
Lineare Koordinationspolymere aus Metall-Cyclam-Komplex- Baueinheiten: Synthesestrategien und Strukturen

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. Georg Platz

geboren am 10.09.1982 in Hannover

2016

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Peter Behrens
Korreferent: Prof. Dr. techn. et rer. nat habil. Franz Renz
Tag der Promotion: 20.03.2015

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung von Konzepten zum kontrollierten Aufbau eindimensionaler unendlicher Koordinationspolymere, die aus Nickel(II)-, Kupfer(II)- bzw. Zink(II)-Cyclam-Konnektoren (Cyclam: 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan) bestehen und mit Dicarboxylaten als Linker verknüpft werden. Dabei stand einerseits die Kontrolle der Reaktion und der Kristallisation im Vordergrund, insbesondere im Hinblick auf die Erarbeitung und Verfeinerung von Methoden zur Herstellung von Einkristallen; denn die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse ist eine der wesentlichen Methoden zur Charakterisierung der erhaltenen Koordinationspolymere. Andererseits wurde versucht, auf der Basis von in der Literatur beschriebenen Synthesen ein allgemeines Herstellungsverfahren für unterschiedlich substituierte Cyclam-Liganden zu entwickeln. Diese Arbeit fand statt im Rahmen eines Projektes, dessen höher gestecktes Ziel die definierte Synthese sequenzvariabler Koordinationspolymere ist.

Es wurden verschiedene Konzepte zum Erhalt von einkristallinen Produkten entwickelt, die Einfluss auf die Reaktion und auf die Bildungsgeschwindigkeit der Koordinationspolymere nehmen. Dazu gehörte unter anderem die aus der Synthese dreidimensionaler Koordinationspolymere übernommene Modulationsmethode. Die gewonnenen Erkenntnisse sollten bei der Synthese sequenzdefinierter eindimensionaler Koordinationspolymere von Nutzen sein. An den erhaltenen Einkristallen wurden die Strukturen zahlreicher linearer Koordinationspolymere bestimmt.

Bei der Entwicklung von Synthesestrategien, die zu substituierten Cyclamen führen, stand die Synthese eines Hydroxy-substituierten Cyclams im Vordergrund, das als Ausgangsbasis für weitere Folgereaktionen dienen könnte. Daneben wurden auch Synthesen zum Erhalt eines penta-dentaten Cyclamderivats als Ligandfunktion, die ein Kettenende definiert, durchgeführt.

Stichworte: Aza-Komplexe, eindimensionale Koordinationspolymere, Cyclam, Dicarboxylate, Einkristallzucht, Tetrazamakrocyclen

Abstract

The present work deals with the development of concepts for the controlled construction of one-dimensional coordination polymers which consist of nickel(II)-, copper(II)- and zinc(II)-connectors which are linked by dicarboxylates. On the one hand, the focus was on the control of the reaction and the crystallization, especially with regard to the development and refinement of procedures for the generation of single crystals, as X-ray single crystal structural analysis is one of the main methods for the characterization of the obtained coordination polymers. On the other hand, it was attempted to develop a general synthetic procedure for the production of substituted cyclams, based on recipes described in the literature. This work took place in the framework of a project which aims at the defined construction of sequence-caribale coordination polymers.

Different concepts were developed for the generation of single-crystalline products. These concepts allow to exert control on the reaction and on the formation rate of the coordination polymers. Among others, the concept of modulation was transferred from three-dimensional to one-dimensional coordination polymers. The knowledge gained should be helpful in the synthesis of sequence-defined one-dimensional coordination polymers. On single crystals thus obtained, the structures of a large number of linear coordination polymers was determined.

Within the work which should lead to substituted cyclams, the focus was on the synthesis of a hydroxy-substituted cyclam, which could serve as a basis for follow-up reactions. In addition, reactions were tested which could lead to a pentadentate cyclam, which would define a chain end within the concept of sequence-variable coordination polymers.

Keywords: aza complexes, one-dimensional coordination polymers, cyclam, dicarboxylates, single crystal growth, tetraazamacrocycles

Danksagung

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Peter Behrens dafür danken, mir die Durchführung dieser Forschungsarbeit ermöglichen zu haben. In diesem Zusammenhang bot er mir sehr viele Freiheiten das Thema zu gestalten und eine gute Betreuung bei der Besprechung der Ergebnisse und dem weiteren Vorgehen. Weiterhin möchte ich mich für die Involvierung an diversen Projekten im Rahmen der Physisorption bzw. Physisorptionsmessungen bedanken. Hierüber konnte ich Anteil an vielen interessanten Forschungsaktivitäten außerhalb des eigenen Projektes genießen. Darüber hinaus möchte ich Herrn Prof. Dr. Peter Behrens für die Fortbildungsmöglichkeiten durch die Teilnahme an zahlreichen Tagungen und Workshops danken, von denen ich besonders die 2. Internationale MOF-Tagung in Marseille und den Internationalen Workshop CPM6 in Florida hervorheben möchte.

Ein herzlicher Dank gilt meinen Eltern, ohne deren vielfältige Unterstützung jeglicher Art mein Werdegang über das Studium bis hin zur Doktorarbeit nicht möglich gewesen wäre.

Dank gilt auch den fleißigen Korrekturlesern dieser Arbeit: Janina Willkomm, Fabian Leander Kempf, Philip Zerner und meinen Eltern.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Michael Wiebcke bei der Unterstützung auf dem Gebiet der Einkristallstrukturanalysen, der zu jeder Zeit bei Problemen zur Verfügung stand. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank Herrn Dr. Reimar Münnekhoff und Herrn Dr. Andreas Schaate; gemeinsam haben wir zusammen Einkristallstrukturanalysen betrieben.

Für die Durchführung der thermogravimetrischen Messungen danke ich Dr. Andreas Schaate und Katharina Nolte.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Dr. Boris Ufer, Dr. Sven Jare Lohmeier und Dr. Felix Brieler sowie dem Arbeitskreis Michael Fröba für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Physisorption.

Ein sehr herzlicher Dank gilt Dr. Boris Ufer und Dr. Kay Schaper, die ich bereits zu einem frühen Zeitpunkt meines Studiums kennen- und schätzengelernet habe; von ihnen durfte ich lernen. Diese sehr wichtigen Freundschaften pflege ich noch heute.

Gern erinnere ich mich an den Arbeitskreis Behrens und die ganz besondere Atmosphäre während und nach der Arbeitszeit, an die interessanten Fachgespräche, die wunderbaren Arbeitskreisausflüge und die erfrischenden Kanu- und Fahrradtouren und als einer der Höhepunkte an das externe AK Seminar in Dänemark!

Besonders möchte ich mich bei Dr. Imke Bremer, Dr. Janosch Cravillon, Dr. Florian Waltz und Dr. Andreas Schaate für die vielen Stunden der Zusammenarbeit und ihre Freundschaften bedanken.

Inhalt

Inhalt	VII
Abkürzungsliste	XI
Abbildungsverzeichnis	XIII
Tabellenverzeichnis	XXV
1 Einleitung	3
2 Allgemeine Grundlagen	7
2.1 Allgemeine Grundlagen: Koordinationspolymere	7
2.1.1 Historische Entwicklung der Koordinationsverbindungen	8
2.1.2 Aktuelle Entwicklung der Koordinationspolymere	8
2.2 Allgemeine Grundlagen: Cyclische Tetramine	11
2.3 Historische Entwicklung der cyclischen Polyamine	12
2.3.1 Arbeiten von A. W. HOFMANN (1870-1890)	14
2.3.2 Arbeiten von P. RUGGLI (1912-1917)	15
2.3.3 Arbeiten von J. VAN ALPHEN (1936-1940)	17
2.3.4 Arbeiten von H. STETTER (1952-1960)	18
2.4 Cyclische Polyamine in metallorganischen Verbindungen	22
2.4.1 Arbeiten von N. F. CURTIS (1960-1966)	22
2.4.2 Arbeiten von M. L. TOBE (1959-1963)	26
2.4.3 Arbeiten von B. BOSNICH, M. L. TOBE und C. K. POON (1965)	28
2.4.4 Arbeiten von M. L. TOBE und C. K. POON (1967-1978)	29
2.4.5 Arbeiten von I. TABUSHI (1976-1977)	32
2.4.6 Arbeiten von E. KIMURA (1974-1992)	33
2.5 Strategien zur Darstellung C-substituierter Polyamine	41
2.5.1 Methode nach VAN ALPHEN (1936) / STETTER (1954)	41
2.5.2 Methode von TABUSHI/KATO (1977)	42
2.5.3 Methode von KIMURA (1984)	43
2.6 Strategien zur Darstellung N-substituierter Polyamine	44
2.6.1 Schutzgruppen gestützte N-Monosubstitution	44
2.6.2 Bicyclen durch N-Substitution	45

3	Experimenteller Teil	47
3.1	Analytische Methoden	47
3.1.1	Röntgen-Einkristalldiffraktometrie und -strukturanalyse	47
3.1.2	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (P-XRD)	48
3.1.3	Thermogravimetrische Messungen (TG-DTA)	48
3.1.4	Kernspinresonanzspektroskopie ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR)	48
3.1.5	Flüssigchromatographie-Massenspektroskopie (LC-MS)	48
3.1.6	Infrarotspektroskopische Messungen	49
3.2	Konzentrationskontrolle	49
3.2.1	$[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{MeOH}$	49
3.2.2	$[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 1\text{MeOH}$	49
3.3	Temperaturkontrolle	50
3.3.1	$[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 1\text{DMF}$	50
3.3.2	$[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$	50
3.3.3	$[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$	50
3.4	pH-Wert-Kontrolle	51
3.4.1	$[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{DMF}$	51
3.5	Löslichkeitskontrolle: Polarität des Lösungsmittelgemisches	51
3.5.1	$[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{MeOH}$	51
3.6	Koordinationskontrolle: Modulator	51
3.6.1	$[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$	51
3.6.2	$[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$	52
3.6.3	$[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$	52
3.7	Modulierte Synthese von besonderen Verbindungen und Fragmenten	52
3.7.1	$[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{HOAc})_2](\text{Hadc})_2$	52
3.7.2	$[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ac})_2]$	53
3.8	Aquokomplexe	53
3.8.1	$[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	53
3.8.2	$[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	53
3.8.3	$[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	53
3.8.4	$[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$	54
3.8.5	$[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$	54
3.8.6	$[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$	54
3.8.7	$[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$	54
3.9	Synthese von kristallsolvensfreien Metall-Cyclam-Komplexen	55
3.9.1	$[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$	55
3.10	Synthese modifizierter Cyclame	55
3.10.1	Synthesestrategie nach VAN ALPHEN/STETTER	55
3.10.2	Synthesestrategie nach TABUSHI/KATO	57
3.10.3	Synthese vom „Coumarin-Cyclam“ nach KIMURA	58
3.10.4	Kombinierte Synthesestrategie nach VANALPHEN/STETTER und TABUSHI/KATO	58

4	Ergebnisse und Diskussion	61
4.1	Allgemeine Beobachtungen und Synthesestrategien	62
4.2	Konzentrationskontrolle	65
4.2.1	[Cu(cyclam)adc]·2MeOH	66
4.2.2	[Zn(cyclam)adc]·1MeOH	70
4.3	Temperaturkontrolle	74
4.3.1	[Ni(cyclam)abdc]·1DMF	74
4.3.2	[Ni(cyclam)bdc]·2MeOH	78
4.3.3	[Cu(cyclam)bdc]·2MeOH	81
4.4	pH-Wert-Kontrolle	85
4.4.1	[Cu(cyclam)abdc]·2DMF	85
4.5	Löslichkeitskontrolle: Polarität des Lösungsmittelgemisches	88
4.5.1	[Zn(cyclam)abdc]·2MeOH	88
4.6	Koordinationskontrolle: Modulator	91
4.6.1	[Ni(cyclam)adc]·2HOAc	93
4.6.2	[Cu(cyclam)adc]·2HOAc	95
4.6.3	[Zn(cyclam)adc]·2HOAc	98
4.7	Modulierte Synthese von besonderen Verbindungen und Fragmenten	102
4.7.1	[Cu(cyclam)(HOAc) ₂](Hadc) ₂	102
4.7.2	[Ni(cyclam)(ac) ₂]	106
4.8	Aquokomplexe	109
4.8.1	[Ni(cyclam)(H ₂ O) ₂]adc·4H ₂ O	109
4.8.2	[Cu(cyclam)(H ₂ O) ₂]adc·2H ₂ O	112
4.8.3	[Zn(cyclam)(H ₂ O) ₂]adc·4H ₂ O	115
4.8.4	[Ni(cyclam)(H ₂ O) ₂]abdc	118
4.8.5	[Zn(cyclam)(H ₂ O) ₂]abdc	122
4.8.6	[Cu(cyclam)(H ₂ O) ₂][Cu(cyclam)(adc) ₂]·2MeOH	125
4.8.7	[Zn(cyclam)(H ₂ O) ₂][Zn(cyclam)(adc) ₂]·2MeOH	128
4.9	Vergleich der verschiedenen Koordinationsverbindungen/-polymere	133
4.9.1	Koordinationspolymere mit dem Acetylendicarboxylat-Linker	133
4.9.2	Koordinationspolymere mit dem Azophenyl-4,4'-dicarboxylat-Linker	135
4.9.3	Koordinationspolymere mit dem Terephthalat-Linker	136
4.9.4	Aquo-Strukturen	137
4.10	Synthese modifizierter Cyclame	140
4.10.1	Synthesestrategie nach VAN ALPHEN/STETTER	142
4.10.2	Synthesestrategie nach TABUSHI/KATO	153
4.10.3	Synthese vom „Coumarin-Cyclam“ nach KIMURA	155
4.10.4	Kombinierte Synthesestrategie nach VAN ALPHEN/STETTER und TABUSHI/KATO	160

5	Zusammenfassung und Ausblick	167
6	Literatur	175
7	Anhang	181

Abkürzungsliste

2θ	Beugungswinkel
Å	Angström. 10^{-10} m
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Winkel der Gitterkonstanten
IBU	inorganic building unit
IR	Infrarot Spektroskopie
KS	Kristallsolvens
m	Masse
MS	Massenspektrometrie
NMR	nuklear magnetic resonance $^1\text{H-NMR}$ Protonen-NMR $^{13}\text{C-NMR}$ Kohlenstoff-NMR
LC	liquid chromatography
LC/MS	Flüssigchromatographie mit anschließender Massenspektrometrie
Lit.	Literatur
SBU	secondary building unit
T	Temperatur
TG/DTA	Thermogravimetrie/Differenz Thermo Analyse
V	Elementarzellenvolumen
XRD	X-ray diffraction: S-XRD single crystal X-ray diffraction P-XRD powder X-ray diffraction
Z	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

Liganden/Linker

abdc	Azophenyl-N,N'-dicarboxylat
H ₂ abdc	Azophenyl-N,N'-dicarbonsäure
Na ₂ abdc	Dinatriumsalz der Azophenyl-N,N'-dicarbonsäure
ac	Acetylenmonocarboxylat
Hac	Acetylenmonocarbonsäure
adc	Acetylendicarboxylat
H ₂ adc	Acetylendicarbonsäure
Hadc	einseitig deprotonierte Acetylendicarbonsäure
bdc	Terephthalat
H ₂ bdc	Terephthalsäure

aliphatische Polyamine

2,2,2-tet	N,N'-Bis(2-aminoethyl)-1,2-ethylendiamin
2,3,2-tet	N,N'-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamin
3,2,3-tet	N,N'-Bis(2-aminopropyl)-1,2-ethylendiamin
3,3,3-tet	N,N'-Bis(2-aminopropyl)-1,3-propandiamin

zyklische Polyamine

[9]anN ₃	1,4,7-Triazanonane
[12]anN ₄	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (Cyclen)
[13]anN ₄	1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan
[14]anN ₄	1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam)
[15]anN ₄	1,4,8,12-Tetraazacyclopentadecan
[15]anN ₅	1,4,7,10,13-Pentaazapentadecan
[16]anN ₅	1,4,7,10,13-Pentaazacyclohexan
[17]anN ₅	1,4,7,11,14-Pentaazacycloheptadecan
[18]anN ₆	1,4,7,10,16-Hexaazacyclooctadecan bzw. 18-Aza-Krone-6

Abbildungsverzeichnis

Abb. 01:	Schematischer Aufbau eines DNA-Stranges: Entlang eines Kohlenhydrat-Phosphat-Rückgrats sind Nucleobasen sequenziell angeordnet, die mit einem komplementär aufgebauten Strang verbunden sind.	3
Abb. 02:	Schematischer Aufbau der Primärstruktur eines Peptids bzw. eines Proteins. Oben das aus Peptidbindungen aufgebaute Rückgrat; darunter sind die Seitenketten der zwanzig proteinogenen Aminosäuren aufgeführt.	4
Abb. 03:	Schematischer Aufbau eines sequenzvariablen Koordinationspolymers. Die Sequenzvariabilität ist hier durch die Variation der Abfolge der Metallzentren, der Substituenten an den cyclischen Cyclam-Liganden sowie der Linker möglich.	5
Abb. 04:	Ethylenbrücken enthaltende cyclische Polyamine.	11
Abb. 05:	Cyclische Tetramine aufgebaut aus Ethylen- und Propylen-Einheiten.	11
Abb. 06:	Beispiele der Substitutionsmöglichkeiten des Cyclams: links N-, rechts C-Substitution.	11
Abb. 07:	Aus der Reaktion von α,ω -Dihalogenalkanen mit Ammoniak konnte A. W. HOFMANN diverse Polyamine gewinnen, von denen die gezeigten strukturell identifiziert werden konnten.	14
Abb. 08:	Umsetzung des <i>o,o'</i> -Diamidotolans mittels Succinylchlorid zu einem cyclischen Diamid, welches gemäß P. RUGGLIS Zielsetzung eine Dreifachbindung enthält.	15
Abb. 09:	Isomere Strukturen als alternative theoretische Strukturen zu dem Cyclosuccinyldiamidotolan, wobei hier das Succinyldichlorid innerhalb der zweiten Substitutionsreaktion intermolekular am selben Stickstoffatom wie bei der ersten reagiert hätte.	16
Abb. 10:	Reaktion als Beleg für den postulierten Reaktionsmechanismus RUGGLIS: Mittels der Umsetzung von Succinylchlorid mit Anilin anstelle des <i>o,o'</i> -Diamidotolans konnte er zeigen, dass Aminfunktionen mit den Säurechloriden zu Amiden reagieren.	16
Abb. 11:	Isolierte Destillate aus der Umsetzung von Ethylendiamin mit α,ω -Dibromoalkanen.	17
Abb. 12:	Erste Cyclam-Synthese aus der Umsetzung des <i>N,N'</i> -Bis-(2-aminoethyl)-1,3-diaminopropan mit 1,3-Dibromopropan, mittels derer VAN ALPHEN der Entdecker des Cyclams ist.	18
Abb. 13:	Erste gezielte Synthese eines cyclischen Tetramins nach STETTER und ROOS.	19
Abb. 14:	Modifizierte Synthesestrategie STETTERS und ROOS, in der zwei Äquivalente des Tosyl-geschützten Kaliumsalzes des Diamins direkt mit zwei Äquivalenten α,ω -Dibromid zu dem entsprechenden cyclischen Tetramin umgesetzt wurden.	20
Abb. 15:	Synthesestrategie STETTERS zum Aufbau cyclischer Diamide, ^[56] basierend auf der Strategie nach P. RUGGLI ($n = 2-11$, $m = 2-6$).	20
Abb. 16:	Kombination aus beiden Reaktionsmechanismen der nukleophilen Substitution und Carbonylreaktion zur Darstellung cyclischer Tetramine.	21
Abb. 17:	Synthese cyclischer Thioether basierend auf der Strategie der nukleophilen Substitution von Bromoalkanen übertragen auf α,ω -Dimercaptoalkane.	21
Abb. 18:	Ursprünglich von CURTIS geplante Reaktion zur Stabilisierung der SCHIFF'schen Base als Nickel(II)-Komplex.	23
Abb. 19:	Tatsächlicher Verlauf der Reaktion von CURTIS.	23
Abb. 20:	Cyclische SCHIFF'sche Basen ausgehend von Ethylendiamin (links), Triethyltetramin (Mitte) und Propyldiamin (rechts). Neben den hier dargestellten <i>trans</i> -Isomeren wurden ebenso die <i>cis</i> -Isomere erhalten.	23

Abb. 21:	Verschiedene Diiminderivate, erhalten ausgehend von entsprechenden Aldehyden bzw. Ketonen. Hierbei sind ausschließlich die <i>trans</i> -Isomere gezeigt. Die <i>cis</i> -Isomere werden ebenfalls erhalten.	24
Abb. 22:	<i>Trans</i> - (links) und <i>cis</i> -Isomer (rechts) des Diimins, resultierend aus der Umsetzung des Trisethylen-Komplexes mit Aceton.	24
Abb. 23:	SCHIFF'sche Basen ausgehend von speziellen Polyaminen; Mitte und links: Isomere ausgehend von 1,2-Diaminopropan, rechts: Diimino-Komplex ausgehend von Bisethylentriamin.	25
Abb. 24:	Reaktionsschema zur Darstellung des entsprechenden Tetramins ausgehend von der doppelten SCHIFF'schen Base mittels RANEY-Nickel katalysierter Reduktion mit Wasserstoff und anschließender Freisetzung des Tetramins durch Ligandenaustauschreaktion mit Cyano-Liganden.	25
Abb. 25:	Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des wasserfreien Cyclams, des Mono- und des Dihydrats zwischen den Amingruppen untereinander bzw. zwischen den Amingruppen und Wassermolekülen.	25
Abb. 26:	Reaktionsmechanismus der Isomerisierung von der <i>trans</i> - zur <i>cis</i> -Konfiguration: Durch Spaltung einer koordinativen Bindung zu einer Aminfunktion wird ein trigonal-bipyramidaler Übergangszustand generiert, der dadurch, dass er von der Rückseite angegriffen wird, das <i>cis</i> -Produkt hervorbringt.	27
Abb. 27:	S _N 1-Mechanismen der Ligandenaustauschreaktionen: links für den Fall der <i>trans</i> -Konfiguration und rechts für den der <i>cis</i> -Konfiguration. Die Abgangsgruppe bzw. der Abgangsligand X verbleibt außerhalb der nun trigonal-bipyridalen Koordinationssphäre – allerdings in der Nähe des Koordinationszentrums – und definiert so die Angriffsschneise des neuen Liganden, wodurch die Retention der Konfiguration begründet ist. ^[81]	27
Abb. 28:	Idealisierte Konformere des Cyclams innerhalb von Komplexverbindungen; a: <i>trans</i> (I), wannenartige Anordnung; b: <i>trans</i> (II), gefaltete Anordnung; c: <i>trans</i> (III), bezüglich der C3-Brücken sesselförmige Anordnung; d: <i>trans</i> (IV), bezüglich der C2-Brücken sesselförmige Anordnung; e: <i>cis</i> (V), einzige <i>cis</i> -Konformation. ^[93]	28
Abb. 29:	Ausschnitt aus der Einkristallstrukturanalyse von [Ni(cyclam)Cl ₂]; die Abbildung basiert auf einer neueren Strukturanalyse, publiziert von T. ITO, M. KATO, H. ITO. ^[95]	29
Abb. 30:	Strukturelle Darstellung der Bisoquo-Cyclam-Cobalt(III)-Komplexe: links das <i>cis</i> -Isomer, mit zwei Typen von chemisch äquivalenten Aminprotonen, bezüglich der Aquo-Liganden (a) zugewandte (b) abgewandte Aminprotonen; rechts das <i>trans</i> -Isomer.	30
Abb. 31:	¹ H-NMR-Spektren des <i>cis</i> - (oben) und <i>trans</i> -Isomers (unten). ^[83]	30
Abb. 32:	Von TOBE und POON vorgeschlagener <i>cis/trans</i> -Isomerisierungsmechanismus mit unterschiedlichen Verläufen. (a) Konfigurationsänderung der Aminfunktion gefolgt von der Wasserabspaltung. (b) Wasserabspaltung gefolgt von der Konfigurationsänderung der Aminfunktion. Beides führt zur Bildung des trigonalbipyridalen Übergangszustands mit anschließendem S _N 2-analogen Rückseitenangriff des Aquoliganden. ^[84]	31
Abb. 33:	Synthesestrategie TABUSHIS zur Darstellung cyclischer Diamide: Aminolyse von Dimethylestern von α,ω-Dicarbonsäuren mit α,ω-Diaminen.	32
Abb. 34:	Aminolyse von α-substituiertem Diethylmalonat mit 2,3,2-tet zum Cyclam, mit nachfolgender Diboran-Reduktion der cyclischen Diamide.	33
Abb. 35:	Strukturelle Analogie von Dioxotetraminen mit Tripeptiden; von links: Glycylglycylglycine, Glycylglycylhistidine und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane-12,14-dione.	36
Abb. 36:	Zwölf- bis fünfzehngliedrige cyclische Dioxotetramine, die zur Komplexbildung mit Kupfer(II), Zink(II), Cadmium(II) und Blei(II) von KIMURA <i>et al.</i> verwendet wurden.	37

Abb. 37:	Syntheschema zur Darstellung von Monooxotetraminen (oben), Dioxotetraminen (Mitte) und Trioxo-tetraminen (unten) durch Umsetzung von Polyaminen mit α,β -ungesättigten Carbonylen, Dimethyl-malonaten bzw. α -substituierten Dimethylmalonaten am Beispiel des vierzehngliedrigen Makrocyclus. Mitte: Sauerstofffreie Tetramine stellte Kimura ausgehend von den Dioxotetraminen durch Reduktion mit Diboran her.	38
Abb. 38:	Struktureller Vergleich der cyclischen Tetramine mit dem Porphyrin (Mitte).	38
Abb. 39:	Pentadentate cyclische Polyamine bzw. gemischte Oxo-/Aza-Makrocyclen zur definierten Absättigung von vier äquatorialen und einer axialen Koordinationsposition innerhalb eines Dioxygen-Komplexes.	39
Abb. 40:	Struktureller Vergleich von Spermin (links), Spermidin (Mitte) und dem beispielhaft ausgewählten 1,5,10,14-Tetraazacyclooctadecan (rechts).	40
Abb. 41:	Oben: Polycarboxylate, die selektiv von cyclischen Penta- und Hexaminen gebunden werden können; von links: Succinat, Malat, Citrat, Malonat, Maleat; unten: Polycarboxylate, denen gegenüber Polyamine inert auftreten - von links: Fumarat, Aspartat und Glutarat.	40
Abb. 42:	Anwendung der Methode nach van ALPHEN/STETTER zur Einführung eines Substituenten an einem der zehn Kohlenstoffatome eines Cyclam-Rings.	42
Abb. 43:	Modifizierte Anwendung der Methode nach TABUSHI/KATO, um einen Substituenten am mittleren Kohlenstoffatom einer Propylenbrücke in das Cyclam einzuführen.	42
Abb. 44:	Die Methode nach KIMURA bietet Möglichkeiten zur Substitution an der C1- und der C2-Position der Propylenbrücke.	43
Abb. 45:	Umsetzung des 2,3,2-tets mit Coumarin als α,β -ungesättigtes Carbonyl. Einen besonderen Fall stellt das Coumarin dar: Es ist ein Lacton, das aus einer intramolekularen Veresterung eines 1,4-Phenol-substituierte α,β -ungesättigten Carbonyls stammt; wird dieses mit dem 2,3,2-tet umgesetzt, entsteht ein Phenol-substituiertes Cyclam.	43
Abb. 46:	Dreistufiges Reaktionsschema zur Darstellung eines <i>N</i> -substituierten Cyclams; ^[139] Boc-Schützung, Substitution und anschließende Entschützung.	44
Abb. 47:	Reaktionsführung zur Darstellung eines <i>N</i> -substituierten Cyclams mit einer Azid-Funktion, ^[140] mittels derer im Anschluß weitere electrocyclische Reaktionen durchgeführt wurden.	45
Abb. 48:	Schutzgruppenbasierte Substitutionsreaktion eines Cyclens, ^[141] bei der eine Carbonsäure über den Umweg des Esters zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen mit den Boc-Schutzgruppen eingeführt wurde.	45
Abb. 49:	Synthesestrategie zur Darstellung eines bicyclischen zweifach <i>N</i> -substituierten Cyclams; ^[142] das Cyclam-Derivat wird nach Reduktion mit Diboran des abgebildeten Diamids erhalten.	46
Abb. 50:	Präparation des 1-Thio-4,8-diazacyclodecan mittels Amidbildung des entsprechenden Diamins mit dem Säurechlorid; ^[143] Durch Verwendung des Diglycolylchlorides kann die analoge Oxo-Verbindung erzeugt werden.	46
Abb. 51:	Fließschema der allgemeinen Strategie, mittels derer eine Synthese so angepasst werden kann, dass nach Möglichkeit ein Koordinationspolymer in einkristalliner Form erhalten wird.	64
Abb. 52:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2MeOH. Links: oktaedrische Koordinationssphäre des Kupfers; äquatorial durch Cyclam, axial durch Acetylendicarboxylate. Ein wasserstoffverbrücktes Methanolmolekül tritt als Kristallsolvens auf. Rechts: Das Kristallsolvens Methanol besetzt die Hohlräume, die durch die Anordnung der kettenförmigen Stränge entstehen. Die Methanolmoleküle werden durch je zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit jeweils einer Kupfer-Cyclam-Einheit und einem Linkermolekül fixiert.	66

Abb. 53:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2MeOH. Parallele Anordnung der Ketten der Koordinationspolymere in der Struktur, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Links Seitenansicht, rechts Aufsicht.	67
Abb. 54:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines verwitterten Einkristalls der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2MeOH.	68
Abb. 55:	Thermogramm der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2MeOH. Schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	69
Abb. 56:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2MeOH.	69
Abb. 57:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·1MeOH. Links: verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre des Zinks; äquatorial koordiniert durch Cyclam, axial durch Acetylendicarboxylate wie vorher. Rechts: Das Kristallsolvens Methanol besetzt die Hohlräume, die durch die Anordnung der kettenförmigen Stränge entstehen. Die Methanolmoleküle werden durch je zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit jeweils einer Zink-Cyclam-Einheit und einem Linker fixiert.	70
Abb. 58:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·1MeOH. Parallele Anordnung der Koordinationspolymere in der Struktur, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Links Seitenansicht, rechts Aufsicht.	71
Abb. 59:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines verwitterten Einkristalls der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·1MeOH.	72
Abb. 60:	Thermogramm der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·1MeOH. Schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	72
Abb. 61:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·1MeOH.	73
Abb. 62:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Ni(cyclam)abdc]·1DMF. Links unten ist die Baueinheit dargestellt, deren Linker über zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Aminfunktion des Cyclams fixiert wird. Die übrigen sekundären Stickstoffatome koordinieren jeweils ein Dimethylformamid-Molekül als Kristallsolvens. Links oben ist die Baueinheit gezeigt, bei der die Carboxylate genau zwischen den Aminprotonen ausgerichtet sind. Rechts ist ein Ausschnitt aus einem Koordinationspolymer gezeigt, das die alternierende Abfolge der beiden unterschiedlichen Baueinheiten zeigt.	75
Abb. 63:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Ni(cyclam)abdc]·1DMF. Links: Aufsicht auf die Schichten parallel angeordneter Koordinationspolymere, die um einen Winkel von ca. 85° zueinander verdreht orientiert sind, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Rechts: Seitenansicht von parallel zueinander angeordneten Koordinationspolymeren in der Struktur.	76
Abb. 64:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung [Ni(cyclam)abdc]·1DMF.	77
Abb. 65:	Thermogramm der Verbindung [Ni(cyclam)abdc]·1DMF: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	78
Abb. 66:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Ni(cyclam)abdc]·2MeOH. Links: oktaedrische Koordinationssphäre des Nickels mit dem äquatorial koordinierenden Cyclam, den axial koordinierenden Terephthalatliganden und einem wasserstoffbrückengebundenem Methanolmolekül als Kristallsolvens. Rechts: Das Kristallsolvens Methanol besetzt die Hohlräume, die durch die Anordnung der kettenförmigen Stränge entstehen. Sie werden durch je zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit jeweils einer Nickel-Cyclam-Einheit und einem Linker fixiert.	79

Abb. 67:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Ni(cyclam)bdc]·2MeOH. Parallele Anordnung der Koordinationspolymere in der Struktur, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Links Seitenansicht, rechts Aufsicht.	79
Abb. 68:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung [Ni(cyclam)bdc]·2MeOH.	80
Abb. 69:	Thermogramm der Verbindung [Ni(cyclam)bdc]·2MeOH: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	81
Abb. 70:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Ni(cyclam)bdc]·2MeOH. Links: oktaedrische Koordinationssphäre des Nickels mit dem äquatorial koordinierenden Cyclam, dem axial koordinierenden Terephtalat und wasserstoffbrückengebundenem Methanolmolekül als Kristallsolvens. Rechts: Das Kristallsolvens Methanol besetzt die Hohlräume, die durch die Anordnung der kettenförmigen Stränge entstehen. Sie werden durch je zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit jeweils einer Nickel-Cyclam-Einheit und einem Linker fixiert.	82
Abb. 71:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Ni(cyclam)bdc]·2MeOH. Parallele Anordnung der Koordinationspolymere in der Struktur, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Links Seitenansicht, rechts Aufsicht.	83
Abb. 72:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung [Cu(cyclam)bdc]·2MeOH.	83
Abb. 73:	Thermogramm der Verbindung [Cu(cyclam)bdc]·2MeOH: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	84
Abb. 74:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Cu(cyclam)abdc]·2DMF. Oktaedrisch koordiniertes Kupfer mit Cyclam als äquatoriales Liganden, Azophenyl-4,4'-dicarboxylat als Linker und wasserstoffbrückengebundenem Dimethylformamid als Kristallsolvens.	86
Abb. 75:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Cu(cyclam)abdc]·2DMF. Anordnung der Koordinationspolymere innerhalb der Kristallstruktur, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Links: Ansicht auf die parallel zueinander verlaufenden Ketten. Rechts: Aufsicht auf die Ketten.	86
Abb. 76:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung [Cu(cyclam)abdc]·2DMF.	87
Abb. 77:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Zn(cyclam)abdc]·2MeOH. Oktaedrisch koordiniertes Zinkatom mit Cyclam als äquatoriales Liganden, Azophenyl-4,4'-dicarboxylat als Linker und zwei statistisch fehlgeordneten Methanolmolekülen als Kristallsolvens.	89
Abb. 78:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Zn(cyclam)abdc]·2MeOH. Links: Aufsicht auf die verkreuzt zueinander liegenden Schichten paralleler Ketten, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind; rechts: Seitenansicht auf die Schichten paralleler Ketten.	89
Abb. 79:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung [Zn(cyclam)abdc]·2MeOH.	90
Abb. 80:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Cu(cyclam)Cl ₂]. Jahn-Teller verzerrte oktaedrische Koordinationssphäre des Kupfers äquatorial koordiniert durch das Cyclam und axial durch die zwei Chloro-Liganden.	91
Abb. 81:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Ni(cyclam)adc]·2HOAc. Oktaedrische Koordinationssphäre des Nickels, quadratisch-planar koordiniert durch das Cyclam und axial koordiniert durch die Acetylendicarboxylat-Linker mit wasserstoffbrückengebundenen Essigsäuremolekülen als Kristallsolvens.	93

Abb. 82:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Ni(cyclam)adc]·2HOAc. Links: Seitenansicht auf die parallel zueinander verlaufenden Koordinationspolymere, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Rechts: Aufsicht auf die kettenförmigen Stränge.	94
Abb. 83:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung [Ni(cyclam)adc]·2HOAc.	94
Abb. 84:	Thermogramm der Verbindung [Ni(cyclam)adc]·2HOAc: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	95
Abb. 85:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2HOAc. Oktaedrische Koordinationssphäre des Kupfers, quadratisch-planar koordiniert durch das Cyclam und axial koordiniert durch die Acetylendicarboxylat-Linker mit wasserstoffbrückengebundenen Essigsäuremolekülen als Kristallsolvens.	96
Abb. 86:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2HOAc. Links: Seitenansicht auf die parallel zueinander verlaufenden Koordinationspolymere, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Rechts: Aufsicht auf die kettenförmigen Stränge.	97
Abb. 87:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2HOAc.	97
Abb. 88:	Thermogramm der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2HOAc: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	98
Abb. 89:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·2HOAc. Oktaedrische Koordinationssphäre des Zinks, quadratisch-planar koordiniert durch das Cyclam und axial koordiniert durch die Acetylendicarboxylat-Linker mit wasserstoffbrückengebundenen Essigsäuremolekülen als Kristallsolvens.	99
Abb. 90:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·2HOAc. Links: Seitenansicht auf die parallel zueinander verlaufenden Koordinationspolymere, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Rechts: Aufsicht auf die kettenförmigen Stränge.	99
Abb. 91:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·2HOAc.	100
Abb. 92:	Thermogramm der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·2HOAc: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	101
Abb. 93:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Cu(cyclam)(HOAc) ₂](Hadc) ₂ . Koordinationssphäre des komplexen Kations [Cu(cyclam)(HOAc) ₂] ²⁺ , welches über Wasserstoffbrückenbindungen mit einfach deprotonierten Acetylendicarbonsäure-Molekülen verbunden ist.	103
Abb. 94:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Cu(cyclam)(HOAc) ₂](Hadc) ₂ . Die wasserstoffbrückenverbundenen einseitig deprotonierten Acetylendicarbonsäuren bilden zickzackförmige Ketten aus, die wiederum über Wasserstoffbrückenbindungen mittels komplexer Kationen [Cu(cyclam)(HOAc) ₂] ²⁺ untereinander zu netzartigen Schichten verbunden sind.	103
Abb. 95:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Cu(cyclam)(HOAc) ₂](Hadc) ₂ . Stapelung der netzartigen Schichten innerhalb der Struktur der Verbindung [Cu(cyclam)(HOAc) ₂](Hadc) ₂ .	104
Abb. 96:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung [Cu(cyclam)(HOAc) ₂](Hadc) ₂ .	104
Abb. 97:	Thermogramm der Verbindung [Cu(cyclam)(HOAc) ₂](Hadc) ₂ : schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	105

Abb. 98:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ac})_2]_2$. Links: Koordinationssphäre des Nickel(II)ions, äquatorial umgeben durch die vier Stickstoffatome des Cyclams und axial durch die Sauerstoffatome der Acetylcarsäure. Rechts: Verknüpfung der einzelnen $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ac})_2]$ -Einheiten mittels Wasserstoffbrückenbindungen.	107
Abb. 99:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ac}]$.	108
Abb. 100:	Thermogramm der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ac})_2]$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	108
Abb. 101:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Oktaedrische Koordinationssphäre des Nickels; äquatorial koordiniert durch Cyclam, axial durch zwei Aquo-Liganden und wasserstoffverbrückte Wassermoleküle als Kristallsolvens.	110
Abb. 102:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Wassermoleküle in Form des Kristallsolvens bilden zusammen mit dem Dianion Acetylcarsboxylat eine netzartige Schicht, die mittels Wasserstoffbrückenbindungen mit den Aquo-Komplexen verbunden ist.	111
Abb. 103:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.	111
Abb. 104:	Thermogramm der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	112
Abb. 105:	Ausschnitte aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zwei unterschiedliche oktaedrische Koordinationssphären des Kupfers; äquatorial koordiniert durch Cyclam, axial durch Aquo-Liganden. Die beiden Sphären unterscheiden sich in der Verknüpfung mit Acetylcarsboxylaten und Wassermolekülen als Kristallsolvens über Wasserstoffbrückenbindungen.	113
Abb. 106:	Ausschnitte aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Alternierende Anordnung der in Abb. 105 dargestellten Kupfer-Koordinationssphären, die durch zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen eine netzwerkartige Verknüpfung innerhalb der Kristallstruktur ausbilden.	113
Abb. 107:	Ausschnitte aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Verknüpfung der Acetylcarsboxylate mit den alternierend angeordneten Kupfer-Cyclam-Diaquo-Einheiten, wodurch ein Netzwerk aus wasserstoffbrückengebundenen ionischen Komponenten entsteht.	114
Abb. 108:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	114
Abb. 109:	Thermogramm der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	115
Abb. 110:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Oktaedrische Koordinationssphäre des Zinks; äquatorial koordiniert durch Cyclam, axial durch zwei Aquo-Liganden und wasserstoffverbrückte Wassermoleküle als Kristallsolvens.	116
Abb. 111:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Wassermoleküle in Form des Kristallsolvens bilden zusammen mit dem Dianion Acetylcarsboxylat eine netzartige Schicht aus, die mittels Wasserstoffbrückenbindungen mit den Aquo-Komplexen verbunden ist.	117
Abb. 112:	Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.	117

Abb. 113: Thermogramm der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	118
Abb. 114: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$. Oktaedrische Koordinationssphäre des Nickels; äquatorial angeordnetes Cyclam in der <i>trans</i> (III)-Konfiguration, axial gebundene Aquo-Liganden und Wasserstoffbrückenbindungen zu den Dicarboxylaten.	119
Abb. 115: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$. Netzartige Schicht entstehend durch Verknüpfung der $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Einheiten mit abdc-Linker über Wasserstoffbrückenbindungen, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind.	120
Abb. 116: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$. AB-Anordnung der netzartigen Schichten: Die $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Einheiten liegen in den Zwischenräumen der Einheiten der jeweils benachbarten Schichten, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind.	120
Abb. 117: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$.	121
Abb. 118: Thermogramm der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	121
Abb. 119: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$. Oktaedrische Koordinationssphäre des Zinks: äquatorial angeordnetes Cyclam in der <i>trans</i> (III)-Konfiguration, axial gebundene Aquo-Liganden und Wasserstoffbrückenbindungen zu den Dicarboxylaten.	122
Abb. 120: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$. Netzartige Schicht entstehend durch Verknüpfung der $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Einheiten mit abdc-Linker über Wasserstoffbrückenbindungen, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind.	123
Abb. 121: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$. AB-Anordnung der netzartigen Schichten: Die $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Einheiten liegen in den Zwischenräumen der Einheiten der jeweils benachbarten Schichten, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind.	123
Abb. 122: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$.	124
Abb. 123: Thermogramm der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	124
Abb. 124: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]\cdot 2\text{MeOH}$. Links: das zweifach positiv geladene komplexe Kation $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Rechts: das zweifach negativ geladene komplexe Anion $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]^{2-}$.	125
Abb. 125: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]\cdot 2\text{MeOH}$. Zwei verschiedene $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Einheiten, die sich in der Verknüpfung mit $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]^{2-}$ -Komplexen bzw. Methanolköpfen über Wasserstoffbrückenbindungen unterscheiden.	126
Abb. 126: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]\cdot 2\text{MeOH}$. Zwei $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]^{2-}$ -Einheiten, die mittels Wasserstoffbrückenbindungen über Methanolköpfen miteinander verbunden sind.	127
Abb. 127: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]\cdot 2\text{MeOH}$.	127
Abb. 128: Thermogramm der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]\cdot 2\text{MeOH}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).	128

-
- Abb. 129: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam}(\text{H}_2\text{O})_2)[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$. Links das zweifach negativ geladene komplexe Anion $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]^{2-}$ und rechts das entsprechend zweifach positiv geladene komplexe Kation $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. 129
- Abb. 130: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam}(\text{H}_2\text{O})_2)[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen komplexen Kationen, Anionen und Kristallsolvensmolekülen in Form des Methanols. 129
- Abb. 131: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam}(\text{H}_2\text{O})_2)[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$. Es sind jeweils die gleichen Zink-Atome gezeigt, die eine statistische Fehlordnung innerhalb der Kristallstruktur aufzeigen, dabei können sie zwei Orientierungen annehmen (grün und pink). 130
- Abb. 132: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam}(\text{H}_2\text{O})_2)[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$. 131
- Abb. 133: Thermogramm der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam}(\text{H}_2\text{O})_2)[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA). 132
- Abb. 134: Vergleich der Koordinationssphären der Metallatome in den Verbindungen $[(\text{M})(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot n\text{MeOH}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$; $n_{\text{Cu}}=2, n_{\text{Zn}}=1$) 133
- Abb. 135: Vergleich der Koordinationssphären der Verbindungen $[(\text{M})(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) (links: Nickel-, Mitte: Kupfer-, rechts: Zink-haltig). Die sehr ähnlichen Strukturen unterscheiden sich lediglich in der Orientierung des wasserstoffverbrückten Kristallsolvens Essigsäure und in der Geometrie der Koordinationssphäre bedingt durch die Jahn-Teller-Verzerrung des Kupfer-Komplexes. 134
- Abb. 136: Vergleich der Koordinationssphären der Metallatome in den Verbindungen $[(\text{M})(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot n\text{DMF}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$; $n_{\text{Ni}}=1, n_{\text{Cu}}=2$) und $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{MeOH}$. 136
- Abb. 137: Vergleich der Koordinationssphären der Metallatome in den Verbindungen $[(\text{M})(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$). 137
- Abb. 138: Vergleich der Koordinationssphären der Metallatome in den Verbindungen $[(\text{M})(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $n_{\text{Ni}}=4, n_{\text{Cu}}=2, n_{\text{Zn}}=4$). 138
- Abb. 139: Vergleich der Koordinationsverbindungen $[(\text{Ni}/\text{Zn})(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$). 139
- Abb. 140: Simulierte Koordinationssphären eines um ein fünftes Donoratom ergänzten Cyclams. Links: an der C2-Position einer der beiden Propylen-Brücken wurde eine Hydroxy-Gruppe eingeführt, die mit einer aminsubstituierten Carbonsäure verestert wurde; dadurch wurde ein 5N-Donor-Cyclam generiert; Mitte: ein phenolsubstituiertes 4N-10-Donor-Cyclam, synthetisiert in der Gruppe von KIMURA;^{[126],[127]} rechts: ein mittels einer Ether-Brücke zum Bicyclus substituiertes 4N-10-Donor-Cyclam, synthetisiert in der Gruppe von MCAULEY.^{[142],[143]} 140
- Abb. 141: Syntheschema ausgehend von Ethylen-Propylen-Ethylen-Fragmenten: oben ausgehend von dem nukleophilen *N,N'*-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propyldiamin und unten ausgehend von dem elektrophilen 1,9-Dichloro-3,7-diaza-nonan-2,8-dion. 141
- Abb. 142: Reaktionsschema der Trifluormethansulfonyl-Schätzung von *N,N'*-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamine in Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mittels Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Triethylamin zur Darstellung von *N,N',N'',N'''*-Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan. 142
- Abb. 143: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung *N,N',N'',N'''*-Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan. Alle vier Aminfunktionen des *N,N'*-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamin wurden mittels Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt. 143
- Abb. 144: Aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung *N,N',N'',N'''*-Tetrakis(Trifluormethansulfonyl)-1,4,8,11-Tetraazaundecan. 143
-

Abb. 145: Reaktionsschema zur Darstellung des Trifluormethansulfonyl-geschütztem Tetramins <i>N,N',N'',N'''</i> -Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan mit dem 1,3-Dibromo-2-propanols zum Hydroxo-substituiertem Cyclam <i>N,N',N'',N'''</i> -Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,3-hydroxo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan.	144
Abb. 146: Untersuchung des Reaktionsverlaufs mittels LC-MS-Messungen: unten nach 5 h bei 110 °C; Mitte nach 7 h; oben nach etwa 20 h.	145
Abb. 147: Intramolekulare S _N ^ε -Reaktion des 1,3-Dibromo-2-propanols zum 2-(Bromoethyl)oxirans.	145
Abb. 148: Postuliertes Reaktionsschema zur Erklärung der in den LC-MS-Spektren beobachteten Massen: Mehrstufige Substitutionsreaktion des <i>N,N',N'',N'''</i> -Tetrakis(Trifluormethansulfonyl)-1,4,8,11-Tetraazaundecans durch 2-(Bromoethyl)oxiran.	146
Abb. 149: Globales Reaktionsschema zur Synthese des 1,3-Dibromo-2-propyl-5-(<i>N</i> -Boc-amino)-pentanoats ausgehend von der Aminovaleriansäure durch Veresterung mit dem 1,3-Dibromo-2-propanol nach zuvoriger Boc-Schätzung der Aminfunktion.	146
Abb. 150: In Chloroform aufgenommenes ¹ H-NMR-Spektrum des aus der Reaktion (Abb. 152) isolierten Öls: Die erfolgreiche Boc-Schätzung wird durch das Singulett bei 1.455 ppm in Kombination mit den vier Signalen, die den aliphatischen Kohlenstoffen zugeordnet werden können, bestätigt; abweichend von den Literaturdaten konnte kein Signal gefunden werden, das auf das Amidproton zurückgeführt werden kann.	147
Abb. 151: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung <i>N</i> -Boc-Piperidin-2-on: Aus der Einkristallstrukturanalyse der durch Sublimation gewonnenen Kristalle geht ein cyclisches Molekül hervor. Dieses lässt sich mit einer Cyclisierung der Aminovaleriansäure zum Piperidin-2-on erklären.	148
Abb. 152: Reaktionsschema zur Erklärung der Entstehung eines Produktgemisches aus 5- <i>N</i> -Boc-Aminovaleriansäure und <i>N</i> -Boc-Piperidin-2-on: Ein Teil der Aminovaleriansäure cyclisiert zum Piperidin-2-on; anschließend findet eine Boc-Schätzung statt.	148
Abb. 153: IR-Spektren der Boc-geschützten Aminovaleriansäure. Oben (schwarz): cyclisches <i>N</i> -Boc-Piperidin-2-on. Unten (rot): offenkettiges 5- <i>N</i> -Boc-Aminovaleriansäure.	149
Abb. 154: Reaktionsschema zur Synthese von 1,3-Dibromo-2-propyl-5-(<i>N</i> -Boc-amino)-pentanoat durch Umsetzung von 5- <i>N</i> -Boc-Aminovaleriansäure mit 1,3-Dibromo-2-propanol.	149
Abb. 155: Aufgenommenes ¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung 1,3-Dibromo-2-propanoyl-5-(<i>N</i> -Boc-amino)-pentanoat.	150
Abb. 156: Reaktionsschema zur Synthese von 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanyl-5-(<i>N</i> -Boc-Amino)pentanoat durch Umsetzung von <i>N,N',N'',N'''</i> -Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan mit 1,3-Dibromo-2-propyl-5-(<i>N</i> -Boc-amino)-pentanoat.	150
Abb. 157: Untersuchung des Reaktionsverlaufs der in Abb. 156 gezeigten Reaktion mittels LC-MS-Messungen. Nach einer Stunde konnte neben den Edukten bereits das Produkt der Masse <i>m/z</i> = 966 beobachtet werden.	151
Abb. 158: Untersuchung des Reaktionsverlaufs der in Abb. 156 gezeigten Reaktion mittels LC-MS-Messungen. Nach drei Stunden konnte noch eine erhebliche Menge nicht umgesetzten <i>N,N',N'',N'''</i> -Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan beobachtet werden, wobei das 1,3-Dibromo-2-propyl-5-(<i>N</i> -Boc-amino)-pentanoat vollständig verbraucht wurde, weiterhin konnte statt der anvisierten <i>m/z</i> = 966 nun die Masse <i>m/z</i> = 767 beobachtet werden.	151
Abb. 159: Postiliertes Reaktionsschema zur Erklärung der in den LC-MS-Spektren beobachteten Massen: Die Umsetzung des <i>N,N',N'',N'''</i> -Tetrakis(Trifluormethansulfonyl)-1,4,8,11-Tetraazaundecans mit der Verbindung 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanyl-5-(<i>N</i> -Boc-Amino)pentanoat führt zu dem anvisierten substituierten Cyclam, allerdings findet unter den basischen Reaktionsbedingungen der nukleophilen Substitution eine Verseifung des Esters statt.	152
Abb. 160: Reaktionsschema zur Synthese von 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanol von <i>N,N'</i> -Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamin mit Diethyl- α -hydroxo-malonat und anschließender Reduktion.	153

Abb. 161:	Reaktionsschema zur Darstellung von 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanol-5,7-dion ausgehend von <i>N,N'</i> -Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamin mit Diethyl- α -hydroxomalonat.	153
Abb. 162:	Untersuchung des Reaktionsverlaufs mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie: unten: Reaktionsmischung direkt nach der Vermischung der Edukte in deuteriertem Methanol; oben: Reaktionsmischung nach einem Tag des Refluxierens.	154
Abb. 163:	Reaktionsschema zur Darstellung von 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanol durch Reduktion von 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanol-5,7-dion mittels Boran-THF-Komplex.	155
Abb. 164:	Globales Reaktionsschema zur Synthese von 7-(2-Phenyl)-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-5-on durch Umsetzen von <i>N,N'</i> -Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamin mit Coumarin.	156
Abb. 165:	Reaktionsschema zur Synthese von 7-(2-Phenyl)-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-5-on ausgehend von <i>N,N'</i> -Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamine und Coumarin.	156
Abb. 166:	Massenspektrometrie-Spektrum der Reaktionsmischung zur Darstellung der Verbindung 7-(2-Phenyl)-1,4,8,11-Tetraaza-cyclotetradecan-5-on ausgehend von <i>N,N'</i> -Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamine und Coumarin.	157
Abb. 167:	Untersuchung des Reaktionsverlaufs mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie. Unten: Reaktionsmischung direkt nach der Vermischung der Edukte in deuteriertem Methanol; Mitte: Reaktionsmischung nach einem Tag des Refluxierens; oben: Reaktionsmischung nach zwei Tagen des Refluxierens.	158
Abb. 168:	Infrarot-Spektrum des zähviskosen Rückstandes, der aus der unter reduziertem Druck eingegangenen Reaktionsmischung zur Darstellung der Verbindung 7-(2-Phenyl)-1,4,8,11-Tetraaza-cyclotetradecan-5-on ausgehend von <i>N,N'</i> -Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamine und Coumarin resultierte.	159
Abb. 169:	Postulierter Reaktionsmechanismus zur Darstellung der Verbindung 7-(2-Phenyl)-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-5-on ausgehend von <i>N,N'</i> -Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamine und Coumarin auf der Basis von Daten aus IR- und MS-Spektren.	160
Abb. 170:	Darstellung eines bicyclischen vierzehngliedrigen Tetramins mit Etherbrücke ausgehend von einem aus Propylendiamin und 2-Chloressigsäurechlorid aufgebauten elektrophilen 2,3,2-Fragment umgesetzt mit einem cyclischen Diamin.	161
Abb. 171:	Reaktionsschema zur Synthese von 1,9-Dichloro-3,7-diazanonan-2,8-dion durch Umsetzung von Propylendiamin mit 2-Chloressigsäurechlorid	161
Abb. 172:	Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung 1,9-Dichloro-3,7-diazanonan-2,8-dion. Die Moleküle besetzen mit dem mittleren Kohlenstoffatom der Propylenbrücke ein Inversionszentrum der Kristallstruktur, wobei das Molekül eine gestreckte statt einer geknäulten Anordnung annimmt.	162
Abb. 173:	Reaktionsschema zur Synthese von 1-Oxo-4,8-diazacyclodecan-3,9-dion durch Umsetzung von Propylendiamin mit Diglycolylchlorid.	163
Abb. 174:	Untersuchung des Reaktionsverlaufs mittels LC-MS-Spektrometrie. Es treten neben der Masse $m/z = 174$, die dem anvisierten Produkt dem [1:1]-Addukt entspricht, auch die Massen $m/z = 267$ und $m/z = 307$, die die [1:2]- und [2:1]-Addukte bedeuten, und die Massen $m/z = 345$ und $m/z = 383$, die das [2:2]-Addukt bedeuten, auf.	163
Abb. 175:	Postuliertes Reaktionsschema zur Bildung des [2:2]-Adduktes auf der Basis der beobachteten Massen innerhalb der LC-MS-Messungen.	164
Abb. 176:	Reaktionsschema zur Synthese von 1-Oxo-4,8-diazacyclodecan-3,9-dion durch Umsetzung von Propylendiamin mit 2-Chloroethylether.	164
Abb. 177:	Beobachtung des Reaktionsverlaufes der Umsetzung des 1,3-Diaminopropans mit 2-Chloroethylether mittels LC-MS-Messungen: unten nach 4 Stunden Reaktionszeit und oben nach 2 Tagen Reaktionszeit.	165
Abb. 178:	Reaktionsschema zur Synthese von 1-Oxo-4,8-diazacyclodecan-3,9-dion durch Umsetzung von Propylendiamin mit Dicycolylsäurediethylester.	165

Tabellenverzeichnis

Tab. 01:	pK _s -Werte des Monohydrats und des Dihydrats	26
Tab. 02:	Vergleich der ermittelten Komplexstabilitäten, Enthalpien und Entropien der Komplexbildungsreaktion von Nickel- und Kupfer-Komplexen mit verschiedenen aliphatischen und cyclischen Polyaminen als Liganden auf der Basis polarographischer Messungen. ^[100]	34
Tab. 03:	Vergleich der ermittelten Komplexstabilitäten, Enthalpien und Entropien der Komplexbildungsreaktion der Kupfer-Komplexe mit Cyclen und [13]anN ₄ und dem Nickel-Cyclam-Komplex. ^[101]	34
Tab. 04:	Vergleich der ermittelten Komplexstabilitäten, Enthalpien und Entropien der Komplexbildungsreaktion der Quecksilber-Komplexe mit [12]anN ₄ , [13]anN ₄ , [14]anN ₄ und [15]anN ₄ . ^[104]	35
Tab. 05:	Vergleich der ermittelten Komplexstabilitäten, Enthalpien und Entropien der Komplexbildungsreaktionen ausgewählter Koordinationsverbindungen mit Nickel(II), Kupfer(II), Zink(II) und Quecksilber(II) als Metallzentren und cyclischen Tetraminen der Größe 12-15. ^[109]	35
Tab. 06:	Überblick der Reaktions-/Kristallisationsbedingungen, unter denen Aquo-Komplexe erhalten wurden.	109
Tab. 07:	Übersicht der angewendeten Methoden zur Darstellung der entsprechenden Koordinationspolymere.	168
Tab. 08:	Vergleich ausgewählter Verbindungen bezüglich ihres strukturellen Aufbaus und ihrer Eigenschaften.	170
Tab. 09:	Übersicht der besonderen Fragmente.	171
Tab. 10:	Verwendete Chemikalien	181
Tab. 11:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2MeOH	183
Tab. 12:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·1MeOH	184
Tab. 13:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Ni(cyclam)abdc]·1DMF	185
Tab. 14:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Ni(cyclam)bdc]·2MeOH	186
Tab. 15:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)bdc]·2MeOH	187
Tab. 16:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)abdc]·2DMF	188
Tab. 17:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Zn(cyclam)abdc]·2MeOH	189
Tab. 18:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Ni(cyclam)adc]·2HOAc	190
Tab. 19:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2HOAc	191
Tab. 20:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·2HOAc	192
Tab. 21:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)(HOAc) ₂](Hadc) ₂	193
Tab. 22:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Ni(cyclam)(ac) ₂]	194
Tab. 23:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Ni(cyclam)(H ₂ O) ₂]adc·4H ₂ O	195
Tab. 24:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)(H ₂ O) ₂]adc·2H ₂ O	196
Tab. 25:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Zn(cyclam)(H ₂ O) ₂]adc·4H ₂ O	197
Tab. 26:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Ni(cyclam)(H ₂ O) ₂]abdc	198
Tab. 27:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Zn(cyclam)(H ₂ O) ₂]abdc	199
Tab. 28:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)(H ₂ O) ₂][Cu(cyclam)(adc) ₂]·2MeOH	200

Tab. 29:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Zn(cyclam)(H ₂ O) ₂][Zn(cyclam)(adc) ₂]·2MeOH	201
Tab. 30:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)Cl ₂]	202
Tab. 31:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung N,N',N'',N'''-Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan	203
Tab. 32:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung N-Boc-Piperidin-2-on	204
Tab. 33:	Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung 1,9-Dichloro-3,7-diazanonan-2,8-dion	205

1 Einleitung

In der Natur dienen verschiedene Makromoleküle als Speicher von Information und Funktion, z.B. Desoxyribonucleinsäure (DNA) oder Proteine. Diese sind jeweils als Polymere anzusehen, die aus verschiedenen Monomeren aufgebaut sind. Dabei findet sich entlang des Rückgrates eine stets ähnliche Bindung, die Seitengruppen hingegen unterscheiden sich von Monomer- zu Monomereinheit. Die Abfolge der monomeren Einheiten ist dabei höchstgradig definiert und konserviert, ihre sequenzielle Abfolge repräsentiert den Informationsgehalt oder die Funktionalität des Moleküls. Die DNA beispielsweise stellt ein Polymer mit einem Rückgrat aus Kohlenhydrat-Phosphat-Monomeren dar, die sich in ihren Seitenketten – den Nucleobasen Guanin, Cytosin, Adenin und Thymin – unterscheiden. In der Sequenz der Nucleobasen ist die genetische Information gespeichert (Abb. 01).

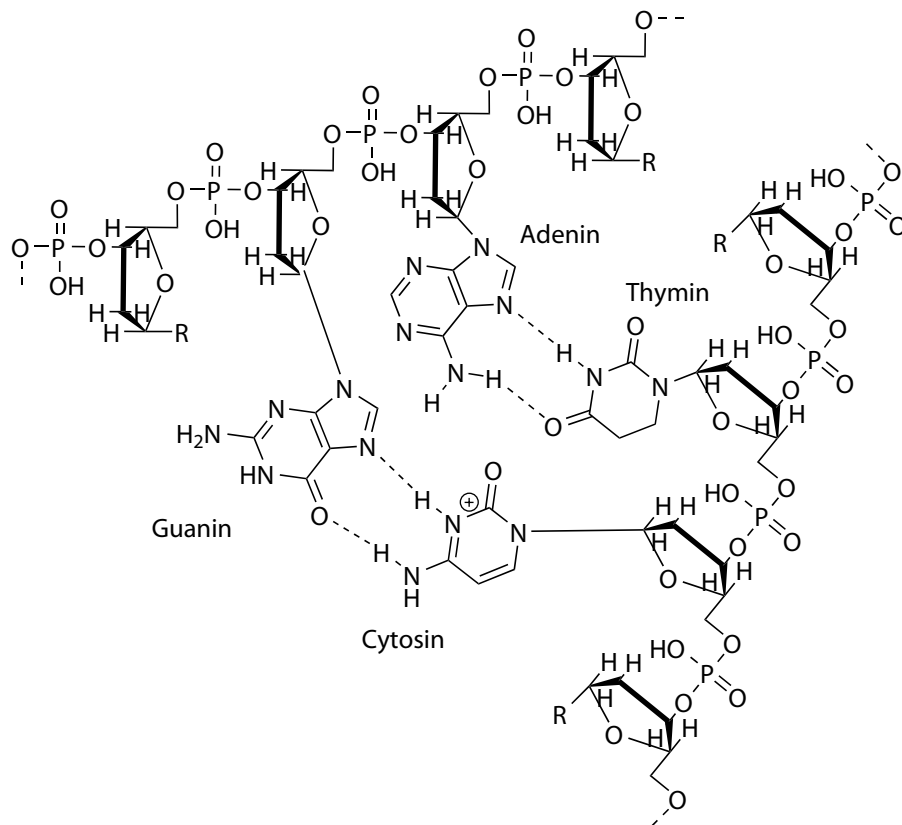


Abb. 01: Schematischer Aufbau eines DNA-Stranges: Entlang eines Kohlenhydrat-Phosphat-Rückgrats sind Nucleobasen sequenziell angeordnet, die mit einem komplementär aufgebauten Strang verbunden sind.

Aus dem genetischen Code der DNA bzw. RNA (Ribonucleinsäure) lassen sich die Peptide bzw. Proteine als Polymere von Aminosäuren ableiten. Dabei entspricht eine Sequenz aus drei Basen jeweils einer der zwanzig proteinogenen Aminosäuren. In einem Peptid oder Protein sind solche Aminosäuren über Peptid- (Amid-) Bindungen entlang des Rückgrats verknüpft; aus der

spezifischen Abfolge ergibt sich die Primärstruktur der Peptide bzw. der Proteine (Abb. 02). In dieser Abfolge ebenfalls bereits festgelegt sind die durch Faltung entstehenden Sekundär- und Tertiärstrukturen; durch Zusammenlagerung von Proteinen zu größeren Komplexen bilden sich Quartärstrukturen. Individuelle Proteinstränge oder Proteinkomplexe erfüllen dann bestimmte Funktionen.

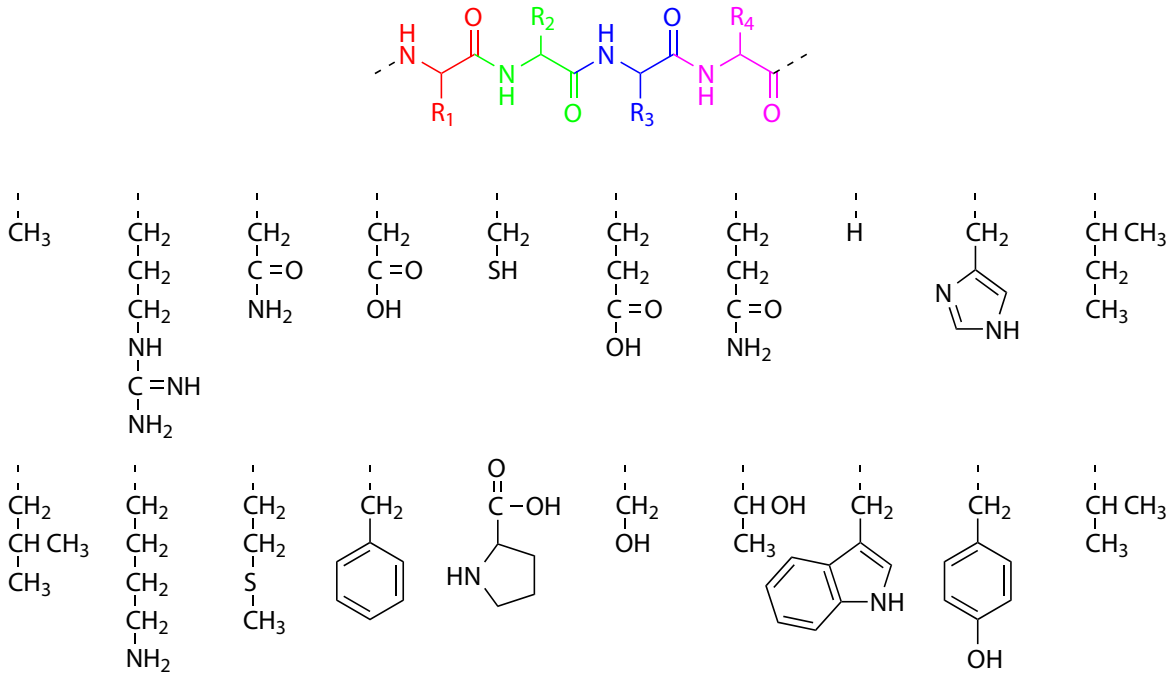


Abb. 02: Schematischer Aufbau der Primärstruktur eines Peptids bzw. eines Proteins. Oben das aus Peptidbindungen aufgebaute Rückgrat; darunter sind die Seitenketten der zwanzig proteinogenen Aminosäuren aufgeführt.

Die vorgestellten natürlichen Strukturen können als Vorbild für ein analoges synthetisches System dienen. So kann z.B. das Rückgrat, das bei der DNA aus verknüpften Kohlenhydrat-Phosphat-einheiten und bei den Peptiden/Proteinen aus Peptidbindungen besteht, bei einem künstlichen System durch koordinative Bindungen aufgebaut werden. Ein solches System entspräche dann einem linearen Koordinationspolymer. Für die Verknüpfung zwischen den Metallkationen benötigt ein solches Koordinationspolymer verbrückende ditope Liganden („Linker“), das Rückgrat bestünde dann aus den Metallkationen und den Linkern. Die Sequenz kann dann durch unterschiedliche Metallkationen, durch unterschiedliche weitere Liganden, die an den Metallkationen koordiniert sind oder durch eine Variation der Linkereinheiten repräsentiert werden.

In der innerhalb dieses Projektes vorausgehenden Doktorarbeit „*Von Metallkomplexen mit Tetrazamakrozyklen zu deren linearen Koordinationspolymeren*“ hatte sich R. MÜNNEKHOFF mit der Auswahl geeigneter Bestandteile für ein solches Koordinationspolymer beschäftigt:^[3] Er entschied sich, die Knotenpunkte aus Metall-Cyclam-Einheiten aufzubauen, wobei als Metall-ionen die zweiwertigen Nickel-, Kupfer- und Zink-Kationen zum Einsatz kamen. Durch Komplexbildung

der oktaedrisch koordinierenden Metallzentren mit dem vierzehngliedrigen zyklischen Tetramin 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (kurz Cyclam) werden lineare Konnektoren generiert, die mittels ausgewählter zweifach negativ geladener Dicarboxylate als Linker zu neutralen linearen Koordinationspolymeren verknüpft werden. Dieses System kann auf verschiedene Weise einen sequenzvariablen Aufbau erhalten (Abb. 03):

- Variation der Abfolge zweiwertiger Metallzentren.
- Variation verschieden substituierter Cyclame.
- Variation der Dicarboxylat-Linker; auch hier ist eine breite Variation möglich, z.B. vom Acetylendicarboxylat mit einer Ethineinheit über aromatische Systeme wie dem Terephthalat oder dem Biphenyldicarboxylat bis hin zu Linkern mit speziellen Funktionalitäten wie dem Azophenyl-4,4'-dicarboxylat.

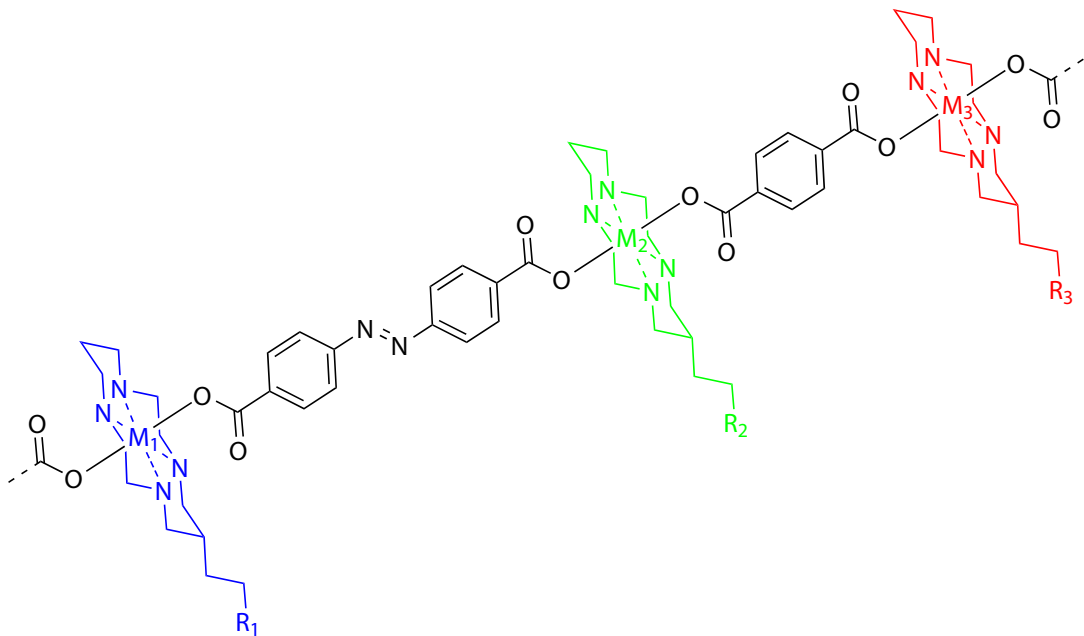


Abb. 03: Schematischer Aufbau eines sequenzvariablen Koordinationspolymers. Die Sequenzvariabilität ist hier durch die Variation der Abfolge der Metallzentren, der Substituenten an den cyclischen Cyclam-Liganden sowie der Linker möglich.

Vorhergehende Arbeiten im Rahmen dieses Projekts, wie die bereits angesprochene Doktorarbeit R. MÜNNEKHOFF^{s[3]} und die Diplomarbeit des Verfassers dieser Dissertation,^[4] fokussierten sich auf die Herstellung von Homo-Koordinationspolymeren der genannten zweiwertigen Metallkationen mit verschiedenen Dicarboxylaten (Terephthalat, Biphenyldicarboxylat, Naphtalindicarboxylat, Acetylendicarboxylat und Azophenyl-4,4'-dicarboxylat), um so geeignete Reaktions- und Kristallisationsbedingungen (insbesondere Bedingungen für die Herstellung von Einkristallen) zu erforschen und Grundkenntnisse über die zugrunde liegenden Strukturen zu erhalten.

Die Dissertation von R. MÜNNEKHOFF^[3] enthält auch einen explorativen Abschnitt, in dem er versuchte, die aus der Peptidsynthese bekannte Methode der Schutzgruppen-gestützten Synthese auf den sequenzdefinierten Aufbau der eindimensionalen Koordinationspolymere zu übertragen. Dabei konnte er erste Erfolge verbuchen, indem er die verwendete Terephthalsäure einseitig in einen Methylester überführte und diese mit Nickel-Cyclam-Einheiten zu dem Kettenfragment $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2]$ umsetzte. In einem weiteren Schritt setzte R. MÜNNEKHOFF diese $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Mebdc})_2]$ -Einheiten mit $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten unter basischen Bedingungen in Gegenwart stöchiometrischer Mengen wässriger Natronlauge um, wobei die Methylester in die Carboxylate überführt wurden und mit den $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten zu Ketten umgesetzt werden konnten. Auf Grund der Wahl des gleichen Metallzentrums Nickel(II) in beiden Fragmenten ließ sich allerdings nicht zeigen, dass mittels dieser Vorgehensweise eine alternierend aufgebaute oder sequenzdefinierte Kette dargestellt werden kann.

Im Rahmen der Diplomarbeit des Verfassers wurden „besondere“ Linker eingesetzt:^[4] Einerseits wurde die Acetylendicarbonsäure verwendet, ein sehr kurzes Dicarboxylat (das kürzeste Dicarboxylat, Oxalat, neigt sehr stark zur Chelatbildung); weiterhin wurden explorative Untersuchungen mit der Azophenyl-4,4'-dicarbonsäure unternommen, die insofern als Linker interessant ist, als dass sie an der Azo-Gruppe sowohl in der *cis*- als auch in der *trans*-Konformation vorliegen kann.^[5] Dabei stellt die *trans*-Konformation den Grundzustand dar und kann durch UV-Strahlung in die *cis*-Konformation überführt werden.^[6] Der genannte Linker wurde bereits in porösen dreidimensionalen Koordinationspolymeren (PCPs) eingesetzt;^[7] allerdings ist die Azo-Gruppe innerhalb des Gerüsts nicht schaltbar.

Eine weitere im Rahmen dieses Projekts angefertigte Arbeit ist die Diplomarbeit von F. L. KEMPF, der ein dem hier behandelten Metall-Cyclam-Dicarboxylat analog aufgebautes System Silber-Kronenether-Linker untersuchte.^[8]

Ziel dieser Arbeit war es, lineare Koordinationspolymere herzustellen, die aus Metall-Cyclam-Einheiten und Dicarboxylaten als Liganden bestehen. Dabei galt es insbesondere, Methoden für die gezielte Reaktions- und Kristallisationskontrolle, insbesondere im Hinblick auf die Einkristallzucht, weiter zu verfeinern bzw. neuartige Ansätze einzuführen. Weiterhin sollten auf der Basis von in der Literatur beschriebenen Synthesewegen für die Darstellung cyclischer Polyamine Zugänge zu unterschiedlich substituierten Cyclamen entwickelt werden, die später als variable Einheiten in sequenzdefinierten Koordinationspolymeren dienen könnten.

2 Allgemeine Grundlagen

In dem folgenden Kapitel werden zunächst grundlegende Eigenschaften von Koordinationspolymeren und das daraus resultierende Interesse im Hinblick auf mögliche Anwendungen vorgestellt. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit des kontrollierten Aufbaus und Designs der Koordinationspolymere, damit sie im Rahmen ihres Einsatzes die erwünschten Eigenschaften zeigen. Im weiteren Verlauf werden diverse Aspekte zur Synthese cyclischer Polyamine vorgestellt.

2.1 Allgemeine Grundlagen: Koordinationspolymere

Koordinationspolymere stellen Verbindungen dar, die sich aus der Kombination von Metallionen bzw. Metallionen-haltigen Clustern und multitropen Liganden durch kovalente bzw. koordinative Bindungen ergeben und sich in ein, zwei oder drei Dimensionen unendlich weit erstrecken.^[9] Zu Beginn der Begriffsdefinition des Koordinationspolymers 1964 durch J.C. BAILAR wurden bis auf die Eigenschaft des multidentaten Liganden (auch Linker genannt) nicht chelatisierend mindestens zwei Metallzentren miteinander verbinden zu können, keine weiteren Bedingungen gestellt.^[10] Später allerdings wurde die Bedingung hinzugenommen, dass zwischen den Donoratomen bzw. Donorfunktionen mindestens ein Kohlenstoffatom gebunden sein muss.^[9] Solche Verbindungen aus anorganischen Bausteinen und organischen verbrückenden Liganden gehören zu den organisch-anorganischen Hybrid-Materialien.^[9] In Abhängigkeit von der Dimensionalität, über die sich das Koordinationspolymer erstreckt, ergeben sich im Falle eindimensionaler Polymere kettenartige Strukturen, im Falle zweidimensionaler Polymere Schichtnetzwerke und bei dreidimensionalen Polymeren Gerüstverbindungen. In allen drei Verknüpfungsvarianten können dabei sowohl unporöse sowie poröse Verbindungen entstehen. Gerade die porösen Gerüstverbindungen erlangten besondere Aufmerksamkeit, da ihre Eigenschaften für Anwendungen im Bereich der Gassorption,^[11,12] Gasseparation,^[13,14] chemischen Sensoren^[15] und Katalyse^[16] interessant sind.

2.1.1 Historische Entwicklung der Koordinationsverbindungen

Der Begriff des Koordinationspolymers wurde erstmals 1964 von J. C. BAILAR eingeführt, als er erkannte, dass multidentate nichtchelatisierend koordinierende Liganden mehrere Metallzentren miteinander verbinden können. Es ergeben sich Verbindungen, die durch Aneinanderreihung von entsprechenden Wiederholungseinheiten bzw. Monomeren charakterisiert werden können. BAILAR diskutierte in diesem Rahmen auch rein anorganische Verbindungen wie Asbest als lineares oder Glimmer als zweidimensionales Polymer, aber auch Feldspat, Kaolin bzw. Quarz als dreidimensionale Polymere. Selbst ionische kristalline Phasen könnten seiner Meinung nach aufgrund ihres periodischen Aufbaus als Polymere beschrieben werden. Die Ausweitung des Begriffs auf diese Verbindungen schränkte BAILAR wieder ein, um nicht die Leistungsfähigkeit des Begriffes durch zu weit abgesteckte Grenzen zu schmälern.^[10]

J. C. BAILAR stellte auf der Basis seiner Untersuchungen bereits einige Spezifika der Koordinationspolymere fest:

Aus der Koordination des Metallions und der Verknüpfungsweise des Linkers kann die Art des daraus resultierenden Koordinationspolymers abgeleitet werden: linear, planar oder dreidimensional. Die Reaktanden in Form der Metallionen und der Linker müssen in möglichst exakter Stöchiometrie vorgelegt werden, um Polymere hoher Molekularität zu erhalten, andernfalls werden kleinere Oligomere erhalten. Wird während der Synthese des Polymers ein Lösungsmittel verwendet, so darf dessen koordinative Eigenschaft nur schwach sein, da es ansonsten um die freien Koordinationsstellen mit dem Linker konkurriert.

2.1.2 Aktuelle Entwicklung der Koordinationspolymere

Eines der wichtigsten Charakteristika von Koordinationspolymeren, unabhängig davon in wie vielen Dimensionen sich diese erstrecken, ist die definierte Geometrie, die sich aus der Koordinationssphäre der Konnektoren - in Form von einzelnen Metallionen oder Metallclustern - und der Konnektivität der Linker ergeben.^[9] Werden nun geeignete Kombinationen aus Konnektoren und Linkern gewählt, lässt sich in einem gewissen Rahmen ein Design der entstehenden Koordinationspolymere bewerkstelligen.^[17,18,19] Daher stellen Koordinationspolymere eine Verbindungsklasse dar, bei der die gezielte Synthese eines Materials mit einer definierten Topologie grundsätzlich möglich sein sollte. Besonderes Interesse an einer solchen Einflußnahme auf die Topologie entwickelte sich im Bereich der dreidimensionalen Koordinationspolymere, da durch die Wahl entsprechend langer Linker innerhalb der Gerüstverbindung ein in Abhängigkeit der Topologie entsprechendes Porensystem mit ebenso definierter Geometrie entsteht. Als in 1999 mit dem sogenannten MOF-5 eine aus Zink-Oxo-Clustern und Terephthalat-Linkern bestehende poröse Metall-organische Gerüstverbindung (englisch: metal-organic framework - kurz MOF)

von YAGHI und Mitarbeitern präsentiert wurde, deren Gerüststruktur bis 300°C sowohl gastmolekülhaltig als auch gastmolekülfrei stabil ist, wurden die dreidimensionalen Koordinationspolymere als potentielle Alternativen zu den Zeolithen erkannt.^[20]

Es folgte ein immer größer werdendes Interesse an der Synthese neuer Koordinationspolymere, das zu einer Vielzahl von MOF-Strukturen führte; allerdings sind systematische Untersuchungen zu Synthesen und Synthesestrategien nur selten zu finden.^[21,22] Angesichts der Vielfalt der möglichen Kombinationen von Metallionen und Metall-Oxo-Clustern sind verschiedene Synthesekonzepte notwendig, da eine Strategie nicht für alle beliebigen Kombinationen aus Metallen und Linkern funktionieren kann.^[23] Weiterhin sind verschiedene Synthesekonzepte notwendig, um bestimmte Stoffparameter wie zum Beispiel die Kristallit- bzw. Partikelgröße einstellen zu können.^[22,24,25] Gerade Synthesekonzepte zur Kontrolle der Kristallisation sind von großem Interesse: Einerseits sind in Bezug auf Anwendungen, in denen poröse oder auch dünne Filme und Medikamententransport-Systeme benötigt werden, kleine Partikel im μm -Bereich bis hin zu Nanopartikeln erwünscht,^[24,25] andererseits sind im Rahmen der Strukturaufklärung Einkristalle entsprechender Größe und Qualität erforderlich.^[22] Eine übliche Methode zur Darstellung von Verbindungen in einkristalliner Form ist die Verdampfungskristallisation. Dabei werden die zur Synthese der Verbindung nötigen Edukte in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und anschließend an der Atmosphäre gelagert. Dabei verdampft das Lösungsmittel, so dass die Konzentration der Reaktionslösung steigt und ab einer Sättigung eine Kristallisation stattfindet.

Neben einigen verschiedenen Reaktionsführungen wie zum Beispiel Reaktionen in Wasser/Öl-Emulsionen,^[23] Tensid-gesteuerten Hydrothermalsynthesen,^[26,27] Mikrowellen-geheizten Reaktionen^[28,29] oder Ultraschallreaktionen^[30,31] hat sich eine Reaktionsführung unter Verwendung eines Modulators als sehr erfolgversprechend erwiesen. Bei dieser Reaktionsführung wird ein monodentater Ligand eingesetzt, der konzentrationsabhängig mit dem Linker um die freien Koordinationsstellen der Metallionen bzw. Metallcluster konkurriert. Diese Methode kann sowohl zur Herstellung von Nanopartikeln^[24,25] als auch Einkristallen^[22,32] verwendet werden. In der Gruppe von KITAGAWA wurde eine Monocarbonsäure der Reaktionsmischung hinzugefügt, um Einfluss auf die Kristallisation zu nehmen. Dabei fanden sie heraus, dass eine hohe Konzentration an Modulator eine langsame Nukleation bewirkt, so dass nach anschließendem Kristallwachstum große Kristalle erhalten werden. Bei niedrigen Konzentrationen an Modulator wird hingegen eine schnelle Nukleation eingestellt, so dass nach anschließendem Kristallwachstum kleine Kristalle bzw. Nanopartikel erhalten werden.^[24] Da im Rahmen dieser Arbeit die Einkristallstrukturanalyse von Koordinationspolymeren (allerdings eindimensionalen) eine wichtige Rolle spielt, wird versucht, solche aus der Literatur bekannten Konzepte der dreidimensionalen Koordinationspolymere auf die eindimensionalen zu übertragen.

2.2 Allgemeine Grundlagen: Cyclische Tetramine

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Komplexierung der äquatorialen Koordinationspositionen der verschiedenen Metallionen das cyclische Tetramin Cyclam (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan) verwendet. Es gibt eine Vielzahl von cyclischen Polyaminen, die vor allem als Aza-Kronenether zur Komplexierung von Metallionen Verwendung finden. In der folgenden Abb. 4 ist eine Auswahl von cyclischen Polyaminen mit Ethylenbrücken dargestellt.

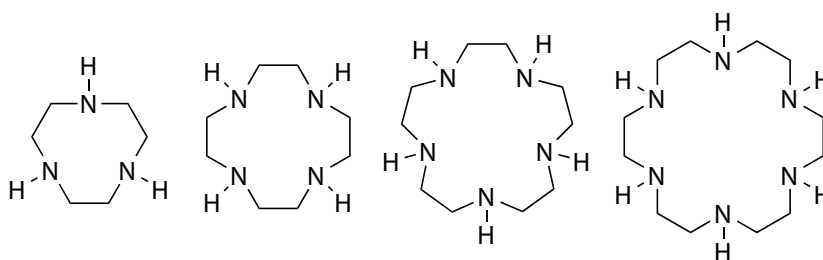


Abb. 04: Ethylenbrücken enthaltende cyclische Polyamine.

Neben den Polyethylen-Polyaminen sind auch cyclische Amine mit Ethylen-, Propylen- bzw. höhergliedrigen CH_2 -Brücken bekannt. Zu diesen Polyaminen gehört auch das Cyclam, das alternierend aus Ethylen- und Propylen-Einheiten aufgebaut ist (Abb. 05).

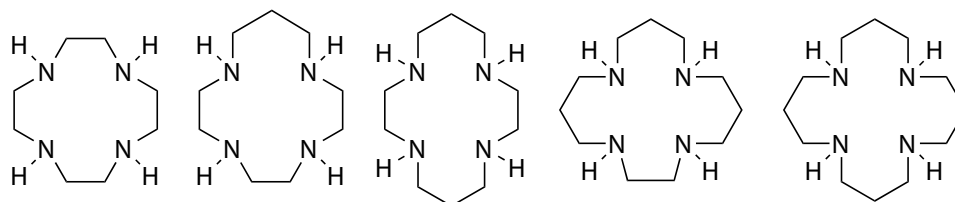


Abb. 05: Cyclische Tetramine aufgebaut aus Ethylen- und Propylen-Einheiten.

Im Rahmen des Projektes ist es notwendig, das Cyclam als äquatorial koordinierenden Liganden für spezielle Anwendungen in verschiedener Weise zu substituieren. Hierfür ergeben sich zwei prinzipielle Möglichkeiten: Eine C- bzw. N-Substitution (Abb. 06).

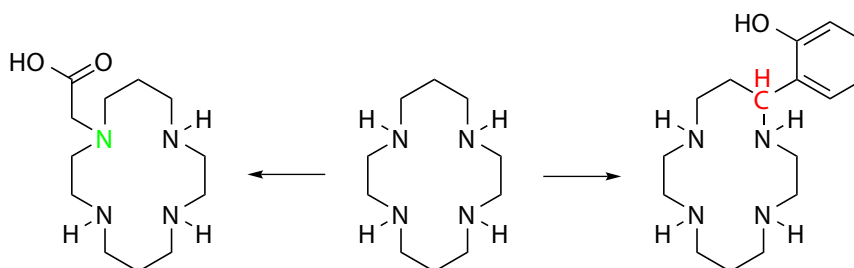
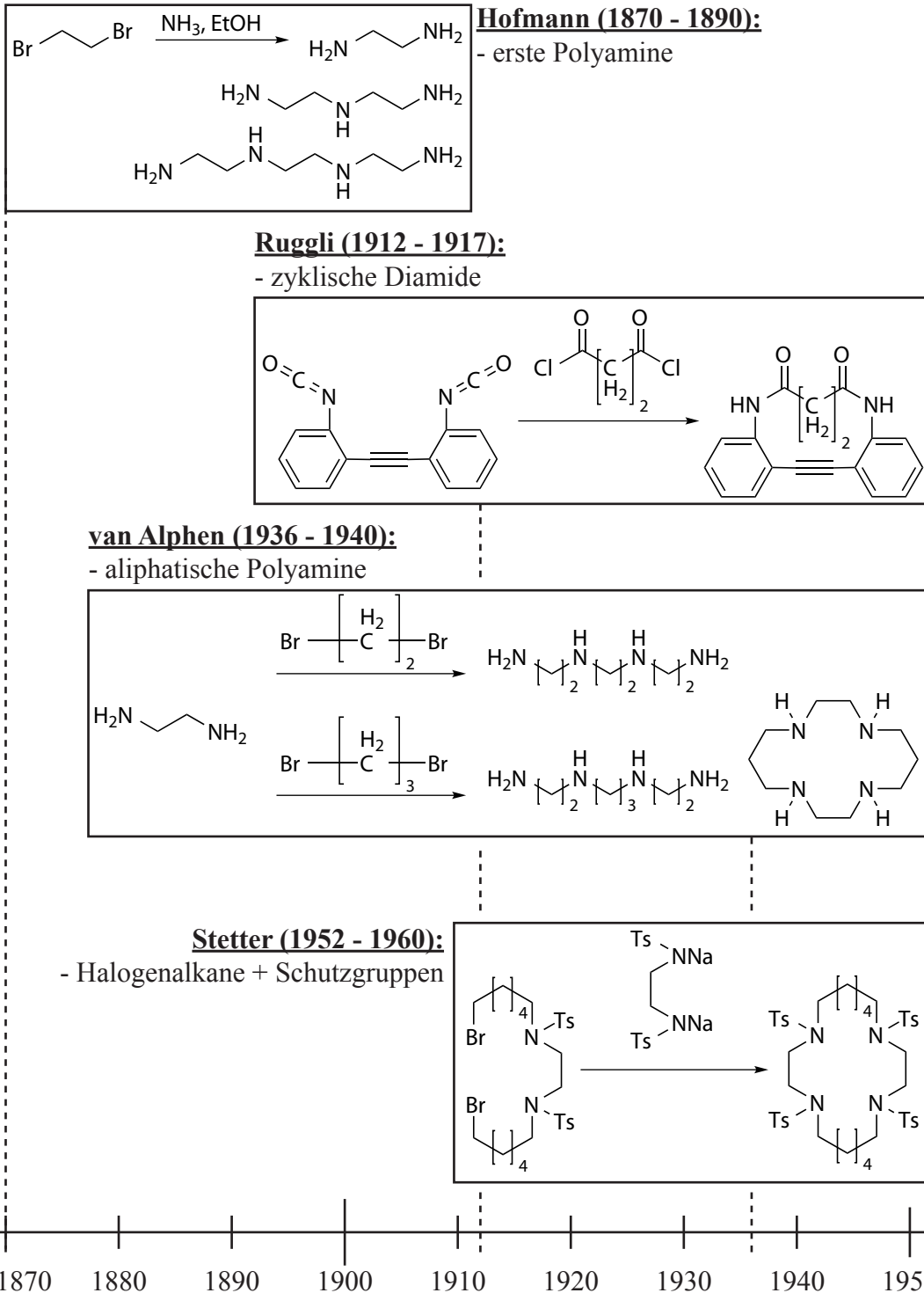
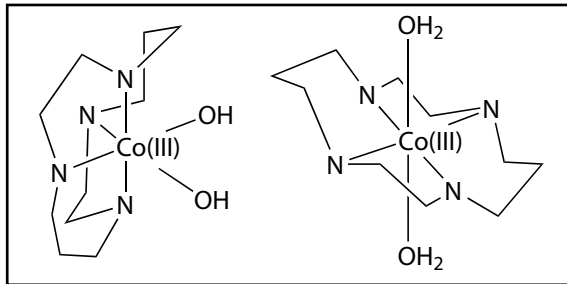


Abb. 06: Beispiele der Substitutionsmöglichkeiten des Cyclams: links N-, rechts C-Substitution.

2.3 Historische Entwicklung der cyclischen Polyamine

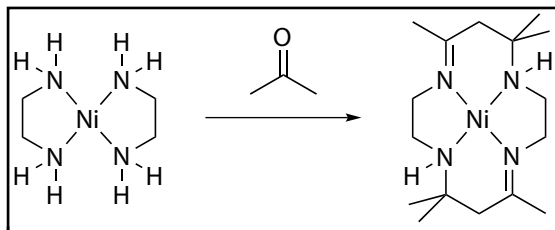
In dem folgenden Schema sind wichtige Stationen der Entwicklung der Synthesen cyclischer Polyamine als Funktion der Zeit dargestellt:





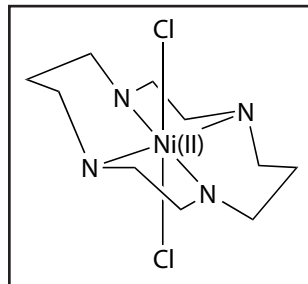
Tobe, Poon (1959 - 1978):

- Strukturanalyse mittels spektroskopischer Untersuchungen



Curtis (1960 - 1966):

- Stabilisierung von Schiff'schen Basen bringt Cyclamderivat hervor

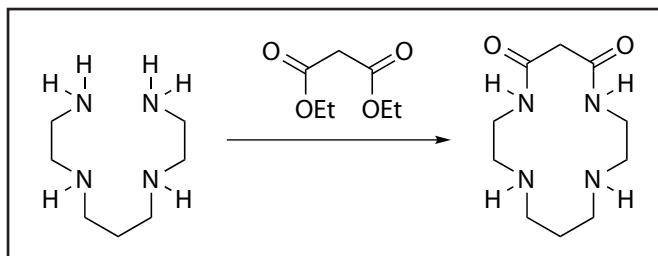


Bosnich, Tobe (1965):

- erste Einkristallstrukturanalyse an $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$

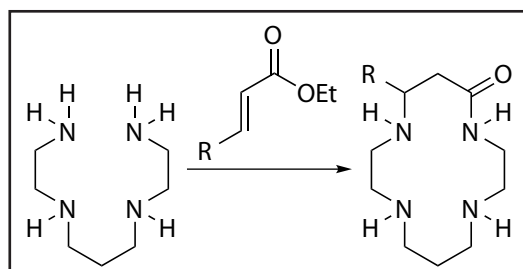
Tabushi, Kato (1974):

- Diethylmalonat + Tetramin



Kimura (1974 - 1992):

- α,β -ung. Carbonyle + Tetramin



Obwohl die cyclischen Polyamine aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu den analogen Oxokronenethern bzw. Kronenethern als Azakronenether bezeichnet werden, sind diese nicht aus diesen bzw. in Folge von deren Entdeckung entwickelt worden.

2.3.1 Arbeiten von A. W. HOFMANN (1870-1890)

Eine der ersten Bemühungen gehen auf Arbeiten von A. W. HOFMANN zurück, der sich zwischen 1870 und 1890 intensiv mit der Wechselwirkung von halogenierten Ethylenen in alkoholischer Ammoniak-Lösung beschäftigte und dabei Gemische von Polyaminen erhielt.^[33-37] Diese versuchte HOFMANN durch fraktionierende Destillation bzw. Umkristallisation der entsprechenden Hydrohalogenide zu isolieren und zu charakterisieren. Er konnte auf diese Weise neben aliphatischen Aminen (Ethyldiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin) auch cyclische Amine (Diethyldiamin, Triethylentriamin) und einen Bicyclus (Triethylendiamin) erhalten (Abb. 07).

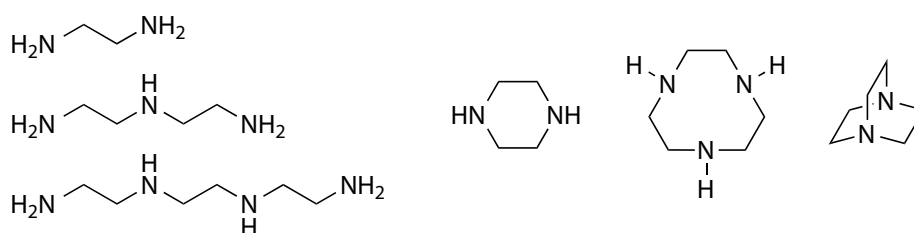


Abb. 07: Aus der Reaktion von α,ω -Dihalogenalkanen mit Ammoniak konnte A. W. HOFMANN diverse Polyamine gewinnen, von denen die gezeigten strukturell identifiziert werden konnten.

Bei der weiteren Analyse der höhergliedrigen Ethylenbasen – insbesondere des Triethylentetramins – erkannte HOFMANN, dass dieses Molekül über eine veränderte Reaktionsführung im Vergleich zu der Umsetzung des Ethylen-dihalogenids mittels Ammoniak als Hauptprodukt erhalten werden kann, nämlich der direkten Kondensation von Ethyldiamin mit dem Ethylen-dichlorid bzw -bromid. Infolge dieser Erkenntnis konnte er sogar die Ausbeute dahingehend steigern, dass er statt zwei Äquivalenten Diamin drei einsetzte, wobei das dritte dazu diente, das frei werdende Hydrohalogenid abzufangen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass HOFMANN mit seinen Synthesen einerseits den Zugang zu dem wichtigen Molekül Ethyldiamin bereitete, andererseits aber auch ein wichtiges Konzept zur Darstellung höhergliedriger Polyamine über die Synthese des Triethylentetramins erarbeitet hat, indem er an α,ω -dihalogenierten Kohlenwasserstoffen nukleophile Substitutionen mit Diaminen durchführte. Weiterhin konnte er bereits zeigen, dass sich sogar cyclische Polyamine synthetisieren lassen.

2.3.2 Arbeiten von P. RUGGLI (1912-1917)

P. RUGGLI hingegen suchte eine Synthesestrategie zur Darstellung eines Ringes, der eine Dreifachbindung enthält.^[38] Dieses Vorhaben stellte insofern eine Herausforderung dar, als dass Dreifachbindungen über eine nicht zu vernachlässigende Reaktivität verfügen. Er stabilisierte die Dreifachbindung durch Anknüpfung zweier Phenylsubstituenten, die in ortho Position Aminfunktionen tragen, so dass ein ausgedehntes konjugiertes π -System entstand. Den Ringschluß realisierte RUGGLI, indem er die Aminfunktionen in Carbimide überführte und anschließend auf ein Dicarbonsäuredichlorid einwirken ließ. Auf diese Weise konnte über eine intramolekulare doppelte nukleophile Substitution ein cyclisches Diamid erhalten werden. Dazu überführte er die Aminfunktionen des Diamidotolan mittels Phosgen in Isocyanatfunktionen zu dem Dicarbimidotolan (Abb. 08).

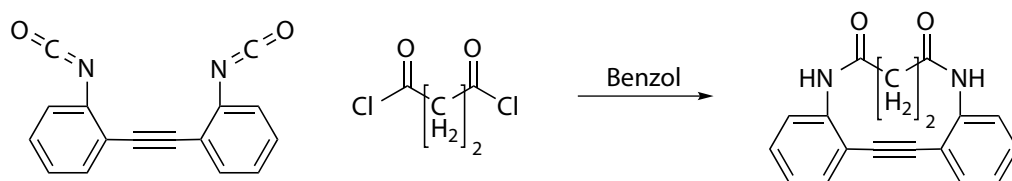


Abb. 08: Umsetzung des *o,o'*-Diamidotolan mittels Succinylchlorid zu einem cyclischen Diamid, welches gemäß P. RUGGLIS Zielsetzung eine Dreifachbindung enthält.

In der Folge beschäftigte sich RUGGLI mit der idealen Ringgröße, wobei er die Länge des Dicarbonsäuredichlorids von vier Kohlenstoffatomen des Succinylchlorids bis zu neun Kohlenstoffatomen in dem Lepargyldichlorid variierte und das Optimum der Ringgröße anhand der Ausbeute festmachte.^[39] Er stellte fest, dass die größte Ausbeute (50%) mit dem Adipenyldichlorid in einem vierzehngliedrigen Ring realisiert werden konnte.

Interessant ist bezüglich der Herstellung cyclischer Polyamide eine Änderung seiner Synthese, nämlich der direkten Reaktion der Aminfunktionen mit den Dicarbonsäuredichloriden – also ohne vorherige Generierung des Isocyanats mit Phosgen. Es zeigte sich, dass die Amine als Nukleophile ebensogut wie die Isocyanate reagierten.

Weiterhin beschäftigte sich RUGGLI mit der Konstitution des cyclischen Diamids.^[40] Innerhalb dieser ging es vor allem um die Fragestellung, ob die beiden unwahrscheinlichen isomeren Strukturen, die in der folgenden Abbildung gezeigt sind, definitiv ausgeschlossen werden konnten (Abb. 09). Um diese Strukturen als mögliche Produkte der bereits vorgestellten Reaktion ausschließen zu können, versuchte er, diese mittels der Erkenntnisse aus der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der zweiten Publikation zu erhalten.^[39] Dabei ging er von dem Dinitrotolan aus und reduzierte eine der beiden Nitrogruppen zu einem Amin, um dieses anschließend mit dem Succinylchlorid reagieren zu lassen. Zunächst würde es zu einer Amidbildung kommen,

wobei im Anschluß das zweite Säurechlorid notgedrungenerweise mit dem Amid zu einer der beiden isomeren Strukturen reagieren müsste, da eine Reaktion mit der Nitrogruppe definitiv ausgeschlossen ist. Diese intramolekulare Reaktion wurde nicht beobachtet, dafür allerdings eine intermolekulare mit einem weiteren Molekül des o-Amino-o'-nitrotolan, so dass das Succinylbis-o-amido-o'-nitrotolan gebildet wurde.

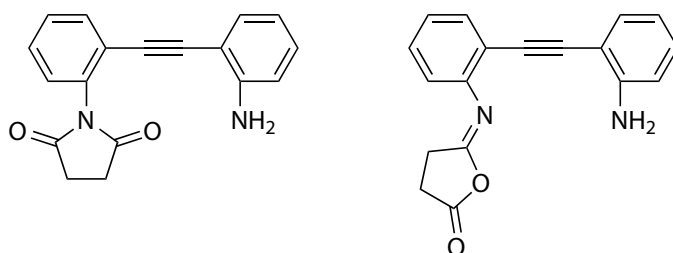


Abb. 09: Isomere Strukturen als alternative theoretische Strukturen zu dem Cyclosuccinyldiamidotolan, wobei hier das Succinyldichlorid innerhalb der zweiten Substitutionsreaktion intermolekular am selben Stickstoffatom wie bei der ersten reagiert hätte.

Im Rahmen dieser Untersuchungen führte RUGGLI noch eine weitere Reaktion durch, die im Zusammenhang mit der Synthese von Polyaminen wichtig ist (Abb. 10):

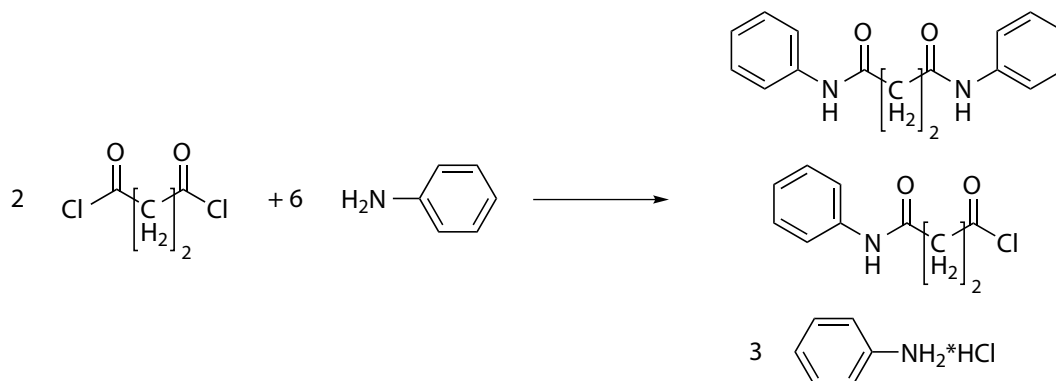


Abb. 10: Reaktion als Beleg für den postulierten Reaktionsmechanismus RUGGLIS: Mittels der Umsetzung von Succinylchlorid mit Anilin anstelle des o,o'-Diamidotolans konnte er zeigen, dass Aminfunktionen mit den Säurechloriden zu Amiden reagieren.

Bei der Umsetzung des Succinyldichlorides mit sechs Äquivalenten Anilin erhielt RUGGLI ein Gemisch aus monosubstituierten und bisubstituierten Succinyleinheiten neben drei Äquivalenten Anilinhydrochlorid. Hierbei stellte sich heraus, dass das eingesetzte Amin mit der formal freigesetzten Salzsäure reagiert und als Hydrochlorid ausfällt.

Später wurde diese Eigenschaft genutzt, um die Ausbeute zu erhöhen und etwaige Nebenreaktionen zu unterdrücken.

2.3.3 Arbeiten von J. VAN ALPHEN (1936-1940)

Aufbauend auf den Arbeiten von A. W. HOFMANN führte J. VAN ALPHEN zwischen 1936 und 1940 Experimente durch, in denen er versuchte, die höhergliedrigen Polyamine definiert darzustellen (Abb. 11).^[41-50] Dabei nutzte er im Prinzip dasselbe Konzept wie HOFMANN: VAN ALPHEN ließ das Dihalogoalkan 1,2-Dibromoethan auf das Ethylendiamin statt auf Ammoniak einwirken und erhielt somit das Triethylentetramin.^[41] Mittels dieser Reaktion konnte VAN ALPHEN nicht nur die höhergliedrigen ethylenverbrückten Polyamine darstellen, es gelang ihm auch, gemischte Polyamine wie das 2,3,2-tet (*N,N'*-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propanediamin) darzustellen,^[43] welches sich später als wichtigstes Edukt zur Cyclam-Synthese und zur Darstellung von Cyclam-Derivaten erweisen wird. Bei dieser Reaktion erhielt VAN ALPHEN eine höhersiedende Fraktion als Nebenprodukt, die er über eine Reaktion, nämlich der Umsetzung von *N,N'*-Bis-(2-aminoethyl)-1,3-propanediamin mit 1,3-Dibromopropan am Rande seiner Forschung als Cyclam identifizieren konnte.^[44] Somit kann VAN ALPHEN als Entdecker des Cyclams benannt werden.

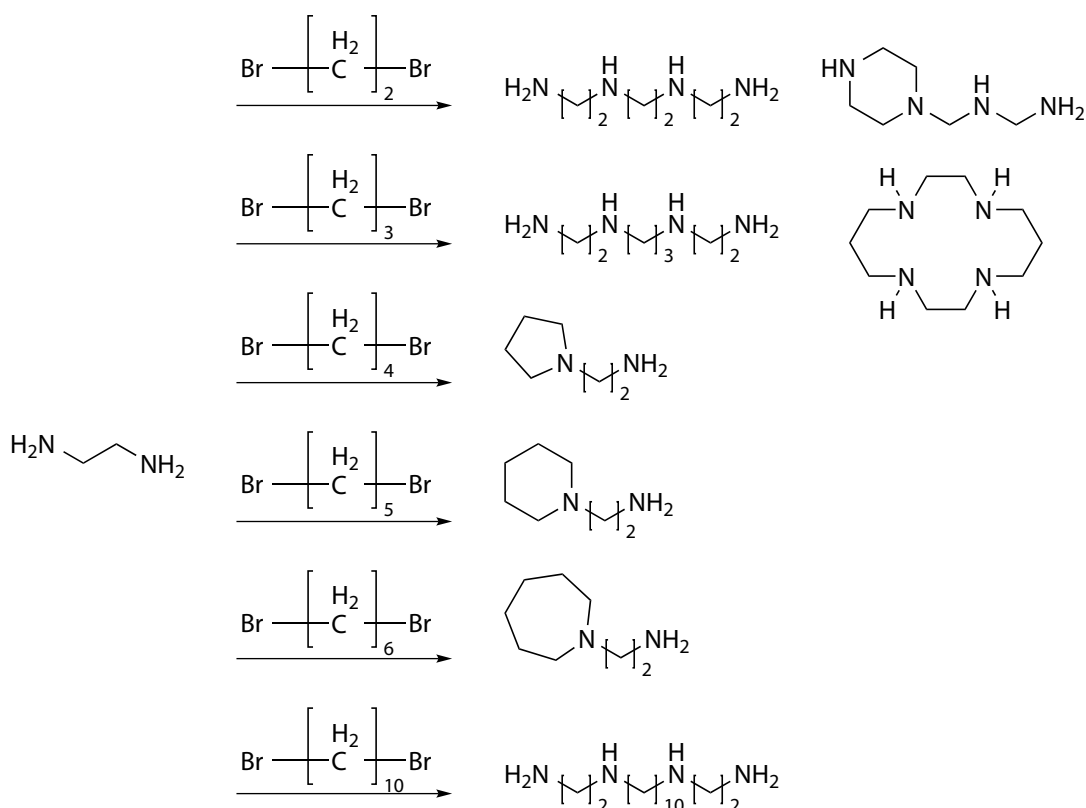


Abb. 11: Isolierte Destillate aus der Umsetzung von Ethylendiamin mit α,ω -Dibromoalkanen.

Wie schon aus den Arbeiten von HOFMANN hervorgeht, zeigte sich auch bei VAN ALPHEN, dass sich bei dieser Reaktionsführung immer Gemische aus verschiedenen Kondensaten bilden. Analog zu den von HOFMANN wurden diese zunächst mittels fraktionierender Destillation getrennt.

So ist auch die Bildung des Cyclams (1,4,8,11-Tetracyclotetradecan) als hochsiedende Fraktion bei 316 °C zu erklären: Hierbei stießen wahrscheinlich entweder zwei 1-(2-Aminoethyl)-3-bromopropan aufeinander und reagierten nach einer intermolekularen Substitution intramolekular, oder ein Tetramin stieß auf ein 1,3-Dibromopropan, welche entsprechend miteinander reagierten. Wie bereits oben angedeutet, stellte er diese Reaktion nach, indem er das gewonnene Tetramin 2,3,2-tet direkt mit 1,3-Dibromopropan umsetzte und somit das Cyclam in hoher Ausbeute erhielt (Abb. 12).

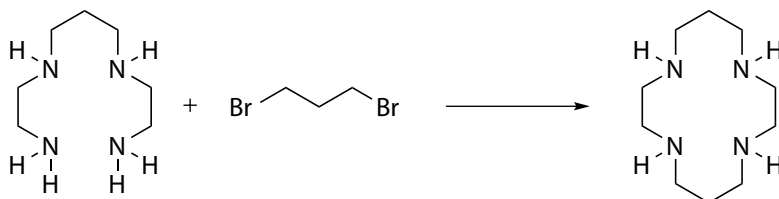


Abb. 12: Erste Cyclam-Synthese aus der Umsetzung des *N,N'*-Bis-(2-aminoethyl)-1,3-diaminopropane mit 1,3-Dibromopropan, mittels derer VAN ALPHEN der Entdecker des Cyclams ist.

Auf der Suche nach weiteren aliphatischen Polyaminen versuchte VAN ALPHEN neben dem 1,2-Dibromoethan und dem 1,3-Dibromopropan auch Reaktionen mit 1,4-Dibromobutan, 1,5-Dibromopentan und 1,6-Dibromohexan.^[45,49,50] Diese α,ω -Dihalogenalkane zeigten allerdings ein verändertes Verhalten. Anstelle der beidseitigen Substitution mit zwei Äquivalenten Ethylendiamin reagierten sie nach erfolgter Monosubstitution intramolekular zu dem 5-, 6- bzw. 7-Ring (Abb. 11). Dieses abweichende Verhalten kann mittels der stabilen Ringgrößen (5/6/7-Ring) erklärt werden. Bei Erhöhung der Kettenlänge auf das 1,10-Dibromodecan beobachtete er wieder die Bildung linearer aliphatischer Polyamine; hauptsächlich das Tetramin und höher gliedrige Polyamine als Nebenprodukte.

2.3.4 Arbeiten von H. STETTER (1952-1960)

H. STETTER näherte sich der Darstellung von cyclischen Polyaminen auf eine andere Weise, wobei seine Synthesestrategie der von HOFMANN nicht unähnlich war. Er beobachtete ein Auftreten sterischer Hinderung bei dem Versuch *o*-Phenylendiamin mittels einfachen Halogenalkanen zu substituieren.^[51-53] Dabei versah STETTER zunächst die beiden Aminfunktionen mit Sulfonsäure-Schutzgruppen, bevor diese als Nukleophile die Halogenalkanen angriffen. Allerdings beobachtete STETTER lediglich die Substitution von einer Aminfunktion, die zweite ließ sich nicht umsetzen. STETTER begründete dieses mit dem Raumanspruch der funktionellen Gruppen.

Daraufhin versuchte er die Umsetzung der zweiten Aminfunktion zu realisieren, indem er ein α,ω -Dihalogenalkan einsetzte, das nach der ersten intermolekularen Substitution intramolekular weiter reagierte. Auf diese Weise stellte er ein cyclisches Diamin dar und verwendete dabei im

Wesentlichen das Konzept von HOFMANN, wobei er das Konzept um die Tosyl-Schutzgruppe erweiterte, womit eine Mehrfachsubstitution an der Aminfunktion verhindert wurde.

Obwohl VAN ALPHEN die Synthese des cyclischen Tetramins Cyclam bereits 1937 lange vor STETTER veröffentlichte, sollte allerdings berücksichtigt werden, dass er diese Reaktion nur durchführte, um ein höher siedendes Nebenprodukt zu identifizieren. Daher können die Bemühungen STETTERS als erste benannt werden, die sich mit der gezielten Darstellung cyclischer Tetramine befassen. Diese führte er in Zusammenarbeit mit E.-E. ROOS, J. MARX, L. MARX-MOLL, H. RUTZEN, W. WIRTH und K.-H. MAYER durch und publizierte die Ergebnisse in einer Serie mit dem Titel „Zur Kenntnis der makrocyclischen Ringsysteme“, die aus sieben Publikationen besteht.^[54-60]

Die Synthesestrategie zur Herstellung der ersten gezielt aufgebauten cyclischen Tetramine besteht darin, diese aus jeweils zwei aliphatischen Diaminen und zwei aliphatischen Dibromiden im Rahmen einer Serie von Substitutionsreaktionen (S_N2) zusammensetzen.^[54] Dabei wurden die Diamine zunächst mit Tosyl-Schutzgruppen versehen, um eine Mehrfachsubstitution zu verhindern. Ein Äquivalent des Tosyl-geschützten Diamins wurde in einer anschließenden Reaktion mit zwei Äquivalenten Dibromid zu dem dreier-Fragment umgesetzt, welches mit dem zweiten Äquivalent des Tosyl-geschützten Diamins zu dem resultierenden Tosyl-geschützten cyclischen Tetramin reagiert (Abb. 13). Die abschließende Entschützungsreaktion wird in 70%iger Schwefelsäure unter refluxierenden Bedingungen durchgeführt und setzt das Tetramin frei.

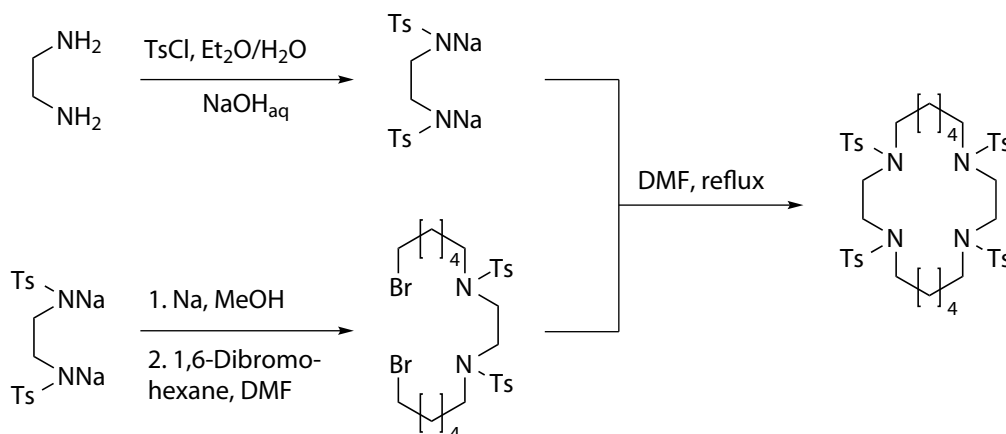


Abb. 13: Erste gezielte Synthese eines cyclischen Tetramins nach STETTER und ROOS.

In der ersten Mitteilung dieser Serie wurden unter anderem neben aliphatischen Diaminen phenolische Fragmente vorgestellt, wobei statt des Ethylendiamins das p-Phenyldiamin eingesetzt wurde. Die ursprüngliche Synthesestrategie konnte ohne weitere Modifikation angewendet werden.

In der zweiten Mitteilung dieser Serie sollte der Einsatz von Benzidin als Diamin eine Anpassung der Synthesestrategie erfordern.^[55] Ursprünglich wurde ein Intermediat vorgeformt, das drei Viertel des späteren Ringes darstellt, indem die endständigen Amine mit jeweils einem aliphatischen Dibromid im Rahmen einer S_N2 -Reaktion verknüpft wurden. Dieser Schritt musste ersetzt werden, weil das Natriumsalz des *N,N'*-Ditosyl-*N,N'*-bis-[2-brom-ethyl]-benzidins nur sehr schlechte Löslichkeitseigenschaften aufwies. Aus dieser Erkenntnis wurde die Strategie so angepasst, dass jeweils zwei Tosyl-geschützte Benzidine mit zwei Dibromiden direkt zu dem resultieren Tetramin in Dimethylformamid unter Kaliumcarbonat-basischen Bedingungen kondensiert wurden (Abb. 14).

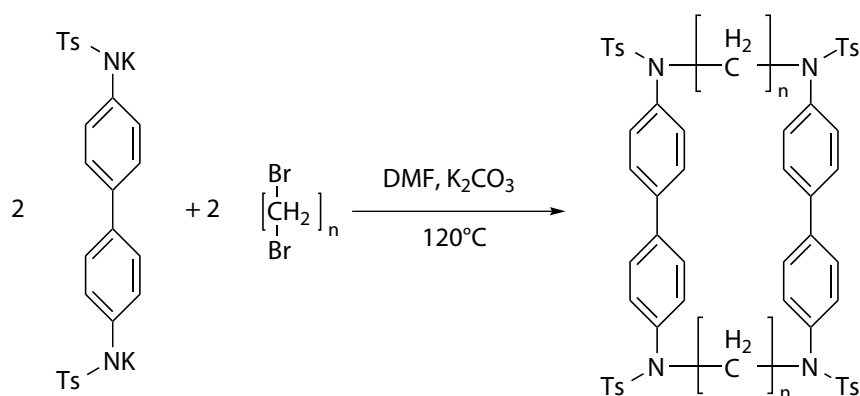


Abb. 14: Modifizierte Synthesestrategie STETTERS und ROOS, in der zwei Äquivalente des Tosyl-geschützten Kaliumsalzes des Diamins direkt mit zwei Äquivalenten α,ω -Dibromid zu dem entsprechenden cyclischen Tetramin umgesetzt wurden.

Innerhalb der drei folgenden Mitteilungen präsentierte H. STETTER seine Ergebnisse zur Darstellung von cyclischen Diamiden, deren Ursprung in der Strategie nach P. RUGGLI liegt (Abb. 15).^[56-58] Dabei erhöhte Stetter die eingesetzte Menge an Amin auf zwei Äquivalente, so dass das zweite Äquivalent den entstehenden Chlorwasserstoff als Hydrochlorid abfangen konnte.

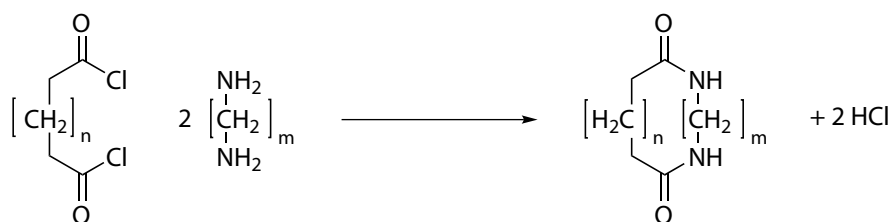


Abb. 15: Synthesestrategie STETTERS zum Aufbau cyclischer Diamide,^[56] basierend auf der Strategie nach P. RUGGLI ($n = 2-11$, $m = 2-6$).

Dieses Konzept übertrug STETTER ebenfalls auf die von ihm zunächst untersuchten benzolischen Fragmente *o*-/*p*-Phenylendiamin, *o*-/*m*-/*p*-Phthalsäure und weitere größere Fragmente mit längeren Seitenketten bzw. mehreren Phenylringen.^[58]

Sehr interessant ist die Kombination aus nukleophiler Substitution und Carbonyl-Reaktion, mittels derer STETTER, beschrieben in der siebten Mitteilung, den Aufbau von cyclischen Tetraminen realisierte.^[60] Hierbei ging er zunächst wieder von dem Tosyl-geschützten Diamin aus, welches er mit zwei Äquivalenten 2-Bromessigsäureethylester umsetzte. Um nun dieses Zwischenprodukt in das Säurechlorid zu transformieren, ließ er Thionylchlorid auf die Ethylester einwirken, welches nun wiederum mit einem Diamin zu dem cyclischen Tetramin geschlossen werden konnte (Abb. 16).

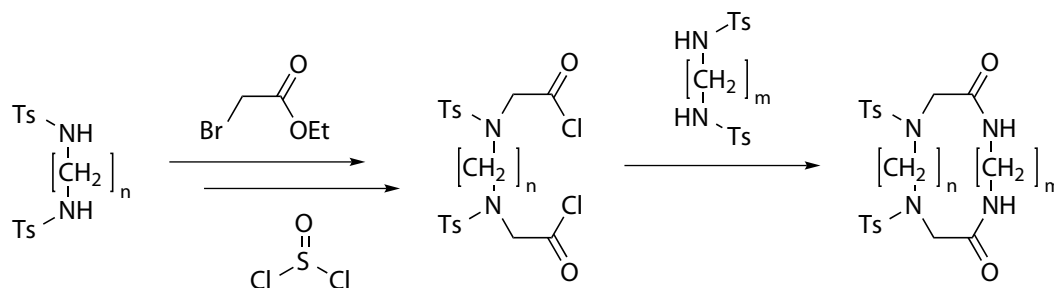


Abb. 16: Kombination aus beiden Reaktionsmechanismen der nukleophilen Substitution und Carbonylreaktion zur Darstellung cyclischer Tetramine.

Diese Reaktionsführung gestattet es nun auch, asymmetrische Tetramine aufzubauen. Weiterhin wird diese Reaktionsführung auch noch dazu genutzt werden, ungeradzahlige Polyamine und gemischte Oxo-/Aza-Kronenether darzustellen.

Innerhalb der sechsten Mitteilung widmete sich STETTER dem Transfer der nukleophilen Substitution auf die Synthese von Thiokronenethern.^[59] Dazu überführte er α,ω -Dimercaptoalkane mittels Natrium in Ethanol in die entsprechenden Natriumsalze. Diese ließ er wiederum analog der bisherigen Reaktionen auf die α,ω -Dibromide einwirken, um somit die cyclischen Dithioether zu erhalten (Abb. 17).

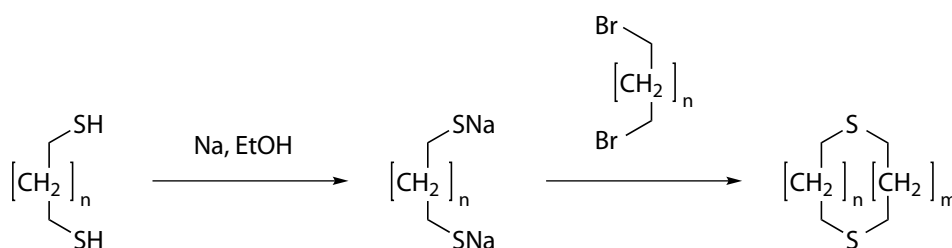


Abb. 17: Synthese cyclischer Thioether basierend auf der Strategie der nukleophilen Substitution von Bromoalkanen übertragen auf α,ω -Dimercaptoalkane.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass STETTERS bemerkenswerte Arbeiten in der Zusammenstellung der bekannten Synthese-Methoden nach HOFMANN, VAN ALPHEN und RUGGLI bei der gezielten Darstellung cyclischer Polyamine in Kombination mit der Einführung der Tosyl-

Schutzgruppen zur Vermeidung von Mehrfachsubstitutionen einen großen Beitrag geleistet hat. Seine Ergebnisse stellen bis heute die Basis eines Großteiles der Synthesen dar.

2.4 Cyclische Polyamine in metallorganischen Verbindungen

Im folgenden Abschnitt werden Arbeiten vorgestellt, bei denen aliphatische bzw. cyclische Polyamine als Chelatliganden eingesetzt wurden. Die cyclischen Polyamine weisen eine Analogie zu den Kronenethern auf. Dabei sind zwei Forschungsvorhaben als Ursprünge der Koordinationsverbindungen mit cyclischen Polyaminen als Liganden zu nennen: Zum einen entdeckte N. F. CURTIS bei dem Versuch, Koordinationsverbindungen mit aliphatischen Diiminen herzustellen, eher zufällig eine neue „Templat-gesteuerte“ Cyclam-Synthese. So war es seine Idee, die SCHIFF'schen Basen durch Reaktion von Aceton mit bereits an Nickel(II) koordinierten Ethylen-diaminen zu generieren. Zum anderen untersuchte M. L. TOBE die stereochemische Konfiguration der Umwandlung von Bismonodentato-bisethylendiamin-Nickel(II)-Komplexen im Rahmen von Ligandenaustauschreaktionen, wobei er Halogenido-Liganden durch Aquo-Liganden (Aquationsreaktionen) verdrängte. Als TOBE in Zusammenarbeit mit B. BOSNICH und C. K. POON auf die Arbeiten von CURTIS aufmerksam wurde, erweiterten sie ihre stereochemischen Untersuchungen auf Cyclam-Komplexe und konnten 1965 die Einkristallstrukturanalyse eines Cyclam-haltigen Komplexes, des $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$, präsentieren.

2.4.1 Arbeiten von N. F. CURTIS (1960-1966)

Eine weitere Cyclam-Synthese wurde von N. F. CURTIS, der ursprünglich ein ganz anderes Ziel verfolgte, entwickelt: Seine ursprünglichen Bemühungen galten Koordinationsverbindungen von aliphatischen Diiminen. Bis dahin waren nur aromatische Diimine als Liganden bekannt. Diese verfügten über eine hinreichende Stabilität, dass sie isoliert und anschließend mit Übergangsmetallen zu den Koordinationsverbindungen umgesetzt werden konnten. Die aliphatischen Diimine von CURTIS waren aber so reaktiv, dass eine Isolierung nicht möglich war. So wollte CURTIS die SCHIFF'schen Basen am Metallzentrum generieren, indem er Triethylendiamin-Nickel(II)-perchlorat mit Aceton kondensieren ließ.^[62-63] Zur Charakterisierung wurden IR- und UV/Vis-Spektren aufgenommen sowie Elementaranalysen der erhaltenen Produkte angefertigt. Auf dieser Basis formulierte CURTIS die in Abb. 18 dargestellte Struktur.^[62]

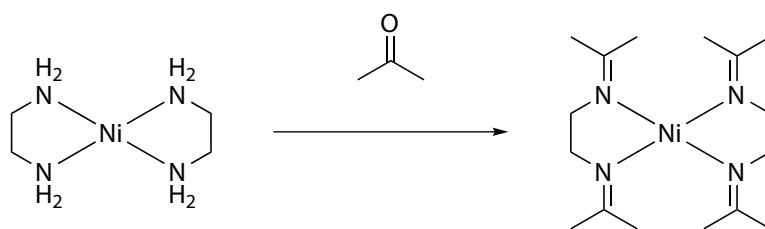


Abb. 18: Ursprünglich von CURTIS geplante Reaktion zur Stabilisierung der SCHIFF'schen Base als Nickel(II)-Komplex.

Im folgenden Verlauf seiner Untersuchungen versuchte er, die SCHIFF'sche Basen-Komplexe mittels verdünnter Säure wieder aufzulösen, wobei er allerdings neben dem erwarteten Aceton auch Mesityloxid gewann.^[64] Dieses Mesityloxid veranlasste ihn, die zunächst angenommenen Strukturvorschläge zu verwerfen, um nun davon auszugehen, dass die C6-Einheit Teil der Koordinationsverbindung sein musste. Das neue Strukturmodell enthielt nun einen 14-gliedrigen Ring (Abb. 19).

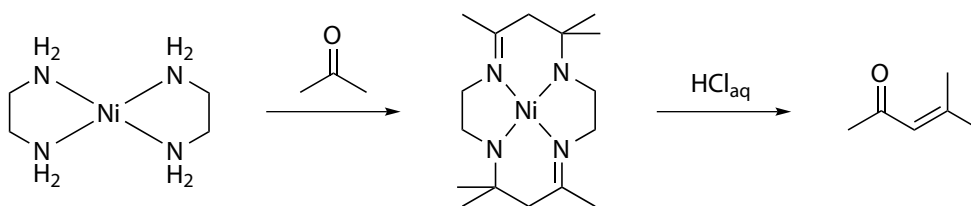


Abb. 19: Tatsächlicher Verlauf der Reaktion von CURTIS.

CURTIS konnte im weiteren Verlauf dieses Projektes die Ringgröße der cyclischen SCHIFF'schen Basen durch Variation der eingesetzten Amine einstellen. Das ursprünglich verwendete Ethylendiamin führte zum vierzehngliedrigen Ring. Ausgehend vom Triethyltetramin konnte er einen dreizehngliedrigen Ring erzeugen und mit Propylendiamin einen sechzehngliedrigen (Abb. 20).^[65,66]

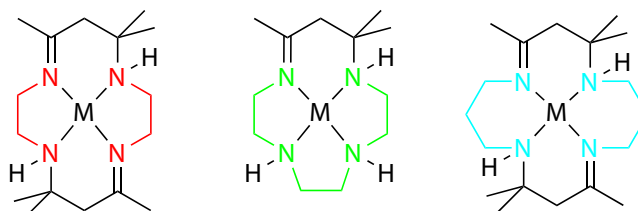


Abb. 20: Cyclische SCHIFF'sche Basen ausgehend von Ethylendiamin (links), Triethyltetramin (Mitte) und Propylendiamin (rechts). Neben den hier dargestellten *trans*-Isomeren wurden ebenso die *cis*-Isomere erhalten.

Anschließend weitete er die Carbonylverbindungen vom Aceton als Keton auf die Aldehyde Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd aus, so dass an den unterschiedlichen Kohlenstoffatomen der C3-Brücken des Ringes entsprechende aliphatische Seitengruppen generiert werden konnten (Abb. 21).^[67]

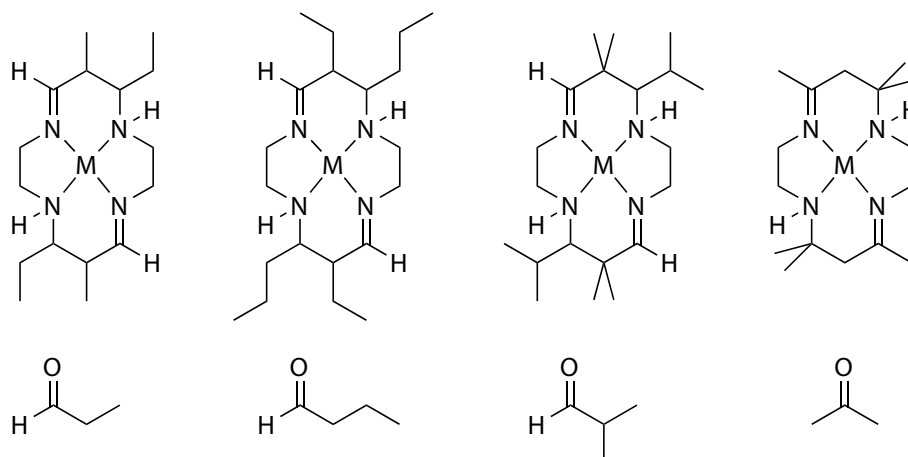


Abb. 21: Verschiedene Diiminderivate, erhalten ausgehend von entsprechenden Aldehyden bzw. Ketonen. Hierbei sind ausschließlich die *trans*-Isomere gezeigt. Die *cis*-Isomere werden ebenfalls erhalten.

Die Untersuchungen CURTIS bezogen sich nicht nur auf die Darstellung der Diimine mit unterschiedlichen Aminen und Ketonen bzw. Aldehyden, sondern auch auf stereochemische Aspekte. So identifizierte er zwei Isomere, die sich in der Anordnung der Iminfunktionen in Form der *cis*- und *trans*-Stellung bezüglich des Metallzentrums unterscheiden (Abb. 22).^[69] Die Bildung der cyclischen Diimine erfolgte über mehrere Stufen, wobei unterschiedliche Zwischenprodukte in Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes gebildet wurden, die zu den beiden isomeren Produkten führten.

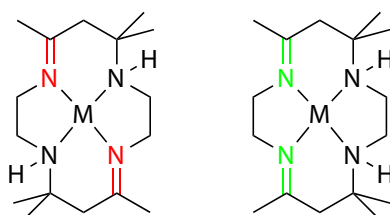


Abb. 22: *Trans*- (links) und *cis*-Isomer (rechts) des Diimins, resultierend aus der Umsetzung des Trisethylen-Komplexes mit Aceton.

Abschließend experimentierte CURTIS mit speziellen Aminen. Der Einsatz von 1,2-Diaminopropan statt des Ethylendiamin bzw. 1,3-Diaminopropan führten bezüglich der C2-Brücke zu Methyl-substituierten cyclischen Diiminen, die wiederum in zwei Isomeren resultierten. Die Verwendung des Bispropylentriamins führte zu einem nichtcyclischen Diimin, obwohl auch dieses Amin theoretisch zu einem cyclischen Imin hätte führen können, vorausgesetzt, dass das Triamin facial koordiniert wäre (Abb. 23).^[70]

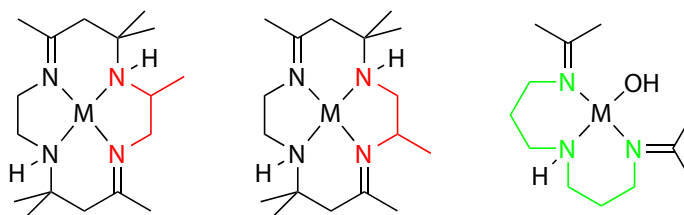


Abb. 23: SCHIFF'sche Basen ausgehend von speziellen Polyaminen; Mitte und links: Isomere ausgehend von 1,2-Diaminopropan, rechts: Diimino-Komplex ausgehend von Bisethylenetriamin.

Nachdem CURTIS die Bildung eines vierzehngliedrigen Ringes in Form des Diimins erkannt hatte, verfolgte er die Idee, aus diesen Diiminen Tetramine herzustellen. Die Ergebnisse publizierte CURTIS in der Serie „Some Cyclic Tetra-amines and their Metal-ion Complexes“.^[71-73]

Nach erfolgter Transformation der Triethylendiamin-Nickel(II)-Komplexe mittels Aceton in die cyclischen SCHIFF'sche Basen-Komplexe wurden diese durch eine RANEY-Nickel katalysierte Hydrierung in die Tetramine bzw. substituierten Cyclam-Komplexe überführt. Die Tetramine wurden durch Verdrängung mittels Cyano-Liganden freigesetzt und konnten so isoliert werden (Abb. 24).

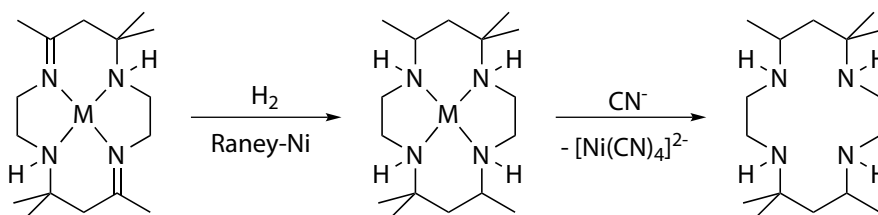


Abb. 24: Reaktionsschema zur Darstellung des entsprechenden Tetramins ausgehend von der doppelten SCHIFF'schen Base mittels RANEY-Nickel katalysierter Reduktion mit Wasserstoff und anschließender Freisetzung des Tetramins durch Ligandenaustauschreaktion mit Cyano-Liganden.

Bei der Isolierung der cyclischen Tetramine beobachtete CURTIS, dass diese sowohl als wasserfreie Verbindung, als Monohydrat als auch als Dihydrat isoliert werden können. Aus IR-spektroskopischen Daten entnahm CURTIS die Information, dass zwischen den Wassermolekülen und den

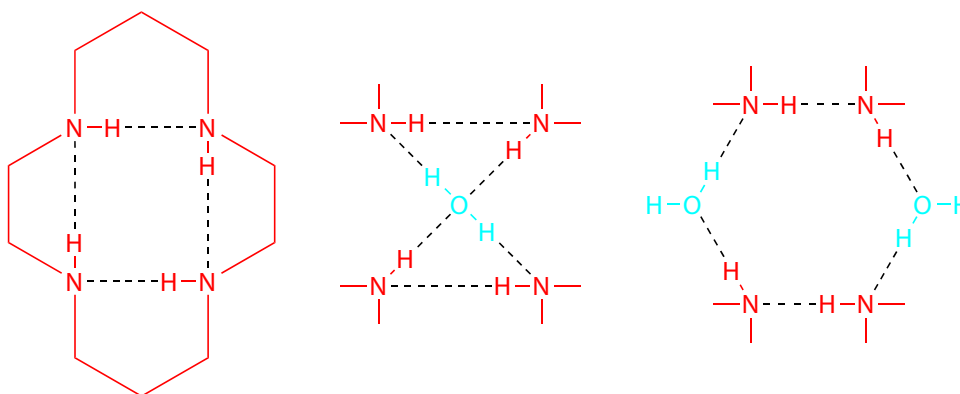


Abb. 25: Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des wasserfreien Cyclams, des Mono- und des Dihydrats zwischen den Amingruppen untereinander bzw. zwischen den Amingruppen und Wassermolekülen.

Aminfunktionen bzw. den Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet worden waren und folgerte die in der Abb. 25 gezeigten Strukturen. Darüber hinaus führte CURTIS Titrationsen in wässriger Lösung durch und bestimmte die pK_s -Werte der hydratisierten Verbindungen (Tab. 01). Dabei ging er davon aus, dass sich die Anzahl der wasserstoffgebundenen Wassermoleküle während des Lösungsvorgangs nicht veränderten. Hierbei wird die bemerkenswerte Basizität der cyclischen Tetramine gerade im Vergleich mit dem pK_s -Wert des Triethylamins von 10.8 deutlich.

Tab. 01: pK_s -Werte des Monohydrats und des Dihydrats

	Monohydrat	Dihydrat
pK_{s1}	11.6	> 11.0
pK_{s2}	10.7	10.5
pK_{s3}	2.7	2.2
pK_{s4}	2.3	< 2.0

2.4.2 Arbeiten von M. L. TOBE (1959-1963)

Wie bereits eingangs erwähnt, führte M. L. TOBE parallel zu CURTIS Diimin-Synthesen stereochemische Untersuchungen an oktaedrischen Bismonodentato-bisethylendiamin-Cobalt(III)-Komplexen durch. Die Untersuchungen wurden durch CURTIS Arbeiten belebt, da nach seinem Erfolg, durch Reduktion aus den Diiminen entsprechende Cyclam-Derivate herzustellen, die cyclischen Tetramine als Liganden etabliert worden waren. Die stereochemische Studie wurde in einer neunzehn Publikationen umfassenden Serie mit dem Titel „Mechanism and Steric Course of Octahedral Aquation“ veröffentlicht,^[74-92] wobei die ersten acht Publikationen vor der Entdeckung der Tetramine als Liganden erstellt worden sind. Die Eigenschaften der Diamin-Komplexe sind insofern interessant als sich die Tetramin-Komplexe bemerkenswert ähnlich verhalten.

Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse der Diaminkomplexe der ersten acht Publikationen vorgestellt werden. Die eingesetzten Bisethylendiamin-Cobalt(III)-Komplexe verfügen sowohl über *cis*- als auch über *trans*-Konformation. Einer der beiden monodentaten Liganden stellt ein Halogenido-Ligand (Chlorido-/Bromido-), der andere ein Amino-, Thiocyanato-, Azido-, Chloro-, Hydroxo-, Nitrito-, Cyanato- oder Bromido-Ligand dar. Der stereochemischen Untersuchung liegt die Fragestellung zu Grunde, wie sich die Konfiguration im Rahmen einer Ligandenaustauschreaktion des Halogenido-Liganden durch einen Aquo-Liganden (Aquation / Aquationsreaktion) verhält.

Zunächst untersuchte TOBE *trans*-konfigurierte Cobalt-Komplexe. Die Ligandenaustauschreaktion verlief unter Retention der Konfiguration. Doch nach Ablauf einer gewissen Zeit konnte TOBE eine Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration beobachten. Er erklärte diese Beobachtung durch die Generierung eines trigonal-bipyramidalen Übergangszustands. Dieser wird durch

die Spaltung einer koordinativen Bindung zu einer Aminfunktion realisiert. Der anschließende Rückseitenangriff analog einer S_N2 -Reaktion generiert dann das *cis*-Produkt (Abb. 26).^[78]

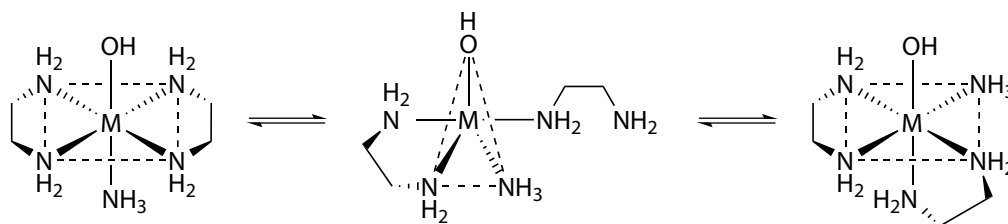


Abb. 26: Reaktionsmechanismus der Isomerisierung von der *trans*- zur *cis*-Konfiguration: Durch Spaltung einer koordinativen Bindung zu einer Aminfunktion wird ein trigonal-bipyramidaler Übergangszustand generiert, der dadurch, dass er von der Rückseite angegriffen wird, das *cis*-Produkt hervorbringt.

Die Untersuchung an den eingesetzten *cis*-konfigurierten Edukten bestätigte, dass die Aqueationsreaktion unter Retention der Konfiguration verläuft. Die *cis*-Produkte unterliegen im Unterschied zu den *trans*-Produkten keiner Isomerisierung. Somit schlussfolgerte TOBE, dass der Aqueationsreaktion - bedingt durch die Retention der Konfiguration - ein S_N1 -Mechanismus zu Grunde liegen muss (Abb. 27).^[81]

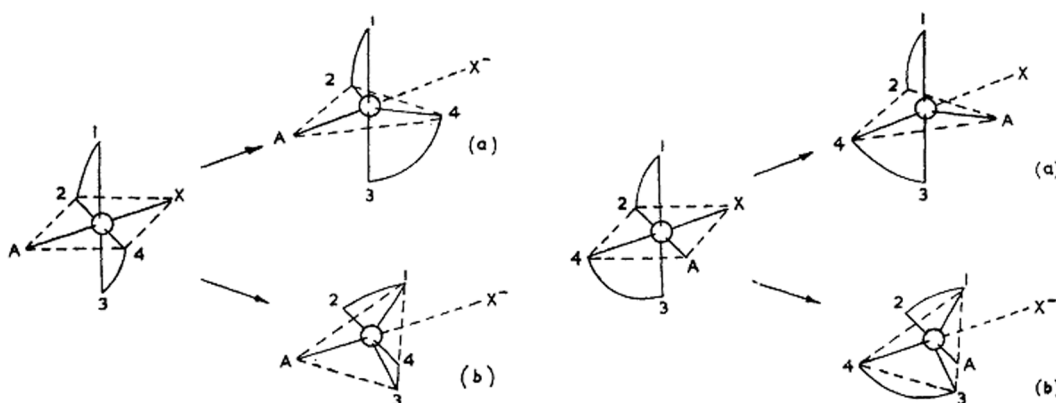


Abb. 27: S_N1 -Mechanismen der Ligandenaustauschreaktionen: links für den Fall der *trans*-Konfiguration und rechts für den der *cis*-Konfiguration. Die Abgangsgruppe bzw. der Abgangsligand X verbleibt außerhalb der nun trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre – allerdings in der Nähe des Koordinationszentrums – und definiert so die Angriffsschneise des neuen Liganden, wodurch die Retention der Konfiguration begründet ist.^[81]

Die Abgangsgruppe „X“ entfernt sich dabei zunächst vom Metallzentrum und eröffnet somit ein Angriffsfenster für den neuen Aquo-Liganden. Die Geometrie des Übergangszustandes entspricht unter Vernachlässigung der Abgangsgruppe einer trigonal-bipyramidalen bzw. verzerrt-quadratischen Pyramide und wird vermutlich maßgeblich von dem tatsächlichen Abstand der Abgangsgruppe bestimmt werden. Der Übergangszustand der trigonalen Bipyramide ähnelt sehr stark dem der Isomerisierungsreaktion, allerdings unterscheiden sie sich, bedingt durch den Unterschied zwischen S_N1 - und S_N2 -Mechanismus, durch das Angriffsfenster.

2.4.3 Arbeiten von B. BOSNICH, M. L. TOBE und C. K. POON (1965)

Auf den Arbeiten an Bisdiamino-Cobalt(III)-Komplexen von TOBE aufbauend untersuchten BOSNICH, TOBE und POON nun Tetramino-Cobalt(III)-Komplexe mit Cyclam als cyclischem vierzehngliedrigem Tetramin-Liganden. Das Cyclam stellten sie über die Synthesemethode nach VAN ALPHEN und STETTER dar. Als weitere monodentate Liganden verwendeten sie Chlorido-, Bromido-, Thiocyanato-, Nitrito-, Azido- und Amino-Liganden, um verschiedene Cobalt(III)-Cyclam-Komplexe zu erhalten.^[93]

Über den Vergleich der aufgenommenen Vis-Spektren mit denen der Bisethylendiamin-Komplexe aus TOBES Arbeiten stellten sie fest, dass, abgesehen von dem Chloro-Komplex, der sowohl als *cis*- als auch als *trans*-Isomer vorlag, alle anderen vermutlich *trans* konfiguriert waren. Auf diese Weise versuchten sie, Informationen bezüglich der Konformation des Cyclams zu erhalten und formulierten folgende idealisierte Konformere des Cyclams innerhalb eines Komplexes (Abb. 28).

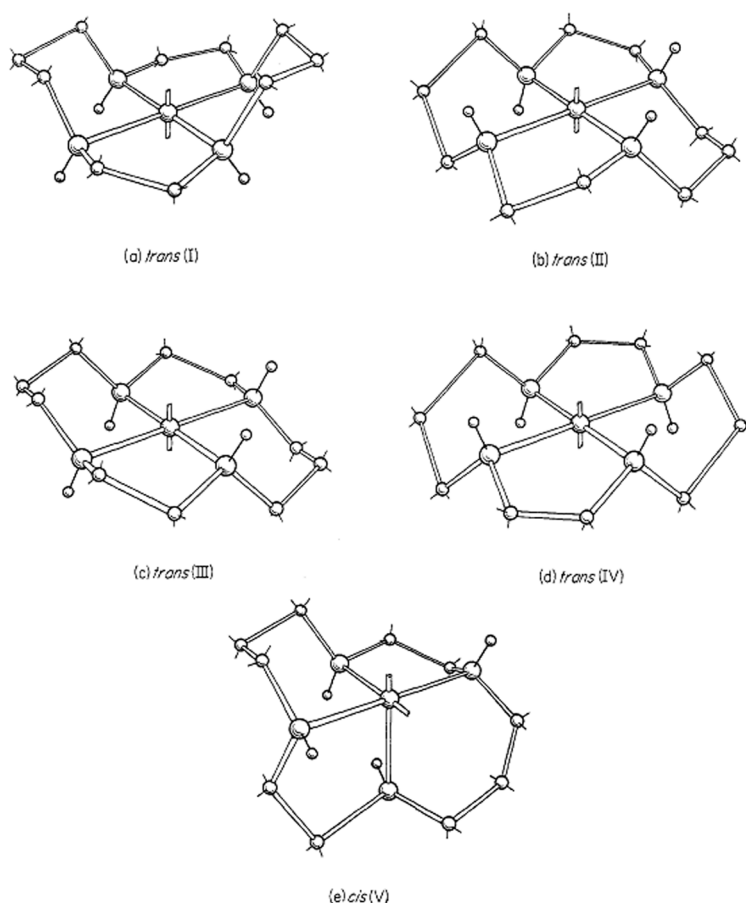


Abb. 28: Idealisierte Konformere des Cyclams innerhalb von Komplexverbindungen; a: *trans*(I), wannenartige Anordnung; b: *trans*(II), gefaltete Anordnung; c: *trans*(III), bezüglich der C3-Brücken sesselförmige Anordnung; d: *trans*(IV), bezüglich der C2-Brücken sesselförmige Anordnung; e: *cis*(V), einzige *cis*-Konformation.^[93]

Im selben Jahr 1965 gelang es BOSNICH und TOBE, mit Hilfe der röntgenographischen Vermessung von Einkristallen die Struktur eines Nickel-haltigen Cyclam-Komplexes mit axialen Chloro-Liganden anzufertigen und zu veröffentlichen (Abb. 29). Auf diese Weise konnten sie die stereochemischen Fragestellungen aufgrund der vorliegenden absoluten Struktur beantworten.^[94]

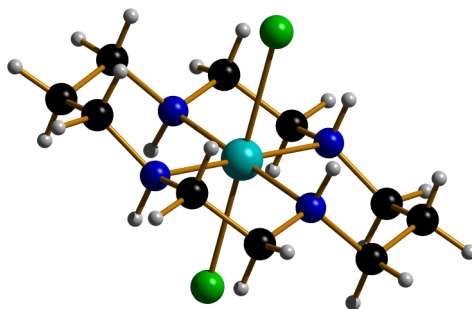


Abb. 29: Ausschnitt aus der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$; die Abbildung basiert auf einer neueren Strukturanalyse, publiziert von T. ITO, M. KATO, H. ITO.^[95]

Auf diesem Erfolg aufbauend untersuchten BOSNICH und TOBE neben dem Chlorido-Komplex nun auch Nickel-Cyclam-Komplexe mit Bromido-, Iodido- und Perchlorato-Liganden. Dabei stellten sie neben spektroskopischen Eigenschaften auch magnetische Eigenschaften fest. Während der Chlorido- und der Bromido-Komplexe paramagnetisch sind, zeigen der Iodido- und der Perchlorato-Komplexe diamagnetisches Verhalten, weshalb die Autoren auf eine tetragonale Verzerrung der Koordinationssphäre der diamagnetischen Verbindungen schlossen.^[96]

2.4.4 Arbeiten von M. L. TOBE und C. K. POON (1967-1978)

Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen an den Cyclam-Komplexen in Kooperation mit BOSNICH motivierten nun TOBE gemeinsam mit POON die bezüglich der Stereochemie interessante Ligandenaustauschreaktion von Halogenido-Liganden durch Aquo-Liganden statt der bislang verwendeten Ethylendiamino-Liganden mit Cyclam als Tetramino-Liganden durchzuführen.^[82-84] Nach erfolgreicher Synthese von sowohl *cis*- als auch *trans*-konfigurierten Monodentato-Cyclam-Cobalt(III)-Komplexen wurden diese einer Aquisitionsreaktion unterzogen. Analog der Beobachtungen bei den Bisethylendiamin-Komplexen erfolgte die Reaktion unter Retention der Konfiguration. Allerdings findet im Unterschied zu den Bisethylendiamin-Komplexen eine Isomerisierung des *cis*-Komplexes zu dem *trans*-Komplex statt. Ein Vergleich der beiden isomeren Strukturen zeigt, dass im Falle des *trans*-Komplexes alle Aminprotonen chemisch äquivalent sind, während im Falle des *cis*-Komplexes zwei Gruppen mit je zwei Aminprotonen gleicher chemischer Äquivalenz auftreten: Zwei Protonen (a) sind auf die Aquo-Liganden gerichtet und

bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu diesen aus, während die beiden übrigen (b) von den Aquo-Liganden abgewandt sind (Abb. 30).^[83]

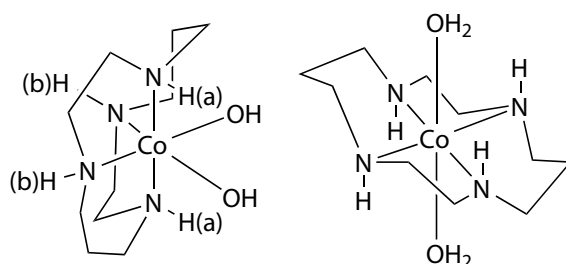


Abb. 30: Strukturelle Darstellung der Bis(aquo)-Cyclam-Cobalt(III)-Komplexe: links das *cis*-Isomer, mit zwei Typen von chemisch äquivalenten Aminprotonen, bezüglich der Aquo-Liganden (a) zugewandte (b) abgewandte Aminprotonen; rechts das *trans*-Isomer.

Diesen Unterschied in der chemischen Umgebung konnten TOBE und POON nutzen, um die Isomerisierung mittels ¹H-NMR-Analytik zu verfolgen (Abb. 31).^[83] Das ¹H-NMR-Spektrum des *trans*-Komplexes zeigt lediglich ein Signal, das den Aminprotonen zugeordnet werden kann, während das ¹H-NMR-Spektrum des *cis*-Komplexes zwei solcher Signale aufweist, die den zwei nicht äquivalenten Aminprotonen zugeordnet werden können.

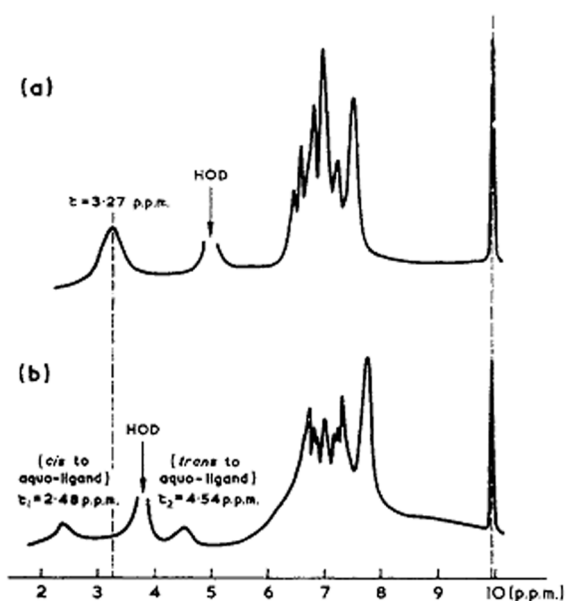


Abb. 31: ¹H-NMR-Spektren des *cis*- (oben) und *trans*-Isomers (unten).^[83]

TOBE und POON schlugen einen Reaktionsmechanismus für die Isomerisierung vom *cis*- zum *trans*-Isomer vor, der über zwei alternative Wege verfügt (Abb. 32).^[84] Die Isomerisierung verläuft über einen trigonal-bipyramidalen Übergangszustand, der durch eine Wasserabspaltung generiert wird. Die Konformationsänderung des cyclischen Tetramins wird durch Konfigurationsänderung

einer der vier Aminfunktionen eingeleitet. Die Konfiguration wird dabei durch eine Sequenz aus Protonierung und Deprotonierung realisiert. Die beiden vorgeschlagenen Reaktionswege unterscheiden sich in der Reihenfolge: Der Weg a beschreibt zunächst die Änderung der Konfiguration der Aminfunktion, gefolgt von der Wasserabspaltung, die dann in dem trigonal-bipyramidalen Übergangszustand resultiert. Der Weg b geht zunächst von einer Wasserabspaltung und der anschließenden Konfigurationsänderung aus. Mittels eines Rückseitenangriffs analog zum S_N2 -Reaktionsmechanismus wird dann zu guter Letzt die *trans*-Konfiguration hergestellt.

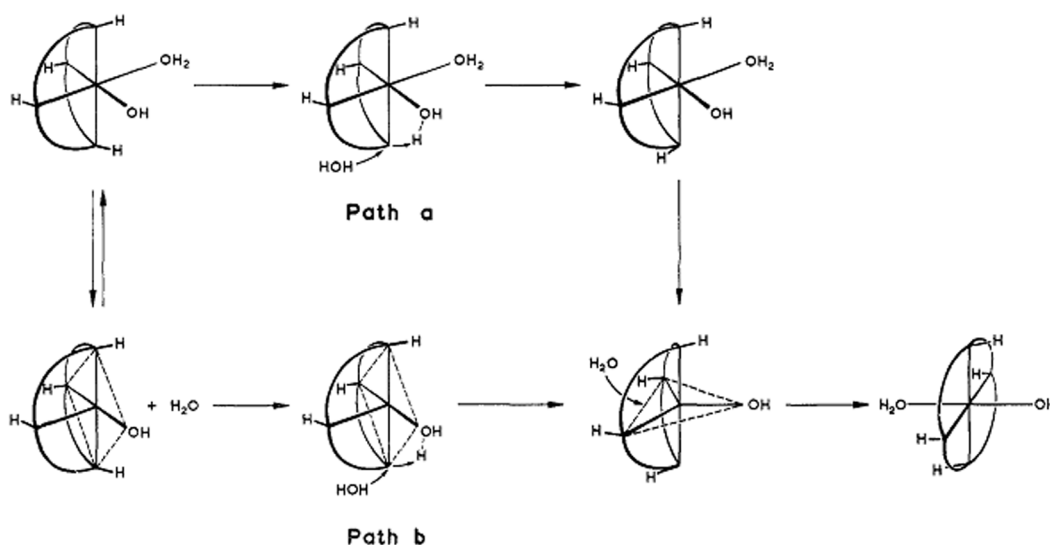


Abb. 32: Von TOBE und POON vorgeschlagener *cis/trans*-Isomerisierungsmechanismus mit unterschiedlichen Verläufen. (a) Konfigurationsänderung der Aminfunktion gefolgt von der Wasserabspaltung. (b) Wasserabspaltung gefolgt von der Konfigurationsänderung der Aminfunktion. Beides führt zur Bildung des trigonalbipyramidalen Übergangszustands mit anschließendem S_N2 -analogem Rückseitenangriff des Aquoliganden.^[84]

In den folgenden Artikeln dieser Serie beschäftigte sich TOBE mit weiteren ergänzenden Aspekten dieser stereochemischen Untersuchungen. Er variierte dabei die monodentaten Liganden bzw. Anionen, untersuchte den Einfluss von Säure und Base als Katalysatoren in Aquationsreaktionen oder auch weitere Polyamine bis hin zu gemischten Thia-/Amino-Liganden. Im Wesentlichen ergänzen die Arbeiten die bisherigen vorgestellten Ergebnisse.

2.4.5 Arbeiten von I. TABUSHI (1976-1977)

Auf Grund steigenden Interesses an cyclischen Polyaminen als Chelatliganden für Koordinationsverbindungen erarbeitete TABUSHI eine Synthesestrategie, die weder den Einsatz von Übergangsmetallen im Rahmen einer Templat-gesteuerten Synthese noch hohe Verdünnungen der Reaktionslösungen noch den Einsatz von Schutzgruppen an den Aminfunktionen erforderte. Die Synthesestrategie kann als Weiterentwicklung der Carbonylchemie RUGGLIS in Kombination mit Aspekten der Arbeiten STETTERS angesehen werden. RUGGLI kombinierte α,ω -Diamine mit α,ω -Dicarbonsäurechloriden zu den entsprechenden cyclischen Diamiden. Diese Reaktionsführung wurde durch STETTER dahingehend optimiert, dass er einerseits ein zweites Äquivalent α,ω -Diamin zur Bindung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs verwendete und andererseits unter dem Verdünnungsprinzip arbeitete, so dass die zweistufige Ringschlußreaktion der intermolekularen Polymerisationsreaktion bevorzugt wurde. Bereits STETTER erkannte die Notwendigkeit der präzisen Zugabekontrolle von Diamin-Lösung und Säurechlorid-Lösung, die er durch eine eigens konstruierte Reaktionsapparatur gewährleistete. Diese Probleme konnte TABUSHI ausräumen, indem er statt der Säurechloride Methylester einsetzte (Abb. 33).^[97]

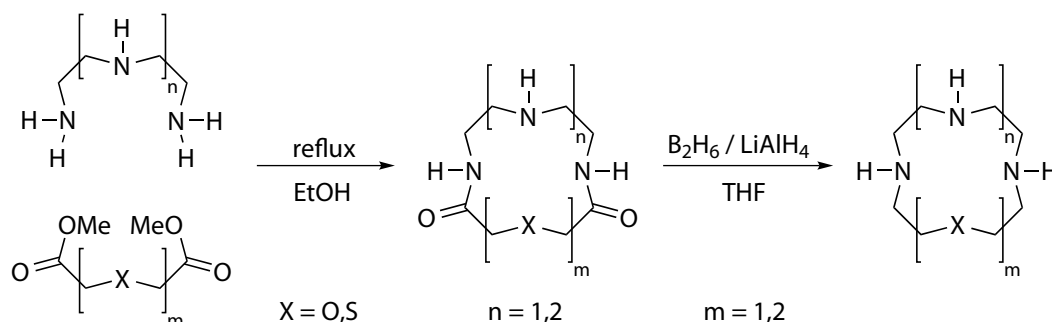


Abb. 33: Synthesestrategie TABUSHIS zur Darstellung cyclischer Diamide: Aminolyse von Dimethylestern von α,ω -Dicarbonsäuren mit α,ω -Diaminen.

Aufgrund der reduzierten Reaktivität des Diesters läuft die Reaktion deutlich besser kontrollierbar ab, so dass Methoden wie die der templatgesteuerten Reaktionsführung mit Hilfe von Übergangsmetallatomen, Verdünnungstechniken oder auf Schutzgruppen basierte Reaktionen nicht mehr nötig sind. Weiterhin sind gemischte Makrocyclen mit Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Donoratomen möglich. Bislang war dieser Zugang nur durch eine entsprechende Variation einer Reaktionsführung nach STETTER möglich (Abb. 17). Diese Strategie wendete TABUSHI auf die Aminolyse von α -substituierten Diethylmalonaten mit dem 2,3,2-tet an. Auf diese Weise öffnete er den Zugang zu C2-substituierten Cyclamen nach durchgeführter Reduktion der cyclischen Diamide (Abb. 34).^[98]

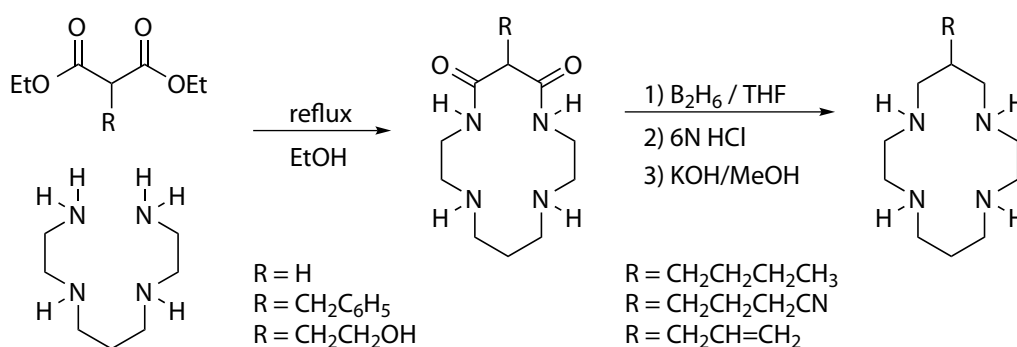


Abb. 34: Aminolyse von α -substituiertem Diethylmalonat mit 2,3,2-tet zum Cyclam, mit nachfolgender Diboran-Reduktion der cyclischen Diamide.

2.4.6 Arbeiten von E. KIMURA (1974-1992)

Ein beträchtlicher Beitrag zu cyclischen Polyaminen als Liganden in Koordinationsverbindungen wurde durch E. KIMURA geleistet. Dabei sind die zahlreichen Publikationen einerseits Quellen für Synthesen, mittels derer die verschiedenen aliphatischen und cyclischen Polyamine dargestellt wurden, andererseits Quellen für thermodynamische und kinetische Eigenschaften.

Die Arbeiten begannen 1974 mit der Veröffentlichung der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung Dinitro(cyclen)cobalt(III)chlorid,^[99] aus der eine *cis*-Konfiguration des Cobalt-Komplexes hervorging. Damit bestätigte KIMURA die bis dato nur aus spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur von Cyclen-Komplexen des Cobalts(III).

In den folgenden Publikationen untersuchte KIMURA in Zusammenarbeit mit KODAMA auf der Basis von polarographischen Messungen das Phänomen des „makrocyclischen Effekts“.^[100-109] Allgemein wurde erkannt, dass makrocyclische Liganden einen deutlich stabileren Komplex bilden als ihre analogen offenkettigen Liganden mit gleicher Anzahl respektiver Positionen an Donoratomen. Dieser Effekt wurde als „makrocyclischer Effekt“ titliert.

KIMURA reagierte auf die Ergebnisse von HINZ und MARGERUM, die einen 10^6 -fachen Stabilitätsgewinn bei dem Nickel-Cyclam-Komplex im Vergleich zu dem entsprechenden offenkettigen Nickel-2,3,2-tet-Komplex beobachtet hatten. Dabei identifizierten HINZ und MARGERUM einen stark erhöhten Enthalpiegewinn ($-31.0 \text{ kcal mol}^{-1}$), der den auftretenden Entropieverlust ($-2.0 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) mehr als kompensiert (Tab. 02).^[100,102]

Allerdings stehen die an dem Kupfer-Cyclen-Komplex ermittelten Daten KIMURAS im starken Kontrast zu den an Nickel(II)-Komplexen ermittelten Daten, da bei diesen eher vergleichbare Beträge der Enthalpie ($-18.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) und Entropie ($51.4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ermittelt wurden.

Tab. 02: Vergleich der ermittelten Komplexstabilitäten, Enthalpien und Entropien der Komplexbildungsreaktion von Nickel- und Kupfer-Komplexen mit verschiedenen aliphatischen und cyclischen Polyaminen als Liganden auf der Basis polarographischer Messungen.^[100]

Komplex	log K _{ML}	–ΔH kcal mol ^{–1}	ΔS cal K ^{–1} mol ^{–1}
[Cu([12]anN ₄) ²⁺	24.8	18.3	51.4
[Cu(2,2,2-tet)] ²⁺	20.0	21.6	19.5
[Cu(2,3,2-tet)] ²⁺	23.9	27.7	16.5
[Ni([14]anN ₄) ²⁺	22.2	31.0	–2.0
[Ni(2,2,2-tet)] ²⁺	13.8	14.0	16.0
[Ni(2,3,2-tet)] ²⁺	15.8	19.4	7.2

Diese Diskrepanz regte die ursprüngliche Frage nach der Ursache des „makrocyclischen Effekts“ erneut an, da offensichtlich bei unterschiedlichen Ringgrößen unterschiedliche Ursachen zum Tragen kommen. Daher untersuchte KIMURA den Kupfer-([13]anN₄)-Komplex, der mit dem dreizehngliedrigen Liganden Tetraazacyclotridecan genau die Zwischengröße bezüglich Cyclen und Cyclam darstellt (Tab. 03).^[101,103]

Tab. 03: Vergleich der ermittelten Komplexstabilitäten, Enthalpien und Entropien der Komplexbildungsreaktion der Kupfer-Komplexe mit Cyclen und [13]anN₄ und dem Nickel-Cyclam-Komplex.^[101]

Komplex	log K _{ML}	–ΔH / kcal mol ^{–1}	ΔS / cal K ^{–1} mol ^{–1}
[Cu([12]anN ₄) ²⁺	24.8	18.3	51.4
[Cu([13]anN ₄) ²⁺	29.1	29.2	33.7
[Ni([14]anN ₄) ²⁺	22.2	31.0	–2.0

Die polarographisch bestimmten Enthalpie- und Entropie-Werte liegen genau zwischen den jeweiligen für den Cyclen- und Cyclam-Komplex, so dass diese Werte einen Trend bestätigen könnten. Um weitere Argumente bzw. Aspekte des „makrocyclischen Effekts“ zu erhalten, erhob KIMURA nun die polarographischen Daten der Quecksilber-Komplexe (Tab. 04).^[104] Die Wahl des Quecksilbers(II) als Metallzentrum liegt in der Größe begründet: Während Nickel(II) (0.69 Å), Kupfer(II) (0.72 Å) und Zink(II) (0.74 Å) relativ klein sind und bezüglich ihrer Größe eng beieinander liegen, ist Quecksilber(II) mit 1.2 Å deutlich größer. Quecksilber scheint offensichtlich zu groß zu sein, um innerhalb der Cavitäten dieser Tetraazamakrocyclen Platz zu finden.^[104]

Tab. 04: Vergleich der ermittelten Komplexstabilitäten, Enthalpien und Entropien der Komplexbildungsreaktion der Quecksilber-Komplexe mit [12]anN₄, [13]anN₄, [14]anN₄ und [15]anN₄.^[104]

Komplex	log K _{ML}	–ΔH / kcal mol ^{–1}	ΔS / cal K ^{–1} mol ^{–1}
[Hg([12]anN ₄)] ²⁺	25.5	23.6	37.7
[Hg([13]anN ₄)] ²⁺	25.3	24.7	33.3
[Hg([14]anN ₄)] ²⁺	23.0	32.9	–4.9
[Hg([15]anN ₄)] ²⁺	23.7	24.7	25.5
[Hg(2,2,2-tet)] ²⁺	24.5	30.2	10.8
[Hg(2,3,2-tet)] ²⁺	22.1	27.4	9.1

Auffallend ist, dass sich die Enthalpien der offenkettigen und der cyclischen Tetramin-Komplexe nicht wesentlich unterscheiden. Die Entropien dagegen verhalten sich ähnlich wie die der kleineren Übergangsmetall-Komplexe. Obwohl sich Quecksilber(II) wegen seiner Größe generell unterschiedlich verhalten sollte, verhält sich auch hier der Komplex mit dem Cyclam als Liganden wie bei Nickel(II) besonders, was an dem Entropiewert von –4.9 cal K^{–1} mol^{–1} zu erkennen ist.

Parallel zu den Quecksilberverbindungen wurden die thermodynamischen und kinetischen Daten einer Reihe weiterer von Koordinationsverbindungen bestimmt. Dabei fanden Kupfer(II), Zink(II), Cadmium(II), Quecksilber(II) und Blei(II) sowie aliphatische und cyclische Tri-, Tetra- und Pentamine Anwendung.^{[104]–[109]} Aus den Werten lassen sich interessante Trends ablesen. Von diesen sollen hier nur die ausgewählter Tetramin-Komplexe genannt werden (Tab. 05).^[109]

Tab. 05: Vergleich der ermittelten Komplexstabilitäten, Enthalpien und Entropien der Komplexbildungsreaktionen ausgewählter Koordinationsverbindungen mit Nickel(II), Kupfer(II), Zink(II) und Quecksilber(II) als Metallzentren und cyclischen Tetraminen der Größe 12-15.^[109]

Komplex	log K _{ML}	–ΔH / kcal mol ^{–1}	ΔS / cal K ^{–1} mol ^{–1}
[Ni([14]anN ₄)] ²⁺	22.2	31.0	–2.0
[Cu([12]anN ₄)] ²⁺	24.8	18.3	51.4
[Cu([13]anN ₄)] ²⁺	29.1	29.2	33.7
[Cu([14]anN ₄)] ²⁺	27.2	30.4	22.0
[Cu([15]anN ₄)] ²⁺	24.2	26.5	23.0
[Zn([12]anN ₄)] ²⁺	16.2	7.9	47.0
[Zn([13]anN ₄)] ²⁺	15.6	7.8	45.0
[Zn([14]anN ₄)] ²⁺	15.5	7.6	46.0
[Zn([15]anN ₄)] ²⁺	15.0	8.2	41.0
[Hg([12]anN ₄)] ²⁺	25.5	23.6	38.0
[Hg([13]anN ₄)] ²⁺	25.3	24.7	34.0
[Hg([14]anN ₄)] ²⁺	23.0	32.9	–4.9
[Hg([15]anN ₄)] ²⁺	23.7	24.7	26.0

In Bezug auf die Kupfer-Komplexe kam KIMURA zu dem Schluß, dass der „makrocyclische Effekt“ aus einer Kombination von Enthalpie und Entropie herrührt. Dabei dominiert der Entropie-Term bei der Komplexbildung mit Cyclen, weil dieses im freien unkomplexierten Zustand im Vergleich zu seinen höhergliedrigen Homologen bereits die größte konformative Einschränkung aufweist und somit bei der Komplexbildungsreaktion den geringsten Verlust an konformativer Freiheit erfährt. Im Zusammenhang mit dem Cyclam dominiert der Enthalpie-Term, da die Anordnung im Komplex, vor allem die der *trans*(III)-Konformation, nahezu spannungsfrei ist (Abb. 28).^[106] Diese Trends lassen sich auch bei den Zink-Komplexen wiederfinden, wobei diese deutlich kleinere Enthalpie-Terme aufweisen. Dieses Verhalten begründet KIMURA mit der von Zink(II) bevorzugten tetraedrischen statt der oktaedrischen Koordinationssphäre.^[107] Die Verbindungen des Nickel- bzw. Quecksilber-Cyclams scheinen Ausnahmen darzustellen, so dass diese nicht als Grundlage zur Identifikation von Trends genutzt werden sollten.^[106]

Die folgenden Arbeiten KIMURAS an Polyaminen lassen sich in drei Themengebiete unterteilen: Dioxotetramine aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu Tripeptiden, makrocyclische Polyamin-Komplexe zur Bindung von Sauerstoff sowie Polyamine als organische Polykationen im Rahmen biologischer Prozesse.^[110-132]

Koordinationsverbindungen mit Dioxotetraminen:

Die von TABUSHI (1977) neu entwickelte Synthesestrategie, makrocyclische Tetramine mittels Aminolyse von Malonsäurediethylester mit geeigneten Tetraminen zu erhalten, folgt einer zweistufigen Synthese, deren Zwischenprodukte die Dioxotetramine sind. KIMURA untersuchte diese Dioxotetramine einerseits, um sie auf eine Kationenselektivität zu überprüfen, andererseits erkannte er in diesen Dioxotetraminen einen analogen Aufbau zu Tripeptiden (Abb. 35),^[110,111,117] die neben terminalen Donoratomen zwei amidische *N*-Donoratome aufweisen.

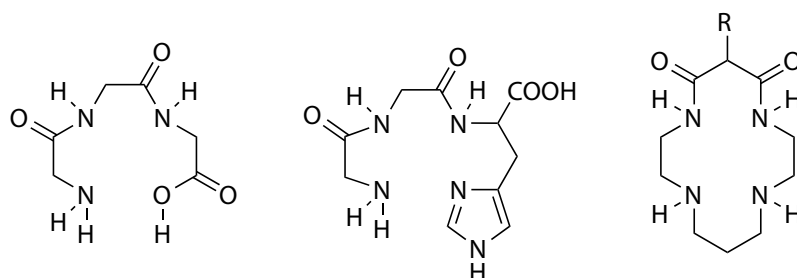


Abb. 35: Strukturelle Analogie von Dioxotetraminen mit Tripeptiden; von links: Glycylglycylglycine, Glycylglycylhistidine und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane-12,14-dione.

Wie bereits bei den Tetraminen wurden an verschiedenen Dioxo-Tetraminen thermodynamische und kinetische Untersuchungen bezüglich der Komplexierungsreaktionen durchgeführt und miteinander verglichen (Abb. 36).

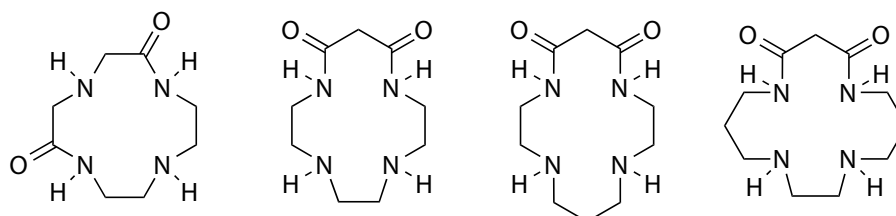


Abb. 36: Zwölf- bis fünfzehngliedrige cyclische Dioxotetramine, die zur Komplexierung mit Kupfer(II), Zink(II), Cadmium(II) und Blei(II) von KIMURA *et al.* verwendet wurden.

Es wurde beobachtet, dass zur Koordination der Dioxotetramine die Deprotonierung der beiden Amid-Protonen notwendig ist. Die Ionisierung wird durch das zweiwertige Kupfer-Ion bereits im sauren Milieu ($< \text{pH } 6$) initiiert, während andere Metallionen wie das zweiwertige Zink, Cadmium oder Blei diese nicht unterhalb $\text{pH } 7$ induzieren und bei höheren pH -Werten oberhalb $\text{pH } 7$ zu präzipitieren beginnen. In starkem Kontrast zu den sauerstofffreien Tetraminen ist die Koordination des 1,4,7,10-Tetraazacyclododekans-2,6-dion, da dieses quadratisch planar die äquatorialen Koordinationspositionen des oktaedrischen Kupfers besetzt.^[117]

Synthetisch sehr interessant ist die Entwicklung der Carbonylchemie aus den Dioxotetraminen durch KIMURA *et al.*: Die Dioxotetramine wurden bis auf den zwölfgliedrigen aus der Aminolyse von Tetraminen mit Diethylmalonaten dargestellt. Um Zugang zu Mono- und Trioxo-Tetraminen zu erhalten, entwickelte er deren Synthesen aus α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen (Abb. 37).^[124]

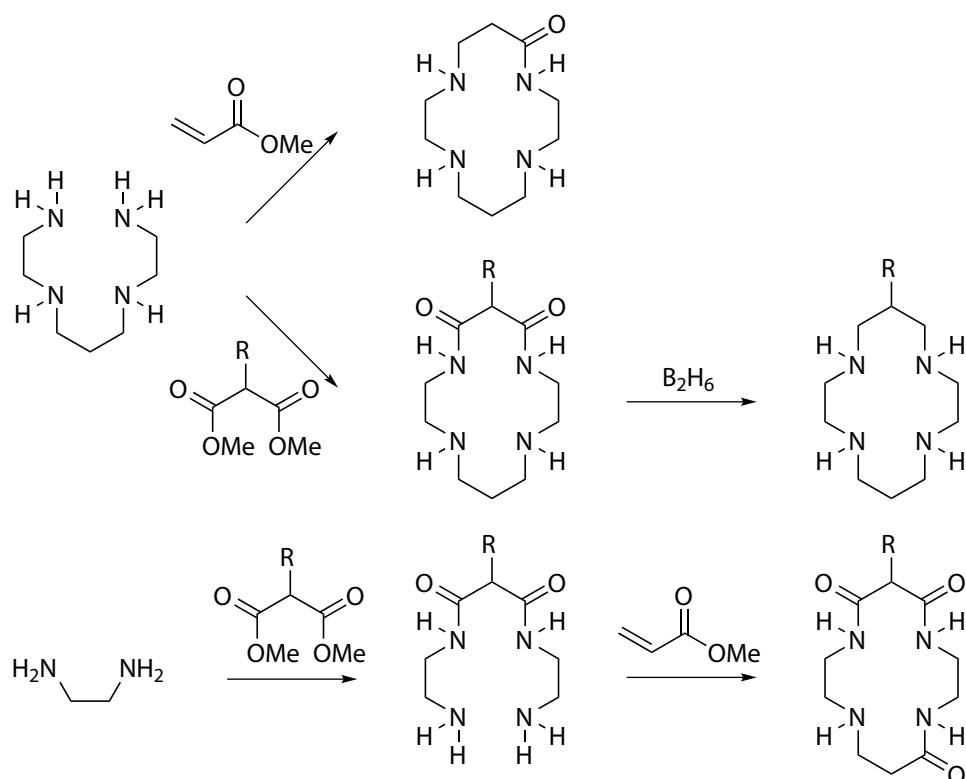


Abb. 37: Syntheschema zur Darstellung von Monooxotetraminen (oben), Dioxotetraminen (Mitte) und Trioxotetraminen (unten) durch Umsetzung von Polyaminen mit α,β -ungesättigten Carbonylen, Dimethylmalonaten bzw. α -substituierten Dimethylmalonaten am Beispiel des vierzehngliedrigen Makrocyclus. Mitte: Sauerstofffreie Tetramine stellte Kimura ausgehend von den Dioxotetraminen durch Reduktion mit Diboran her.

Als Seitenketten wurden 2-(Phenyl)ethyl-, 2-(2-Pyridyl)ethyl- und 2-(2-Pyridyl-*N*-oxid)ethyl-Reste angeknüpft, die wiederum als zusätzliche Koordinationspositionen dienen können.

Auf der Basis dieser Synthesestrategie wurde eine Vielzahl substituierter, sogar fluorinierter cyclischer Polyamine erhalten,^[125-132] die mit diversen Metallionen zu Komplexen kombiniert wurden, deren Strukturen mittels Einkristallstrukturanalysen aufgeklärt wurden.

Makrocyclische Polyamin-Komplexe zur Aufnahme elementaren Sauerstoffs O_2 :

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der cyclischen Tetramine mit dem in der Biologie wichtigen Porphyrin (Abb. 38) erkannten KIMURA *et al.* ein großes Potential der Tetramin-Komplexe, entsprechende chemische Eigenschaften der Porphyrin-Komplexe nachzuahmen.^[112]

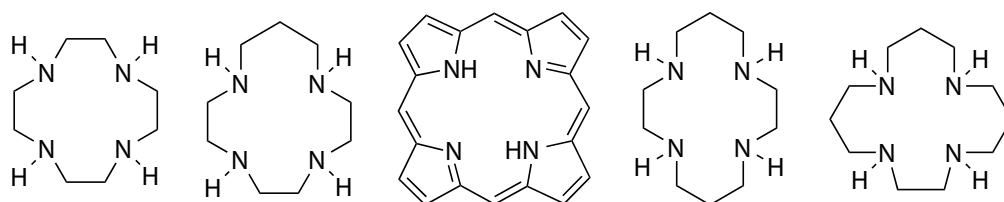


Abb. 38: Struktureller Vergleich der cyclischen Tetramine mit dem Porphyrin (Mitte).

Einer der biologischen Prozesse, an dem ein Porphyrin-Derivat beteiligt ist, ist der Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffdioxid-Transport im Blutkreislauf, in dem die beiden Verbindungen mittels Koordination an das Hämoglobin gebunden werden. Hämoglobin kann als eine Koordinationsverbindung aus einem Porphyrin-Derivat, Eisen als Metallzentrum und Sauerstoff bzw. Kohlenstoffdioxid beschrieben werden. Daher wurden verschiedene Tetramin-Komplexe auf ihre Fähigkeit, mit Sauerstoff als Liganden eine Verbindung einzugehen, untersucht.

Mittels Elektronenspinresonanz (ESR) stellten KIMURA *et al.* fest, dass der quadratisch-planare Cobalt(II)-Komplex mit dem zweifach deprotonierten 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradekan-5,7-dion als Liganden unter Zugabe eines Überschusses von Imidazol oder Pyridin einen quadratisch-pyramidalen Komplex bildet, der bei -70°C Sauerstoff reversibel koordiniert.^[112] Mit Cobalt(II) wurden auch die zwölf- (Cyclen), dreizehn- und vierzehngliedrigen (Cyclam) Tetramin-Komplexe bezüglich der Sauerstoffaufnahme untersucht.^[113] Hierbei zeigte sich, dass sich μ -Komplexe ausbilden, indem der biatomare Sauerstoff als Linker zwei Cobalt-Komplexe miteinander verbindet.

Um nun die oktaedrische Koordinationssphäre zu vervollständigen, wird bei den kleineren Tetramin-Komplexen aufgrund ihrer Fähigkeit, *cis*-Komplexe auszubilden, neben der Sauerstoffbrücke ein weiterer Hydroxo-Ligand verbrückend koordiniert. Diese Eigenschaft ist bei dem *trans*-konfigurierten Cyclam-Komplex nicht möglich, weshalb der Cyclam-Komplex zwei zusätzliche Aquo-Liganden an die beiden übrigen axialen Positionen koordiniert. Der Cyclam-Komplex zeigt im Vergleich zu den anderen eine geringere Stabilität auf.

Da trotz der geringeren Stabilität des Cyclam-Komplexes die kinetischen und thermodynamischen Werte denen des Porphyrin-Komplexes entsprechen, wurden weitere Liganden mit fünf Donoratomen hergestellt (Abb. 39).^[115] Dabei sollte das fünfte Donoratom eine der axialen Positionen, an denen im Cyclam-Komplex Aquo-Liganden gebunden sind, besetzen und somit einen positiven Effekt auf die Sauerstoff-Koordination ausüben.

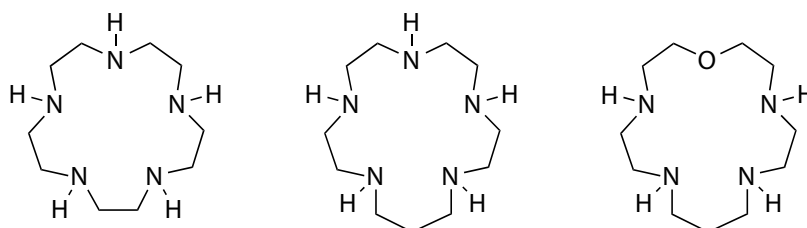


Abb. 39: Pentadentate cyclische Polyamine bzw. gemischte Oxo-/Aza-Makrocyclen zur definierten Absättigung von vier äquatorialen und einer axialen Koordinationsposition innerhalb eines Dioxygen-Komplexes.

KIMURA konnte zeigen, dass die Besetzung der axialen Position gerade durch einen *N*-Donor die Aufnahme von Sauerstoff fördert. Um weitere Untersuchungen der Ringgröße und des Einflusses weiterer Donorgruppen durchführen zu können, wurde eine Serie verschiedener Polyamine bzw.

gemischter Polyamine dargestellt, die außer mit Cobalt(II) auch mit Eisen(II) und Nickel(II) komplexiert wurden.^[121,122,125]

Polyamine als organische Kationen:

Eine weitere wichtige Rolle spielen Polyamine in biologischen Prozessen, wobei sie hier nicht als Ligand innerhalb eines Metall-Komplexes auftreten, sondern eine andere Art der Koordination übernehmen. So wurde spekuliert, dass Spermin und Spermidin (Abb. 40) in diversen Wachstumsprozessen strukturbildende Aufgaben übernehmen, indem sie in Form von organischen Polykationen mit Nucleinsäuren, Ribosomen, Enzymen oder Lipiden ein Addukt eingehen und somit höhere Strukturen stabilisieren.^[116]

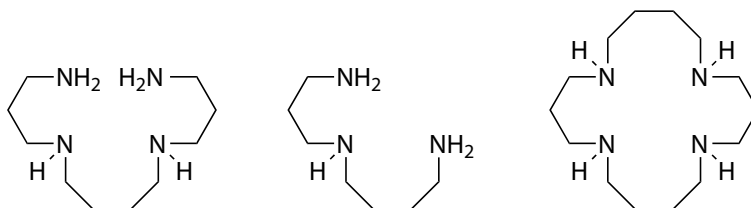


Abb. 40: Struktureller Vergleich von Spermin (links), Spermidin (Mitte) und dem beispielhaft ausgewählten 1,5,10,14-Tetraazacyclooctadecan (rechts).

Daher wurden Wechselwirkungen von Polyaminen mit Carboxylaten^[118,123] und Phosphaten bzw. Nukleotiden^[119,120] untersucht.

Bezüglich der Carboxylate stellten KIMURA *et al.* fest, dass cyclische Penta- und Hexamine selektive Rezeptoren gegenüber Dicarboxylaten mit einem 1,2-Abstand darstellen, wobei die beiden Carboxylatgruppen in *cis*-Konformation stehen müssen oder durch Rotation in eine solche *cis*-Stellung gebracht werden können. Hingegen zeigen sie sich inert gegenüber Monocarboxylaten sowie Dicarboxylaten ohne 1,2-Abstand und Polycarboxylaten mit 1,2-Abstand und *trans*-Konfiguration bzw. gegenüber Polycarboxylaten mit größerem Abstand (Abb. 41).

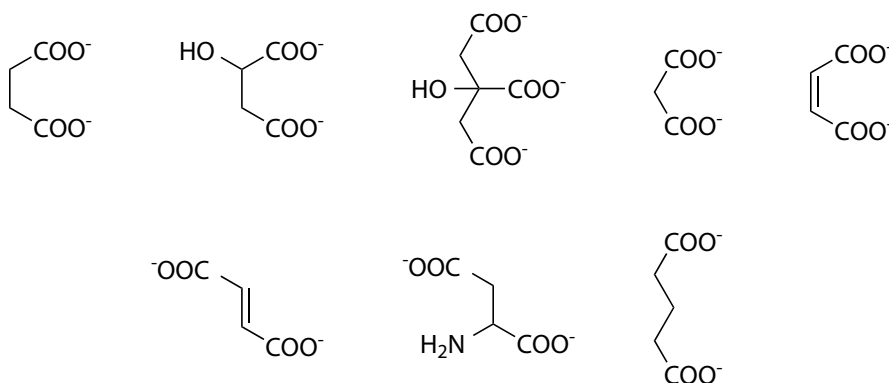


Abb. 41: Oben: Polycarboxylate, die selektiv von cyclischen Penta- und Hexaminen gebunden werden können; von links: Succinat, Malat, Citrat, Malonat, Maleat; unten: Polycarboxylate, denen gegenüber Polyamine inert auftreten - von links: Fumarat, Aspartat und Glutarat.

2.5 Strategien zur Darstellung C-substituierter Polyamine

In der Einleitung wurde als eine Möglichkeit der Sequenzvariabilität der Koordinationspolymere die Abfolge verschiedener Substituenten an den Cyclam-Liganden vorgestellt. Weiterhin wären Cyclame, die um ein fünftes Donoratom erweitert sind, so wie sie in Abschnitt 4.10 näher beschrieben werden, zur Herstellung sequenzdefinierter Koordinationspolymer nützliche Liganden. Zur Substitution von Cyclamen bietet sich einerseits die C- andererseits die N-Substitution an. Im folgenden Abschnitt werden verschiedene in der Literatur bekannte Synthesestrategien zusammengestellt, mittels derer eine C-Substitution von Cyclam durchgeführt werden kann.

Die C-Substitution des Cyclams ist auf direktem Wege, also durch eine Substitution an einem der zehn Kohlenstoffatome, nicht möglich, da die CH_2 -Gruppen alle unreaktiv sind und auch nicht in geeigneter Weise aktiviert werden können. Zudem kommt noch die Nukleophilie der vier Aminfunktionen hinzu, die bei einer etwaigen C-H-Aktivierung stören könnten. Daher muss ein anderer Weg als Zugang zu C-substituierten Cyclamen gefunden werden. Ein möglicher Weg könnte sein, den Substituenten an ein Fragment anzuknüpfen, welches Teil einer Cyclam-Synthese darstellt. Daher werden im folgenden Abschnitt bereits bekannte Cyclam-Synthesen besprochen, die sich für eine entsprechende Modifikation eignen könnten:

2.5.1 Methode nach VAN ALPHEN (1936) / STETTER (1954)

Diese Methode stellt, wie im vorherigen Kapitel bereits beschrieben, eine nukleophile Substitution von α,ω -Diaminen an α,ω -Dihalogenalkanen dar. Der Unterschied zwischen den Synthesen nach VAN ALPHEN und STETTER ist, dass STETTER im Gegensatz zu VAN ALPHEN die Aminfunktionen mittels Tosyl-Schutzgruppen gegen Mehrfachsubstitution versehen hat. Diese Methode bzw. Varianten werden in der Literatur auch als Methode von COLLMAN,^[134] KOYAMA/YOSHINO,^[135] RICHMAN/ATKINS,^[136] MARTIN/ZOMPA,^[137] bzw. YANG/ZOMPA^[138] zitiert; alle verwenden allerdings den angesprochenen Substitutionsmechanismus. Diese Methode sollte sich insofern zur Darstellung C-substituierter Cyclame eignen, als hier entweder das C2-Fragment oder das C3-Fragment substituiert eingesetzt werden könnte (Abb. 42).

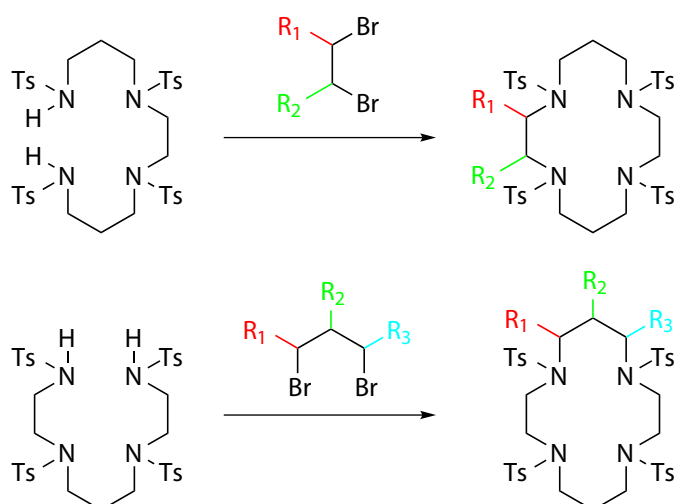


Abb. 42: Anwendung der Methode nach van ALPHEN/STETTER zur Einführung eines Substituenten an einem der zehn Kohlenstoffatome eines Cyclam-Rings.

2.5.2 Methode von TABUSHI/KATO (1977)

TABUSHI und KATO setzten das Tetramin 2,3,2-tet mit dem Diethylmalonat um, wobei hier die Ethylester durch nukleophilen Angriff der endständigen primären Aminfunktionen in Amide überführt werden (Abb. 43).^[98]

Dieser Mechanismus wurde bereits von TABUSHI und KATO zur Darstellung von Cyclam-Derivaten verwendet, als sie α -substituierte Diethylmalonate einsetzten. Einerseits ist bereits eine Vielzahl α -substituierter-Malonate bekannt, andererseits können α -substituierte Malonate sehr gut hergestellt werden, da die Protonen der α -Position azide sind und somit an dieser Stelle Elektrophile eingeführt werden können.

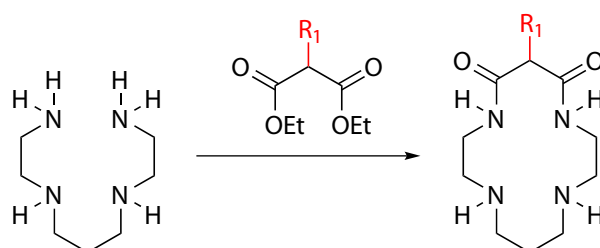


Abb. 43: Modifizierte Anwendung der Methode nach TABUSHI/KATO, um einen Substituenten am mittleren Kohlenstoffatom einer Propylenbrücke in das Cyclam einzuführen.

Die Amidfunktionen müssen in einer nachgeschalteten Reaktion mittels Diboran in Tetrahydrofuran oder mit Lithiumaluminiumhydrid in Dichlormethan reduziert werden, um das Tetramin zu gewinnen. Mittels dieser Synthesestrategie kann sehr gut die C2-Position der Propylenbrücke substituiert werden, allerdings kann auch nur an dieser Position ein Substituent eingeführt werden.

2.5.3 Methode von KIMURA (1984)

KIMURA entwickelte eine Synthese, bei der er das Tetramin 2,3,2-tet mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen umsetzte.^[124] Dabei erfolgt zunächst eine MICHAEL-Addition (1,4-Addition) auf die Doppelbindung und im Anschluss wird der Cyclus durch Transformation des Esters in ein Lactam geschlossen (Abb. 44).

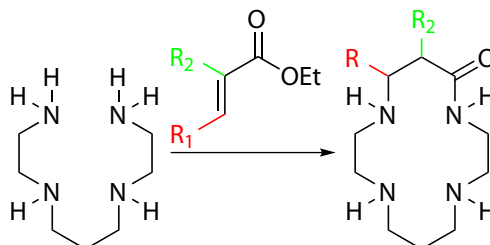


Abb. 44: Die Methode nach KIMURA bietet Möglichkeiten zur Substitution an der C1- und der C2-Position der Propylenbrücke.

Mittels dieser Reaktion kann neben der C2-Position auch die C1-Position der Propylenbrücke substituiert werden. Allerdings muss noch auf eine Einschränkung hingewiesen werden: Die Substituenten R_1 und R_2 dürfen bezüglich ihrer induktiven und mesomeren Effekte die Doppelbindung der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung in ihrer Reaktivität nicht zu stark herabsetzen. Eine besondere Variante dieser Methode wurde von KIMURA 1986 veröffentlicht: Hier wurde Coumarin als α,β -ungesättigte Carbonylverbindung eingesetzt.^[126,127] Coumarin ist ein Lacton, so dass bei der Transformation des Esters zum Amid ein Phenol-substituiertes Cyclam entsteht (Abb. 42).

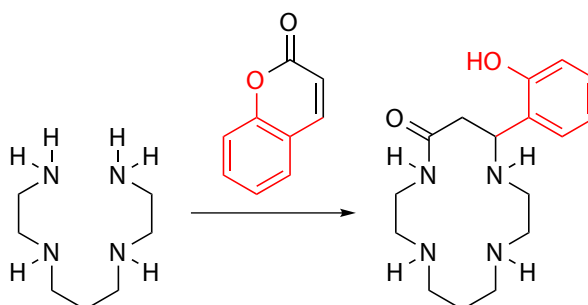


Abb. 45: Umsetzung des 2,3,2-tets mit Coumarin als α,β -ungesättigtes Carbonyl. Einen besonderen Fall stellt das Coumarin dar: Es ist ein Lacton, das aus einer intramolekularen Veresterung eines 1,4-Phenol-substituierte α,β -ungesättigten Carbonyls stammt; wird dieses mit dem 2,3,2-tet umgesetzt, entsteht ein Phenol-substituiertes Cyclam.

Dieser Phenolsubstituent koordiniert innerhalb einer oktaedrischen Koordinationssphäre eine der axialen Positionen, so dass dieses Molekül einen pentadentaten $4N,1O$ -Donorliganden darstellt.^[126,127]

2.6 Strategien zur Darstellung N-substituierter Polyamine

Wie eingangs erwähnt stehen die vier sekundären Aminfunktionen ebenfalls für eine Substitution zur Verfügung. Diese verfügen über einen nukleophilen Charakter, so dass die N–H-Bindung selbst aktiviert vorliegt und ein Umweg wie bei der C-Substitution nicht erforderlich ist. Im folgenden Abschnitt werden einige ausgewählte Synthesen aus der Literatur vorgestellt.

2.6.1 Schutzgruppen gestützte N-Monosubstitution

Das Cyclam verfügt über gleichwertige bzw. gleichreaktive Aminfunktionen, die sich trotzdem nacheinander substituieren lassen. Daher kann im Prinzip eine Seitenkette beispielsweise durch nukleophilen Angriff auf ein Elektrophil angeknüpft werden. Allerdings hat sich eine vorherige Schützung von drei der vier Aminfunktionen mittels der Boc-Schutzgruppe etabliert.

Im folgenden Beispiel wurde das Cyclam zunächst durch Umsetzung mit drei Äquivalenten Di-*tert*-butyldicarbonat geschützt, um anschließend mit dem Elektrophil in Form des Aziridins zu dem entsprechenden N-substituierten Cyclam verknüpft zu werden. Nun werden die Boc-geschützten Amine mit Trifluoressigsäure freigesetzt (Abb. 46).^[139]

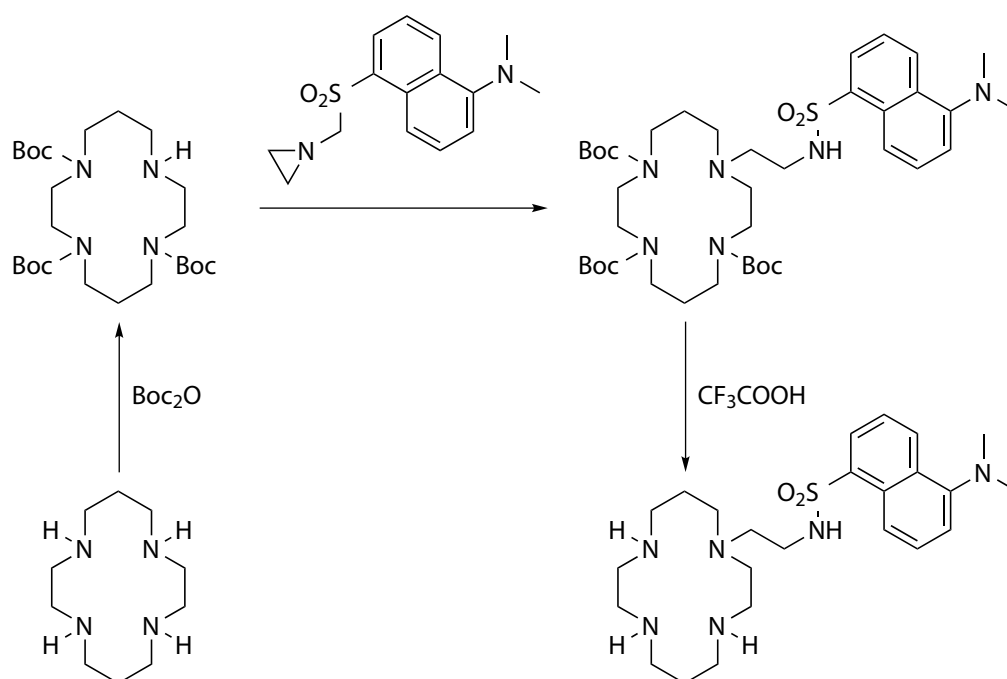


Abb. 46: Dreistufiges Reaktionsschema zur Darstellung eines N-substituierten Cyclams;^[139] Boc-Schützung, Substitution und anschließende Entschützung.

Bei der folgenden Reaktion wurde analog der vorangegangenen eine Boc-Schützung durchgeführt, der sich eine Reaktion mit Toluolsulfonsäureethylenazid anschloss, bei der mit der Seitenkette des Ethylenazids eine bemerkenswert reaktive funktionelle Gruppe eingeführt wurde (Abb. 47).^[140]

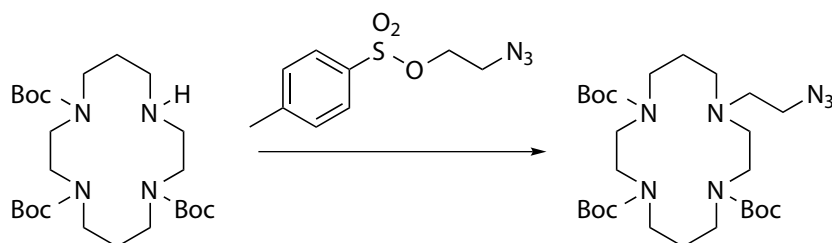


Abb. 47: Reaktionsführung zur Darstellung eines *N*-substituierten Cyclams mit einer Azid-Funktion,^[140] mittels derer im Anschluß weitere electrocyclische Reaktionen durchgeführt wurden.

Bei der nächsten Reaktion in dieser Serie soll ein Beispiel eines substituierten Cyclens vorgestellt werden. Dabei ist der Unterschied zwischen Cyclam und Cyclen nicht relevant. Interessant ist hier die Installation einer Carbonsäurefunktion. Die direkte Reaktion des Boc-geschützten Cyclens mit der 2-Brom-Essigsäure würde zu einer ungewollten Nebenreaktion, nämlich der Abtrennung der Boc-Gruppen, führen. Daher wird die Carbonsäure zunächst als Ester eingesetzt und nach erfolgter Verknüpfung durch eine basische Verseifungsreaktion freigesetzt (Abb. 48).^[141]

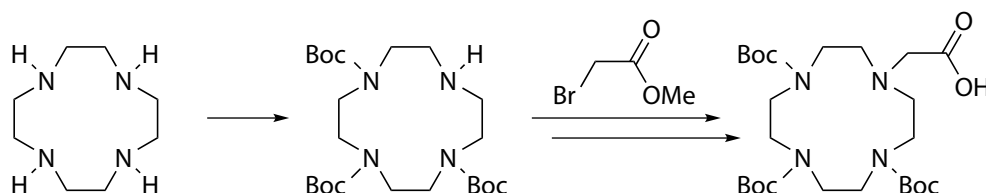


Abb. 48: Schutzgruppenbasierte Substitutionsreaktion eines Cyclens,^[141] bei der eine Carbonsäure über den Umweg des Esters zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen mit den Boc-Schutzgruppen eingeführt wurde.

2.6.2 Bicyclen durch *N*-Substitution

Einen weiteren interessanten Typ *N*-substituierter Cyclame stellen die bicyclischen Derivate dar, die über eine modifizierte Cyclam-Synthese erhalten werden können. Zunächst wird das 1,3-Diaminopropan mit zwei Äquivalenten Chloressigsäurechlorid umgesetzt. Nun kann dieses Fragment, das ein elektrophiles Analogon zum nukleophilen 1,4,8,11-Tetraazaundecan, dem 2,3,2-tet, darstellt, mit einem zuvor dargestellten 1-Oxo-4,8-diazacyclodecan zum Bicyclus umgesetzt werden (Abb. 49).^[142]

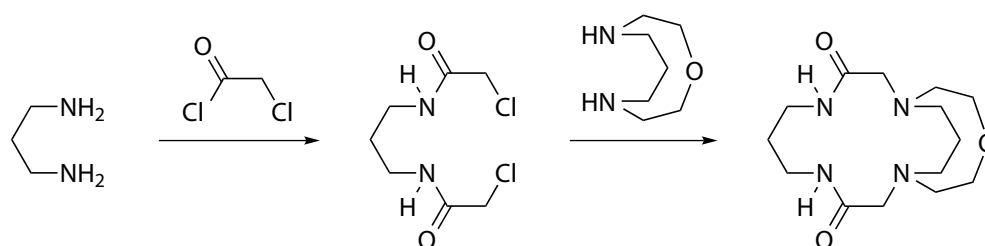


Abb. 49: Synthesestrategie zur Darstellung eines bicyclischen zweifach *N*-substituierten Cyclams;^[142] das Cyclam-Derivat wird nach Reduktion mit Diboran des abgebildeten Diamids erhalten.

Die Synthese des 1-Oxo-4,8-diazacyclodekan kann analog der im folgenden präsentierten Darstellung des 1-Thia-4,8-diazacyclodekan erfolgen, indem statt des Thiodiglycolylchlorides die Oxo-Verbindung des Diglycolylchlorides verwendet wird. Das 1,3-Diaminopropan verdrängt die Chloride der Carbonylfunktionen und bildet ein cyclisches Diamid, das im Anschluß mittels Diboran in Tetrahydrofuran reduziert wird (Abb. 50).^[143]

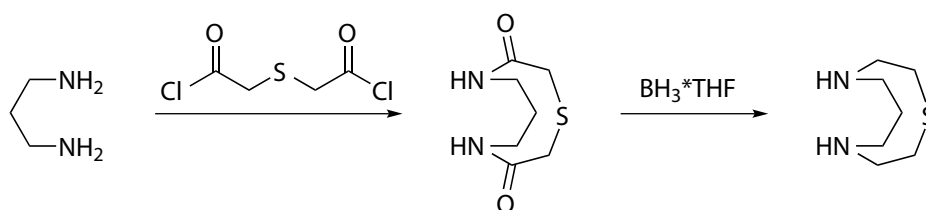


Abb. 50: Präparation des 1-Thio-4,8-diazacyclodecan mittels Amidbildung des entsprechenden Diamins mit dem Säurechlorid,^[143] Durch Verwendung des Diglycolylchlorides kann die analoge Oxo-Verbindung erzeugt werden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Analytische Methoden

3.1.1 Röntgen-Einkristalldiffraktometrie und -strukturanalyse

Zur Vermessung der erhaltenen Einkristalle standen zwei verschiedene Einkristall-Goniometer zur Verfügung. Die Auswahl und Präparation auf den Goniometerköpfen erfolgte auf dieselbe Weise:

Kristallauswahl und Präparation:

Die Auswahl der Einkristalle erfolgte unter einem Polarisationsmikroskop zur Bestimmung der optischen Auslöschung und der Größe mittels integrierter Skala. Die ausgewählten Einkristalle, die eine rasche Zersetzung an der Atmosphäre zeigten, wurden in wasserfreies Paraffin eingebracht, um den Luftkontakt zu minimieren. Die Kristalle wurden mittels Schliiffett auf Glaskapillaren von 0.3 mm Durchmesser auf einem Goniometerkopf befestigt und in einem Kaltgasstrom vermessen.

Einkristallgoniometer IPDS der Firma STOE:

Die Röntgenstrahlung wurde mittels einer Molybdän-Röhre erzeugt, die mit einer Spannung von 50 kV und einer Stromstärke von 30 mA betrieben wurde. Für die Messung selbst wurde mittels eines Graphit-Monochromators die $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ausgewählt. Als Detektorsystem verfügt das Goniometer über eine Bildplatte (Image Plate Detector System), die mit einem Laser ausgelesen wird. Der Kaltgasstrom von 213 K wurde mit einem Cryostream Cooler der Firma OXFORD SYSTEMS generiert.

Einkristallgoniometer KAPPA APEX II der Firma BRUKER:

Die Röntgenstrahlung wurde durch eine Kupfer-Röhre generiert, die mit einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 30 mA betrieben wurde. Durch einen Graphit-Monochromator wurde die $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ausgewählt. Der Kaltgasstrom mit einer Temperatur von 173 K bzw. 213 K wurde durch einen Cryostream der Firma OXFORD SYSTEMS erzeugt.

Strukturrechnung und Verfeinerung:

Die Strukturrechnungen wurden mit der Software WinGX durchgeführt.^[144] Die Adsorptionskorrektur wurde für die Messungen, die am IPDS durchgeführt wurden, mit der MULABS Funktion des PLATON Software-Pakets berechnet.^[145] Die Strukturrechnung erfolgte mit der Software SHELXS 97 und die Verfeinerung mit der Software SHELXL 97.^[146,147]

3.1.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (P-XRD)

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden in Transmission mit einem StadiP Diffraktometer der Firma STOE aufgenommen. Zur Vermessung der Pulver wurde CuK α -Strahlung verwendet, die mittels einer Kupfer-Röhre und eines Germanium(111)-Kristalls erzeugt und selektiert wurde. Der Detektor ist ein PSD (Positional Sensitive Detector). Die Auswertung erfolgte mit der Software WinXPow 1.08 der Firma STOE.

Die Proben wurden mit einem Mörser zerkleinert, wobei eine Zersetzung durch die mechanische Belastung größtmöglich vermieden wurde. Das Pulver wurde zwischen röntgenamorphen Folien vermessen.

3.1.3 Thermogravimetrische Messungen (TG-DTA)

Die thermogravimetrischen Messungen wurden an einem Simultaneous Thermal Analyser 429 der Firma NETZSCH durchgeführt. Zur Auswertung der Daten wurde die Software Proteus Thermal Analysis 4.3.1 verwendet. Die Proben wurden in einem offenen Korundtiegel ohne Deckel in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C mit einer Aufheizrate von 5 °C min⁻¹ in einer dynamischen Luftatmosphäre vermessen.

3.1.4 Kernspinresonanzspektroskopie (¹H/¹³C-NMR)

Die NMR-Spektren (Nuclear Magnetic Resonance) der in Lösung vermessenen Proben wurden an einem DPX200 Advance mit einer Frequenz von 200 MHz bzw. an einem DPX400 Advance mit einer Frequenz von 400 MHz der Firma BRUKER aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel sind entsprechend angegeben. Die Akquisition erfolgte mit der Software TopSpin 1.3 und die Prozessierung mit der Software TopSpin 3.0 der Firma BRUKER. Die Spektren wurden auf das Restlösungsmittelsignal der deuterierten Lösungsmittel kalibriert.

3.1.5 Flüssigchromatographie-Massenspektroskopie (LC-MS)

Die massenspektroskopischen Aufnahmen erfolgten an einem Micromass UK Limited-Massenspektrometer der Firma MICROMASS, nachdem die Probenlösung mittels einer Flüssigchromatographie mit dem Gerät Waters 2695 der Firma WATERS in ihre Einzelkomponenten getrennt wurden. Als Säulenmaterial wurde eine Reversed-Phase-Säule verwendet. Die Chromatographie wurde mit einem Lösungsmittelgradienten betrieben, wobei mit einem Lösungsmittelgemisch

von 90:10 Wasser/Methanol begonnen wurde und innerhalb von 5 min auf 100 % Methanol gewechselt wurde. Die Säule wurde für weitere 10 min mit reinem Methanol eluiert. Es wurden jeweils 1 mg Probe in 1 mL Methanol gelöst und um den Faktor 100 verdünnt. Sowohl die Messung als auch die Auswertung erfolgte mit der Software MassLynx v4.1 der Firma WATERS.

3.1.6 Infrarotspektroskopische Messungen

Die infrarotspektroskopischen Analysen wurden an einem TENSOR 27 der Firma BRUKER durchgeführt, wobei diese in Reflexion mittels der ATR-Einheit (abgeschwächte Totalreflexion) in einem Messbereich von 4000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} vermessen wurden. Dazu wurde jeweils eine Spatelspitze einer pulverförmigen Probe bzw. ein entsprechend großer Tropfen einer flüssigen bzw. öligen Probe auf den Proben Tisch der ATR-Einheit platziert. Die Messung sowie die Auswertung erfolgte mit der Software OPUS der Firma BRUKER.

3.2 Konzentrationskontrolle

3.2.1 [Cu(cyclam)adc]·2MeOH

In einem 250 mL-Rundkolben werden 998 mg Kupferacetat-Monohydrat (5 mmol) in 100 mL Methanol gelöst und anschließend 1001 mg Cyclam (5 mmol) hinzugegeben. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von türkis nach tiefviolett. Nun wird eine Lösung aus 570 mg Acetylendicarbonsäure (5 mmol) in 50 mL Methanol zügig zu der ersten gegeben. Die Reaktionslösung entspricht nun einem Verdünnungsgrad von 1:750. Dabei setzt schnell eine Kristallisation ein. Nach einigen Minuten werden tiefviolette Einkristalle der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2MeOH erhalten.

3.2.2 [Zn(cyclam)adc]·1MeOH

In einem 250 mL-Rundkolben werden 1098 mg Zinkacetat-Dihydrat (5 mmol) in 100 mL Methanol gelöst und mit 1001 mg Cyclam versetzt. Anschließend wird eine Lösung aus 570 mg Acetylendicarbonsäure (5 mmol) in 50 mL Methanol zügig hinzugegeben. Die Reaktionslösung entspricht nun einem Verdünnungsgrad von 1:750. Es setzt schnell eine Kristallisation ein, wobei nach einigen Minuten klare farblose Einkristalle der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·1MeOH erhalten werden.

3.3 Temperaturkontrolle

3.3.1 [Ni(cyclam)abdc]·1DMF

In einem dickwandigen 100 mL-Schott-Duran-Schraubdeckelglas wird eine Lösung aus 129 mg Nickelperchlorat-Hexahydrat (0.5 mmol), 100 mg Cyclam (0.5 mmol) und 135 mg Azophenyl-4,4'-dicarbonsäure (0.5 mmol) in 15 mL Dimethylformamid hergestellt. Diese wird für drei bis sechs Tage in einem Umluftofen bei 110°C geheizt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von orange-rot zu dunkelrot-braun. Nach drei Tagen werden rubinrote Kristalle der Verbindung [Ni(cyclam)abdc]·1DMF mit Mikrometerabmessungen und nach sechs Tagen solche mit Millimeterabmessungen erhalten.

3.3.2 [Ni(cyclam)bdc]·2MeOH

In einem dickwandigen 100 mL-Schott-Duran-Schraubdeckelglas werden eine pinkfarbene Lösung aus 124 mg Nickelacetat-Tetrahydrat (0.5 mmol) und 100 mg Cyclam (0.5 mmol) in 25 mL Methanol und eine farblose Lösung aus 83 mg Benzoesäure (0.5 mmol) in 10 mL Dimethylformamid miteinander vereinigt. Diese wird in einem Umluftofen bei 100°C geheizt. Nach zehn Minuten werden hellviolette Einkristalle der Verbindung [Ni(cyclam)bdc]·2MeOH erhalten.

3.3.3 [Cu(cyclam)bdc]·2MeOH

In einem dickwandigen 100 mL-Schott-Duran-Schraubdeckelglas wird eine tiefviolette Lösung aus 100 mg Kupferacetat-Monohydrat (0.5 mmol) und 100 mg Cyclam (0.5 mmol) mit einer farblosen Lösung aus 83 mg Benzoesäure (0.5 mmol) in 10 mL Dimethylformamid vereinigt. Diese Lösung wird in einem Umluftofen geheizt, wobei tiefviolette Einkristalle der Verbindung [Cu(cyclam)bdc]·2MeOH bei einer Temperatur von 100°C nach zehn Minuten, bei 80°C nach zwanzig Minuten und bei 60°C nach dreißig Minuten erhalten werden.

3.4 pH-Wert-Kontrolle

3.4.1 [Cu(cyclam)abdc]·2DMF

In einem 250 mL-Rundkolben wird eine tiefblaue Lösung aus 85 mg Kupferchlorid-Dihydrat (0.5 mmol) und 100 mg Cyclam (0.5 mmol) in 30 mL Dimethylformamid vorgelegt. Nun werden 135 mg Azophenyl-4,4'-dicarbonsäure (0.5 mmol) in 70 mL Dimethylformamid gelöst hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch entspricht einem Verdünnungsgrad von ca. 1:2600. Diese Lösung wurde in einem Exsikkator über Triethylamin für drei Tage gelagert. Nach Ablauf der drei Tage wurden dunkelbraune Einkristalle der Verbindung [Cu(cyclam)abdc]·2DMF erhalten.

3.5 Löslichkeitskontrolle: Polarität des Lösungsmittelgemisches

3.5.1 [Zn(cyclam)abdc]·2MeOH

In einem 250 mL-Rundkolben werden 55 mg Zinkacetat-Dihydrat (0.25 mmol), 50 mg Cyclam (0.25 mmol) mit 50 mL Methanol vermischt. Anschließend werden 79 mg des Natriumsalzes der Azophenyl-4,4'-dicarbonsäure (0.25 mmol) hinzugefügt. Die Lösung entspricht einem Verdünnungsgrad von 1:5000. Diese Mischung wird in einen Exsikkator über Diethylether für drei Tage gelagert. Nach Ablauf der drei Tage wurden orangefarbene Einkristalle der Verbindung [Zn(cyclam)abdc]·2MeOH erhalten.

3.6 Koordinationskontrolle: Modulator

3.6.1 [Ni(cyclam)adc]·2HOAc

Zunächst wird in einem 100 mL-Rundkolben eine Lösung aus 124 mg Nickelacetat-Tetrahydrat (0.5 mmol) und 100 mg Cyclam (0.5 mmol) in 40 mL Methanol hergestellt. Diese wird nun mit 15 mL Essigsäure (262.3 mmol) versetzt, wobei eine Farbänderung von pink nach gelb-orange eintritt. Nun wird eine Lösung aus 57 mg Acetylendicarbonsäure (0.5 mmol) in 10 mL Methanol hinzugefügt, gefolgt von 20 mL Dimethylformamid. Unter reduziertem Druck werden nun das Lösungsmittel Methanol und der Modulator Essigsäure langsam entfernt, wodurch nach einigen Stunden Einkristalle der Verbindung [Ni(cyclam)adc]·2HOAc erhalten werden.

3.6.2 [Cu(cyclam)adc]·2HOAc

In einem 100 mL-Rundkolben werden 100 mg Kupferacetat-Monohydrat (0.5 mmol) zusammen mit 100 mg Cyclam (0.5 mmol) in 40 mL Methanol gelöst, wobei eine violette Lösung entsteht. Anschließend werden 15 mL Essigsäure (262.3 mmol) hinzugefügt, gefolgt von einer Lösung aus 57 mg Acetylendicarbonsäure (0.5 mmol) in 10 mL Methanol. Nach Zugabe von 20 mL Dimethylformamid werden das Lösungsmittel Methanol und der Modulator Essigsäure unter reduziertem Druck entfernt. Dabei werden innerhalb einiger Stunden tiefviolette Einkristalle der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2HOAc erhalten.

3.6.3 [Zn(cyclam)adc]·2HOAc

Nacheinander werden in einem 100 mL-Rundkolben 110 mg Zinkacetat-Dihydrat (0.5 mmol), 40 mL Methanol, 100 mg Cyclam (0.5 mmol) und 15 mL Essigsäure (262.3 mmol) vermischt. Nun werden noch 57 mg Acetylendicarbonsäure in (0.5 mmol) 10 mL Methanol gelöst zugesetzt. Nach Zugabe von 20 mL Dimethylformamid werden das Lösungsmittel Methanol und der Modulator Essigsäure unter reduziertem Druck entfernt, wobei nach einigen Stunden farblose Einkristalle der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·2HOAc erhalten werden.

3.7 Modulierte Synthese von besonderen Verbindungen und Fragmenten

3.7.1 [Cu(cyclam)(HOAc)₂](Hadc)₂

In einem 100 mL-Rundkolben werden 100 mg Kupferacetat-Monohydrat (0.5 mmol) in 40 mL Methanol gelöst und mit 100 mg Cyclam versehen. Dabei wird eine violettfarbene Lösung erhalten. Dieser Lösung werden 15 mL Essigsäure (262.3 mmol) zugesetzt, gefolgt von einer Lösung aus 114 mg Acetylendicarbonsäure (1.0 mmol). Nach weiterer Zugabe von 20 mL Dimethylformamid werden das Lösungsmittel Methanol und der Modulator Essigsäure unter reduziertem Druck entfernt. Nach einigen Stunden werden tiefviolette Einkristalle der Verbindung [Cu(cyclam)(HOAc)₂](Hadc)₂ erhalten.

3.7.2 [Ni(cyclam)(ac)₂]

Zunächst werden in einem 100 mL-Rundkolben 124 mg Nickelacetat-Tetrahydrat (0.5 mmol) in 40 mL Methanol mit 100 mg Cyclam (0.5 mmol) umgesetzt, wobei sich die Lösung pink färbte. Anschließend werden 15 mL Essigsäure (262.3 mmol) beigemischt, gefolgt von einer Lösung aus 114 mg Acetylendicarbonsäure in 10 mL Methanol. Danach werden noch 40 mL Dimethylformamid hinzugefügt und das Lösungsmittel Methanol sowie der Modulator Essigsäure unter reduziertem Druck entfernt, wobei nach einigen Stunden hellviolette Einkristalle der Verbindung [Ni(cyclam)(ac)₂] erhalten werden.

3.8 Aquokomplexe

3.8.1 [Ni(cyclam)(H₂O)₂]adc·4H₂O

Aus einer Reaktion von 124 mg Nickelacetat-Tetrahydrat (0.5 mmol) mit 100 mg Cyclam (0.5 mmol) gefolgt von 57 mg Acetylendicarbonsäure (0.5 mmol) in 50 mL Methanol wurde schnell präzipitierendes polykristallines Produkt, vermutlich der Zusammensetzung [Ni(cyclam)adc], erhalten. 30 mg dieses polykristallinen Materials wurden in 1 mL deuterierten Wassers gelöst. Nach einigen Stunden bildeten sich hellviolette Einkristalle der Verbindung [Ni(cyclam)(D₂O)₂]adc·4D₂O.

3.8.2 [Cu(cyclam)(H₂O)₂]adc·2H₂O

Nachdem die Einkristalle der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2MeOH aus einer Reaktion, wie sie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben wird, durch Filtration abgetrennt wurden, wird das Filtrat an Atmosphäre gelagert, wobei das Methanol verdunstet und eine weitere Präzipitation einer zweiten tiefvioletten einkristallinen Phase der Verbindung [Cu(cyclam)(H₂O)₂]adc·2H₂O beobachtet werden kann.

3.8.3 [Zn(cyclam)(H₂O)₂]adc·4H₂O

In einem 100 mL-Rundkolben werden 110 mg Zinkacetat-Dihydrat (0.5 mmol) in 20 mL Wasser gelöst und mit 100 mg Cyclam (0.5 mmol) umgesetzt. Anschließend werden 57 mg Acetylendicarbonsäure (0.5 mmol) hinzugefügt. Aus diesem Gemisch präzipitieren farblose Einkristalle der Verbindung [Zn(cyclam)(H₂O)₂]adc·4H₂O.

3.8.4 [Ni(cyclam)(H₂O)₂]abdc

In einem 100 mL-Rundkolben werden 124 mg Nickelacetat-Tetrahydrat (0.5 mmol) 20 mL Methanol gelöst und mit 100 mg Cyclam umgesetzt, wobei die Reaktionslösung sich blau-violett färbt. Nun werden 157 mg des Natrium-azophenyl-4,4'-dicarboxylats (0.25 mmol) in 30 mL Wasser gelöst und zu der methanolischen Lösung hinzugefügt. Durch Verdampfen der Lösungsmittel an der Atmosphäre wurden große hellviolette Einkristalle mit Millimeterabmessungen der Verbindung [Ni(cyclam)(H₂O)₂]abdc erhalten.

3.8.5 [Zn(cyclam)(H₂O)₂]abdc

In einem 100 mL-Rundkolben werden 110 mg Zinkacetat-Dihydrat (0.5 mmol) mit 100 mg Cyclam (0.5 mmol) in 20 mL Wasser gelöst. Zu dieser methanolischen Lösung wird eine wässrige Lösung aus 157 mg Natrium-azophenyl-4,4'-dicarboxylat in 30 mL Wasser hinzugegeben. Durch Verdampfen der Lösungsmittel an der Atmosphäre wurden große farblose Einkristalle im Millimetermassstab der Verbindung [Zn(cyclam)(H₂O)₂]abdc erhalten.

3.8.6 [Cu(cyclam)(H₂O)₂][Cu(cyclam)(adc)₂]·2MeOH

In einem 100 mL-Rundkolben wurden 100 mg Kupferacetat-Monohydrat (0.5 mmol) in 10 mL Methanol gelöst und anschließend werden 100 mg Cyclam (0.5 mmol) hinzugegeben. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von türkis nach tief violett. Nun wird eine Lösung aus 57 mg Acetylendicarbonsäure (0.5 mmol) in 5 mL Methanol zügig zu der ersten gegeben. Die Reaktionslösung entspricht nun einem Verdünnungsgrad von 1:750. Erst nach einigen Stunden setzt eine Kristallisation ein, aus der tief violette Einkristalle der Verbindung [Cu(cyclam)(H₂O)₂][Cu(cyclam)(adc)₂]·2MeOH erhalten wurden.

3.8.7 [Zn(cyclam)(H₂O)₂][Zn(cyclam)(adc)₂]·2MeOH

In einem 100 mL-Rundkolben wurden 110 mg Zinkacetat-Dihydrat (0.5 mmol) in 10 mL Methanol gelöst und mit 100 mg Cyclam versetzt. Anschließend wird eine Lösung aus 57 mg Acetylendicarbonsäure (0.5 mmol) in 5 mL Methanol zügig hinzugegeben. Die Reaktionslösung entspricht nun einem Verdünnungsgrad von 1:750. Eine Kristallisation setzte erst nach einigen Stunden ein, wobei klare farblose Einkristalle der Verbindung [Zn(cyclam)(H₂O)₂][Zn(cyclam)(adc)₂]·2MeOH erhalten werden.

3.9 Synthese von kristallsolvensfreien Metall-Cyclam-Komplexen

3.9.1 [Cu(cyclam)Cl₂]

In 40 mL Dimethylformamid wurden nacheinander 85 mg Kupfer(II)chlorid-Dihydrat (0.5 mmol) und 100 mg Cyclam (0.5 mmol) gelöst. Hierbei änderte sich die Farbe von türkis nach tief blau bis violett. Anschließend wurden 135 mg Azophenyl-4,4'-dicarbonsäure (0.5 mmol) hinzugegeben und durch Erwärmen vollständig gelöst. Während des Abkühlens auf Raumtemperatur bildeten sich violette Einkristalle.

3.10 Synthese modifizierter Cyclame

3.10.1 Synthesestrategie nach VAN ALPHEN/STETTER

N,N',N'',N'''-Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan

Die Reaktion wurde mit einigen Abweichungen entsprechend der Anweisung aus der Literatur durchgeführt:^[133] Zu einer schnell gerührten Mischung aus 5.0 g *N,N'*-Bis-(2-Aminoethyl)-1,3-Propandiamin (31.3 mmol), 26.0 mL Triethylamin (19.0 g, 187.5 mmol) und 100 mL Dichlormethan wurden 21.0 mL Trifluormethansulfonsäureanhydrid (35.3 g, 125.0 mmol) bei -30 °C hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde lang gerührt, anschließend wurden weitere 10.5 mL Trifluormethansulfonsäureanhydrid (17.7 g, 62.5 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 90 mL 4N Natronlauge hinzugegeben. Die basische wässrige Phase wurde zweimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert, wobei die organischen Phasen verworfen wurden. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit konzentrierter Salzsäure auf pH 1 angesäuert und erneut mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt. Es wurden 13 g erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von ca. 60%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.94 (s, 2 H), 3.40-3.54 (m, 12 H), 9.70 (s, 2 H).

N,N',N'',N'''-Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,3-hydroxo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan

Die folgende Reaktion wurde nach einer leicht modifizierten Anweisung in der Literatur durchgeführt:^[133] In einem ausgeheizten 50 mL Rundkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 688 mg *N,N'*-Bis-(*N''*-trifluormethylsulfonyl-2-aminoethyl)-1,3-propanditriamid (1.0 mmol) zusammen mit 1.38 g Kaliumcarbonat (10.0 mmol) in 50 mL trockenem DMF vermischt, anschließend 218 mg 1,3-Dibromo-2-propanol hinzugegeben und für 4 Stunden lang bei 110 °C gerührt. Die Reaktion wurde mittels LC-MS-Analytik verfolgt, aus der hervorgeht, dass das anvisierte Produkt nicht erhalten werden konnte (Abschnitt 4.10.1).

5-*N*-Boc-Aminovaleriansäure

In einem 250 ml-Rundkolben werden 5.0 g (42.7 mmol) 5-Aminovaleriansäure und 7.2 g (85.4 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 120 mL Wasser unter Rühren bei 5 °C gelöst und zu einer Lösung aus 14.0 g (64.0 mmol) Boc-Anhydrid in 50 mL vorgekühltem 1,4-Dioxan gegeben. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde lang bei 0 °C gerührt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden 50 mL Wasser hinzugefügt. Die wässrige Phase wird zweimal mit Essigester extrahiert (2x 100 mL), während die organische Phase zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert (2x 100 mL) wird. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 10 %iger Salzsäure auf pH 1 gebracht und dreimal mit Essigester extrahiert (3x 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt, wobei das Produkt als weißes Pulver erhalten wird. Es wurden 5.5 g Produkt erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 60 %.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.46 (s, 9 H), 1.50-1.60 (m, 2 H), 1.60-1.75 (m, 2 H), 2.39 (t, J = 4.0 Hz, 2 H), 3.00-3.25 (m, 2 H).

1,3-Dibromo-2-propyl-5-(*N*-Boc-amino)-pentanoat

In einem 250 mL-Rundkolben werden 1.28 g DMAP (10.5 mmol) und 2.6 mL 1,3-Dibromo-2-propanol (25.4 mmol) zu einer Lösung aus 5.5 g 5-*N*-Boc-Aminovaleriansäure (25.4 mmol) in 150 mL trockenem Dichlormethan hinzugegeben und 15 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus 8.7 g DCC in 50 mL Dichlormethan tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt wurde. Das Produkt wurde durch Chromatographie (Silica) aus dem Rückstand als weißes Pulver isoliert (Toluol/Ethylacetat 6:1). Es wurden ca. 3.2 g Produkt erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 30%.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.45 (s, 9 H), 1.55 (p, J = 4.0 Hz, 2 H), 1.70 (p, J = 4.0 Hz, 2 H), 2.42 (t, J = 4.0 Hz, 2 H), 3.05-3.25 (m, 2 H), 3.62 (d, J = 2.0 Hz, 4 H), 5.16 (p, J = 2.0 Hz, 2 H).

1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanyl-5-(*N*-Boc-amino)-pentanoat

In einem ausgeheizten 100 mL-Rundkolben wurden 688 mg *N,N'*-Bis-(*N*^{''}-trifluoromethylsulfonyl-2-aminoethyl)-1,3-propanditriplamide (1.0 mmol) zusammen mit 1.38 g Kaliumcarbonat (10.0 mmol) in 50 mL trockenem DMF vermischt. Unter Schutzgas wurden 417 mg 1,3,-Dibromo-2-propanyl-5-(*N*-Boc-amino)-pentanoat (1.0 mmol) hinzugegeben und 4 h lang bei 110 °C gerührt. Die Reaktion wurde mittels LC-MS-Analytik verfolgt, aus der hervorgeht, dass das anvisierte Produkt nicht erhalten werden konnte (Abschnitt 4.10.1).

3.10.2 Synthesestrategie nach TABUSHI/KATO**1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanol-5,7dion**

Um die Reaktion mittels ¹H-NMR-Methoden zu verfolgen und zu analysieren, wurden in einem 50 mL-Rundkolben 160 mg *N,N'*-Bis-(2-Aminoethyl)-1,3-Propandiamin (1 mmol) und 175 mg Diethyl- α -hydroxy-malonat (1 mmol) in 10 mL deuteriertem Methanol gelöst und für zwei Tage refluxiert. Es wurden zu Beginn der Reaktion, nach einem bzw. nach zwei Tagen je 0.7 mL der Reaktionslösung für ein ¹H-NMR-Experiment entnommen.

Um entsprechend Material für die folgenden Reduktionsexperimente herzustellen, wurden 1,6 g *N,N'*-Bis-(2-Aminoethyl)-1,3-Propandiamin (10 mmol) und 1,8 g Diethyl- α -hydroxy-malonat in 50 mL Methanol gelöst und für 2 Tage refluxiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt ohne weitere Isolation weiter verwendet. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgt in Kapitel 4.10.2.

1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanol

In einem 100 mL-Rundkolben wurden 244 mg 6-Hydroxy-1,4,8,11-tetraazacyclocecan-5,7-dion (1.0 mmol) in THF dispergiert und 5.0 mL 1N Boran-Lösung in THF (5.0 mmol) unter kräftigem Rühren hinzugegeben. Die Reaktion wurde mittels LC-MS-Spektroskopie verfolgt.

3.10.3 Synthese vom „Coumarin-Cyclam“ nach KIMURA

7-(2-Phenyl)-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-5-on

Die Reaktion wurde entsprechend einer Anweisung aus der Literatur durchgeführt:^{[126],[127]} Um die Reaktion mittels ¹H-NMR-Methoden zu verfolgen und zu analysieren, wurden in einem 50 mL-Rundkolben 160 mg *N,N'*-Bis-(2-Aminoethyl)-1,3-Propandiamin und 146 mg Coumarin in 10 mL deuteriertem Methanol gelöst. Es wurden zu Beginn der Reaktion, nach einem bzw. nach zwei Tagen je 0.7 mL der Reaktionslösung für ein ¹H-NMR-Experiment entnommen. Die Reaktion bzw. die erhaltenen Produkte wurden mittels NMR-, MS- und IR-Spektroskopie untersucht. Die jeweiligen Auswertungen erfolgen in Kapitel 4.10.3.

3.10.4 Kombinierte Synthesestrategie nach VANALPHEN/STETTER und TABUSHI/KATO

1,9-Dichloro-3,7-diazanonan-2,8-dion

Die Synthese wurde gemäß einer Reaktionsanweisung aus der Literatur durchgeführt:^[142] Unter ständigem Rühren wurden 4.88 g 1,3-Diaminopropan (0.057 mol) in eine Emulsion aus 69 mL Chloroform und 34 mL Wasser unter Kühlung mittels eines Eisbades zugegeben. Zu dieser Mischung wurde simultan eine Lösung aus 13.9 mL Chloroacetylchlorid (0.172 mol) in 86 mL Chloroform und 22.36 g Kaliumcarbonat (0.162 mol) in 860 mL Wasser über einen Zeitraum von 1 h hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für zwei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor die organische Phase abgetrennt, zweimal mit Wasser extrahiert (2 x 100 mL und über Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde das Produkt als weißes Pulver erhalten. Das Produkt wurde mittels LC-MS-Methode untersucht (Abschnitt 4.10.4).

1-Oxo-4,8-diazacyclodecan-3,9-dion durch Umsetzung von Propylendiamin mit Diglycolylchlorid

Die Reaktion wurde einer in der Literatur veröffentlichten Reaktionsanweisung angelehnt, wobei in dieser Thiodiglycolylchlorid und Benzol eingesetzt wurden. Auch sind apparativ einige Änderungen vorgenommen worden:^[143] Sowohl 8.88 g Diaminopropan (0.12 mol) als auch 10.3 g Diglycolylchlorid (0.06 mol) wurden in je 50 mL Chloroform gelöst und simultan über einen Zeitraum von ca. 8 h zu 1 L Chloroform in einen 2 L Rundkolben unter starkem Rühren geleitet. Die Reaktion wurde mittels LC-MS-Analytik verfolgt, aus der hervorgeht, dass das anvisierte Produkt nicht erhalten werden konnte (Abschnitt 4.10.4).

1-Oxo-4,8-diazacyclodecan-3,9-dion durch Umsetzung von Propylendiamin mit 2-Chloroethylether

In einem 250 mL-Rundkolben wurden 1.0 mL 1,3-Diaminopropan (12 mmol) und 1.4 mL 2-Chloroethylether zusammen mit 10.0 g Kaliumcarbonat (72 mmol) in 100 mL Dimethylformamid vermischt und für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mittels LC-MS-Spektroskopie verfolgt. Die Reaktion wurde mittels LC-MS-Analytik verfolgt, aus der hervorgeht, dass das anvisierte Produkt nicht erhalten werden konnte (Abschnitt 4.10.4).

1-Oxo-4,8-diazacyclodecan-3,9-dion durch Umsetzung von Propylendiamin mit Diglycolysäurediethylester

In einem 50 mL-Rundkolben wurden 1.0 g Diglycolysäurediethylester (5.25 mmol) mit 389 mg 1,3-Diaminopropan (5.25 mmol) in 10 mL deuteriertem Methanol gelöst und zwei Tage lang refluxiert. Die Reaktion wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Dazu wurden je 0.7 mL zu Beginn, nach einem bzw. nach zwei Tagen entnommen und vermessen. Die Reaktion wurde mittels LC-MS-Analytik verfolgt, aus der hervorgeht, dass das anvisierte Produkt nicht erhalten werden konnte (Abschnitt 4.10.4).

4 Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits eingangs beschrieben, ist es das Ziel dieses Projektes, Beiträge zur Entwicklung eines Konzepts zur Darstellung sequenzdefinierter eindimensionaler Koordinationspolymere zu liefern. Bei der Synthese „einfacher“ Koordinationspolymere, also Verbindungen aus einer Sorte Linker und einer Sorte Konnektor, muss lediglich gewährleistet sein, dass nach der Vermischung der beiden Komponenten eine Reaktion stattfindet. Die Anordnung der Konnektoren sowie der Linker erfolgt im Rahmen der Selbstorganisation (self-assembly). Bei der Synthese eines sequenzdefinierten Koordinationspolymers sollen allerdings verschiedene Konnektoren bzw. Linker in einer vorgegebenen Reihenfolge miteinander verknüpft werden. Daher darf die Verknüpfung der Linker mit den Konnektoren nicht wie im Rahmen des self-assembly dem Zufall überlassen werden. Weiterhin muss die erfolgreiche Verknüpfung der Konnektoren mit den Linkern überprüft werden. Hierfür liefert die Einkristallstrukturanalyse Daten, auf deren Basis eindeutige Aussagen bezüglich der Konnektivität gemacht werden können.

Beide Aspekte erfordern eine Reaktionskontrolle: Einerseits sollen die individuellen Reaktionsbedingungen für die verschiedenen Konnektor/Linker-Kombinationen gefunden werden, andererseits muss die Reaktionsgeschwindigkeit so angepasst werden, dass die Produkte in einkristalliner Form erhalten werden. Daher wurden im ersten Teil der Arbeit anhand der Synthese einfacher Koordinationspolymere die möglichen Einflussparameter zur Bildung bzw. Kristallisation der Produkte untersucht (Abschnitt 4.2-4.6). Weiterhin wurden Reaktionsbedingungen identifiziert, die offensichtlich nicht die erwünschten Koordinationspolymere hervorbrachten (Abschnitt 4.7-4.9). Zudem wurden verschiedene Reaktionsbedingungen verwendet, um interessante Fragmente zur sequenzdefinierten Synthese zu erhalten bzw. um mögliche Einblicke in Reaktionsmechanismen zu erhalten (Abschnitt 4.7, 4.9). Im zweiten Teil der Arbeit wurden Synthesen durchgeführt, um Zugang zu substituierten Cyclamen zu erhalten. Dabei wurde einerseits versucht, ein um ein fünftes Donoratom erweitertes Cyclam darzustellen, das als Ligand eingesetzt ein Kettenende definiert, andererseits wurde versucht, einen Substituent einzuführen, der als Ausgang für weitere Substitutionen im Sinne der in der Einleitung vorgestellten Sequenzvariabilität des Koordinationspolymers wirken kann (Abschnitt 4.10).

4.1 Allgemeine Beobachtungen und Synthesestrategien

Die Ausgangssituation eines jeden Reaktionsansatzes bestand darin, dass gemäß der Stöchiometrie des gewünschten Produktes die Edukte äquimolar bezüglich Metall zu Cyclam zu Linker-Verhältnis, jeweils in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, nacheinander gemischt wurden. Lediglich bei der modulierten Synthese besonderer Fragmente wurde abweichend die doppelte äquimolare Menge an Linker hinzugegeben (Abschnitt 3.7, 4.7). Dabei wurde zunächst die Metallsalzlösung mit der Cyclam-Lösung vermischt, um den linearen Konnektor $[M(\text{cyclam})]^{2+}$ zu generieren und anschließend die Linker-Lösung hinzugegeben, um die Koordinationspolymere durch Koordination der linearen Linker an die linearen Konnektoren zu generieren. Wird die Menge an Lösungsmittel im Vergleich zu den gelösten Komponenten zu groß gewählt, so wird eine Lösung erhalten, die im verschlossenen Reaktionsgefäß über lange Zeiträume sich nicht zu verändern scheint. Wird das Verhältnis zu gering gewählt, so kann zumeist bereits während der Vermischung eine schnelle Kristallisation eines polykristallinen Produktes beobachtet werden, so dass keine Einkristalle erhalten werden können.

Möglichkeit der Strukturlösung aus röntgenographischen Pulverdaten

Solch polykristalline Produkte wurden röntgenographisch als Pulver untersucht; allerdings verfügten die Phasen über eine zu schlechte Kristallinität, als dass eine Strukturlösung durchgeführt werden konnte. Für eine Strukturlösung sind möglichst hochsymmetrische Kristallstrukturen geeignet. Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen kristallisieren meist in niedersymmetrischen triklinen oder monoklinen Systemen. Weiterhin werden Strukturvorschläge benötigt, die in Bezug auf das Koordinationspolymer durchaus gemacht werden können, allerdings nicht für die Anordnung der kettenförmigen Stränge zueinander. Daher erwies es sich als einfacher, die Reaktionen bzw. Kristallisationen dahingehend zu optimieren, dass Einkristalle erhalten wurden. Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie (P-XRD) wurde in dieser Arbeit einerseits verwendet, um die Struktur des ausgewählten Einkristalls mit dem gesamten Produkt zu vergleichen, andererseits, um die Lagerstabilität an der Atmosphäre zu untersuchen.

Strukturinformationen und thermische Stabilitäten aus der Thermogravimetrie (TG) bzw. Differenzthermoanalyse (DTA)

Aus thermogravimetrischen Analysedaten konnten Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Verbindungen erhalten werden. Aus diesen ließen sich jedoch bei den meisten hier vorgestellten Verbindungen keine eindeutigen Informationen bezüglich der Koordination ziehen.

Gerade die überraschende Konnektivität der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{HOAc})_2](\text{Hadc})_2$, deren absolute Struktur mittels der Einkristallstrukturanalyse ermittelt wurde, verdeutlicht diese Problematik. Aus der Information der Zusammensetzung und dem Vergleich mit anderen Strukturen

wäre die Vermutung naheliegender gewesen, die einseitig deprotonierte Acetylendicarbonsäure statt der Essigsäure als Liganden zu wählen; vgl. hierzu Abschnitt 4.7.1.

Strukturinformationen aus der Infrarot-Spektroskopie

Interessant wäre eine Analysemethode, mittels derer koordinierende Carboxylatfunktionen von nicht koordinierenden unterschieden werden können. Theoretisch sollte die Koordination einer Carboxylatfunktion an ein Metallzentrum die Schwingungseigenschaften verändern, so dass sich die Absorptionsbanden im IR-Spektrum verschieben. Tatsächlich ist dieser Unterschied zu gering, um als eindeutiger Beweis gelten zu können. Weiterhin bereiten Lösungsmittel wie Dimethylformamid oder Essigsäure, die als Kristallsolvens in die Struktur eingelagert sind und selbst Carbonyl-/Carboxylfunktionen enthalten, Schwierigkeiten.

Strukturlösung aus röntgenographischen Einkristalldaten

Die Analysemethode, mit der sich sowohl die Zusammensetzung als auch die Konnektivität der Verbindung einwandfrei aufklären lässt, ist die Einkristallstrukturanalyse. Mit Hilfe dieser kann bestimmt werden, welche Bestandteile als Liganden an der Koordinationssphäre beteiligt sind und welche Bestandteile als Gastsolventien auftreten. Gerade Verbindungen wie $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$ (Abschnitt 4.8.4), $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$ (Abschnitt 4.8.5) oder $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{HOAc})_2](\text{Hadc})_2$ (Abschnitt 4.7.1) zeigen, dass bei diesen die tatsächliche Struktur nicht der entspricht, die zu erwarten gewesen wäre.

Diese Methode setzt aber natürlich voraus, dass das Produkt in einkristalliner Form erhalten wird. Um dieses Vorhaben realisieren zu können, müssen entweder die Konzentrationsverhältnisse oder entsprechende Reaktionsparameter so optimiert werden, dass die Reaktion nicht derart schnell Produkt generiert, dass eine rapide ansteigende Konzentration des Produktes zu einer Kristallisation polykristallinen Materials führt, dafür aber hinreichend zügig Produkt hervorbringt, dass nach Erzeugung einer gewissen Anzahl an Kristallisationskeimen diese auch zu vermessbar großen Einkristallen wachsen.

Somit ist es notwendig, Einfluss auf die Bildung der Koordinationspolymere und deren Kristallisation aus der Lösung zu nehmen. In der Abb. 51 ist schematisch dargestellt, wie ausgehend von der Wahl der Edukte bis hin zur Analytik der erhaltenen Produkte vorgegangen wurde, um Zugang zu neuen Koordinationspolymeren zu erhalten.

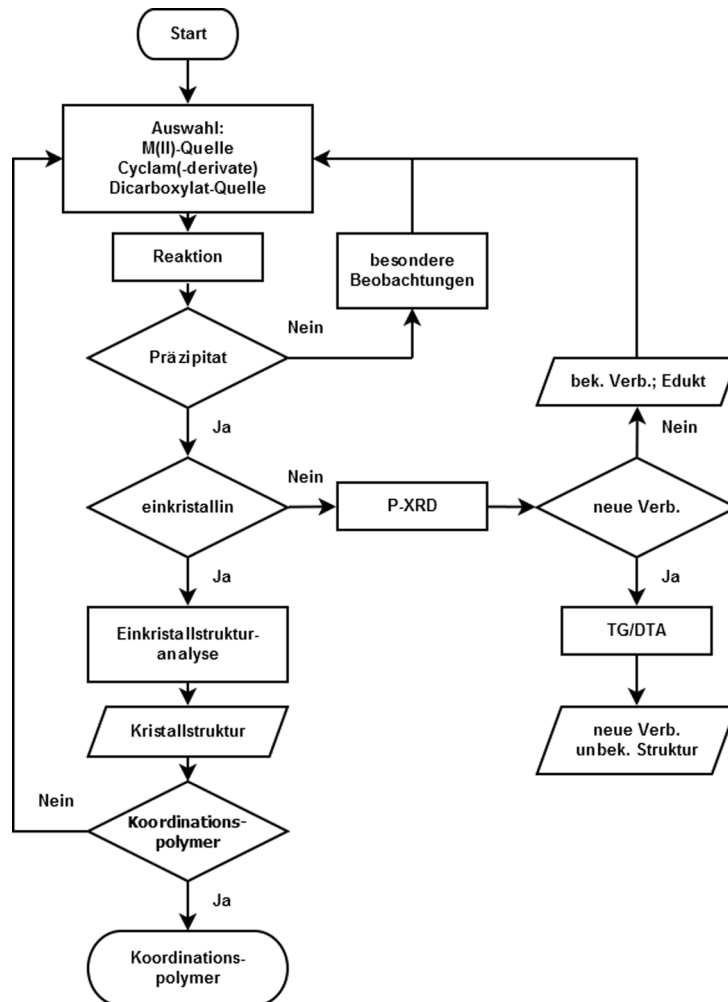


Abb. 51: Fließschema der allgemeinen Strategie, mittels derer eine Synthese so angepasst werden kann, dass nach Möglichkeit ein Koordinationspolymer in einkristalliner Form erhalten wird.

Begonnen wird mit einer Auswahl aus Metallsalz-Quelle, Cyclam und Dicarboxylat-Quelle. Dabei kann zum Beispiel als Anion der Metallsalz-Quelle eine Base wie das Acetat gewählt werden, damit diese das Dicarboxylat aus der eingebrachten Dicarbonsäure durch Deprotonierung freisetzt. Diese Edukte werden einzeln in geeigneten Lösungsmitteln gelöst und gemischt. Sollte nach der Vermischung bzw. nach einer Reaktion kein Präzipitat erhalten werden, so wird unter Berücksichtigung besonderer Beobachtungen der bisherige Reaktionsansatz verändert, indem andere Edukte zum Einsatz kommen oder andere Lösungsmittel bzw. andere Mengenverhältnisse ausgewählt werden. Findet allerdings eine Präzipitation statt, wird entweder polykristallines oder

einkristallines Material erhalten. Wird polykristallines Präzipitat erhalten, dann dieses im Rahmen einer Röntgen-Pulverdiffraktometrie als neue oder bekannte Verbindung identifiziert werden. Im Falle einer neuen Verbindung lassen sich weitere Analysen am Pulver wie zum Beispiel thermogravimetrische Untersuchungen durchführen und somit weitere Informationen sammeln, wobei allerdings die Struktur unbekannt bleibt. Wird ein einkristallines Präzipitat erhalten, kann eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden, so dass anhand der Kristallstruktur ein etwaiges neues Koordinationspolymer, eine andere neue Struktur oder eine bekannte Struktur identifiziert werden kann.

Im Folgenden werden nun einerseits die variierten Parameter erläutert, mittels derer die Synthese beeinflusst wurde, andererseits die Einkristallstrukturen der neu dargestellten Verbindungen vorgestellt.

4.2 Konzentrationskontrolle

Zunächst werden Synthesen zur Darstellung von Einkristallen der bereits bekannten Verbindungen $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{MeOH}$ und $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 1\text{MeOH}$ vorgestellt.^[4] Einkristalle dieser Verbindungen wurden in der Vergangenheit erhalten, indem die Rundkolben mit den Reaktionsgemischen offen an der Atmosphäre gelagert wurden. Dabei verdampfte das Lösungsmittel Methanol, so dass entsprechend verlangsamte Kristallisationsprozesse die gewünschten Einkristalle hervorbrachten. Diese Reaktionsführung ist einerseits relativ langwierig, da erst nach einigen Tagen einkristalline Produkte erhalten werden konnten, andererseits auch recht undefiniert, da der Verdampfungsprozess stark von den Umgebungsparametern abhängt. Diese Form der Kristallisation ist in der Literatur als Verdampfungskristallisation bekannt und zählt zu den Standardmethoden, Verbindungen in einkristalliner Form zu erhalten.

Durch eine Änderung des Konzentrationsverhältnisses von ca. 1:2500 auf 1:750 konnte kurz nach Zugabe der Linker-Lösung zur $[\text{M}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Lösung eine rasch einsetzende Kristallisation von Einkristallen im Millimetermaßstab beobachtet werden. Um nachweisen zu können, dass unter diesen veränderten Reaktionsführungen die erwarteten Verbindungen entstehen, wurden Einkristallstrukturanalysen durchgeführt. Weiterhin wurden diese kristallinen Phasen mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie und thermogravimetrischen Analysen untersucht.

4.2.1 [Cu(cyclam)adc]·2MeOH

Die Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2MeOH kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll} a = 8.1805(3) \text{ \AA} & \alpha = 88.7(0)^\circ & V = 1041.6(8) \text{ \AA}^3 \\ b = 11.2842(4) \text{ \AA} & \beta = 77.34(0)^\circ & Z = 2 \\ c = 12.0448(4) \text{ \AA} & \gamma = 73.94(0)^\circ & \end{array}$$

In dieser Verbindung sind die Kupferatome oktaedrisch koordiniert, wobei die äquatorialen Positionen durch die vier Stickstoffatome des Cyclams besetzt sind und die axialen durch Sauerstoffatome der Carboxylatfunktionen des Acetylendicarboxylat-Linkers (Abb. 52). Dabei weisen die Koordinationssphären die für Kupfer typische Jahn-Teller-Verzerrung auf. Die Carboxylatfunktion wird neben der koordinativen Bindung über eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem der zugewandten Aminprotonen des Cyclams fixiert. Auf Grund des nichtchelatisierenden Charakters des Acetylendicarboxylat-Linkers verbindet dieser zwei Kupfer-Cyclam-Konnektoren miteinander, die wiederum zwei Linker axial koordinieren. Somit resultiert ein eindimensional unendliches Koordinationspolymer.

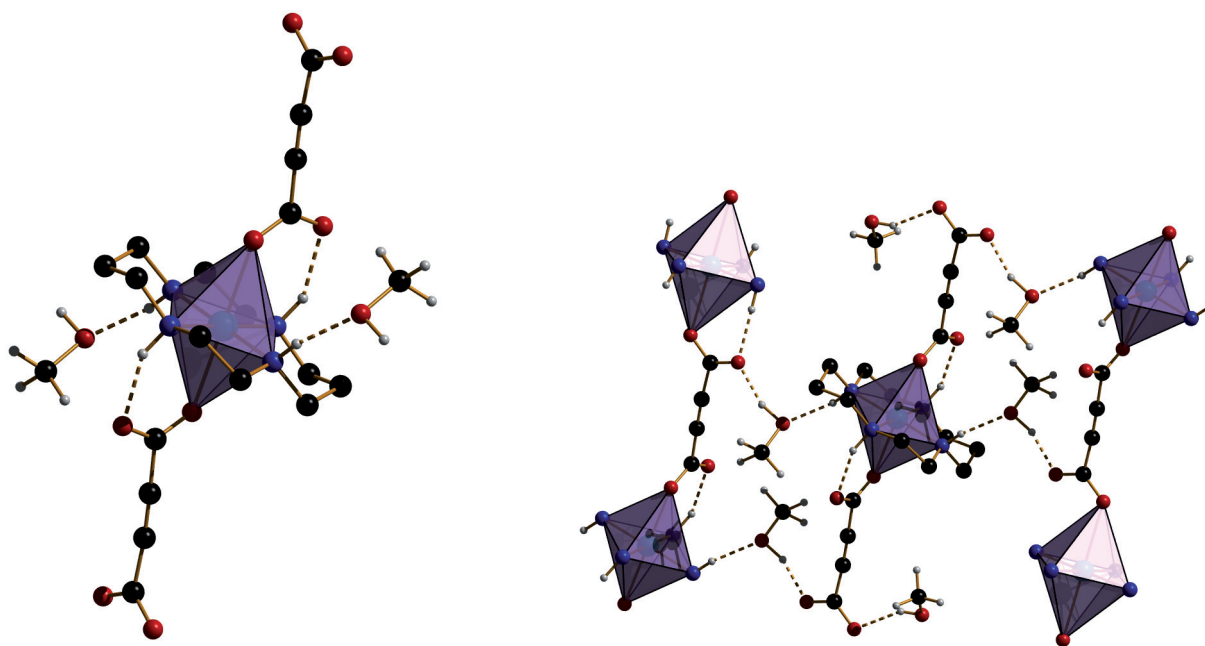


Abb. 52: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2MeOH. Links: oktaedrische Koordinationssphäre des Kupfers; äquatorial durch Cyclam, axial durch Acetylendicarboxylate. Ein wasserstoffverbrücktes Methanolkemol tritt als Kristallsolvens auf. Rechts: Das Kristallsolvens Methanol besetzt die Hohlräume, die durch die Anordnung der kettenförmigen Stränge entstehen. Die Methanolkemole werden durch je zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit jeweils einer Kupfer-Cyclam-Einheit und einem Linkermolekül fixiert.

Die kettenförmigen Stränge sind in der Struktur parallel zueinander angeordnet, wobei die benachbarten Ketten bezüglich eines Polymers jeweils um eine halbe Monomereinheit verschoben sind (Abb. 53). So wird eine höhere Raumerfüllung erreicht, da der Linker im Vergleich zu der Kupfer-Cyclam-Einheit verhältnismäßig schlank ist. Trotz dieser Anordnung befinden sich noch Hohlräume in der Struktur, die mit Methanol als Kristallsolvens gefüllt sind (Abb. 52). Innerhalb der Struktur befinden sich insgesamt zwei Moleküle Methanol pro Monomereinheiten des Koordinationspolymers.

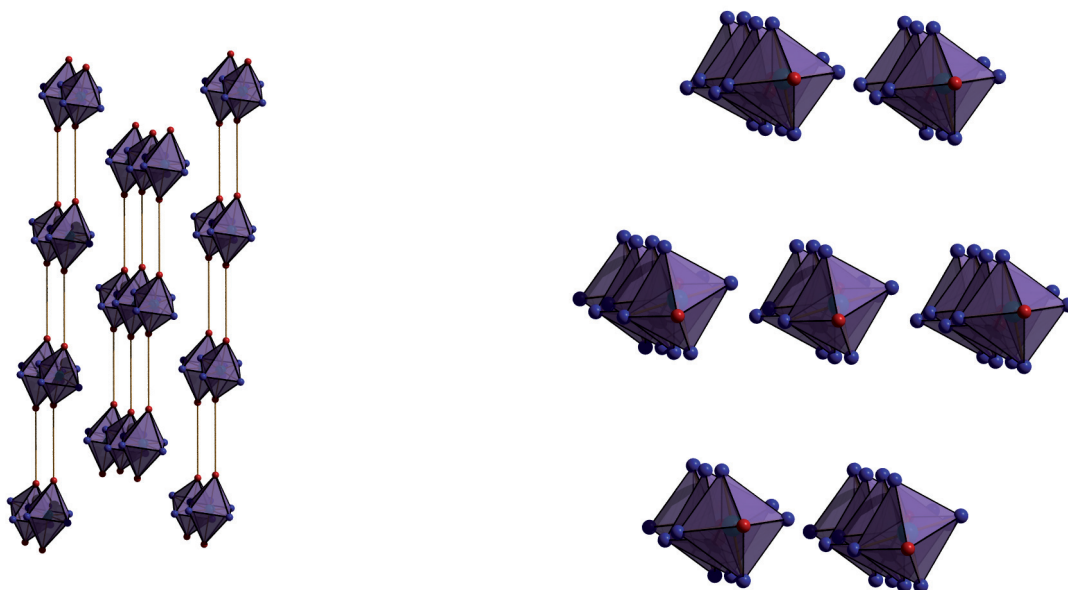


Abb. 53: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{MeOH}$. Parallele Anordnung der Ketten der Koordinationspolymere in der Struktur, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Links Seitenansicht, rechts Aufsicht.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen der Verbindung wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme und Thermogramme aufgenommen. Bereits bei der Auswahl eines geeigneten Kristalls für die Einkristallstrukturanalyse konnte eine rasche Verwitterung des Produktes beobachtet werden. Die zunächst klaren Kristalle wurden trüb. Ferner konnte unter dem Binokular sowie im Rasterelektronenmikroskop ein Aufbrechen der Oberflächen des Kristalls beobachtet werden (Abb. 54).

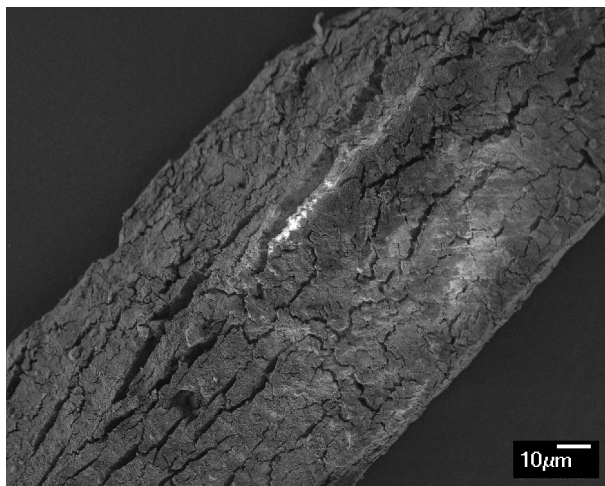


Abb. 54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines verwitterten Einkristalls der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{MeOH}$.

Daher wurde eine entsprechende Menge an Einkristallen frisch aus der Lösung entnommen, auf einem Filterpapier getrocknet und sofort thermogravimetrisch vermessen (Abb. 55). Im Thermogramm konnten insgesamt drei Stufen differenziert werden. Die erste Stufe konnte mit 15% der Freisetzung des Kristallsolvens Methanol zugeordnet werden und entspricht sehr gut dem berechneten Massenverlust von 16%. Die zweite und dritte Stufe wurden der Verbrennung der organischen Bestandteile des Cyclams und des Acetylendicarboxylats zugewiesen und betragen zusammen 68%. Somit beträgt die Restmasse 17%; sie konnte röntgenographisch als Kupfer(II)-oxid identifiziert werden. Die berechneten Werte liegen bei 67% Massenverlust bezüglich der organischen Bestandteile bzw. 18% bezüglich der Restmasse und stimmen ebenfalls sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten überein.

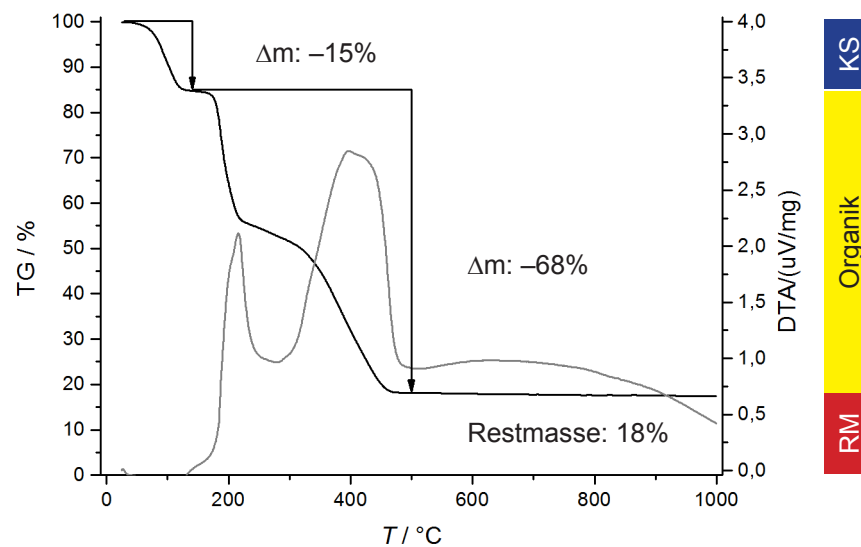


Abb. 55: Thermogramm der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{MeOH}$. Schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

Trotz verschiedenster Bemühungen gelang keine Aufnahme eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms der nichtverwitterten Phase. Dabei muss einerseits die Zeitdauer einer Röntgenbeugungsmessung erwähnt werden, andererseits müssen die Einkristalle zerrieben werden, um Textureffekte zu minimieren. Hierdurch wird die kristalline Phase einer mechanischen Belastung ausgesetzt, die zu Veränderungen führen kann. Der Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms mit dem aus den Einkristalldaten simulierten weist deutliche Unterschiede auf (Abb. 56).

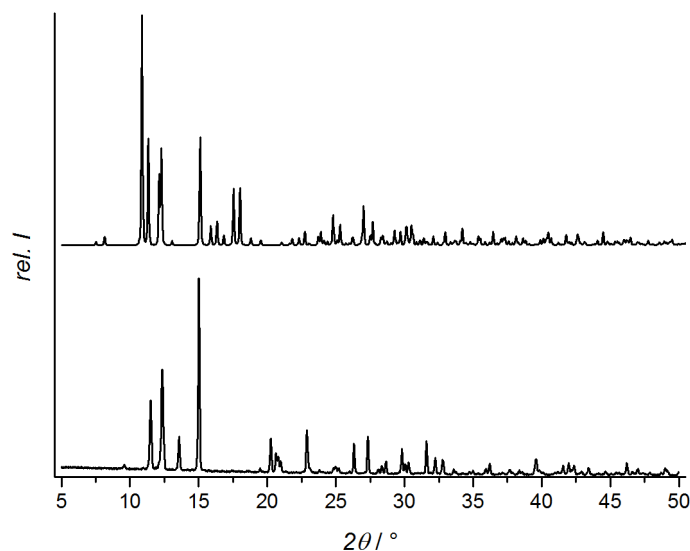


Abb. 56: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{MeOH}$.

4.2.2 [Zn(cyclam)adc]·1MeOH

Die Verbindung [Zn(cyclam)adc]·1MeOH kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ (29) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll} a = 12.7038(4) \text{ \AA} & \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ & V = 3670.9(2) \text{ \AA}^3 \\ b = 14.0191(4) \text{ \AA} & & Z = 8 \\ c = 20.6117(6) \text{ \AA} & & \end{array}$$

Die Zink-Ionen sind verzerrt oktaedrisch koordiniert. Zum einen spannen die vier Stickstoffatome des Cyclams keine quadratische äquatoriale Ebene auf, zum anderen liegen die Zink-Atome außerhalb der äquatorialen Ebene. Somit ergeben sich zwei verschiedene Bindungslängen bezüglich der axial koordinierten Sauerstoffatome zweier Acetylendicarboxylate mit 2.0469(1) Å und 2.8305(1) Å (Abb. 57). Das Cyclam nimmt eine leicht verzerrte *trans*(III)-Konfiguration ein. Wie schon bei der Kupfer-haltigen Verbindung kann aber auch hier beobachtet werden, dass je zwei Zink-Cyclam-Einheiten durch ein Acetylendicarboxylat koordiniert werden, wodurch sich eindimensional unendliche Koordinationspolymere ergeben (Abb. 57).

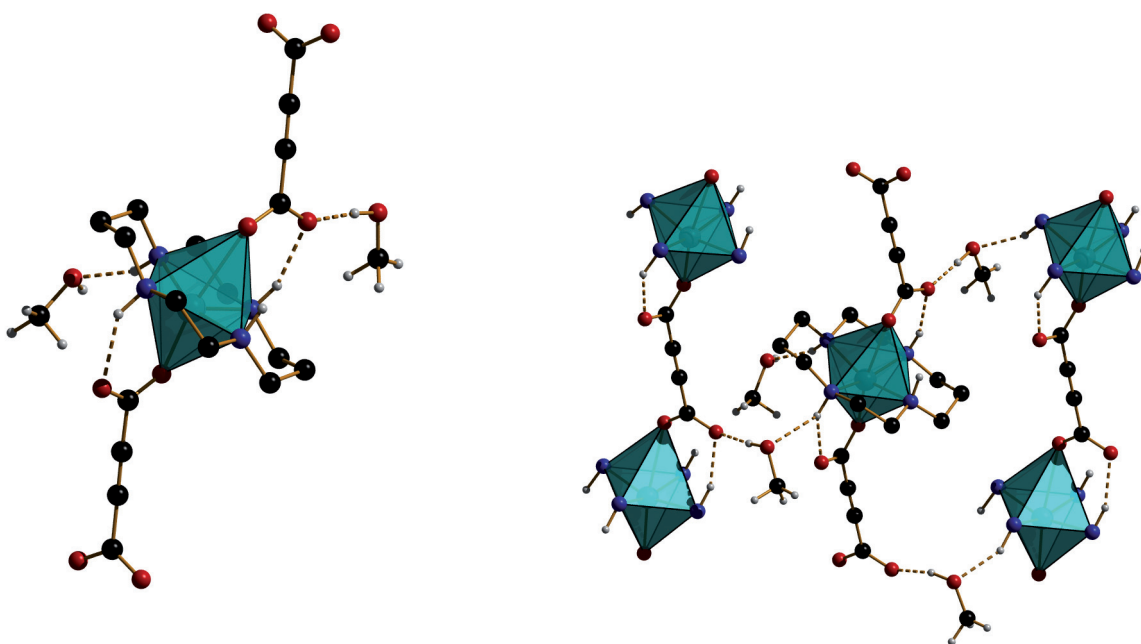


Abb. 57: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·1MeOH. Links: verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre des Zinks; äquatorial koordiniert durch Cyclam, axial durch Acetylendicarboxylate wie vorher. Rechts: Das Kristallsolvens Methanol besetzt die Hohlräume, die durch die Anordnung der kettenförmigen Stränge entstehen. Die Methanolkoleküle werden durch je zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit jeweils einer Zink-Cyclam-Einheit und einem Linker fixiert.

Diese polymeren Einheiten werden in der Struktur parallel zueinander angeordnet, wobei die benachbarten Ketten analog der Kupfer-haltigen Verbindung bezüglich eines Polymerstrangs jeweils um eine halbe Monomereinheit verschoben sind (Abb. 58). Auch in dieser Verbindung generiert eine solche Anordnung Hohlräume, die mit Methanolkolekülen als Kristallsolvens gefüllt sind. Allerdings befinden sich in der Zink-haltigen Verbindung lediglich halb so viele Methanolkoleküle wie in der Kupfer-haltigen (Abb. 58). Somit ergibt sich ein Verhältnis von einem Molekül Methanol pro Monomer Koordinationspolymer in der Struktur.

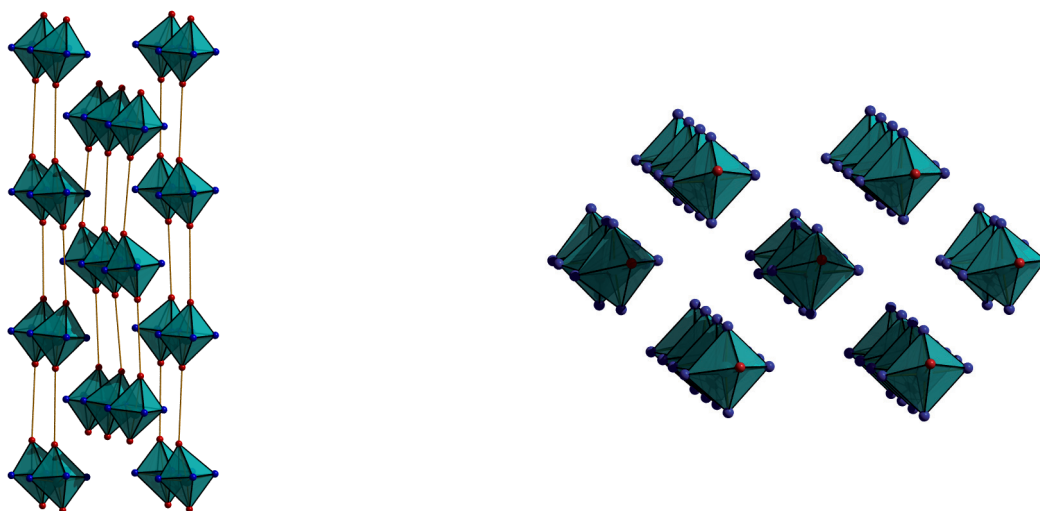


Abb. 58: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 1\text{MeOH}$. Parallele Anordnung der Koordinationspolymere in der Struktur, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Links Seitenansicht, rechts Aufsicht.

Auch diese Verbindung wurde röntgenographisch sowie thermogravimetrisch untersucht, wobei sich hier die Verwitterung der Kristalle über einen längeren Zeitraum hin erstreckte, so dass die Durchführung der Analysen weniger problematisch und auch die Anwendung der Röntgenpulverdiffraktometrie im Rahmen einer gewissen Toleranz möglich war. Trotz des verlangsamten Verwitterungsprozesses konnte dieser ebenfalls unter dem Binokular sowie im Rasterelektronenmikroskop verfolgt werden (Abb. 59). Die längsseite durch den Kristall verlaufenden Risse, die in der rasterelektronischen Aufnahme gut erkennbar sind, erwecken hierbei den interessanten Eindruck eines faserförmig aufgebauten Materials, das in gewisser Weise durch die Anordnung der Koordinationspolymere im Kristall gestützt wird.

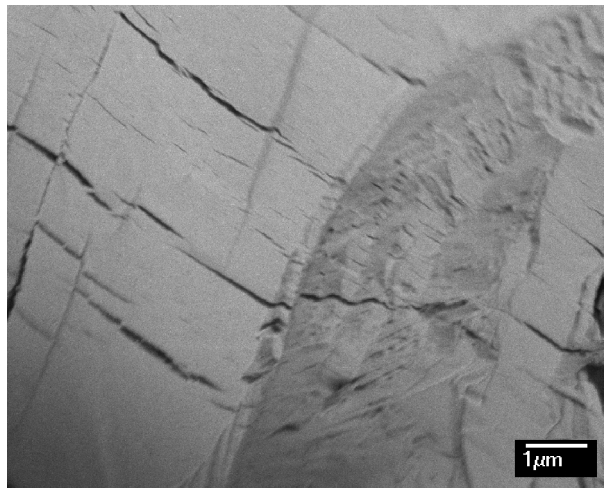


Abb. 59: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines verwitterten Einkristalls der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 1\text{MeOH}$.

Aus dem Thermogramm lassen sich diverse Zersetzungsstufen ermitteln, wobei die erste Stufe mit 7% Massenverlust dem Entweichen des Kristallsolvens Methanol zugeordnet wird und dem Massenverlust des theoretisch berechneten Wertes von 8% gut entspricht. Die weiteren Stufen wurden analog der Kupferverbindung der Verbrennung der organischen Bestandteile zugeordnet und als eine Stufe mit 73% ermittelt. Somit ergibt sich eine Restmasse von 20%, die röntgenographisch als Zink(II)oxid identifiziert wurde. Die entsprechenden theoretischen Werte betragen 72% und 20% und bestätigen somit die experimentell bestimmten (Abb. 60).

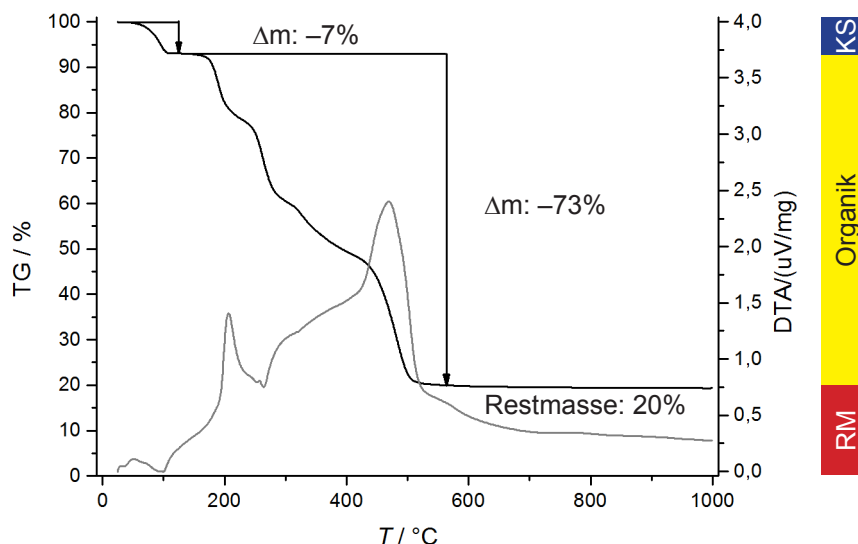


Abb. 60: Thermogramm der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 1\text{MeOH}$. Schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

Das experimentell bestimmte Röntgen-Pulverdiffraktogramm des kristallinen Produkts zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem aus den Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm. Die Abweichungen durch zusätzliche intensitätsschwache Reflexe bzw. Reflexverbreiterungen werden dem Verwitterungsprodukt zugeordnet (Abb. 61).

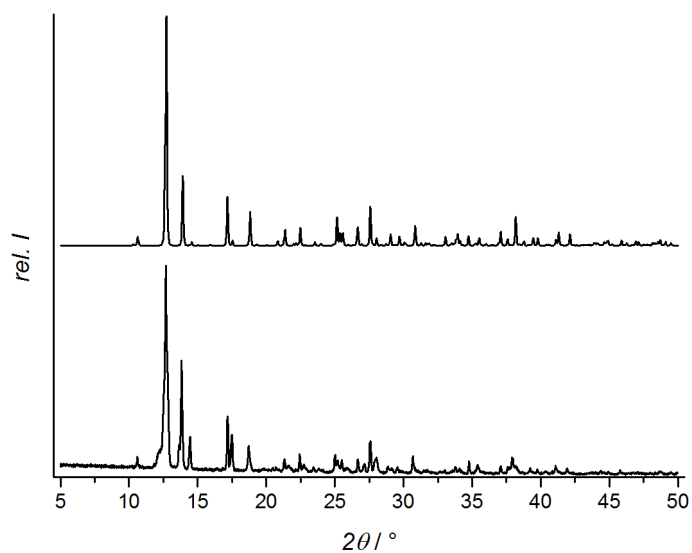


Abb. 61: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 1\text{MeOH}$.

4.3 Temperaturkontrolle

Ein weiterer Syntheseparameter, mit dem Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit genommen werden kann, ist die Temperatur. Allerdings müssen die Reaktionskomponenten über eine entsprechende thermische Stabilität verfügen. Linker wie das Azophenyl-4,4'-dicarboxylat und das Terephthalat weisen eine entsprechende thermische Stabilität auf, während bei dem Acetylen-dicarboxylat in Lösung zwischen 50 bis 60 °C eine Zersetzungsreaktion beobachtet werden kann.

4.3.1 [Ni(cyclam)abdc]·1DMF

Bei der thermischen Behandlung von Nickelperchlorat-Hexahydrat mit stöchiometrischen Mengen an Cyclam und Azophenyl-4,4'-dicarbonsäure (H_2abdc) in Dimethylformamid bei 110 °C wurden nach drei Tagen Einkristalle im Mikrometermaßstab, in einem weiteren Versuch nach sechs Tagen Einkristalle im Millimetermaßstab der Verbindung [Ni(cyclam)abdc]·DMF erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ (14) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll} a = 21.910(1) \text{ \AA} & \alpha = 90.0(0)^\circ & V = 2890.8(8) \text{ \AA}^3 \\ b = 10.7502(6) \text{ \AA} & \beta = 97.7(0)^\circ & Z = 4 \\ c = 12.3848(7) \text{ \AA} & \gamma = 90.0(0)^\circ & \end{array}$$

Das zweifach positiv geladene Nickelatom liegt oktaedrisch koordiniert vor, wobei die äquatorialen Positionen von den vier Stickstoffatomen des Cyclams und die axialen von den Sauerstoffatomen der Carboxylatfunktionen des abdc-Linkers besetzt sind. Wegen des nicht-chelatisierenden Charakters des Linkers resultiert ein eindimensional unendliches Koordinationspolymer, da jedes Metallzentrum jeweils zwei Linker an sich bindet und jeder Linker an zwei Metallzentren koordiniert (Abb. 62 rechts).

In der Struktur sind zwei verschiedene Typen von Nickelzentren enthalten, die jeweils alternierend innerhalb eines Koordinationspolymers angeordnet sind. Sie unterscheiden sich dahingehend, dass in der einen Koordinationssphäre die Carboxylatfunktionen zwischen den auf diese Funktion zugewandten Aminprotonen des Cyclams angeordnet sind (Abb. 62 oben links), während die Carboxylatfunktionen in der anderen Koordinationssphäre eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem der Aminprotonen eingehen (Abb. 62 unten links). Die übrigen Aminprotonen gehen Wasserstoffbrückenbindungen mit je einem Dimethylformamid-Molekül ein, welches als Solvens- bzw. Gastmolekül in die Struktur eingelagert ist (Abb. 62 unten links). Beide Koordinationssphären beinhalten ein Inversionszentrum am Nickelatom, so dass diese innerhalb der monoklinen Raumgruppe eine spezielle Lage besetzen.

Bei der näheren Betrachtung des Linkers zeigt diese Struktur im Vergleich zu analog aufgebauten Koordinationspolymeren eine Besonderheit auf. Die an die Metallatome koordinierten Sauerstoffatome der Carboxylatfunktionen sind normalerweise in entgegengesetzte Richtungen gerichtet, in dieser Struktur zeigen die koordinierenden Sauerstoffatome in die gleiche Richtung (Abb. 62 rechts). Durch diese Art der Verknüpfung erhält der kettenförmige Aufbau eine Art Knick, so dass der Koordinationspolymerstrang sich wellenartig durch den Kristall erstreckt.

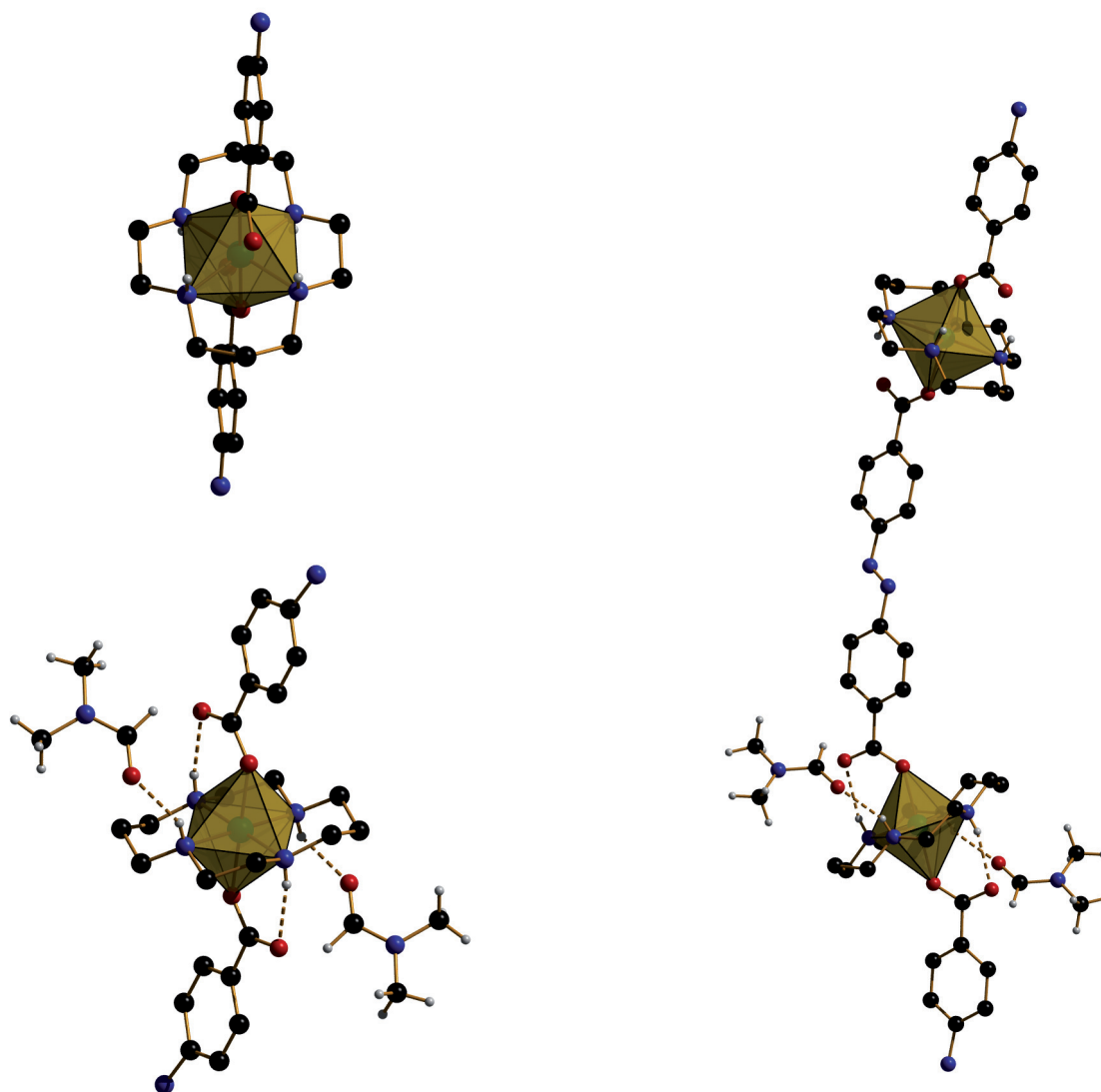


Abb. 62: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abcd}] \cdot 1\text{DMF}$. Links unten ist die Baueinheit dargestellt, deren Linker über zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Aminfunktion des Cyclams fixiert wird. Die übrigen sekundären Stickstoffatome koordinieren jeweils ein Dimethylformamid-Molekül als Kristallsolvens. Links oben ist die Baueinheit gezeigt, bei der die Carboxylate genau zwischen den Aminprotonen ausgerichtet sind. Rechts ist ein Ausschnitt aus einem Koordinationspolymer gezeigt, das die alternierende Abfolge der beiden unterschiedlichen Baueinheiten zeigt.

Die Anordnung der Koordinationspolymerstränge innerhalb dieser Struktur ist komplizierter als in den bisher vorgestellten Strukturen. Einige der Polymerstränge liegen parallel zueinander, aber auch mit einem Winkel von ca. 85° gedreht zu anderen Strängen (Abb. 63).

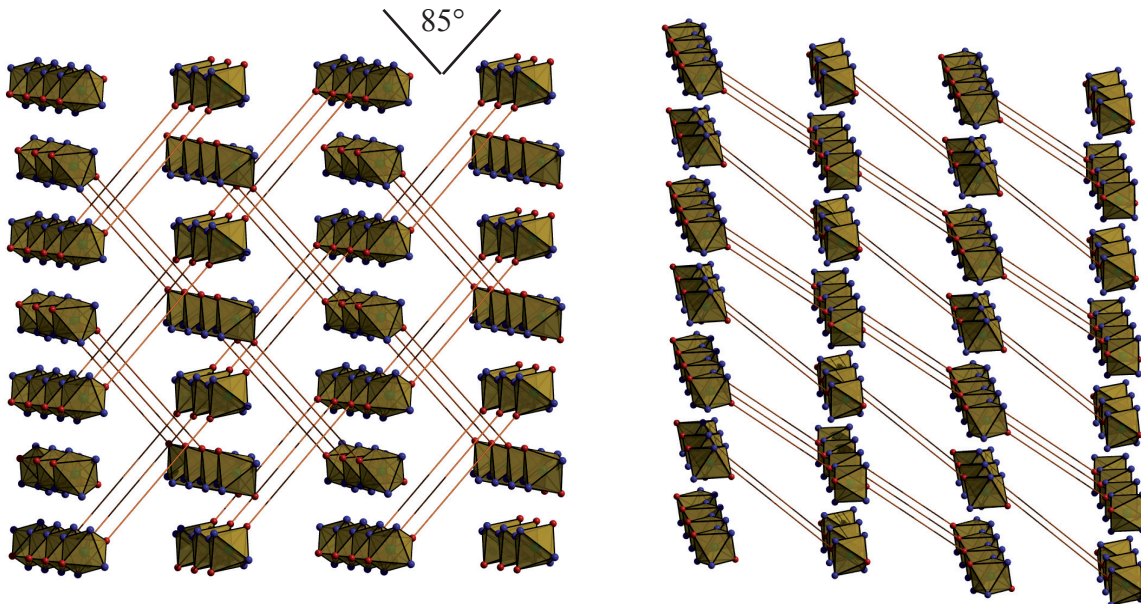


Abb. 63: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 1\text{DMF}$. Links: Aufsicht auf die Schichten parallel angeordneter Koordinationspolymere, die um einen Winkel von ca. 85° zueinander verdreht orientiert sind, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Rechts: Seitenansicht von parallel zueinander angeordneten Koordinationspolymeren in der Struktur.

Vermutlicherweise bedingt die vernetzte Anordnung der Ketten innerhalb der Struktur in Verbindung mit dem Kristallsolvens Dimethylformamid, das einen höheren Siedepunkt von 158°C und somit auch einen niedrigeren Dampfdruck bei Raumtemperatur aufweist, eine deutlich höhere strukturelle Stabilität. Das experimentell bestimmte Röntgen-Pulverdiffraktogramm weist somit eine sehr gute Übereinstimmung mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallstrukturanalyse simulierten Diffraktogramm auf (Abb. 64).

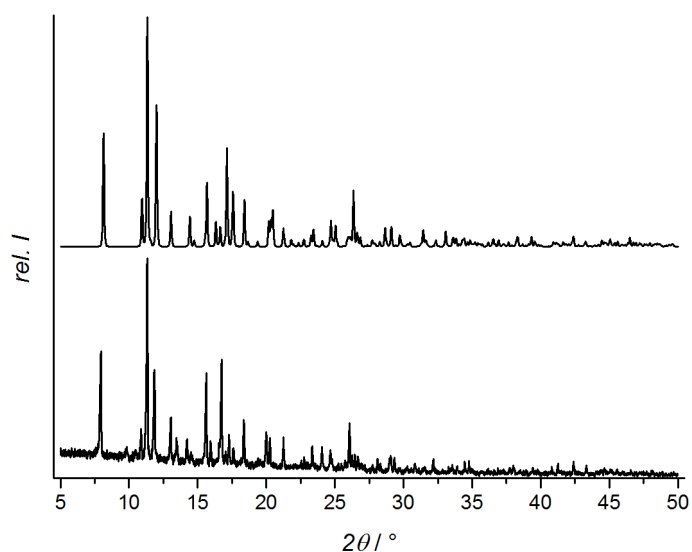


Abb. 64: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 1\text{DMF}$.

Die thermogravimetrische Untersuchung ergab drei Stufen des Massenverlusts, von denen die erste Stufe der Abgabe des Kristallsolvens und die zweite sowie die dritte der schrittweisen Verbrennung der organischen Bestandteile der Verbindung zugeordnet wurden (Abb. 65). Die erste Stufe weist einen Massenverlust von 12% aus und entspricht dem theoretischen Wert von 12%. Die Verbrennung der organischen Bestandteile führte zu einem Verlust von 75%, so dass sich eine Restmasse von 13% ergibt. Die berechneten Werte bestätigen die experimentellen mit 76% und 12%. Die Restmasse wurde röntgenographisch als Nickel(II)oxid identifiziert.

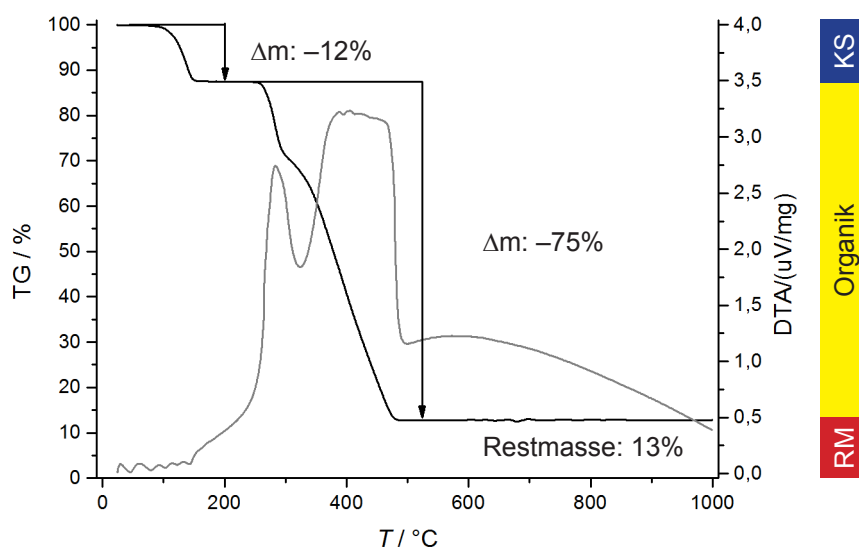


Abb. 65: Thermogramm der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 1\text{DMF}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

4.3.2 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$

Aus der thermischen Behandlung einer Reaktionslösung aus Nickelacetat-Tetrahydrat, Cyclam und Terephthalsäure in einem Gemisch aus Methanol und Dimethylformamid bei 100°C wurde nach zehn Minuten ein einkristallines Produkt erhalten.

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ (2) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll}
 a = 8.2814(2) \text{ \AA} & \alpha = 100.7(0)^\circ & V = 582.0(6) \text{ \AA}^3 \\
 b = 8.6130(3) \text{ \AA} & \beta = 105.2(0)^\circ & Z = 1 \\
 c = 9.3956(5) \text{ \AA} & \gamma = 109.4(0)^\circ &
 \end{array}$$

Innerhalb dieser Struktur werden die Nickelatome oktaedrisch koordiniert, wobei die äquatorialen Positionen von den vier Stickstoffatomen des Cyclams besetzt sind. An den axialen Koordinationsstellen lassen sich Sauerstoffatome von je einem Terephthalat finden. Die Carboxylatfunktionen werden zusätzlich durch eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer der Aminfunktionen des Cyclams in der Koordinationssphäre fixiert (Abb. 66). Da das Terephthalat auf Grund seines linearen Aufbaus nicht in der Lage ist, als Chelatligand aufzutreten, verbindet dieses zwei Nickel-Cyclam-Einheiten, die wiederum zwei Terephthalate an sich koordinieren. Somit liegt auch in dieser Struktur ein kettenartiges Koordinationspolymer vor (Abb. 66).

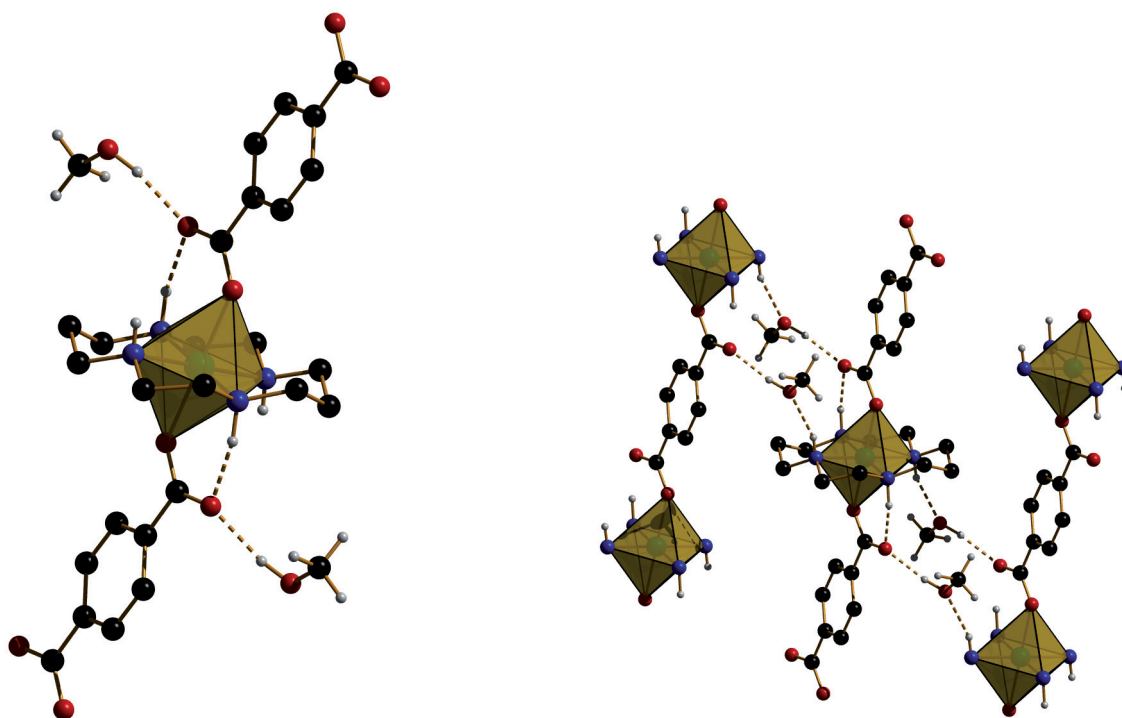


Abb. 66: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$. Links: oktaedrische Koordinationssphäre des Nickels mit dem äquatorial koordinierenden Cyclam, den axial koordinierenden Terephthalatliganden und einem wasserstoffbrückegebundenem Methanolkemol als Kristallsolvens. Rechts: Das Kristallsolvens Methanol besetzt die Hohlräume, die durch die Anordnung der kettenförmigen Stränge entstehen. Sie werden durch je zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit jeweils einer Nickel-Cyclam-Einheit und einem Linker fixiert.

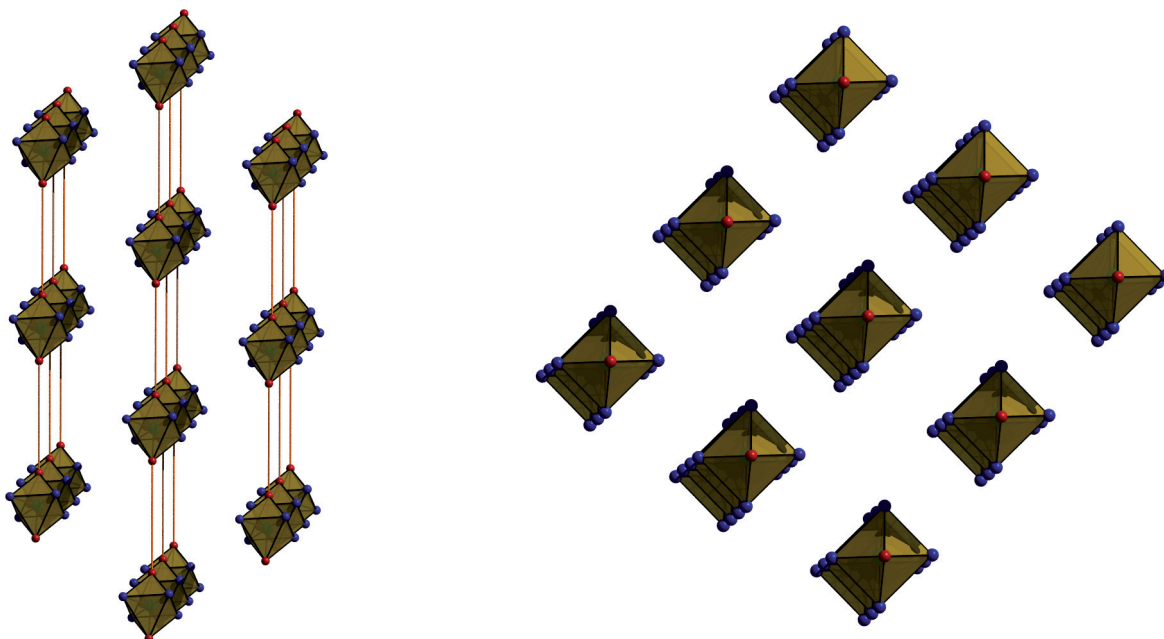


Abb. 67: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$. Parallele Anordnung der Koordinationspolymere in der Struktur, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Links Seitenansicht, rechts Aufsicht.

Die Anordnung der Koordinationspolymere innerhalb der Kristallstruktur entspricht einem eher einfachen Aufbau, nämlich der parallelen Orientierung, wie sie schon bei den Verbindungen $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{MeOH}$ und $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 1\text{MeOH}$ beobachtet werden konnte. Ebenso kann eine Versetzung der jeweils benachbarten Ketten erkannt werden, so dass durch die resultierende Verzahnung eine höhere Raumerfüllung generiert werden kann (Abb. 67).

Trotz der einsetzenden Verwitterung der Kristalle bei Lagerung an der Atmosphäre gelang die Aufnahme eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms (Abb. 68), das mit dem aus den Strukturdaten simulierten Muster übereinstimmt.

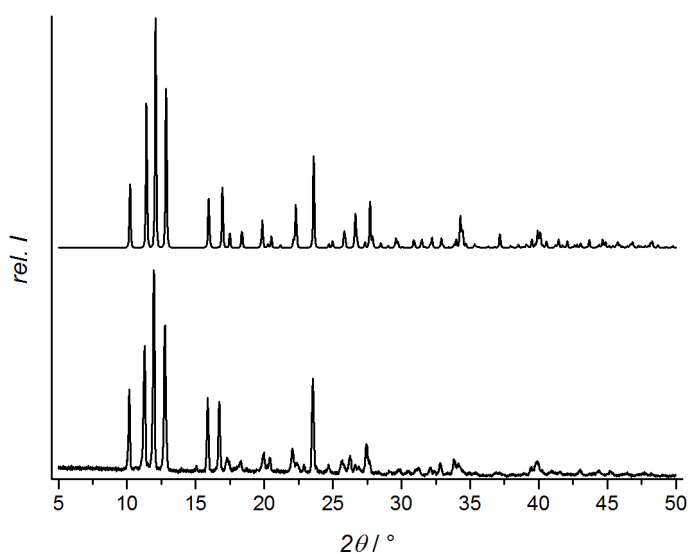


Abb. 68: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$.

Die Thermogravimetrie ergibt eine Zersetzung in zwei Stufen, wobei die erste Stufe mit einem Betrag von 10% der Freisetzung von zwei Molekülen Methanol zugeordnet werden kann, was mit dem theoretischen Wert von 13% in befriedigender Übereinstimmung steht. Die folgenden Stufen werden zusammengefasst der Verbrennung der organischen Bestandteile zugeordnet. Mit einem experimentellen Verlust von 75% stimmt dieser mit dem theoretischen von 72% ebenfalls gut überein. Somit ergibt sich eine Restmasse von 15% für Nickeloxid, der dem theoretischen Wert von 15% entspricht (Abb. 69).

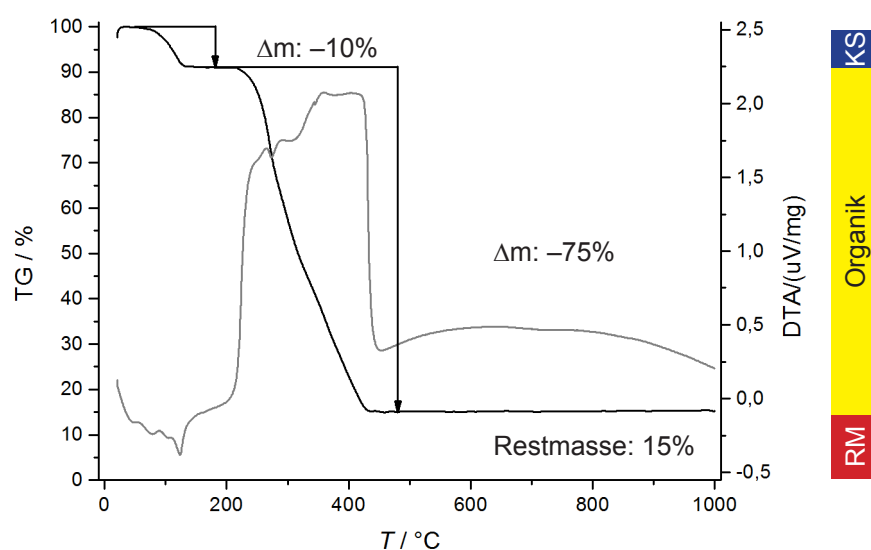


Abb. 69: Thermogramm der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

4.3.3 $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$

Die bezüglich der eben vorgestellten Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$ analoge Kupfer-Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$ wurde abgesehen von der Metall-Quelle – dem Kupfer(II)-acetat-Monohydrat – auf völlig identische Art und Weise hergestellt. Anhand dieser Synthese wurde das Konzept der Temperaturkontrolle noch insofern erweitert, als dass nicht nur ein Satz an Parametern gesucht wurde, der zu einem einkristallinen Produkt führt; sondern die Temperatur auch variiert wurde: Bei einer Temperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ wurden Einkristalle nach ca. 10 Minuten, bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ nach ca. 20 Minuten und bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ nach ca. 30 Minuten erhalten. Ein solches Temperaturspektrum, in dem die Reaktion der Terephthalsäure mit Nickel- bzw. Kupfer-Cyclam-Einheiten reagiert, kann bei der sequenzdefinierten Synthese von Koordinationspolymeren wichtig werden, sollte ein Fragment, welches bereits temperaturinstabile Linker wie zum Beispiel das Acetylen-dicarboxylat enthält, mit Terephthalat erweitert werden.

Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ (2) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll} a = 8.3948(2) \text{ \AA} & \alpha = 97.38(0)^\circ & V = 598.3(4) \text{ \AA}^3 \\ b = 8.9005(3) \text{ \AA} & \beta = 107.57(0)^\circ & Z = 1 \\ c = 9.3074(3) \text{ \AA} & \gamma = 110.69(0)^\circ & \end{array}$$

Die Kupferatome sind quadratisch-planar von den vier Stickstoffatomen des Cyclams koordiniert, das in der *trans*(III)-Konfiguration vorliegt. Diese Koordination wird durch die axial angeordneten Sauerstoffatome, die Bestandteil der Carboxylfunktionen des Terephthalats sind, zur oktaedrischen Sphäre ergänzt. Die Carboxylate sind zusätzlich mit dem Cyclam über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer der auf sie gerichteten Aminfunktionen fixiert. Dieser Carboxylsauerstoff weist neben der eben benannten Bindung eine weitere Wasserstoffbrückenbindung zu einem Methanolmolekül als Kristallsolvens auf (Abb. 70). Über die bereits angesprochenen Methanolmoleküle, die jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu unterschiedlichen Kupfer-Koordinationssphären ausbilden, sind die polymeren Ketten miteinander verknüpft (Abb. 70).

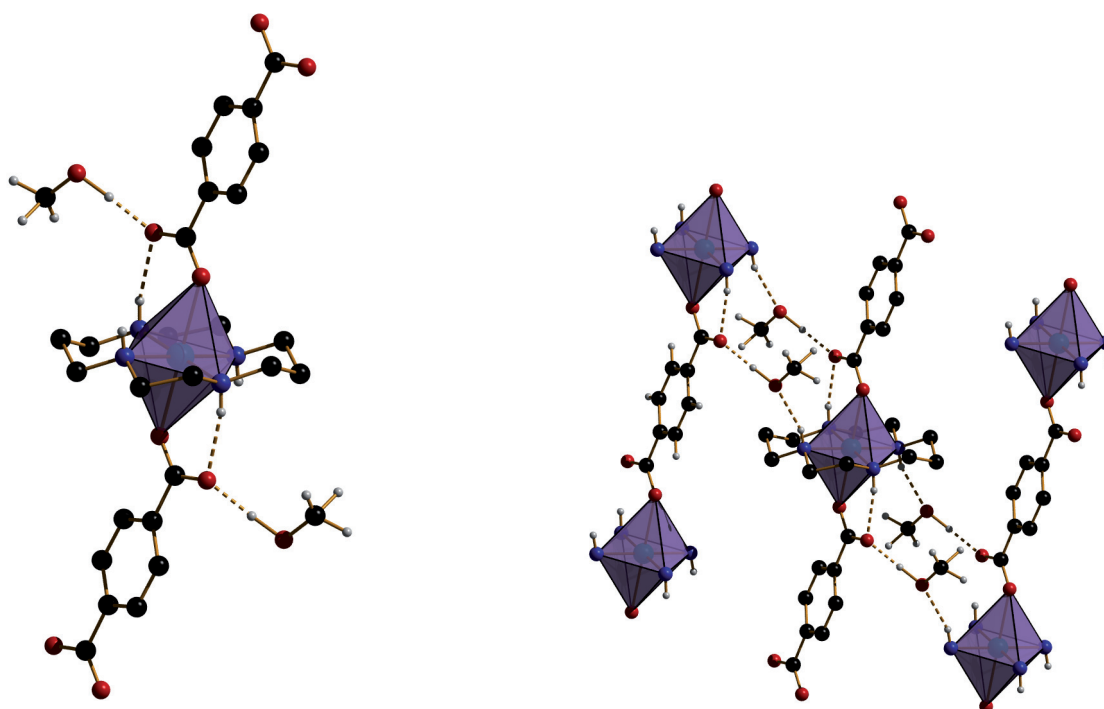


Abb. 70: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$. Links: oktaedrische Koordinationssphäre des Nickels mit dem äquatorial koordinierenden Cyclam, dem axial koordinierenden Terephthalat und wasserstoffbrückengebundenem Methanolmolekül als Kristallsolvens. Rechts: Das Kristallsolvens Methanol besetzt die Hohlräume, die durch die Anordnung der kettenförmigen Stränge entstehen. Sie werden durch je zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit jeweils einer Nickel-Cyclam-Einheit und einem Linker fixiert.

Diese kettenförmigen Stränge verlaufen innerhalb der Struktur parallel zueinander (Abb. 71). Die Kristalle zeigen keine gute Lagerbeständigkeit an der Atmosphäre, so dass im experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramm zusätzliche Reflexe gefunden werden können (Abb. 72).

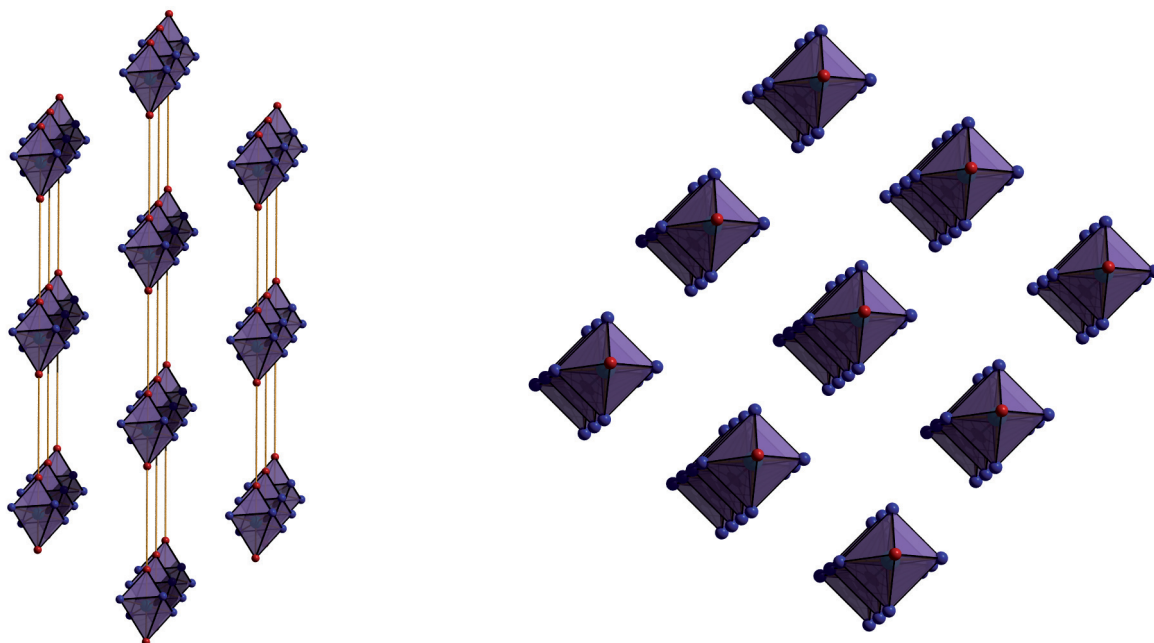


Abb. 71: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$. Parallele Anordnung der Koordinationspolymere in der Struktur, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Links Seitenansicht, rechts Aufsicht.

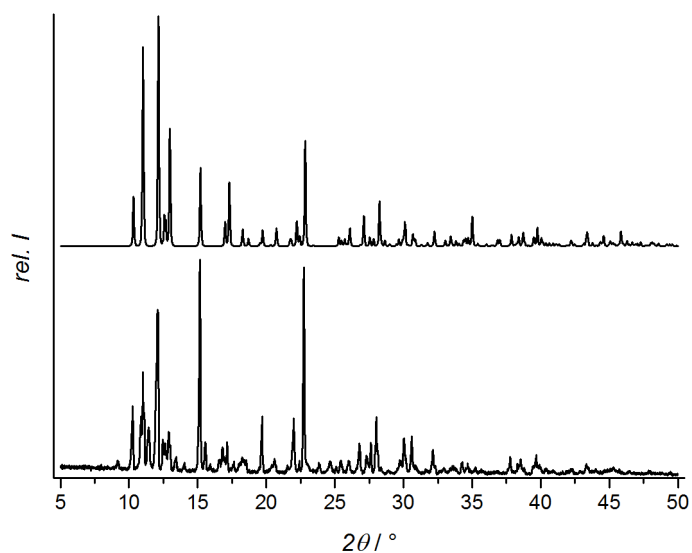


Abb. 72: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$.

Die Thermogravimetrie ergibt eine Zersetzung in zwei Stufen, wobei die erste Stufe der Freisetzung des Kristallsolvens Methanol zugeordnet werden kann und mit einem Massenverlust von 13% bestimmt wird. Der theoretische Wert mit 13% signalisiert eine sehr gute Übereinstimmung. Die folgenden Stufen werden zusammengefasst der Verbrennung der organischen Bestandteile zugeordnet. Mit einem experimentellen Verlust von 70% stimmt dieser mit dem theoretischen Wert von 71% ebenfalls sehr gut überein. Somit ergibt sich eine Restmasse für Kupfer(II)oxid von 17%, deren berechnete Masse 16% ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung zeigt (Abb. 73).

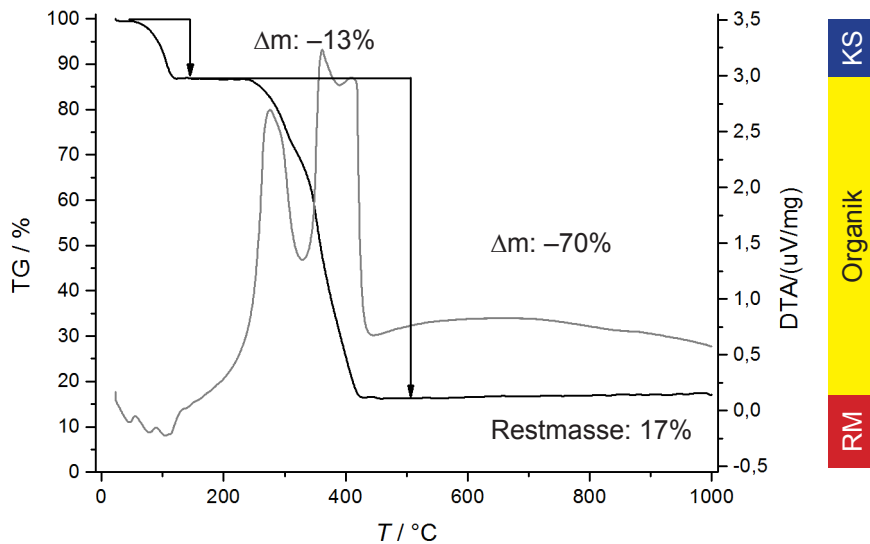


Abb. 73: Thermogramm der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

4.4 pH-Wert-Kontrolle

Die Bildung der Koordinationspolymere erfolgt in der Umsetzung einer oktaedrischen Koordinationsverbindung, deren quadratisch-planarer Anteil den Konnektor darstellt und die durch zwei monodentate Liganden axial ergänzt wird, und einer Dicarboxylat-Quelle wie zum Beispiel einer Dicarbonsäure. Somit ergeben sich zwei Bedingungen, die für den Ablauf der Reaktion erfüllt werden müssen: Zum einen muss die Dicarbonsäure deprotoniert werden, um als Linker zu fungieren, und zum anderen müssen die monodentaten Liganden im Sinne einer Fluchtgruppe die Koordinationssphäre verlassen und durch den Linker ausgetauscht werden.

Bei der Synthese der folgenden Verbindung wurde die Deprotonierung durch kontrollierte Zugabe von Triethylamin als Base mittels Gasphasendiffusion durchgeführt. Dazu wurde eine Reaktionslösung, die den Konnektor und die Dicarbonsäure in Dimethylformamid enthielt, in einem Exsikkator über Triethylamin gelagert. Die Deprotonierungsgeschwindigkeit hängt somit von der Diffusionsgeschwindigkeit des Triethylamins in die Reaktionslösung ab. Auf diese Weise wurde die Bildungsgeschwindigkeit der Koordinationspolymere kontrolliert und die Bildung von Einkristallen ermöglicht.

4.4.1 [Cu(cyclam)abdc]·2DMF

Die Verbindung [Cu(cyclam)abdc]·2DMF kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (2) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll} a = 9.465(4) \text{ \AA} & \alpha = 64.4(0)^\circ & V = 869.7(337) \text{ \AA}^3 \\ b = 9.921(4) \text{ \AA} & \beta = 65.9(0)^\circ & Z = 1 \\ c = 11.383(5) \text{ \AA} & \gamma = 87.1(0)^\circ & \end{array}$$

Die Kupferatome sind oktaedrisch koordiniert, wobei die äquatorialen Positionen von den vier Stickstoffatomen des Cyclams besetzt sind und die axialen durch die Sauerstoffatome von zwei Dicarboxylaten. Diese bilden eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem der Aminprotonen des Cyclams. Das zweite in die gleiche Richtung orientierte Aminproton bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Dimethylformamid-Molekül aus, welches als Kristallsolvens in der Struktur enthalten ist. Da das Kupferatom ein Inversionszentrum besetzt, sind jeweils die beiden Carboxylatfunktionen sowie die beiden Dimethylformamid-Moleküle invertiert zueinander orientiert (Abb. 74).

Die Ketten liegen innerhalb der Struktur parallel zueinander, wobei die jeweils benachbarten entsprechend zueinander verschoben sind, so dass die Metall-Cyclam-Einheiten auf der Höhe der Azo-Gruppe des Linkers also genau auf der halben Linker-Länge angeordnet sind (Abb. 75).

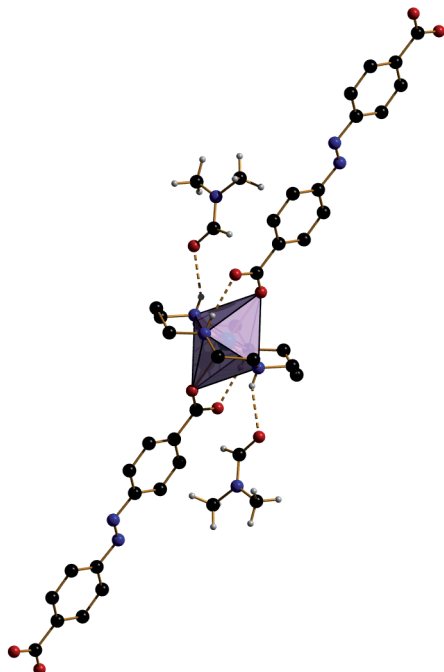


Abb. 74: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{DMF}$. Oktaedrisch koordiniertes Kupfer mit Cyclam als äquatorialem Liganden, Azophenyl-4,4'-dicarboxylat als Linker und wasserstoffbrückengebundenem Dimethylformamid als Kristallsolvens.

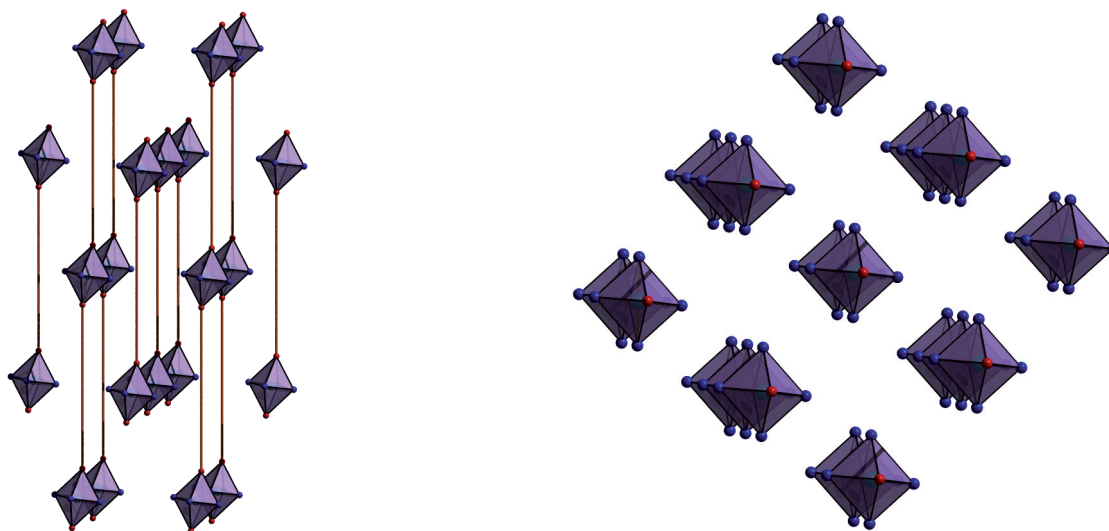


Abb. 75: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{DMF}$. Anordnung der Koordinationspolymere innerhalb der Kristallstruktur, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Links: Ansicht auf die parallel zueinander verlaufenden Ketten. Rechts: Aufsicht auf die Ketten.

Die Verbindung wies eine sehr schlechte Verwitterungsbeständigkeit auf, sobald die Kristalle aus der Reaktionslösung genommen wurden und nicht wie bei der Einkristallstrukturanalyse in einem Kaltgasstrom eingekühlt bzw. eingefroren wurden. Die Verwitterung lief so schnell ab, dass im Röntgen-Pulverdiffraktogramm keine Reflexe der ursprünglichen Struktur erkannt werden konnten (Abb. 76).

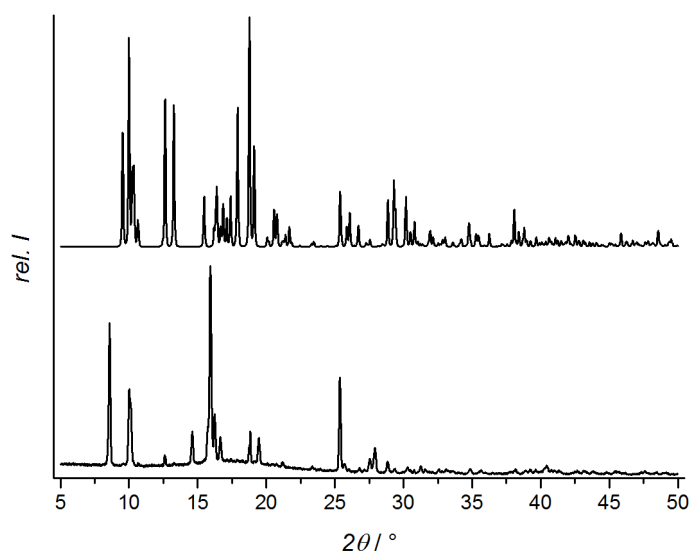


Abb. 76: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{DMF}$.

Weiterhin war eine Aufnahme eines Thermogramms von der unversehrten Phase nicht möglich. Deshalb wurde von dieser Analytik abgesehen, da ein etwaiges Thermogramm eine Situationsaufnahme eines partiell verwitterten Materials bzw. einer Mischphase wiedergegeben hätte.

4.5 Löslichkeitskontrolle: Polarität des Lösungsmittelgemisches

In Abschnitt 4.2 wurde das Vorgehen mit Verdampfungskontrolle (Verdampfungskristallisation) beschrieben. Um diese Methode anwenden zu können, müssen die Reaktionskomponenten in sehr gut verdampfenden Lösungsmitteln löslich sein. Das Azophenyl-4,4'-dicarboxylat hingegen ist als Dicarbonsäure in Methanol nicht löslich, dafür aber das Dinatriumsalz. Da nun das Dicarboxylat direkt eingesetzt wurde, konnte eine Reaktionskontrolle über Deprotonierung, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, nicht durchgeführt werden. Eine Konzentration, bei der eine schnell einsetzende Kristallisation von Einkristallen erfolgt, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, wurde nicht gefunden. Es konnte aber beobachtet werden, dass bei einer Verdünnung auf 1:5000 keine Reaktion bzw. Kristallisation einsetzte. Es wurde vermutet, dass das polare Lösungsmittel Methanol die polaren bzw. ionischen Reaktionskomponenten in Lösung stabilisierte und somit eine Reaktion verhindert wurde. Nun wurde mittels Gasdiffusion Diethylether in die methanolische Reaktionslösung eingebracht, indem das Reaktionsgefäß offen in einem Exsikkator über Diethylether gelagert wurde. Durch die ansteigende Konzentration an Diethylether wurde die Polarität des Lösungsmittelgemisches kontinuierlich herabgesetzt, wobei eine Reaktion bzw. Kristallisation des Koordinationspolymers in einkristalliner Form beobachtet werden konnte.

4.5.1 [Zn(cyclam)abdc]·2MeOH

Die Verbindung [Zn(cyclam)abdc]·2MeOH kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (14) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll}
 a = 10.560(7) \text{ \AA} & \alpha = 90.0(0)^\circ & V = 1441.7(277) \text{ \AA}^3 \\
 b = 10.097(4) \text{ \AA} & \beta = 107.8(0)^\circ & Z = 2 \\
 c = 14.201(9) \text{ \AA} & \gamma = 90.0(0)^\circ &
 \end{array}$$

Das Zink wird oktaedrisch durch die äquatorial angeordneten Stickstoffatome des Cyclams und die axial angeordneten Sauerstoffatome der Carboxylatfunktionen zweier Dicarboxylate koordiniert. Diese wiederum verbinden zwei Zink-Cyclam-Einheiten, wodurch sich Koordinationspolymere ausbilden. Die Dicarboxylate sind genau zwischen die Aminprotonen des Cyclams ausgerichtet und weisen keine Wasserstoffbrückenbindung zu einem dieser beiden auf (Abb. 77). Weiterhin befinden sich zwei Moleküle Methanol pro Formeleinheit Koordinationspolymer in der Struktur. Diese sind allerdings nicht, wie in vielen anderen Strukturen beobachtet werden kann, über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Ketten verbunden. Allerdings sind die Methanolkoleküle statistisch fehlgeordnet und können jeweils zwei verschiedene Positionen einnehmen (Abb. 77).

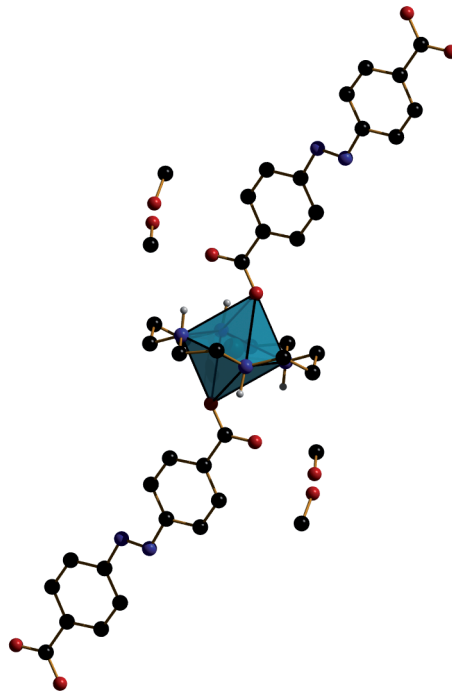


Abb. 77: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{MeOH}$. Oktaedrisch koordiniertes Zinkatom mit Cyclam als äquatorialem Liganden, Azophenyl-4,4'-dicarboxylat als Linker und zwei statistisch fehlgeordneten Methanolküen als Kristallsolvens.

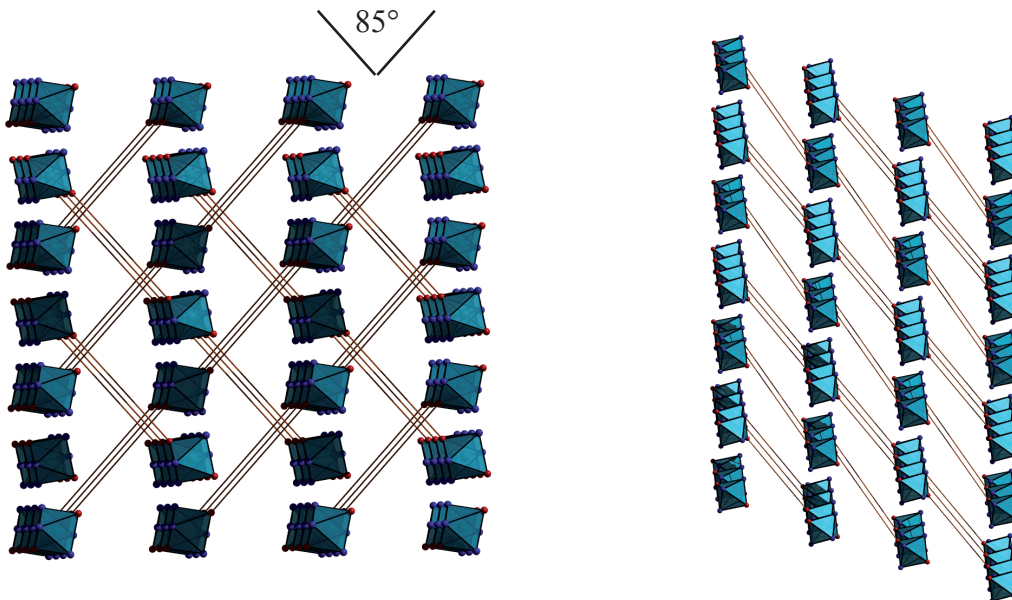


Abb. 78: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{MeOH}$. Links: Aufsicht auf die verkreuzt zueinander liegenden Schichten paralleler Ketten, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind; rechts: Seitenansicht auf die Schichten paralleler Ketten.

Analog der Struktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 1\text{DMF}$ ist die Anordnung der Koordinationspolymerstränge auch innerhalb dieser Struktur komplizierter: Einige der Polymerstränge liegen parallel zueinander, aber auch mit einem Winkel von ca. 85° gedreht zu anderen Strängen (Abb. 78).

Auch bei dieser Verbindung konnte eine rasch einsetzende Verwitterung der Kristalle beobachtet werden. Die Einkristallstrukturvermessung war auch hier nur unter dem Aspekt der schnellstmöglichen Einfrierung im Kaltgasstrom möglich. Im experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramm können nur noch schwach die intensiven Reflexe erkannt werden, die mit Reflexen höchster Intensität, wie sie im auf der Basis der Einkristallstrukturdaten simulierten Diagramm auftreten, recht gut übereinstimmen.

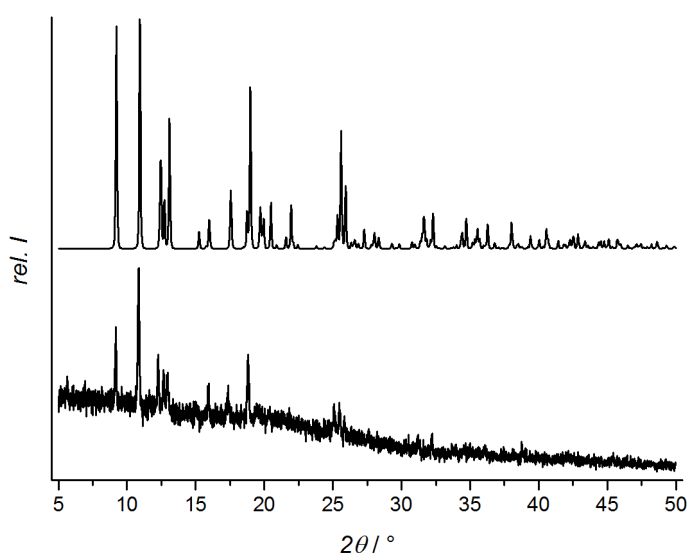


Abb. 79: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{MeOH}$.

Auf Grund der raschen Verwitterung war auch hier analog der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{DMF}$ die Aufnahme eines Thermogramms von der unversehrten Phase nicht möglich.

4.6 Koordinationskontrolle: Modulator

Wie bereits in Kapitel 4.4 beschrieben wurde, ist neben der Deprotonierung der Dicarbonsäure zur Freisetzung des Linkers auch die Ligandenaustauschfähigkeit der monodentaten Liganden am Konnektor wichtig.

So konnte beispielsweise bei einem Versuch, das Koordinationspolymer $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{abdc}]$ aus einer Reaktion zu gewinnen, die Bildung von Einkristallen der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ beobachtet werden. Da die Struktur überraschenderweise frei von Kristallsolvens ist, soll sie hier vorgestellt werden. Üblicherweise enthalten die „monomeren“ Metall-Cyclam-Verbindungen sowie die Koordinationspolymere mit Metall-Cyclam-Einheiten auf Grund der Reaktionsführung in Form der Kristallisation aus der Lösung ein bis zwei Kristallsolvensmoleküle pro Formel-einheit Koordinationspolymer.^{[3],[4]}

Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $Pn(7)$ mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll} a = 6.6929(1) \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ & V = 733.2(2) \text{ \AA}^3 \\ b = 8.3098(1) \text{ \AA} & \beta = 102.0(0)^\circ & Z = 2 \\ c = 13.4784(2) \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ & \end{array}$$

Die Kupferatome sind oktaedrisch von vier äquatorial angeordneten Stickstoffatomen des Cyclams und zwei axial angeordneten Chloro-Liganden koordiniert. Dabei zeigt die Koordinationssphäre die für Kupfer-Komplexe typische Jahn-Teller-Verzerrung (Abb. 80).

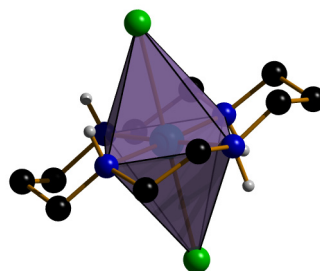


Abb. 80: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$. Jahn-Teller verzerrte oktaedrische Koordinationssphäre des Kupfers äquatorial koordiniert durch das Cyclam und axial durch die zwei Chloro-Liganden.

Auf der Suche nach der Verbindung, die das Koordinationspolymer $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{adc}]$ enthält, wurde im Zusammenhang mit einem monodentaten Liganden als geeigneter Fluchtgruppe die folgende Beobachtung gemacht:

Wird ausgehend von einem 0.5 millimolaren Ansatz in 40 mL Methanol zunächst Nickel(II)chlorid-Hexahydrat mit Cyclam umgesetzt und anschließend mit 10 mL einer methanolischen

Acetylendicarbonsäure-Lösung versetzt, wird eine klare Lösung erhalten, die nach Lagerung an der Atmosphäre bis zu einem gelartigen Rückstand eingeeengt werden kann.

Wird dieser Ansatz ausgehend vom Nickel(II)acetat-Tetrahydrat wiederholt, kann bereits bei der Zugabe der methanolischen Acetylendicarbonsäure-Lösung eine Präzipitation polykristalliner Materials beobachtet werden.

Offensichtlich liegen hier zwei Extrema vor: Der Chloro-Ligand koordiniert stärker und stellt keine gute Abgangsgruppe dar, während der Acetato-Ligand sich derart schnell verdrängen lässt, dass eine Bildung von Einkristallen nicht möglich scheint. Selbst eine starke Verdünnung von 1:12500 (250 mL Methanol) schien keinen wirksamen Einfluss zu haben.

Eine Möglichkeit, eine so schnell ablaufende Reaktion abzubremsen, besteht in der Verwendung eines Modulators. Die Strategie der modulierten Synthese wurde im Zusammenhang mit der Darstellung gerüstartiger Koordinationspolymere gefunden. Dabei übernimmt der Modulator die Rolle eines kompetitiven monodentaten Liganden und konkurriert mit dem Linker um die Koordinationsstellen am Metallzentrum. Durch Zugabe einer bestimmten Menge an Modulator kann somit die Geschwindigkeit der Bildungsreaktion, insbesondere der Nukleation, gedrosselt werden.^[22,24]

Die nachfolgend beschriebenen Verbindungen wurden mittels einer modifizierten modulierten Synthese als Einkristalle dargestellt. Als Modulator wurde Essigsäure ausgewählt, weil sie zum einen die protonierte Abgangsgruppe des Acetato-Liganden darstellt und zum anderen, weil durch Zugabe von Säure der pH-Wert in der Reaktionslösung abgesenkt wird und sich somit die Deprotonierung der Dicarbonsäure unterdrücken lässt (Abschnitt 4.4). Die hier angewendete modifizierte Reaktionsführung besteht nun darin, dass ein Überschuss an Modulator eingesetzt wurde, der die Reaktion vollständig unterdrückt. Durch kontrolliertes Entfernen der Essigsäure unter reduziertem Druck setzt die Reaktion langsam wieder ein und wird kontinuierlich schneller. So wird die Kristallkeimbildungsgeschwindigkeit herabgesetzt, so dass nur wenige Keime gebildet werden, die dann mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit immer schneller zu großen Einkristallen heranwachsen können.

Erstaunlicherweise konnte diese Reaktionsstrategie auf alle drei Metallzentren Nickel(II), Kupfer(II) und Zink(II) angewendet werden, ohne dass weitere Anpassungen durchgeführt werden mussten. Offensichtlich ist dieser Mechanismus unabhängig von den chemischen Unterschieden der eingesetzten Metall(II)-Ionen.

4.6.1 [Ni(cyclam)adc]·2HOAc

Die Verbindung [Ni(cyclam)adc]·2HOAc kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ (2) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll}
 a = 8.276(3) \text{ \AA} & \alpha = 89.5(0)^\circ & V = 574.6(164) \text{ \AA}^3 \\
 b = 8.662(4) \text{ \AA} & \beta = 66.2(0)^\circ & Z = 1 \\
 c = 9.238(4) \text{ \AA} & \gamma = 72.8(0)^\circ &
 \end{array}$$

Dabei wird das Zentralatom Nickel(II) oktaedrisch von vier in der äquatorialen Ebene liegenden Stickstoffatomen und zwei auf den axialen Positionen liegenden Sauerstoffatomen koordiniert. Die vier Stickstoffatome sind Bestandteil des sich in der *trans*(III)-Konformation befindlichen Cyclams. Die zwei Sauerstoffatome sind Teil von jeweils zwei Acetylendicarbonsäure-Linkern. Diese verbinden jeweils zwei Nickel-Cyclam-Einheiten miteinander, so dass sich eine kettenartige Struktur ausbildet. Weiterhin sind die Carboxyl-Sauerstoffatome zwischen den Aminprotonen des Cyclams ausgerichtet, so dass zwischen diesen elektrostatische Wechselwirkungen aber keine Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Die Carboxyl-Sauerstoffatome binden allerdings mittels Wasserstoffbrückenbindungen Essigsäuremoleküle an sich, die als Kristallsolventien in der Struktur enthalten sind.

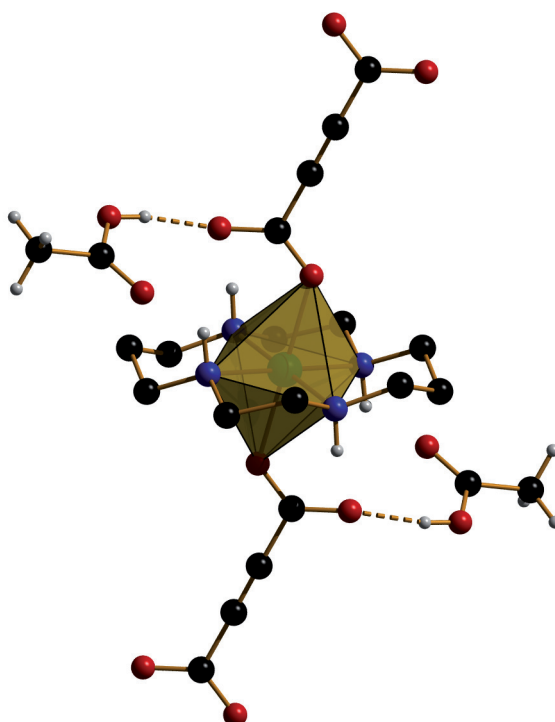


Abb. 81: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Ni(cyclam)adc]·2HOAc. Oktaedrische Koordinationssphäre des Nickels, quadratisch-planar koordiniert durch das Cyclam und axial koordiniert durch die Acetylendicarboxylat-Linker mit wasserstoffbrückengebundenen Essigsäuremolekülen als Kristallsolvens.

Die Ketten sind innerhalb der Struktur parallel zueinander angeordnet (Abb. 82). Dabei liegen die benachbarten Ketten jeweils um eine halbe Wiederholungseinheit verschoben, wodurch die raumgreifenden Metall-Cyclam-Konnektoren auf der Höhe der relativ dünnen Linker liegen. Trotz dieser möglichst dichten Anordnung entstehen Hohlräume, die durch die Kristallsolvensmoleküle gefüllt werden.

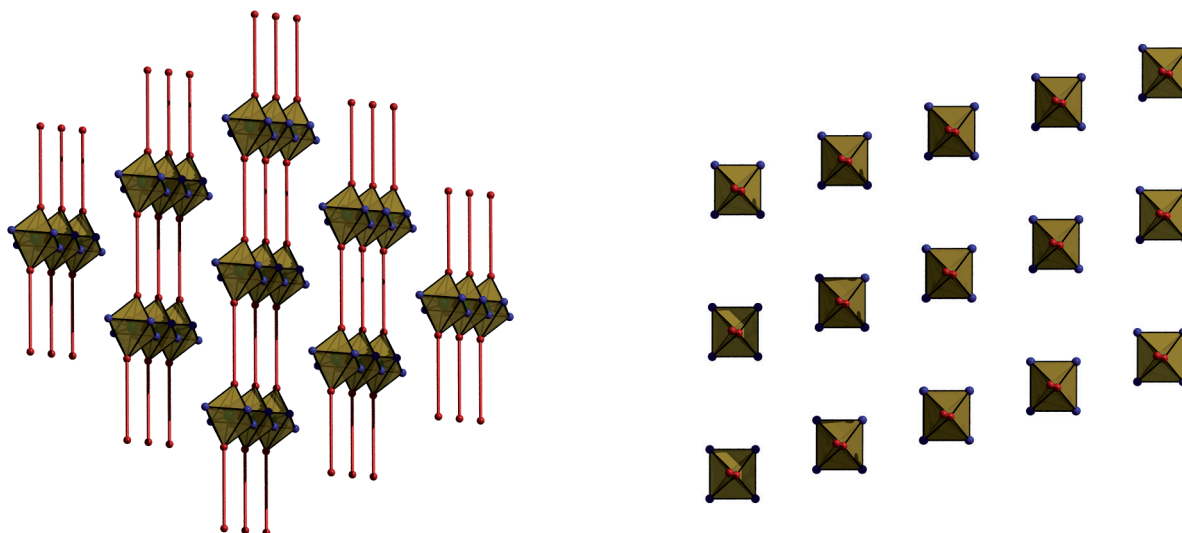


Abb. 82: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$. Links: Seitenansicht auf die parallel zueinander verlaufenden Koordinationspolymere, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Rechts: Aufsicht auf die kettenförmigen Stränge.

Die Kristalle wiesen eine recht gute Beständigkeit bei Lagerung an der Atmosphäre auf, die durch die gute Übereinstimmung des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten belegt werden kann (Abb. 83).

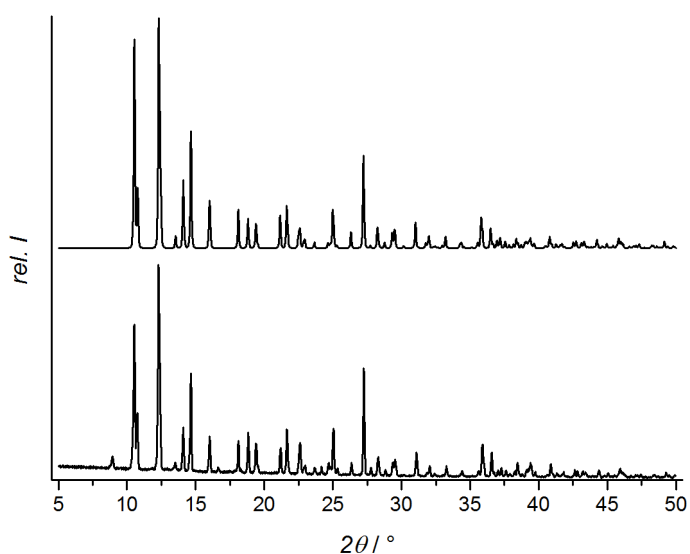


Abb. 83: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$.

Aus dem Thermogramm dieser Verbindung gehen drei Stufen der Zersetzung hervor (Abb. 84). Dabei kann die erste Stufe mit einem Massenverlust von 25% der Abgabe der Essigsäure als Kristallsolvens zugeordnet werden, die mit dem theoretisch berechneten Massenverlust von 25% in sehr guter Übereinstimmung steht. Die zweite und dritte Stufe werden unterschiedlichen Verbrennungsprozessen der organischen Bestandteile zugeordnet und mit einem Betrag von 60% ermittelt. Auch dieser Massenverlust entspricht dem theoretischen Wert von 60%. Daraus resultiert eine Restmasse für Nickel(II)oxid von 15% sowohl experimentell als auch theoretisch.

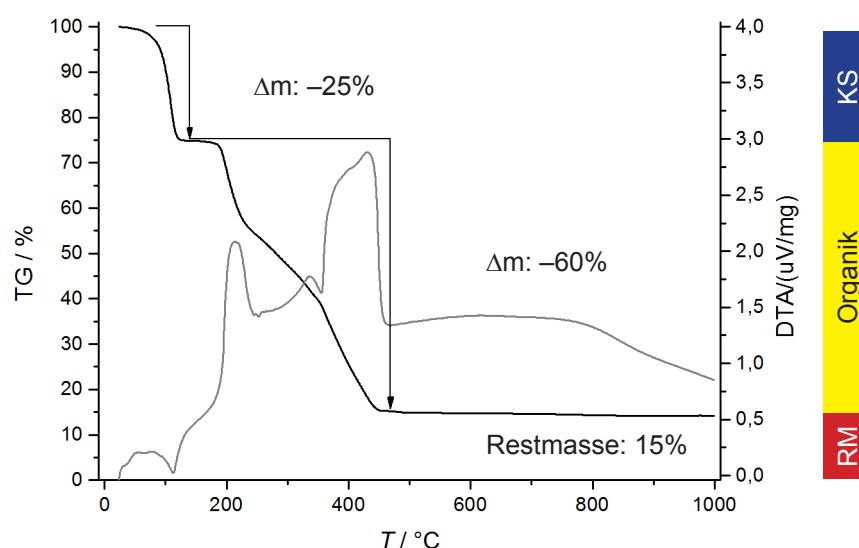


Abb. 84: Thermogramm der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

4.6.2 $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$

Die analoge kupferhaltige Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$ zeigt nahezu dieselben Eigenschaften wie die bereits beschriebene nickelhaltige Verbindung. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ (2) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll}
 a = 9.037(4) \text{ \AA} & \alpha = 60.03(5)^\circ & V = 577.61(1743) \text{ \AA}^3 \\
 b = 9.454(4) \text{ \AA} & \beta = 75.95(5)^\circ & Z = 1 \\
 c = 8.230(4) \text{ \AA} & \gamma = 72.64(5)^\circ &
 \end{array}$$

Diese Werte sind im Vergleich mit der nickelhaltigen Verbindung etwas größer, was vermutlich auf die Jahn-Teller-Verzerrung der oktaedrischen Koordinationssphäre des Kupfers zurückzuführen ist. Die Kupferatome werden äquatorial von den vier Stickstoffatomen des Cyclams koordiniert. Diese quadratisch-planare Koordination wird durch die axial angeordneten Dicar-

boxylate zum Oktaeder vervollständigt. Die Acetylendicarboxylatmoleküle wiederum verbinden zwei Kupfer-Cyclam-Einheiten miteinander, so dass Polymere resultieren. Wie auch schon bei der Nickel-haltigen Verbindung kann keine zusätzliche Fixierung der Carboxylate mittels Wasserstoffbrücken zu Aminprotonen des Cyclams beobachtet werden; stattdessen bilden die Carboxylate aber Wasserstoffbrückenbindungen zu Essigsäuremolekülen als Kristallsolventien aus (Abb. 85). Es lassen sich insgesamt zwei Essigsäuremoleküle pro Formeleinheit Koordinationspolymer in der Struktur finden.

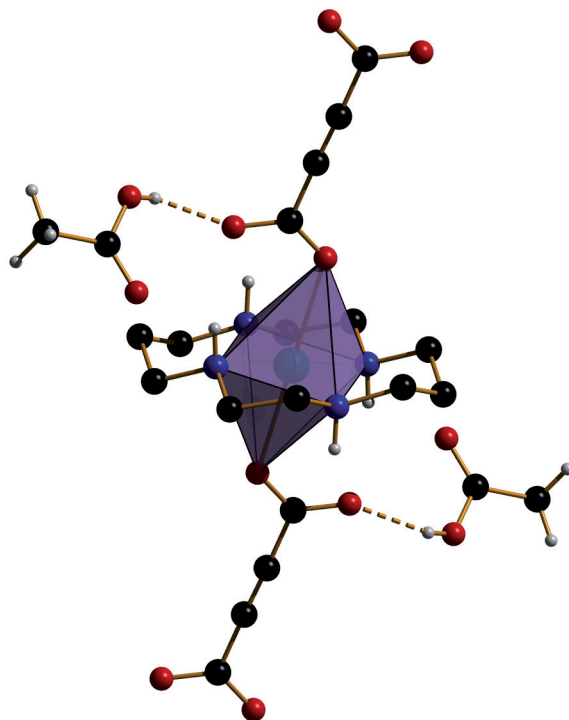


Abb. 85: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$. Oktaedrische Koordinationssphäre des Kupfers, quadratisch-planar koordiniert durch das Cyclam und axial koordiniert durch die Acetylendicarboxylat-Linker mit wasserstoffbrückengebundenen Essigsäuremolekülen als Kristallsolvens.

Trotz der gegebenen Abweichungen von der nickelhaltigen Struktur nehmen auch in dieser Verbindung die Ketten eine parallele Anordnung ein (Abb. 86). Die jeweils benachbarten Ketten sind um je eine halbe Monomerlänge zueinander verschoben, wodurch eine höhere Raumerfüllung durch die Verzahnung der Kupfer-Cyclam-Einheiten ineinander entsteht. Die zurückbleibenden Zwischenräume werden durch die zwei Moleküle Essigsäure pro Formeleinheit Koordinationspolymer aufgefüllt.

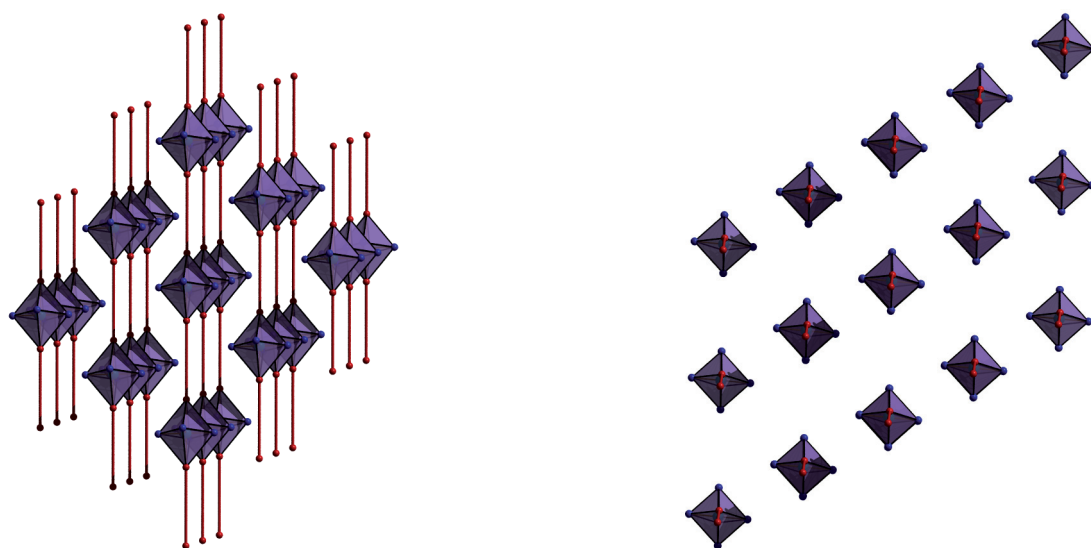


Abb. 86: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$. Links: Seitenansicht auf die parallel zueinander verlaufenden Koordinationspolymere, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Rechts: Aufsicht auf die kettenförmigen Stränge.

Auch diese Kristalle zeigten nach Entnahme aus der Reaktionslösung eine gute Lagerstabilität an der Atmosphäre. Das experimentell aufgenommene Röntgen-Pulverdiffraktogramm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (Abb. 87).

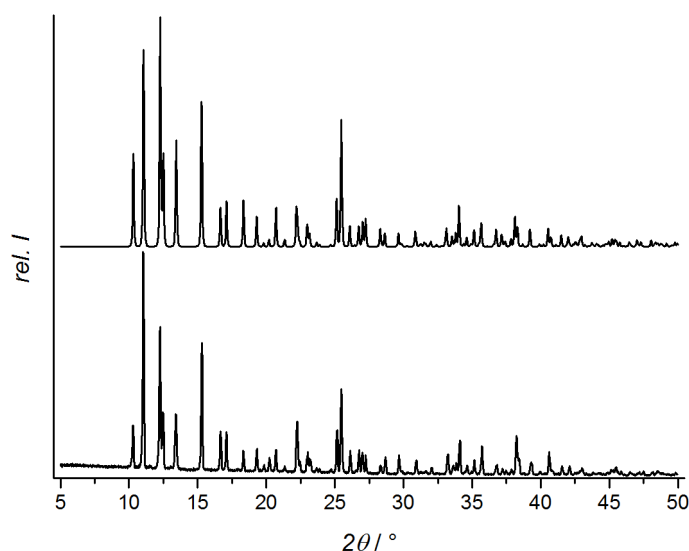


Abb. 87: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$.

Die thermogravimetrische Untersuchung ergab einen vierstufigen Zerfall. Die erste Stufe wurde der Freisetzung der Essigsäuremoleküle zugeordnet und mit einem Massenverlust von 25% ermittelt. Der theoretische Wert liegt bei 24% und somit liegt eine gute Übereinstimmung vor.

Die zweite, dritte und vierte Stufe werden der Zersetzung der organischen Liganden zugeordnet. Der gesamte Massenverlust dieser Stufen beträgt 59% und entspricht somit dem berechneten Wert von 60%. Daraus ergibt sich sowohl experimentell als auch theoretisch eine Restmasse für Kupfer(II)oxid von 16% (Abb. 88).

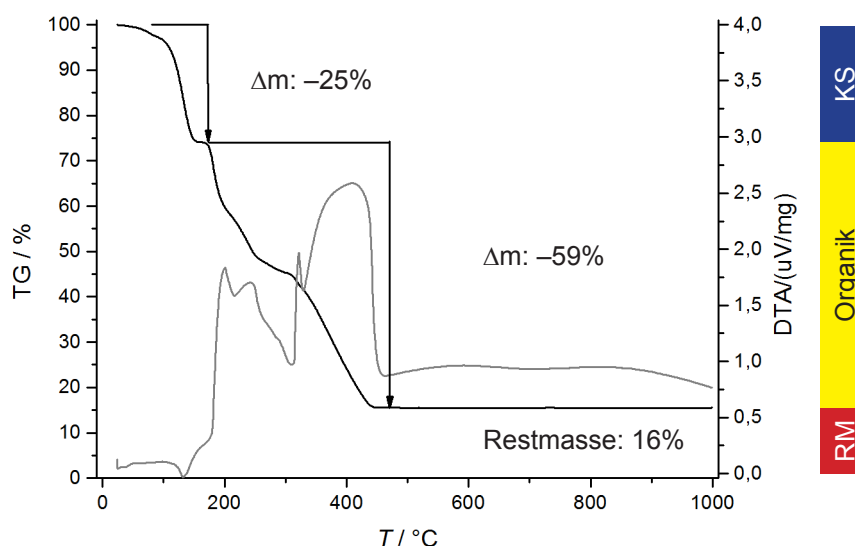


Abb. 88: Thermogramm der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

4.6.3 $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$

Die Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{MeOH}$ weist eine große Ähnlichkeit mit der Nickel-haltigen Struktur auf. Sie kristallisiert wie die beiden Analoga in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ (2) aus und hat nur marginal von der nickelhaltigen Verbindung abweichende Gitterkonstanten mit:

$$\begin{array}{lll}
 a = 8.2446(65) \text{ \AA} & \alpha = 92.39(5)^\circ & V = 582.0(231) \text{ \AA}^3 \\
 b = 8.8877(41) \text{ \AA} & \beta = 113.40(4)^\circ & Z = 1 \\
 c = 9.1136(42) \text{ \AA} & \gamma = 105.57(9)^\circ &
 \end{array}$$

Auch diese Struktur entspricht dem generellen Aufbau der bereits vorgestellten Nickel- und Kupfer-haltigen Strukturen. Die Zinkatome sind oktaedrisch koordiniert, wobei die äquatorialen Positionen von den vier Stickstoffatomen des Cyclams besetzt sind und die axialen von den Sauerstoffatomen der Carboxylaten. Diese verbinden aufgrund ihrer nichtchelatisierenden Eigenschaft zwei Zink-Cyclam-Einheiten miteinander, so dass sich Koordinationspolymere $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}]$ bilden. Die Carboxylatfunktionen der Linker sind genau zwischen die Aminprotonen des Cyclams gerichtet, so dass hier keine Wasserstoffbrückenbindung gefunden werden kann. Die Dicarboxylate wiederum binden je zwei Essigsäu-

remoleküle als Kristallsolvens mittels Wasserstoffbrückenbindungen an sich (Abb. 89).

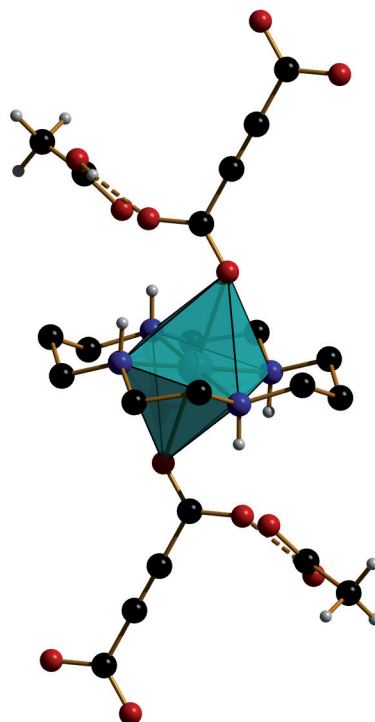


Abb. 89: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$. Oktaedrische Koordinationssphäre des Zinks, quadratisch-planar koordiniert durch das Cyclam und axial koordiniert durch die Acetylendicarboxylat-Linker mit wasserstoffbrückengebundenen Essigsäuremolekülen als Kristallsolvens.

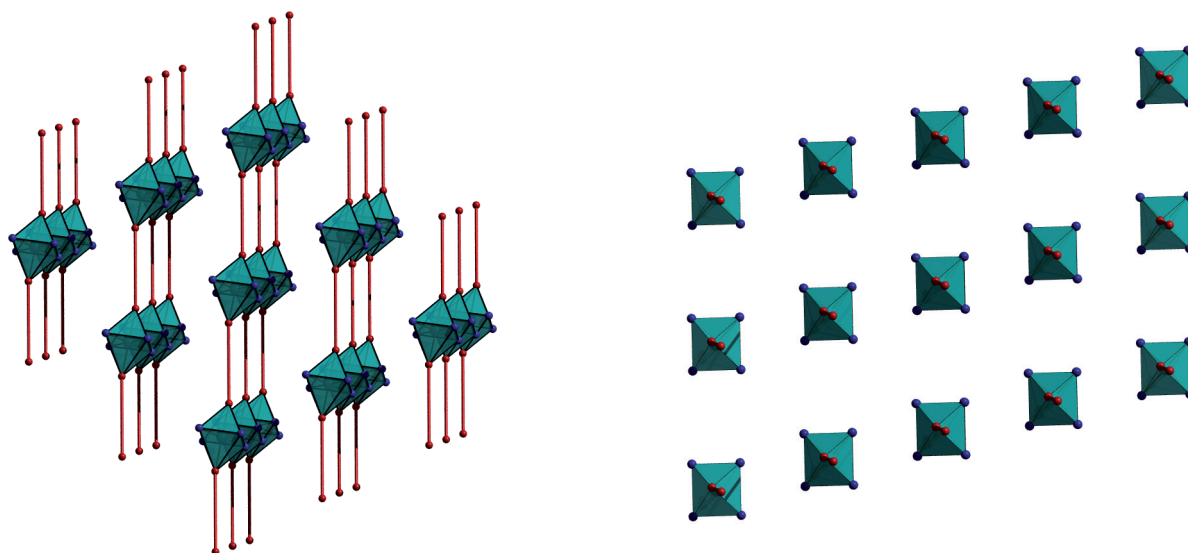


Abb. 90: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$. Links: Seitenansicht auf die parallel zueinander verlaufenden Koordinationspolymere, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind. Rechts: Aufsicht auf die kettenförmigen Stränge.

Die Koordinationspolymerstränge sind analog zu den beiden äquivalenten Strukturen parallel zueinander angeordnet (Abb. 90). Die jeweils benachbarten Ketten liegen jeweils um eine halbe

Monomerenlänge verschoben, so dass die relativ großen Zink-Cyclam-Einheiten reißverschlussartig in die durch die dünnen Linker entstehenden Zwischenräume ragen. Trotz dieser Anordnung entstehen Hohlräume, die durch die Essigsäuremoleküle als Kristallsolvens gefüllt werden.

Auch diese Kristalle zeigen analog der Nickel- und Kupfer-haltigen Verbindung eine sehr gute Lagerstabilität an der Atmosphäre, so dass das experimentell aufgenommene Röntgen-Pulverdiffraktogramm eine sehr gute Übereinstimmung mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten aufweist (Abb. 91).

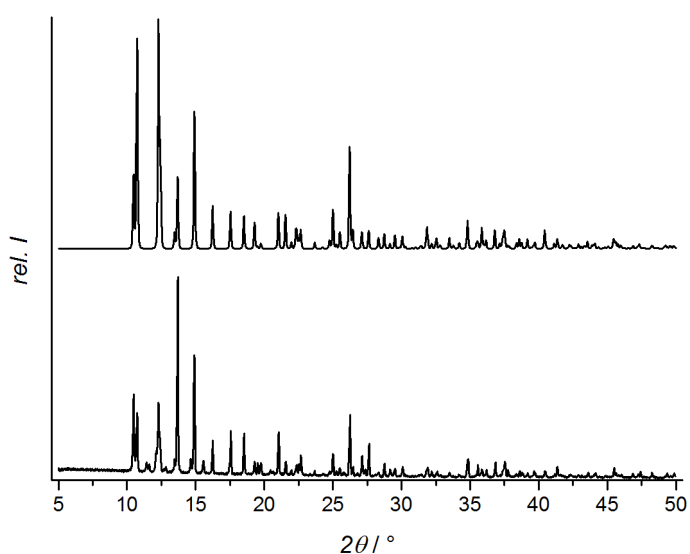


Abb. 91: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$.

Die thermogravimetrische Untersuchung ergab eine vierstufige Zersetzung des Materials. Analog zu den vorherigen Verbindungen konnte die erste Stufe der Abgabe des Kristallsolvens zugeordnet werden, wobei der experimentell bestimmte Wert von 27% im Vergleich mit dem berechneten von 24% ein wenig zu hoch ist. Allerdings kann kein horizontal verlaufendes Plateau wie bei der nickelhaltigen bzw. kupferhaltigen Substanz beobachtet werden, so dass die Bestimmung der Stufe nicht ganz eindeutig ist. Dieses Argument wird durch die Beträge der zweiten, dritten und vierten Stufe untermauert, die der Verbrennung der organischen Bestandteile zugeordnet werden können. Diese ergeben zusammen einen Massenverlust von 58%, der im Vergleich mit dem theoretischen von 60% ein wenig zu niedrig ist. Die beobachtete Restmasse für Zink(II)oxid von 15% stimmt mit der berechneten von 16% sehr gut überein (Abb. 92).

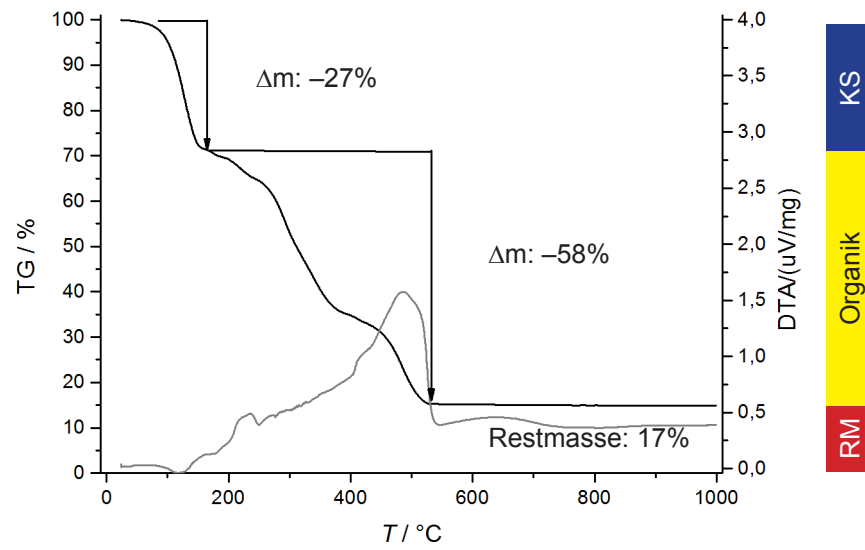


Abb. 92: Thermogramm der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

4.7 Modulierte Synthese von besonderen Verbindungen und Fragmenten

Die zuvor beschriebenen Ergebnisse haben eindrucksvoll gezeigt, dass die neu erarbeitete Synthesestrategie (großer Überschuss eines modulierenden Agens und dessen langsame Entfernung aus dem Reaktionssystem durch ein Vakuum) für verschiedene Metall(II)-Cyclam-Komplexe einen zuverlässigen Zugang zu Einkristallen bietet. Im Folgenden werden einige Variationen dieser Strategie vorgestellt. Dabei wurden allerdings keine Koordinationspolymere gefunden.

Zunächst wurde die modulierte Synthese der Kupferverbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$ aus Kapitel 4.6.2 dahingehend verändert, dass die Menge an Linker verdoppelt wurde: Das Mischungsverhältnis betrug nun 1:1:2 bezogen auf Kupfer(II)acetat-Monohydrat : Cyclam : Acetylendicarbonsäure. Die Volumina an Lösungsmittel und Modulator wurde konstant gehalten.

4.7.1 $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{HOAc})_2](\text{Hadc})_2$

Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{HOAc})_2](\text{Hadc})_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (14) mit den Gitterkonstanten

$$\begin{array}{lll} a = 9.1624(4) \text{ \AA} & \alpha = \gamma = 90^\circ & V = 1411.2(3) \text{ \AA}^3 \\ b = 8.9231(4) \text{ \AA} & \beta = 97.5(0)^\circ & Z = 2 \\ c = 17.4108(7) \text{ \AA} & \alpha = \gamma = 90^\circ & \end{array}$$

Die Verbindung besteht aus einem komplexen Kation mit einem Kupfer(II)atom als oktaedrisch koordiniertem Metallzentrum, dessen äquatoriale Positionen von vier Stickstoffatomen besetzt sind. Diese Stickstoffatome werden von dem cyclischen Tetramin Cyclam bereitgestellt, der in der *trans*(III)-Konformation vorliegt. Die beiden axialen Koordinationsstellen sind durch Essigsäure-Liganden besetzt (Abb. 93).

Durch die Neutralität der Liganden ergibt sich bedingt durch die zweifach positive Ladung des Kupfers die Notwendigkeit des Ladungsausgleichs. Dieser wird durch zwei einfach deprotonierte Acetylendicarbonsäure-Moleküle bewerkstelligt, die an die Protonen der Essigsäure-Liganden über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind. Somit liegt eine salzartige Verbindung vor (Abb. 93). In den Essigsäuremolekülen ist die Bindungslänge zwischen dem koordinierten Sauerstoffatom und dem Carboxylkohlenstoffatom mit 1,2137 Å kürzer als die Bindung zwischen dem Carboxylkohlenstoff und dem protonierten Sauerstoffatom der Essigsäure, die mit 1,3149 Å deutlich länger ist. Die einfach deprotonierten Acetylendicarbonsäure-Moleküle sind wiederum untereinander zu Ketten wasserstoffbrückenverbunden, so dass sich insgesamt eine netzartige Schichtstruktur ergibt (Abb. 94).

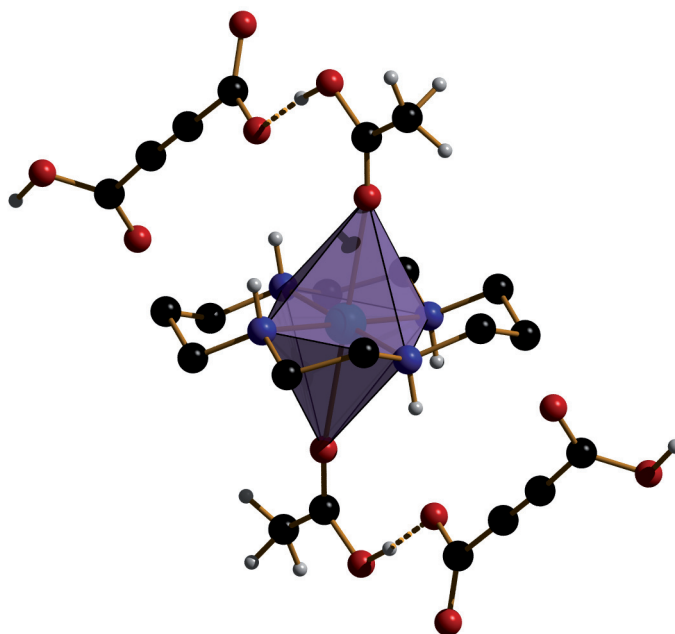


Abb. 93: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{HOAc})_2](\text{Hadc})_2$. Koordinations-sphäre des komplexen Kations $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{HOAc})_2]^{2+}$, welches über Wasserstoffbrückenbindungen mit einfach deprotonierten Acetylendicarbonsäure-Molekülen verbunden ist.

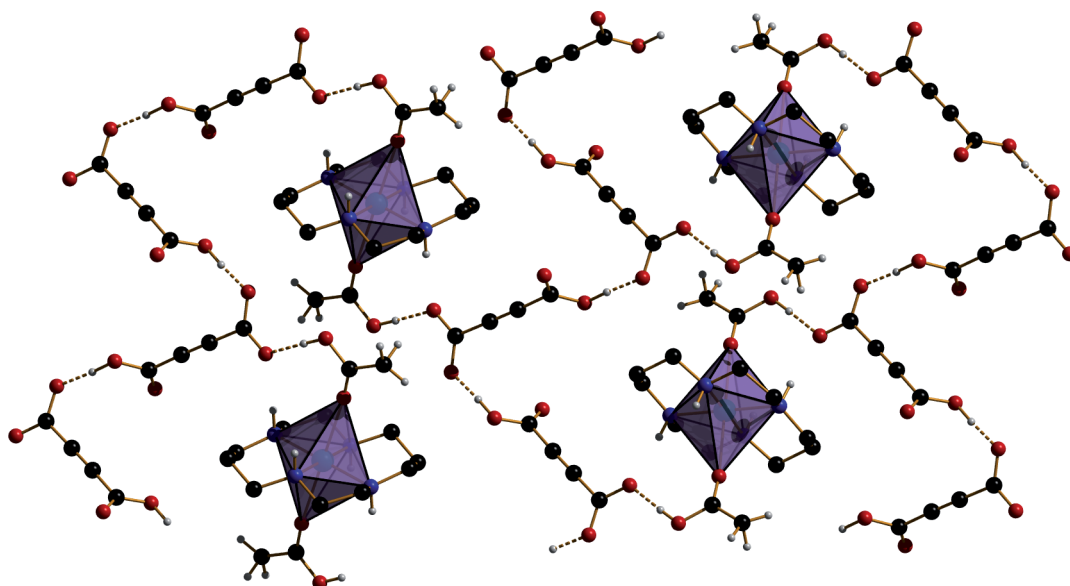


Abb. 94: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{HOAc})_2](\text{Hadc})_2$. Die wasserstoffbrückenverbundenen einseitig deprotonierten Acetylendicarbonsäuren bilden zickzack-förmige Ketten aus, die wiederum über Wasserstoffbrückenbindungen mittels komplexer Kationen $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{HOAc})_2]^{2+}$ untereinander zu netzartigen Schichten verbunden sind.

Diese Schichten werden innerhalb der Kristallstruktur zu einer Art AB-Stapelung angeordnet, indem die Kupfer-Cyclam-Einheiten oberhalb bzw. unterhalb einer zickzack-förmigen Kette positioniert sind (Abb. 95).

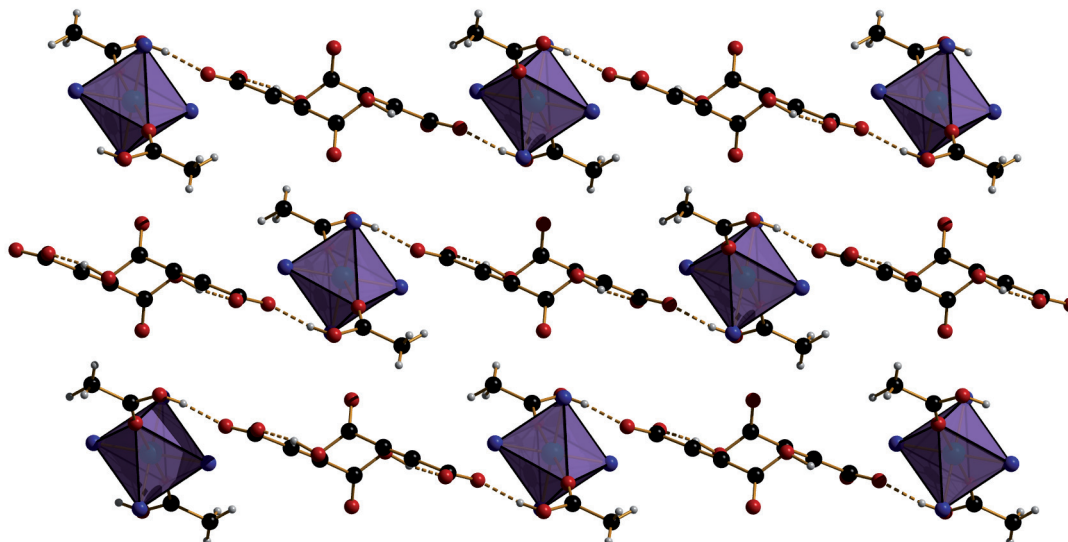


Abb. 95: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{HOAc})_2](\text{Hadc})_2$. Stapelung der netzartigen Schichten innerhalb der Struktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{HOAc})_2](\text{Hadc})_2$.

Die Kristalle wiesen eine recht beträchtliche Lagerstabilität an der Atmosphäre auf. Allerdings entspricht dieses Verhalten auch den Erwartungen, da die Essigsäure als Ligand gebunden ist und die Acetylendicarbonsäure nur durch Zersetzung freigesetzt werden kann. Daher weist das experimentell ermittelte Röntgen-Pulverdiffraktogramm eine gute Übereinstimmung mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten auf (Abb. 96).

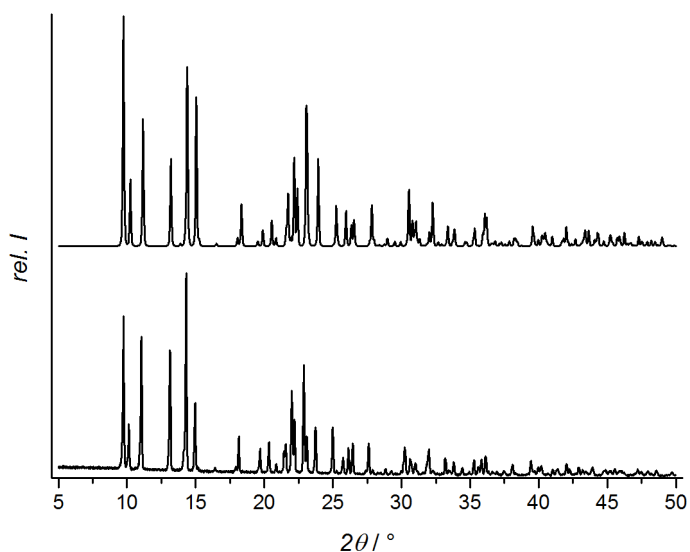


Abb. 96: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{HOAc})_2](\text{Hadc})_2$.

Die Auswertung der thermogravimetrischen Untersuchung ergibt eine dreistufige Zersetzung des Produktes, wobei sich die zweite und die dritte Stufe zu einem Verbrennungsvorgang zusammenfassen lassen. Bei der vorliegenden Verbindung sind zwei verschiedene Zersetzungsmechanismen denkbar:

Es könnte sich bei der ersten Stufe um die Abgabe der Essigsäure handeln, die im Rahmen einer Ligandenaustauschreaktion durch das Acetylendicarboxylat verdrängt wird, wobei die Koordinationsverbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{Hadc})_2]$ gebildet würde. Demnach wären die organischen Bestandteile bei der zweiten und dritten Stufe dem Cyclam und den zwei einfach deprotonierten Acetylendicarbonsäuren zuzuordnen. Aus dieser Überlegung heraus müssten sich folgende Massenverluste ergeben: 1. Stufe: 20%, 2. und 3. Stufe: 67% und eine Restmasse von 13%.

Allerdings könnte es sich bei der ersten Stufe auch um die thermische Freisetzung der Acetylendicarbonsäure handeln, die demnach die Essigsäure-Liganden deprotonieren, damit die Elektroneutralität erhalten bleibt. Dann entsprechen die organischen Bestandteile der Verbrennungsstufen dem Cyclam und den zwei Acetat-Liganden. Diesem Zersetzungsmechanismus zufolge müssten sich folgende Massenverluste ergeben: 1. Stufe: 37%, 2. und 3. Stufe: 50% und eine entsprechende Restmasse von 13%.

Die beobachteten Massenverluste betragen für die 1. Stufe 37%, für die 2. und 3. Stufe zusammen 51% und für die Restmasse 12%. Auf Grund der sehr guten Übereinstimmung mit der zweiten vorgestellten Zersetzungreaktion wird also erst die Acetylendicarbonsäure abgegeben, wodurch die Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{OAc})_2]$ entsteht, die anschließend zu Kupfer(II)oxid verbrennt (Abb. 97).

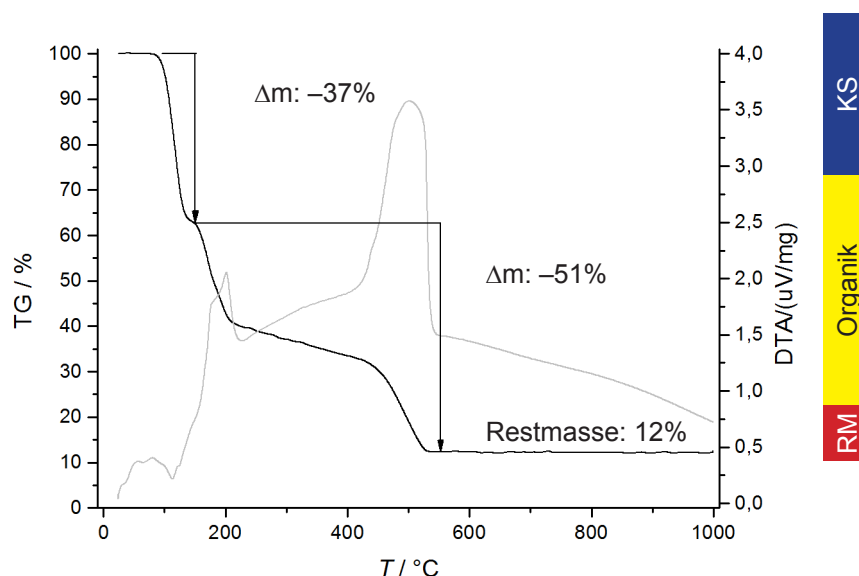


Abb. 97: Thermogramm der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{HOAc})_2](\text{Hadc})_2$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{HOAc})_2](\text{Hadc})_2$ hat eine interessante Struktur. Diese Kristallstruktur spiegelt die Funktionsweise des Modulators wider. Zunächst wird *in-situ* der Konnektor durch Umsetzung des in Methanol gelösten Kupfer(II)acetats mit Cyclam gebildet. Anschließend wird der Modulator Essigsäure zugesetzt, dann die methanolische Linkerlösung. Offensichtlich werden im ersten Schritt die Protonen der Acetylendicarbonsäure auf die Acetat-Liganden des Konnektors übertragen, der allerdings auf Grund der hohen Konzentration des Modulators die Metall-Cyclam-Einheit nicht verlassen kann. Der Modulator soll dann unter reduziertem Druck kontrolliert entfernt werden. Bevor dieses allerdings stattfinden kann, wird erst das Methanol auf Grund des geringeren Siedepunktes von 65 °C im Vergleich zu der Essigsäure mit 118 °C entfernt. Damit nun eine Kristallisation aus der Lösung erfolgen kann, wurde eine kleine Menge Dimethylformamid mit einem höheren Siedepunkt von 153 °C hinzugegeben. In dem Experiment trat dann aber eine Kristallisation des Modulator-haltigen Komplexes ein, bevor der Ligandenaustausch stattfinden konnte.

Sollte diese Sichtweise korrekt sein, könnte eine Erhöhung der Menge an Dimethylformamid den Zugang zur erwünschten Koordinationsverbindung bieten. Aus einer in dieser Weise modifizierten Reaktion wurde ausgehend von Nickel(II)acetat-Tetrahydrat ein einkristallines Produkt erhalten. Dabei wurde die in Kapitel 4.6.1 beschriebene Reaktion insofern angepasst, dass statt 10 mL Dimethylformamid die doppelte Menge (20 mL) eingesetzt wurde. Aus diesem Reaktionsansatz wurden Einkristalle einer neuen Verbindung erhalten, die Acetylenmonocarboxylate als axiale Liganden enthält. Sie wird im Folgenden vorgestellt:

4.7.2 $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ac})_2]$

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ac})_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ (14) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll} a = 8.892(0) \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ & V = 1794.5(10) \text{ \AA}^3 \\ b = 14.266(0) \text{ \AA} & \beta = 100.7(0)^\circ & Z = 4 \\ c = 14.398(0) \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ & \end{array}$$

Die Nickel(II)atome sind innerhalb dieser Struktur oktaedrisch koordiniert, wobei die quadratischplanare Koordinationssphäre, aufgespannt von den vier Stickstoffatomen des Cyclams, durch die axial angeordneten Sauerstoffatome der Carboxylatfunktionen des Acetylen-carboxylats zur oktaedrischen Koordinationssphäre ergänzt werden. Die Carboxylatfunktionen werden zusätzlich durch je eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer Aminfunktion fixiert (Abb. 98).

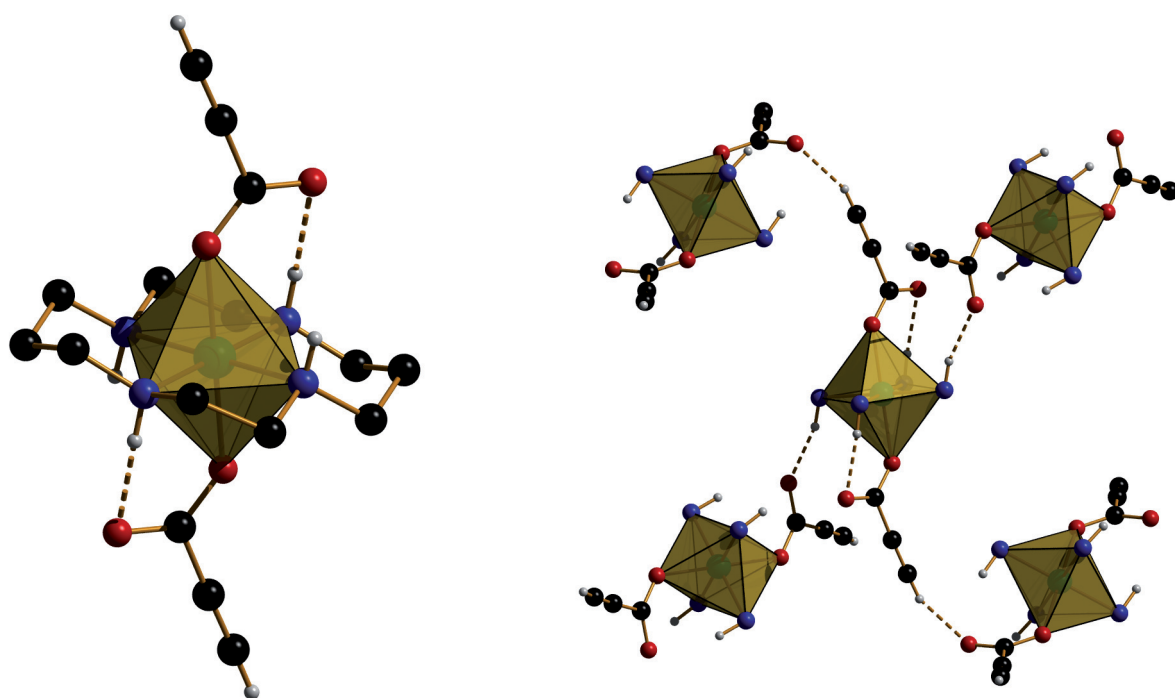


Abb. 98: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ac})_2]$. Links: Koordinationssphäre des Nickel(II)ions, äquatorial umgeben durch die vier Stickstoffatome des Cyclams und axial durch die Sauerstoffatome der Acetylen-carbonsäure. Rechts: Verknüpfung der einzelnen $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ac})_2]$ -Einheiten mittels Wasserstoffbrückenbindungen.

Überraschenderweise wurden hier Acetylenmonocarboxylate als axiale Liganden gefunden. Aus technischen Gründen konnten die Einkristalle nicht zeitnah vermessen werden und wurden bis zu der Einkristallstrukturanalyse in ihrer Reaktionslösung in einem verschlossenen Gefäß gelagert. Beim Öffnen des Gefäßes zur Entnahme der Kristalle entwich Gas, was sich durch ein Zischen und durch Blasenbildung bemerkbar machte.

Nach Entnahme der Kristalle aus der Lösung konnte keine Verwitterung bei Lagerung an der Atmosphäre beobachtet werden. Dies war auch nicht zu erwarten, da die Struktur frei von Kristallsolvens ist. Das experimentell bestimmte Röntgen-Pulverdiffraktogramm entspricht daher sehr gut dem aus Einkristalldaten simulierten (Abb. 99).

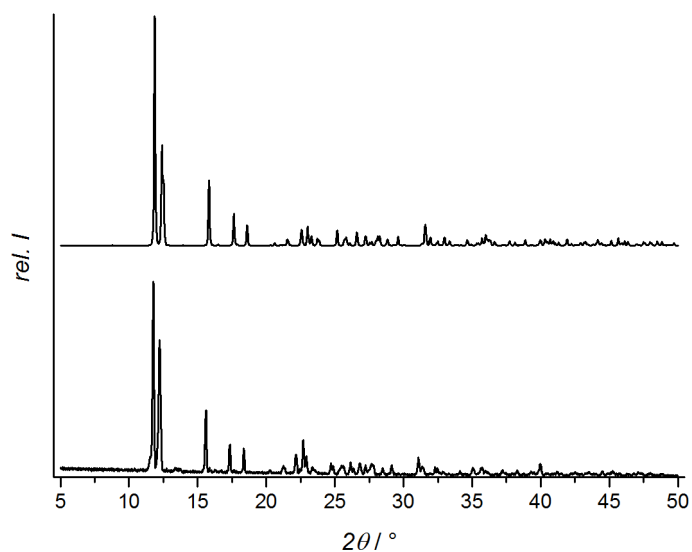


Abb. 99: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{ac}]$.

Die thermogravimetrische Untersuchung ergibt eine mehrstufige Zersetzung, wobei die Stufen der Verbrennung der Liganden zugeordnet werden und mit einem Massenverlust von 82% mit dem theoretischen Wert von 82% übereinstimmen. Somit ergibt sich eine Restmasse für Nickel(II)-oxid von 18%, die ebenso identisch mit der theoretischen von 18% ist.

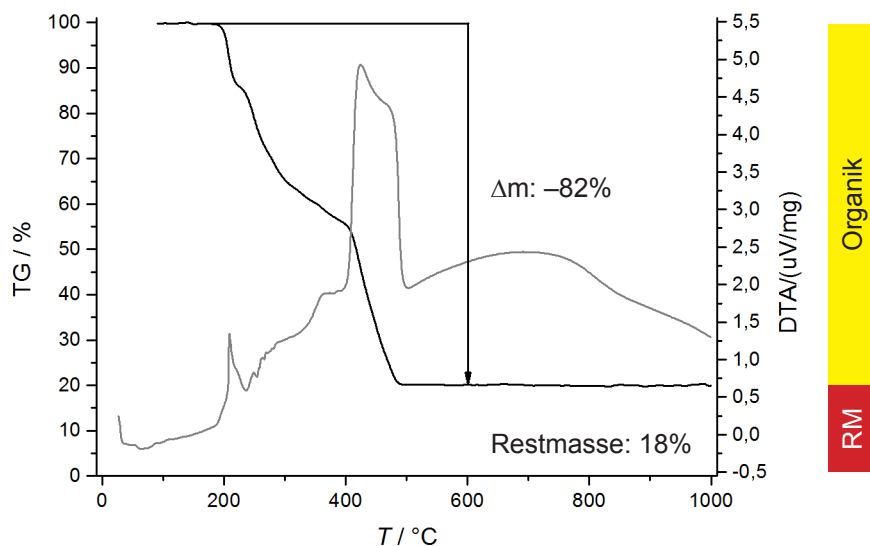


Abb. 100: Thermogramm der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ac})_2]$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

4.8 Aquokomplexe

Auf der Suche nach geeigneten Synthesebedingungen bzw. Strategien zur kontrollierten Darstellung eindimensional unendlicher Koordinationspolymere wurden immer wieder Aquo-Komplexe gefunden. Diese sind zum Teil unter ganz unterschiedlichen Bedingungen entstanden, zeigen alle aber einen ähnlichen Aufbau und scheinen systematisch aufzutreten, da diese mit allen verwendeten Metallzentren erhalten wurden und sowohl mit den Anionen der Acetyldicarbonsäure und der Azophenyl-4,4'-dicarbonsäure beobachtet wurden. Die Tab. 06 gibt einen Überblick, unter welchen Bedingungen die Aquo-Komplexe erhalten wurden.

Tab. 06: Überblick der Reaktions-/Kristallisationsbedingungen, unter denen Aquo-Komplexe erhalten wurden.

Verbindung	Reaktionsbedingungen
[Ni(cyclam)(H ₂ O) ₂]adc·4H ₂ O	Umkristallisation polykristallinen Produkts aus H ₂ O Reaktion von Kupfer(II)acetat-Monohydrat, Cyclam und H ₂ adc in MeOH bei Raumtemperatur: 1. Kristallisationsstufe: [Cu(cyclam)adc]·2MeOH 2. Kristallisationsstufe: Aquo-Komplex
[Cu(cyclam)(H ₂ O) ₂]adc·2H ₂ O	
[Zn(cyclam)(H ₂ O) ₂]adc·4H ₂ O	Reaktion von Zink(II)acetat-Dihydrat, Cyclam und H ₂ adc in H ₂ O bei Raumtemperatur
[Ni(cyclam)(H ₂ O) ₂]abdc	Reaktion von Nickel(II)acetat-Tetrahydrat, Cyclam und H ₂ adc in MeOH/H ₂ O bei Raumtemperatur
[Zn(cyclam)(H ₂ O) ₂]abdc	Reaktion von Zink(II)acetat-Dihydrat, Cyclam und H ₂ adc in MeOH/H ₂ O bei Raumtemperatur
[Cu(cyclam)(H ₂ O) ₂][Cu(cyclam)(adc) ₂]	Reaktion von Kupfer(II)acetat-Monohydrat, Cyclam und H ₂ adc in Methanol bei Raumtemperatur
[Zn(cyclam)(H ₂ O) ₂][Zn(cyclam)(adc) ₂]	
	Reaktion von Zink(II)acetat-Dihydrat, Cyclam und H ₂ adc in Methanol bei Raumtemperatur

4.8.1 [Ni(cyclam)(H₂O)₂]adc·4H₂O

Die Verbindung [Ni(cyclam)(H₂O)₂]adc·4H₂O wurde einkristallin erhalten, als für ein NMR-Experiment ca. 30 mg einer polykristallinen Phase, das aus einer Reaktion von stöchiometrischen Mengen Nickel(II)acetat-Tetrahydrat, Cyclam und Acetyldicarbonsäure in Methanol gewonnen wurde, in deuteriertem Wasser gelöst wurde und über Nacht im NMR-Röhrchen verblieb. Dabei bildeten sich Einkristalle.

Aus der Einkristallstrukturanalyse ging zunächst hervor, dass die Verbindung in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ mit den Gitterkonstanten auskristallisierte:

$$\begin{array}{lll} a = 7.010(3) \text{ \AA} & \alpha = 108.5(0)^\circ & V = 557.6(118) \text{ \AA}^3 \\ b = 9.225(4) \text{ \AA} & \beta = 99.2(0)^\circ & Z = 1 \\ c = 9.229(4) \text{ \AA} & \gamma = 90.2(0)^\circ & \end{array}$$

Die Nickel-Atome sind in dieser Verbindung oktaedrisch koordiniert, dabei werden die äquatorialen Positionen wie erwartet von den vier Stickstoffatomen des Cyclams besetzt. Auf den axialen Positionen befinden sich Sauerstoffatome, wobei diese nicht Teil des Acetylendicarboxylats sondern Bestandteil zweier Aquo-Liganden sind (Abb. 101). Jeder der beiden Aquo-Liganden bildet je zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen als Kristallsolventien aus. Jede Aminfunktion des Cyclams ist ebenfalls mit je einem Wassermolekül wasserstoffgebunden, so dass sich sowohl oberhalb als auch unterhalb einer jeden Koordinationseinheit je vier Kristallsolvensmoleküle befinden. Diese Wassermoleküle sind wiederum mittels Wasserstoffbrückenbindungen zu den Acetylendicarboxylatmolekülen verbunden, so dass sich ein ganzes Netzwerk aus wasserstoffgebundenen Baueinheiten ergibt (Abb. 102).

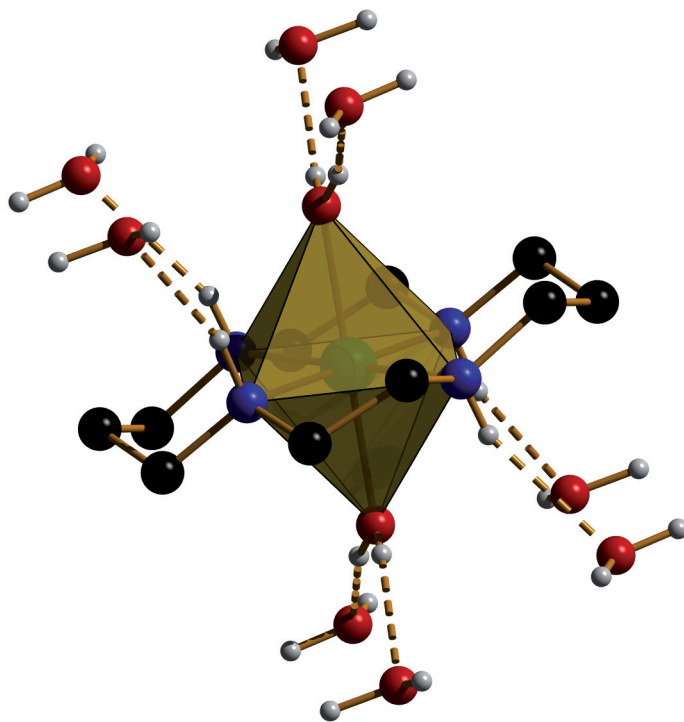


Abb. 101: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Oktaedrische Koordinationssphäre des Nickels; äquatorial koordiniert durch Cyclam, axial durch zwei Aquo-Liganden und wasserstoffverbrückte Wassermoleküle als Kristallsolvens.

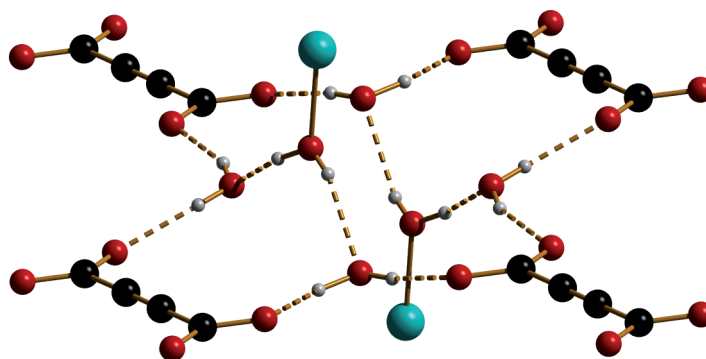


Abb. 102: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Wassermoleküle in Form des Kristallsolvens bilden zusammen mit dem Dianion Acetylendicarboxylat eine netzartige Schicht, die mittels Wasserstoffbrückenbindungen mit den Aquo-Komplexen verbunden ist.

Die Kristalle zeigen eine gute Stabilität auch bei Lagerung an der Atmosphäre, daher konnte ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm aufgenommen werden, welches eine gute Übereinstimmung mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten aufweist.

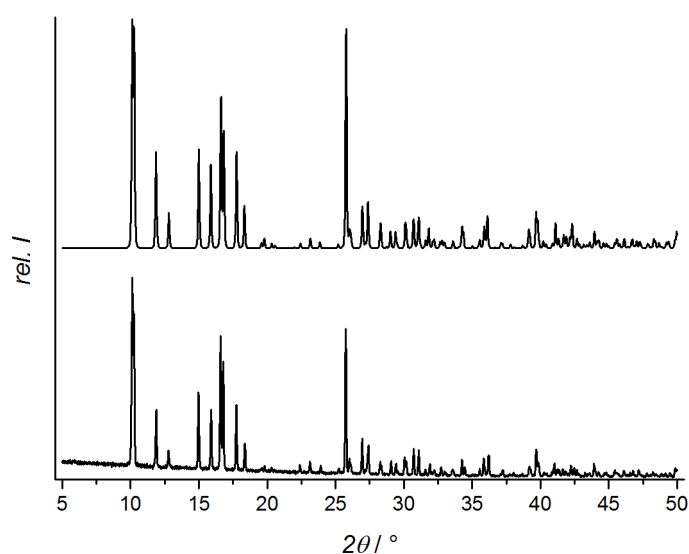


Abb. 103: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Aus der Thermogravimetrie geht ein dreistufiger Zersetzungsprozess hervor, wobei die erste Stufe dem Verlust von sechs Wassermolekülen zugeordnet wird und mit einem Betrag von 23% mit dem theoretischen von 23% sehr gut übereinstimmt. Die zweite und dritte Stufe werden der Verbrennung der Liganden mit einem Massenverlust von 60% zugeordnet. Auch dieser Wert entspricht dem theoretischen von 61%. Daraus ergeben sich Restmassen für das zurückbleibende Nickel(II)oxid von 17% experimentell und 16% theoretisch bestimmt.

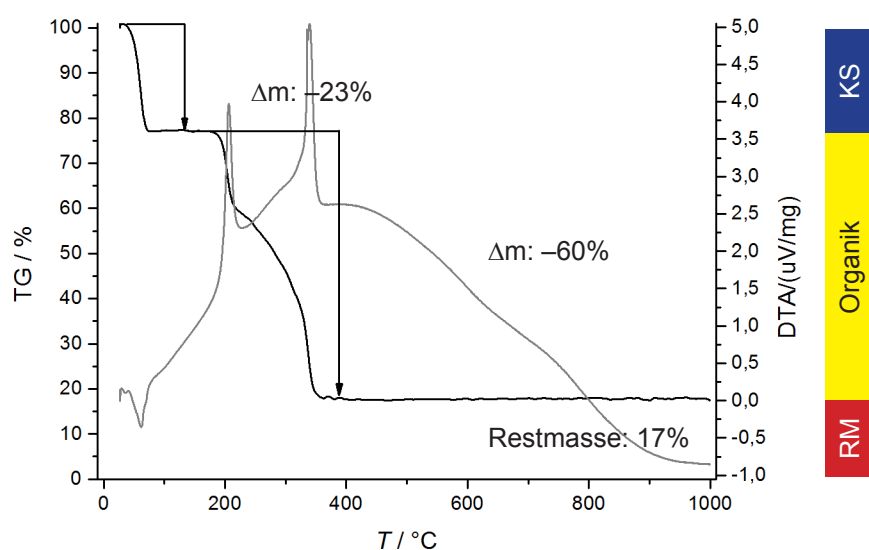


Abb. 104: Thermogramm der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

Dieser Verlauf ist bezüglich der Wasserabgabe insofern interessant, als dass die zwei Aquo-Liganden und die vier Kristallsolvensmoleküle nicht voneinander unterschieden werden können.

4.8.2 $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Aus einer Reaktion zur Darstellung der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}]\cdot 2\text{MeOH}$, wie sie in Kapitel 4.2.1 beschrieben ist, wurden die Einkristalle durch Filtration abgetrennt und das Filtrat für eine zweite Kristallisation an der Atmosphäre gelagert. Dabei wurden Einkristalle der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2/c$ (13) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll}
 a = 15.6988(61) \text{ \AA} & \alpha = \gamma = 90^\circ & V = 2043.1(382) \text{ \AA}^3 \\
 b = 9.1165(18) \text{ \AA} & \beta = 66.50(4)^\circ & Z = 4 \\
 c = 15.5672(53) \text{ \AA} & \alpha = \gamma = 90^\circ &
 \end{array}$$

Die Kupfer(II)atome sind dabei oktaedrisch koordiniert und weisen die für die d^9 -Konfiguration typische Jahn-Teller-Verzerrung in Form der axialen Streckung auf. Die äquatorialen Positionen werden durch die vier Stickstoffatome des Cyclams besetzt, der in der *trans*(III)-Konformation vorliegt. Die axialen Positionen werden durch die Sauerstoffatome von zwei Aquo-Liganden belegt. In der Struktur lassen sich zwei verschiedene Umgebungen der Kupfer(II)atome finden, die sich in der Art der Verknüpfung mit Kristallsolvensmolekülen und mit den Acetylendicarboxylatanionen mittels Wasserstoffbrückenbindungen unterscheiden (Abb. 105). Bei der einen

Koordinationsphäre, dargestellt in Abb. 105 links, sind zwei Acetylendicarboxylatanionen mit zwei Aminfunktionen des Cyclams verbunden und zwei weitere mit den axialen Aquo-Liganden, während die Aminfunktionen in der anderen Koordinationsphäre (Abb. 105 rechts) Wasserstoffbrückenbindungen zu vier Dicarboxylaten ausbilden, die wiederum zusätzlich an die axialen Aquo-Liganden wasserstoffbrückenverbunden sind.

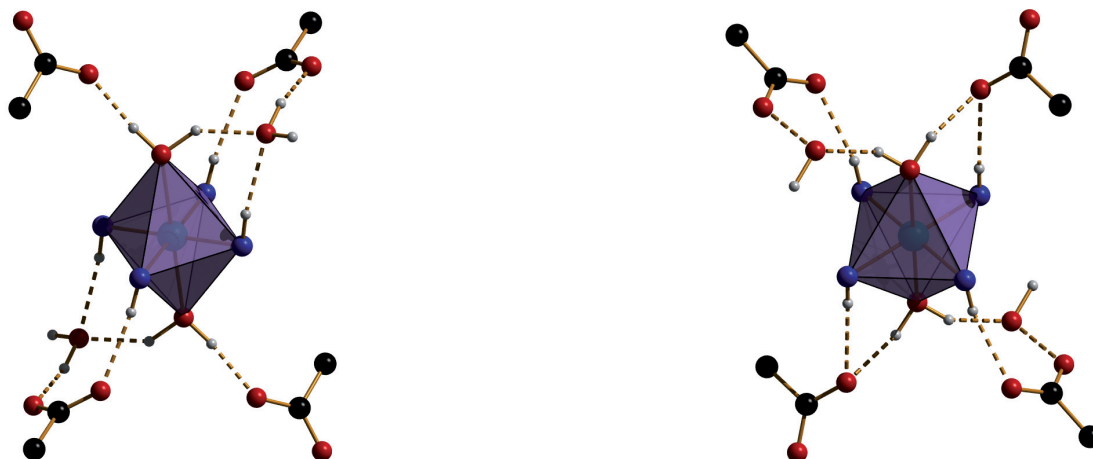


Abb. 105: Ausschnitte aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zwei unterschiedliche oktaedrische Koordinationsphären des Kupfers; äquatorial koordiniert durch Cyclam, axial durch Aquo-Liganden. Die beiden Sphären unterscheiden sich in der Verknüpfung mit Acetylendicarboxylaten und Wassermolekülen als Kristallsolvens über Wasserstoffbrückenbindungen.

Diese Koordinationseinheiten sind innerhalb der Struktur alternierend angeordnet und bilden über eine der Carboxylatfunktionen der Acetylendicarboxylatanionen Wasserstoffbrückenbindungen und somit netzartige Schichten aus (Abb. 106).

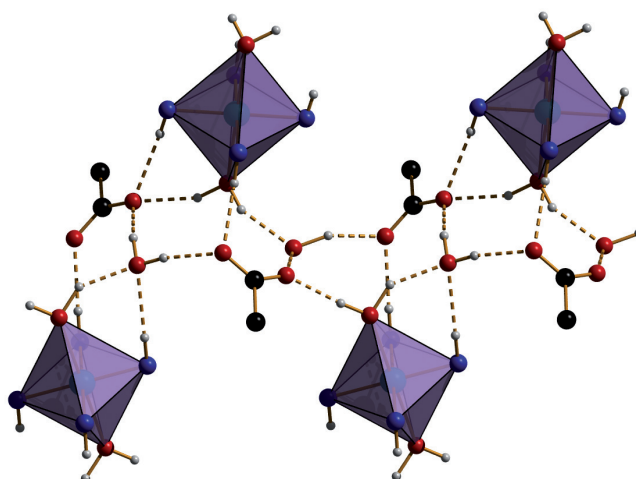


Abb. 106: Ausschnitte aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Alternierende Anordnung der in Abb. 105 dargestellten Kupfer-Koordinationsphären, die durch zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen eine netzwerkartige Verknüpfung innerhalb der Kristallstruktur ausbilden.

Die Acetylendicarboxylatanionen wiederum verbinden die eben beschriebenen netzartigen Schichten zu einer Art Netzwerk miteinander (Abb. 107).

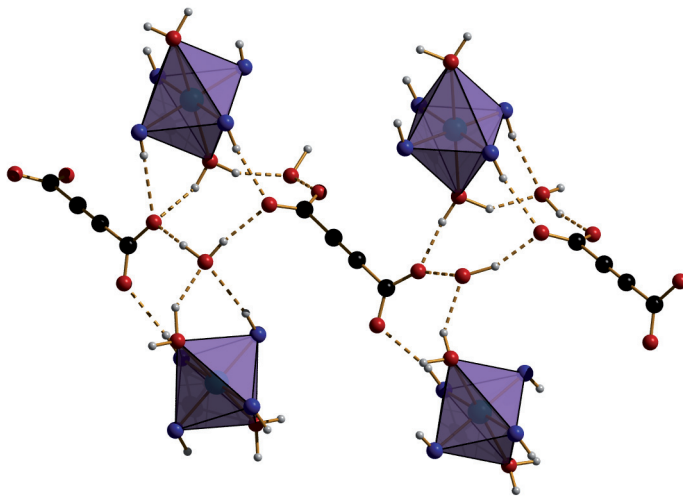


Abb. 107: Ausschnitte aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Verknüpfung der Acetylendicarboxylate mit den alternierend angeordneten Kupfer-Cyclam-Diaquo-Einheiten, wodurch ein Netzwerk aus wasserstoffbrückengebundenen ionischen Komponenten entsteht.

Diese intensive Vernetzung der einzelnen Bestandteile ist sicherlich auch ein Grund für die gute Stabilität, die auch aus der Übereinstimmung des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten hervorgeht (Abb. 108).

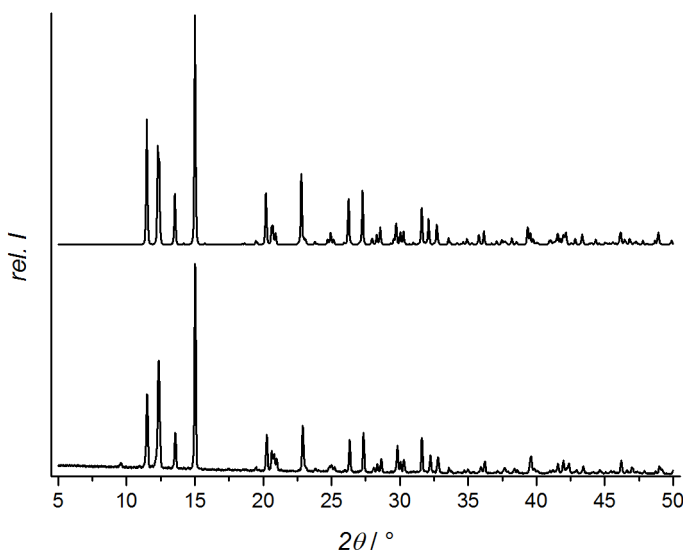


Abb. 108: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Aus der thermogravimetrischen Untersuchung geht ein dreistufiger Zersetzungsprozess hervor, bei dem die erste Stufe mit einem Massenverlust von 15% der Abgabe von vier Wassermolekülen zugeordnet werden kann, was in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 16% steht. Somit verlassen sowohl die Kristallsolvensmoleküle als auch die Aquo-Liganden die Verbindung innerhalb eines Schrittes und lassen sich thermogravimetrisch nicht unterscheiden. Die zweite und dritte Stufe werden der Verbrennung der organischen Bestandteile zugeschrieben und liegen mit einem Betrag von 68% ein wenig über dem theoretischen von 66%. Daraus resultieren Restmassen für Kupfer(II)oxid von experimentell bestimmten 17% und theoretischen 18%. Diese stehen wieder in sehr gutem Einklang miteinander (Abb. 109).

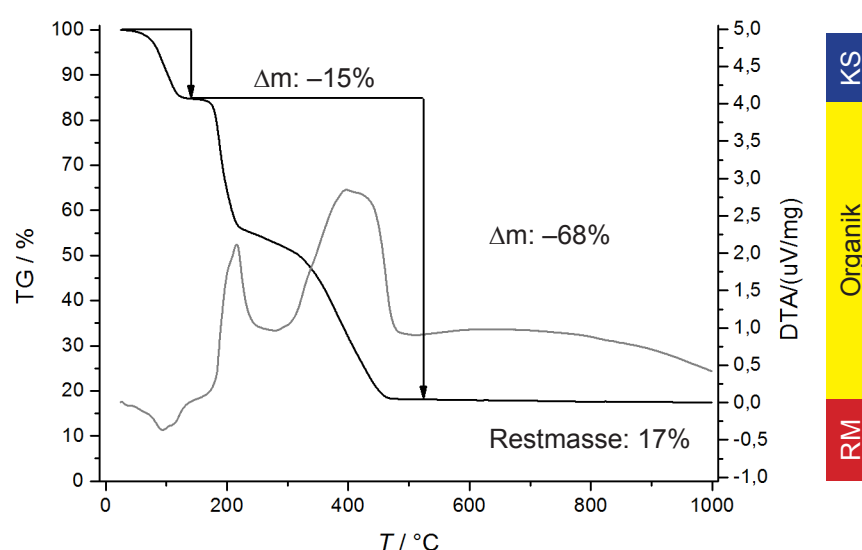


Abb. 109: Thermogramm der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

4.8.3 $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Aus der Umsetzung von Zink(II)acetat-Dihydrat mit Cyclam und der Acetylendicarbonsäure in Wasser wurden Einkristalle der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Diese Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ (2) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll}
 a = 7.049(0) \text{ \AA} & \alpha = 71.45(0)^\circ & V = 553.1(4) \text{ \AA}^3 \\
 b = 9.161(0) \text{ \AA} & \beta = 89.61(0)^\circ & Z = 1 \\
 c = 9.206(0) \text{ \AA} & \gamma = 79.39(0)^\circ &
 \end{array}$$

Sie weist eine große Ähnlichkeit mit der analogen Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf. Die Zinkatome sind oktaedrisch von den vier äquatorial angeordneten Stickstoffatomen des Cyclams und den axial angeordneten Sauerstoffatomen der Aquo-Liganden koordiniert (Abb. 110).

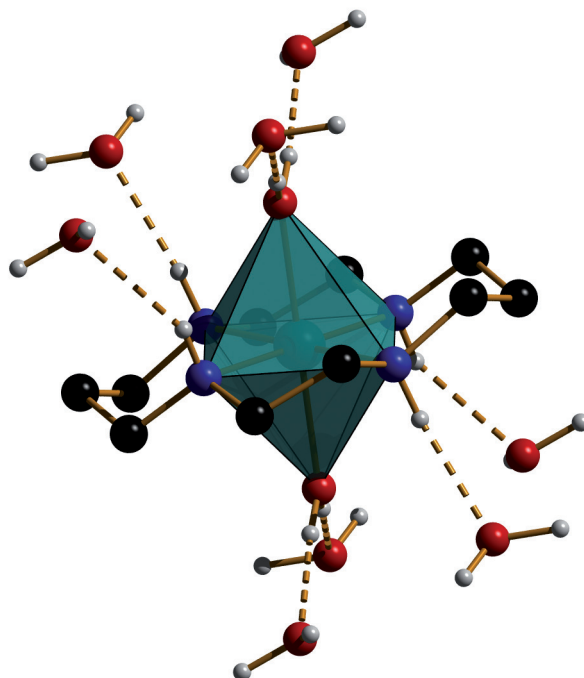


Abb. 110: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Oktaedrische Koordinationssphäre des Zinks; äquatorial koordiniert durch Cyclam, axial durch zwei Aquo-Liganden und wasserstoffverbrückte Wassermoleküle als Kristallsolvans.

Wie auch bei der Nickel-Verbindung bildet jeder Aquo-Ligand je zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Wassermolekülen aus und jede Aminfunktion des Cyclams je eine zu einem Wassermolekül. Somit sind pro Zink-Cyclam-Diaquo-Einheit acht Wassermoleküle als Kristallsolvans gebunden (Abb. 110). Es befinden sich jeweils vier dieser Kristallsolvansmoleküle oberhalb der äquatorialen Cyclam-Ebene und vier unterhalb dieser. Dabei zeigen die Protonen der Wassermoleküle von der Sauerstoff-Zink-Sauerstoff-Achse des Komplexes weg und sind über weitere Wasserstoffbrückenbindungen mit Acetylendicarboxylatanionen verbunden. Diese Anionen spannen zusammen mit den Kristallsolvansmolekülen netzartige Schichten auf, die über die Koordinationssphären miteinander verbunden sind (Abb. 111).

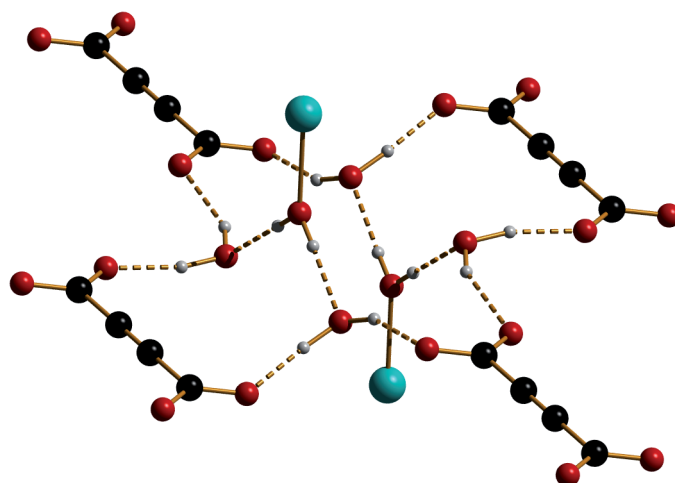


Abb. 111: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Wassermoleküle in Form des Kristallsolvens bilden zusammen mit dem Dianion Acetylendicarboxylat eine netzartige Schicht aus, die mittels Wasserstoffbrückenbindungen mit den Aquo-Komplexen verbunden ist.

Wie auch schon bei den vorher beschriebenen Aquo-Komplexen, insbesondere der analogen Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, zeigt auch diese eine gute Stabilität an der Luft. Das experimentell ermittelte Röntgen-Pulverdiffraktogramm zeigt daher eine sehr gute Übereinstimmung mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (Abb. 112).

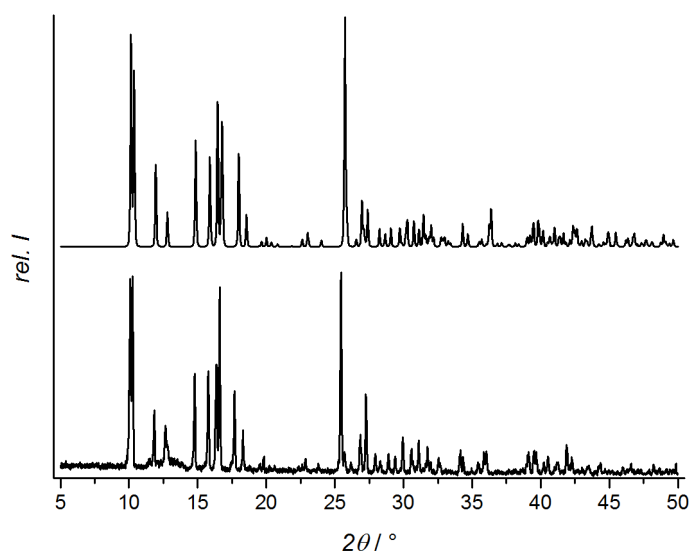


Abb. 112: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Die thermogravimetrische Untersuchung ergibt eine dreistufige Zersetzung, wobei die erste Zersetzungsstufe mit 20% der Abgabe von sechs Wassermolekülen entspricht und in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 22% steht. Die zweite und dritte Stufe mit einem Betrag von 62% werden der Verbrennung der Liganden zugeordnet und stimmen sehr gut mit dem theoretischen Wert von 61% überein. Somit ergibt sich eine Restmasse von 18% für Zinkoxid, die ebenso sehr gut zu dem theoretischen Wert von 17% passt.

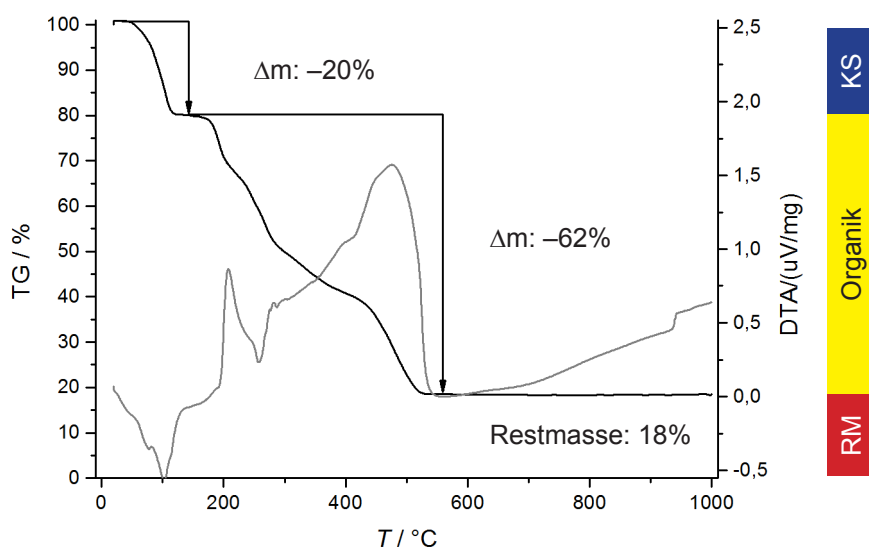


Abb. 113: Thermogramm der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

4.8.4 $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$

Während der Suche nach geeigneten Syntheseparametern, mittels derer die Bildungsreaktion des Koordinationspolymers $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abdc}]$ beeinflusst werden kann, wurde der Ansatz gewählt, den Konnektor zunächst durch Umsetzung von Nickelacetat-Tetrahydrat mit Cyclam in Methanol zu generieren, um diesen anschließend mit dem Dinatriumsalz der Azophenyl-4,4'-dicarbonsäure in Wasser gelöst zu dem Koordinationspolymer reagieren zu lassen. Aus dieser Reaktionslösung wurden Einkristalle gewonnen, die abweichend vom anvisierten Produkt die Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$ enthalten.

Diese Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ (2) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll}
 a = 6.9844(3) \text{ \AA} & \alpha = 115.61(0)^\circ & V = 681.5(8) \text{ \AA}^3 \\
 b = 10.0912(5) \text{ \AA} & \beta = 95.1(0)^\circ & Z = 1 \\
 c = 11.0872(5) \text{ \AA} & \gamma = 100.1(0)^\circ &
 \end{array}$$

Die Nickel(II)atome sind oktaedrisch koordiniert, wobei das Cyclam mit seinen vier Stickstoffatomen die äquatorialen Koordinationspositionen besetzt. Analog zu den bisher beschriebenen Aquo-Komplexen enthaltenden Verbindungen sind auch hier die axialen Positionen durch die Sauerstoffatome zweier Aquo-Liganden besetzt (Abb. 114).

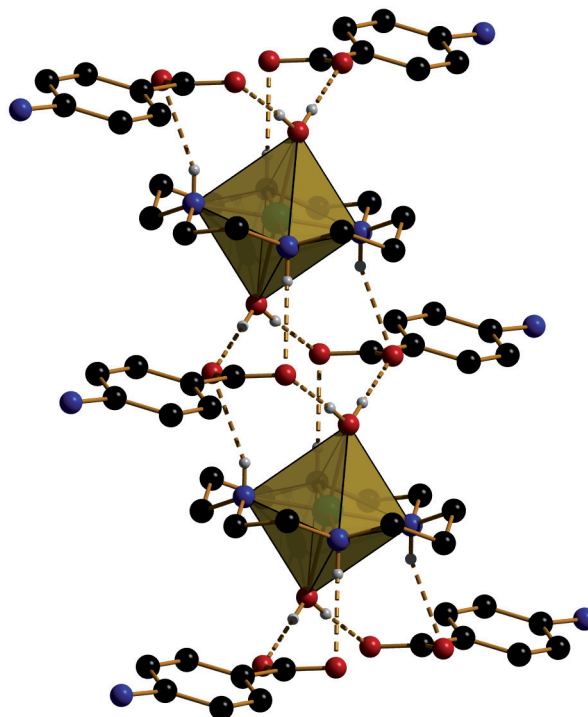


Abb. 114: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{abdc}$. Oktaedrische Koordinationssphäre des Nickels; äquatorial angeordnetes Cyclam in der *trans*(III)-Konfiguration, axial gebundene Aquo-Liganden und Wasserstoffbrückenbindungen zu den Dicarboxylaten.

Abweichend von den anderen Aquo-Strukturen enthält diese Verbindung keine zusätzlichen Wassermoleküle, die die Rolle des Kristallsolvens übernehmen. Trotzdem können auch in dieser Struktur Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komplexen und den Dicarboxylatanionen gefunden werden, dabei bildet jeder Aquo-Ligand zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Dicarboxylaten aus. Diese sind mit dem entsprechend anderen Sauerstoff der Carboxylatfunktion mit einer Wasserstoffbrückenbindung mit der auf sie zugerichteten Aminfunktion des Cyclams verbunden (Abb. 114). Jede Carboxylatfunktion bildet je zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Koordinationseinheiten aus, wodurch eine netzartige Schicht entsteht (Abb. 115).

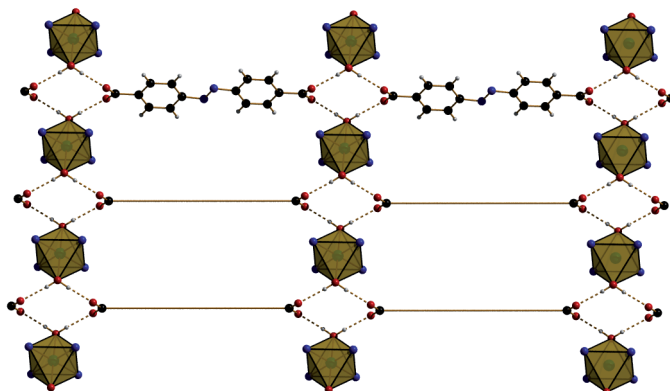


Abb. 115: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]_{\text{abdc}}$. Netzartige Schicht entstehend durch Verknüpfung der $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Einheiten mit abdc-Linker über Wasserstoffbrückenbindungen, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind.

Diese sind in einer AB-Stapelung angeordnet, wobei die benachbarten Schichten so gegeneinander versetzt sind, dass die Nickel-Cyclam-Einheiten zwischen denen der benachbarten Schichten sitzen (Abb. 116).

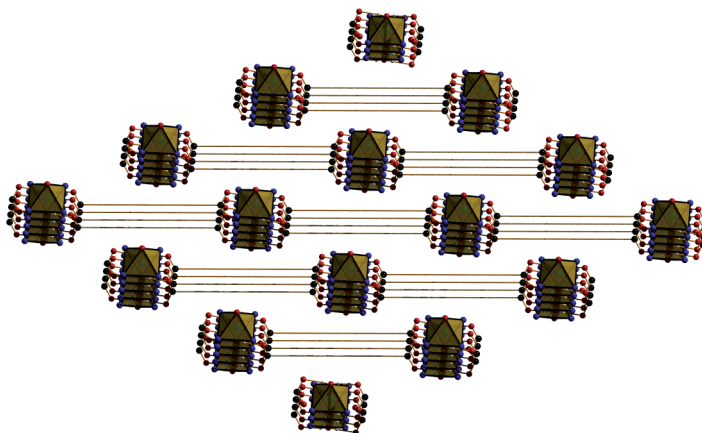


Abb. 116: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]_{\text{abdc}}$. AB-Anordnung der netzartigen Schichten: Die $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Einheiten liegen in den Zwischenräumen der Einheiten der jeweils benachbarten Schichten, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind.

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (Abb. 117). Auch zeigen die Kristalle eine gute Lagerstabilität bei Lagerung an der Luft.

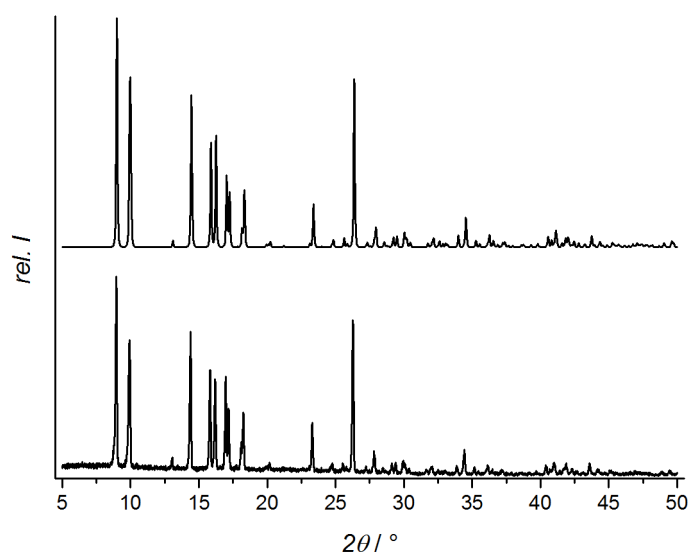


Abb. 117: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$.

Die thermogravimetrische Untersuchung ergibt eine dreistufige Zersetzung, wobei die erste Zersetzungsstufe mit 10% der Abgabe von sechs Wassermolekülen entspricht und ein wenig höher ist als der theoretische Wert von 7%. Die zweite und dritte Stufe mit einem Betrag von 76% werden der Verbrennung der Liganden zugeordnet und sind ein wenig niedriger als der theoretische Wert von 80%. Somit ergibt sich eine Restmasse von 14% für Zink(II)oxid, die ebenso sehr gut zu dem theoretischen Wert von 13% passt.

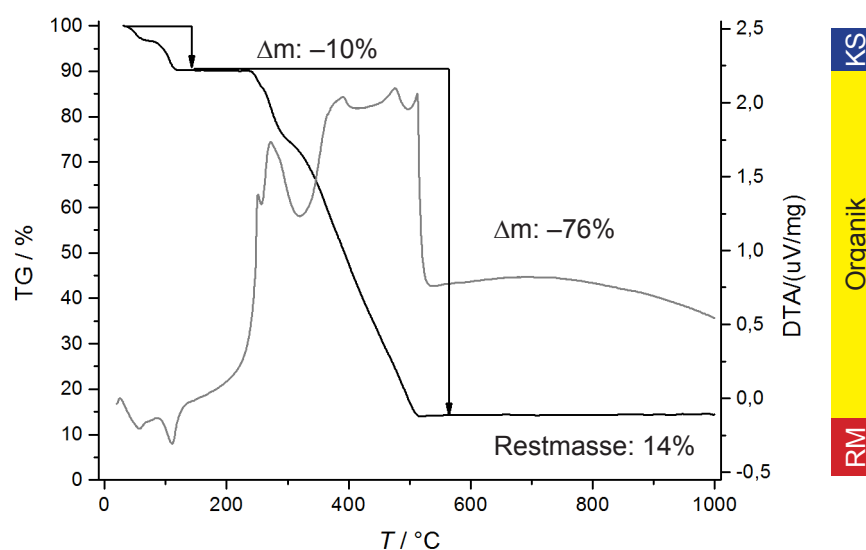


Abb. 118: Thermogramm der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

4.8.5 [Zn(cyclam)(H₂O)₂]abdc

Die Zink-haltige Verbindung [Zn(cyclam)(H₂O)₂]abdc ist auf völlig gleichartige Weise wie die Nickel-haltige Struktur dargestellt worden. Diese Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll} a = 6.988(3) \text{ \AA} & \alpha = 115.9(0)^\circ & V = 683.1(190) \text{ \AA}^3 \\ b = 10.105(4) \text{ \AA} & \beta = 94.5(0)^\circ & Z = 1 \\ c = 11.113(8) \text{ \AA} & \gamma = 100.2(0)^\circ & \end{array}$$

Die Zink(II)atome sind äquatorial von den vier Stickstoffatomen des sich in der *trans*(III)-Konfiguration befindlichen Cyclams koordiniert. Durch die Besetzung der axialen Positionen durch die Sauerstoffatome der Aquo-Liganden wird die oktaedrische Koordinationssphäre des Zinks vervollständigt. Wie auch schon bei der Nickel-haltigen Verbindung beobachtet wurde, binden die Oktaeder über je acht Wasserstoffbrückenbindungen pro Koordinationseinheit vier Dicarboxylatanionen an sich (Abb. 119).

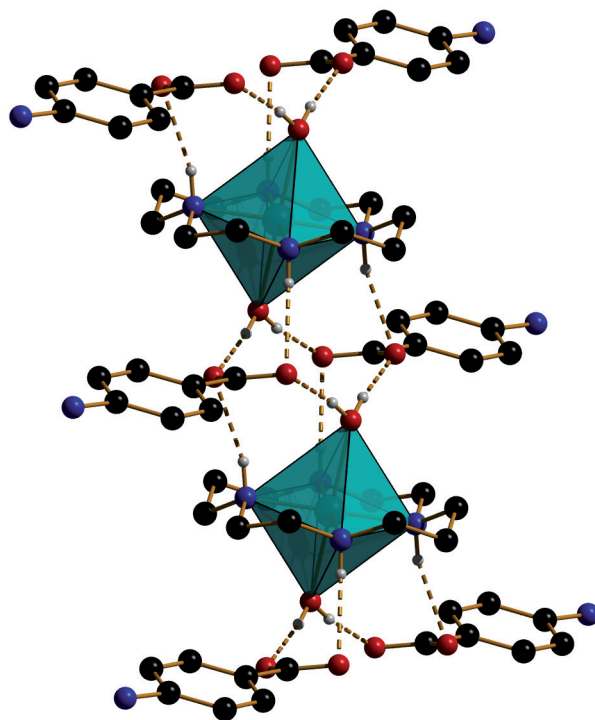


Abb. 119: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung [Zn(cyclam)(H₂O)₂]abdc. Oktaedrische Koordinationssphäre des Zinks: äquatorial angeordnetes Cyclam in der *trans*(III)-Konfiguration, axial gebundene Aquo-Liganden und Wasserstoffbrückenbindungen zu den Dicarboxylaten.

Aus der Verknüpfung der Zink-Cyclam-Einheiten mit den Dicarboxylatanionen entstehen netzartige Schichten (Abb. 120).

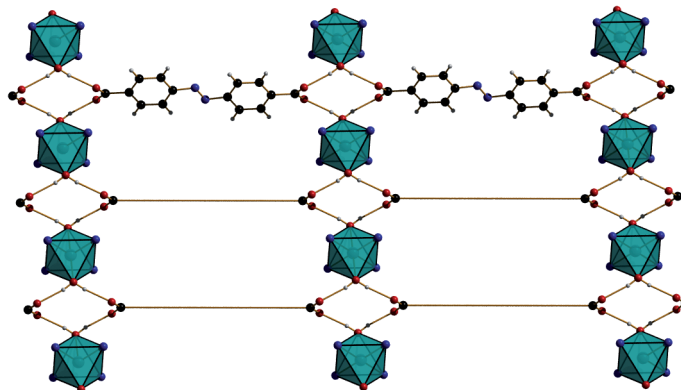


Abb. 120: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abcd}$. Netzartige Schicht entstehend durch Verknüpfung der $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Einheiten mit abcd-Linker über Wasserstoffbrückenbindungen, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind.

Die netzartigen Schichten liegen jeweils zueinander versetzt, wodurch die Zink-Cyclam-Einheiten zwischen denen der jeweils benachbarten Schichten angeordnet werden, so dass eine Art AB-Stapelung resultiert (Abb. 121).

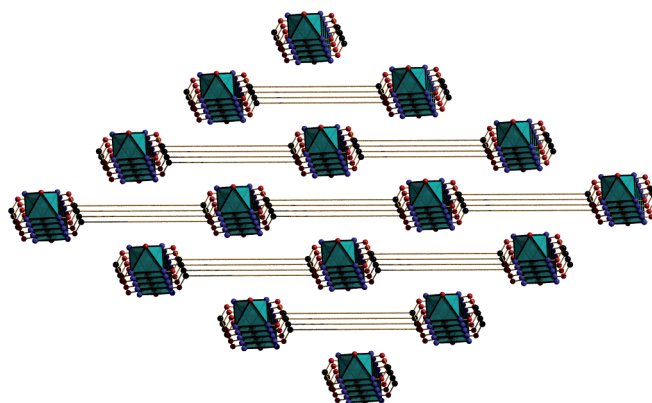


Abb. 121: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abcd}$. AB-Anordnung der netzartigen Schichten: Die $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Einheiten liegen in den Zwischenräumen der Einheiten der jeweils benachbarten Schichten, wobei die Linker als Stäbchen dargestellt sind.

Auch bei dieser Aquo-Verbindung konnte eine hervorragende Stabilität bezüglich der Lagerung an der Atmosphäre beobachtet werden. Das experimentell ermittelte Röntgen-Pulverdiffraktogramm steht in guter Übereinstimmung mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (Abb. 122).

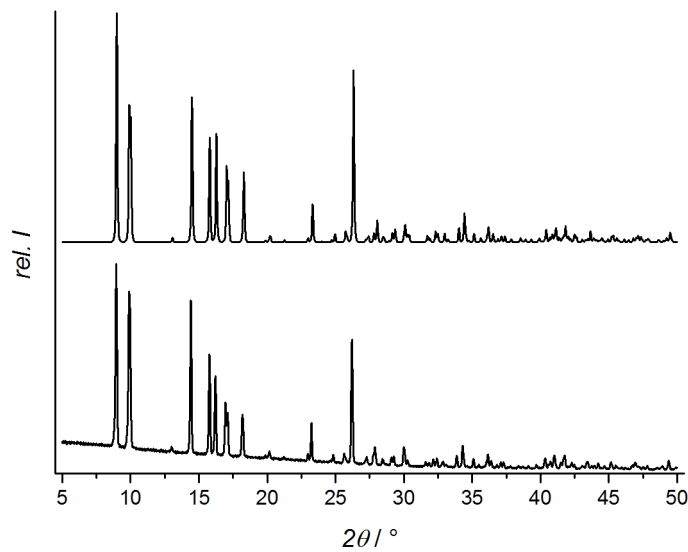


Abb. 122: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$.

Die thermogravimetrische Untersuchung ergibt eine dreistufige Zersetzung, wobei die erste Zersetzungstufe mit 10% der Abgabe von sechs Wassermolekülen entspricht und wie bei der analogen Nickel-haltigen Verbindung im Vergleich zum theoretischen Wert von 6% zu hoch liegt. Die zweite und dritte Stufe mit einem Betrag von 76% werden der Verbrennung der Liganden zugeordnet und liegen ein wenig unterhalb des theoretischen Werts von 80%. Somit ergibt sich eine Restmasse von 14% für Zinkoxid, die ebenso sehr gut zu dem theoretischen Wert von 14% passt.

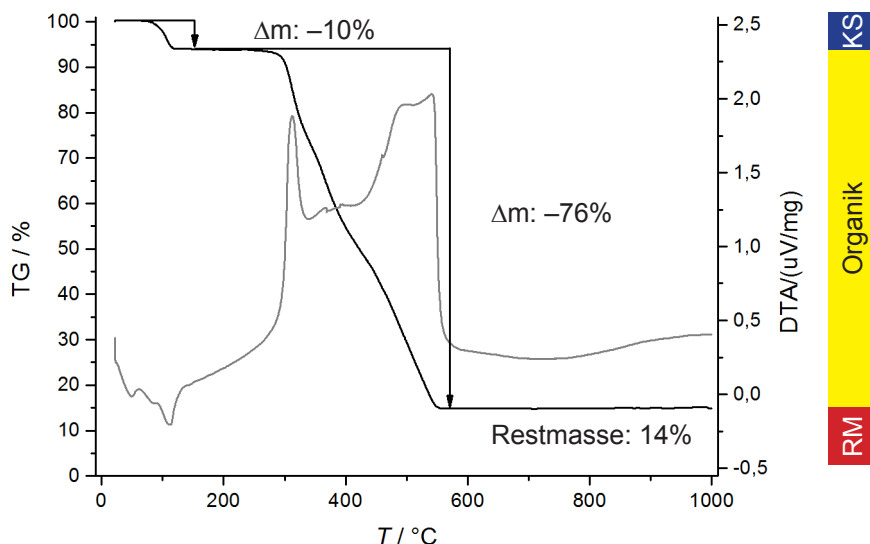


Abb. 123: Thermogramm der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

Bei einem Versuch, die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{MeOH}$ bzw. $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 1\text{MeOH}$ in einem kleineren Maßstab darzustellen, konnte statt der schnellen Präzipitation eine verzögerte Kristallisation einkristalliner Produkte beobachtet werden. Diese wiesen eine andere Struktur auf als die erwartete und sollen im folgenden vorgestellt werden. Sie stellen den Einfluss des Wassers auf das hier untersuchte System von Koordinationspolymeren in ein neues Licht.

4.8.6 $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$

Die ionische komplexe Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ (2) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll} a = 8.9174(2) \text{ \AA} & \alpha = 67.88(0)^\circ & V = 1905.1(15) \text{ \AA}^3 \\ b = 14.9237(3) \text{ \AA} & \beta = 88.89(0)^\circ & Z = 2 \\ c = 15.5035(4) \text{ \AA} & \gamma = 85.43(0)^\circ & \end{array}$$

Dabei lassen sich zweifach positiv geladene komplexe Kationen in Form von $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Einheiten und zweifach negativ geladene Anionen in Form von $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]^{2-}$ -Einheiten finden (Abb. 124).

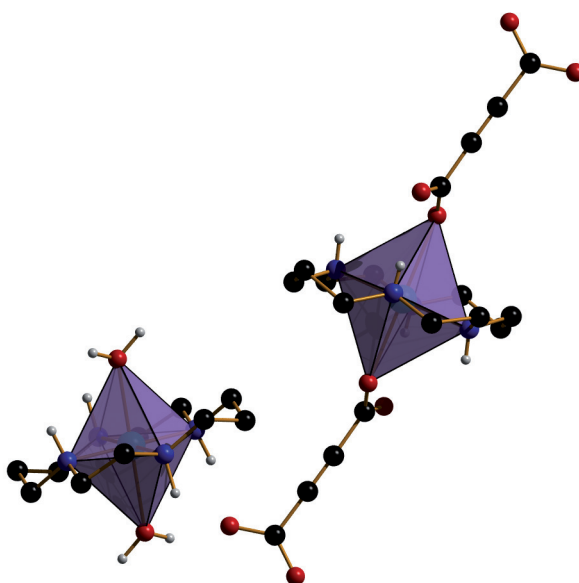


Abb. 124: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$. Links: das zweifach positiv geladene komplexe Kation $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Rechts: das zweifach negativ geladene komplexe Anion $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]^{2-}$.

In der Kristallstruktur sind zwei verschiedene $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Komplexe enthalten, die sich in der Art der Verknüpfung mit den umgebenden $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]^{2-}$ -Komplexen und mit Methanol-Molekülen, die als Kristallsolvensmoleküle enthalten sind, unterscheiden (Abb. 125).

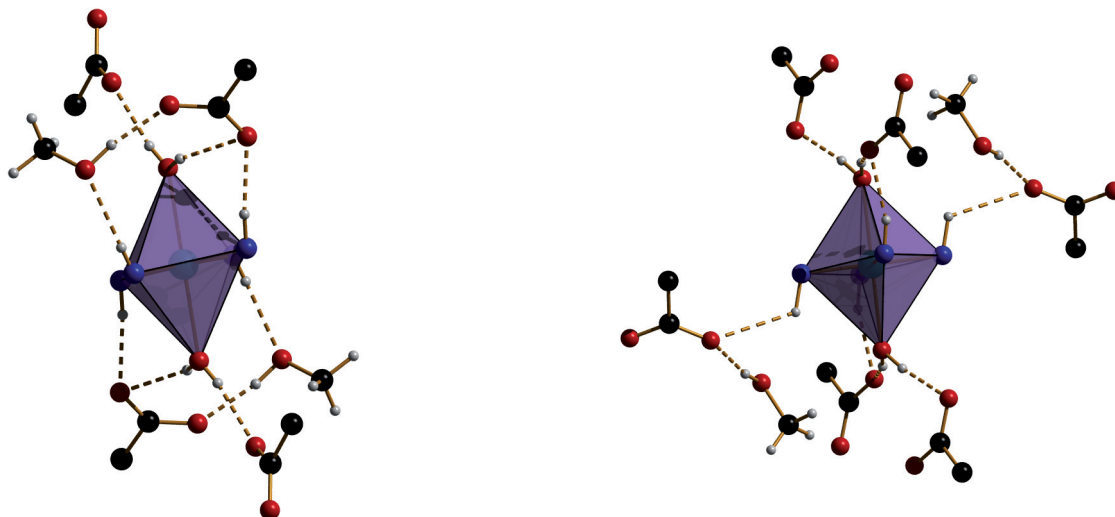


Abb. 125: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$. Zwei verschiedene $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Einheiten, die sich in der Verknüpfung mit $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]^{2-}$ -Komplexen bzw. Methanolemolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen unterscheiden.

Während in der in Abb. 125 rechts dargestellten Koordinationssphäre jede Aminfunktion des Cyclams mit jeweils einem Dicarboxylat wasserstoffbrückengebunden ist, bilden jeweils zwei dieser Dicarboxylatanionen eine weitere Wasserstoffbrückenbindung zu den axialen Aquo-Liganden aus. Die beiden anderen Dicarboxylate sind mit einer weiteren Wasserstoffbrückenverbindung mit je einem Methanolemolekül als Kristallsolvens verbunden. Zusätzlich zu diesen vier Dicarboxylaten sind zwei weitere Dicarboxylatanionen an den axialen Aquo-Liganden über Wasserstoffbrücken verbunden.

Im Unterschied hierzu befinden sich in der in Abb. 125 links dargestellten Koordinationssphäre lediglich vier wasserstoffbrückenverbundene Dicarboxylatanionen, zwei mit den Aquo-Liganden und zwei mit den Aminfunktionen des Cyclams. Die beiden übrigen Amine verfügen über Wasserstoffbrücken mit zwei Methanolemolekülen, die wiederum über eine Wasserstoffbrückenbindung mit den Dicarboxylaten der benachbarten Aminfunktion verbunden sind.

Die komplexen Anionen $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]^{2-}$ sind über Wasserstoffbrückenbindungen alternierend mit Methanolemolekülen in einer Art Kette angeordnet (Abb. 126).

Obwohl die Kristallstruktur über eine ganze Reihe von Verknüpfungen verfügt, weisen die Kristalle lediglich eine bedingte Stabilität an der Atmosphäre auf. Daher zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm einige Abweichungen von dem aus Einkristalldaten simulierten auf, zudem kommen durch Textureffekte noch Unterschiede bezüglich der Intensitäten hinzu (Abb. 127).

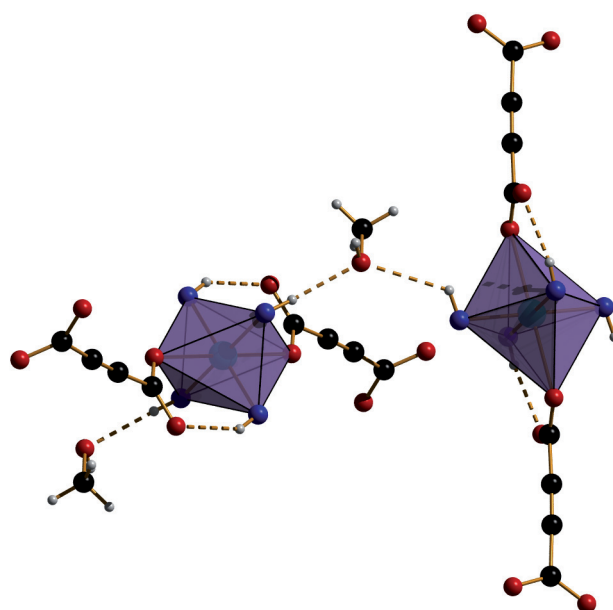


Abb. 126: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$. Zwei $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]^{2-}$ -Einheiten, die mittels Wasserstoffbrückenbindungen über Methanolkomplexe miteinander verbunden sind.

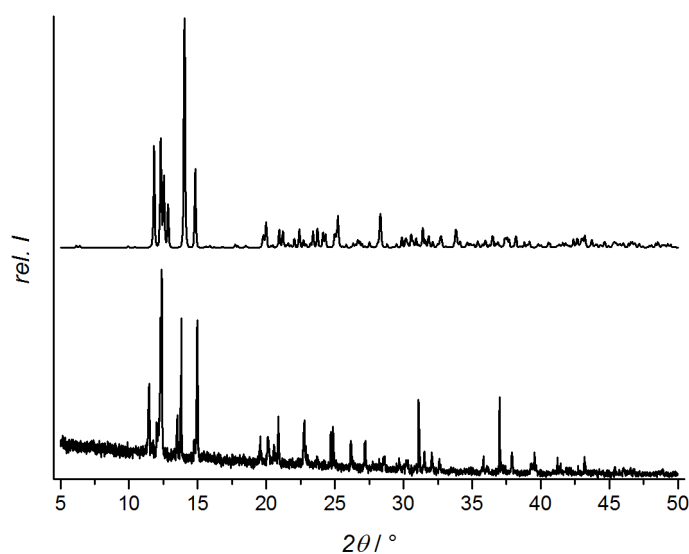


Abb. 127: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$.

Die thermogravimetrische Untersuchung ergibt eine vierstufige Zersetzung, wobei die erste Stufe einem Massenverlust von 12% entspricht. Diese Stufe kann der Abgabe des Kristallsolvens zugeordnet werden. Der theoretisch ermittelte Massenanteil des Kristallsolvens Methanol beträgt allerdings nur 8%. Daher werden innerhalb dieser Stufe auch die Aquo-Liganden mit einem theoretischen Massenanteil von 4% abgegeben. Diese Beobachtung steht somit im Einklang mit

denen an den Aquo-Strukturen $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bei denen das Kristallsolvens und die monodentaten Liganden ebenfalls in einer Zersetzungstufe abgegeben werden. Die übrigen Stufen werden zusammengefasst der Verbrennung der organischen Bestandteile mit experimentell bestimmten 70% zugeordnet entsprechend der theoretischen Masse von 70%. Somit ergeben sich sowohl experimentell als auch theoretisch Restmassen für Kupfer(II)oxid von 18%.

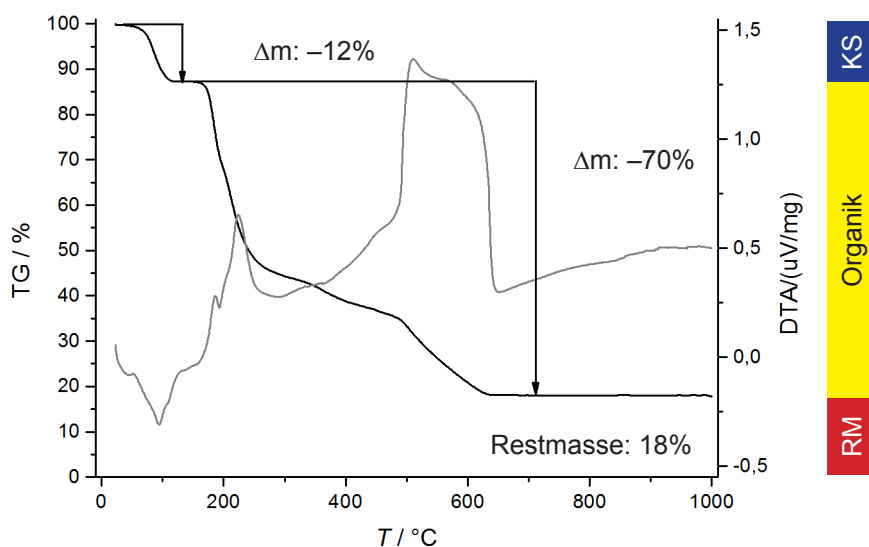


Abb. 128: Thermogramm der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

4.8.7 $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$

Auch bei dem analogen Zink-Ansatz konnte eine verzögert einsetzende Kristallisation beobachtet werden, die ein einkristallines Produkt der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ hervorbrachte. Diese kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ (2) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll}
 a = 8.6968(3) \text{ \AA} & \alpha = 67.57(0)^\circ & V = 1931.6(8) \text{ \AA}^3 \\
 b = 15.1616(5) \text{ \AA} & \beta = 88.59(0)^\circ & Z = 2 \\
 c = 15.8557(5) \text{ \AA} & \gamma = 88.46(0)^\circ &
 \end{array}$$

Analog der kupferhaltigen Verbindung ist auch diese eine salzartige Verbindung aus komplexen Kationen und komplexen Anionen aufgebaut. Dabei sind die Zink(II)atome jeweils oktaedrisch koordiniert, wobei die äquatorialen Positionen von den vier Stickstoffatomen des Cyclams besetzt sind. Die axialen Positionen sind von Sauerstoffatomen besetzt, wobei diese im Falle des

Kations Bestandteile von Aquo-Liganden und im Falle des Anions von Acetylendicarboxylaten sind (Abb. 129).

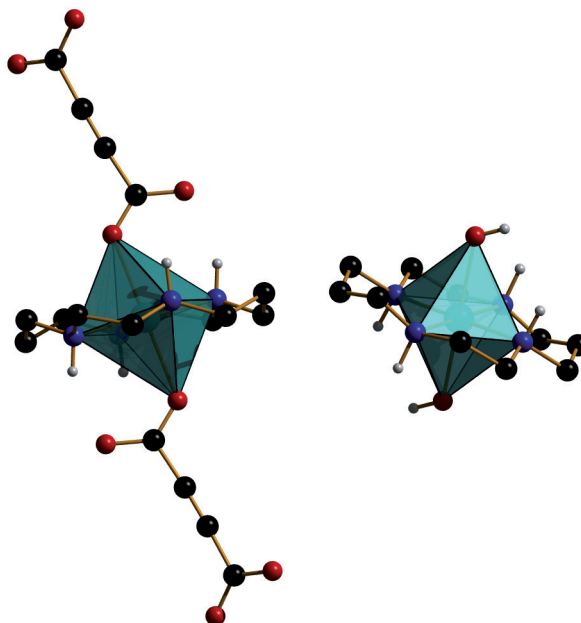


Abb. 129: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$. Links das zweifach negativ geladene komplexe Anion $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2]^{2-}$ und rechts das entsprechend zweifach positiv geladene komplexe Kation $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

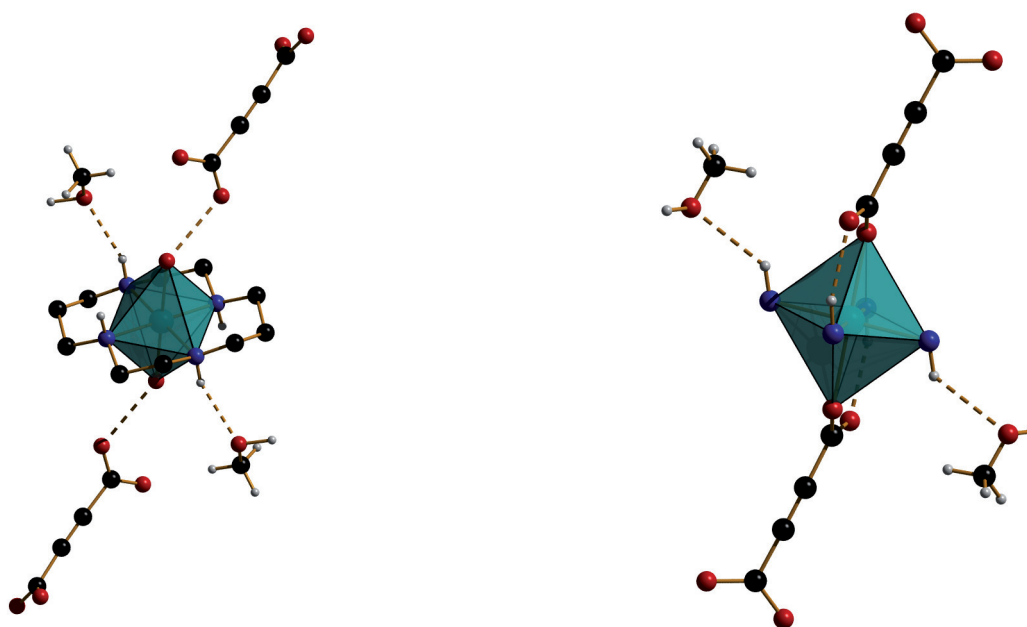


Abb. 130: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen komplexen Kationen, Anionen und Kristallsolvensmolekülen in Form des Methanols.

Innerhalb dieser Struktur lassen sich ebenfalls analog zur kupferhaltigen Struktur eine Reihe von Wasserstoffbrückenbindungen finden, die einzelne Bestandteile miteinander verbinden. So befinden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Methanalmolekülen und den Aminfunktionen sowohl bei den Kationen als auch bei den Anionen. Ebenso sind die Dicarboxylat-Liganden im Anion neben der koordinativen Bindung zusätzlich mit einer Wasserstoffbrückenbindung mit einem der auf diesen Liganden gerichteten Aminproton verbunden. Die nicht koordinierte Carboxylatfunktion des Acetylendicarboxylats bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Aquo-Liganden des Kations aus (Abb. 130).

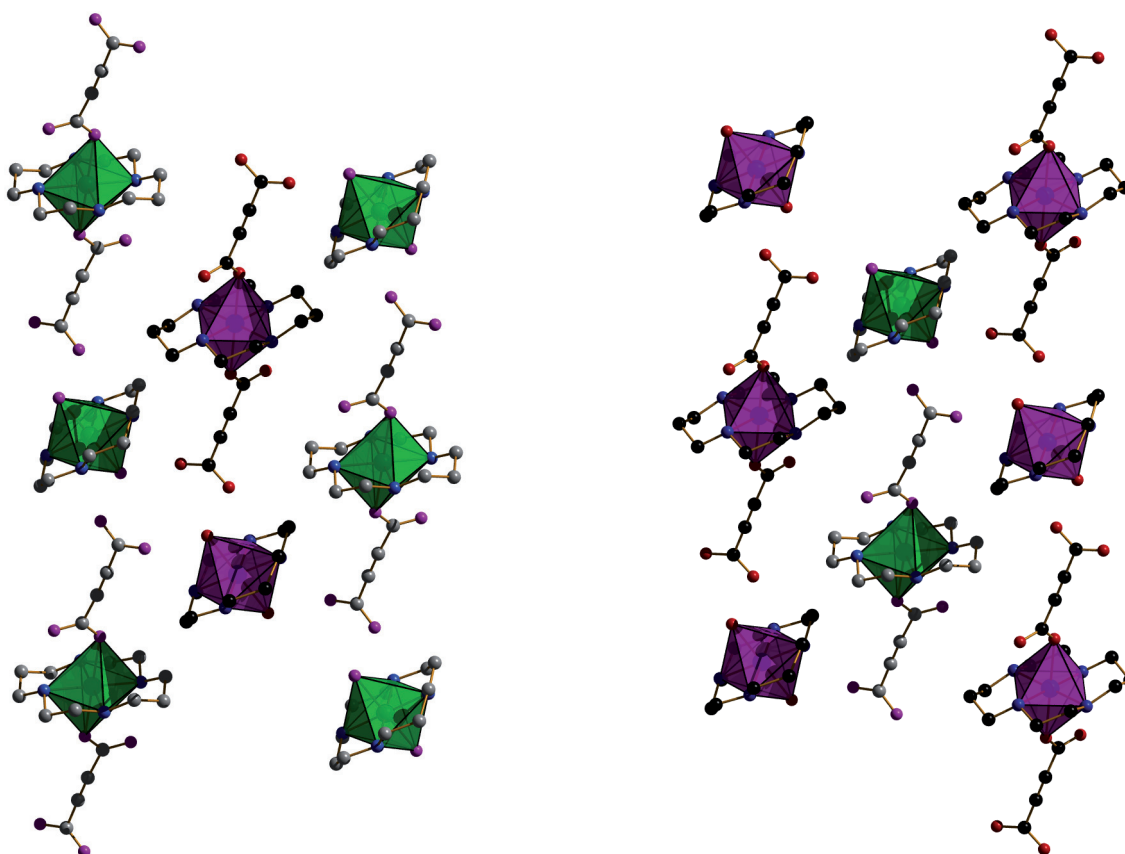


Abb. 131: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam}(\text{H}_2\text{O})_2)]_2[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$. Es sind jeweils die gleichen Zink-Atome gezeigt, die eine statistische Fehlordnung innerhalb der Kristallstruktur aufzeigen, dabei können sie zwei Orientierungen annehmen (grün und pink).

Die Kristallstruktur verfügt über einen komplizierteren Aufbau als die analoge kupferhaltige Struktur, da hier eine statistische Fehlordnung vorliegt. Sie besteht darin, dass ein Teil der Kationen und Anionen zwei verschiedene Positionen einnehmen. In Abb. 131 sind sowohl in der linken als auch in der rechten Darstellung jeweils äquivalente Zinkatome gezeigt, deren Koordinationssphären die Position A (pink-farbene Polyeder) einnehmen können. Damit verbunden ist, dass die benachbarten Koordinationssphären die B-Position (grün-farbene Polyeder) einnehmen müssen.

Auch bezüglich der Stabilität an der Atmosphäre weist diese Verbindung ein ähnliches Verhalten zu der kupferhaltigen Verbindung auf. Im Rahmen einer gewissen Abweichung durch eine parallel zur Messung ablaufenden Verwitterung konnte ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm experimentell ermittelt werden, das dennoch eine gute Übereinstimmung mit dem aus den Einkristalldaten simulierten aufweist (Abb. 132).

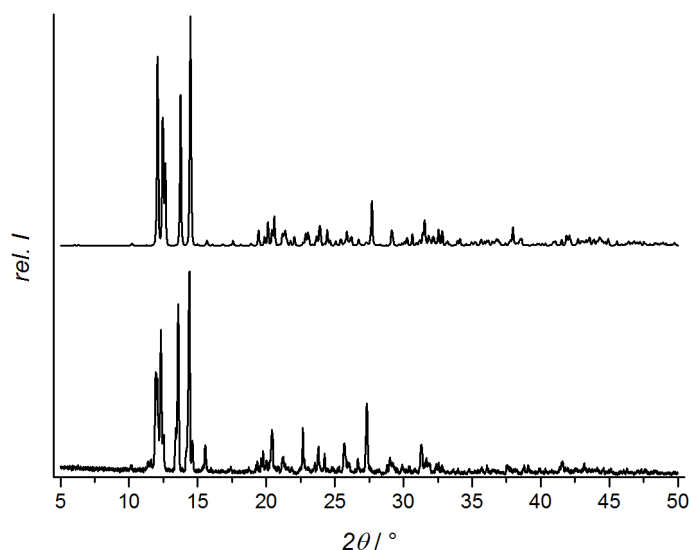


Abb. 132: Vergleich des experimentell ermittelten Röntgen-Pulverdiffraktogramms (unten) mit dem aus Strukturdaten aus der Einkristallanalyse simulierten (oben) der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam}(\text{H}_2\text{O})_2)[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$.

Das Thermogramm zeigt eine fünfstufige Zersetzungsreaktion. Die erste Stufe mit einem Massenverlust von 12% entspricht wie bei der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ der Abgabe von zwei Molekülen Methanol und zwei Molekülen Wasser. Der berechnete Massenverlust von 12% bestätigt diese Zuordnung. Die weiteren Zersetzungen werden unterschiedlichen Verbrennungsreaktionen der organischen Bestandteile zugeordnet und mit einem Wert von 70% steht dieser in guter Übereinstimmung zu dem berechneten Wert von 69%. Daraus ergeben sich Restmassen für Zinkoxid von experimentell bestimmten 18% und berechneten 19% (Abb. 133).

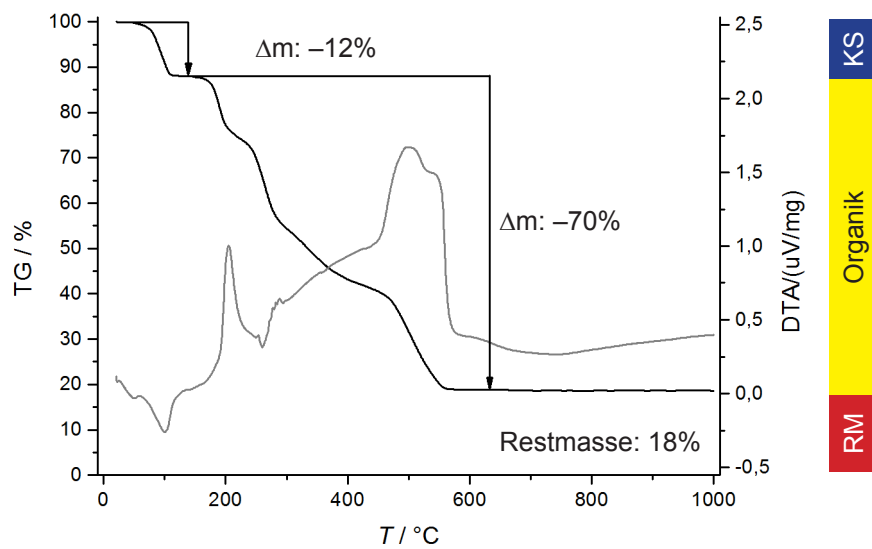


Abb. 133: Thermogramm der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam}(\text{H}_2\text{O})_2)[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$: schwarz – Thermogravimetrie (TG), grau – Differenzthermoanalyse (DTA).

4.9 Vergleich der verschiedenen Koordinationsverbindungen/ -polymere

In diesem Abschnitt werden die zuvor beschriebenen Strukturen unter verschiedenen Gesichtspunkten miteinander verglichen. Dabei ergeben sich interessante Ähnlichkeiten und auch Differenzen in Abhängigkeit der Darstellungsmethoden.

4.9.1 Koordinationspolymere mit dem Acetylendicarboxylat-Linker

Die Acetylendicarbonsäure stellt insofern eine interessante Dicarboxylat-Quelle dar, als sie über eine relativ geringe thermische Stabilität verfügt. In Lösung kann eine Zersetzung ab 50-60 °C beobachtet werden. Somit kann weder die Reaktionsgeschwindigkeit, die Kristallisation noch die Löslichkeit bestimmter Komponenten durch Temperieren der jeweiligen Lösung beeinflusst werden.

Vergleich der Koordinationspolymere: $[(M)(cyclam)adc] \cdot nMeOH$ ($M = Cu, Zn; n_{Cu}=2, n_{Zn}=1$):

Die Darstellung der Kupfer- und Zink-haltigen Koordinationspolymere gelang unter Zuhilfenahme der Konzentrationssteuerung: Während bei einer Verdünnung von ca. 1:2500 erst nach mehrtägigem Lagern der Reaktionslösung an der Atmosphäre die Verbindung in einkristalliner Form erhalten werden konnte, können bei einer höheren Konzentration von ca. 1:750 Einkristalle in wenigen Minuten erhalten werden. In der Abb. 134 sind Ausschnitte aus den Koordinationspolymersträngen gegenüber gestellt. Daraus ist erkennbar, dass beide Strukturen über einen unterschiedlichen Winkel der Linker bezüglich der durch den Cyclam-Ring aufgespannten äquatorialen Ebene verfügen.

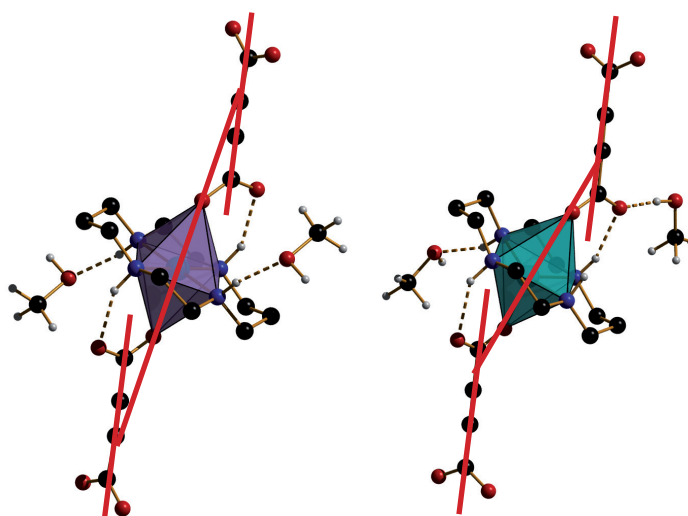


Abb. 134: Vergleich der Koordinationssphären der Metallatome in den Verbindungen $[(M)(cyclam)adc] \cdot nMeOH$ ($M = Cu, Zn; n_{Cu}=2, n_{Zn}=1$)

Vermutlich führt dieser Unterschied auch zu unterschiedlich großen Hohlräumen innerhalb der Strukturen: Innerhalb der Kupfer-haltigen Struktur entstehen aufgrund der geradlinigeren Ausrichtung des Polymers größere Hohlräume, die durch zwei Äquivalente Methanol pro Formeleinheit Koordinationspolymer als Kristallsolvens gefüllt werden. Die Zink-haltige Verbindung lässt sich raumerfüllender packen, so dass die Hohlräume Platz für ein Äquivalent Methanol pro Formeleinheit Koordinationspolymer bieten.

Vergleich der Koordinationspolymere: [(M)(cyclam)adc]·2HOAc (M = Ni, Cu, Zn):

Alle Reaktionsansätze, die Einkristalle einer Verbindung mit dem Koordinationspolymer [Ni(cyclam)adc] hervorbringen sollten, zeigten entweder keine Bildung eines Präzipitats bzw. eine derart schnelle Reaktion, dass lediglich polykristallines Material erhalten wurde. Untersuchungen des polykristallinen Präzipitats gaben Hinweise auf die Bildung des Nickel-haltigen Koordinationspolymers. Daher wurde eine Synthesestrategie gesucht, mittels derer eine Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit möglich ist. Mithilfe der Konzentrationskontrolle konnte trotz starker Verdünnung auf ca 1:12500 immer noch nur eine Präzipitation polykristallinen Materials beobachtet werden, daher wurde der Weg der modulierten Synthese gewählt.

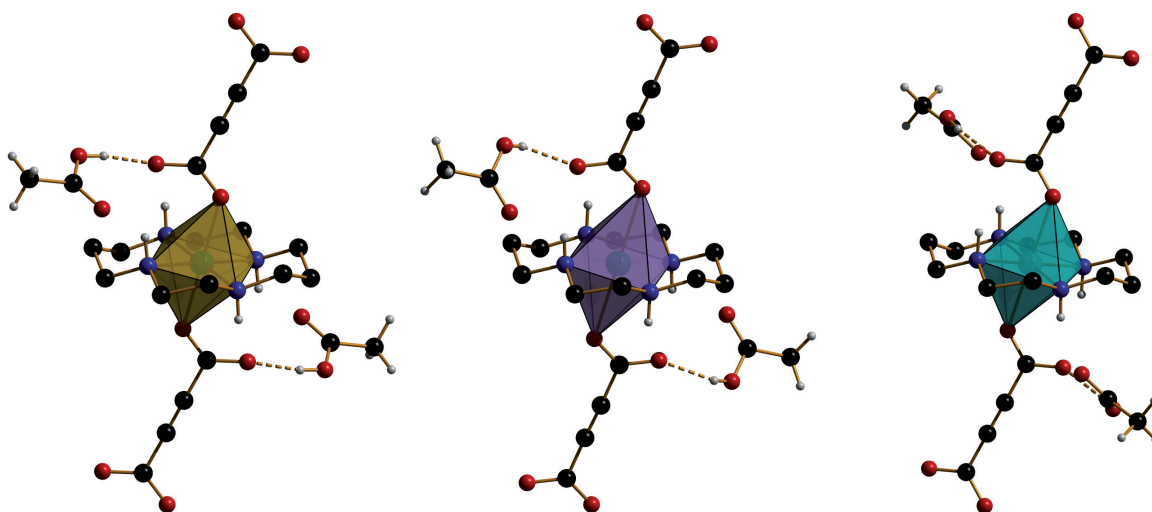


Abb. 135: Vergleich der Koordinationssphären der Verbindungen [(M)(cyclam)adc]·2HOAc (M = Ni, Cu, Zn) (links: Nickel-, Mitte: Kupfer-, rechts: Zink-haltig). Die sehr ähnlichen Strukturen unterscheiden sich lediglich in der Orientierung des wasserstoffverbrückten Kristallsolvens Essigsäure und in der Geometrie der Koordinationssphäre bedingt durch die Jahn-Teller-Verzerrung des Kupfer-Komplexes.

Diese Strategie beruht auf dem Einsatz eines um die axialen Koordinationspositionen konkurrierenden monodentaten Liganden. Dieser stellte bei der Darstellung der Koordinationspolymere [(M)(cyclam)adc]·2HOAc (M = Ni, Cu, Zn) Essigsäure dar; diese wurde im großen Überschuss eingesetzt, um die Reaktion vollständig zu unterdrücken. Durch kontrolliertes Entfernen der Essigsäure unter vermindertem Druck wurde deren Konzentration langsam vermindert, so dass

die Acetylendicarbonsäure an die Metallzentren koordinieren konnte und die Koordinationspolymere gebildet wurden. Mittels dieser Reaktionsführung konnte einerseits eine Verbindung mit dem Nickel-haltigen Koordinationspolymer erhalten werden, andererseits ließ sich dieser auch auf die Kupfer- und Zink-haltigen Verbindungen übertragen (Abb. 135). Dabei wurden Strukturen erhalten, die sich sehr stark ähneln. Unterschiede ergeben sich einerseits durch die für Kupfer-haltige Koordinationsverbindungen typische Jahn-Teller Verzerrung und andererseits durch die Orientierung der wasserstoffgebundenen Kristallsolvensmoleküle in Form der Essigsäure.

4.9.2 Koordinationspolymere mit dem Azophenyl-4,4'-dicarboxylat-Linker

Die Azophenyl-4,4'-dicarbonsäure verhält sich in vieler Hinsicht anders als die Acetylendicarbonsäure: Während die Acetylendicarbonsäure in leicht flüchtigen Lösungsmitteln wie Methanol gute Löslichkeiten zeigt, ist die Azophenyl-4,4'-dicarbonsäure in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid gut löslich. Somit ist eine Kristallisation durch Verdampfen des Lösungsmittels an der Atmosphäre ausgeschlossen. Weiterhin kann die Azo-Gruppe sehr leicht protoniert werden, so dass ein Einsatz eines Modulators in Form einer Monocarbonsäure nicht den gewünschten Effekt der Konkurrenz als Liganden, sondern die Präzipitation einer entsprechenden salzartigen Verbindung aus protonierten Azophenyl-4,4'-dicarbonsäure-Kationen und Acetat als Anion zur Folge hat. Daher muss eine Reaktionsführung möglichst unter basischen Bedingungen erfolgen. Zudem weist dieser Linker eine sehr gute thermische Stabilität auf, so dass ein Erwärmen bis 200 °C unbedenklich ist.

Die Koordinationspolymere mit dem Azophenyl-4,4'-dicarboxylat wurden alle auf unterschiedliche Weise hergestellt, wodurch sich auch entsprechende Unterschiede erklären lassen: Die Nickel- und Kupfer-haltigen Verbindungen wurden aus dimethylformamidischen Reaktionslösungen, die Zink-haltige aus einer methanolischen erhalten. Daher lassen sich entsprechend Dimethylformamid bzw. Methanol als Kristallsolvens finden (Abb. 136).

Sehr interessant ist die Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 1\text{DMF}$: Die Carbonylfunktionen der Dicarboxylate koordinieren mit dem negativ-geladenen Sauerstoffatom an das Metallzentrum, wobei das Carbonylsauerstoffatom in die Richtung der Cyclam-Amine gerichtet ist, deren Protonen auf die Carbonylfunktion zugewendet sind. Hierbei kann das Carbonylsauerstoffatom wie im Falle der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{DMF}$ mittels einer Wasserstoffbrückenbindung an einem der beiden Amine fixiert oder wie im Fall der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{MeOH}$ genau zwischen den beiden Aminen ausgerichtet sein. Bei allen zuvor untersuchten Verbindungen nahmen alle Koordinationssphären entweder die eine oder die andere Anordnung ein, doch in dieser Struktur können beide Anordnungen gefunden werden. Das Koordinationspolymer ist alternierend aus den unterschiedlichen Koordinationssphären aufgebaut. Die beiden Kristallsolvensmoleküle (DMF)

sind mittels Wasserstoffbrückenbindungen an die Koordinationssphären gebunden, deren Carboxylfunktionen mit den Aminen wasserstoffbrückengebunden sind.

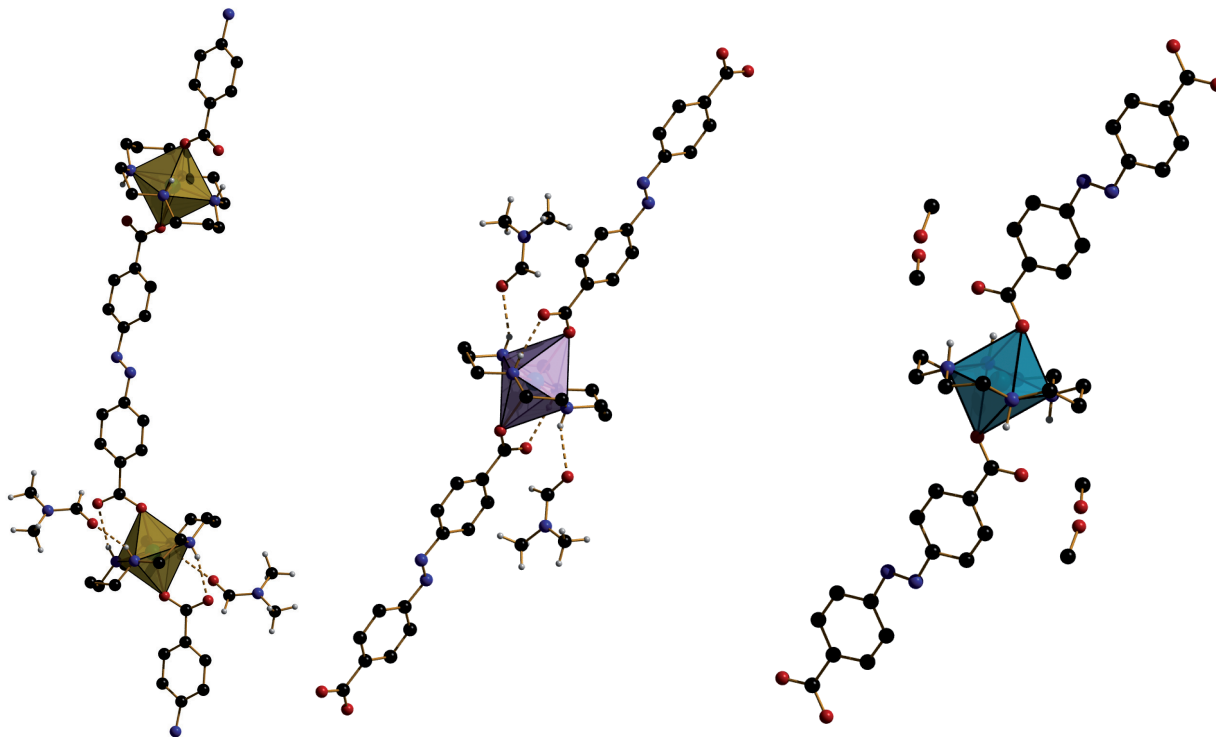


Abb. 136: Vergleich der Koordinationssphären der Metallatome in den Verbindungen $[(M)(cyclam)abdc] \cdot nDMF$ ($M = Ni, Cu; n_{Ni}=1, n_{Cu}=2$) und $[Zn(cyclam)abdc] \cdot 2MeOH$.

4.9.3 Koordinationspolymere mit dem Terephthalat-Linker

Um die Temperatur als Parameter zur gezielten Synthese von Koordinationspolymeren in einkristalliner Form an einem weiteren System zu testen, wurde der Terephthalat-Linker verwendet. Die beiden Verbindungen, die bis auf die Jahn-Teller-Verzerrung der Kupfer-Koordinationssphären fast identische Strukturen aufweisen, wurden aus analog zusammengesetzten Reaktionsmischungen durch thermisches Behandeln bei 100 °C im Umluftofen gewonnen (Abb. 137).

Um die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu überprüfen, wurde anhand der Kupferverbindung eine Serie durchgeführt, bei der drei identische Reaktionsansätze je einmal bei 60 °C, 80 °C und 100 °C im Umluftofen behandelt wurden. Dabei zeigte sich, dass Einkristalle der Verbindung $[Cu(cyclam)bdc] \cdot 2MeOH$ nach 30 Minuten (60 °C), 20 Minuten (80 °C) und 10 Minuten (100 °C) erhalten wurden; deren röntgenographische Untersuchung mittels Pulverdiffraktometrie ergab das Vorliegen derselben Strukturen.

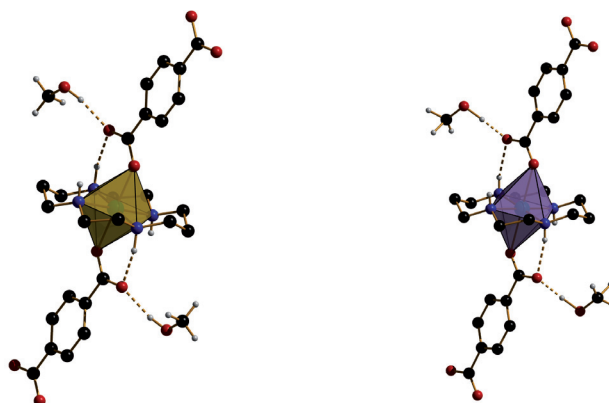


Abb. 137: Vergleich der Koordinationssphären der Metallatome in den Verbindungen $[(M)(cyclam)adc] \cdot 2MeOH$ ($M = Ni, Cu$).

4.9.4 Aquo-Strukturen

Es wurden verschiedene Reaktionen in Wasser durchgeführt. Dabei wurden Strukturen erhalten, die insofern interessant waren, als dass bei diesen die axialen Positionen der Metall-Cyclam-Konnektoren durch Aquo-Liganden besetzt sind statt der erwarteten Dicarboxylate. Diese Anordnungen sind überraschend, da angenommen wurde, Aquo-Liganden würden schwächer koordinieren als die Dicarboxylate. Trotzdem scheint die Bildung der „Aquo-Strukturen“ unter bestimmten Reaktions- bzw. Kristallisationsbedingungen gegenüber jener von Koordinationspolymeren bevorzugt zu sein.

Vergleich der Aquo-Strukturen: $[(M)(cyclam)(H_2O)_2]adc \cdot nH_2O$ ($M = Ni, Cu, Zn$; $n_{Ni}=4, n_{Cu}=2, n_{Zn}=4$):

Die Aquo-Strukturen der folgenden Serie mit dem Acetylendicarboxylat als Anion wurden auf verschiedene Weisen erhalten: Auf der Suche nach einer Methode zur Darstellung der Verbindung $[Ni(cyclam)adc] \cdot nMeOH$ in einkristalliner Form aus Methanol wurde eine entsprechende Menge polykristallinen Materials gewonnen. Ausgehend von der Annahme, dass diese polykristalline Phase das anvisierte Koordinationspolymer enthalten würde, wurde versucht, durch Umkristallisation aus einem anderen Lösungsmittel die Phase in einkristalliner Form zu erhalten. In Wasser ließ sich die Phase lösen und über Nacht bildeten sich Einkristalle, die allerdings nicht das Koordinationspolymer $[Ni(cyclam)adc]$ enthielten, sondern der Struktur $[Ni(cyclam)(H_2O)_2]adc \cdot 4H_2O$ entsprachen. Die analog aufgebaute Struktur $[Zn(cyclam)(H_2O)_2]adc \cdot 4H_2O$ wurde erhalten, indem dieselben Edukte, die in Methanol das Koordinationspolymer $[Zn(cyclam)adc]$ bilden, in Wasser vermischt wurden (Abb. 138).

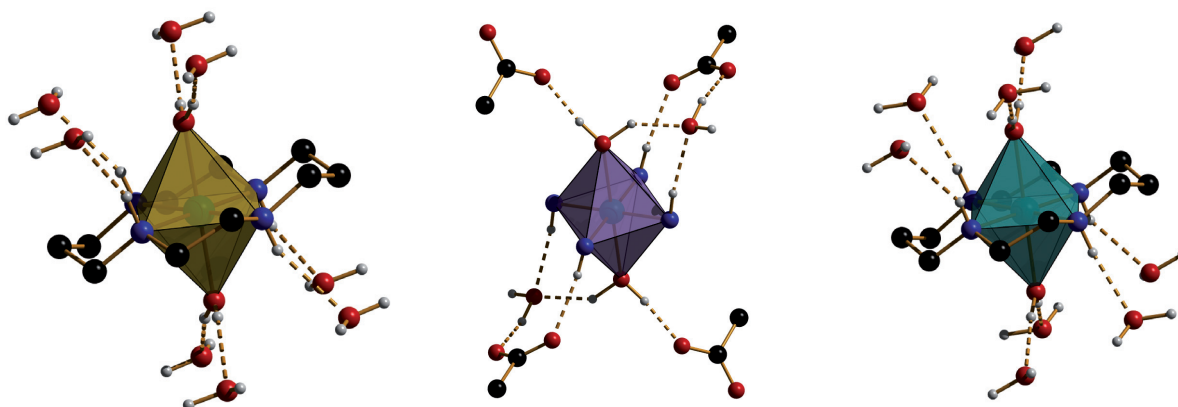


Abb. 138: Vergleich der Koordinationssphären der Metallatome in den Verbindungen $[(M)(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}; n_{\text{Ni}}=4, n_{\text{Cu}}=2, n_{\text{Zn}}=4$).

Die Kupfer-haltige Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die zwei Moleküle Kristallsolvens weniger enthält, wurde hingegen anders erhalten: Wie bereits in Abschnitt 4.9.1 beschrieben, kann aus einer methanolischen Reaktionslösung der Verdünnung 1:750 die Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}]\cdot 2\text{MeOH}$ nach einigen Minuten erhalten werden. Die einkristalline Phase wurde durch Filtration abgetrennt und das violett farbene Eluat für eine weitere Kristallisation an der Atmosphäre gelagert, wobei die Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entstand. Die Kupfer-haltige Struktur weist im Vergleich zu der Nickel- und der Zink-haltigen Verbindung einerseits nur die halbe Menge an Kristallsolvensmolekülen in Form von Wasser auf und andererseits eine andere Verknüpfung der komplexen Kationen, Anionen und Wassermolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen. Allerdings scheint bei allen drei Reaktionen der hohe Wasseranteil in der Lösung dafür verantwortlich zu sein, dass eine Koordination des Acetyldicarboxylats verhindert wurde und dass somit eine salzartige Verbindung aus komplexen Aquo-Kationen und Acetyldicarboxylat als Anion entstand. Bei der Nickel- und der Zink-haltigen Verbindung wurde direkt in Wasser als Lösungsmittel gearbeitet. Bei der Kupfer-haltigen Verbindung hat sich das Methanol/Wasser-Verhältnis durch Verdampfen des Methanols so verändert, dass die Wasserkonzentration hinreichend hoch war, um sich gegenüber den Dicarboxylaten bezüglich der Konnektoren durchzusetzen.

Vergleich der Aquo-Strukturen: $[(M)(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$ ($M = \text{Ni}, \text{Zn}$):

Um zu überprüfen, ob die Bildung von Aquo-Komplexen lediglich mit dem Acetyldicarboxylat auftritt, wurden entsprechende Untersuchungen mit dem Azophenyl-4,4'-dicarboxylat unternommen: Rein qualitative Experimente zeigten, dass sich polykristallines Material, das vermutlich das Koordinationspolymer $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{abdc}]$ enthält, in Wasser lösen ließ. Das Natriumsalz der Azophenyl-4,4'-dicarbonsäure zeigt sowohl in Wasser als auch in Methanol eine

hervorragende Löslichkeit: Während die stöchiometrische Kombination aus Zinkacetat-Dihydrat, Cyclam und Natrium-azophenyl-4,4'-dicarboxylat in Methanol (siehe hierzu Abschnitt 4.9.2) das Koordinationspolymer $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{MeOH}$ generierte, ergab die Kombination in Wasser die Aquo-Struktur $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})]\text{abdc}$ (Abb. 139).

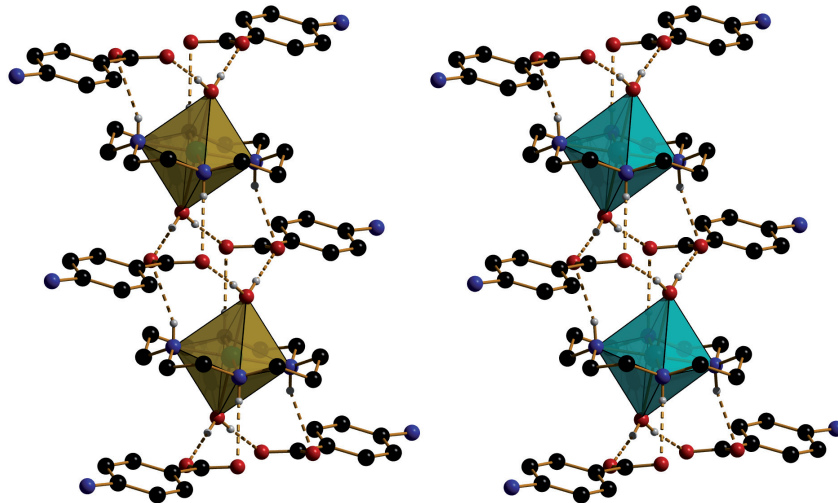


Abb. 139: Vergleich der Koordinationsverbindungen $[(\text{Ni}/\text{Zn})(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{abdc}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$).

In Analogie zu den Verbindungen, die mit der Acetylendicarbonsäure hergestellt wurden, scheint auch bei diesem Dicarboxylat eine gewisse Konzentration an Wasser die Bildung von Aquo-Strukturen zu bewirken. Eine geringe Menge an Wassermolekülen in der Reaktionslösung scheint hierbei allerdings keinen Einfluss zu haben, da bei allen Reaktionen die hydratisierten Metallsalze eingesetzt werden. Ebenso wie im Falle des Acetylendicarboxylats konnte eine isoretikuläre Struktur mit der Nickel-haltigen Verbindung erzeugt werden, indem dieselbe Reaktionsanweisung statt mit Zinkacetat-Dihydrat mit Nickelacetat-Tetrahydrat durchgeführt wurde.

4.10 Synthese modifizierter Cyclame

In diesem Abschnitt werden die Synthesen bzw. -routen vorgestellt, mittels derer substituierte Cyclame synthetisiert werden sollten. Es wurden dazu in der Literatur bereits bekannte Synthesestrategien verwendet bzw. modifiziert. Dabei konnten interessante und zielführende Erkenntnisse gewonnen werden, obwohl schlussendlich kein substituiertes Cyclam isoliert werden konnte.

Ein nützliches Fragment zur Herstellung sequenzdefinierter Koordinationspolymere wäre eine Einheit, die ein Kettenende definiert. Dadurch wäre ein Zugang zu Oligomeren sowie ein Startpunkt einer definierten Sequenz eröffnet. Ein solches Fragment könnte durch eine Erweiterung des Cyclams um ein fünftes Donoratom realisiert werden (Abb. 140).

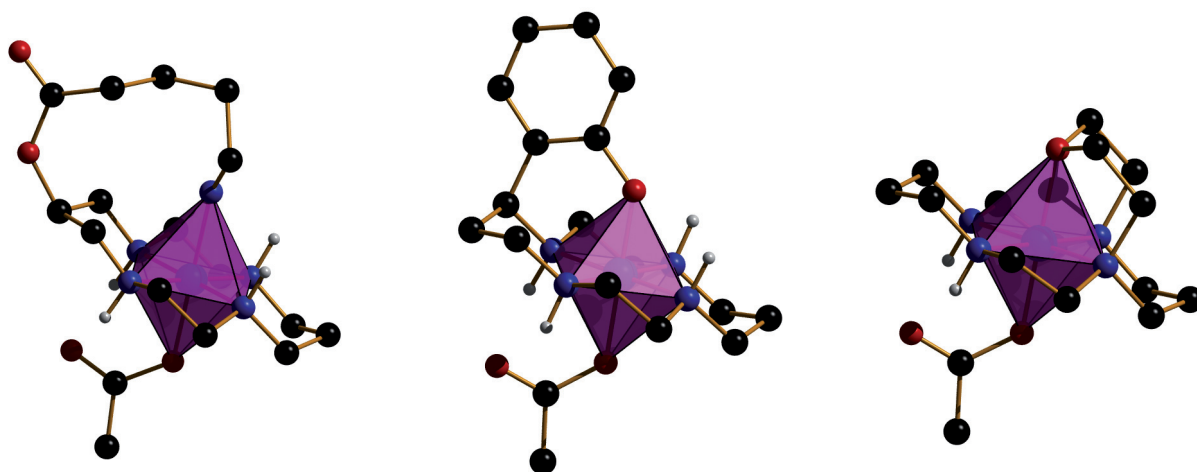


Abb. 140: Simulierte Koordinationssphären eines um ein fünftes Donoratom ergänzten Cyclams. Links: an der C2-Position einer der beiden Propylen-Brücken wurde eine Hydroxy-Gruppe eingeführt, die mit einer aminsubstituierten Carbonsäure verestert wurde; dadurch wurde ein 5N-Donor-Cyclam generiert; Mitte: ein phenolsubstituiertes 4N-1O-Donor-Cyclam, synthetisiert in der Gruppe von KIMURA;^[126,127] rechts: ein mittels einer Ether-Brücke zum Bicyclus substituiertes 4N-1O-Donor-Cyclam, synthetisiert in der Gruppe von MCAULEY.^[142,143]

In der Abb. 140 sind ein Phenol-substituiertes (Mitte) und ein Ether-Brücken-substituiertes Cyclam (rechts) dargestellt, deren Synthesen in der Literatur beschrieben sind.^[126,127,142,143] Diese wären chemisch gesehen für eine Terminierung eines Koordinationspolymers geeignet.

Neben der Reproduktion dieser beiden bekannten Synthesen sollte eine neue Strategie entwickelt werden: Da die direkte Substitution des Cyclams nicht möglich ist, muss der Substituent in einer Vorstufe eingeführt werden. Hierbei wäre es vorteilhaft, einen Substituenten zu wählen, der sich in möglichst viele unterschiedliche andere Substituenten überführen lässt. Als solcher einfacher Substituent sollte eine Hydroxy-Gruppe eingesetzt werden. Diese kann als Nukleophil in einer

weiteren Reaktion auftreten oder mittels Trifluormethansulfonsäureanhydrid in eine Triflatgruppe überführen, um dann als Fluchtgruppe nukleophil ersetzt zu werden.

Zur Darstellung der substituierten Cyclame bzw. Cyclam-Derivate wurde grundsätzlich von einem Ethylen-Propylen-Ethylen-Fragment ausgegangen: hierbei lassen sich zwei Typen unterscheiden, nämlich das nukleophile und das elektrophile Fragment (Abb. 141).

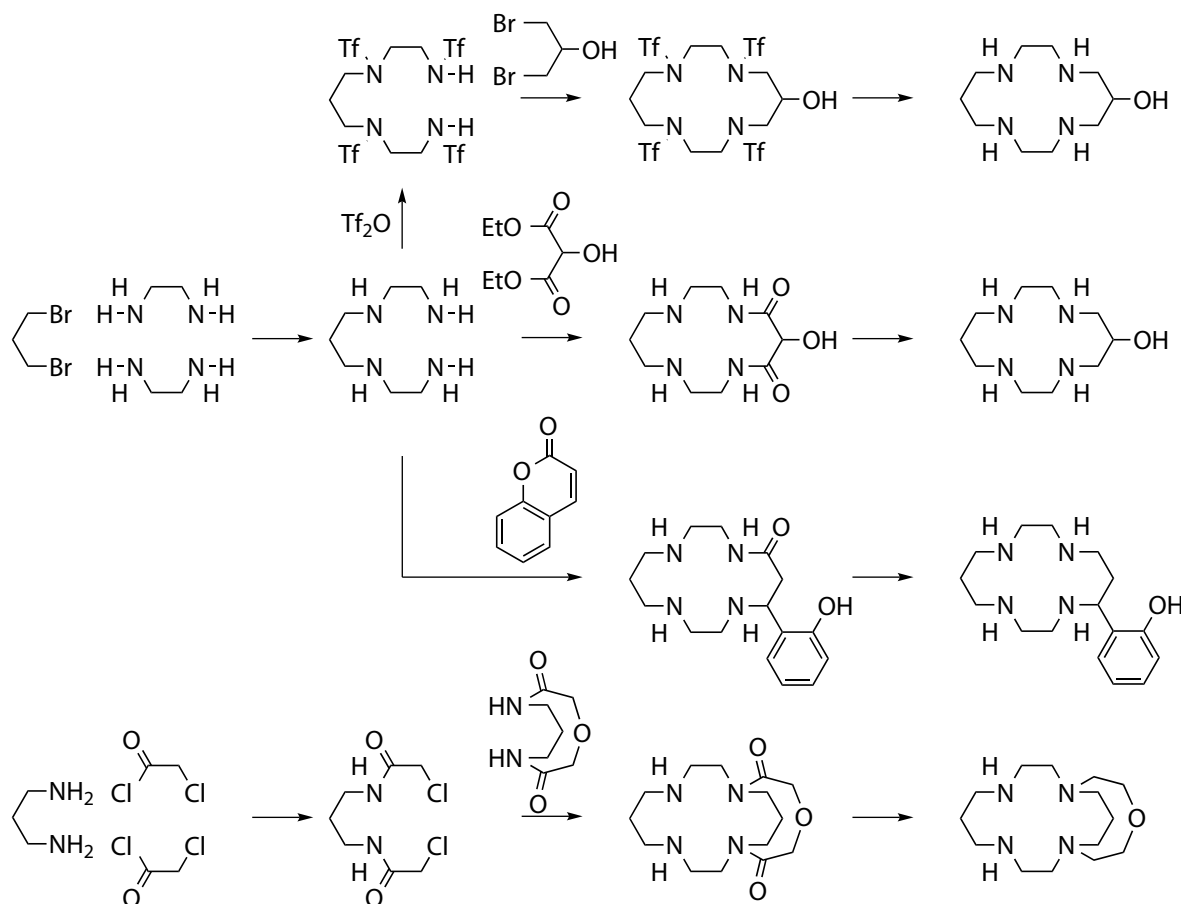


Abb. 141: Syntheschema ausgehend von Ethen-Propylen-Ethen-Fragmenten: oben ausgehend von dem nukleophilen *N,N'*-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propylendiamin und unten ausgehend von dem elektrophilen 1,9-Dichloro-3,7-diaza-nonan-2,8-dion.

Das nukleophile Fragment ist das *N,N'*-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propylendiamin, das mit Hilfe seiner endständigen primären Amine innerhalb einer nukleophilen Substitution mit einer elektrophilen Propylen-Brücke zu einem vierzehngliedrigen Cyclotetramin umgesetzt werden kann. Hierbei ist zu beachten, dass neben den reaktiveren primären Aminen auch die weniger reaktiven sekundären Amine nukleophile Substitutionsreaktionen eingehen können. Daher ist bei reaktiveren Elektrophilen wie den α,ω -Dihalogenen eine vorherige Schützung der Amine beispielsweise mit Trifluormethansulfonyl- oder Tosyl-Gruppen notwendig, während weniger reaktivere Elektrophile wie der Malonsäureethylester direkt umgesetzt werden können. Das elektrophile Fragment trägt an den endständigen Kohlenstoffatomen der Ethenbrücken Chlorosubstituenten,

die im Rahmen einer nukleophilen Substitution als Abgangsgruppe fungieren können und somit durch ein α,ω -Diamin mit einer Propylenbrücke zum vierzehngliedrigen Tetramin umgesetzt werden können.

4.10.1 Synthesestrategie nach VAN ALPHEN/STETTER

Zunächst wurde eine von PANETTA abgewandelte Strategie nach VAN ALPHEN und STETTER ausprobiert: Sie beruht auf einer schutzgruppengestützten Variante, die von VAN ALPHEN und STETTER ursprünglich mit der Tosyl-Schutzgruppe durchgeführt wurde. PANETTA ersetzte diese durch die Trifluormethansulfonyl-Schutzgruppe, da diese nach erfolgreicher Reaktion leichter wieder abgespalten werden kann.

N,N',N'',N'''-Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan

Der Syntheseweg mit Hilfe der Trifluormethansulfonyl-Schutzgruppen wurde ausgehend von dem *N,N'*-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamine durchgeführt, indem das Tetramin zunächst unter basischen Bedingungen in Dichlormethan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt wurde. Hierbei werden alle Aminfunktionen zunächst deprotoniert und greifen anschließend nukleophil das Trifluormethansulfonsäureanhydrid an, wobei die Trifluormethansulfonat-Fluchtgruppe abgespalten wird.

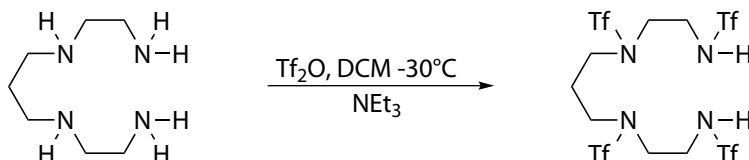


Abb. 142: Reaktionsschema der Trifluormethansulfonyl-Schützung von *N,N'*-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamine in Dichlormethan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mittels Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Triethylamin zur Darstellung von *N,N',N'',N'''*-Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan.

Durch Umkristallisation aus dem Lösungsmittel Dichlormethan konnten Einkristalle dieser Verbindung gewonnen werden, deren Strukturanalyse ergab, dass sie in der monoklinen Raumgruppe $P 2/c$ (13) mit den folgenden Gitterkonstanten kristallisiert:

$$\begin{array}{lll}
 a = 11.4886(4)\text{ \AA} & \alpha = 90^{\circ} & V = 1249.8(3)\text{ \AA}^3 \\
 b = 9.6663(3)\text{ \AA} & \beta = 97.93(0)^{\circ} & Z = 4 \\
 c = 11.3638(4)\text{ \AA} & \gamma = 90^{\circ} &
 \end{array}$$

Die Trifluormethansulfonsäure-Schutzgruppen bewirken auf Grund ihrer Raumerfüllung eine Art hufeisenartige Krümmung des Tetramins, wobei das mittlere Kohlenstoffatom der Propylenbrücke auf einem Inversionszentrum liegt (Abb. 143).

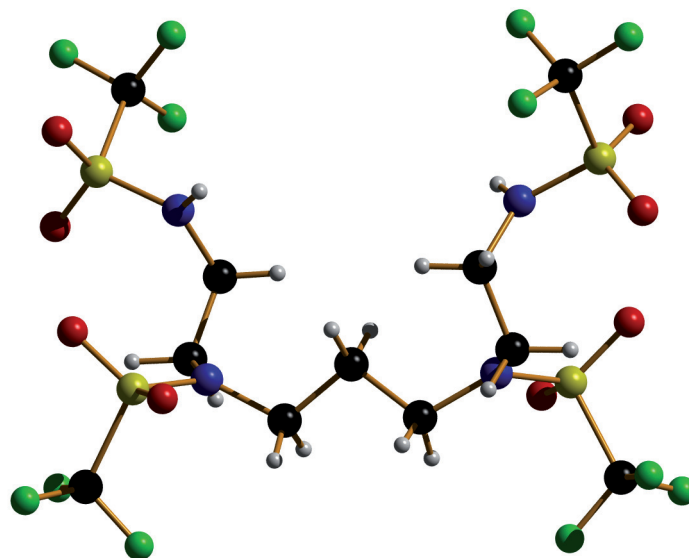


Abb. 143: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung *N,N',N'',N'''*-Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan. Alle vier Aminfunktionen des *N,N'*-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamin wurden mittels Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt.

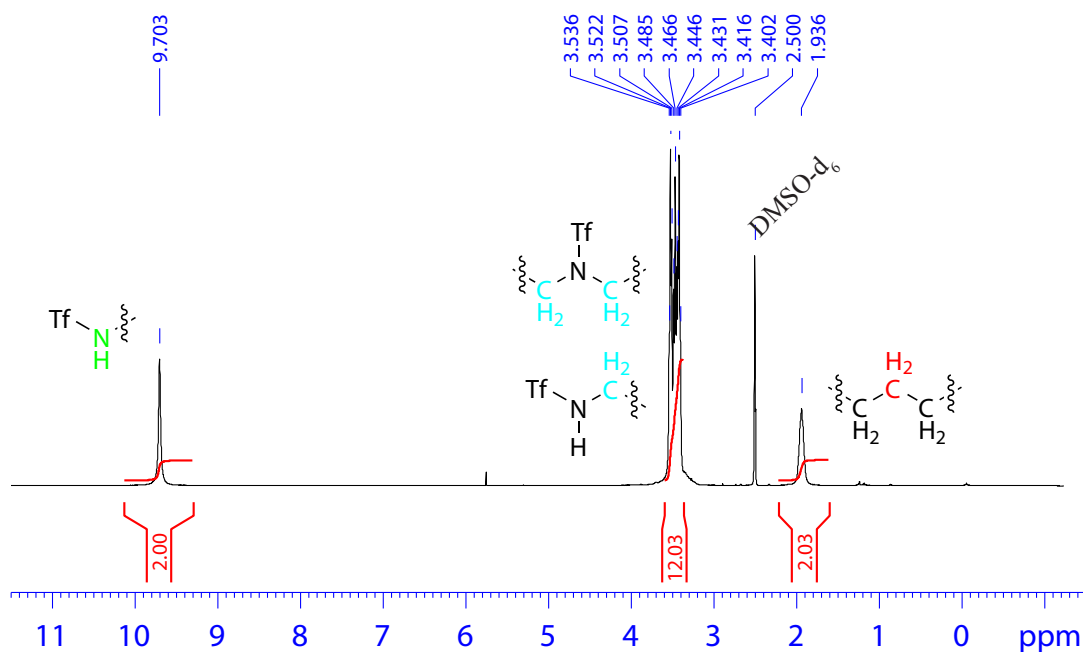


Abb. 144: Aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung *N,N',N'',N'''*-Tetrakis(Trifluormethylsulfonyl)-1,4,8,11-Tetraazaundecan.

Weiterhin wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Produktes aufgenommen, das in Abb. 144 dargestellt ist. Bemerkenswerterweise verfügen die Signale der zwölf Protonen der aliphatischen Kohlenstoffe in direkter Nachbarschaft zu den Aminfunktionen über eine sehr gute Auflösung. Diese Beobachtung lässt sich vermutlich auf die eingeschränkten konformativen Freiheitsgrade bedingt durch die raumerfüllenden Schutzgruppen zurückführen (Abb. 144). Die einzelnen Signale des erwarteten Pentetts der Protonen der mittleren CH_2 -Gruppe innerhalb der Propylkette sind lediglich als Schultern erkennbar. Allerdings ergibt die Integration des Signalets der Aminprotonen den Betrag zwei, so dass auch aus diesem Wert die erfolgreiche Umsetzung aller Aminfunktionen mit einer Triflat-Schutzgruppe hervorgeht.

Ansatz zur Synthese von N,N',N'',N''' -Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,3-hydroxo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan

Im nächsten Schritt wurde nun abweichend von der Synthese PANETTAS statt des 1,3-Dibromopropan das 1,3-Dibromo-2-propanol eingesetzt, um das anvisierte Triflat-geschützte Hydroxocyclam zu erhalten (Abb. 145).

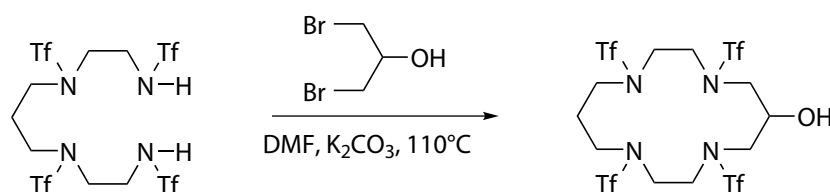


Abb. 145: Reaktionsschema zur Darstellung des Trifluormethylsulfonyl-geschütztem Tetramins N,N',N'',N''' -Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan mit dem 1,3-Dibromo-2-propanols zum Hydroxo-substituiertem Cyclam N,N',N'',N''' -Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,3-hydroxo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan.

Die Reaktion wurde zunächst mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt, wobei allerdings keine Veränderungen zu erkennen waren. Daher wurde diese Methode durch LC-MS-Messungen abgelöst, da sich die Polarität des Produktes nicht nennenswert von der des Eduktes unterscheiden wird (Abb. 146). Die LC-MS-Messungen bestätigten die Vermutung, da an der Schulter des Edukt-Signals ein neues Produktsignal im Verlauf der Reaktion hervorkam. Die Polaritätsunterschiede sind offensichtlich zu gering, als dass eine Trennung der Spots auf der DC-Karte hätte realisiert werden können.

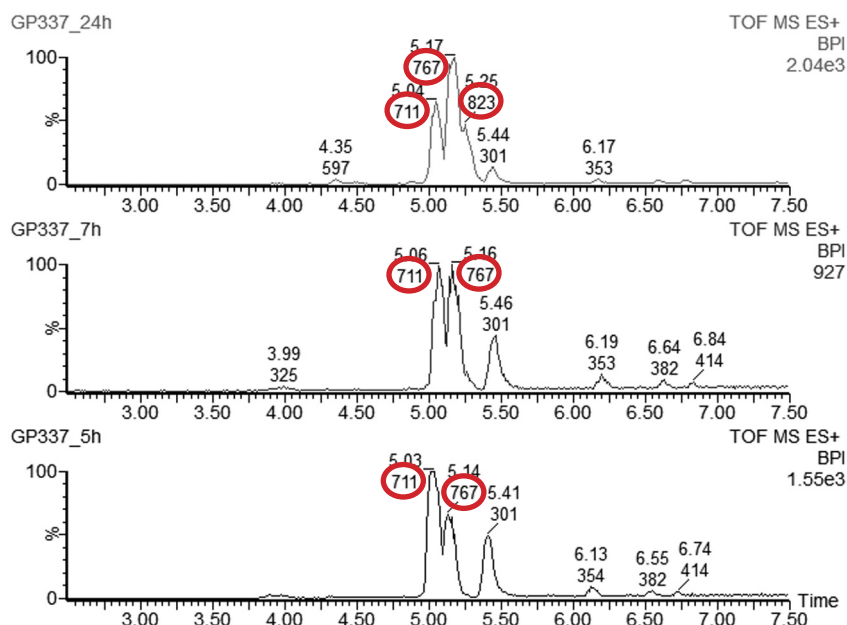


Abb. 146: Untersuchung des Reaktionsverlaufs mittels LC-MS-Messungen: unten nach 5 h bei 110 °C; Mitte nach 7 h; oben nach etwa 20 h.

Zu Beginn der Messung lässt sich das geschützte Tetramin mit einer Masse von $m/z = 711$ als dominantestes Signal gut erkennen. Nach fünf Stunden Reaktionszeit erscheint an der rechten Flanke dieses Signals eine Schulter mit einer Masse von $m/z = 767$. Diese Masse würde zum erwarteten Produkt passen. Da allerdings noch eine beträchtliche Menge an Edukt vorlag, wurde die Reaktion weiter beobachtet in der Hoffnung, dass sich der Umsatz zu Gunsten des Produktes weiter erhöht. Nach ca. 24 Stunden ist ein weiteres Signal mit einer Masse von $m/z = 823$ zu erkennen, welches sich folgendermaßen erklären lässt:

Auf Grund der basischen Bedingungen, der hohen Reaktionstemperatur und des Lösungsmittels DMF ist eine intramolekulare S_N2 -Reaktion des 1,3-Dibromopropanols zum Epoxid denkbar (Abb. 147).

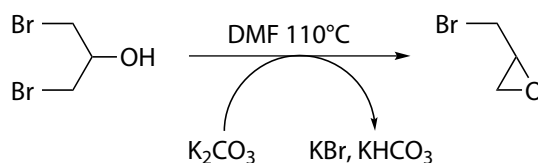


Abb. 147: Intramolekulare S_N2 -Reaktion des 1,3-Dibromo-2-propanols zum 2-(Bromoethyl)oxirans.

Unter Annahme eines solchen Reaktionsverlaufes können dann auch die weiteren beobachteten Massenwerte erklärt werden: In der ersten Substitutionsreaktion wird ein solches Epoxid durch das Tetramin nukleophil angegriffen, wobei ein entsprechendes Zwischenprodukt mit gleicher

Masse wie das ursprünglich erwartete Hydroxo-substituierte Cyclam entsteht. Dieses Zwischenprodukt reagiert erneut mit einem weiteren Äquivalent des Epoxids, so dass ein Produkt mit einer Masse von $m/z = 823$ generiert wird (Abb. 148).

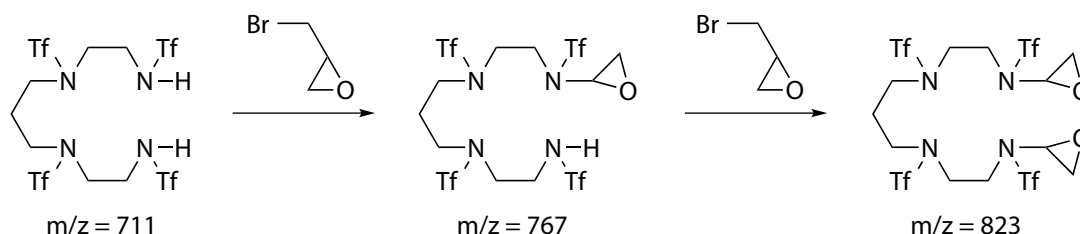


Abb. 148: Postuliertes Reaktionsschema zur Erklärung der in den LC-MS-Spektren beobachteten Massen: Mehrstufige Substitutionsreaktion des *N,N,N',N''*-Tetrakis(Trifluormethansulfonyl)-1,4,8,11-Tetraazaundecans durch 2-(Bromoethyl)oxiran.

Um diese intramolekulare nukleophile S_N -Reaktion zu unterdrücken, wurde die Hydroxo-Gruppe geschützt. Dabei sollte das Ziel, ein fünftes Donor-Atom einzuführen, mit berücksichtigt werden. Daher wurde die Veresterung mit der Aminovaleriansäure durchgeführt. Bei einem erfolgreichen Ringschluss zum substituierten Cyclam befindet sich gleich eine weitere Aminfunktion im Molekül. Da die Aminfunktion nukleophiler ist als die Hydroxogruppe des 1,3-Dibromo-2-propanols, muss diese mit einer Schutzgruppe belegt werden. Dies wird mittels einer Boc-Schutzgruppe realisiert (Abb. 149).

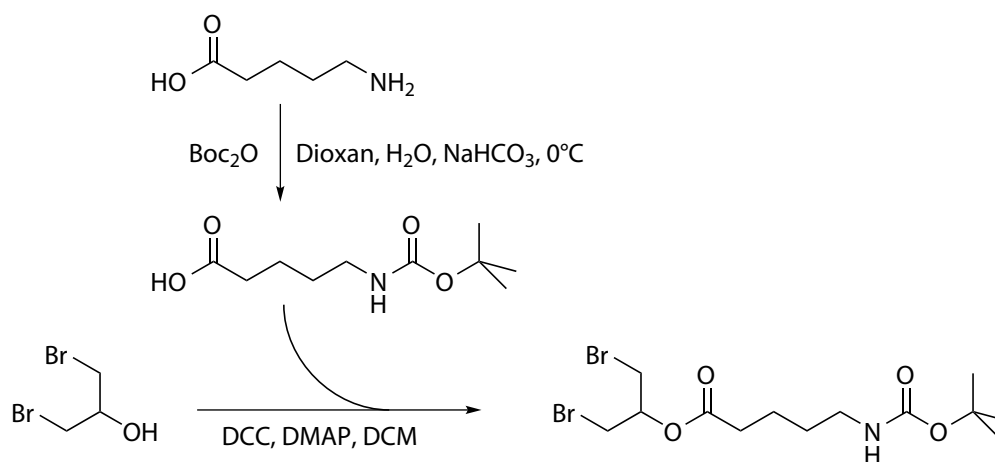


Abb. 149: Globales Reaktionsschema zur Synthese des 1,3-Dibromo-2-propyl-5-(*N*-Boc-amino)-pentanoats ausgehend von der Aminovaleriansäure durch Veresterung mit dem 1,3-Dibromo-2-propanol nach zuvoriger Boc-Schätzung der Aminfunktion.

5-*N*-Boc-Aminovaleriansäure

Die Boc-Schützung wurde gemäß einer Anweisung aus der Literatur durchgeführt.^[149] Abweichend von der veröffentlichten Synthese wurde der Ansatz vergrößert. Dabei wurde statt des beschriebenen weißen Produktes ein Öl erhalten. Von diesem Öl wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 150).

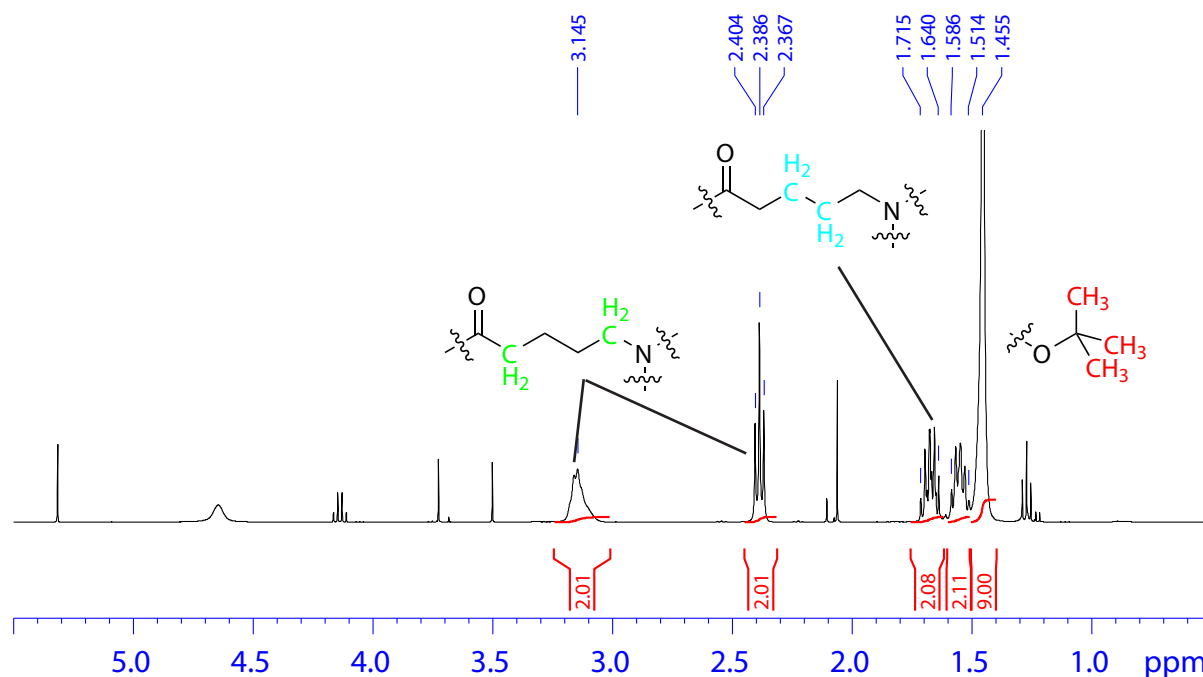


Abb. 150: In Chloroform aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum des aus der Reaktion (Abb. 152) isolierten Öls: Die erfolgreiche Boc-Schützung wird durch das Singulett bei 1.455 ppm in Kombination mit den vier Signalen, die den aliphatischen Kohlenstoffen zugeordnet werden können, bestätigt; abweichend von den Literaturdaten konnte kein Signal gefunden werden, das auf das Amidproton zurückgeführt werden kann.

Isolation von *N*-Boc-Piperidin-2-on

Aus diesem ¹H-NMR-Spektrum gehen die Signale der aliphatischen CH₂-Gruppen sowie die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe hervor. Es lässt sich allerdings kein Signal dem Carbamidproton zuordnen. Die diversen übrigen Signale bestätigen, dass das Produkt mit Lösungsmittel verunreinigt ist. Daher wurde das Produkt im Vakuum bei 60 °C eingengt, wobei ein Sublimationsfinger verwendet wurde, um eventuell verdampfendes Produkt wieder zu kondensieren. Dabei bildete sich an dem Sublimationsfinger eine einkristalline Phase. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P* 2₁/*c* (14) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll}
 a = 10.4941(4) \text{ \AA} & \alpha = \gamma = 90^\circ & V = 1094.3(1) \text{ \AA}^3 \\
 b = 8.1597(3) \text{ \AA} & \beta = 93.92(0)^\circ & Z = 4 \\
 c = 12.8105(5) \text{ \AA} & \alpha = \gamma = 90^\circ &
 \end{array}$$

Die Struktur enthält überraschenderweise nicht die Boc-geschützte Aminovaleriansäure sondern ein Boc-geschütztes Piperidin-Derivat (Abb. 151).

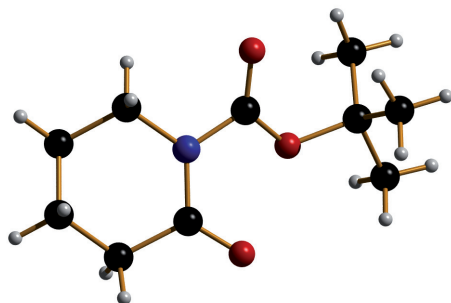


Abb. 151: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung N-Boc-Piperidin-2-on: Aus der Einkristallstrukturanalyse der durch Sublimation gewonnenen Kristalle geht ein cyclisches Molekül hervor. Dieses lässt sich mit einer Cyclisierung der Aminovaleriansäure zum Piperidin-2-on erklären.

Aus diesem Ergebnis lässt sich schließen, dass ein Teil der Aminovaleriansäure vor der Boc-Schätzung zunächst zu einem Säureamid unter Wasserabspaltung reagierte, bevor sowohl das cyclisierte als auch das offenkettige Molekül mit dem Boc-Anhydrid reagiert (Abb. 152).

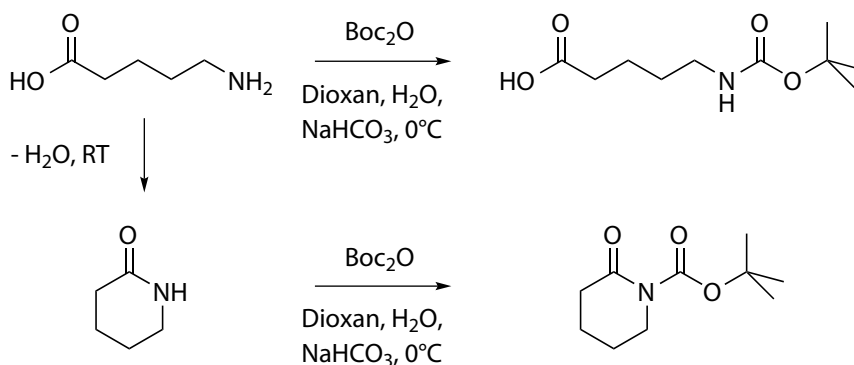


Abb. 152: Reaktionsschema zur Erklärung der Entstehung eines Produktgemisches aus 5-N-Boc-Aminovaleriansäure und N-Boc-Piperidin-2-on: Ein Teil der Aminovaleriansäure cyclisiert zum Piperidin-2-on; anschließend findet eine Boc-Schätzung statt.

Der Rückstand in der Vorlage des Sublimationsfingers kristallisierte zu einem polykristallinen weißen Präzipitat nach Abkühlen auf Raumtemperatur aus. Da der einzige Unterschied zwischen beiden Produkten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Amin- bzw. ein Carbonsäure-Proton ist, diese aber in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf Grund von Dissoziationseffekten und Austauschreaktionen mit Deuteriumatomen des Lösungsmittels meist nicht gut detektierbar sind, wurden IR-Spektren der beiden Verbindungen angefertigt (Abb. 153). Aus dem Vergleich geht hervor, dass bei der offenkettigen Verbindung, also dem Präzipitat, die Amidbande, die N–H-Schwingung und die Carboxylgruppe zu erkennen sind.

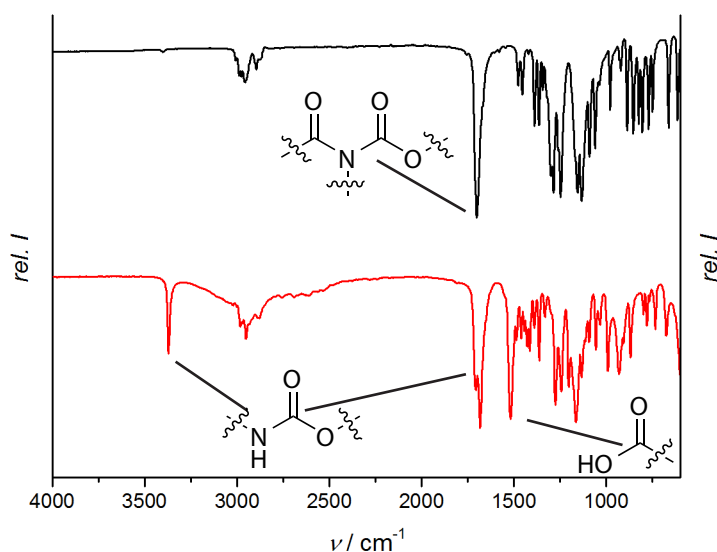


Abb. 153: IR-Spektren der Boc-geschützten Aminovaleriansäure. Oben (schwarz): cyclisches *N*-Boc-Piperidin-2-on. Unten (rot): offenkettiges 5-*N*-Boc-Aminovaleriansäure.

1,3-Dibromo-2-propyl-5-(*N*-Boc-amino)-pentanoat

Nachdem das unerwünschte Piperidin-Derivat von der Boc-geschützten Aminovaleriansäure abgetrennt worden war, wurde diese nun in einer weiteren Stufe nach einer modifizierten Synthese gemäß der Literatur ^[150] mit dem 1,3-Dibromo-2-propanol zu dem erwünschten Ester umgesetzt.

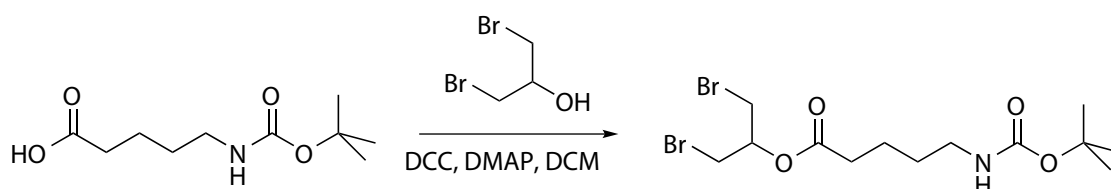


Abb. 154: Reaktionsschema zur Synthese von 1,3-Dibromo-2-propyl-5-(*N*-Boc-amino)-pentanoat durch Umsetzung von 5-*N*-Boc-Aminovaleriansäure mit 1,3-Dibromo-2-propanol.

Die Reaktionsanweisung ließ sich ohne weitere Anpassungen auf das veränderte Edukt anwenden. Das aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum weist alle erwarteten Signale auf: Neben den bereits der Boc-geschützten Aminovaleriansäure zugeordneten Signalen beweisen ein Pentett bei 5.155 ppm und ein Triplet bei 3.610 ppm die erfolgreich durchgeführte Veresterung mit dem 1,3-Dibromo-2-propanol (Abb. 155).

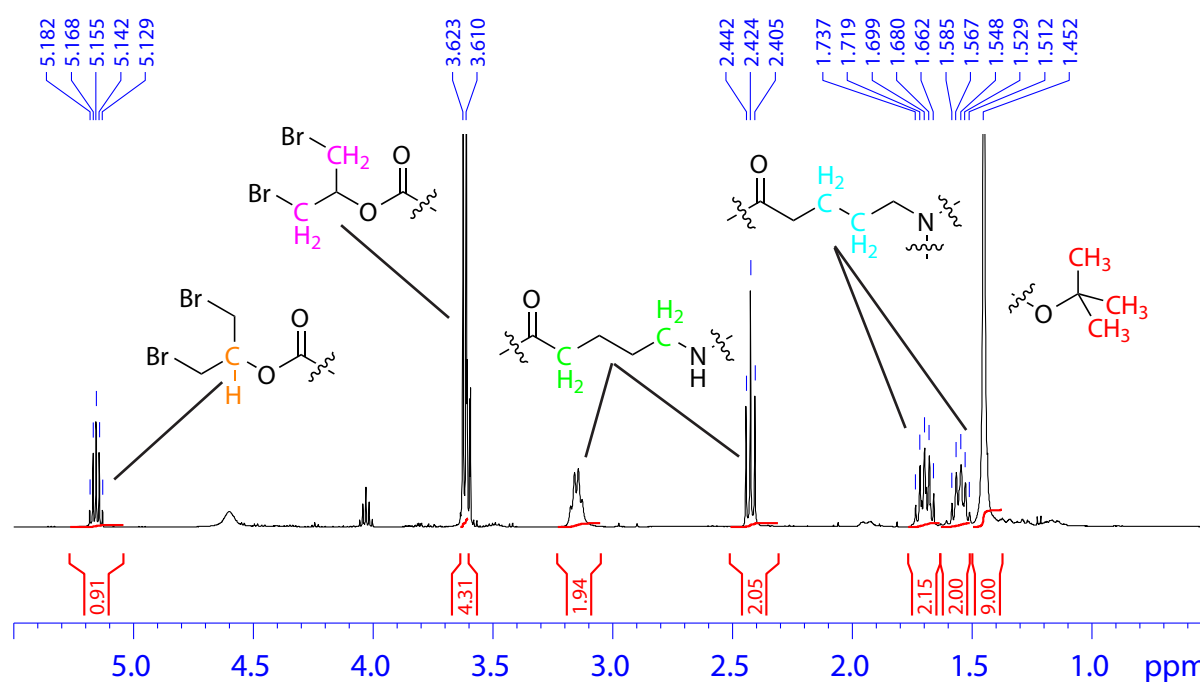


Abb. 155: Aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 1,3-Dibromo-2-propionyl-5-(*N*-Boc-amino)-pentanoat.

Ansatz zur Synthese von 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanyl-5-(*N*-Boc-Amino)pentanoat
 Nachdem das veresterte 1,3-dibromo-2-propanolische Fragment erfolgreich dargestellt wurde, wurde es in der Cyclisierungsreaktion mit dem Triflat-geschützten 2,3,2-tet in Kaliumcarbonat-basischer Dimethylformamid-Lösung bei 110 °C eingesetzt (Abb. 156).

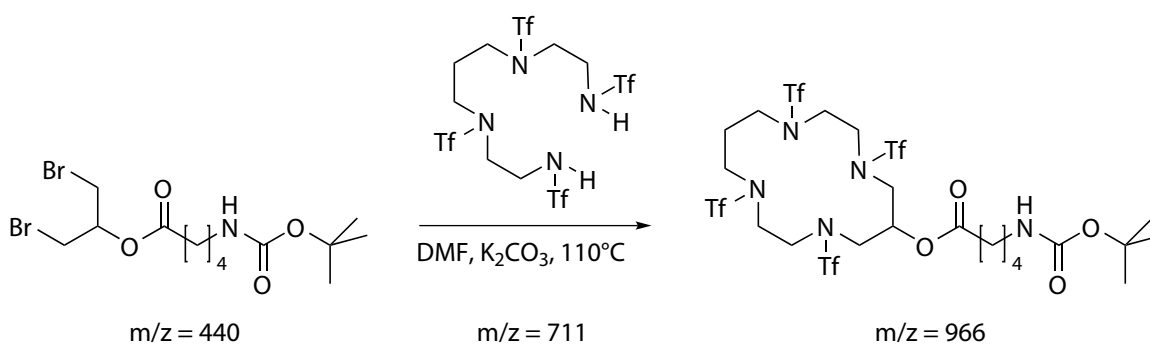


Abb. 156: Reaktionsschema zur Synthese von 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanyl-5-(*N*-Boc-Amino)pentanoat durch Umsetzung von *N,N',N'',N'''*-Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan mit 1,3-Dibromo-2-propyl-5-(*N*-Boc-amino)-pentanoat.

Der Verlauf dieser Reaktion wurde erneut mit der bewährten LC-MS-Methode verfolgt (Abb. 157 und Abb. 158):

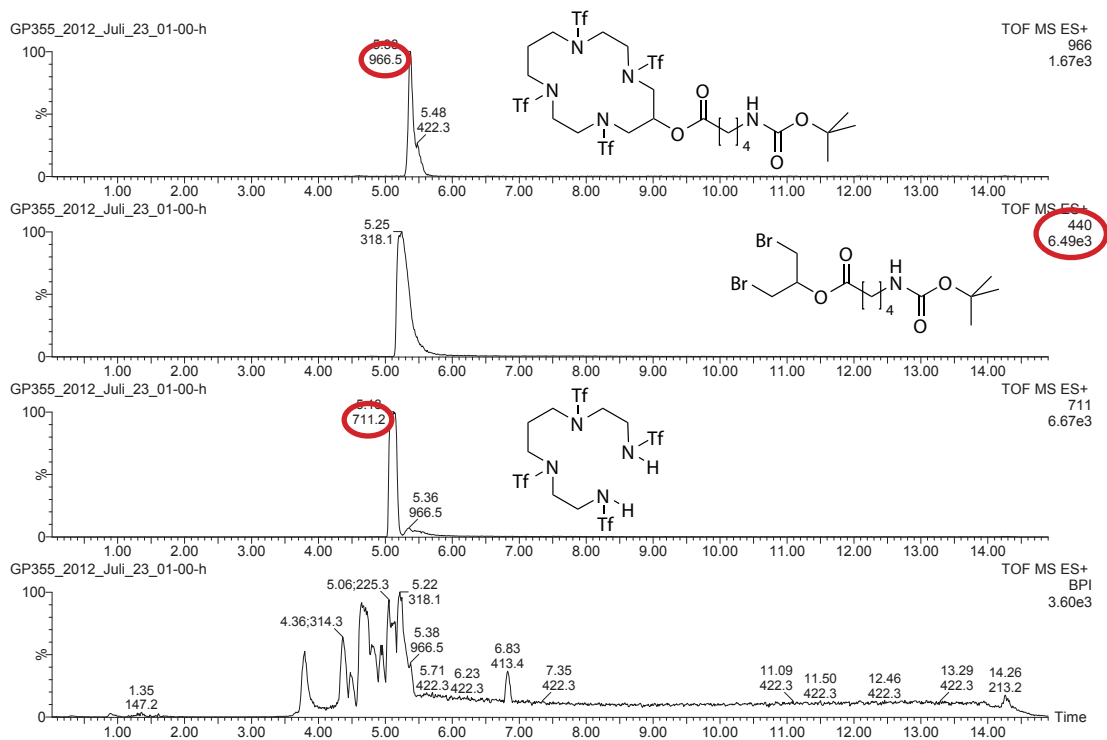


Abb. 157: Untersuchung des Reaktionsverlaufs der in Abb. 156 gezeigten Reaktion mittels LC-MS-Messungen. Nach einer Stunde konnte neben den Edukten bereits das Produkt der Masse $m/z = 966$ beobachtet werden.

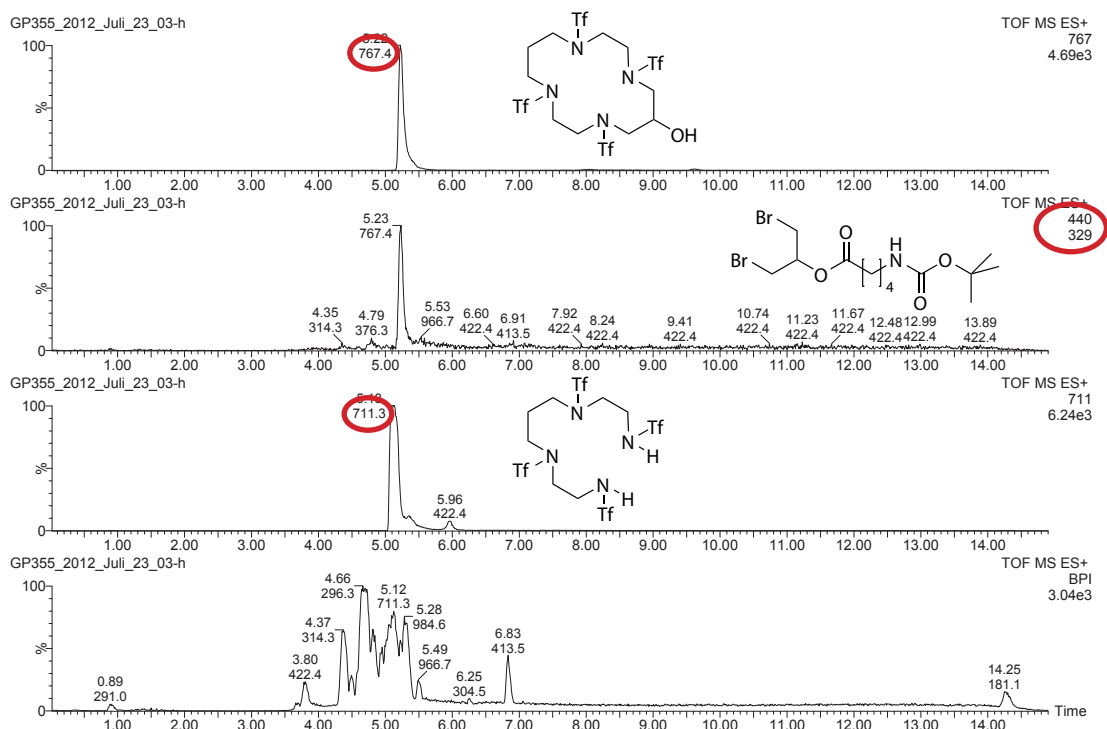


Abb. 158: Untersuchung des Reaktionsverlaufs der in Abb. 156 gezeigten Reaktion mittels LC-MS-Messungen. Nach drei Stunden konnte noch eine erhebliche Menge nicht umgesetzten *N,N',N'',N'''*-Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan beobachtet werden, wobei das 1,3-Dibromo-2-propyl-5-(*N*-Boc-amino)-pentanoat vollständig verbraucht wurde, weiterhin konnte statt der anvisierten $m/z = 966$ nun die Masse $m/z = 767$ beobachtet werden.

Die nach ca. einer Stunde Reaktionszeit auftretende Masse von $m/z = 966$ weist darauf hin, dass das erwünschte Produkt in Form des cyclischen Tetramins erhalten wurde. Auf Grund der Anwesenheit vom nicht umgesetzten Edukt $m/z = 711$ (Triflatgeschütztes 2,3,2-tet) und $m/z = 318$ (Aminovaleriansäure-1,3-Dibromo-2-propylester – die Boc-Schutzgruppe ist vermutlich in dem Massenspektrometer abgespalten worden) wurde die Reaktion weiter fortgesetzt. Nach weiteren zwei Stunden konnte die Produktmasse von $m/z = 966$ nicht mehr, dafür allerdings die Masse $m/z = 767$ detektiert werden. Da offensichtlich das anvisierte Produkt nach einer Stunde Reaktionszeit deutlich zu erkennen war, ist eine Erklärung der nun auftretenden Masse von $m/z = 767$ unter Annahme einer basischen Esterspaltung unter den Reaktionsbedingungen möglich (Abb. 159).

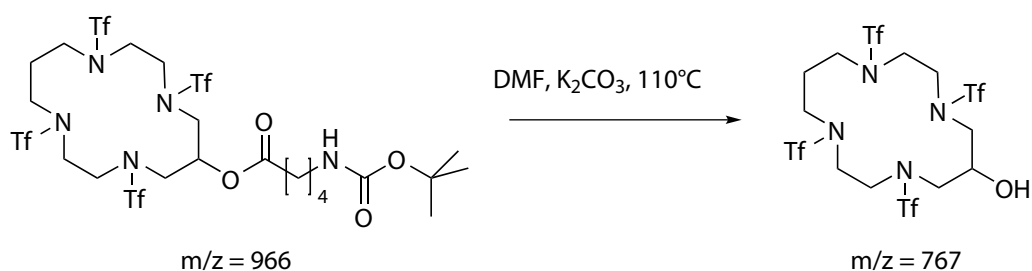


Abb. 159: Postuliertes Reaktionsschema zur Erklärung der in den LC-MS-Spektren beobachteten Massen: Die Umsetzung des N,N',N'',N''' -Tetrakis(Trifluormethansulfonyl)-1,4,8,11-Tetraazaundecans mit der Verbindung 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanyl-5-(*N*-Boc-Amino)pentanoat führt zu dem anvisierten substituierten Cyclam, allerdings findet unter den basischen Reaktionsbedingungen der nukleophilen Substitution eine Verseifung des Esters statt.

An dieser Stelle wurde diese Strategie nicht weiter verfolgt. Diese Reaktionsstrategie ist sicherlich eine geeignete Methode, um diverse Substituenten in das Cyclam zu integrieren. Das hier eingesetzte 1,3-Dibromo-2-propanol stellt sicherlich eine gewisse Herausforderung dar, trotzdem zeigt gerade die Veresterung, dass durch geeignete Schützung der Hydroxy-Funktion einer erfolgreichen Cyclisierungsreaktion nichts im Wege stehen sollte. Die Esterfunktion erweist sich unter den basischen Reaktionsbedingungen nicht hinreichend stabil und sollte entsprechend ersetzt werden. Vor allem ist aber die Methode nach VAN ALPHEN und STETTER mit der Modifikation durch PANETTA insofern attraktiv, als die Basizität des Cyclams durch die eingeführten Triflat-Schutzgruppen herabgesetzt ist, so dass eine Isolation mittels Säulenchromatographie möglich sein sollte.

4.10.2 Synthesestrategie nach TABUSHI/KATO

Die Synthesestrategie TABUSHIS und KATOS aus dem Jahr 1977, in der diese beiden das Cyclam durch Umsetzung des entsprechenden Tetramins im Rahmen einer nukleophilen Substitution mit einem Diethylmalonat synthetisierten, sollte nun modifiziert werden, indem ein α -Hydroxo-Diethylmalonat verwendet wird. Auf diese Weise wird ein Zugang zu einer amidischen Vorstufe des Hydroxo-Cyclams erhalten, die nach einer Reduktion mit Diboran das Hydroxo-Cyclam freisetzt.

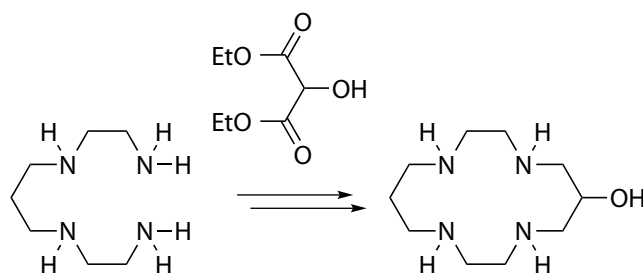


Abb. 160: Reaktionsschema zur Synthese von 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanol von *N,N'*-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamin mit Diethyl- α -hydroxo-malonat und anschließender Reduktion.

Ansatz zur Synthese von 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanol-5,7-dion

Der Verlauf der Reaktion wurde mittels LC-MS- sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Dazu wurde die Reaktion in deuteriertem Methanol durchgeführt, so dass nach entsprechender Zeit ein Aliquot entnommen und unverändert vermessen werden konnte.

Aus den LC-MS-Daten geht hervor, dass die beiden Edukte mit den Massen $m/z = 161$ und $m/z = 177$ zunächst ein Addukt mit einer Masse $m/z = 301$ bilden, das sich im weiteren Verlauf zu der Masse $m/z = 245$ umformt. Somit kann gefolgert werden, dass die Reaktion zunächst unter Wasserabspaltung ein amidatisches Zwischenprodukt bildet, welches unter Abspaltung von Ethanol in Gegenwart von Wasser das gewünschte Zielmolekül generiert.

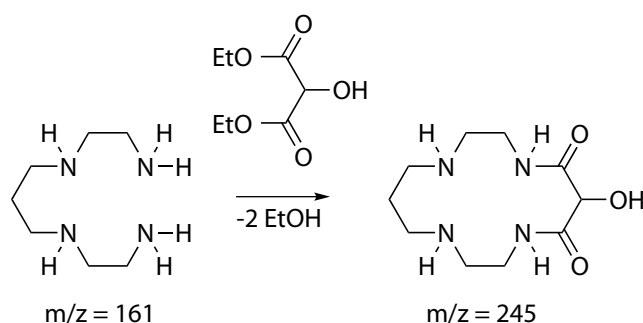


Abb. 161: Reaktionsschema zur Darstellung von 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanol-5,7-dion ausgehend von *N,N'*-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamin mit Diethyl- α -hydroxomalonat.

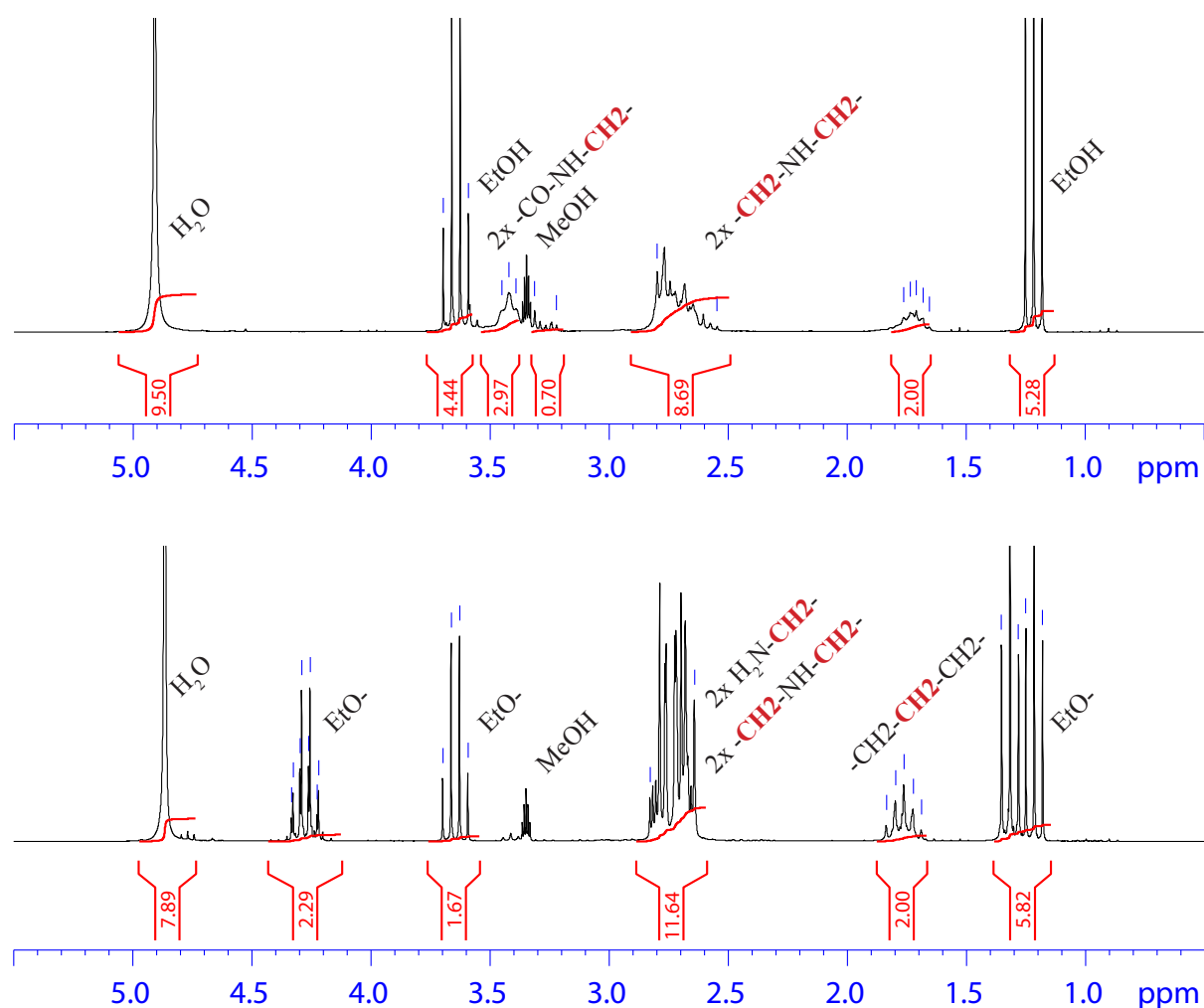


Abb. 162: Untersuchung des Reaktionsverlaufs mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie: unten: Reaktionsmischung direkt nach der Vermischung der Edukte in deuteriertem Methanol; oben: Reaktionsmischung nach einem Tag des Refluxierens.

In Abb. 162 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu Beginn (unten) und das nach einem Tag der Reaktion (oben) gezeigt. Aus diesem geht hervor, dass das Diethyl- α -Hydroxomalonat zu Beginn in der enolisierten Form vorliegt, wodurch die Ethoxy-Gruppen chemisch unterschiedlich sind und somit über unterschiedliche chemische Verschiebungen verfügen. Im Verlauf der Reaktion laufen die beiden Triplets und die Quartetts zusammen auf die jeweiligen chemischen Verschiebungen, um diese als Ethanol identifizieren zu können. Daher kann davon ausgegangen werden, dass auch unter Berücksichtigung der LC-MS-Daten das Produkt erfolgreich synthetisiert wurde.

 Ansatz zur Synthese von 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanol

In einem explorativen Versuch wurde der ölige Rückstand, der nach der Entfernung des Lösungsmittels zurückblieb, mit Diboran als THF-Komplex zur Reaktion vermischt, um die Amid-Funktionen zu reduzieren (Abb. 163).

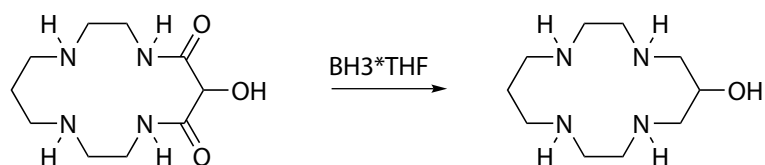


Abb. 163: Reaktionsschema zur Darstellung von 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecanol durch Reduktion von 1,4,8,11-Tetraaza-6-cyclotetradecan-5,7-dion mittels Boran-THF-Komplex.

Die Reaktion wurde mit LC-MS-Spektroskopie verfolgt, wobei Massen detektiert wurden, die diversen Borankomplexen zugeordnet werden konnten. Während der Zugabe des Diboran-THF-Komplexes in THF bildete sich aus dem Öl ein fester Rückstand, so dass sich auch durch einen Überschuss an Diboranlösung keine weitere Umsetzung erreichen ließ. Daher kann die Synthesestrategie als Teilerfolg gewertet werden, da der Ring aufgebaut werden konnte. Sofern die Reduktion realisiert werden kann, wäre ein Zugang zu einem Hydroxo-Cyclam eröffnet.

4.10.3 Synthese vom „Coumarin-Cyclam“ nach KIMURA

Der Ansatz TABUSHIS und KATOS, Carbonyle als Elektrophile einzusetzen, wurde von KIMURA aufgegriffen: Anstelle eines Diethyl-Malonats verwendete KIMURA α,β -ungesättigte Carbonyle. Aufgrund der Konjugation der olefinischen Doppelbindung mit der carbonylischen Doppelbindung setzt sich die Polarisierung der Carbonylfunktion in der olefinischen Doppelbindung fort, so dass ein angreifendes Nukleophil im Rahmen einer MICHAEL-Addition zunächst eine 1,4-Addition eingeht. Die eingesetzten Polyamine, die an beiden Kettenenden nukleophile Aminfunktionen tragen, reagieren nach der 1,4-Addition weiter, indem sie mit der Carbonylfunktion zu einem Amid reagieren. Auf diese Weise wird ein offenkettiges Polyamin zu einem Cyclus geschlossen, wobei das α,β -ungesättigte Carbonyl als C3-Brücke in diesem Ring aufgeht. Weiterhin kann mittels dieser Reaktionsführung ein Substituent eingeführt werden: Wird ein entsprechender Substituent an der β -Position des ungesättigten Carbonyls eingesetzt, wird dieser an der C1-Position des C3-Fragments wiedergefunden.

Ansatz zur Synthese von 7-(2-Phenyl)-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-5-on

Das von KIMURA eingesetzte α,β -ungesättigte Carbonyl in Form des Coumarins führt zu einem interessanten, substituierten Cyclam: Nach erfolgtem Ringschluss befindet sich ein Phenolsubstituent an der C1-Position der C3-Brücke (Abb. 164), dessen alkoholische Funktion als O-Donor innerhalb eines Komplexes mit einem Metallzentrum auftreten kann.

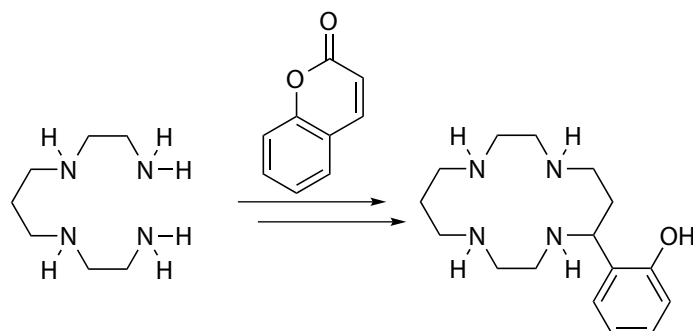


Abb. 164: Globales Reaktionsschema zur Synthese von 7-(2-Phenyl)-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-5-on durch Umsetzen von N,N'-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamin mit Coumarin.

Gemäß der Reaktionsanweisung wird zunächst Coumarin mit den 2,3,2-tet in Methanol umgesetzt.^[124] Diese Reaktion verläuft in einer zweistufigen Weise, bei der das Tetramin zunächst in einer MICHAEL-Addition an die Doppelbindung 1,4-addiert und anschließend ein nukleophiler Angriff auf die Esterfunktion erfolgt. Dabei wird der Ester bzw. das Lacton in ein Amid bzw. Lactam überführt, wobei das Phenolat des Esters als Phenol-Substituent des Cyclams freigesetzt wird (Abb. 165).

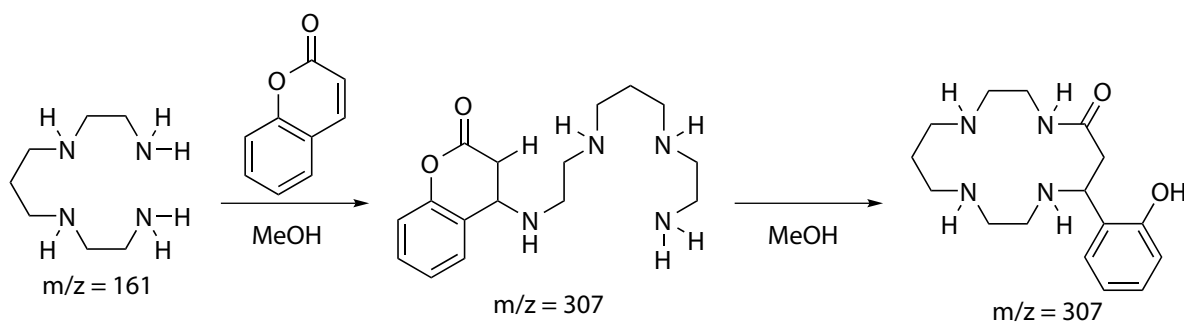


Abb. 165: Reaktionsschema zur Synthese von 7-(2-Phenyl)-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-5-on ausgehend von N,N'-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamine und Coumarin.

Obwohl die Reaktion gemäß der Reaktionsanweisung durchgeführt wurde, konnte das anvisierte Produkt nicht erhalten werden. Daher sollte die Reaktion mittels MS- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt werden, wobei sich die Analyse der Reaktion insofern erschwert, als das Produkt aus einer Kaskade von zwei Teilreaktionen wie in Abb. 165 hervorgeht.

Die massenspektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt die zu erwartenden Massen der Edukte und Produkte auf: Das Coumarin liegt als Proton-Addukt mit einer Masse von $m/z = 147$ vor, während das 2,3,2-tet sowohl als Proton- als auch als Natrium-Addukt mit $m/z = 161$ bzw. $m/z = 183$ zu finden ist. Gemäß der Abb. 165 kann das Zwischenprodukt vom Produkt aufgrund Massengleichheit nicht unterschieden werden, allerdings zeigen die Massen $m/z = 307$ für das Proton-Addukt und $m/z = 329$ als Natrium-Addukt, dass eines der beiden bzw. eine Mischung aus Zwischenprodukt und Produkt vorliegen und somit eine Reaktion stattgefunden haben muss (Abb. 166).

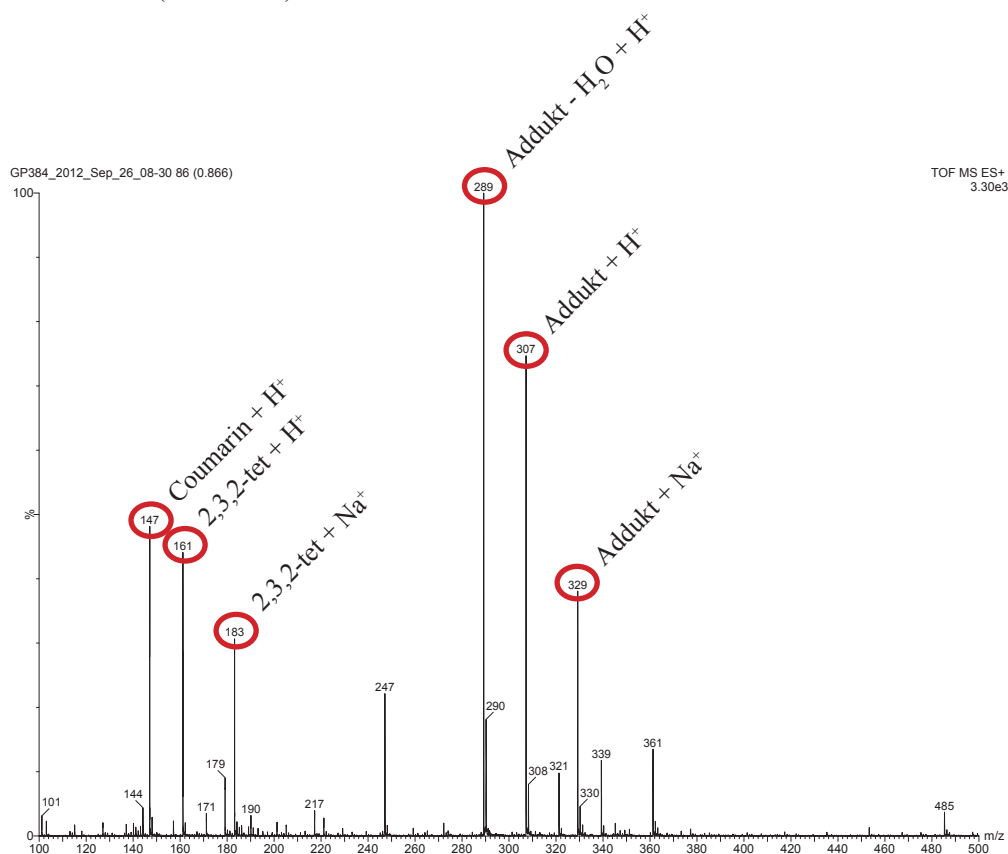


Abb. 166: Massenspektrometrie-Spektrum der Reaktionsmischung zur Darstellung der Verbindung 7-(2-Phenyl)-1,4,8,11-Tetraaza-cyclotetradecan-5-on ausgehend von N,N' -Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamine und Coumarin.

Die massenspektroskopische Aufnahme zeigt allerdings auch eine unerwartete Masse in einer beträchtlichen Menge auf: Die Masse mit $m/z = 289$ unterscheidet sich von der anvisierten Produktmasse um eine Differenz von 18. Dies könnte ein Hinweis auf eine Kondensationsreaktion sein, bei der ein Molekül Wasser mit einer Masse von $m/z = 18$ abgespalten wurde. Um weitere Hinweise über die Reaktion zu erhalten, wurde daher die Reaktion in deuteriertem Methanol durchgeführt und jeweils zu Reaktionsbeginn, nach 24 Stunden und 48 Stunden Reaktionszeit ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen (Abb. 167).

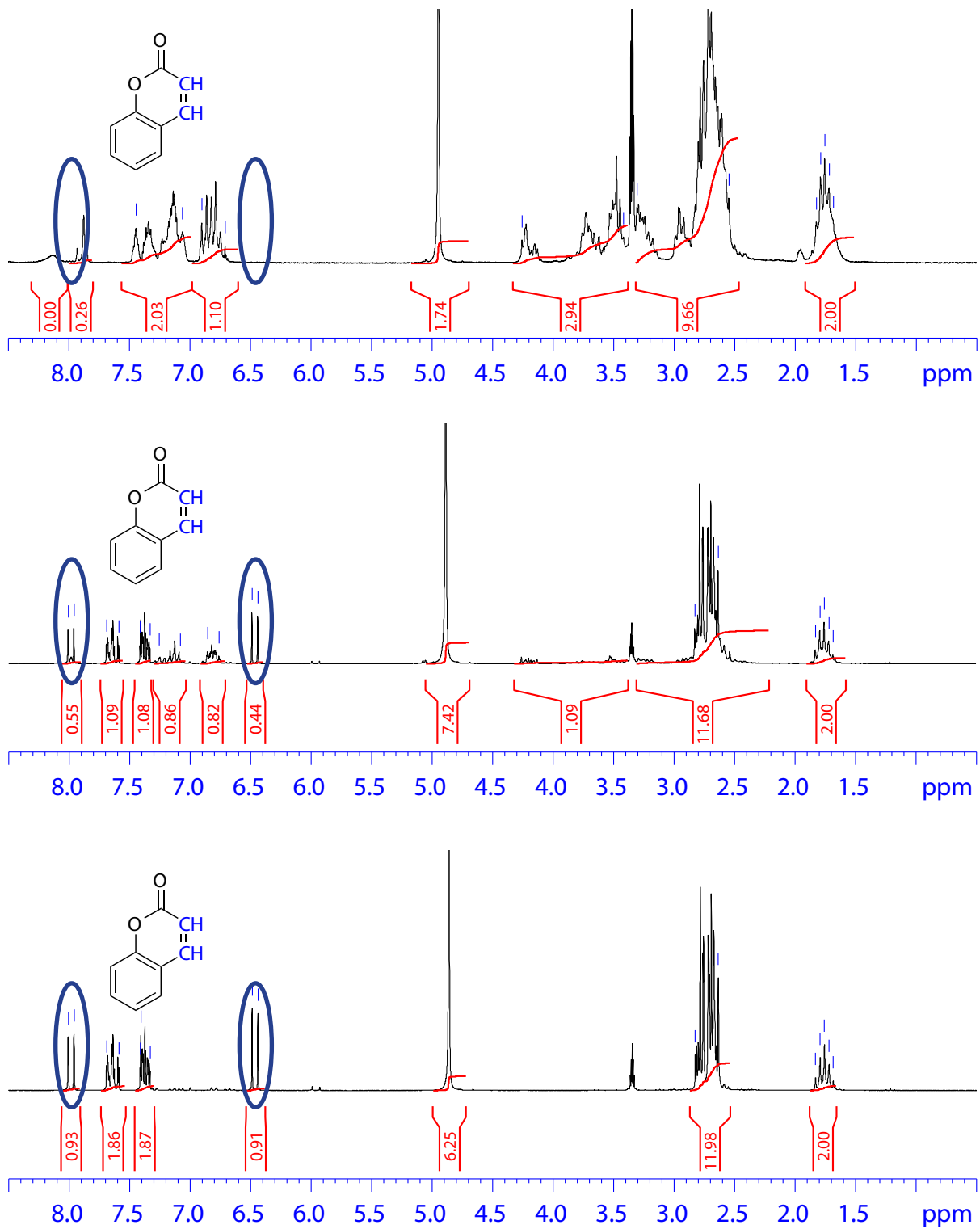


Abb. 167: Untersuchung des Reaktionsverlaufs mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Unten: Reaktionsmischung direkt nach der Vermischung der Edukte in deuteriertem Methanol; Mitte: Reaktionsmischung nach einem Tag des Refluxierens; oben: Reaktionsmischung nach zwei Tagen des Refluxierens.

Die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ergibt, dass die MICHAEL-Addition des 2,3,2-tets an das Coumarin erfolgreich stattgefunden haben muss: Die beiden Doubletts bei 8.0 ppm und 6.45 ppm können den Protonen der olephinischen Doppelbindung des Coumarins zugeordnet werden. Diese nehmen im weiteren Verlauf der Reaktion ab, bis sie nach 48 Stunden Reaktionszeit vollständig verschwunden sind. Weiterhin verschieben sich die Protonen des aromatischen Bereichs, die die Veränderungen des Coumarins belegt. Da die übrigen aliphatischen Protonen überwiegend Multipletts generieren, können aus diesen wenige Informationen gezogen werden: Das Multiplett zwischen 2.9-2.5 ppm, dessen Integration 12 Protonen ergibt und den CH_2 -Gruppen in direkter Nachbarschaft zu den Amingruppen zugeordnet werden kann, verändert sich während der Reaktion, wobei diverse sich überlappende Multipletten in einem Bereich zwischen 4.3-2.3 ppm hinzukommen. Möglicherweise deuten diese auf einen Ringschluss hin.

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum läßt sich allerdings kein Hinweis auf eine Kondensationsreaktion entnehmen, die die Massendifferenz von 18 aus der MS-Spektroskopie erklären könnte. Daher wurde das Lösungsmittel der Reaktionsmischung unter reduziertem Druck entfernt und von dem öligen Rückstand ein IR-Spektrum aufgenommen (Abb. 168). Interessanterweise enthält das IR-Spektrum keine Bande, die auf eine Carbonyl-Funktion in Form eines Lactons bzw. Lactams hindeutet.

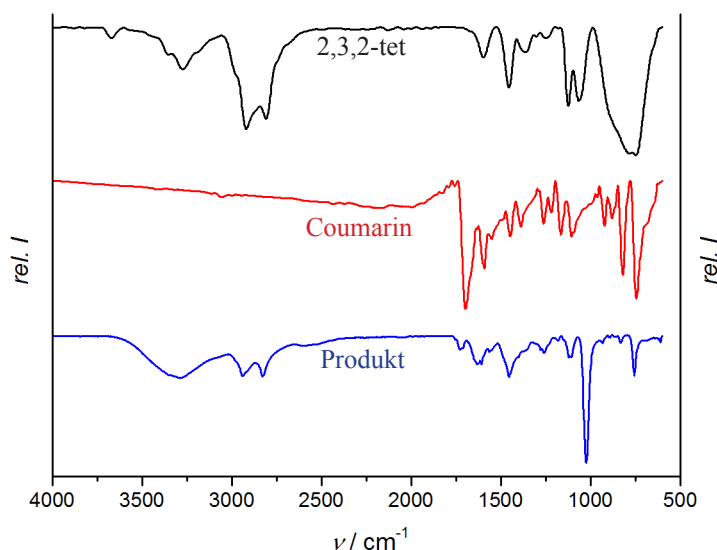


Abb. 168: Infrarot-Spektrum des zähviskosen Rückstandes, der aus der unter reduziertem Druck eingengten Reaktionsmischung zur Darstellung der Verbindung 7-(2-Phenyl)-1,4,8,11-Tetraaza-cyclotetradecan-5-on ausgehend von *N,N'*-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propandiamine und Coumarin resultierte.

Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass zunächst eine 1,4-Addition des 2,3,2-tets an das Coumarin erfolgt, wobei ein Zwischenprodukt der Masse $m/z = 307$ entsteht und in dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die für das Coumarin typischen Doubletts nicht mehr aufgefunden werden können. Anschließend greift das endständige primäre Amin den Carbonylkohlenstoff des Lactons an, wobei statt der Transformation in ein Lactam die Bildung eines Amidats stattfindet (Abb. 169).

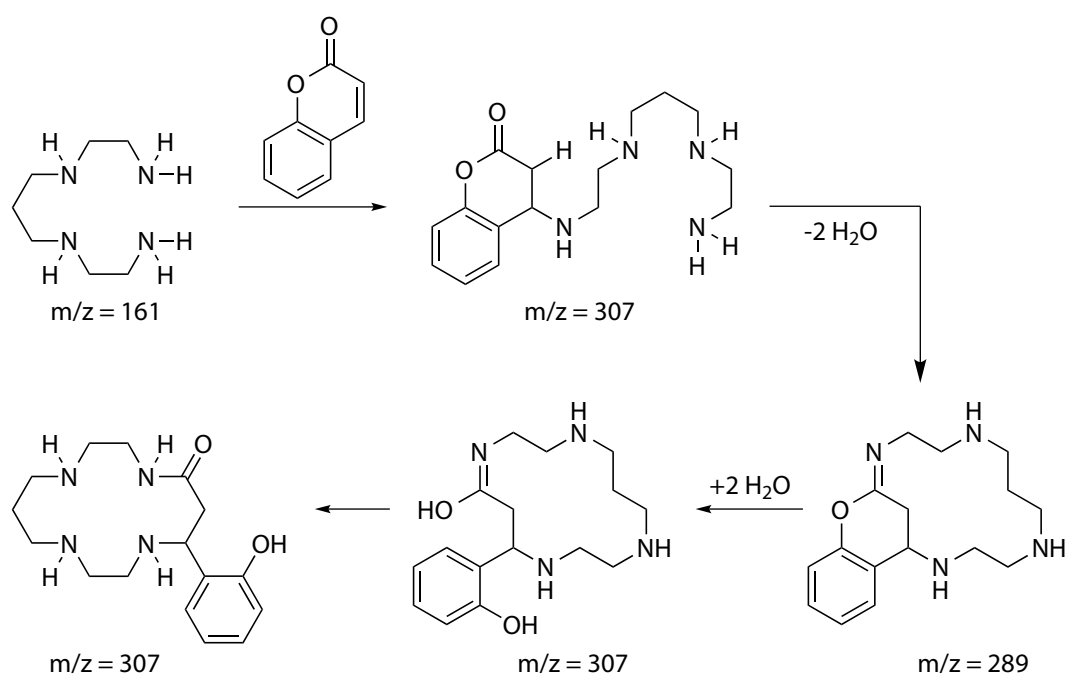


Abb. 169: Postulierter Reaktionsmechanismus zur Darstellung der Verbindung 7-(2-Phenyl)-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-5-on ausgehend von *N,N'*-Bis(2-aminoethyl)-1,3-propanediamine und Coumarin auf der Basis von Daten aus IR- und MS-Spektren.

Sollte sich das dargestellte Amidat als Zwischenstufe ausbilden, stellt sich die Frage, ob sich dieses, wie in der Abbildung gezeigt, zu dem anvisierten Produkt umformen lässt. Sollte dies möglich sein, wäre diese Reaktionsführung eine gute Möglichkeit, diverse substituierte Cyclame zu generieren, wenn die eingesetzten α,β -ungesättigten Carbonyle in entsprechender Weise substituiert werden.

4.10.4 Kombinierte Synthesestrategie nach VAN ALPHEN/STETTER und TABUSHI/KATO

Eine Strategie zur Synthese eines *N*-substituierten Cyclams, das um ein fünftes Donoratom erweitert wurde, wurde durch die Arbeitsgruppe von A. MCAULEY veröffentlicht.^[142,143] Sie stellt eine Kombination aus den Ansätzen von VAN ALPHEN/STETTER und TABUSHI/KATO dar.

VAN ALPHEN und STETTER bauten den Cyclamring aus einem 2,3,2-Fragment und einer C3-Brücke auf, wobei das 2,3,2-Fragment in Form des Tetramins als Nukleophil und die C3-Brücke in Form des 1,3-Dibromopropans als Elektrophil auftraten. MCAULEY verwendete Fragmente mit einer umgekehrten Rollenverteilung: Das 2,3,2-Fragment (α,ω -disubstituiertes Diamid) baute er mittels der Carbonylchemie in Analogie zu TABUSHI und KATO auf (Abb. 171). Da innerhalb dieses Fragments die Stickstoffatome als Amide und nicht als Amine vorliegen, ist eine Schützung mit beispielsweise Triflatgruppen nicht notwendig. Als C3-Brücke wird anstelle des 1,3-Dibromo-

propans das 1,3-Diaminopropan gewählt. Damit dieses mit dem elektrophilen Fragment keine Mehrfachsubstitution eingeht, müsste es analog dem Tetramin bei VAN ALPHEN und STETTER entsprechend geschützt werden. MCAULEY kombiniert diese Notwendigkeit mit der Einführung einer fünften N-Donorfunktion, indem er die beiden primären Amine durch eine Etherbrücke in sekundäre überführt (Abb. 170). Innerhalb einer Koordinationssphäre mit einem Metallzentrum besetzen die vier Stickstoffatome die äquatorialen Koordinationsstellen, während das Sauerstoffatom der Etherfunktion eine der beiden übrigen axialen Positionen besetzt.

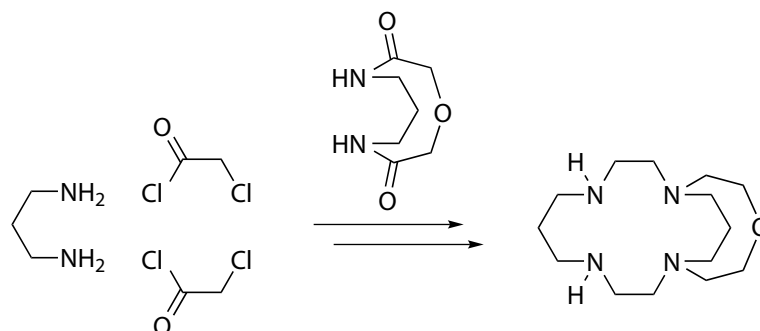


Abb. 170: Darstellung eines bicyclischen vierzehngliedrigen Tetramins mit Etherbrücke ausgehend von einem aus Propylendiamin und 2-Chloressigsäurechlorid aufgebauten elektrophilen 2,3,2-Fragment umgesetzt mit einem cyclischen Diamin.

1,9-Dichloro-3,7-diazanonan-2,8-dion

Um im ersten Schritt das elektrophile Ethylen-Propylen-Ethylen-Fragment in Form des 1,9-Dichloro-3,7-diazanonan-2,8-dions herzustellen, wird Propylendiamin mit zwei Äquivalenten 2-Chloressigsäurechlorid umgesetzt (Abb. 171).

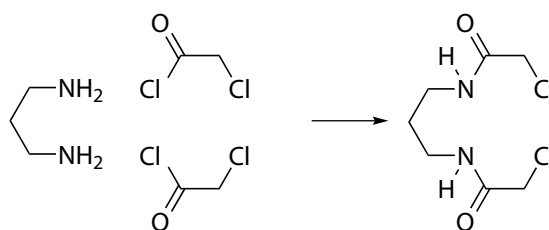


Abb. 171: Reaktionsschema zur Synthese von 1,9-Dichloro-3,7-diazanonan-2,8-dion durch Umsetzung von Propylendiamin mit 2-Chloressigsäurechlorid

Diese intermolekulare Reaktion von drei Molekülen miteinander ist möglich, da einerseits der nukleophile Angriff der Aminfunktionen auf die Säurechloride dem Angriff auf die weniger reaktivere α -Position mit den Chlor-Substituenten bevorzugt ist und andererseits die intermolekulare Reaktion eines Diamins mit einem Molekül 2-Chloressigsäurechlorid spannungsreiche siebengliedrige Ringe bilden würde. Durch Umkristallisation von polykristallinem Material, welches aus der Isolation des Produktes aus dem Reaktionsgemisch gewonnen wurde, wurden

Einkristalle erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbc2_1$ (29) mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{lll}
 a = 4.3612(1) \text{ \AA} & \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ & V = 1016.2(0) \text{ \AA}^3 \\
 b = 9.5121(2) \text{ \AA} & & Z = 4 \\
 c = 24.4983(5) \text{ \AA} & &
 \end{array}$$

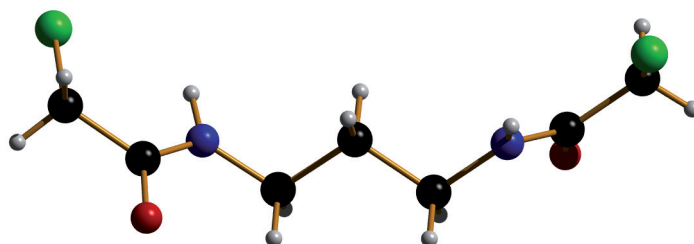


Abb. 172: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung 1,9-Dichloro-3,7-diazanonan-2,8-dion. Die Moleküle besetzen mit dem mittleren Kohlenstoffatom der Propylenbrücke ein Inversionszentrum der Kristallstruktur, wobei das Molekül eine gestreckte statt einer geknäulten Anordnung annimmt.

Die Moleküle besetzen innerhalb der Kristallstruktur mit dem mittleren Kohlenstoff der Propylenbrücke jeweils ein Inversionszentrum und nehmen eine gestreckte Position ein, obwohl eine geknäulte Anordnung, stabilisiert durch entsprechende Wasserstoffbrückenbindungen, ebenso denkbar wäre (Abb. 172).

Bevor dieses elektrophile Fragment nun weiter umgesetzt werden kann, muss zunächst das cyclische Diamin dargestellt werden. Dieses wird in entsprechender Analogie zu der vorangegangenen Reaktion gemäß der Literatur dargestellt,^[143] indem das Propylendiamin mit einem Säurechlorid umgesetzt wird, wobei als [1:1]-Addukt ein zehngliedriges Diamid mit Etherbrücke entsteht (Abb. 173). Dieses wird anschließend mit Boran zum Diamin reduziert, um mit dem elektrophilen 2,3,2-Fragment umgesetzt zu werden.

Ansatz zur Synthese von 1-Oxo-4,8-diazacyclodecan-3,9-dion durch Umsetzung von Propylendiamin mit Diglycolylchlorid

Die Reaktionsführung der beschriebenen Synthese sieht eine hohe Verdünnung vor, die insofern umgesetzt wird, als die beiden Edukte in jeweils 50 mL Benzol gelöst werden und über Spritzenpumpen langsam in einen Rundkolben mit 1 L vorgelegtem Chloroform dosiert werden, wobei eine gute Durchmischung der Reaktionslösung gewährleistet werden sollte. Bereits kurz nach Beginn der Zugabe der Edukte konnte die Bildung eines weißen Präzipitats beobachtet werden. Die Reaktion wurde mittels LC-MS-Spektroskopie untersucht.

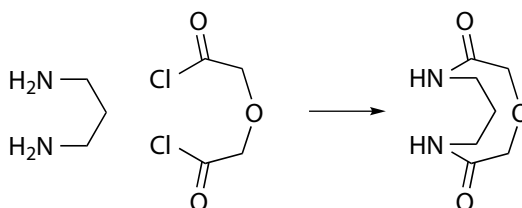


Abb. 173: Reaktionsschema zur Synthese von 1-Oxo-4,8-diazacyclodecan-3,9-dion durch Umsetzung von Propylendiamin mit Diglycolylchlorid.

Die massenspektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung ergibt neben geringen Mengen des Produktes mit einer Masse von $m/z = 174$ auch die Massen $m/z = 267$ und $m/z = 307$ (Abb. 174). Diese Massen können insofern erklärt werden, als diese dem [1:2]-Addukt und dem [2:1]-Addukt zugeordnet werden können (Abb. 175). Die Massen $m/z = 345$ und $m/z = 383$ können demzufolge dem Proton-Addukt und dem Kalium-Addukt des Produktes in Form des [2:2]-Adduktes zugeordnet werden.

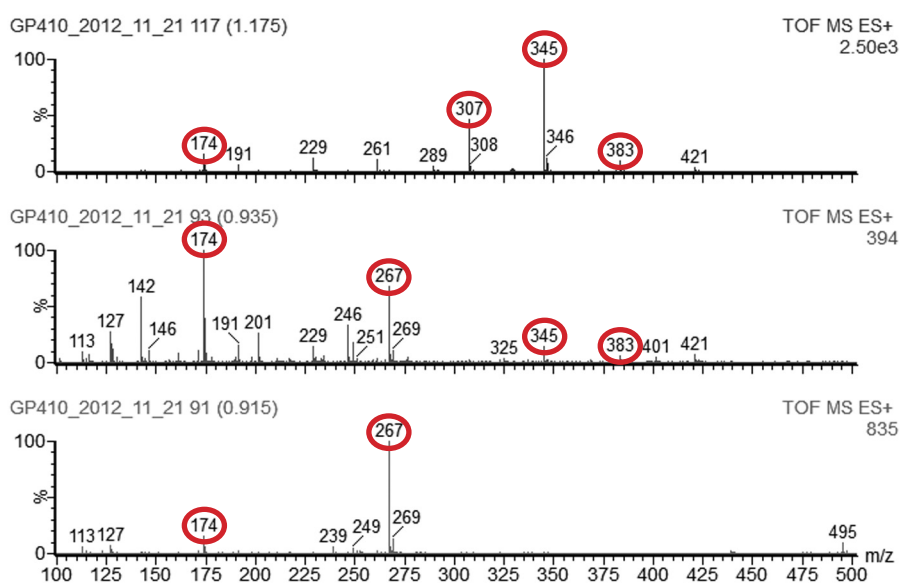


Abb. 174: Untersuchung des Reaktionsverlaufs mittels LC-MS-Spektrometrie. Es treten neben der Masse $m/z = 174$, die dem anvisierten Produkt dem [1:1]-Addukt entspricht, auch die Massen $m/z = 267$ und $m/z = 307$, die die [1:2]- und [2:1]-Addukte bedeuten, und die Massen $m/z = 345$ und $m/z = 383$, die das [2:2]-Addukt bedeuten, auf.

Aus den beobachteten Massen innerhalb der spektroskopischen Untersuchung lässt sich statt des ursprünglichen Reaktionsmechanismus gemäß Abb. 173 der folgende Mechanismus schlussfolgern (Abb. 175).

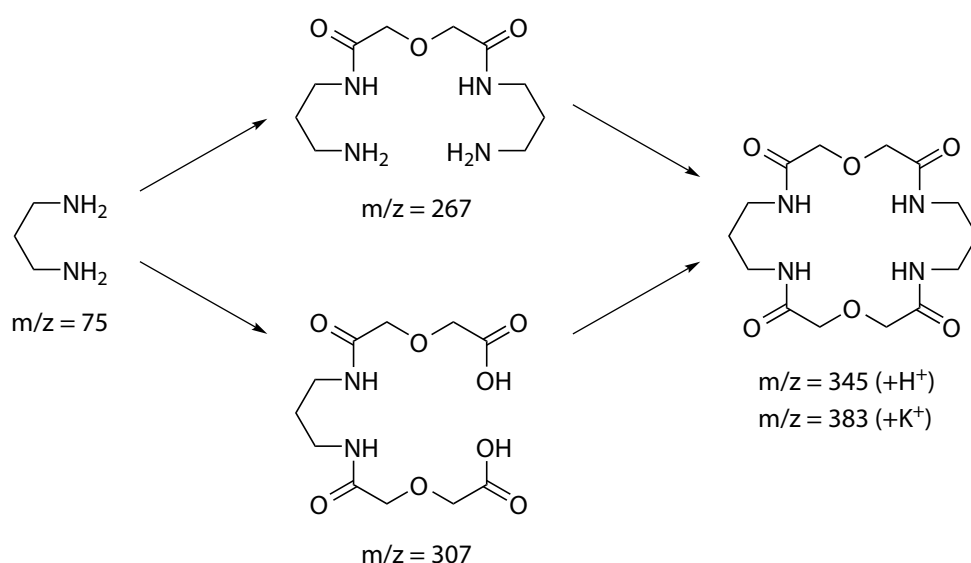


Abb. 175: Postuliertes Reaktionsschema zur Bildung des [2:2]-Adduktes auf der Basis der beobachteten Massen innerhalb der LC-MS-Messungen.

Das Ergebnis dieser Beobachtungen ist, dass mit der Wahl des α,ω -Disäurechlorides zu reaktive funktionelle Gruppen eingesetzt wurden, bei denen trotz der eingestellten hohen Verdünnung eine intermolekulare Reaktion vor der intramolekularen bevorzugt ist. Daher wurde der Versuch gestartet, das Zielmolekül des Diamins direkt durch die Umsetzung des Propylendiamins mit 2-Chlorethylether zu erreichen (Abb. 176).

Ansatz zur Synthese von 1-Oxo-4,8-diazacyclodecan durch Umsetzung von Propylendiamin mit 2-Chloroethylether

Bei dieser Reaktionsführung besteht die Gefahr der Mehrfachsubstitution, die bei dem Einsatz von Carbonylen nicht beobachtet wird. Sollte diese Reaktionsführung allerdings stufenweise verlaufen unter der Bedingung, dass das cyclische Diamin langsamer mit dem 2-Chloroethylether reagiert, so könnte durch Einhaltung der Stöchiometrie der Zugang zu dem cyclischen Diamin möglich sein.

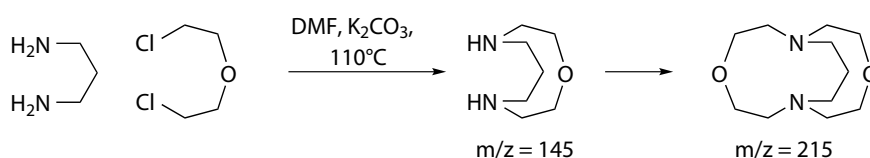


Abb. 176: Reaktionsschema zur Synthese von 1-Oxo-4,8-diazacyclodecan-3,9-dion durch Umsetzung von Propylendiamin mit 2-Chloroethylether.

Die Reaktion wurde mittels LC-MS-Spektrometrie verfolgt. Diese ergibt, dass bereits von Beginn an neben dem einfach substituierten Produkt mit einer Masse von $m/z = 145$ das mehrfachsubstituierte Amin mit einer Masse von $m/z = 215$ gebildet wird. Wird die Reaktion länger fortgesetzt, nimmt die Menge an mehrfachsubstituiertem Amin immer weiter zu (Abb. 177).

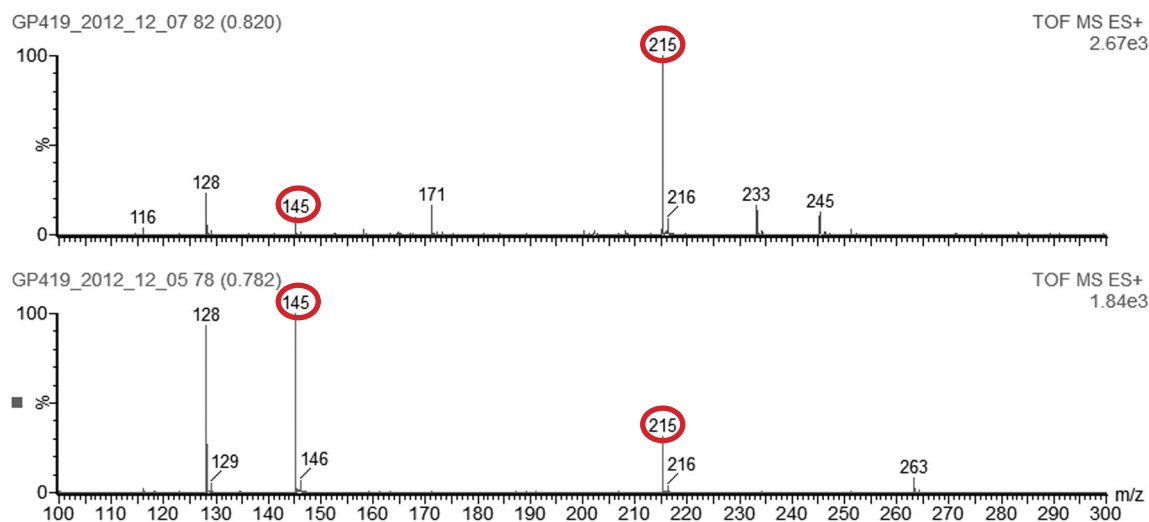


Abb. 177: Beobachtung des Reaktionsverlaufes der Umsetzung des 1,3-Diaminopropanes mit 2-Chloroethylether mittels LC-MS-Messungen: unten nach 4 Stunden Reaktionszeit und oben nach 2 Tagen Reaktionszeit.

Da die LC-MS-Messungen aufzeigen, dass trotz Einhaltung der Stöchiometrie das Diamin weiter zum Bicyclus reagiert, kann diese Reaktionsführung nur gelingen, wenn die primären Amine des Propylendiamins mittels Schutzgruppen in sekundäre Amine überführt werden. Eine solche Erweiterung hätte dann allerdings keinen Vorteil mehr im Vergleich zu der Carbonylchemie, da sich daraus eine dreistufige Sequenz aus Schützungsreaktion-Reaktion-Entschützungsreaktion statt einer zweistufigen Reaktion-Reduktion im Falle der Carbonyle ergibt.

Eine logische Fortsetzung dieses Reaktionsansatzes wäre der Einsatz von Estern: Diese zeigen eine deutlich geringere Reaktivität im Vergleich zu den Säurechloriden und bedingen aufgrund der Carbonyle keine Schützung, um eine Mehrfachsubstitution zu verhindern. Eine Reaktion zum [1:1]-Addukt könnte wie folgt aussehen (Abb. 178).

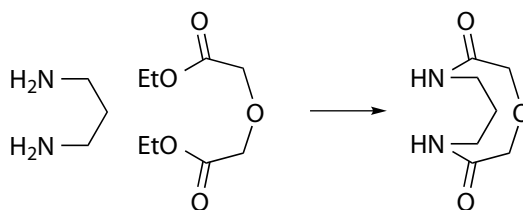


Abb. 178: Reaktionsschema zur Synthese von 1-Oxo-4,8-diazacyclodecan-3,9-dion durch Umsetzung von Propylendiamin mit Dicycolylsäurediethylester.

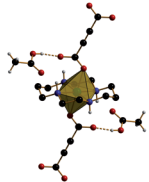
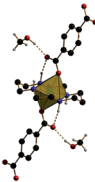

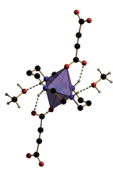
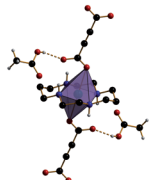

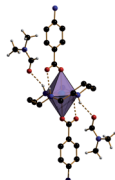
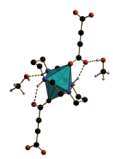
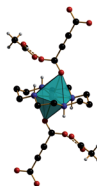
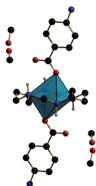
5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit zugrunde liegenden Projektes ist der gezielte Aufbau sequenzdefinierter eindimensionaler Koordinationspolymere. Diese sollen aus linearen Konnektoren in Form von Metall(II)-Cyclam-Einheiten bestehen (Metall(II): Ni(II), Cu(II), Zn(II)), die durch Dicarboxylate (Acetalendicarboxylat, Terephthalat, Azophenyl-4,4'-dicarboxylat) als Linker miteinander verbunden werden. Die Koordinationspolymere sollen in Bezug auf die Abfolge der Metallionen bzw. Dicarboxylate sequenzdefiniert aufgebaut sein und im weiteren Verlauf auch über eine sequenzdefinierte Abfolge von entsprechend substituierten Cyclamen verfügen. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit zwei grundlegenden Aspekten der Konstruktion solcher kompliziert aufgebauter Koordinationspolymere: Einerseits werden Methoden zur gezielten Synthese und Kristallisation am Beispiel einfacher Koordinationspolymere, die aus identischen Metall(II)-Cyclam-Konnektoren und Dicarbonsäuren als Linkern bestehen, ausgearbeitet. Andererseits beschäftigt sich die Arbeit mit der Entwicklung von Synthesestrategien zur Darstellung substituierter Cyclame.

Die Untersuchungen zur Synthese einfacher Koordinationspolymere liefern zum einen Erkenntnisse, wie Koordinationsverbindungen zwischen bestimmten Metall-Cyclam-Konnektoren und Dicarboxylaten aufgebaut werden können. Zum anderen bietet der kontrollierte Aufbau in vielen Fällen Zugang zu den Verbindungen in einkristalliner Form. Die Einkristallstrukturanalyse ermöglicht im Unterschied zu anderen Analysemethoden die eindeutige Aussage über die Konnektivitäten der einzelnen Bestandteile. Es gelang, verschiedene Konzepte zu erarbeiten, mittels derer eine Einflussnahme auf die Reaktion zum gezielten Aufbau der Verbindung in Form von Einkristallen in akzeptablen Zeiträumen, mitunter in nur wenigen Minuten, möglich ist. Einige Methoden sind unabhängig von der eingesetzten Kombination aus Konnektor und Linker, so dass ganze Serien von Verbindungen mit der gleichen Methode dargestellt werden konnten (Tab. 07). Andere Methoden können bei bestimmten Kombinationen aus Konnektoren und Linkern nicht eingesetzt werden, wobei in diesen Fällen die jeweiligen Gründe identifiziert werden konnten: Bei der Umsetzung der jeweiligen Kombinationen aus $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -, $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ - und $[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Konnektoren mit der Acetylendicarbonsäure als Linker-Quelle wurde gezeigt, dass durch Einstellen der Konzentration bzw. mittels der Verdampfungskristallisation der Reaktionslösung Einkristalle der Koordinationsverbindungen $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{MeOH}$ und $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 1\text{MeOH}$ erhalten werden konnten. Die Reaktivität des $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Konnektors hingegen erwies sich jedoch als so hoch, dass selbst unter starker Verdünnung lediglich polykristallines Material erhalten werden konnte.

Um die Reaktivität der Kombination $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Konnektor und Acetylendicarbonsäure herabzusetzen, wurde ein Modulator in Form der Essigsäure eingesetzt. Die Essigsäure tritt als

Tab. 07: Übersicht der angewendeten Methoden zur Darstellung der entsprechenden Koordinationspolymere.

	adc		bdc	abdc
Kristallsolvens	MeOH	HOAc	MeOH	DMF / MeOH
$[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$	-			
		Modulations- kontrolle	Temperatur- kontrolle	Temperatur- kontrolle
$[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$				
	Konzentrations- kontrolle	Modulations- kontrolle	Temperatur- kontrolle	Gasphasen- diffusion (Et_3N)
$[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$			-	
	Konzentrations- kontrolle	Modulations- kontrolle		Gasphasen- diffusion (Et_3O)

monodentater Ligand auf und konkurriert mit der Acetylendicarbonsäure um die axialen Koordinationsstellen des Konnektors. Da sich der Modulator nur bei entsprechend hohen Konzentrationen gegenüber dem bidentaten Linker durchsetzt, konnten durch gezielte Entfernung der Essigsäure unter reduziertem Druck Einkristalle der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$ gewonnen werden. Es konnte im Folgenden gezeigt werden, dass die Methode der modulierten Synthese unabhängig vom eingesetzten Metallion innerhalb der Konnektoren ist, so dass auch Einkristalle der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$ und $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$ erhalten werden konnten. Neben der Konzentration wird die Geschwindigkeit einer Reaktion unter anderem auch durch die Temperatur beeinflusst: Dieser Reaktionsparameter ließ sich bei Verwendung des Linkers Acetylendicarboxylat nicht anwenden, da dieser sich in Lösung bereits bei Temperaturen oberhalb von 50°C zersetzt. Die Terephtalsäure und die Azophenyl-4,4'-dicarbonsäure hingegen sind thermisch stabil. Aus Reaktionslösungen, in denen bei Raumtemperatur keine bzw. nur sehr langsam ablaufende Reaktionen beobachtet werden können, konnten durch Temperieren auf die jeweiligen

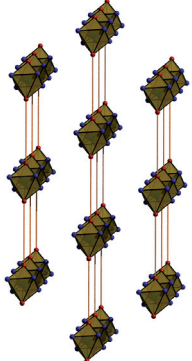
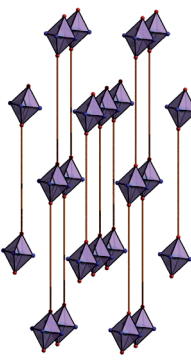
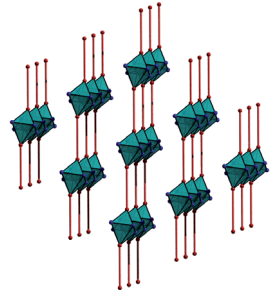
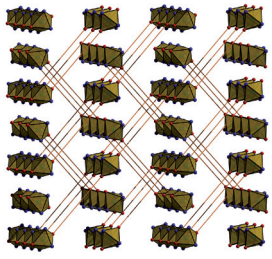
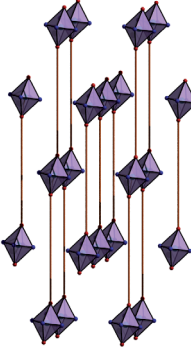
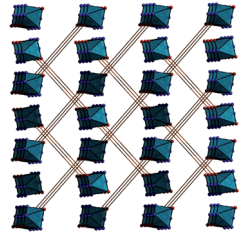
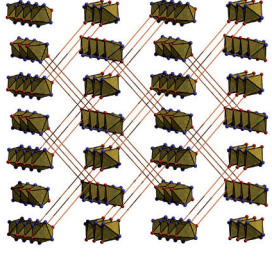
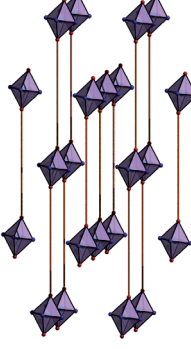
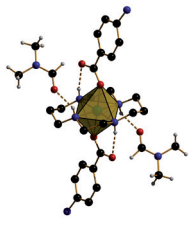

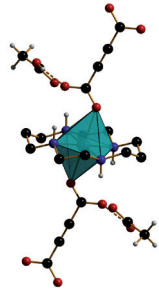
Reaktionstemperaturen diese so beschleunigt werden, dass innerhalb weniger Minuten Einkristalle der Verbindungen $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$ und $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$ und innerhalb weniger Tage Einkristalle der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 1\text{DMF}$ erhalten wurden.

Anhand der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{DMF}$ und $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{MeOH}$ wurde gezeigt, dass auch über eine Kontrolle des pH-Wertes (durch kontrollierte Eindiffusion einer Base in die Reaktionsmischung) und die Polarität des Lösungsmittelgemisches (durch Eindiffusion eines unpolaren Lösungsmittels) die Bildung der Koordinationspolymere in einer Weise beeinflusst wird, dass die Bildung von Einkristallen in akzeptablen Zeiträumen erfolgt.

Aus dem Vergleich der Strukturen der erhaltenen Verbindungen lassen sich einige Tendenzen bezüglich des Aufbaus und der Eigenschaften ableiten (Tab. 08):

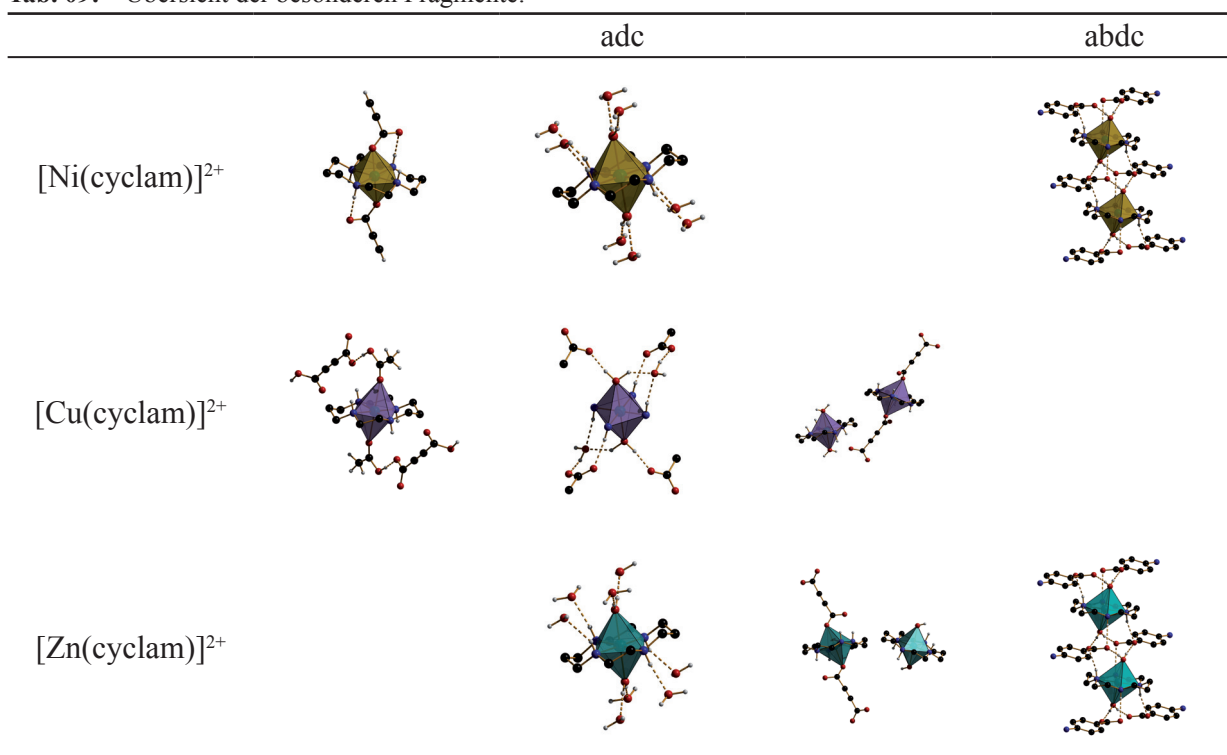
- 1) Es wurden überwiegend Strukturen paralleler Anordnung der Koordinationspolymerstränge mit allen eingesetzten Linkern und Kristallsolventien gefunden. Bis auf die Verbindungen $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 1\text{DMF}$ und $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{MeOH}$, bei denen eine kompliziertere Anordnung der Koordinationspolymerstränge innerhalb der Strukturen vorgefunden wurden, ordneten sich die Polymerstränge aller anderen untersuchten Verbindungen parallel an.
- 2) Es wurden aber auch kompliziertere Strukturen gefunden, bei denen ein Teil der Stränge parallel zueinander angeordnet sind und ein Teil nicht parallel bzw. verdreht zueinander liegen. Diese Beobachtung scheint unabhängig vom eingesetzten Linker und vom auftretenden Kristallsolvens zu sein, was in der Sequenz mit dem Azophenyl-4,4'-dicarboxylat als Linker deutlich wird: $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 1\text{DMF}$ (nicht parallel), $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{DMF}$ (parallel) und $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{MeOH}$ (nicht parallel).
- 3) Lagerungsstabilität scheint durch parallele Anordnung (z.B.: $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{DMF}$) im Vergleich zu nicht paralleler Anordnung (z.B.: $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 1\text{DMF}$) beeinflusst zu werden, weil vermutlich einerseits die gedrehte Anordnung der Stränge eine höhere Stabilität bewirkt und andererseits sich durch die parallele Anordnung größere Hohlräume bilden, die mit einer höheren Menge an Kristallsolvens gefüllt werden.
- 4) Die Lagerungsstabilität wird zusätzlich durch die Art des Kristallsolvens beeinflusst: Generell zeigen alle Strukturen – unabhängig vom eingesetzten Linker – mit Methanol, dessen Siedepunkt niedrig und dessen Dampfdruck verhältnismäßig hoch ist, als Kristallsolvens keine gute Lagerbeständigkeit, während Strukturen mit Dimethylformamid und Essigsäure, deren Siedepunkte deutlich höher und deren Dampfdrücke bei Standardbedingungen relativ niedrig sind, als Kristallsolventien gute Lagerbeständigkeiten aufweisen.

Tab. 08: Vergleich ausgewählter Verbindungen bezüglich ihres strukturellen Aufbaus und ihrer Eigenschaften.

	$[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$
parallele Anordnung der Koordinationspolymerstränge	 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$	 $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{DMF}$	 $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$
parallele/ nicht parallele Anordnung	 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 1\text{DMF}$	 $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{DMF}$	 $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{MeOH}$
Lagerungsstabilität strukturell bedingt	 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 1\text{DMF}$	 $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 2\text{DMF}$	-
Lagerungsstabilität abhängig vom Kristallsolvens	 $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{abdc}] \cdot 1\text{DMF}$ gute Lagerbeständigkeit	 $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{bdc}] \cdot 2\text{MeOH}$ schlechte Lagerbeständigkeit	 $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{adc}] \cdot 2\text{HOAc}$ gute Lagerbeständigkeit

Neben den erfolgreich dargestellten Koordinationspolymeren wurden weitere interessante Produkte erhalten, die zum Teil als Fragmente oder Intermediate von sich bildenden Koordinationspolymeren angesehen werden können (Tab. 09). Auch unerwartete Produkte konnten kristallisiert werden, wie z.B. in der Verbindung $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ac})_2]$. Aus deren Aufbau lässt sich schließen, dass bei der Herstellung eine Zersetzung des Acetylendicarboxylats zum Monocarboxylat stattgefunden haben muss. Auch wurden verschiedene Verbindungen erhalten, die einen unterschiedlichen Wassergehalt aufweisen, wobei die Wassermoleküle neben der Rolle als Kristallsolvens auch als Aquo-Ligand auftreten. Komplexe mit solchen Liganden stellen möglicherweise Vor-/Zwischenstufen des Ligandenaustausches dar.

Tab. 09: Übersicht der besonderen Fragmente.



Unter den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten neuartigen Methoden zur Reaktionskontrolle und Einkristallzucht bietet wohl der Einsatz der modulierten Synthese die meisten Möglichkeiten zu weiteren Entwicklungen und darf als zukunftsweisend betrachtet werden. Der Einsatz von geeigneten Modulatoren beeinflusst die Kettenbildungsreaktion, so dass ein kontrollierter Aufbau möglich ist. Bisher wurde nur die Essigsäure als Modulator eingesetzt, die durch ein Vakuum langsam und kontrolliert aus dem Reaktionssystem entfernt werden kann. Möglicherweise lassen sich für viele Koordinationspolymere speziell ausgewählte Modulatormoleküle finden, deren – möglicherweise noch genauer gesteuerten („programmierten“) – Entfernung für eine gezielte Synthese und Kristallisation genutzt werden kann.

In einem weiteren Teil beschäftigt sich diese Arbeit mit Möglichkeiten zur Herstellung substituierter Cyclame. Da die direkte Substitution von Cyclam nicht möglich ist, wurden verschiedene Ansätze bzw. Strategien zur Einführung eines Substituenten in die Synthesesequenz zur Darstellung von Cyclam eingefügt. Dazu wurde auch die historische Entwicklung der Methoden zur Darstellung zyklischer Polyamine beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier Strategien verwendet, um substituierte Cyclame darzustellen :

- 1) die Methode nach VAN ALPHEN und STETTER:^[54,133] Umsetzung von aliphatischen Polyaminen mit α,ω -Dibromiden zu zyklischen Polyaminen,
- 2) die Methode nach TABUSHI und KATO:^[98] Verwendung von Malonestern anstelle von α,ω -Dibromiden, um auf diese Weise die notwendige Schutzgruppenchemie an den Aminen zu umgehen,
- 3) die Methode nach KIMURA:^[126,129] Verwendung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, was den Weg zur Einführung eines Substituenten an der C1-Position neben der C2-Position eröffnet, und
- 4) die Methode nach MCAULEY:^[142,143] Variante der Methode nach TABUSHI und KATO, die auch eine N-Substitution statt der sonst nur möglichen C-Substitution erlaubt.

Aus verschiedenen Gründen konnten zwar keine substituierten Cyclame isoliert werden, allerdings gelang es, diverse erfolgversprechende Erfahrungen bezüglich der ausgewählten Strategien zu sammeln :

Die Methode nach VAN ALPHEN und STETTER arbeitet unter Reaktionsbedingungen, unter denen nur eine Einführung von robusten Substituenten möglich ist. ^[54,133] Empfindlichere funktionelle Gruppen wie Ester werden unter den basischen Bedingungen des Ringschlusses verseift; andere funktionelle Gruppen gehen interne Substitutionsreaktionen ein, wie z.B. die Hydroxy-Gruppe im 1,3-Dibromo-2-propanol. Weiterhin müssen die anvisierten Substituenten den drastischen Bedingungen der Entschützungsreaktionen zur Entfernung der Triflat- bzw. Tosylatgruppe standhalten können.

Die Methode nach TABUSHI und KATO wurde dahingehend modifiziert, dass ein Diethyl- α -Hydroxymalonat verwendet wurde.^[98] Die Reaktion mit dem Tetramin zum anvisierten zyklischen Diamid wurde erfolgreich durchgeführt, allerdings konnte dieses in einer anschließenden Reduktion mit Diboran nicht zum Hydroxy-substituierten Cyclam umgesetzt werden.

Bei der Durchführung der Synthese nach KIMURA zum Phenol-substituierten Cyclam wurden von der Literaturbeschreibung abweichende Beobachtungen gemacht, so dass zu dieser Reaktion und ihrem Reaktionsmechanismus intensive Untersuchungen durchgeführt wurden. Die Reaktion ist tatsächlich nach zwei Tagen statt nach den in der Literatur angegebenen zwei Wochen vollzogen,^[129] wobei mittels ¹H-NMR-Spektroskopie die erfolgreiche 1,4- bzw. MICHAEL-Addition bewiesen wurde. Allerdings weist das IR-Spektrum des erhaltenen Öls keine Carbonylbande mehr auf, so dass die Bildung des Lactams in Frage zu stellen ist. Die in der MS-Spektroskopie auftretende Masse von $m/z = 289$ deutet auf die Bildung eines eher selten auftretenden Amidats

hin. Schlussendlich konnte auch hier kein Produkt eines substituierten Cyclams isoliert werden. Die modifizierte Carbonylchemie nach MCAULEY stellt eine gute Alternative zu den bisherigen Methoden dar.^[142,143] Die in der Literatur beschriebene Synthese des zyklischen Diamids, das die Etherbrücke enthält, wurde mit einem Disäurechlorid durchgeführt. Dieses ist allerdings so reaktiv, dass nicht das [1:1]- sondern das [2:2]-Addukt gebildet wird. Hier könnte die Verwendung eines Ethylesters die nötige Reduzierung der Reaktivität liefern, so dass das anvisierte Fragment erhalten werden kann .

Bei den organischen Synthesen zur Darstellung substituierter Cyclame wurden unterschiedliche Strategien der Literatur entnommen und gegebenenfalls in geeigneter Weise modifiziert. Es konnten wesentliche und wichtige Erkenntnisse und Erfahrungen gesammelt werden, die bei einer Weiterführung zu Erfolgen in Form von isolierten substituierten Cyclamen führen sollten. Die größte Herausforderung bei diesen Synthesen aber ist die hohe Polarität und Basizität der Tetramine. Diese hat zur Konsequenz, dass sich die cyclischen Tetramine nur in sehr polaren organischen Lösungsmitteln lösen lassen. Dieser Umstand steht bei einigen Schritten wie zum Beispiel der Reduktion von Amidon (die mittels Verfahren der Carbonylchemie als Zwischenprodukte gewonnen werden) im Wege, da die Reduktionsmittel mit den entsprechenden Lösungsmitteln reagieren statt mit dem Amid. Weiterhin hat die Polarität und Basizität zur Folge, dass klassische Isolationsverfahren wie Extraktion oder Chromatographie wenig zielführend sind. Da die cyclischen Tetramine über eine gute thermische Stabilität verfügen, wäre als eine mögliche Isolierungsmethode die Vakuumdestillation in Erwägung zu ziehen (sofern nicht die eingebrachten zusätzlichen Substituenten die thermische Stabilität einschränken).

In der Gesamtschau konnten im Rahmen dieser Arbeit in zwei Bereichen wichtige Grundlagen zur Herstellung sequenzdefinierter Koordinationspolymere erarbeitet werden. Auch bietet diese Arbeit durch zahlreiche Strukturanalysen von Metall(II)-Cyclam-Dicarboxylat-Koordinationspolymeren Einblicke in die Strukturchemie dieser relativ neuen Verbindungsklasse.

6 Literatur

Einleitung

- [1] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737–738.
- [2] G. Kreil, *Annu. Rev. Biochem.* **1997**, *66*, 337–45.
- [3] R. Münnekhoff, *Von Metallkomplexen mit Tetraazamakrozyklen zu deren linearen Koordinationspolymeren*, Promotionsarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover **2010**.
- [4] G. Platz, *Gezielter Aufbau eindimensionaler Koordinationspolymere mit Cyclam-Liganden und Biscarboxylaten*, Diplomarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover **2009**.
- [5] G. Abellán, H. García, C. J. Gómez-García, A. Ribera, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2011**, *217*, 157–163.
- [6] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4217–22.
- [7] A. Schaate, S. Dühren, G. Platz, S. Lilienthal, A. M. Schneider, P. Behrens, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 790–796.
- [8] F. L. Kempf, *Koordinationspolymere des einwertigen Silbers*, Diplomarbeit, Gottfried Willhelm Leibniz Universität Hannover **2012**.

Allgemeine Grundlagen

- [9] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
- [10] J. C. Bailar, *Preparative Inorganic Reactions*, **1964**, *1*, 1–28.

Allgemeine Grundlagen: Koordinationspolymere

- [11] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939–943.
- [12] B. Chen, S. Ma, F. Zapata, F. R. Fronczek, E. B. Lobkovsky, H. Zhou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1233–1236.
- [13] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16000–16001.
- [14] M. Dinca, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9376–9377.
- [15] C. A. Bauer, T. V. Timofeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmons, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7136–7144.
- [16] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81–88.
- [17] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–30.
- [18] R. Robson, *Dalton Trans.* **2008**, 5113–31.
- [19] M. O’Keeffe, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1215–7.
- [20] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [21] E. Biemmi, S. Christian, N. Stock, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 111–117.
- [22] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643–51.
- [23] W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, H. An, W. Lin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9024–9025.
- [24] S. Diring, S. Furukawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4531.
- [25] T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4833–4837; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4739–4743.
- [26] L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *58*, 105–114.
- [27] L.-G. Qiu, T. Xu, Z.-Q. Li, W. Wang, Y. Wu, X. Jiang, X.-Y. Tian, L.-D. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9487–9491.
- [28] Z. Ni, R. I. Masel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12394–12395.

-
- [29] Y.-K. Seo, G. Hundal, I. T. Jang, Y. K. Hwang, C.-H. Jun, J.-S. Chang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *119*, 331–337.
- [30] L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, X. Jiang, *Chem. Comm.* **2008**, 3642–3644.
- [31] D. Tanaka, A. Henke, K. Albrecht, M. Moeller, K. Nakagawa, S. Kitagawa, J. Groll, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 410–416.
- [32] A. Schaate, S. Dühren, G. Platz, S. Lilienthal, A. M. Schneider, P. Behrens, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 790–796.

Historische Entwicklung der zyklischen Polyamine

HOFMANN-Literatur

- [33] A. W. Hofmann, *Ber. dtsh. chem.* **1870**, *3*, 109–112.
- [34] A. W. Hofmann, *Ber. dtsh. chem.* **1870**, *3*, 761–772.
- [35] A. W. Hofmann, *Ber. dtsh. chem.* **1871**, *4*, 666–668.
- [36] A. W. v. Hofmann, *Ber. dtsh. chem.* **1890**, *23*, 3297–3303.
- [37] A. W. v. Hofmann, *Ber. dtsh. chem.* **1890**, *23*, 3711–3718.

RUGGLI-Literatur

- [38] P. Ruggli, *Liebigs Ann. der Chem.* **1912**, *392*, 92–100.
- [39] P. Ruggli, *Liebigs Ann. der Chem.* **1913**, *399*, 174–182.
- [40] P. Ruggli, *Liebigs Ann. der Chem.* **1917**, *412*, 1–13.

VAN ALPHEN-Literatur

- [41] J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim.* **1936**, *55*, 412–418.
- [42] J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim.* **1936**, *55*, 669–674.
- [43] J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim.* **1936**, *55*, 835–840.
- [44] J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim.* **1937**, *56*, 343–350.
- [45] J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim.* **1937**, *56*, 529–534.
- [46] J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim.* **1937**, *56*, 1007–1012.
- [47] J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim.* **1938**, *57*, 265–276.
- [48] J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim.* **1939**, *58*, 544–549.
- [49] J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim.* **1939**, *58*, 1105–1108.
- [50] J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim.* **1940**, *59*, 31–40.

STETTER-Literatur

- [51] H. Stetter, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 161–167.
- [52] H. Stetter, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 197–205.
- [53] H. Stetter, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 380–383.
- [54] H. Stetter, E.-E. Roos, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 566–571.
- [55] H. Stetter, E.-E. Roos, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1390–1395.
- [56] H. Stetter, J. Marx, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *607*, 59–66.
- [57] H. Stetter, L. Marx-Moll, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 677–680.
- [58] H. Stetter, L. Marx-Moll, H. Rutzen, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1775–1781.
- [59] H. Stetter, W. Wirth, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *631*, 144–147.
- [60] H. Stetter, K.-H. Mayer, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1410–1416.

WERNER-Literatur

- [61] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, *3*, 267–330.
-

CURTIS-Literatur

- [62] N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4409.
- [63] M. M. Blight, N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1204.
- [64] M. M. Blight, N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3016.
- [65] D. A. House, N. F. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3248–3250.
- [66] D. A. House, N. F. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 223–225.
- [67] D. A. House, N. F. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1331–1334.
- [68] N. F. Curtis, D. A. House, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5502.
- [69] N. F. Curtis, Y. M. Curtis, H. K. J. Powell, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1015.
- [70] N. F. Curtis, D. A. House, *J. Chem. Soc., A* **1967**, 537.
- [71] N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2644.
- [72] P. O. Whimp, N. F. Curtis, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 867.
- [73] P. O. Whimp, N. F. Curtis, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1827.

TOBE-Literatur (teilweise mit C. K. POON)

- [74] M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3776.
- [75] M. E. Baldwin, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4275.
- [76] P. J. Staples, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4803.
- [77] M. E. Baldwin, S. C. Chan, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4637.
- [78] D. F. Martin, M. L. Tobe, *Journal of the J. Chem. Soc.* **1962**, 1388.
- [79] C. H. Langford, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.* **1963**, 506.
- [80] S. C. Chan, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.* **1963**, 514.
- [81] S. C. Chan, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5700.
- [82] C. K. Poon, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc., A* **1967**, 2069.
- [83] C. K. Poon, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc., A* **1968**, 1549.
- [84] C. K. Poon, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2398–2404.
- [85] R. Niththyanathan, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1589–1595.
- [86] E. Campi, J. Ferguson, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1781–1784.
- [87] V. Ricevuto, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1785–1789.
- [88] T. P. Dasgupta, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1011–1016.
- [89] T. P. Dasgupta, W. Fitzgerald, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2046–2050.
- [90] M. L. Tobe, M. L. Tucker, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2994–2997.
- [91] M. L. Tobe, C. K. Williams, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 918–922.
- [92] C. J. Cooksey, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1558–1562.

BOSNICH, TOBE und POON-Literatur

- [93] B. Bosnich, C. Poon, M. Tobe, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1102–1108.
- [94] B. Bosnich, R. Mason, P. J. Pauling, G. B. Robertson, M. L. Tobe, *Chem. Comm.* **1965**, 97.
- [95] T. Ito, M. Kato, H. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2641–2649.
- [96] B. Bosnich, M. Tobe, G. Webb, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1109–1112.

Tabushi-Literatur

- [97] I. Tabushi, H. Okine, Y. Kuroda, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 4339–4342.
- [98] I. Tabushi, Y. Taniguchi, H. Kato, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 1049–1052.

KIMURA-Literatur

- [99] Y. Iitaka, M. Shina, E. Kimura, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2886–2891.
- [100] M. Kodama, E. Kimura, *Chem. Comm.* **1975**, 326.
- [101] M. Kodama, E. Kimura, *Chem. Comm.* **1975**, 891.
- [102] M. Kodama, E. Kimura, *Dalton Trans.* **1976**, 116.
- [103] M. Kodama, E. Kimura, *Dalton Trans.* **1976**, 1720.

-
- [104] M. Kodama, E. Kimura, *Dalton Trans.* **1976**, 2335.
[105] M. Kodama, E. Kimura, *Dalton Trans.* **1976**, 2341.
[106] M. Kodama, E. Kimura, *Dalton Trans.* **1977**, 1473.
[107] M. Kodama, E. Kimura, *Dalton Trans.* **1977**, 2269.
[108] M. Kodama, E. Kimura, *Dalton Trans.* **1978**, 104.
[109] M. Kodama, E. Kimura, *Dalton Trans.* **1978**, 1081.
[110] M. Kodama, E. Kimura, *Dalton Trans.* **1979**, 325.
[111] M. Kodama, T. Yatsunami, E. Kimura, *Dalton Trans.* **1979**, 1783.
[112] K. Ishizu, J. Hirai, M. Kodama, E. Kimura, *Chem. Lett.* **1979**, 1045–1048.
[113] M. Kodama, E. Kimura, *Dalton Trans.* **1980**, 327.
[114] M. Kodama, E. Kimura, S. Yamaguchi, *Dalton Trans.* **1980**, 2536.
[115] M. Kodama, E. Kimura, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1871–1875.
[116] E. Kimura, T. Yatsunami, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, *28*, 994–997.
[117] M. Kodama, E. Kimura, *Dalton Trans.* **1981**, 694.
[118] E. Kimura, A. Sakonaka, T. Yatsunami, M. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3041–3045.
[119] E. Kimura, M. Kodama, T. Yatsunami, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3182–3187.
[120] E. Kimura, A. Sakonaka, M. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4984–4985.
[121] E. Kimura, M. Kodama, R. Machida, K. Ishizu, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 595–602.
[122] R. Machida, E. Kimura, M. Kodama, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2055–2061.
[123] E. Kimura, A. Watanabe, M. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2063–2066.
[124] E. Kimura, T. Koike, R. Machida, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4181–4188.
[125] E. Kimura, R. Machida, M. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5497–5505.
[126] Y. Iitaka, T. Koike, E. Kimura, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 402–404.
[127] E. Kimura, M. Yamaoka, M. Morioka, T. Koike, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3883–3886.
[128] E. Kimura, *J. Coord. Chem.* **1986**, *15*, 1–28.
[129] E. Kimura, T. Koike, K. Uenishi, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2975–2983.
[130] E. Kimura, M. Shionoya, M. Okamoto, H. Nada, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3679–3680.
[131] E. Kimura, Y. Kotake, T. Koike, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4991–4996.
[132] E. Kimura, H. Kurosaki, T. Koike, K. Toriumi, *J. Inclusion Phen. Molec. Recognition Chem.* **1992**, *12*, 377–387.

Synthesestrategien zur Darstellung C-substituierter Polyamine

- [133] V. Panetta, J. J. Yaouanc, H. Handel, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5505–5508.
[134] J. P. Collman, P. W. Schneider, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1380–1384.
[135] H. Koyama, T. Yoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 481–484.
[136] J. E. Richman, T. J. Atkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2268–2270.
[137] L. Y. Martin, L. J. DeHayes, L. J. Zompa, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4046–4048.
[138] R. Yang, L. J. Zompa, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1499–1502.

Synthesestrategien zur Darstellung N-substituierter Polyamine

- [139] L. Fabbrizzi, F. Foti, M. Licchelli, P. M. Maccarini, D. Sacchi, M. Zema, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4965–72.
[140] Y. H. Lau, J. R. Price, M. H. Todd, P. J. Rutledge, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2850–8.
[141] K. Michaelis, M. Kalesse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2243–2245.
[142] T. Rodopoulos, K. Ishihara, M. Rodopoulos, M. J. Zaworotko, M. Maeder, A. Mcauley, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 894–902.
[143] K. R. Coulter, A. Mcauley, S. Rettig, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 930–937.

Experimenteller Teil

- [144] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.
- [145] A.L. Spek, PLATON, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht Euniversity **2001**.
- [146] G.-M. Sheldrick, SHELXS-97, Version 5.1, *A Computer Program for the Solution of Crystal Structures*, Univerität Göttingen **1997**.
- [147] G.-M. Sheldrick, SHELXL-97, Version 5.1, *A Computer Program for Refinement of Crystal Structures*, Univerität Göttingen **1997**.
- [148] P. S. Mukherjee, N. Das, Y. K. Kryschenko, A.M. Arif, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2464–2473.
- [149] I. Carlescu, H. M. I. Osborn, J. Desbrieres, D. Scutaru, M. Popa, *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 33–40.
- [150] S. Salyi, M. Kritikos, B. Akermark, L. Sun, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 557–60.

7 Anhang

I Verwendete Chemikalien

Tab. 10: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Formel	CAS-Nr.	Reinheit	Bezugsquelle
anorganische Verbindung				
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	584-08-7	≥ 99.0 %	Sigma-Aldrich
Kupferacetat Monohydrat	$Cu(OAc)_2 \cdot 1H_2O$			
Kupferchlorid Dihydrat	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	10125-13-0	≥ 99.0 %	Riedel-de Haën
Magnesiumsulfat	$MgSO_4$	7487-88-9	≥ 99.0 %	Sigma-Aldrich
Natriumhydrogencarbonat	$NaHCO_3$	144-55-8	≥ 99.7 %	Sigma-Aldrich
Natriumhydroxyd	$NaOH$	1310-73-2	≥ 97.0 %	Sigma-Aldrich
Nickelacetat Tetrahydrat	$Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$			
Nickelperchlorat Hexahydrat	$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	13520-61-1	≥ 99.0 %	ABCR
Salzsäure, konz.	HCl	7647-01-0	37 %	Sigma-Aldrich
Zinkacetat Dihydrat	$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	5970-45-6	≥ 98.0 %	Sigma-Aldrich
organische Verbindungen				
Acetylendicarbonsäure	$C_4H_2O_4$	142-45-0	95 %	Sigma-Aldrich
Aminovaleriansäure	$NH_2(CH_2)_4CO_2H$	660-88-8	97 %	Sigma-Aldrich
Azophenyl-4,4'-dicarbonsäure	$C_{14}H_{10}N_2O_4$	586-91-4	≥ 95 %	TCI
<i>N,N'</i> -Bis(2-aminoethyl)-1,3-propan-diamin	$C_7H_{20}N_4$	4741-99-5	97 %	Sigma-Aldrich
Chloroacetylchlorid	$ClCH_2COCl$	79-04-9	98 %	Sigma-Aldrich
2-Chloroethylether	$(ClCH_2CH_2)_2O$	111-44-4	99 %	Sigma-Aldrich
Coumarin	$C_9H_6O_2$	91-64-5	≥ 99.0 %	Sigma-Aldrich
Cyclam	$C_{10}H_{24}N_4$	295-37-4	≥ 98.0 %	Sigma-Aldrich
1,3-Dibromopropan	$C_3H_6Br_2$	109-64-8	99 %	Sigma-Aldrich
1,3-Dibromo-2-propanol	$C_3H_6Br_2O$	96-21-9	95 %	Sigma-Aldrich
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide - DCC	$C_{13}H_{22}N_2$	538-75-0	99 %	Sigma-Aldrich
Diethyl- α -hydroxymalonat	$C_7H_{12}O_5$	13937-08-1	-	ABCR
Diglycolylchlorid	$O(CH_2COCl)_2$	21062-20-4	95 %	Sigma-Aldrich
Diglycolylsäureethylester	$C_8H_{14}O_5$	-	-	Sigma-Aldrich
Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat	$[(CH_3)_3COCO]_2O$	24424-99-5	≥ 99.0 %	Sigma-Aldrich
4-(Dimethylamino)pyridin - DMAP	$C_7H_{10}N_2$	1122-58-3	≥ 99.0 %	Sigma-Aldrich
Terephthalsäure	$C_8H_6O_4$	100-21-0	≥ 99.0 %	Fluka
Trifluormethansulfonsäureanhydrid	$(CF_3SO_2)_2O$	358-23-6	≥ 99.0 %	Sigma-Aldrich

Chemikalie	Formel	CAS-Nr.	Reinheit	Bezugsquelle
Lösungsmittel				
Benzol	C_6H_6	71-43-2	99.8 %	Sigma-Aldrich
Chloroform	$CHCl_3$	67-66-3	≥ 99.0 %	Sigma-Aldrich
Deuteriumoxid	D_2O	7789-20-0	99.99 %	Sigma-Aldrich
Dichlormethan	CH_2Cl_2	75-09-2	≥ 99.8 %	Sigma-Aldrich
Diethylether	$C_4H_{10}O$	60-29-7	≥ 99.0 %	Sigma-Aldrich
<i>N,N'</i> -Dimethylformamid	$HCON(CH_3)_2$	68-12-2	99.8 %	Sigma-Aldrich
Dimethylsulfoxid	$(CH_3)_2SO$	67-68-5	≥ 99.0 %	Sigma-Aldrich
Dimethylsulfoxid-d6	$(CD_3)_2SO$	2206-27-1	99.96 %	Sigma-Aldrich
1,4-Dioxan	$C_4H_8O_2$	123-91-1	99.8 %	Sigma-Aldrich
Essigsäureethylester	$CH_3COOC_2H_5$	141-78-6	99.8 %	Sigma-Aldrich
Essigsäure	CH_3CO_2H	64-19-7	99.7 %	Sigma-Aldrich
Methanol	CH_3OH	67-56-1	99.8 %	Sigma-Aldrich
Methanol-d4	CD_3OD	811-98-3	99.8 %	Sigma-Aldrich
Tetrahydrofuran	C_4H_8O	109-99-9	99.9 %	Sigma-Aldrich
Toluol	$C_6H_5CH_3$	108-88-3	99.8 %	Sigma-Aldrich
Triethylenamin	$(C_2H_5)_3N$	121-44-8	≥ 99.0 %	Sigma-Aldrich

II Kristallstrukturdaten

II.a Kristallstruktur von [Cu(cyclam)adc]·2MeOH

Tab. 11: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2MeOH

Parameter	Angaben
Summenformel	$\text{Cu}_1\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6$
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	439.5
T / K	193
Raumgruppe	$P-1$
$a / \text{\AA}$	8.1805(3)
$b / \text{\AA}$	11.2842(4)
$c / \text{\AA}$	12.0448(4)
$\alpha / ^\circ$	88.7(0)
$\beta / ^\circ$	77.34(0)
$\gamma / ^\circ$	73.94(0)
$V / \text{\AA}^3$	1041.6(8)
Z	2
berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.406
μ / mm^{-1}	1.81
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	132.13
gesammelte Reflexe	12376
unabhängige Reflexe, R_{int}	3486, 0.235
Parameter	248
R_1 -Wert (Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$)	0.087
wR_2 -Wert (alle Daten)	0.237
Goodness-of-fit	1.011
restliche Elektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.33, -1.91

II.b Kristallstruktur von [Zn(cyclam)adc]·1MeOH

Tab. 12: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·1MeOH

Parameter	Angaben
Summenformel	Zn ₁ C ₁₅ H ₂₈ N ₄ O ₅
<i>M</i> / g·mol ⁻¹	402.7
<i>T</i> / K	193
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁ (29)
<i>a</i> / Å	12.7038(4)
<i>b</i> / Å	14.0191(4)
<i>c</i> / Å	20.6117(6)
α / °	90.0
β / °	90.0
γ / °	90.0
<i>V</i> / Å ³	3670.9(2)
<i>Z</i>	8
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.483
μ / mm ⁻¹	0.27
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	132.54
gesammelte Reflexe	28352
unabhängige Reflexe, <i>R</i> _{int}	5920, 0.048
Parameter	451
<i>R</i> ₁ -Wert (Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.036
w <i>R</i> ₂ -Wert (alle Daten)	0.109
Goodness-of-fit	1.022
restliche Elektronendichte / e·Å ³	0.31, -0.59

II.c Kristallstruktur von [Ni(cyclam)abdc]·1DMF

Tab. 13: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Ni(cyclam)abdc]·1DMF

Parameter	Angaben
Summenformel	Ni ₁ C ₂₇ H ₃₉ N ₇ O ₅
<i>M</i> / g·mol ⁻¹	599.7
<i>T</i> / K	193
Raumgruppe	<i>P</i> 1 2 ₁ /c 1 (14)
<i>a</i> / Å	21.910(1)
<i>b</i> / Å	10.7502(6)
<i>c</i> / Å	12.3848(7)
α / °	90.0
β / °	97.7(0)
γ / °	90.0
<i>V</i> / Å ³	2890.8(8)
<i>Z</i>	4
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.379
μ / mm ⁻¹	1.27
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	132.56
gesammelte Reflexe	10473
unabhängige Reflexe, <i>R</i> _{int}	4262, 0.047
Parameter	384
<i>R</i> ₁ -Wert (Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.045
w <i>R</i> ₂ -Wert (alle Daten)	0.130
Goodness-of-fit	0.886
restliche Elektronendichte / e·Å ³	0.30, -0.40

II.d Kristallstruktur von [Ni(cyclam)bdc]·2MeOH

Tab. 14: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Ni(cyclam)bdc]·2MeOH

Parameter	Angaben
Summenformel	Ni ₁ C ₂₀ H ₃₆ N ₄ O ₆
<i>M</i> / g·mol ⁻¹	486.7
<i>T</i> / K	193
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (2)
<i>a</i> / Å	8.2814(2)
<i>b</i> / Å	8.6130(3)
<i>c</i> / Å	9.3956(5)
α / °	100.7(0)
β / °	105.2(0)
γ / °	109.4(0)
<i>V</i> / Å ³	582.0(6)
<i>Z</i>	1
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.390
μ / mm ⁻¹	1.56
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	131.10
gesammelte Reflexe	6402
unabhängige Reflexe, <i>R</i> _{int}	1929, 0.048
Parameter	143
<i>R</i> ₁ -Wert (Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.039
w <i>R</i> ₂ -Wert (alle Daten)	0.110
Goodness-of-fit	0.918
restliche Elektronendichte / e·Å ³	0.34, -0.40

II.e Kristallstruktur von [Cu(cyclam)bdc]·2MeOH

Tab. 15: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)bdc]·2MeOH

Parameter	Angaben
Summenformel	$\text{Cu}_1\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6$
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	491.5
T / K	193
Raumgruppe	$P-1 (2)$
$a / \text{Å}$	8.3948(2)
$b / \text{Å}$	8.9005(3)
$c / \text{Å}$	9.3074(3)
$\alpha / ^\circ$	97.38(0)
$\beta / ^\circ$	107.57(0)
$\gamma / ^\circ$	110.69(0)
$V / \text{Å}^3$	598.3(4)
Z	1
berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.366
μ / mm^{-1}	1.57
2θ -Bereich der Datenregistrierung	131.19
gesammelte Reflexe	6600
unabhängige Reflexe, R_{int}	2000
Parameter	150
R_1 -Wert (Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$)	0.050
wR_2 -Wert (alle Daten)	0.134
Goodness-of-fit	1.058
restliche Elektronendichte / $e\cdot\text{Å}^3$	0.57, -0.99

II.f Kristallstruktur von [Cu(cyclam)abdc]·2DMF

Tab. 16: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)abdc]·2DMF

Parameter	Angaben
Summenformel	$\text{Cu}_1\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_6$
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	677.5
T / K	233
Raumgruppe	$P-1 (2)$
$a / \text{Å}$	9.465(4)
$b / \text{Å}$	9.921(4)
$c / \text{Å}$	11.383(5)
$\alpha / ^\circ$	64.4(0)
$\beta / ^\circ$	65.9(0)
$\gamma / ^\circ$	87.1(0)
$V / \text{Å}^3$	869.7(337)
Z	1
berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.295
μ / mm^{-1}	0.67
2θ -Bereich der Datenregistrierung	52.18
gesammelte Reflexe	12476
unabhängige Reflexe, R_{int}	3189, 0.050
Parameter	213
R_1 -Wert (Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$)	0.045
wR_2 -Wert (alle Daten)	0.126
Goodness-of-fit	1.063
restliche Elektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^3$	0.95, -0.35

II.g Kristallstruktur von [Zn(cyclam)abdc]·2MeOH

Tab. 17: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Zn(cyclam)abdc]·2MeOH

Parameter	Angaben
Summenformel	Zn ₁ C ₂₆ H ₄₀ N ₆ O ₆
<i>M</i> / g·mol ⁻¹	597.4
<i>T</i> / K	233
Raumgruppe	<i>P</i> 1 2 ₁ /c 1 (14)
<i>a</i> / Å	10.560(7)
<i>b</i> / Å	10.097(4)
<i>c</i> / Å	14.201(9)
α / °	90.0(0)
β / °	107.8(0)
γ / °	90.0(0)
<i>V</i> / Å ³	1441.7(277)
<i>Z</i>	2
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.359
μ / mm ⁻¹	0.45
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	49.88
gesammelte Reflexe	9943
unabhängige Reflexe, <i>R</i> _{int}	2391, 0.059
Parameter	212
<i>R</i> ₁ -Wert (Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.099
w <i>R</i> ₂ -Wert (alle Daten)	0.238
Goodness-of-fit	1.291
restliche Elektronendichte / e·Å ³	0.77, -0.67

II.h Kristallstruktur von [Ni(cyclam)adc]·2HOAc

Tab. 18: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Ni(cyclam)adc]·2HOAc

Parameter	Angaben
Summenformel	Ni ₁ C ₁₈ H ₃₂ N ₄ O ₈
<i>M</i> / g·mol ⁻¹	490.7
<i>T</i> / K	193
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (2)
<i>a</i> / Å	8.276(3)
<i>b</i> / Å	8.662(4)
<i>c</i> / Å	9.238(4)
α / °	89.5(0)
β / °	66.2(0)
γ / °	72.8(0)
<i>V</i> / Å ³	574.6(164)
<i>Z</i>	1
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.468
μ / mm ⁻¹	0.89
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	52.18
gesammelte Reflexe	8355
unabhängige Reflexe, <i>R</i> _{int}	2125, 0.055
Parameter	146
<i>R</i> ₁ -Wert (Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.046
w <i>R</i> ₂ -Wert (alle Daten)	0.123
Goodness-of-fit	1.064
restliche Elektronendichte / e·Å ³	0.66, -0.59

II.i Kristallstruktur von [Cu(cyclam)adc]·2HOAc

Tab. 19: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)adc]·2HOAc

Parameter	Angaben
Summenformel	$\text{Cu}_1\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8$
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	495.5
T / K	233
Raumgruppe	$P-1 (2)$
$a / \text{Å}$	9.037(4)
$b / \text{Å}$	9.454(4)
$c / \text{Å}$	8.230(4)
$\alpha / ^\circ$	60.03(5)
$\beta / ^\circ$	75.95(5)
$\gamma / ^\circ$	72.64(5)
$V / \text{Å}^3$	577.61(1743)
Z	1
berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.406
μ / mm^{-1}	0.99
2θ -Bereich der Datenregistrierung	52.15
gesammelte Reflexe	8392
unabhängige Reflexe, R_{int}	2134
Parameter	146
R_1 -Wert (Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$)	0.053
wR_2 -Wert (alle Daten)	0.145
Goodness-of-fit	1.008
restliche Elektronendichte / $e\cdot\text{Å}^3$	0.62, -1.07

II.j Kristallstruktur von [Zn(cyclam)adc]·2HOAc

Tab. 20: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Zn(cyclam)adc]·2HOAc

Parameter	Angaben
Summenformel	Zn ₁ C ₁₈ H ₃₂ N ₄ O ₈
<i>M</i> / g·mol ⁻¹	497.4
<i>T</i> / K	233
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (2)
<i>a</i> / Å	8.2446(65)
<i>b</i> / Å	8.8877(41)
<i>c</i> / Å	9.1136(42)
α / °	92.39(5)
β / °	113.40(4)
γ / °	105.57(9)
<i>V</i> / Å ³	582.0(231)
<i>Z</i>	1
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.426
μ / mm ⁻¹	1.07
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	52.18
gesammelte Reflexe	8462
unabhängige Reflexe, <i>R</i> _{int}	2157, 0.091
Parameter	158
<i>R</i> ₁ -Wert (Reflexe mit <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.050
w <i>R</i> ₂ -Wert (alle Daten)	0.143
Goodness-of-fit	1.047
restliche Elektronendichte / e·Å ³	0.33, -0.47

II.k Kristallstruktur von [Cu(cyclam)(HOAc)₂](Hadc)₂

Tab. 21: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)(HOAc)₂](Hadc)₂

Parameter	Angaben
Summenformel	Cu ₁ C ₂₂ H ₃₄ N ₄ O ₁₂
<i>M</i> / g·mol ⁻¹	609.5
<i>T</i> / K	193
Raumgruppe	<i>P</i> 1 2 ₁ /c 1 (14)
<i>a</i> / Å	9.1624(4)
<i>b</i> / Å	8.9231(4)
<i>c</i> / Å	17.4108(7)
α / °	90.0
β / °	97.5(0)
γ / °	90.0
<i>V</i> / Å ³	1411.2(3)
<i>Z</i>	2
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.436
μ / mm ⁻¹	2.90
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	133.07
gesammelte Reflexe	8002
unabhängige Reflexe, <i>R</i> _{int}	2423, 0.043
Parameter	178
<i>R</i> ₁ -Wert (Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.039
w <i>R</i> ₂ -Wert (alle Daten)	0.112
Goodness-of-fit	1.070
restliche Elektronendichte / e·Å ³	0.52, -0.36

II.1 Kristallstruktur von [Ni(cyclam)(ac)₂]

Tab. 22: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Ni(cyclam)(ac)₂]

Parameter	Angaben
Summenformel	Ni ₁ C ₁₆ H ₂₆ N ₄ O ₄
<i>M</i> / g·mol ⁻¹	396.7
<i>T</i> / K	193
Raumgruppe	<i>P</i> 1 2 ₁ /c 1 (14)
<i>a</i> / Å	8.892(0)
<i>b</i> / Å	14.266(0)
<i>c</i> / Å	14.398(0)
α / °	90.0
β / °	100.7(0)
γ / °	90.0
<i>V</i> / Å ³	1794.5(10)
<i>Z</i>	4
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.470
μ / mm ⁻¹	1.13
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	64.90
gesammelte Reflexe	33152
unabhängige Reflexe, <i>R</i> _{int}	6116, 0.038
Parameter	229
<i>R</i> ₁ -Wert (Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.066
w <i>R</i> ₂ -Wert (alle Daten)	0.219
Goodness-of-fit	1.067
restliche Elektronendichte / e·Å ³	1.83, -0.51

II.m Kristallstruktur von [Ni(cyclam)(H₂O)₂]adc·4H₂O

Tab. 23: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Ni(cyclam)(H₂O)₂]adc·4H₂O

Parameter	Angaben
Summenformel	Ni ₁ C ₁₄ H ₃₆ N ₄ O ₁₀
<i>M</i> / g·mol ⁻¹	478.7
<i>T</i> / K	233
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	7.010(3)
<i>b</i> / Å	9.225(4)
<i>c</i> / Å	9.229(4)
α / °	108.5(0)
β / °	99.2(0)
γ / °	90.2(0)
<i>V</i> / Å ³	557.6(118)
<i>Z</i>	1
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.427
μ / mm ⁻¹	0.92
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	52.43
gesammelte Reflexe	8033
unabhängige Reflexe, <i>R</i> _{int}	0.314
Parameter	133
<i>R</i> ₁ -Wert (Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.073
w <i>R</i> ₂ -Wert (alle Daten)	0.234
Goodness-of-fit	1.166
restliche Elektronendichte / e·Å ³	1.56, -0.78

II.n Kristallstruktur von [Cu(cyclam)(H₂O)₂]adc·2H₂O

Tab. 24: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)(H₂O)₂]adc·2H₂O

Parameter	Angaben
Summenformel	Cu ₁ C ₁₄ H ₃₂ N ₄ O ₈
<i>M</i> / g·mol ⁻¹	447.5
<i>T</i> / K	233
Raumgruppe	<i>P</i> 1 2/ <i>c</i> 1 (13)
<i>a</i> / Å	15.6988(61)
<i>b</i> / Å	9.1165(18)
<i>c</i> / Å	15.5672(53)
α / °	90.0
β / °	66.50(4)
γ / °	90.0
<i>V</i> / Å ³	2043.1(382)
<i>Z</i>	4
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.453
μ / mm ⁻¹	1.11
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	52.21
gesammelte Reflexe	27013
unabhängige Reflexe, <i>R</i> _{int}	4016, 0.058
Parameter	265
<i>R</i> ₁ -Wert (Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.036
w <i>R</i> ₂ -Wert (alle Daten)	0.113
Goodness-of-fit	0.862
restliche Elektronendichte / e·Å ³	0.90, -0.75

II.o Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tab. 25: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{adc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Parameter	Angaben
Summenformel	$\text{Zn}_1\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{10}$
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	485.4
T / K	193
Raumgruppe	$P-1 (2)$
$a / \text{\AA}$	7.049(0)
$b / \text{\AA}$	9.161(0)
$c / \text{\AA}$	9.206(0)
$\alpha / ^\circ$	71.45(0)
$\beta / ^\circ$	89.61(0)
$\gamma / ^\circ$	79.39(0)
$V / \text{\AA}^3$	553.1(4)
Z	1
berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.459
μ / mm^{-1}	1.82
2θ -Bereich der Datenregistrierung	131.55
gesammelte Reflexe	7610
unabhängige Reflexe, R_{int}	1643, 0.092
Parameter	133
R_1 -Wert (Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$)	0.066
wR_2 -Wert (alle Daten)	0.191
Goodness-of-fit	1.082
restliche Elektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.28, -0.94

II.p Kristallstruktur von [Ni(cyclam)(H₂O)₂]abdc

Tab. 26: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Ni(cyclam)(H₂O)₂]abdc

Parameter	Angaben
Summenformel	Ni ₁ C ₂₄ H ₃₆ N ₆ O ₆
<i>M</i> / g·mol ⁻¹	562.7
<i>T</i> / K	193
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	6.9844(3)
<i>b</i> / Å	10.0912(5)
<i>c</i> / Å	11.0872(5)
α / °	115.61(0)
β / °	95.1(0)
γ / °	100.1(0)
<i>V</i> / Å ³	681.5(8)
<i>Z</i>	1
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.372
μ / mm ⁻¹	1.44
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	133.02
gesammelte Reflexe	7904
unabhängige Reflexe, <i>R</i> _{int}	2359, 0.035
Parameter	185
<i>R</i> ₁ -Wert (Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.046
w <i>R</i> ₂ -Wert (alle Daten)	0.121
Goodness-of-fit	1.099
restliche Elektronendichte / e·Å ³	0.28, -0.48

II.q Kristallstruktur von [Zn(cyclam)(H₂O)₂]abdc

Tab. 27: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Zn(cyclam)(H₂O)₂]abdc

Parameter	Angaben
Summenformel	Zn ₁ C ₂₄ H ₃₆ N ₆ O ₆
<i>M</i> / g·mol ⁻¹	569.4
<i>T</i> / K	233
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	6.988(3)
<i>b</i> / Å	10.105(4)
<i>c</i> / Å	11.113(8)
α / °	115.9(0)
β / °	94.5(0)
γ / °	100.2(0)
<i>V</i> / Å ³	683.1(190)
<i>Z</i>	1
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.385
μ / mm ⁻¹	0.95
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	52.05
gesammelte Reflexe	9719
unabhängige Reflexe, <i>R</i> _{int}	2487, 0.064
Parameter	185
<i>R</i> ₁ -Wert (Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.029
w <i>R</i> ₂ -Wert (alle Daten)	0.069
Goodness-of-fit	0.945
restliche Elektronendichte / e·Å ³	0.37, -0.22

II.r Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$

Tab. 28: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$

Parameter	Angaben
Summenformel	$\text{Cu}_2\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_{12}$
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	851.0
T / K	193
Raumgruppe	$P-1$
$a / \text{Å}$	8.9174(2)
$b / \text{Å}$	14.9237(3)
$c / \text{Å}$	15.5035(4)
$\alpha / ^\circ$	67.88(0)
$\beta / ^\circ$	88.89(0)
$\gamma / ^\circ$	85.43(0)
$V / \text{Å}^3$	1905.1(15)
Z	2
berechnete Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.485
μ / mm^{-1}	1.17
2θ -Bereich der Datenregistrierung	64.92
gesammelte Reflexe	33763
unabhängige Reflexe, R_{int}	12660, 0.023
Parameter	487
R_1 -Wert (Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$)	0.032
wR_2 -Wert (alle Daten)	0.078
Goodness-of-fit	1.024
restliche Elektronendichte / $\text{e} \cdot \text{Å}^3$	0.69, -0.47

II.s Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$

Tab. 29: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung $[\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{adc})_2] \cdot 2\text{MeOH}$

Parameter	Angaben
Summenformel	$\text{Zn}_2\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_{12}$
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	854.8
T / K	193
Raumgruppe	$P-1$
$a / \text{Å}$	8.6968(3)
$b / \text{Å}$	15.1616(5)
$c / \text{Å}$	15.8557(5)
$\alpha / ^\circ$	67.57(0)
$\beta / ^\circ$	88.59(0)
$\gamma / ^\circ$	88.46(0)
$V / \text{Å}^3$	1931.6(8)
Z	2
berechnete Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.581
μ / mm^{-1}	1.87
2θ -Bereich der Datenregistrierung	132.23
gesammelte Reflexe	25424
unabhängige Reflexe, R_{int}	6474, 0.049
Parameter	684
R_1 -Wert (Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$)	0.081
wR_2 -Wert (alle Daten)	0.220
Goodness-of-fit	1.039
restliche Elektronendichte / $e \cdot \text{Å}^3$	1.87, -1.51

II.t Kristallstruktur von [Cu(cyclam)Cl₂]

Tab. 30: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung [Cu(cyclam)Cl₂]

Parameter	Angaben
Summenformel	Cu ₁ C ₁₀ H ₂₀ N ₄ Cl ₂
<i>M</i> / g·mol ⁻¹	331
<i>T</i> / K	293
Raumgruppe	P 1 n 1 (7)
<i>a</i> / Å	6.6929(1)
<i>b</i> / Å	8.3098(1)
<i>c</i> / Å	13.4784(2)
α / °	90.0(0)
β / °	102.0(0)
γ / °	90.0(0)
<i>V</i> / Å ³	733.2(2)
<i>Z</i>	2
berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1.51623
μ / mm ⁻¹	3.05
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	132.17
gesammelte Reflexe	6608
unabhängige Reflexe, <i>R</i> _{int}	1919, 0.036
Parameter	170
<i>R</i> ₁ -Wert (Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.033
w <i>R</i> ₂ -Wert (alle Daten)	0.109
Goodness-of-fit	1.011
restliche Elektronendichte / e·Å ³	0.31, -0.49

II.u Kristallstruktur von N,N',N'',N'''-Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan

Tab. 31: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung N,N',N'',N'''-Tetra-trifluormethylsulfonyl-1,4,8,11-tetraazaundecan

Parameter	Angaben
Summenformel	$C_{11}H_{16}F_{12}N_4O_8S_4$
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	688
T / K	193
Raumgruppe	$P 1 2/c 1 (13)$
$a / \text{Å}$	11.4886(4)
$b / \text{Å}$	9.6663(3)
$c / \text{Å}$	11.3638(4)
$\alpha / ^\circ$	90.0
$\beta / ^\circ$	97.93
$\gamma / ^\circ$	90.0
$V / \text{Å}^3$	1249.8(3)
Z	4
berechnete Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.829
μ / mm^{-1}	4.80
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	130.37
gesammelte Reflexe	10850
unabhängige Reflexe, R_{int}	2071, 0.051
Parameter	177
R_1 -Wert (Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$)	0.035
wR_2 -Wert (alle Daten)	0.102
Goodness-of-fit	0.960
restliche Elektronendichte / $e \cdot \text{Å}^3$	0.22, -0.35

II.v Kristallstruktur von N-Boc-Piperidin-2-on

Tab. 32: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung N-Boc-Piperidin-2-on

Parameter	Angaben
Summenformel	$C_{10}H_{17}N_1O_3$
$M / g \cdot mol^{-1}$	199
T / K	193
Raumgruppe	$P 1 2_1/c 1 (14)$
$a / \text{\AA}$	10.4941(4)
$b / \text{\AA}$	8.1597(3)
$c / \text{\AA}$	12.8105(5)
$\alpha / ^\circ$	90.0
$\beta / ^\circ$	93.92
$\gamma / ^\circ$	90.0
$V / \text{\AA}^3$	1094.3(1)
Z	4
berechnete Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.209
μ / mm^{-1}	0.84
2θ -Bereich der Datenregistrierung	131.89
gesammelte Reflexe	6346
unabhängige Reflexe, R_{int}	1786, 0.044
Parameter	130
R_1 -Wert (Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$)	0.043
wR_2 -Wert (alle Daten)	0.117
Goodness-of-fit	1.054
restliche Elektronendichte / $e \cdot \text{\AA}^3$	0.19, -0.21

II.w Kristallstruktur von 1,9-Dichloro-3,7-diazanonan-2,8-dion

Tab. 33: Parameter der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung 1,9-Dichloro-3,7-diazanonan-2,8-dion

Parameter	Angaben
Summenformel	$C_7H_{12}Cl_2N_2O_2$
$M / g \cdot mol^{-1}$	227
T / K	193
Raumgruppe	$Pbc2_1$ (29)
$a / \text{Å}$	4.3612(1)
$b / \text{Å}$	9.5121(2)
$c / \text{Å}$	24.4983(5)
$\alpha / ^\circ$	90.0
$\beta / ^\circ$	90.0
$\gamma / ^\circ$	90.0
$V / \text{Å}^3$	1016.2(0)
Z	4
berechnete Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	0.371
μ / mm^{-1}	5.54
2 θ -Bereich der Datenregistrierung	132.47
gesammelte Reflexe	3929
unabhängige Reflexe, R_{int}	1500
Parameter	118
R_1 -Wert (Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$)	0.039
wR_2 -Wert (alle Daten)	0.105
Goodness-of-fit	1.049
restliche Elektronendichte / $e \cdot \text{Å}^3$	0.31, -0.38

III Veröffentlichungen

III.a Artikel

A. Schaate, S. Dühren, G. Platz, S. Lilienthal, A. M. Schneider, P. Behrens

A Novel Zr-Based Porous Coordination Polymer Containing Azobenzenedicarboxylate as a Linker

Eur. J. Inorg. Chem., **2012**, 5, 790-796.

III.b Vorträge

J. Lippke, S. Lilienthal, G. Platz, A. M. Schneider, P. Behrens, T. Preuße, A. Godt, D. Frahm, M. Fröba, J. Pallmann, S. Paasch, E. Brunner

Investigations of the sorption behaviour of porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs)

25. Deutsche Zeolith-Tagung (25. DZT Hamburg), 06.-08. März 2013, Hamburg, Deutschland.

P. Behrens, A. M. Schneider, G. Platz, A. Schaate, S. Lilienthal, J. Lippke, D. Frahm, M. Fröba, P. Roy, T. Preuße, A. Godt

Sorption Investigations on Porous Interpenetrated Zr-Organic Frameworks (PIZOFs)

6th International Workshop Characterization of Porous Materials From Angstroms to Millimeters (CPM-6), 30. April - 02. März 2012, Delray Beach, Florida, Vereinigte Staaten von Amerika.

III.c Poster

Investigations of the sorption behaviour of porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs)

J. Lippke, S. Lilienthal, G. Platz, A. M. Schneider, P. Behrens, T. Preuße, A. Godt, D. Frahm, M. Fröba, J. Pallmann, S. Paasch, E. Brunner

3rd ENMIX Workshop - Zeolites, MOFs, and Porous Carbons - Advanced Preparation and Innovative Applications, 25.-27. März 2013, Hannover, Deutschland.

Cavitation Effects in Physisorption Measurements of Core- and Hollow-shell Particles

B. Ufer, G. Platz, P. Behrens, M. Fröba

25. Deutsche Zeolith-Tagung (25. DZT Hamburg), 06.-08. März 2013, Hamburg, Deutschland.

CO₂ adsorption in PIZOFs: A Grand Canonical Monte Carlo study

S. Lilienthal, J. Lippke, G. Platz, T. Preuße, A. M. Schneider, A. Godt, P. Behrens

25. Deutsche Zeolith-Tagung (25. DZT Hamburg), 06.-08. März 2013, Hamburg, Deutschland.

Sorption behavior of porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs)

J. Lippke, S. Lilienthal, G. Platz, T. Preuße, P. Roy, A. Schaate, P. Zerner, D. Frahm, M. Fröba, A. M. Schneider, A. Godt, P. Behrens

NanoDay 2012, 27. September 2012, Hannover, Deutschland

Synthesis of New Silver(I)-Based Linear Coordination Polymers

F. Kempf, B. Hoppe, G. Platz, M. Wiebcke, P. Behrens

3rd International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF2012), 16.-19. September 2012, Edinburgh, Großbritannien.

Sorption behavior of porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs)

J. Lippke, S. Lilienthal, G. Platz, T. Preuße, P. Roy, A. Schaate, P. Zerner, D. Frahm, M. Fröba, A. M. Schneider, A. Godt, P. Behrens

3rd International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF2012), 16.-19. September 2012, Edinburgh, Großbritannien.

Argon adsorption in PIZOFs: A Grand Canonical Monte Carlo study

S. Lilienthal, J. Lippke, G. Platz, A. M. Schneider, P. Behrens

ZFM Summer School, 22. Juli 2012, Celle, Deutschland.

Porous Interpenetrated Zirconium-Organic Frameworks (PIZOFs): Sorption Properties of a Chemically Versatile Family of MOFs

A. Schaate, P. Roy, T. Preuße, G. Platz, A. Godt, P. Behrens

23. Deutsche Zeolith-Tagung (23. DZT Erlangen), 02.-04. März 2011, Erlangen, Deutschland.

One-Dimensional Infinite Coordination Polymers from Cyclam-Coordinated Building Blocks and Dicarboxylate Linkers

G. Platz, R. Münnhoff, P. Behrens

1) Chemtogether@evonik, 17.-19. November 2010, Essen/Marl, Deutschland.

2) 2nd International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF2010), 05.-08. September 2010, Marseille, Frankreich.

IV Lebenslauf

Name	Georg Platz
geboren am	10. September 1982
geboren in	Hannover
08/1993 - 06/2002	Gymnasium Andreanum Hildesheim
09/2002 - 06/2003	Zivildienst
10/2003 - 04/2009	Studiengang Chemie Diplom an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
09/2007 - 06/2008	Auslandsaufenthalt: zehnmonatiger Aufenthalt an der Stanford University, Kalifornien
10/2008 - 04/2009	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Prof. Peter Behrens, Institut für Anorganische Chemie, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover „Gezielter Aufbau eindimensionaler Koordinationspolymere mit Cyclam-Liganden und Biscarboxylaten“
04/2009	Abschluss Diplom Chemiker
05/2009	Beginn der Arbeiten zur Promotion in der Arbeitsgruppe Prof. Peter Behrens, Institut für Anorganische Chemie, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Thema: „Sequenzieller Aufbau linearer Koordinationsverbindungen bestehend aus funktionalisierten Cyclam-Komplex-Baueinheiten“
04/2013	Einstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter in Forschung und Entwicklung bei der Firma Grillo Zinkoxid GmbH, Goslar