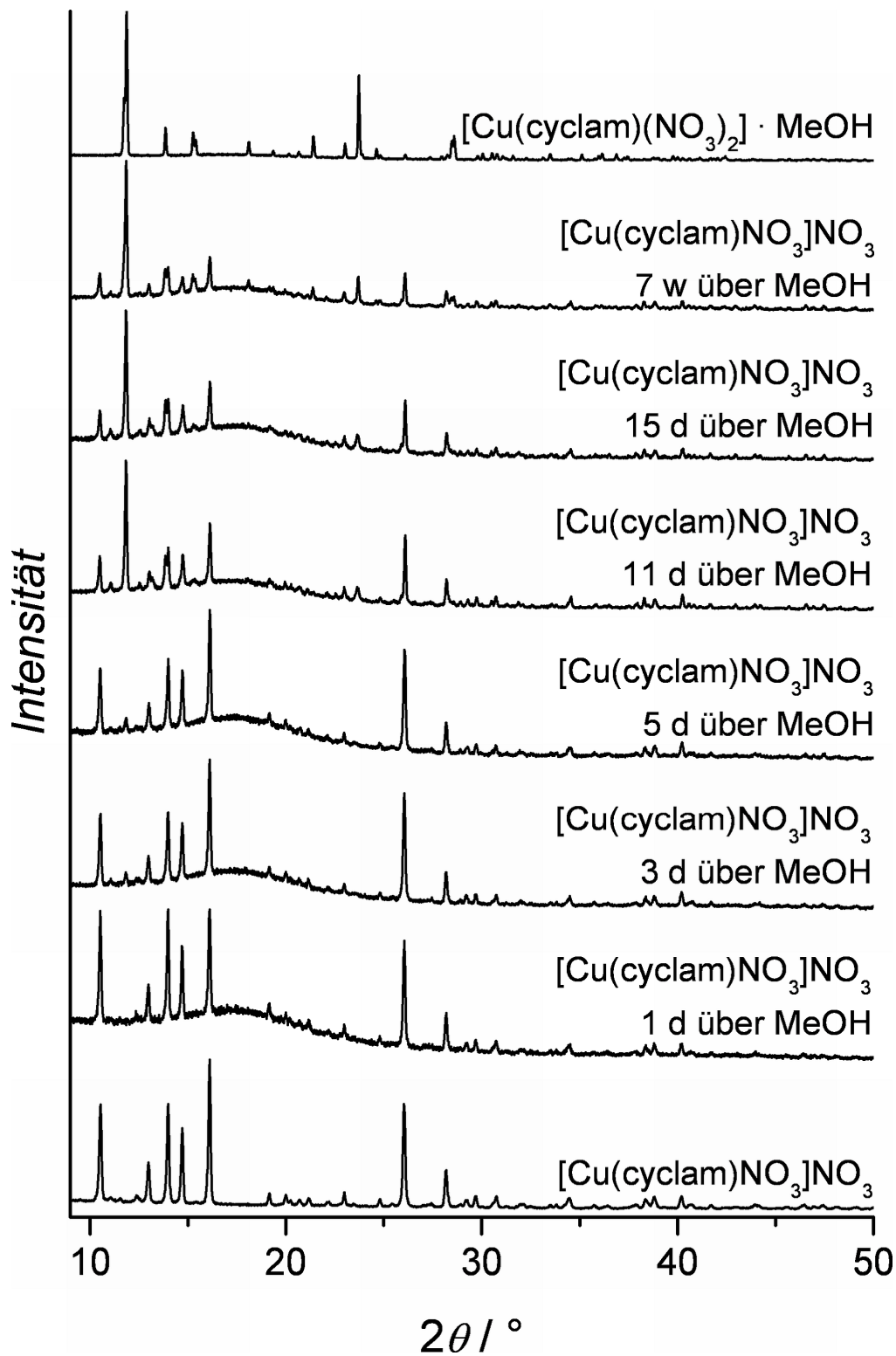
Verbindung	CCDC deposition number
[Cu(cyclam)Cl <sub>2</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O	797164
[Cu(cyclam)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] · MeOH	797168
[Cu(cyclam)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub>	797169
[Cu(cyclam)NO <sub>3</sub> ]Hbdc	797170
[Cu(cyclam)bdc] · 2 MeOH	797171
[Cu(cyclam)bdc] · 6 H <sub>2</sub> O	797172
[Cu(cyclam)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]ndc · 2 H <sub>2</sub> O	797174
[Cu(cyclam)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]bpdc	797177
[Ni(cyclam)O <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ]ClO <sub>4</sub>	797165
[Ni(cyclam)ndc]	797173
[Ni(cyclam)bpdc] · 6 H <sub>2</sub> O	797175
[Ni(cyclam)(Mebdc) <sub>2</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O	797178
[Zn(cyclam)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] · MeOH	797166
[Zn(cyclam)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	797167
[Zn(cyclam)bpdc] · 6 H <sub>2</sub> O	797176

**C Röntgen-Pulverdiffraktogramme****C 1 Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  
aufgenommen bei unterschiedlichen Temperaturen**

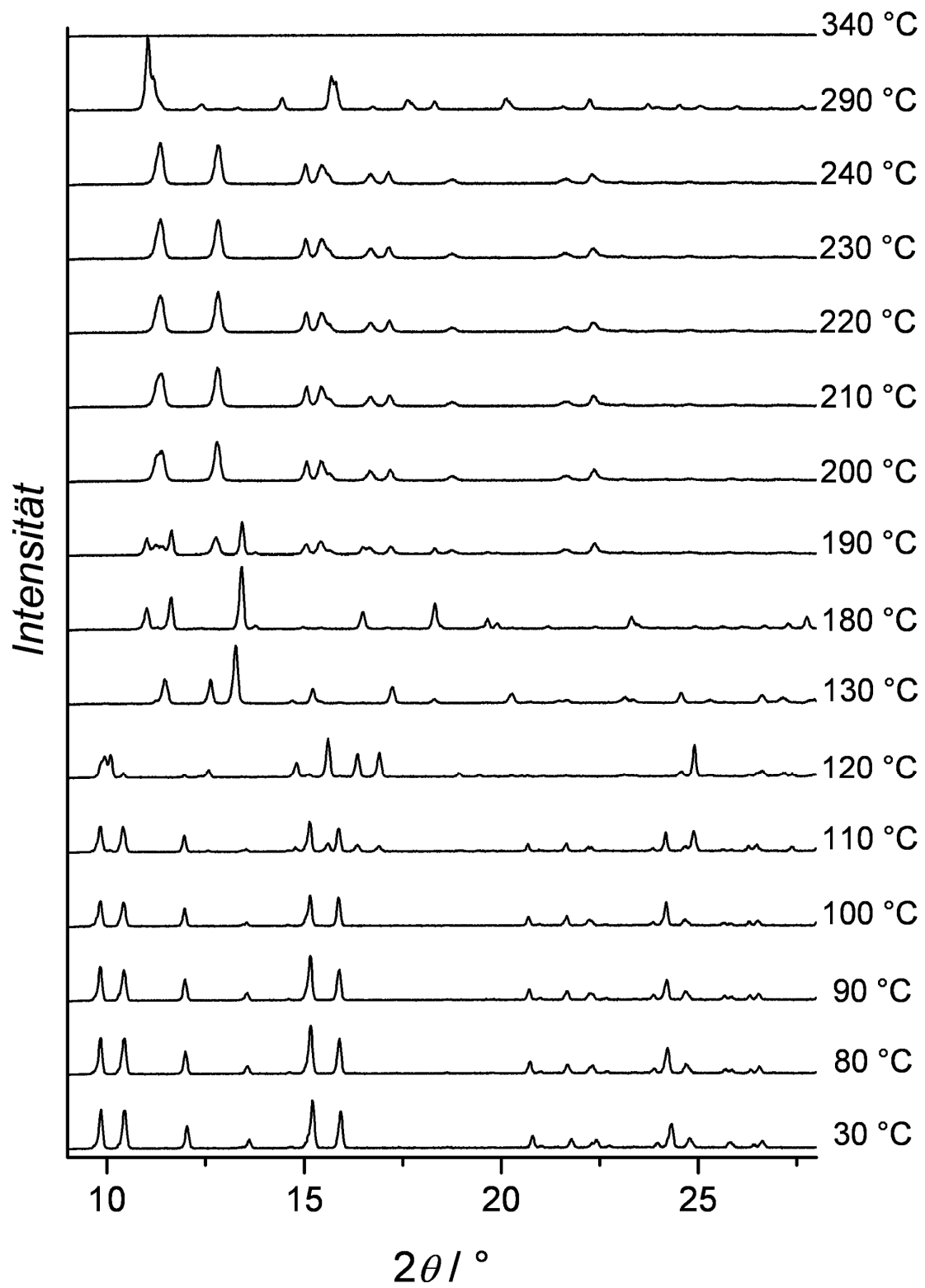
C 2 Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]$   
nach unterschiedlich langer Lagerung über Methanol sowie von  
 $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$



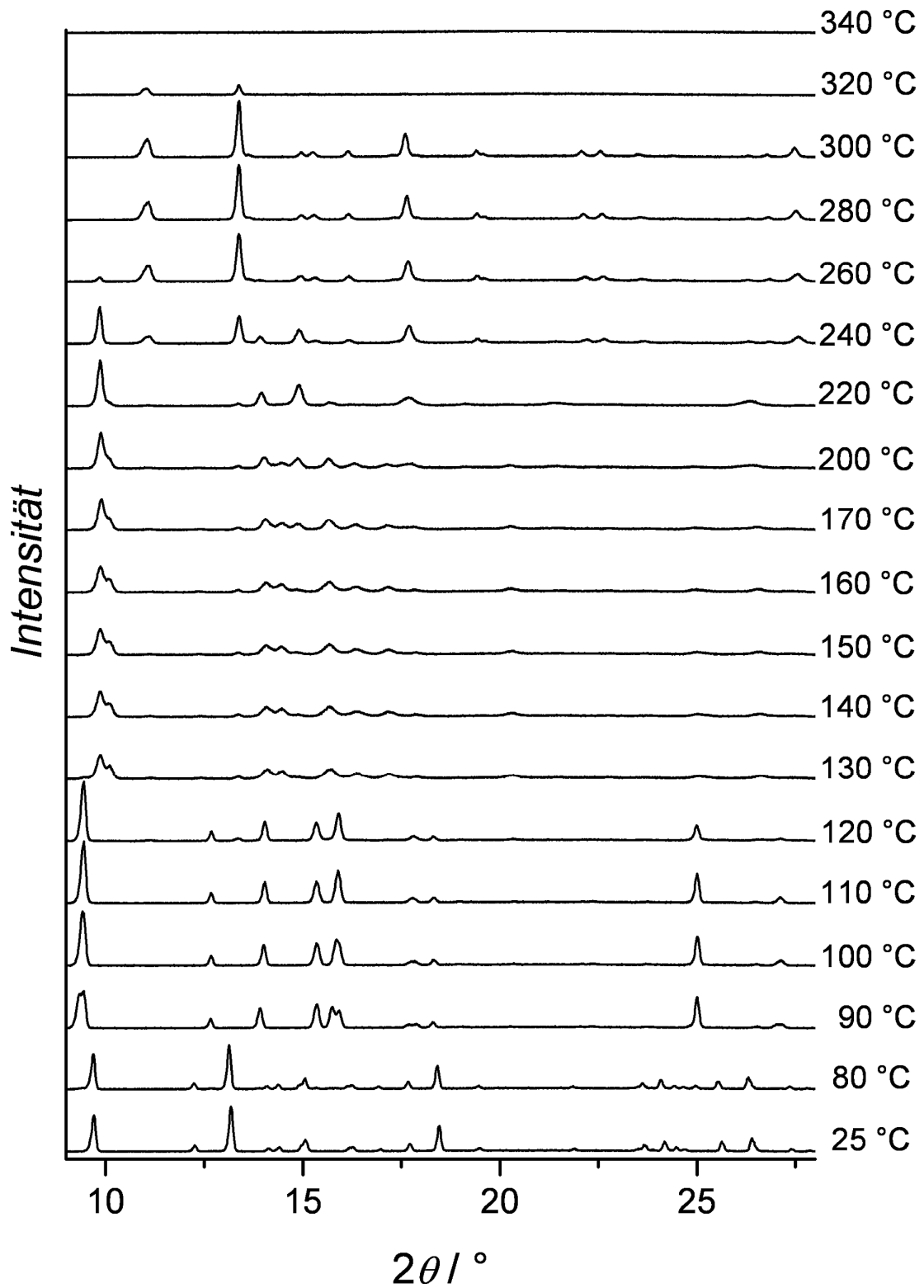
C 3 Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{NO}_3]\text{NO}_3$   
nach unterschiedlich langer Lagerung über Methanol sowie von  
 $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$



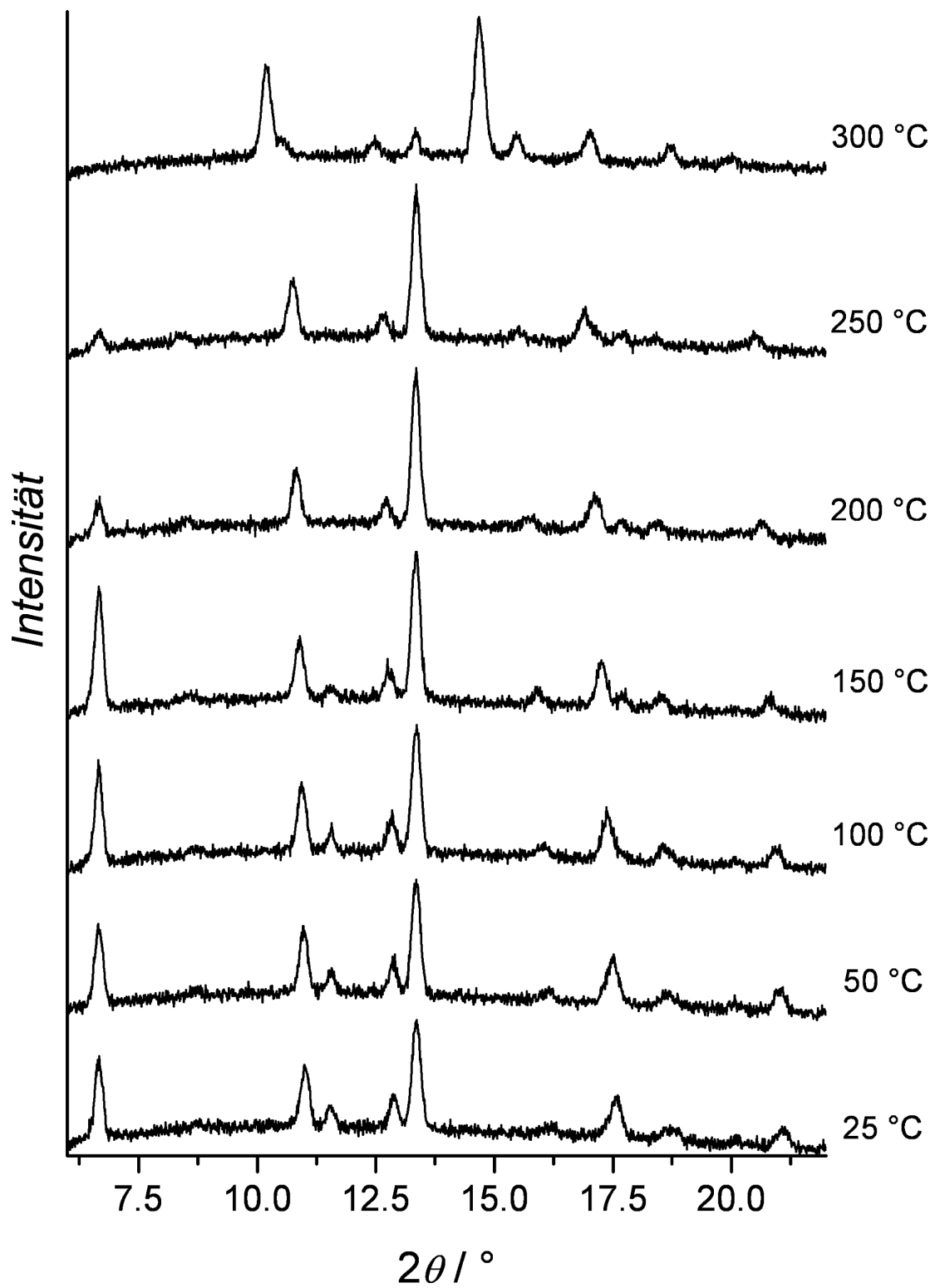
**C 4 Röntgen-Pulverdiffraktogramme von [Cu(cyclam)bdc] · 6 H<sub>2</sub>O,  
aufgenommen bei unterschiedlichen Temperaturen**



**C 5 Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ndc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  
aufgenommen bei unterschiedlichen Temperaturen**

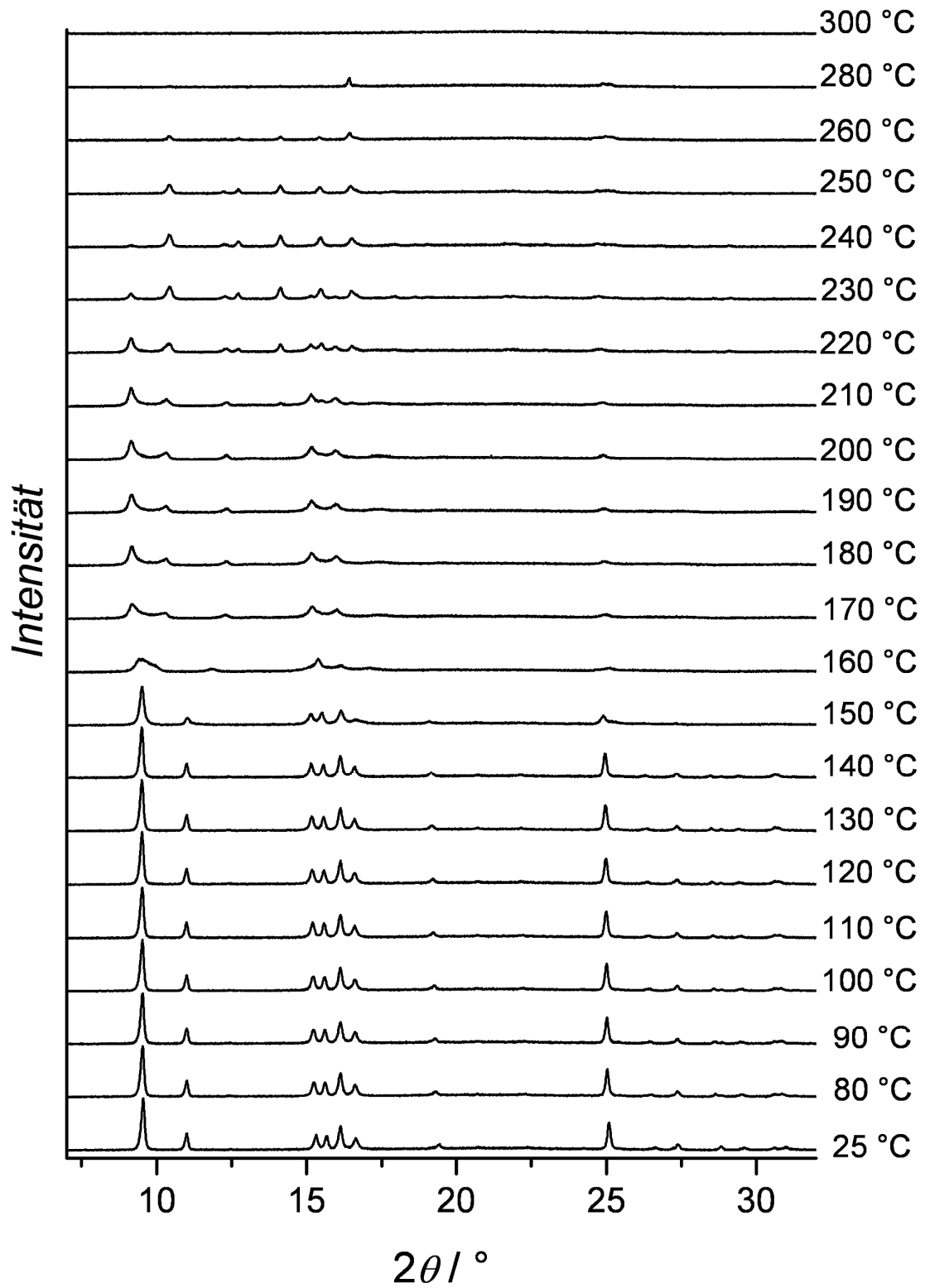


**C 6 Röntgen-Pulverdiffraktogramme von [Ni(cyclam)bpdc] · 6 H<sub>2</sub>O, aufgenommen bei unterschiedlichen Temperaturen**





**C 7 Röntgen-Pulverdiffraktogramme von [Cu(cyclam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]bpdC,  
aufgenommen bei unterschiedlichen Temperaturen**



## D Röntgen-Pulverbeugungsdaten

### Röntgen-Pulverbeugungsdaten von [Zn(cyclam)ndc]

Kristallsystem: monoklin

Raumgruppe:  $P2_1/n$  (14)

Gitterkonstanten:  $a = 8.880 \text{ \AA}$

$b = 10.443 \text{ \AA}$

$c = 12.243 \text{ \AA}$

$\beta = 109.10^\circ$

Elementarzellenvolumen:  $V = 1072.8 \text{ \AA}^3$

$h$	$k$	$l$	$2\theta_{\text{exp}} / ^\circ$	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{ber}} / \text{\AA}$	$I$
-1	0	1	10.800	8.186	8.183	34.1
0	1	1	11.396	7.758	7.752	34.0
1	1	0	13.517	6.545	6.541	100.0
-1	1	1	13.714	6.452	6.441	12.2
1	0	1	14.916	5.934	5.932	13.5
0	0	2	15.304	5.785	5.785	13.0
0	2	0	16.964	5.222	5.222	14.2
-1	1	2	17.672	5.015	5.014	47.0
0	2	1	18.630	4.759	4.759	5.9
1	2	0	20.012	4.433	4.433	13.6
-1	2	1	20.172	4.399	4.402	7.3
-1	0	3	21.976	4.041	4.042	8.1
1	2	1	22.651	3.923	3.920	5.9
-1	2	2	23.041	3.857	3.855	12.9
-1	1	3	23.590	3.768	3.769	5.6
0	1	3	24.591	3.617	3.618	5.0
2	1	1	26.232	3.395	3.392	5.6
2	2	0	27.193	3.277	3.271	3.5
-2	2	2	27.683	3.220	3.221	17.1
1	0	3	28.433	3.137	3.136	3.3
-1	3	2	30.057	2.971	2.973	4.8
-1	1	4	30.400	2.938	2.937	3.6
-2	2	3	30.978	2.884	2.883	3.7

Fortsetzung: Röntgen-Pulverbeugungsdaten von [Zn(cyclam)ndc]

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{exp}} / ^\circ$	$d_{\text{exp}} / \text{Å}$	$d_{\text{ber}} / \text{Å}$	<i>I</i>
-2	3	1	32.695	2.737	2.739	3.2
3	1	0	33.121	2.703	2.702	3.1
1	2	3	33.278	2.690	2.689	4.0
-2	3	2	33.770	2.652	2.651	5.6
2	2	2	34.764	2.578	2.579	4.2
-3	2	1	34.942	2.566	2.567	3.9
2	3	1	35.914	2.499	2.498	5.2
-1	0	5	36.720	2.446	2.445	3.0
1	1	4	37.072	2.423	2.426	2.7
-3	1	4	37.647	2.387	2.386	3.0
-2	1	5	38.740	2.323	2.323	3.0
-3	3	2	40.310	2.236	2.237	3.0
2	4	0	40.687	2.216	2.217	5.0
3	1	2	41.063	2.196	2.196	2.4
3	3	0	41.366	2.181	2.180	5.0
2	1	4	44.303	2.043	2.044	2.7
1	4	3	45.170	2.006	2.007	2.7
2	4	2	46.271	1.961	1.960	2.7

## E Veröffentlichungen

### Artikel

R. Münnekhoff, M. Wiebcke, P. Behrens,  
*Syntheses and Varieties of the Crystal Structures of Zinc(II)- and Copper(II)-Nitrate Complexes with 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane as Macrocyclic Ligand*  
Z. Anorg. Allg. Chem., in Vorbereitung.

P. Behrens, K. Bokelmann, R. Münnekhoff, S.J. Lohmeier, J. Morell, M. Fröba, C. Jaeger,  
*Surfactant-free synthesis of mesoporous organosilica materials with large pores*  
Chem. Mater., eingereicht.

F. Heinroth, R. Münnekhoff, C. Panz, R. Schmoll, J. Behnisch, P. Behrens,  
*The Sears number as a probe for the surface chemistry of porous silicas: Precipitated, pyrogenic and ordered mesoporous silicas*  
Microporous Mesoporous Mater. **2008**, 116, 95.

P. Behrens, R. Münnekhoff, A.M. Schneider, S. Münzer, K. Schaper, F. Heinroth, B. Beiße, K. Bokelmann, N. Ehlert, B. Hering, M. Jahns, S. Klingelhöfer, S.J. Lohmeier, C. Menneking, S. Noyun, S. Steinhaus, B. Ufer,  
*The Chemical Ghostbusters – Science Meets Drama*  
Praxis Naturwiss. Chem. Schule **2008**, 57(3), 12.

### Konferenzbeiträge

G. Platz, R. Münnekhoff, P. Behrens  
*One-Dimensional Infinite Coordination Polymers from Cyclam-Coordinated Building Blocks and Dicarboxylate Linkers*  
Poster, 2nd International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF2010), 5.–8. September 2010, Marseille, Frankreich.

R. Münnekhoff, S.J. Lohmeier, M. Wiebcke, P. Behrens,  
*Channels resulting from assembly of one-dimensional coordination polymers*  
Poster, MOFCAT-Workshop, 17.–19. Juni 2009, Oslo, Norwegen.

R. Münnekhoff, M. Wiebcke, P. Behrens,  
*Crystal structures of one-dimensional coordination polymers*  
Poster, 17. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, 9.–12. März 2009, Hannover.

R. Münnekhoff, M. Wiebcke, P. Behrens,  
*Crystal structures of one-dimensional coordination polymers*  
Poster, 14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, 8.–10. Oktober 2008, Garching bei München.

**F Lebenslauf**

Name	Reimar Münnekhoff
geboren am	19.08.1980
geboren in	Dannenberg / Elbe
1987 – 1991	Grundschule Küsten
1991 – 1993	Orientierungsstufe Lüchow
1993 – 2000	Gymnasium Lüchow, Abschluss Abitur
2000 – 2001	Zivildienst
10/2001 – 12/2005	Studiengang Chemie Diplom an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
01/2006 – 07/2006	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Peter Behrens, Institut für Anorganische Chemie, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  Thema: Untersuchungen zum Wasseraufnahmeverhalten nanostrukturierter Kieselsäuren
07/2006	Abschluss Diplom Chemiker
08/2006 – 10/2010	Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Peter Behrens, Institut für Anorganische Chemie, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  Thema: Von Metallkomplexen mit Tetraazamakrocyclen zu deren linearen Koordinationspolymeren