Koordinationspolymere

auf der Basis neuer oligofunktioneller Pyridinliganden - Synthese, Charakterisierung und Anwendungspotenzial -

Von der Fakultät für Chemie und Physik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplom-Chemikerin Silke Winter

geboren am 11.09.1972 in Pirna

Gutachter: Prof. Dr. E. Weber, Freiberg

Prof. Dr. G. Roewer, Freiberg

Prof. Dr. F. Vögtle, Bonn

Tag der Verleihung: 16.05.2003

Für meine Eltern

1.	Einleitung und Zielsetzung	1
2.	Crystal Engineering	4
3.	Koordinationspolymere	.10
3.1.	1D-Koordinationspolymere	.12
3.2.	2D-Koordinationspolymere	.14
3.3.	3D-Koordinationspolymere	.17
4.	Koordinationschemische Synthesemethoden	.21
4.1.	"Directional-Bonding"-Ansatz	.21
4.2.	"Symmetry-Interaction"-Ansatz	.22
4.3.	"Weak-Link"-Ansatz	.23
5.	Molekülplanung und Synthese	.24
5.1.	Planung der Liganden	.24
5.2.	Synthese der Liganden	.28
5.	2.1. Darstellung der bromsubstituierten Edukte	.29
5.	2.2. Darstellung der ethinylsubstituierten Vorstufen	.31
5.	2.3. Darstellung der Liganden	.34
5.3.	Ergebnisse der Molekülberechnungen	.39
- 4	Very and to be and in attaining the main she. Overthe a smarth solar	10
5.4.	verwendete koordinationschemische Synthesemethoden	.42
5.4. 6.	Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen	.42 .48
5.4. 6. 6.1.	Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen	.42 .48
5.4. 6. 6.1. 6.	Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp	.42 .48 .48 .48
5.4. 6. 6.1. 6.	Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp	.42 .48 .48 .52
5.4. 6. 6.1. 6. 6. 6.	 Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp. 1.1. Komplex [Cu(dhmp)₂]Cl₂ (33) 1.2. Komplex [Cu(dhmp)₂](ClO₄)₂ (34) 1.3. Komplex [Cu(dhmp)(dhmp)¹]ClO₄ (35) 	.42 .48 .48 .52 .53
5.4. 6.1. 6. 6. 6. 6. 6.	 Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp. 1.1. Komplex [Cu(dhmp)₂]Cl₂ (33) 1.2. Komplex [Cu(dhmp)₂](ClO₄)₂ (34). 1.3. Komplex [Cu(dhmp)(dhmp)¹⁻]ClO₄ (35) 1.4. Komplex [Cu₂(dhmp)₂(dhmp⁻¹)₂](OAc)₂ (36) 	.42 .48 .48 .52 .53 .56
5.4. 6.1. 6. 6. 6. 6. 6.2.	 Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen	.42 .48 .48 .52 .53 .56 .59
5.4. 6.1. 6. 6. 6. 6. 6. 2. 6.	 Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp. 1.1. Komplex [Cu(dhmp)₂]Cl₂ (33) 1.2. Komplex [Cu(dhmp)₂](ClO₄)₂ (34) 1.3. Komplex [Cu(dhmp)(dhmp)¹⁻]ClO₄ (35) 1.4. Komplex [Cu₂(dhmp)₂(dhmp⁻¹)₂](OAc)₂ (36) Kristallstrukturen der Nickel(II)-Komplexe von dhmp 2.1. Komplex [Ni(dhmp)₂]Cl₂ · H₂O (37) 	.42 .48 .48 .52 .53 .56 .59 .59
5.4. 6.1. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6.	 Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp. 1.1. Komplex [Cu(dhmp)₂]Cl₂ (33) 1.2. Komplex [Cu(dhmp)₂](ClO₄)₂ (34). 1.3. Komplex [Cu(dhmp)(dhmp)¹⁻]ClO₄ (35) 1.4. Komplex [Cu₂(dhmp)₂(dhmp⁻¹)₂](OAc)₂ (36) Kristallstrukturen der Nickel(II)-Komplexe von dhmp 2.1. Komplex [Ni(dhmp)₂]Cl₂ · H₂O (37). 2.2. Komplex [Ni(dhmp)₂)](NO₃)₂ (38) 	.42 .48 .48 .52 .53 .56 .59 .59 .60
5.4. 6.1. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6.	 Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp. 1.1. Komplex [Cu(dhmp)₂]Cl₂ (33) 1.2. Komplex [Cu(dhmp)₂](ClO₄)₂ (34) 1.3. Komplex [Cu(dhmp)(dhmp)¹]ClO₄ (35) 1.4. Komplex [Cu(dhmp)₂(dhmp⁻¹)₂](OAc)₂ (36) Kristallstrukturen der Nickel(II)-Komplexe von dhmp 2.1. Komplex [Ni(dhmp)₂]Cl₂ · H₂O (37) 2.2. Komplex [Ni(dhmp)₂](NO₃)₂ (38) 2.3. Komplex [Ni(dhmp)₂]SO₄ (39) 	.42 .48 .48 .52 .53 .56 .59 .60 .61
5.4. 6.1. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6.	 Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp. 1.1. Komplex [Cu(dhmp)₂]Cl₂ (33) 1.2. Komplex [Cu(dhmp)₂](ClO₄)₂ (34) 1.3. Komplex [Cu(dhmp)(dhmp)¹]ClO₄ (35) 1.4. Komplex [Cu₂(dhmp)₂(dhmp⁻¹)₂](OAc)₂ (36) Kristallstrukturen der Nickel(II)-Komplexe von dhmp 2.1. Komplex [Ni(dhmp)₂]Cl₂ · H₂O (37) 2.2. Komplex [Ni(dhmp)₂](NO₃)₂ (38) 2.3. Komplex [Ni(dhmp)₂](OTos)₂ (40) Kristallstrukturen der Cohalt/II) Komplexe von dhmp 	.42 .48 .48 .52 .53 .56 .59 .60 .61 .63
5.4. 6.1. 6.1. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6.	Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp. 1.1. Komplex [Cu(dhmp) ₂]Cl ₂ (33) 1.2. Komplex [Cu(dhmp) ₂](ClO ₄) ₂ (34) 1.3. Komplex [Cu(dhmp)(dhmp) ¹]ClO ₄ (35) 1.4. Komplex [Cu ₂ (dhmp) ₂ (dhmp ⁻¹) ₂](OAc) ₂ (36) Kristallstrukturen der Nickel(II)-Komplexe von dhmp 2.1. Komplex [Ni(dhmp) ₂]Cl ₂ · H ₂ O (37) 2.2. Komplex [Ni(dhmp) ₂](NO ₃) ₂ (38) 2.3. Komplex [Ni(dhmp) ₂](OTos) ₂ (40) Kristallstrukturen der Cobalt(II)-Komplexe von dhmp	.42 .48 .48 .52 .53 .56 .59 .60 .61 .63 .66
5.4. 6.1. 6.1. 6. 6. 6.2. 6. 6. 6.3. 6. 6.3. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6.	Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp. 1.1. Komplex [Cu(dhmp) ₂]Cl ₂ (33). 1.2. Komplex [Cu(dhmp) ₂](ClO ₄) ₂ (34). 1.3. Komplex [Cu(dhmp)(dhmp) ¹]ClO ₄ (35). 1.4. Komplex [Cu ₂ (dhmp) ₂ (dhmp ⁻¹) ₂](OAc) ₂ (36). Kristallstrukturen der Nickel(II)-Komplexe von dhmp 2.1. Komplex [Ni(dhmp) ₂]Cl ₂ · H ₂ O (37). 2.2. Komplex [Ni(dhmp) ₂](NO ₃) ₂ (38) 2.3. Komplex [Ni(dhmp) ₂]OAc) ₂ (40). Kristallstrukturen der Cobalt(II)-Komplexe von dhmp	.42 .48 .48 .52 .53 .56 .59 .60 .61 .63 .66 .66 .66
5.4. 6.1. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6.	 Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen	.42 .48 .52 .53 .56 .59 .60 .61 .63 .66 .66 .66 .67
5.4. 6.1. 6.1. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6.	 Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp. 1.1. Komplex [Cu(dhmp)₂]Cl₂ (33). 1.2. Komplex [Cu(dhmp)₂](ClO₄)₂ (34). 1.3. Komplex [Cu(dhmp)(dhmp)¹]ClO₄ (35). 1.4. Komplex [Cu₂(dhmp)₂(dhmp⁻¹)₂](OAc)₂ (36). Kristallstrukturen der Nickel(II)-Komplexe von dhmp 2.1. Komplex [Ni(dhmp)₂]Cl₂ · H₂O (37). 2.2. Komplex [Ni(dhmp)₂]SO₄ (39) 2.3. Komplex [Ni(dhmp)₂]SO₄ (39) 2.4. Komplex [Ni(dhmp)₂]COTos)₂ (40). Kristallstrukturen der Cobalt(II)-Komplexe von dhmp 3.1. Komplex [Co(dhmp)₂]SO₄ (41). 3.2. Komplex [Co(dhmp)₂]SO₄ (41). 3.2. Komplex [Co(dhmp)₂]SO₄ (42). Strukturvergleich der Komplexe 33 - 42. Überlegungen zum Polymeraufbau 	.42 .48 .52 .53 .56 .59 .60 .61 .63 .66 .66 .67 .69 .71
5.4. 6.1. 6.1. 6. 6. 6.2. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 7.	 Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp. 1.1. Komplex [Cu(dhmp)₂]Cl₂ (33). 1.2. Komplex [Cu(dhmp)₂](ClO₄)₂ (34). 1.3. Komplex [Cu(dhmp)(dhmp)¹]ClO₄ (35) 1.4. Komplex [Cu₂(dhmp)₂(dhmp⁻¹)₂](OAc)₂ (36). Kristallstrukturen der Nickel(II)-Komplexe von dhmp 2.1. Komplex [Ni(dhmp)₂]Cl₂ · H₂O (37). 2.2. Komplex [Ni(dhmp)₂](NO₃)₂ (38) 2.3. Komplex [Ni(dhmp)₂]O₄ (39) 2.4. Komplex [Ni(dhmp)₂](OTos)₂ (40) Kristallstrukturen der Cobalt(II)-Komplexe von dhmp 3.1. Komplex [Co(dhmp)₂]SO₄ (41). 3.2. Komplex [Co(dhmp)₂]SO₄ (41). 3.2. Komplex [Co(dhmp)₂]SO₄ (42). Strukturvergleich der Komplexe 33 - 42. Überlegungen zum Polymeraufbau 	.42 .48 .52 .53 .56 .59 .60 .61 .63 .66 .66 .67 .69 .71 .71
5.4. 6.1. 6.1. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6	Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp. 1.1. Komplex [Cu(dhmp) ₂]Cl ₂ (33) 1.2. Komplex [Cu(dhmp) ₂](ClO ₄) ₂ (34). 1.3. Komplex [Cu(dhmp)(dhmp) ¹]ClO ₄ (35) 1.4. Komplex [Cu ₂ (dhmp) ₂ (dhmp ⁻¹) ₂](OAc) ₂ (36) Kristallstrukturen der Nickel(II)-Komplexe von dhmp 2.1. Komplex [Ni(dhmp) ₂]Cl ₂ · H ₂ O (37) 2.2. Komplex [Ni(dhmp) ₂]ONO ₃ (38) 2.3. Komplex [Ni(dhmp) ₂]OTos) ₂ (40) Kristallstrukturen der Cobalt(II)-Komplexe von dhmp 3.1. Komplex [Ni(dhmp) ₂]OTos) ₂ (40) Kristallstrukturen der Cobalt(II)-Komplexe von dhmp 3.1. Komplex [Cu(dhmp) ₂]OTos) ₂ (40) Kristallstrukturen der Cobalt(II)-Komplexe von dhmp 3.1. Komplex [Co(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.2. Komplex [Co(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.2. Komplex [Co(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.3. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.4. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.5. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.6. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.7. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.8. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.9. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.1. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.2. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.3. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.4. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.5. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.6. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.7. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.8. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.9. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.9. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.9. Komplex [Cu(dhmp) ₂]SO ₄ (42) Strukturuntersuchungen an Koordinationspolymeren IB-spektroskopische Untersuchungen	.42 .48 .48 .52 .53 .56 .59 .60 .61 .63 .66 .66 .67 .69 .71 .73
5.4. 6.1. 6.1. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6. 6	Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp. 1.1. Komplex [Cu(dhmp) ₂]Cl ₂ (33) 1.2. Komplex [Cu(dhmp) ₂]ClO ₄) ₂ (34) 1.3. Komplex [Cu(dhmp) ₂]ClO ₄) ₂ (34) 1.4. Komplex [Cu ₂ (dhmp) ₂ (dhmp ⁻¹) ₂](OAc) ₂ (36) Kristallstrukturen der Nickel(II)-Komplexe von dhmp 2.1. Komplex [Ni(dhmp) ₂]Cl ₂ · H ₂ O (37) 2.2. Komplex [Ni(dhmp) ₂]Cl ₂ · H ₂ O (37) 2.3. Komplex [Ni(dhmp) ₂]SO ₄ (39) 2.4. Komplex [Ni(dhmp) ₂]GO ₃) ₂ (40) Kristallstrukturen der Cobalt(II)-Komplexe von dhmp 3.1. Komplex [Co(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.2. Komplex [Co(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.3. Komplex [Co(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.4. Komplex [Co(dhmp) ₂]SO ₄ (41) 3.5. Komplex [Co(dhmp) ₂]SO ₄ (42) Strukturvergleich der Komplexe 33 - 42 Überlegungen zum Polymeraufbau Uberlegungen zum Polymeraufbau IR-spektroskopische Untersuchungen	.42 .48 .48 .52 .53 .56 .59 .60 .61 .63 .66 .66 .66 .66 .67 .71 .73

7.1.2.	Cu(hfacac) ₂ -Komplexe der Liganden vom Typ I	76	
7.1.3.	Cu(II)-Komplexe der Liganden vom Typ III		
7.2. Kri	stallstrukturanalyse		
7.2.1.	Verwendete Methoden für die Kristallisation	82	
7.2.2.	Kristallstruktur des 1D-Polymers {[Cu(hfacac) ₂ (1)]} _{∞} (Cu-I-1)		
7.2.3.	Kristallstruktur des unkomplexierten Liganden 1 zum Vergleich		
7.2.4.	Polymere Strukturen aus [Cu(htacac) ₂] und 3		
7.2.5.	vergleichende Betrachtung der Polymerstrukturen		
7.3. Su 7.4. Sc	hlussfolgerungen aus den Strukturuntersuchungen		
0 4 mu			
ð. Anw	endungspotenziai		
8.1. Pri	nzip eines Schwingquarz-Sensors	112	
8.2. Be	schichtung und Screening	112	
8.3. Erg	gebnisse des Screenings	113	
9. Zusa	mmenfassung	117	
10. Expe	rimenteller Teil	122	
10.1. All	gemeine Angaben	122	
10.2. Sy	nthesen	126	
10.2.1.	Synthesen der Spacerbausteine		
10.2.2.	Synthesen der koordinationsaktiven Baugruppen		
10.2.3.	Herstellung der Metalltosylate	141	
10.2.4.	Synthese der pyridinsubstituierten Liganden	142	
10.2.5.	Synthese der ethylester-substituierten Pyridinliganden	146	
10.2.6.	Synthese der hydroxymethyl-substituierten Pyridinliganden	151	
10.2.7.	Synthese der monomeren und polymeren Silber(I)-Komplexe	156	
10.2.8. kupfer(Synthese der polymeren Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-p I)-Komplexe der Liganden des Typ I	entan-dionato)-	
10.2.9.	Synthese der Komplexe mit 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin		
10.2.10	. Synthese der polymeren Komplexe der Liganden vom Typ III		
11. Anha	ing	172	
11.1. Str	ukturdaten der diskreten Komplexe	172	
11.1.1.	Kupfer(II)-Komplexe mit 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin	172	
11.1.2.	Nickel(II)-Komplexe mit 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin	176	
11.1.3.	Cobalt(II)-Komplexe mit 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin		
11.2. Str	ukturdaten der Polymere	182	
11.3. Str	ukturdaten des Liganden 1	186	
12. Publ	kationen	187	
13. Lebe	nslauf	188	
Danksagung189			

1

1. Einleitung und Zielsetzung

Die Selbstorganisation komplementärer Baueinheiten zu vorherbestimmbaren Aggregaten hat sich in den letzten Jahren zu einem Kernthema in der supramolekularen Chemie entwickelt¹. In diesem Zusammenhang ist das gezielte Design poröser Feststoffe von großem Interesse. Angesichts der kommerziellen Bedeutung der Zeolithe als poröse Materialien ist dies nicht verwunderlich. Zunehmend werden auch nichtkovalente Wechselwirkungen, die räumlich gerichtet und genügend stark sind, zum Aufbau von Poren genutzt. Neben Wasserstoffbrücken² kommen für die Synthese derartiger Materialien immer häufiger Metall-Ligand-Wechselwirkungen^{2a),3} zum Einsatz. Dabei liegt der Schwerpunkt auf polymeren Verbindungen, die auf der Basis anorganischer und organischer Verbindungen entstehen. Sie werden als Koordinationspolymere bezeichnet. Das Interesse an solchen Stoffen ist vielfältig und in verschiedenen Bereichen von Chemie, Biologie und Materialwissenschaften angesiedelt, z. B. die Erkennung von Analyten, selektive Stoffumwandlungen, Katalyse, Transport von Arzneimitteln durch Membranen, der Aufbau makroskopischer Architekturen oder molekularer Geräte. Aus der großen Vielfalt an Koordinationsgeometrien, die von Metallzentren bereitgestellt werden und der strukturellen Variationsbreite organischer Baueinheiten sind bisher unzählige Koordinationspolymere mit beeindruckender Strukturvielfalt entstanden. Aber nur wenige weisen die beabsichtigte Porosität und entsprechende Stabilität⁴ auf. Dagegen werden von den meisten Verbindungen einander durchdringende Netzwerkstrukturen ausgebildet⁵. Darin liegen auch die Gründe für die verzögerte Entwicklung im Anwendungsbereich der Koordinationspolymere, die vielversprechende Zielstrukturen für die Katalyse, molekulare Elektronik und Optik sowie für das Design von chemischen Sensoren darstellen.

Generelles Anliegen der vorliegenden Arbeit ist daher der Entwurf und die Realisierung kristalliner organisch-anorganischer Festkörper mit wohldefinierten Hohlraumstrukturen auf der Basis von Metallkoordinationen. Unter Berücksichtigung grundlegender Prinzipien des *Crystal Engineering* sollen durch Komplexierung geeigneter Ausgangssubstanzen polymere Koordinationsverbindungen mit entsprechenden Eigenschaften entstehen.

Solche Hohlraumstrukturen lassen sich bis zu einem gewissen Maße durch waben- oder diamantartige Verknüpfungen der Bausteine erreichen. Andererseits können auch lineare oder zickzack-förmige Polymere durch geeignete Packung im Kristallverband Hohlräume ausbilden (Abb. 1-1).

¹ a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; b) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853; c) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483.

² a) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629; b) R. E. Melendez, C. V. K. Sharma, M. J. Zawarotko, C. Bauer, R. D. Rogers, *Angew. Chem.* **1996**, *108/19*, 2357.

³ a) M. Fujita, J. Synth. Org. Chem. Jpn. **1996**, 54/11, 953; b) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, Angew. Chem. **2001**, 113, 2076.

⁴ a) S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem.* **2000**, *112/12*, 2162; b) K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2000**, *112/21*, 4001.

⁵ S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1559.



Abb. 1-1: Polymerstrukturen auf Koordinationsbasis.

Um derartige Verknüpfungsmuster zu generieren, werden dafür in besonderer Weise ausgelegte, geometrisch definierte organische Liganden angestrebt. Sie sollten über ein weitgehend starres Grundgerüst und terminale Baueinheiten mit koordinationsfähigen Gruppen verfügen. Als formstabile Baugruppen sind aromatische Strukturelemente in Verbindung mit Ethinylgruppen beabsichtigt. Durch geschickte Wahl des Substitutionsgrades und -musters an diesen Baugruppen lässt sich die Geometrie des Liganden steuern. Dadurch können lineare, gewinkelte, trigonale und tetraedrische Ligandstrukturen erzielt werden (Abb. 1-2). Als koordinationsaktive Elemente sind oligofunktionelle Pyridin-Einheiten vorgesehen.



Abb. 1-2: Schematischer Aufbau der Liganden.

Entscheidend für den Aufbau der Koordinationspolymere wird neben der Synthese der avisierten Ligandsysteme und deren Charakterisierung die Auswahl des Komplexierungspartners und der koordinationschemischen Synthesemethode sein. Dabei sind die Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Einheiten des Polymers so auszulegen, dass sie zur Stabilisierung des Hohlraumgitters beitragen.

Die auf diesem Wege erzeugten Koordinationspolymere sind analytisch abzusichern und strukturell aufzuklären, wobei elementaranalytische, spektroskopische sowie strukturgeometrische Methoden zum Einsatz kommen sollen.

Im Anwendungsbezug sollen die Koordinationspolymere schließlich auf ihre Gebrauchsfähigkeit als selektive Schichten in massensensitiven Sensoren getestet werden.

Zusammenfassend ergeben sich für die vorliegende Arbeit folgende Teilaufgaben:

- Entwurf, Synthese und Charakterisierung der Ligandsysteme (Elementaranalyse, IR, 1H- und 13C-NMR, MS)
- Entwurf, Synthese und Charakterisierung der polymeren Komplexverbindungen (Elementaranalyse, IR, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse)
- Versuche zur Einkristallzüchtung von Koordinationspolymeren
- Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie deren Interpretation
- Rezeptor-Screening auf flüchtige Lösungsmitteldämpfe mittels QMB und TG-DSC-Untersuchungen

2. Crystal Engineering

Das Crystal Engineering hat sich zu einem wichtigen Synthesekonzept beim Aufbau von supramolekularen Aggregaten in Festkörpern entwickelt. Generell geht es dabei um das systematische Design von Kristallstrukturen. Im Gegensatz zur kovalenten Bindungsknüpfung in der klassischen organischen Synthese spielen hier intermolekulare Wechselwirkungen die herausragende Rolle. Jede Kristallstruktur einer organischen Verbindung kann demzufolge als Netz angesehen werden, in welchem die Moleküle die Knoten und die intermolekularen Wechselwirkungen die Verbindungsstrecken zwischen ihnen darstellen. Das Bestreben geht dahin, definierte Strukturen wie Bänder, Schichten, Kanäle, Röhren und Hohlräume unter Ausnutzung dieser Wechselwirkungen zu erzeugen.

Prinzipiell lässt sich das Design supramolekularer Strukturen mit Hilfe des Konzeptes der Selbstorganisation molekularer Bausteine, der sogenannten supramolekularen Synthese verwirklichen. Dabei können unterschiedliche nichtkovalente Kräfte⁶ den supramolekularen Klebstoff liefern:

- Wasserstoffbrücken
- Halogen-Halogen-Kontakte
- van der Waals-Kontakte
- *π*-*π*-Stapelwechselwirkungen

In rein auf organischen Molekülen basierenden Systemen sind diese Wechselwirkungen sehr intensiv untersucht worden⁷. Dagegen hat das *anorganische Crystal Engineering*⁸ erst in den letzten Jahren stärkere Beachtung gefunden. Hier dominieren Wechselwirkungen und Effekte, wie:

- Koordinationspräferenzen der Metallionen
- Einfluss von Größe und Form der Liganden
- Einfluss unterschiedlicher Anionen
- Lösungsmitteleinfluss

 ⁶ a) G. R. Desiraju, Crystal Engineering – The Design of Organic Solids, Elsevier, Amsterdam, 1989; b) G. R. Desiraju, Review of General Principles in Comprehensive Supramolekular Chemistry, Elsevier, Amsterdam, Vol. 6, 1996.

⁷ E. Weber, *Design of Organic Solids, Top. Curr. Chem.*, Springer Verlag, Berlin, **1998**.

⁸ A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117.

Für den Aufbau supramolekularer Aggregate ist es wichtig, dass nichtkovalente Bindungen reversibel aufspaltbar sind, um Fehler beim molekularen Selbstorganisationsprozess korrigieren zu können.

Im organischen Crystal Engineering wurde der Begriff des "supramolekularen Synthons" geprägt. Diese supramolekularen Synthone werden definiert als *"Struktureinheiten in Supramolekülen, die über bekannte oder entworfene Syntheseschritte durch intermolekulare Wechselwirkungen gebildet und/oder zusammengesetzt werden können"*⁹. Bekannte Beispiele sind das Carbonsäure-Dimer (Abb. 2-1 a) und die "face-to-face"- (Abb. 2-1 b) bzw. "edge-to-face"-Anordnung (Abb. 2-1 c) aromatischer Einheiten. Im anorganischen Crystal Engineering sind es vor allem Metall-Ligand-Wechselwirkungen, aus denen sich supramolekulare Synthone ergeben.



Abb. 2-1: Ausgewählte supramolekulare Synthone.

Für den Aufbau supramolekularer Verbände über das *Crystal Engineering* ist die Erkennung und Entwicklung von Synthonen, die eine gewisse Robustheit aufweisen und daher zwischen differenten Netzwerkstrukturen austauschbar sind, unerlässlich.

Vielfach ist aber die erzeugte Kristallstruktur ein Kompromiss zwischen Wechselwirkungen unterschiedlicher Stärke, Richtungsabhängigkeiten und abstandsabhängigen Eigenschaften. Dabei ist die Überlagerung von verschiedenen Synthonen ein kritischer Punkt beim *Crystal Engineering*.

Im Folgenden sollen die für das *anorganische Crystal Engineering* relevanten Wechselwirkungen bzw. Einflüsse in Bezug auf den Aufbau von Koordinationspolymeren näher betrachtet werden.

Koordinative Bindungen

Viele Konzepte der Koordinationschemie lassen sich auf den Prozess der Selbstorganisation übertragen. So können Metall-Ligand-Bindungen zwar stark sein, aber dennoch eine gewisse kinetische Labilität aufweisen. Dies führt dazu, dass eine Koordinationsverbindung Stabilität besitzt, aber dennoch in der Lage ist, sich zu reorganisieren. Metall-Ligand-

⁹ G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541.

Wechselwirkungen können in einer Vielfalt an Geometrien auftreten, wodurch es möglich ist, viele Strukturtypen zu realisieren.

Die Koordinationspräferenzen der Metallionen bestimmen im Wesentlichen mit welchen Donorzentren und wieviele koordinative Bindungen sie eingehen. Sie liefern gewissermaßen die Information darüber, welche Verknüpfungseinheit das Metallion im supramolekularen Verband generieren kann: Tetraeder, Oktaeder, Quadrat, T-förmige oder lineare Verknüpfungsstelle. Auch die in den letzten Jahren erworbenen Erkenntnisse beim Aufbau von Koordinationspolymeren leisten heute eine große Hilfestellung bei der Wahl des geeigneten Metallions für den Aufbau definierter supramolekularer Architekturen auf Koordinationsbasis.

So nimmt z. B. Cu(I) gern eine tetraedrische Koordinationsumgebung in Koordinationspolymeren an und wird daher zum Aufbau diamantartiger Strukturen genutzt. Aber auch Silber(I) ist dazu befähigt. Seine Vorzüge liegen jedoch eher in der linearen Komplexbildung. Aufgrund seiner oktaedrischen Koordinationsgeometrie wird Cd(II) verwendet, um quadratische Netze zu bilden. Co(II) in Verbindung mit Nitrat ist zum Aufbau von Leiterstrukturen befähigt.

Für alle Übergangsmetallionen ist bekannt, dass sie mehr als eine Koordinationsgeometrie einnehmen können, wobei es Bevorzugungen gibt. In Fällen, in denen die Präferenzen nicht eindeutig sind, können andere Faktoren, wie z. B. Liganden oder Anionen, die Komplexierung in die gewünschte Richtung steuern.

Ligandeneinfluss

Bei der Erzeugung supramolekularer Architekturen mit großen Hohlräumen ist die Ausbildung sich einander durchdringender Netzwerke¹⁰ eine Möglichkeit das Kristallgitter zu stabilisieren. Durch geeignete Wahl der Liganden lässt sich die Ausbildung solcher Strukturen kontrollieren.

Am Beispiel adamantanartiger Netzwerke auf Koordinationsbasis soll dieser Sachverhalt veranschaulicht werden. Betrachtet werden Bipyridyl-Komplexe des Cu(I). Der Komplex $\{[Cu(bipy)_2]PF_4\}_{\infty}$ (bipy = 4,4'-Bipyridin, Abb. 2-2 a)¹¹ bildet ein 4-fach durchdrungenes diamantartiges Netzwerk aus. Der Komplex $\{[Cu(bpe)_2]BF_4\}_{\infty}$ (bpe = *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethen, Abb. 2-2 b)¹² hingegen liefert eine entsprechende Architektur, jedoch sind die Cavitäten durch vier andere Gitter, die eine translatorische Verschiebung zum ersten erfahren, ausgefüllt. Es handelt sich also um eine 5-fach durchdrungene Struktur. Im Komplex $\{[Cu(diaz)_2]PF_6\}_{\infty}$ (diaz = 2,7-Diazapyren, Abb. 2-2 c)¹³ bildet sich lediglich eine 3-

¹⁰ S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1559.

¹¹ L. R. MacGillivray, S. Subramamian, M. J. Zaworotko, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1994**, 1325.

¹² A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1997**, 1005.

¹³ A. J. Blake, N. R. Champness, A. N. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1997**, 1339.

fach-Durchdringung aus, in welcher die einzelnen diamantartigen Netzwerke jeweils um 90° gegeneinander verdreht sind. Daraus leitet sich ab, dass eine Verlängerung der verbrückenden Liganden (Abb. 2-2 b), die eine Vergrößerung der Hohlräume mit sich bringen würde, zu einer verstärkten Durchdringung führen kann. Damit ist der Grad der Netzwerkdurchdringung steuerbar. Der diaz-Ligand (Abb. 2-2 c) hingegen steigert zwar die π - π -Wechselwirkungen, aber er vermindert auch durch seine seitliche Ausdehnung die Dimensionen der Hohlräume. Dieses Beispiel repräsentiert eine weitere Möglichkeit, den Durchdringungsgrad in adamantanartigen Netzstrukturen zu steuern. Somit beeinflussen sowohl die Größe (Länge) als auch die Form des Liganden den Grad der Durchdringung.



Abb. 2-2: Unterschiedliche Bipyridyl-Liganden zum Aufbau adamantanartiger Koordinationsarchitekturen.

Auch die Netzwerktopologie lässt sich durch geeignete Wahl der Liganden steuern. Im $\{[Ag(bipy)]BF_4\}_{\infty}$ (bipy = 4,4'-Bipyridin)¹⁴ bilden sich aufgrund der bevorzugten linearen Koordination am Silber lineare Ketten aus. Diese stapeln sich so, dass Ag-Ag-Kontakte und π - π -Interaktionen minimiert werden. Im Gegensatz dazu bildet der Komplex ${[Ag(pybut)]PO_2F_2}_{\infty}$ (pybut = 1,4-Bis(4-pyridyl)-butadien)¹⁴ leiterförmige Strukturen aus, in dem sowohl π - π - als auch Ag-Wechselwirkungen vorliegen. Beim Komplex $\{[Ag(diaz)]BF_4\}_{\infty}$ (diaz = 2,7-Diazapyren)¹³ ist die Neigung zu π - π -Stapelwechselwirkungen noch viel ausgeprägter (Abb. 2-3). Diese wird unterstützt durch eine Verbrückung der Ag-Zentren über das Lösungsmittel CH₃CN. Daraus resultieren 2D-Schichten. D. h. je stärker also die Fähigkeit des Liganden ist π - π -Wechselwirkungen einzugehen, um so höher ist der Ordnungsgrad der Netzwerkstruktur. Aber nicht nur die Variation der Ausdehnung des π -Systems des Liganden ändert die Netzwerktopologie, sondern auch zusätzliche Substituenten am ansonsten identischen Grundgerüst des Liganden¹⁵.

¹⁴ A. J. Blake, G. Baum, N. R. Champness, S. S. M. Chung, P. A. Cooke, D. Fenske, A. N. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W.-S. Li, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4285.

¹⁵ M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7287.



Abb. 2-3: π - π -Stapelwechselwirkung in {[Ag(diaz)]BF₄}_{∞}.

Saalfrank stellte ein Konzept vor, mit welchem durch Ligandprogrammierung¹⁶ maßgeschneiderte 1D-Festkörperstrukturen aus koordinativ ungesättigten Bis(tetrazolylenolat)-Cu(II)-Einheiten über variable Verknüpfungsmuster aufgebaut werden können.

π - π -Wechselwirkungen

 π - π -Wechselwirkungen gehören gewissermaßen schon zu den zuvor diskutierten Einflüssen, die vom Ligandsystem ausgehen. Sie sollen aber an dieser Stelle noch einmal explizit erwähnt werden. Sie zählen zu den bekanntesten und gut untersuchten van der Waals-Wechselwirkungen¹⁷ genauso wie C···H-Interaktionen. Durch ihre Energiewerte im Bereich von 2-10 kJ/mol werden sie zu den schwachen Wechselwirkungen gerechnet.

Werden unter dem Aspekt der π - π -Interaktionen noch einmal die Komplexe {[Ag(diaz)]BF₄}_∞ und {[Cu(diaz)₂]PF₆}_∞ (diaz = 2,7-Diazapyren)¹³ betrachtet, lässt sich erkennen, dass ausgedehnte π -Systeme beim Aufbau supramolekularer Strukturen möglichst maximale Wechselwirkungen miteinander eingehen. Dies führt beim Cu-Komplex zu durchdrungenen Netzwerkstrukturen und beim Ag-Komplex zu einer Schichtstruktur, die über π - π -Wechselwirkungen in Kontakt stehen. π - π -Stapelwechselwirkungen dienen sozusagen als "Kitt" zwischen Polymerketten, -schichten oder sogar dreidimensionalen Architekturen.

Wasserstoffbrücken

Wasserstoffbrücken dienen ebenso wie die zuvor genannten Wechselwirkungen als supramolekularer Klebstoff. Sie lassen sich in starke und schwächere H-Brücken einteilen. Zu den starken zählen die klassischen Wasserstoffbrücken O-H…O und N-H…O mit Energien zwischen 20-40 kJ/mol. Die schwächeren liegen im Energiebereich von 2-20 kJ/mol und werden durch C-H…O und O-H… π -Wechselwirkungen repräsentiert und lassen sich auch auf

¹⁶ R. W. Saalfrank, R. Harbig, O. Struck, F. Hampel, E. M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch.* **1997**, 125.

¹⁷ C. V. K. Sharma, K. Panneerselvam, L. Shimoni, H. Katz, H. L. Carrel, G. R. Desiraju, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1282.

die entsprechenden N-analogen Wechselwirkungen übertragen¹⁸. Aber auch sehr schwache H-Kontakte wie z. B. C-H···Cl¹⁹ und C-H···F²⁰ finden inzwischen Berücksichtigung. Die Wasserstoffbrücken lassen sich mittels bestimmter geometrischer Parameter beschreiben. So entscheiden der D-A-Abstand (D = Donor, A = Akzeptor), der H-A-Abstand, die Winkel D-H-A und H-A-X und die Planarität der DHAX-Einheit darüber, welche Stärke die H-Brücke aufweist oder ob sie als solche aufgefasst werden kann²¹.

H-Brücken wirken prinzipiell unterstützend beim Arrangement der einzelnen Koordinationsnetzwerke und fixieren sie untereinander. Sie dienen auch als Hilfsmittel bei der Fixierung nicht koordinierender Anionen und Gastmoleküle. Im *anorganischen Crystal Engineering* spielen Wasserstoffbrücken eher eine untergeordnete Rolle, ganz im Gegensatz zum Aufbau supramolekularer Architekturen aus rein organischen Komponenten.

Anioneneinfluss

Der Wechsel von Anionen hat einen tiefgreifenden Einfluss auf die Topologie der supramolekularen Koordinationsarchitekturen. Besitzen Anionen selbst ein Koordinationspotenzial, so treten sie bei der Komplexierung in Konkurrenz zum eigentlichen Liganden. Im Ergebnis steht eine veränderte Netzwerkstruktur.

Am Beispiel der polymeren [Ag(4-pytz)]-Komplexe (4-pytz = 1,4-Bis(4-Pyridyl)-2,3,5,6-tetrazin)²² soll dies veranschaulicht werden. Mit schwach koordinierenden Anionen wie BF₄⁻ und PF₆⁻ entstehen lineare Koordinationspolymere. Erfolgt ein Austausch gegen Nitrat, ein stärker koordinierendes Anion, so bildet sich eine helicale Struktur in dem die Ag-Zentren zu je zwei Nitrat-Ionen koordinative Bindungen unterhalten.

Lösungsmitteleinfluss

Der Einfluss des Lösungsmittels spielt eine nicht unbedeutende Rolle bei der Bildung supramolekularer Architekturen auf Koordinationsbasis. Dieser ist aber bisher nur wenig verstanden und systematische Untersuchungen dazu sind selten. Bekannt ist lediglich, dass Lösungsmittel, die selbst Ligandeigenschaften besitzen, wie z. B. Wasser, sich erheblich auf die Ausbildung der Netzwerkstruktur²³ auswirken. Solche Lösungsmittelmoleküle müssen daher als Konkurrenzliganden angesehen werden.

^{a) M. A. Viswamitra, R. Radhakrishnan, J. Bandekar, G. R. Desiraju,} *J. Am. Chem. Soc.* 1993, *115*, 4868;
b) L. R. Hanton, C. A. Hunter, D. H. Purvis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 1134.

¹⁹ R. Taylor, O. Kennard, J. Am. Chem. Soc. **1982**, 104, 5063.

 ²⁰ a) L. Shimoni, H. L. Carrell, J. P. Glusker, M. M. Coombs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8162; b) L. Shimoni, J. P. Glusker, *Struct. Chem.* **1994**, *5/6*, 383; c) V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8702.

²¹ T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50.

²² M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1997**, 109/21, 2421.

 ²³ a) M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2259; b) J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 923.

3. Koordinationspolymere

Koordinationspolymere sind ein Musterbeispiel dafür, wie das Crystal Engineering zum Design neuer supramolekularer Strukturen erfolgreich genutzt werden kann. Diese Polymere entstehen aus dem virtuosen Zusammenspiel der Komplexchemie und zur Koordination befähigter organischer Bausteine, den Liganden.

Robson kann als einer der Pioniere auf dem Gebiet der Koordinationspolymere angesehen werden²⁴. Seine Anfangsstudien verhalfen diesem Gebiet zu einer raschen Entwicklung in Arbeiten²⁵ extrapolierte Wells 90er Jahren. Robson an anorganischen den Netzwerkstrukturen auf den Bereich metallorganischer Verbindungen und der Koordinationspolymere. In diesem Zusammenhang entstand eine Vielzahl von Bausteinen, sogenannte Knoten und Spacer, die sehr erfolgreich für den Aufbau vorhersagbarer supramolekularer Architekturen auf Koordinationsbasis verwendet werden. Einige einfache polymere Strukturen sind in Abb. 3-1 gezeigt.



Abb. 3-1: Schematische Darstellung einfacher in Koordinationspolymeren auftretender Netzwerkstrukturen.

Der gezielte Aufbau solcher supramolekularen Architekturen aus molekularen Baueinheiten ist von großem Interesse. Sie können als bioanorganische Modellverbindungen dienen und besitzen im Hinblick auf ihre Anwendung in der Katalyse, der molekularen Elektronik aber auch für die Entwicklung von Sensoren und für die Optik ein gewaltiges Potenzial. Während in den letzten Jahren die Zahl charakterisierter komplexer supramolekularer Architekturen sprunghaft zunahm, bleiben jedoch deren Anwendungen für die genannten Technologien weit zurück.

Inzwischen ist es möglich Geometrie, Größe und physikalische Eigenschaften der Assoziate aber auch die Dimensionen der inneren Hohlräume weitgehend zu steuern.

 ²⁴ a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1990**, 60; b) R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1990**, 762; c) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. P. Liu, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3045; d) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3045; d) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3045; d) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3045; d) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3045; d) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3606.

²⁵ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, London, 5. Aufl., **1995**.

Bei der Erzeugung poröser Materialien ergeben sich folgende Probleme:

- schwierige Kontrolle der Orientierung und der Stereochemie der Baueinheiten im festen Zustand zur Generierung der beabsichtigten Architektur
- meist nur wenig kristalline oder amorphe Festkörper, die eine strukturelle Charakterisierung mittels Einkristall-Röntgen-Technik nicht zulassen
- Besetzung der Hohlräume durch Gegenanionen oder neutrale Gäste
- Zusammenbruch des porösen Netzwerkes bei Entfernung des Gastmoleküls
- Bildung sich gegenseitig durchdringender Netzwerkstrukturen

Entsprechende mikroporöse Hohlraumstrukturen, die auch ohne Gasteinlagerung Stabilität aufweisen, werden als "metallorganische Zeolithe" bezeichnet.

Ein Problem stellt in diesem Zusammenhang auch das Auftreten supramolekularer Isomere²⁶ dar. Dabei kann es sich sowohl um strukturelle supramolekulare Isomere handeln als auch um supramolekulare Isomere, die sich hinsichtlich ihrer Konformation unterscheiden. Eine dritte Art sogenannter supramolekularer Isomere tritt bei voneinander unabhängigen durchdringenden Netzwerken auf²⁷.

Koordinationspolymere lassen sich allgemein in ionische und neutrale Polymere unterteilen. Viel häufiger jedoch werden die Koordinationspolymere hinsichtlich ihrer Ausdehnung in eindimensionale (1D), zweidimensionale (2D) und dreidimensionale (3D) Koordinationspolymere unterschieden. Eine separate Gruppe bilden die dendritischen Koordinationspolymere²⁸, welche an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber mit erwähnt werden.

Als Donatoren in den Liganden finden koordinationsaktive Einheiten wie Carboxylat-Einheiten²⁹, N-Heterocyclen, CN-Gruppen^{30,31}, Imin-Einheiten³² u. a. Verwendung. Aufgrund der nahezu unüberschaubaren Literatur zu diesem Themenkomplex und wegen der Bedeutung N-heterocyclischer Liganden für die eigene Arbeit finden im Folgenden nur Koordinationspolymere auf der Basis N-heterocyclischer Liganden Erwähnung. Bereits so lässt sich ein Eindruck von der Strukturvielfalt an Koordinationspolymeren vermitteln. Allein

²⁶ B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629.

²⁷ S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558.

²⁸ G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. N. Moorefield, A. M. W. C. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 925.

²⁹ H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571.

³⁰ a) R. W. Saalfrank, K. Schobert, S. Trummer, A. Wolski, *Z. Naturforsch., B* **1995**, *50/4*, 642; R. W. Saalfrank, R. Harbig, O. Struck, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 399.

 ³¹ a) Y.-H. Kiang, S. Lee, Z. Xu, W. Choe, G. B. Gardner, *Adv. Mater.* 2000, *12*, 767; b) Z. Xu, S. Lee, Y.-H. Kiang, A. B. Mallik, N. Tsomaia, K. T. Mueller, *Adv. Mater.* 2001, *13*, 637; c) Y.-H. Kiang, G. B. Gardner, S. Lee, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 6871; d) Y.-H. Kiang, G. B. Gardner, S. Lee, Z. Xu, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *12*, 8204; e) Z. Xu, Y.-H. Kiang, S. Lee, E. B. Lobkovsky, N. Emmott, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 8376.

³² A. N. Mogilevskii, A. A. Grechnikov, I. S. Kalshnikova, V. N. Perchenko, J. Anal. Chem. **1999**, 54/9, 985.

schon das lineare Strukturmotiv 4,4'-Bipyridin bildet eine Vielzahl von supramolekularen Architekturen auf Koordinationsbasis aus³³. Es finden sich hier sowohl eindimensionale als auch zwei- und dreidimensionale Netzwerkstrukturen. Einige Bespiele werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

3.1. 1D-Koordinationspolymere

Die Strukturvielfalt der 1D-Koordinationspolymere reicht von linearen²² und zickzack-artigen³⁴ über helicale bis hin zu leiterförmigen Strukturen. Die verschiedenen Strukturtypen lassen sich durch geeignete Wahl der Ausgangskomponenten und Einhaltung bestimmter stöchiometrischer Verhältnisse zwischen Metall und Ligand verwirklichen. Ketten und Helices entstehen bei einem 1:1-Verhältnis (M:L), während leiterförmige Strukturen zum Aufbau die Stöchiometrie von 1:1.5 (M:L) benötigen.

Im Komplex $[Co(4,4'-Bipyridin)_{1.5}(NO_3)]_{\infty}$ erfolgt die Verknüpfung von Metallsalz und organischem Baustein derart, dass die Bipyridin-Liganden die Sprossen und Holme einer Leiter bilden. Die Ausdehnung in die zweite Dimension wird durch die als zweizähnige Liganden fungierenden Nitrat-Ionen unterbunden (Abb. 3-2). Die Hohlräume zwischen den Sprossen werden durch Gäste besetzt. Durch entsprechende Wahl des Lösungsmittels kann die Leiterstruktur leicht modifiziert werden³⁵.



Abb. 3-2: Verknüpfungsmuster im $[Co(4,4'-Bipyridin)_{1.5}(NO_3)]_{\infty}$.

³³ P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798.

³⁴ A. S. Batsanov, M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1947.

³⁵ P. Losier, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2957.

Auch chirale Brückenliganden werden zum Aufbau supramolekularer Architekturen zum Einsatz gebracht, z. B. entsteht mit Terpyridin-Einheiten an der Peripherie eine helixartige Struktur³⁶.

Saalfrank nutzt beim Aufbau von Koordinationspolymeren ein modifiziertes Konzept. Er bedient sich der spontanen Selbstorganisation von intermediär gebildeten, koordinativ ungesättigten neutralen Metallchelatkomplexen auf der Basis von Tetrazol-³⁷, Pyrrolidin-³⁸ und Ethylaminomethylencyanoacetat-Derivaten³⁹. Ursprünglich bestand das Ziel darin, 1D-Festkörperstrukturen zu erzeugen. Abb. 3-3 zeigt schematisch die inzwischen daraus resultierende Strukturvielfalt an supramolekularen Architekturen, welche sich von Ein-, Zweibis zur Dreidimensionalität erstreckt.



Abb. 3-3: Schematische Darstellung der intermediär gebildeten selbstkomplementären Kupfer(II)-Chelatbausteine und daraus resultierende neutrale 1D-, 2D- und 3D-Koordinationspolymere.

Vielfach sind eindimensionale Polymerketten über Wasserstoffbrücken miteinander so verknüpft, dass ein zweidimensionales Netzwerk entsteht. Derartige H-Brücken werden entweder durch nicht in die Koordination einbezogene Ligandsysteme/-teile oder durch vorhandene Anionen oder Lösungsmittelmoleküle ausgebildet. Ein Beispiel dafür ist die Struktur aus 9-(5-Pyrimidinyl)anthracen mit Cd(NO₃)₂. Das Koordinationspolymer bildet

³⁶ M. Kimura, M. Sano, T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai, *Macromolecules* **1999**, 32, 7951.

³⁷ a) 1D: R. W. Saalfrank, K. Schobert, S. Trummer, A. Wolski, *Z. Naturforsch., B* **1995**, *50/4*, 642; b) 2D: R. W. Saalfrank, R. Harbig, O. Struck, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 399.

a) 1D/2D: H. Maid, *Dissertation: 1D-/2D-Koordinationspolymere und metalla-Phane: Aufbau und Strukturauf-klärung*, Universität Erlangen, **2000**; b) R. W. Saalfrank, H. Maid, F. Hampel, K. Peters, *Eur. J. Chem.* **1999**, 1859.

³⁹ 2D: R. W. Saalfrank, O. Struck, D. Danion, J. Hassa, L. Toupet, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1432.

zickzack-Ketten, welche in der zweiten Dimension über H-Brücken und in der dritten Dimension über Stapelwechselwirkungen verknüpft sind⁴⁰.

3.2. 2D-Koordinationspolymere

Die Topologie einer 2D-Netzwerkstruktur wird prinzipiell durch das Metall-Ligand-Verhältnis und die Natur des koordinierenden Liganden bestimmt. Quadratische Gitter basieren auf einem 1:2-Metall-Ligand-Verhältnis und linearen bifunktionellen Spacerliganden. Die Größe der Cavitäten wird durch die Länge und Breite des Liganden bestimmt. Als solche bifunktionellen Liganden wurden bisher Pyrazin⁴¹, Bipyridin und längere Bipyridinanaloga eingesetzt.

Das auf 4,4'-Bipyridin und Cd(NO₃)₂ basierende 2D-Koordinationspolymer⁴² ist in der Lage o-Dibrombenzen aus einer Mischung von o- und p-Isomer durch selektive Clathratbildung einzulagern. Außerdem katalysiert dieses Polymer organische Reaktionen (Cyanosilylierung von Aldehyden). Der entsprechende {[Zn(4,4'-Bipyridin)₂(H₂O)₂]SiF₆}_∞-Komplex bildet ebenfalls gestapelte quadratische Gitternetze ohne Durchdringung, besitzt jedoch keine dieser Fähigkeiten⁴³. Das von *Fujita* auf 4,4'-Bis(4-pyridyl)biphenyl-Basis vorgestellte 2D-Koordinationspolymer⁴⁴ ist erstaunlich stabil (Abb. 3-4). Selbst nach der Entfernung der o-Xylol-Gäste, die 58 % des Kristallvolumens einnehmen, behält es seine Struktur bis 300 °C. Die Dimensionen der Cavitäten betragen 20 × 20 Å. Sie werden jedoch durch eine ABAB-Schichtenfolge auf 10 × 20 Å reduziert.



Abb. 3-4: Kalottendarstellung des 2D-Koordinationspolymers auf 4,4'-Bis(4-pyridyl)biphenyl-Basis⁴⁴.

⁴⁰ T. Ezuhara, K. Endo, O. Hayashida, Y. Aoyama, *New. J. Chem.* **1998**, 183.

⁴¹ R. H. Groeneman, J. L. Atwood, *Supramol. Chem.* **2001**, *12*, 353.

⁴² M. Fujita, J. Synth. Org. Chem. Jpn. **1996**, 54/11, 953.

⁴³ R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1677.

⁴⁴ K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2000**, *112/21*, 4001.

Die bisher größten sich nicht durchdringenden Netzwerke wurden auf der Basis von 9,9-Diethyl-2,7-bis(4-pyridylethinyl)fluoren (Abb. 3-5 a) und 9,9-Bis[(S)-2-methylbutyl]-2,7-bis(4pyridylethinyl)fluoren (Abb. 3-5 b) hergestellt⁴⁵. Sie weisen Hohlraumdimensionen von 25×25 Å auf. Im ersten Fall erfolgt die Verkleinerung der Kanaldimensionen auf 16 × 16 Å ebenfalls durch eine ABAB-Schichtenfolge, während im zweiten Polymer, einem chiralen Polymer, eine ABCABC-Schichtenfolge vorliegt und dadurch die Kanäle nur 8 × 8 Å groß sind.



Abb. 3-5: Liganden vom N,N'-Typ auf Fluoren-Basis.

Durch das Hineinragen unpolarer Gruppen in die Kanäle werden die Eigenschaften dieser Hohlräume bestimmt. Ein Beispiel für den Fall polarer Gruppen findet sich im Kapitel 3D-Koordinationspolymere. Daraus resultieren potentielle Anwendungsmöglichkeiten, wie in der Größenausschlusschemie, in Reaktionen, die durch Nähe der Reaktanden gefördert werden oder auch in Katalyseprozessen, wenn katalytisch wirksame Gruppen in das Polymer integriert werden.

Sind am Aufbau solcher Gitter zwei verschiedene bifunktionelle Liganden involviert, resultieren rechtwinklige Gitter. So stellte *Näther* ein 2D-Polymer aus MnCl₂ · 4H₂O, Quadratsäure (3,4-Dihydroxycyclobut-3-en-1,2-dion) und 4,4'-Bipyridin über Hydrothermal-synthese her⁴⁶. Die Anionen der Säure bilden mit den Metallionen zickzack-Ketten, welche durch Bipyridineinheiten miteinander zu 2D-Schichten verknüpft sind. Die noch freien Koordinationsstellen werden durch Wassermoleküle eingenommen. Die 2D-Schichten durchdringen einander und sind untereinander über Wasserstoffbrücken zu einer 3D-Anordnung verbunden. Durch eine derartige Anordnung werden Kanäle (7.5 × 11 Å) gebildet, in denen Wasser eingelagert ist, welches sich unter Änderung der Farbe des Koordinationspolymers reversibel entfernen und wieder einlagern lässt.

Wird der flexible Ligand 1,4-Bis(4-pyridylmethyl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzen (Abb. 3-6 a) mit $Cd(NO_3)_2$ umgesetzt, so entsteht ein ebenfalls flexibles Netzwerk, welches je nach Gastgröße schrumpft (Abb. 3-6 b) oder sich ausdehnt (Abb. 3-6 c)⁴².

⁴⁵ N. G. Pschirer, D. M. Ciurtin, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, H.-G. zur Loye, *Angew. Chem.* **2002**, *114/4*, 603.

⁴⁶ C. Näther, J. Greve, I. Jeß, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4536.



Abb. 3-6: a) Flexibler Ligand - 1,4-Bis(4-pyridylmethyl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzen; b/c) Schematische Darstellung des Cd-Komplexes dieses Liganden; b) für kleine Gäste und c) für große Gäste.

Aber nicht nur die Porengröße ändert sich in Abhängigkeit der Gäste, auch die Art des Netzwerkes ist sehr stark von der Struktur des Gastes abhängig. Sie reicht von eindimensionalen Ketten bei Benzoesäuremethylester und tert.-Butylbenzen über zweidimensionale Schichten bei Naphthalin und p-Xylen bis zu diamantartigen dreidimensionalen Architekturen bei m-Xylen und Biphenyl⁴⁷. Ähnliches Verhalten wurde an 2,5-Bis(4-pyridyl)-3,4-diaza-2,4-hexadien/Co(NO₃)₂-Basis Koordinationspolymeren auf beobachtet⁴⁸.

2D-Netzwerke können aber auch andere Strukturen einnehmen wie z. B. Parkett- und Ziegelwandarchitekturen, wenn T-förmige Symmetrieelemente Verwendung finden. Wabenartige Netzwerke kommen sehr häufig in der organischen Chemie vor aufgrund der leichten Synthese z. B. 1,3,5-trisubstituierter Benzene. Mit entsprechenden CN-substituierten Liganden und Ag(I) sind solche Verbindungen sehr umfassend von Lee untersucht worden. Im Zusammenhang mit metallorganischen Polymeren auf der Basis N-heterocyclischer Liganden scheinen sie jedoch eher selten aufzutreten. Ein Beispiel ist die wabenartige Verknüpfung in [Cu(Pyrazin)₃SiF₆]_∞. Die Cu-Zentren dienen hier als trigonale Knoten, was für Cu(I) sehr ungewöhnlich ist. Das Netzwerk besteht aus parallelen Schichten, die von weiteren Schichten durchdrungen werden (Abb. 3-7)⁴⁹.

Viele dieser 2D-Strukturen weisen wie im letztgenannten Fall aufgrund sich gegenseitig durchdringender Netzwerke keine Hohlräume auf.

⁴⁷ K. Kasai, M. Aoyagi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122(9)*, 2140.

⁴⁸ D. M. Ciurtin, Y. Dong, M. D. Smith, T. Barclay, H.-C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2825.

⁴⁹ L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1325.



Abb. 3-7: Schematische Darstellung der durchdrungenen Wabenstruktur von [Cu(Pyrazin)₃SiF₆]⁴⁹.

3.3. 3D-Koordinationspolymere

3D-Koordinationspolymere sind sehr komplex und von sehr unterschiedlichem geometrischen Aufbau. Es kann daher nur an einigen Beispielen die Strukturvielfalt belegt werden. So können z. B. diamantartige Strukturen durch tetraedrische Verknüpfungen (= Knoten) und oktaedrische Architekturen durch oktaedrische Knoten generiert werden.

Tetraedrische Verknüpfungen finden sich z. B. in $\{[Cu(2,5-Dimethylpyrazin)_2](PF_6)\}_{\infty}^{50}$ und $\{[Cu(4,4'-Bipyridin)_2](PF_6)\}_{\infty}^{49}$. In beiden diamantartigen Netzwerken besetzen die Anionen die Hohlräume. Im letztgenannten Fall tritt neben der Anioneneinlagerung zusätzlich eine 4-fache gegenseitige Durchdringung auf. Der Übergang zum Nitrat $\{[Cu(4,4'-Bipyridin)_{1.5}]NO_3(H_2O)_{1.25}\}_{\infty}^{51}$, in dem die Bipyridin-Einheiten in einer trigonal-planaren Konformation vorliegen, führt zu einer 6-fach durchdrungenen Struktur, in deren Hohlräume das Anion und Wasser über Wasserstoffbrücken festgehalten werden. Hier ist es möglich das Nitrat gegen Sulfat oder Tetrafluoroborat auszutauschen.

Trotz tetraedrischer Verknüpfung an den Cu(I)-Zentren findet sich in $\{[Cu_3(tpt)_4](ClO_4)_3\}_{\infty}$ (tpt = 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin)⁵² eine völlig andere Architektur, nämlich ein kubisches Netz. Es besteht aus regelmäßigen Oktaedern, in welchen jede zweite Dreiecksfläche durch eine tpt-Einheit besetzt ist und sogenannte Kammer ergeben (Abb. 3-8). Acht solcher Kammern bilden einen Hohlraum, der in seiner Dimension so groß ist, dass ihn ein weiteres kubisches Netz durchdringen kann. Die Kammern selbst sind mit Lösungsmittel gefüllt.

⁵⁰ T. Otieno, S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1607.

⁵¹ O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474.

⁵² B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1794.



Abb. 3-8: Darstellung einer Kammer in {[Cu₃(tpt)₄](ClO₄)₃]⁵².

Es existieren aber auch Strukturen, in deren Kammern sich so viele Lösungsmittelmoleküle befinden, dass sie als *"mikroskopische Zellen"* angesehen werden können, die winzige Flüssigkeitströpfchen enthalten⁵³. 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin als starrer Baustein, der drei komplexierungsaktive Stellen besitzt, wird gern eingesetzt, um unendlich ausgedehnte Netzwerke aufzubauen⁵⁴, die über Hohlräume verfügen, in denen eine große Menge Lösungsmittel eingelagert ist. Sie reagieren aber meist empfindlich auf Lösungsmittelverlust.

Die Einbeziehung von Anionen in die Koordination führt zum Aufbau von oktaedrischen Strukturen wie im Polymer { $[Cu(4,4'-Bipyridin)_2SiF_6] \cdot 8H_2O\}_{\infty}$. Hier werden quadratische Gitter durch die Dianionen SiF₆²⁻ in der dritten Dimension verknüpft. Mittels Hochdruckadsorption lässt sich hier Methan in die Kanäle einlagern⁵⁵. Beim entsprechenden Zn-Komplex⁵⁶ wirkt sich die Wahl des Lösungsmittels darauf aus, ob sich Durchdringungsoder Kanalstrukturen bilden.

Kitagawa und *Mitarbeiter*⁵⁷ schufen ein neutrales 3D-Koordinationspolymer. In ihm existieren Hohlräume (4 × 6 Å), in die freie OH-Gruppen reichen (Abb. 3-9 a) die für die Koordination von Gastmolekülen wie H₂O und CH₃OH dienen. Des Weiteren wurden Polymere der Struktur {[Cu₂(pzdc)₂(L)] · xH₂O}_∞ (Abb. 3-9 b-d) mit differierenden Hohlraumgrößen beschrieben⁵⁸. Sie sind ebenfalls in der Lage, entsprechend der Kanalgröße, Gäste einzulagern.

⁵³ S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, Angew. Chem. **1995**, *107*, 884.

⁵⁴ a) S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5385; b) B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1996**, 1313.

⁵⁵ S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem.* **2000**, *112/12*, 2162.

⁵⁶ a) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, *107/19*, 2295; b) R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1677.

⁵⁷ R. Kitaura, K. Fujimoto, S. Noro, M. Kondo, S. Kitagawa, Angew. Chem. 2002, 114/1, 141.

⁵⁸ M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki, Angew. Chem. 1999, 11/1-2, 190.



Abb. 3-9: Schematische Darstellung der Säulenschichtstruktur von $\{[Cu_2(pzdc)_2(L)] \cdot xH_2O\}_{\infty}$.

Abrahams und *Robson* stellten ein dreidimensional selbstverkettetes Netz aus Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin und Ni(NO₃)₂ her, in dem das Netz durch Ausbildung von Doppelhelices hervorgegangen ist⁵⁹.

Im {[Ag(4,4'-Bipyridin)]NO₃}_∞ finden sich Polymerketten, die über Ag-Ag-Bindungen quervernetzt sind und so ein 3D-Netzwerk mit rechtwinkligen Kanälen bilden. Die T-förmigen Knoten bestimmen hier den Aufbau⁶⁰. Aber auch dieses Polymer zeichnet sich durch eine 3-fache gegenseitige Durchdringung aus. Das Anion bildet nur schwache Wechselwirkungen zum Ag⁺ aus und lässt sich daher leicht gegen andere Anionen wie PF_6^- , BF_4^- , SO_4^{2-} und MoO_4^{2-} austauschen, ohne das supramolekulare Netzwerk zu zerstören.

So genannte Hybridstrukturen²⁶ entstehen durch Quervernetzung von 2D-Anordnungen, z. B. durch koordinierende Anionen wie im zuvor genannten Koordinationspolymer oder durch gegenseitige Durchdringung gleichartiger oder differenter 2D-Netzwerke. Eine solche Durchdringung kann zu porösen Substanzen führen, muss aber nicht.

Beim Aufbau supramolekularer Koordinationsarchitekturen werden vorzugsweise lineare und trigonale organische Ligandsysteme verwendet, es gibt aber auch Beispiele für den Einsatz von "quadratisch-planaren" pyridinsubstituierten Porphin-Liganden⁶¹.

⁵⁹ B. F. Abrahams, S. R. Batten, M. J. Grannas, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1999**, *111/10*, 1538.

⁶⁰ O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295.

⁶¹ a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3606; b) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, 369, 727.

Die Vielzahl von Koordinationspolymeren, die strukturell charakterisiert worden ist, zeigt dass sich das Konzept des *Crystal Engineering* mit Erfolg auf das Design von Koordinationspolymeren anwenden lässt. Trotzdem erlebt der Chemiker immer wieder Überraschungen bei der Strukturaufklärung. Letztlich kann man sagen, dass der anorganische Bereich des *Crystal Engineering* noch nicht so gereift ist, wie das *Crystal Engineering* für rein organische Moleküle, und noch weitgehend in den Kinderschuhen steckt.

4. Koordinationschemische Synthesemethoden

Bei der Synthese sehr großer symmetrischer Strukturen kommt den damit verbundenen entropischen und enthalpischen Kosten eine bedeutsame Rolle zu. Die Natur hilft sich beim Aufbau von Makromolekülen dadurch, dass sie in optimierter Weise eine Vielzahl von schwachen Wechselwirkungen wie H-Brücken, van-der-Waals-Kräfte und Coulomb- sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen betätigt. Solche schwachen Wechselwirkungen werden auch beim Metall-vermittelten Aufbau supramolekularer Anordnungen genutzt, im Gegensatz zur klassischen organischen Synthese, bei der kovalente Bindungen geknüpft werden.

Metall-Heteroatom-Bindungen sind häufig thermisch labil. Aber durch geschickte Wahl der Liganden, der Übergangsmetalle und Reaktionsbedingungen ist es möglich, gezielt kinetisch oder thermodynamisch kontrollierbare Produkte zu erhalten. Neben dem gängigen Tempern kann der Aufbau metallenthaltender supramolekularer Verbände auch durch den Chelateffekt unterstützt werden. Damit wird die Bildungsentropie erheblich verringert im Vergleich zu Normalkomplexen.

Die Metall-Ligand-Wechselwirkungen sind die Grundlage für die im Folgenden vorgestellten Synthesestrategien⁶². Diese Methoden wurden zwar für diskrete Supermoleküle entwickelt, sie lassen sich jedoch auf die Synthese von Koordinationspolymeren übertragen.

4.1. "Directional-Bonding"-Ansatz

Beim "Directional-Bonding"-Ansatz (DB-Ansatz) werden große Strukturen mit eingebauten Metallzentren erzeugt. Die Metallzentren besitzen dirigierende bzw. blockierende Liganden und dienen daher als Ecken oder Seiten beim Aufbau geometrischer Strukturen. Abhängig vom Winkel, den das Metallzentrum für die Koordination eines starren verbrückenden Liganden zur Verfügung stellt, können verschiedene geometrische Strukturen entstehen (Abb. 4-1). *Stang* beschrieb die für den Aufbau notwendigen Liganden als *"rigid, highly directional multibranched monodentate ligands, which bind to partially coordinatively unsaturated transition-metal complexes via dative bond interactions"*⁶³.

Durch strukturelle Modifizierung der Ausgangsstoffe, die zu einer ein- oder zweidimensionalen Ausdehnung der supramolekularen Aggregate führen, ist die Verwendung dieses Syntheseansatzes zum Aufbau von Koordinationspolymeren möglich (siehe Kapitel 5.4).

Saalfrank nutzt den DB-Ansatz bereits für das gezielte Design von Koordinationspolymeren, in dem intermediär gebildete, koordinativ ungesättigte neutrale Metallchelatkomplexe, die über eine weitere Donorstelle verfügen, sich spontan zu Polymeren selbstorganisieren^{37,38,39}.

⁶² B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076.

⁶³ S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853.



Abb. 4-1: Syntheseschema des "Directional-Bonding"-Ansatzes.

4.2. "Symmetry-Interaction"-Ansatz

Für den Syntheseweg über den "Symmetry-Interaction"-Ansatz (SI-Ansatz) sind meist mehrfach verzweigte und zur Chelatisierung befähigte Liganden notwendig, die zusammen mit Übergangs- oder Hauptgruppenmetallen umgesetzt werden. Die Metallzentren besitzen im Gegensatz zum DB-Ansatz keine dirigierenden Liganden. Die treibende Kraft bei der Bildung supramolekularer Aggregate über diesen Syntheseweg ist die Koordinations-geometrie am Metallzentrum. Der Umsatz erfolgt praktisch mit dem "nackten" Metallzentrum (Abb. 4-2). Nachteilig wirken sich beim SI-Ansatz die Wechselwirkungen unter verschiedenen Symmetrien (z. B. Orientierung des Liganden, sterische Ligand-Ligand-Wechselwirkungen, Geometrie am Metall) aus, so dass meist relativ kompakte Strukturen entstehen.

Sehr häufig werden bei der Verwendung des SI-Ansatzes zum Aufbau von Koordinationspolymeren einzähnige Liganden eingesetzt, wie z. B. bei diamantartigen Netzwerken mit Cu(I)^{49,50} oder zum Aufbau oktaedrisch verknüpfter Polymerstrukturen unter Nutzung von Cu(II)⁵⁵ oder Zn(II)⁵⁶. Aber auch chelatisierende Liganden auf der Grundlage von Terpyridin werden erfolgreich eingesetzt³⁶.



Abb. 4-2: Syntheseschema für den "Symmetry-Interaction"-Ansatz.

4.3. "Weak-Link"-Ansatz

Eine dritte Methode bietet der "Weak-Link"-Ansatz (WL-Ansatz). Dabei stehen flexible Liganden und Übergangsmetallzentren zur Ausbildung von 2D- und 3D-Strukturen zur Verfügung. Es werden keine steuernden Liganden wie beim DB-Ansatz benötigt, vielmehr werden unterschiedlich starke Metall-Ligand-Wechselwirkungen genutzt, indem schwächere Metall-Ligand-Bindungen zugunsten stärkerer aufgegeben werden (Abb. 4-3). Die dabei entstehenden Strukturen stehen für weitere chemische Reaktionen zu Verfügung. Einige wesentliche Unterschiede gegenüber den zuvor genannten Methoden sind der Einsatz von flexiblen Liganden und das Entstehen kinetisch - nicht thermodynamisch - kontrollierter Produkte. Die Zwischenprodukte, aber auch oft die Endprodukte, können aufgrund der Koordinationsstellen an den Metallzentren für die Wirt-Gast-Chemie und zum Aufbau viel komplizierterer Strukturen eingesetzt werden. Der WL-Ansatz eignet sich für die Herstellung von komplexen Wirtstrukturen mit maßgeschneiderten elektronischen und sterischen Eigenschaften.



Abb. 4-3: Syntheseschema für den "Weak-Link"-Ansatz.

Der DB- sowie der SI-Ansatz finden in dieser Arbeit beim Aufbau von Koordinationspolymeren Verwendung (siehe Kapitel 5.4).

5. Molekülplanung und Synthese

Entsprechend der Zielsetzung dieser Arbeit lassen sich zwei unterschiedliche Synthesebereiche formulieren:

- Entwurf und Präparation der Liganden über klassische Synthesemethoden der organischen Chemie
- Synthese polymerer Komplexverbindungen mittels koordinationschemischer Methoden.

Prinzipiell sind für das Design von Koordinationspolymeren folgende zwei Strategien zu berücksichtigen: (1) Die Metallzentren stellen die Knoten im Polymergerüst dar oder (2) die Liganden übernehmen diese Aufgabe.

In den angestrebten Koordinationspolymeren sollen die Liganden als Knoten oder Kanten dienen. Daher müssen diese Bausteine bereits die Geometrie mitbringen, die für die Erzeugung der gewünschten Polymerstruktur notwendig ist. 1D-Koordinationspolymere lassen sich in linearer Form durch entsprechende lineare Ligandsysteme verwirklichen. Solche mit zickzack-förmigem Aufbau benötigen einen gewissen vorgegebenen Winkel (< 180°) am Liganden. Bei der Erzeugung von 2D-Koordinationspolymeren mit Wabenstruktur erscheint der Einsatz von trigonal-planaren Liganden sinnvoll, während für eine dreidimensionale Verknüpfung die Verwendung tetraedrisch gebauter Ligandsysteme zweckmäßig ist.

5.1. Planung der Liganden

Dem prinzipiellen Aufbau folgend, lassen sich die avisierten Molekülstrukturen durch Verknüpfung von starren Baueinheiten mit linearer, pseudolinearer, gewinkelter sowie trigonaler und tetraedrischer Geometrie als versteifende strukturgebende Elemente (Spacer) mit einer zur Koordination an Metallzentren befähigten Gruppe realisieren (Abb. 5-1).



Abb. 5-1: Schematischer Aufbau der Liganden.

Als Spacerelemente lassen sich aromatische Grundkörper in Erweiterung mit sterisch anspruchslosen Acetylengruppen einsetzen. Als aromatische Zentraleinheiten fungieren Anthracen- und Benzenkerne, die in Abhängigkeit von ihrem Substitutionsgrad und -muster lineare, pseudolineare oder gewinkelte und trigonale Bauelemente ergeben. Für einen tetraedrischen Aufbau eignet sich eine zentrale Einheit mit Tetraphenylmethan-Struktur (Abb. 5-2).



Abb. 5-2: Übertragung der schematischen Spacergeometrien auf reale Molekülbausteine.

Als koordinationsaktive periphere Einheit kommt zunächst Pyridin in Frage, welches sich bereits vielfach in der Praxis als Ligand bewährt hat. Daraus resultiert Ligandtyp I. Die Einführung flexibler Seitenketten in Form von Ethylestergruppen in 2,6-Position des Pyridins sollte sich neben einer möglichen schwachen koordinativen Beteiligung vor allem positiv auf das Lösungsverhalten der daraus hergestellten Koordinationspolymere auswirken und somit den Kristallisationsprozess begünstigen. Weiterhin dürften diese Seitenketten die Tendenz einer störenden Ausbildung sich selbst durchdringender Netzwerkstrukturen stark

herabsetzen. Diese Ligandsysteme gehören zum Strukturtyp II. Hydroxymethyl-Gruppen als Substituenten in 2,6-Stellung am Pyridinring verleihen den Liganden offenkundig den Charakter eines Chelatbildners. Hier liegt der Strukturtyp III der Liganden vor. Die so charakterisierten koordinationsaktiven Baueinheiten mit Zuordnung zu den einzelnen Ligandtypen sind in Abb. 5-3 aufgezeigt. Konkrete Beispiele an Liganden finden sich in Abb. 5-4.



Abb. 5-3: Verwendete koordinationsaktive periphere Gruppen der Ligand-Typen I bis III.

Dabei sollte erwähnt werden, dass der Ligand **3** in der Literatur schon beschrieben ist. Allerdings wurde er bisher nicht zum Aufbau derartiger Koordinationspolymere genutzt. Dagegen fand er als Spacermolekül zum Aufspannen großer Cavitäten in Porphyrin-Cyclen⁶⁴, zum Aufbau von Käfigstrukturen⁶⁵ und sternförmiger Komplexe⁶⁶ Verwendung.

⁶⁴ H. L. Anderson, C. J. Walter, A. Vidal-Ferran, R. A. Hay, P. A. Lowden, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1995**, 2275.

⁶⁵ S. Leininger, J. Fan, M. Schmitz, P. J. Stang, *Proceedings of the National Academy of Science of the USA* **2000**, *97/4*, 1380.

⁶⁶ A. J. Amoroso, A. M. W. C. Thompson, J. P. Maher, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4828.



Abb. 5-4: Avisierte Liganden der Strukturtypen I-III.

5.2. Synthese der Liganden

Als Schlüsselschritt beim Aufbau der Ligandsysteme ist die Einführung von C=C-Dreifachbindungen zu nennen. Dies lässt sich über klassische Synthesewege wie die *Vilsmeier*-Reaktion⁶⁷, die Dehydrohalogenierung von β , β -dihalogenierten Olefinen⁶⁸ aber auch über eine Halogenierung und anschließende Dehydrohalogenierung von ungesättigten Verbindungen wie z. B. Vinylaromaten⁶⁹ realisieren. Diese Methoden werden häufig durch sogenannte Kupplungsreaktionen ersetzt. Sie verlaufen meist mit weniger präparativem Aufwand. Eine solche Möglichkeit bietet die *Stephens-Castro-Kupplung* zwischen einem Aryliodid und einem geschützten Kupferacetylid⁷⁰. Nachteilig bei dieser Reaktion ist die schwierige Abspaltung der verwendeten Schutzgruppen, die oftmals nur unter drastischen Bedingungen und mit hohem präparativen Aufwand erfolgt.

Eine alternative Methode bietet die der *Heck-Reaktion*⁷¹ analoge palladiumkatalysierte Kreuzkupplung nach *Sonogashira*⁷². Sie wurde erstmals 1975 beschrieben. Durch die leichte Substituierbarkeit des acetylenischen H-Atoms gelingt die Kupplung eines terminalen Alkins an eine brom- bzw. iodsubstituierte Aryl- bzw. Alkenylkomponente. Die Reaktion verläuft allgemein unter sehr milden Bedingungen. Ein Vorteil dieser Reaktion ist außerdem ihre hohe Akzeptanz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen in den Edukten. Dabei umfasst ihr Anwendungsgebiet nicht nur die Erzeugung terminaler Alkine über die Reaktion von brom- bzw. iodsubstituierten Aryl- bzw. Alkenylkomponenten mit Trimethylsilylacetylen⁷³ (TMSA) oder auch 2-Methyl-3-in-2-ol⁷⁴ (MEBYNOL) und anschließender Entschützung, sondern auch die Kupplung ethinylsubstituierter Aryl- oder Alkenylverbindungen (terminale Alkine) mit entsprechenden brom- bzw. iodsubstituierten Verbindungen.

Der Mechanismus dieser Kupplungsreaktion ist ein Katalysezyklus (Abb. 5-5), der dem der *Heck-Reaktion* verwandt ist. Er ist jedoch nicht vollständig nachgewiesen. Dabei wird Pd(0) in situ aus Palladium(II)-Verbindungen (Pd(OAc)₂/PPh₃ oder [Pd(PPh₃)₂]Cl₂) hergestellt. Im ersten Katalyseschritt nimmt man an, dass das Arylhalogenid oxidativ an den Palladium(0)-Komplex zur Pd-Zwischenstufe (1) addiert wird. Im zweiten Schritt erfolgt die Komplexierung des terminalen Alkins an diese Zwischenstufe (2). Hier schließt sich eine Insertion des Alkins an, wobei der Alkenylpalladium(II)-Komplex (3) gebildet wird, gefolgt von einer β -Eliminierung unter Freisetzung des gekuppelten Alkins (4) und Bildung von (5). Schließlich wird der Katalysator durch Anwesenheit eines Amins und Abspaltung von HX regeneriert.

⁶⁷ H. A. Staab, K. Neunhoffer, *Synthesis* **1974**, 424.

⁶⁸ a) E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *36*, *3769*; b) J. Villieras, P. Pierrot, J. F. Normant, *Synthesis* **1975**, 458.

⁶⁹ H. Tani, F. Toda, K. Matsumiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, *36*, 391.

⁷⁰ a) C. E. Castro, R. D. Stevens, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2163; b) W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2280.

⁷¹ R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5518.

⁷² a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467; b) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.

⁷³ S. Thorand, N.Krause, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8551.

⁷⁴ P. Nguyen, S. Todd, D. van der Biggelaar, N. J. Taylor, T. B. Marder, F. Wittmann, R. H. Friend, Synlett 1994, 299.



Abb. 5-5: Katalysezyklus der palladiumkatalysierten Kupplungsreaktion.

Voraussetzung für die Anwendung dieser Kreuzkupplung ist das Vorliegen terminaler Alkine sowie brom- bzw. iodsubstituierter Arenkomponenten als Vorstufen. Einige der bromsubstituierten Edukte für den Aufbau der geplanten Liganden sind kommerziell erhältlich.

5.2.1. Darstellung der bromsubstituierten Edukte

Die Edukte 9,10-Dibromanthracen (**11**), 1,5-Dibromanthracen (**12**), 1,3,5-Tribrombenzen (**13**), Tetrakis(4-bromphenyl)methan (**14**) sowie Diethyl-4-brom-2,6-pyridindicarboxylat (**15**) und 4-Brom-2,6-pyridindimethanol (**16**) sind über bekannte Synthesemethoden, wie im Folgenden erläutert, zugänglich.

9,10-Dibromanthracen (**11**) wurde durch einfache Bromierung von Anthracen bei Temperaturen um 0 °C und anschließende kontinuierliche Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff ⁷⁵ gewonnen (Abb. 5-6).



Abb. 5-6: Herstellung von 9,10-Dibromanthracen (11).

⁷⁵ H. Gilman, A. H. Blatt, Organic Synthesis, John Wiley & Sons, New York, 2. Ed., **1941**, Coll. Vol. I, 207.

Das isomere 1,5-Dibromanthracen (**12**) war über eine mehrstufige Synthesesequenz aus 1,5-Dichloranthrachinon zugänglich⁷⁶ (Abb. 5-7). Dabei erfolgte im ersten Schritt die Substitution von Chlor gegen Brom und anschließend eine schrittweise Reduktion des Anthrachinons **17** über einen sekundären Alkohol **18** zum Kohlenwasserstoff **12**. Im ersten Reduktionsschritt bleibt die Reaktion aber nicht auf der Stufe des Alkohols **18** stehen, vielmehr wird dieser zum Teil weiter zu **12** reduziert.



Abb. 5-7: Darstellung von 1,5-Dibromanthracen (12).

Bei der Herstellung von 1,3,5-Tribrombenzen (**13**) wurde von 2,4,6-Tribromanilin ausgegangen, welches diazotiert, anschließend desaminiert⁷⁷ (Abb. 5-8) und zur Reinigung sublimiert wurde.



Abb. 5-8: Synthese von 1,3,5-Tribrombenzen (13).

Die Synthese von Tetrakis(4-bromphenyl)methan (**14**) verläuft über zwei Syntheseschritte, wovon der erste die Darstellung von Tetraphenylmethan (**19**) beinhaltet. Dieses kann über zwei verschiedene Wege hergestellt werden: (1) über eine Grignard-Reaktion aus Tritylchlorid und Brombenzen⁷⁸ oder (2) aus Triphenylmethanol⁷⁹. Ausgehend von den Erfahrungen im eigenen Arbeitskreis wurde die Darstellung von **19** über die Umsetzung von Triphenylmethanol mit Aniliniumhydrochlorid, gefolgt von einer Diazotierung und abschließender Desaminierung⁷⁹ bevorzugt. Das so hergestellte Tetraphenylmethan (**19**) wird in einer darauf folgenden Synthesesstufe mit Brom zu Tetrakis(4-bromphenyl)methan (**14**) umgesetzt⁷⁹ (Abb. 5-9).

⁷⁶ M. J. Brienne, J. Jaques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 190.

⁷⁷ Jackson, Bentley. *Am. Chem. J.* **1892**, *14,* 335.

 ⁷⁸ D. Meinhold, Dissertation: Supramolekularer Kristalleinschluß und Porenbildung durch neue organische Molekülstrukturen – Synthese, Strukturanalyse und sensorisches Anwendungspotential, TU Bergakademie Freiberg, **1999**.
 ⁷⁹ M. Grimme B. Kinste, H. Kurneck, Anneur, Chem. **1995**, 08(10), 1995.

⁷⁹ M. Grimm, B. Kirste, H. Kurreck, *Angew. Chem.* **1986**, *98(12)*, 1095.


Abb. 5-9: Darstellung von Tetrakis(4-bromphenyl)methan (14).

Für die Synthese der bromierten Verbindungen **15** und **16** wurde von Chelidamsäure ausgegangen. Diese wurde in einer Eintopfreaktion mit einem großen Überschuss an Phosphorpentabromid in der Schmelze zum bromierten 2,6-Pyridindicarbonsäurebromid umgesetzt. Im Anschluss gelang durch Zugabe von absolutem Ethanol die Veresterung zum Diethyl-4-brom-2,6-pyridindicarboxylat (**15**)⁸⁰. Dieser Diester **15** war gleichzeitig Edukt für die Herstellung des Dialkohols **16**. Durch eine Reduktion mit Natriumborhydrid und eine 24-stündige Extraktion mit Aceton konnte schließlich das 4-Brom-2,6-pyridindimethanol (**16**) erhalten (Abb. 5-10) werden⁸¹.





5.2.2. Darstellung der ethinylsubstituierten Vorstufen

Prinzipiell lässt sich die C=C-Dreifachbindung über zwei verschiedene Synthesevarianten in die Ligandsysteme einführen:

- (1) der aromatische Spacer ist Träger der Ethinyl-Gruppe
- (2) die koordinationsaktive Baugruppe trägt die acetylenische Einheit

Welche Variante letztendlich genutzt wurde, war von der Stabilität der isolierten terminalen Alkinzwischenstufen abhängig. Aber auch ökonomische Gesichtspunkte spielten eine nicht unerhebliche Rolle. Aufgrund der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit ethinylsubstituierter Anthracene⁸² wurde bei der Synthese der Liganden vom Typ I mit zentralem Anthracenkern die Umsetzung der koordinationsaktiven Baugruppe mit der Acetylenkomponente bevorzugt. Dazu wurde 4-Brompyridinhydrochlorid mit 2-Methyl-3-butin-2-ol (MEBYNOL) als

⁸⁰ H. Takalo, J. Kankare, Acta Chem. Scand. **1987**, B41, 219.

⁸¹ H. Takalo, P. Pasanen, J. Kankare, Acta Chem. Scand. **1988**, B42, 373.

⁸² L. T. Scott, A. Necula, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38/11*, 1877.

geschütztes Ethinyl-Äquivalent in Diethylamin unter Anwendung zweier verschiedener Palladiumkatalysatoren (Pd(OAc)₂/PPh₃/Cul bzw. [Pd(PPh₃)₂Cl₂]/Cul⁸³) zu **20** umgesetzt. Mit beiden Katalysatoren wurden ähnliche Ausbeuten erreicht, so dass sich beide Varianten gleichermaßen gut eignen. Die anschließende Schutzgruppenabspaltung an **20** erfolgte mit Natriumhydroxid in Toluen unter Rückfluss⁸³ (Abb. 5-11). Die Entfernung des Lösungsmittels Toluen sollte möglichst rasch erfolgen, da bei diesem Aufarbeitungsschritt die Ausbeute des Produktes **21** durch gleichzeitige Sublimation erniedrigt wird. Aus dem so erhaltenen Rohprodukt wurde 4-Ethinylpyridin (**21**) durch Sublimation sauber isoliert.



Abb. 5-11: Synthese von 4-Ethinylpyridin (21).

Für alle anderen Liganden ist aus ökonomischen Gesichtspunkten der Einsatz ethinylsubstituierter Spaceraromaten besser geeignet. Als monogeschützte Acetylen-Komponente kamen sowohl Trimethylsilylacetylen (TMSA) sowie MEBYNOL zum Einsatz. Das MEBYNOL ist hierbei die kostengünstigere Variante. Sie ist aber nicht immer die Alternative mit der höheren Ausbeute. Dies zeigt das Beispiel der Umsetzung von 1,3,5-MEBYNOL⁸⁴ TMSA⁸⁵. und Tribrombenzen (13) mit Unter Zusatz gleicher Katalysatormischungen und des gleichen Amins ist die Ausbeute der geschützten Verbindung 22 höher als die der Verbindung 23. Das gleiche Ergebnis wurde auch bei der Schutzgruppenabspaltung im Basischen gefunden. Die TMS-Schutzgruppe ließ sich zudem besser und unter milderen Bedingungen entfernen.



Abb. 5-12: Zwei alternative Methoden zur Darstellung von 1,3,5-Triethinylbenzen (24).

⁸³ L. Della Ciana, A. Haim, *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 607.

⁸⁴ J. A. H. MacBride, K. Wade, Synth. Commun. **1996**, *26*(*12*), 2309.

⁸⁵ S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, Synthesis **1980**, 627.

Die anderen ethinylsubstituierten Spacerverbindungen **25**, **26** und **27** wurden entweder über TMSA oder MEBYNOL hergestellt, wobei für das TMS-geschützte 1,3-Diethinylbenzen **28** eine zusätzliche säulenchromatographische Auftrennung notwendig war. Für die über MEBYNOL hergestellten Vorstufen der Spacerverbindungen **29** und **30** genügte zur Reinigung eine Umkristallisation. Die Schutzgruppenabspaltung mit Natrium/*i*-Propanol bzw. KF/DMF/H₂O als Base führte zu den korrespondierenden terminalen Alkinen **25**, **26** und **27**. Restliche Verunreinigungen im Rohprodukt von **25** ließen sich auf einer kurzen Filtrationssäule an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel abtrennen. Die Verbindung **26** wurde über Sublimation gereinigt. Die entschützte Verbindung **27** wurde als dunkles Öl erhalten. Eine weitere destillative Reinigung wäre mit dem Risiko einer Explosion verbunden gewesen und wurde daher unterlassen. Eine GC-MS-Analyse dieses Öls ergab aber eine ausreichende Reinheit für Folgereaktionen.



Abb. 5-13: Herstellung der ethinylsubstituierten Spacerverbindungen 25, 26 und 27.

Die synthetisierten Spacermoleküle und koordinationsaktiven Bausteine bilden die Basis für die Darstellung der unterschiedlichen Ligandsysteme (Abb. 5-14). In Abb. 5-14 finden sich diese Bausteine noch einmal übersichtlich zusammengestellt.



Bausteine zur Einführung der Spacereinheiten

Bausteine zur Einführung der koordinationsaktiven Einheiten



Abb. 5-14: Bausteine mit linearer (11, 26), pseudolinearer (12), gewinkelter (27), trigonaler (24) und tetraedrischer Spacergeometrie (25) sowie koordinationsaktive Bausteine zum Aufbau der Liganden vom Typ I (21), Typ II (15) und Typ III (16).

5.2.3. Darstellung der Liganden

Die Verknüpfung der brom- und ethinylsubstituierten Verbindungen zu den avisierten Liganden erfolgte wiederum über eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung. Hierbei war zu beachten, dass die Kupplungsreaktionen möglichst vollständig verlaufen und keine Produktgemische entstehen, die sich nur unter unverhältnismäßig großen Aufwand auftrennen lassen.

Wie bereits erwähnt, wurde bei der Synthese der Liganden 1 und 2 die koordinationsaktive Gruppe als terminales Alkin zum Einsatz gebracht. Diese wurde in einem 1:1-Gemisch aus Triethylamin und Toluen (zur Lösungsvermittlung) und dem Katalysator, bestehend aus einer Palladium(II)-acetat, Kupfer(I)-iodid und Triphenylphosphan mit den Mischung von entsprechenden bromsubstituierten Anthracenen 11 und 12 in der Siedehitze gekuppelt (Abb. 5-15). Während die saubere Isolierung von 9,10-Bis[2-(4-pyridyl)ethinyl]anthracen (1) durch Umkristallisation aus Toluen gelang, musste das 1,5-Isomer 2 einer säulenchromatographischen Auftrennung unterzogen werden. Als Nebenprodukte konnten das monosubstituierte Anthracen 31 sowie durch oxidative Kupplung entstandenes 1,4-Di(4pyridyl)buta-1,3-dien nachgewiesen werden. Auch Wiederholungen dieser Reaktion und ein Überschuss an 21 lieferten das gleiche Ergebnis.



Abb. 5-15: Darstellung der Liganden 1 und 2 vom Strukturtyp I.

Die Herstellung des trigonalen Liganden **3** wurde auf drei verschiedenen Synthesewegen erprobt (Abb. 5-16). In zwei Fällen diente die Spacerverbindung **24** als Acetylenkomponente. Sie wurde jeweils mit 4-Brompyridin-Hydrochlorid unter Wirkung eines Katalysators ([Pd(PPh₃)₄] bzw. Pd(OAc)₂/PPh₃/CuI) umgesetzt. Bei beiden Kupplungsreaktionen lag trotz ausreichendem Vorhandensein von Triethylamin am Ende das Produkt als schwerlösliches Hydrohalogenid vor. Erkennbar war dies an der starken Bande bei 3297 cm⁻¹ im IR-Spektrum, was der Valenzschwingung der (N⁺-H)-Gruppe entspricht. Eine Freisetzung der Base gelang weder mit Kaliumcarbonat noch mit Natriumhydroxid bei Raumtemperatur oder in der Siedehitze.

Eine alternative Möglichkeit zur Kupplung bot der Einsatz von 1,3,5-Tribrombenzen (**13**) und 4-Ethinylpyridin (**21**) als Edukte. Daraus ging das Produkt **3** nach chromatographischer Trennung an neutralem Aluminiumoxid in 53 % Ausbeute hervor.



Abb. 5-16: Alternative Herstellungsmöglichkeiten des trigonalen Liganden 3.

Für die Herstellung der Liganden vom Typ II dienten die Spacerbauelemente **24**, **25** und **27** als terminale Alkine sowie der Diester **15** als bromsubstituierte Arenkomponente. Durch die palladiumkatalysierten Reaktionen konnten die estersubstituierten Liganden **4**, **5** und **6** in mäßig guten Ausbeuten gewonnen werden (Abb. 5-17). Durch ihr sehr gutes Lösungsverhalten in allen gängigen Solvenzien ist eine Reinigung sowohl durch Säulenchromatographie als auch durch Umkristallisation möglich. Die Liganden **4** und **5** fallen nach der Behandlung mit Aktivkohle als nahezu farblose kristalline Verbindungen an, während der Oktaester **6** nur als glasartiger orange-farbener Feststoff isolierbar ist.



Abb. 5-17: Darstellung der Liganden vom Typ II.

Für die Darstellung der hydroxymethyl-substituierten Liganden vom Typ III gilt das gleiche Synthesekonzept wie für die Liganden vom Typ II. Die Spacerverbindung fungiert wieder als Acetylenbaueinheit. Als Katalysator für diese Kupplungen fand Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) Anwendung. Dieser Katalysator wurde gewählt, um eine unkontrollierte Polymerbildung der Liganden mit Kupfer unter Ausnutzung des Chelat-Effektes und damit eine Senkung der Ausbeute zu verhindern. Dies wurde schon von Ziessel und Mitarbeitern⁸⁶ an Terpyridinen beobachtet. Die gewünschten Produkte konnten auf diesem Syntheseweg erhalten werden (Abb. 5-18). Aufgrund ihrer geringen Löslichkeit gestaltete sich die Reinigung der Verbindungen jedoch schwierig. Chromatographische Methoden schieden damit aus. Vielfach konnten die Produkte allein durch Ausrühren gereinigt werden, andere ließen sich nur mit Mühe aus n-Butanol umkristallisieren. So konnten lediglich die Liganden 7, 8 und 9 sauber isoliert werden. Der tetraedrische Ligand 10 löste sich nur in Spuren in heißem DMSO und konnte deshalb nicht rein erhalten werden. Für die folgenden Komplexierungsversuche fand dieser Ligand daher keinen Einsatz.

⁸⁶ V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1491.



Abb. 5-18: Syntheseschema zur Darstellung der Liganden vom Strukturtyp III.

Bei allen durchgeführten palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen war zu beobachten, dass eine Vergrößerung des Ansatzes zum drastischen Absinken der Ausbeute führt. Daher war es günstiger die gewünschten Substanzmengen in mehreren kleinen Ansätzen herzustellen.

Eine weitere Synthesemöglichkeit bestand in der Reduktion der Liganden vom Typ II zu den entsprechenden Alkoholen. Diese wurde am Beispiel des trigonalen Liganden **5** untersucht. Als Reduktionsmittel wurde Natriumborhydrid in Ethanol verwendet. Auf diesem Wege gelang zwar die Reduktion der Estergruppen zum Alkohol, jedoch wurden gleichzeitig die Dreifachbindungen zu Doppelbindungen reduziert (Abb. 5-19). Untermauert werden kann dies durch Fehlen der C=C-Signale im ¹³C-NMR und ebenfalls der C=C-Valenzschwingung im IR-Spektrum. Des Weiteren sind zusätzliche Signale von CH-Gruppen im ¹³C-Spektrum zu kennen. Aus dem Auftreten und der Lage der Bande der out of plane-Deformationsschwingung der (=C-H)-Gruppe bei 966 cm⁻¹, die für (E)-konfigurierte Alkene charakteristisch ist, lässt sich die entstandene Verbindung als ein 1,2-disubstituiertes Alken mit (E)-Konfiguration identifizieren.



Abb. 5-19: Alternativer Verlauf der Reduktion beim Versuch der Darstellung des Liganden 8.

Alle synthetisierten Liganden sind mit den gängigen spektroskopischen Methoden (¹H- und ¹³C-NMR, IR, MS) sowie elementaranalytisch vollständig strukturell abgesichert. Sie stellen damit neue lineare, pseudolineare, gewinkelte, trigonale und tetraedrische organische koordinationsaktive Bauelemente für die Herstellung neuer Koordinationspolymere dar.

5.3. Ergebnisse der Molekülberechnungen

Neben der Synthese von Liganden wurden einige Molekülberechnungen mittels *PM3*⁸⁷ durchgeführt, die Aussagen zur Konformation der Liganden erlauben.

Basierend auf der Röntgenstrukturanalyse des Liganden **1**, die im Kapitel 7.2.3 beschrieben ist, wurden diese Verbindung und der Ligand **2** berechnet. Die Bindungslängen und -winkel für **1** stimmen sehr gut mit den strukturanalytisch gefundenen überein. In der Struktur des Liganden **1** wurde erwartet, dass sich das vollständige π -System in einer Ebene befindet, um eine optimale Wechselwirkung der Liganden im beabsichtigten Koordinationspolymer gewährleisten zu können. Dies war jedoch nicht der Fall. Aus diesem Grund wurde der Energieunterschied zwischen zwei verschiedenen Rotameren berechnet. In einem Rotamer ist das ganze π -System planar, in dem anderen stehen die Pyridineinheiten senkrecht zur Anthraceneinheit. Die Berechnungen ergaben, dass die jeweils planare Form ein lokales Minimum dargestellt (Abb. 5-20). Diskussionswürdige Energieunterschiede zwischen den jeweiligen Rotameren sind erwartungsgemäß bei diesen Liganden nicht zu finden. Entsprechende Packungseffekte können aber zur Auslenkung der Pyridinringe aus der Ebene führen, wie die Struktur von **1** eindrucksvoll belegt.

⁸⁷ J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.



Abb. 5-20: Berechnete Energien der verschiedenen Rotamere von 1 und 2 unter Berücksichtigung der Schwingungen bei 0 K.

Bei Betrachtung der Liganden vom Typ II fällt auf, dass die Möglichkeit unterschiedlicher Stellungen der Substituenten in 2,6-Position in Bezug auf den Pyridinring besteht. Daraus resultieren zwei Konformere. In einem Konformer zeigen beide Substituenten auf eine Seite sind diese wechselseitig des Pyridinringes, im anderen angeordnet. Durch Molekülberechnungen mit PM3 wurden die Bildungsenergien beider Konformere berechnet. Sie unterscheiden sich nur geringfügig, so dass sie mit nahezu der gleichen Wahrscheinlichkeit entstehen können. Das Vorliegen beider Konformere im Produkt könnte auch eine mögliche Erklärung für die Aufspaltung der C=O-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum sein. Die betrachteten unterschiedlichen Konformere und ihre Energieunterschiede sind in Abb. 5-21 am Beispiel des tetraedrischen Liganden 6 dargestellt. Zusätzlich lässt sich erkennen, dass sich die gewählten Substituenten in beiden Konformeren sterisch nicht behindern. Das Auftreten unterschiedlicher Konformere sollte aber auf die Koordinationspolymerbildung keinen großen Einfluss haben, da es sich um Verknüpfung über Einfachbindungen handelt und damit eine freie Drehbarkeit gewährleistet ist.



Abb. 5-21: Energieunterschiede zweier Konformere am Beispiel des Liganden 6.

Aufgrund der Berechnung von Liganden war es möglich, die Größen der angestrebten Hohlräume in den Koordinationspolymeren abzuschätzen. Dazu wurde ein M-N-Abstand (M = Metall) von 2 Å angenommen. Grundlage für diese Annahme waren die in den Strukturen der diskreten Komplexe (siehe Kapitel 6) gefundenen Bindungslängen. Daraus ergeben sich für die waben- und diamantartigen Strukturen die in Abb. 5-22 schematisch dargestellten Hohlraumgrößen.



Abb. 5-22: Abgeschätzte Hohlraumgrößen für verschieden strukturierte Koordinationspolymere.

5.4. Verwendete koordinationschemische Synthesemethoden

Die im Rahmen der Arbeit gewonnenen Koordinationspolymere werden mit einem Dreifachcode bezeichnet, der eine schnelle Zuordnung der Polymere erlaubt. Der Code beinhaltet das komplexierte Metall, den Strukturtyp des Liganden sowie die Bezeichnung des Liganden. Er sagt jedoch nichts über die Bindungsverhältnisse innerhalb der Komplexeinheit aus. Dies soll an einem Beispiel verdeutlicht werden:

Beispiel:	Cu-l-3	Cu	→ komplexiertes Metallion (Kupfer)
		I	→ Ligand vom Strukturtyp I
		3	→ Ligand 3

Werden aus gleichen Komponenten verschiedene Polymere erhalten, so tragen sie zur Unterscheidung zusätzlich noch einen kleinen Buchstaben, z. B. **Cu-I-3-a**.

Die synthetisierten Ligandsysteme stellen für die angestrebten supramolekularen Aggregate die Knoten bzw. Kanten zur Verfügung.

Für die Verknüpfung der Liganden vom Typ I zu linearen und zickzack-artigen Polymersträngen bzw. zu zweidimensionalen Koordinationspolymeren mit Wabenstruktur sind sowohl der "Directional-Bonding"-Ansatz (DB-Ansatz) als auch der "Symmetry-Interaction"-Ansatz (SI-Ansatz) (siehe Kapitel 4) anwendbar.

Bei Verwendung des DB-Ansatzes stellt sich die Frage, welche koordinativ ungesättigten Metallkomplexe für den Aufbau der avisierten Koordinationspolymerstruktur geeignet sind. Für lineare und gewinkelte 1D-Polymere, für die der lineare starre Ligand **1** und der pseudolineare starre Ligand **2** vorgesehen sind, wirken sich Metallkomplexe mit quadratisch planarer Struktur günstig aus. Sie sollten zudem freie Koordinationsstellen besitzen, welche durch die Liganden eingenommen werden können. Idealerweise sollten diese verbrückenden Bausteine die axialen Positionen im Koordinationspolyeder einnehmen (siehe Abb. 5-23 a und b). Eine Erweiterung dieses Konzeptes auf die Verwendung von trigonalen starren Liganden erfolgt durch den Einsatz von **3** als zusätzliches strukturgebendes Element (Abb. 5-23 c).



Abb. 5-23: Strategie des "Directional-Bonding"-Ansatzes für den Aufbau von Koordinationspolymeren mit Liganden vom Typ I.

Welcher koordinativ ungesättigte, quadratisch planare Komplex ist dafür einsetzbar?

Interessant schienen in diesem Zusammenhang Ethylendiamin- oder Acetylacetonato-Komplexe zu sein. Aufgrund ihrer Stabilität und ihres Lösungsverhaltens wurden bevorzugt Acetylacetonato-Komplexe eingesetzt. In Experimenten zeigte sich jedoch, dass die Verwendung der fluorierten Verbindung Bis(hexafluoroacetylacetonato)kupfer(II) [Cu(hfacac)₂] gegenüber dem gewöhnlichen [Cu(acac)₂] günstiger ist. Aufgrund der größeren Elektronenlücke am Zentralatom Cu(II) durch die stark elektronegativen Fluorsubstituenten an der Peripherie wird eine nahezu quantitative Komplexbildung mit den Liganden vom Typ I erreicht und die langwierige Reinigung der Reaktionsprodukte entfällt. In Abb. 5-24 ist die beabsichtigte Verknüpfung im Koordinationspolyeder angedeutet. Zusätzlich könnten schwache F…H-Kontakte für eine weitere Stabilisierung des Kristallgitters sorgen. Durch den Einsatz von [Cu(hfacac)₂] konnten die Koordinationspolymere Cu-I-1, Cu-I-2, Cu-I-3-a und **Cu-I-3-b** erhalten werden, auf deren Charakterisierung im Kapitel 7 eingegangen wird.



Abb. 5-24: Gewünschte Koordination der aromatischen Liganden bei Verwendung von [Cu(hfacac)₂] als quadratisch planarer Komplex beim DB-Ansatz und daraus resultierende Koordinationspolymere mit Liganden vom Typ I. Die aromatischen Ligandsysteme sind durch die Pyridineinheiten lediglich angedeutet.

Bei der Verwendung des "Symmetrie-Interaction"-Ansatzes können die Polymere analog der L-M-L-Verknüpfung (L = Ligand, M = Metall) des "Directional-Bondings" allein durch die Koordinationsgeometrie des eingesetzten Metallions erzeugt werden. Für eine lineare Komplexierung eignen sich Ag(I)-Ionen (Abb. 5-25 a), die für ihre bevorzugte lineare Koordinationsgeometrie in Bezug auf Pyridine bekannt sind. Als Gegenion sollte ein Anion eingesetzt werden, welches ein schwacher Donor ist, d. h. eine geringe Koordinationstendenz aufweist und nur ein schwaches Reduktionsmittel darstellt. Das CF₃SO₃-Anion vereint beide Charakteristika. Die so avisierten Polymere ähneln in ihrer Verknüpfungsstruktur denen des DB-Ansatzes (siehe Abb. 5-23). Aus dieser Komplexierungsreihe resultieren die Polymere Ag-I-1, Ag-I-2 und Ag-I-3.

Die gleiche Art der Komplexierung lässt sich auf die Liganden des Typus II übertragen (Abb. 5-25 b). Aufgrund des Platzbedarfs der Substituenten in 2,6-Stellung sollte eine eventuelle schwache Koordination der Anionen völlig unterbunden werden. Die flexiblen Seitengruppen sollen das Lösungsverhalten der Polymere verbessern und die Tendenz zur Bildung sich selbst durchdringender Netzwerke herabsetzen. Zusätzlich zu den bereits bekannten Polymerstrukturen sollte sich mit Ligand **6** ein diamantartiges Netzwerk erzeugen lassen. Aus der Verknüpfung dieser Ligandsysteme entstehen die Koordinationspolymere **Ag-II-4**, **Ag-II-5** und **Ag-II-6**.



Abb. 5-25: Angestrebte Verknüpfungsmuster in den Ag(I)-Komplexen der Ligandsysteme a) vom Typ I und b) vom Typ II und daraus resultierende Koordinationspolymere.

Durch die chelatbildenden Gruppen an der Peripherie der Liganden vom Typ III sind diese für eine Verknüpfung über den SI-Ansatz prädestiniert. Die hierbei eingesetzten Metallionen sollten eine Beteiligung der koordinationsaktiven Gruppe im Sinne eines dreizähnigen Liganden ermöglichen (Abb. 5-26).



Abb. 5-26: Angestrebtes Verknüpfungsmuster mit den chelatbildenden Liganden vom Typ III und daraus resultierende Koordinationspolymere.

Eine solche Koordination gelingt mit Übergangsmetallionen, welche die Koordinationszahl 6 einnehmen können. Dazu sind u. a. Cu(II), Co(II) und Ni(II) in der Lage. Sie zeigen eine erfolgreiche Komplexierung durch Farbänderung an. Tab. 5-1 zeigt eine Gegenüberstellung der häufigsten Koordinationen der bereits erwähnten Übergangsmetallionen Cu(II), Co(II) und Ni(II). Ergänzend wurden Cu(I) sowie das in Komplexen vielfach stabilere Co(III) aufgenommen.

Es wird angenommen, dass durch die Komplexierung der Liganden vom Typ III eine starre Koordinationseinheit entsteht. Wie allerdings die Anionen auf die Ausrichtung der Pyridingruppen zueinander in einer solchen 1:2-Komplexeinheit (linear oder gewinkelt) wirken, ist unbekannt. Der Einfluss dürfte jedoch nicht unerheblich sein. Für den Aufbau hochverzweigter Polymere sollte diese Ausrichtung idealerweise 180° betragen. Daher erschien es hilfreich, den Einfluss verschiedener Anionen an diskreten Komplexen des koordinationsaktiven Bausteins der Liganden vom Typ III, dem 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin (dhmp), zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Strukturuntersuchungen werden im Kapitel 6 diskutiert.

Oxidationsstufe/ Koordinationszahl	Geometrie	Bemerkungen
Cu(I)		 disproportioniert im Wässrigen zu Cu(0) u. Cu(II) stabil in Verbindungen mit sehr geringer Löslichkeit und bei Komplexbildung mit Liganden, die π-Akzeptoreigenschaften besitzen
4	<i>tetraedrisch</i> , z. B. [Cu(bipy)₂] [⁺]	vorherrschende Koordinationszahlbei äquivalenten Liganden
Cu(II)		 beste Donoren N und O Tendenz zur Chelatbildung mit O weniger ausgeprägt als mit N
6	<i>verzerrt oktaedrisch,</i> z. B. [Cu(terpy) ₂](NO ₃) ₂	 Bildung von Tris-Komplexen nur bei Ligand- überschuss Verzerrung ist Folge des Jahn-Teller-Effektes
4	<i>quadratisch planar</i> , z. B. [Cu(bipy) ₂](PF ₆) ₂	
Ni(II)		
6	oktaedrisch, z. B. [Ni(bipy) ₃] ²⁺	 mit Donoren O und N mit weniger sperrigen Liganden Farbe der Komplexe abhängig von Donorstärke
4	<i>quadratisch planar</i> , z. B. [Ni(8-Hydroxychinolin) ₂]	mit starken Donoren O und N
Co(II)		 geringe Stabilitätsunterschiede zwischen Oktaeder und Tetraeder oft beide Geometrien mit dem gleichen Liganden → abhängig vom M:L- Verhältnis
6	<i>oktaedrisch</i> , z. B. [Co(bipy) ₃] ²⁺	
5	<i>quadratisch pyramidal</i> , z. B. [Co(terpy)Cl ₂]	mit mehrzähnigen Liganden
4	tetraedrisch, z. B. [CoCl ₄] ²⁻	 hauptsächlich mit einzähnigen anionischen Liganden
Co(III)		Stabilitätserhöhung durch Komplexbildunghohe Affinität zu N-Donoren
6	<i>oktaedrisch</i> , z. B. [Co(tacn)(CN)₃]	vorherrschende Koordinationszahl

Fab. 5-1: Die häufigsten	Koordinationsgeometrien	von Cu(I), Cu(II),	, Ni(II), Co(II) und (Co(III).
--------------------------	-------------------------	--------------------	------------------------	----------

terpy = Terpyridin, bipy = 2,2'-Bipyridin, tacn = 1,4,7-Triazacyclononan

Die synthetisierten Koordinationspolymere sollten aufgrund der unterschiedlichen vom Liganden zur Verfügung gestellten Geometrien verschiedene Strukturen ergeben. Diese sind in Tab. 5-2 schematisch aufgezeigt.

Potenzielle Polymerstruktur	Koordinationspolymer
)()	Cu-l-1 Ag-l-1 Cu-lll-9
	Ag-II-4 Cu-III-7
	Cu-l-2 Ag-l-2
	Cu-l-3 Ag-l-3 Ag-ll-5 Cu-lll-8
	Ag-II-6

Tab. 5-2: Potenzielle Strukturen der synthetisierten Koordinationspolymere (schematisch).

6. Strukturuntersuchungen an diskreten Komplexen

Für die im Kapitel **5.4** erwähnten Strukturbetrachtungen zum Anioneneinfluss wurden verschiedene Anionen ausgewählt, die sich in ihrer Geometrie und Natur unterscheiden.

In Abhängigkeit vom Lösungsmittel kann das Anion in die Koordinationssphäre des Metallions eintreten, was eine erhebliche Verdrängung der Pyridin-Einheiten des dhmp von ihrer Idealausrichtung (180°) mit sich bringen sollte. Hierbei können beispielsweise ambidente Anionen wie SCN⁻ über verschiedene Donoratome koordinieren. Anionen mit anderer Geometrie sind aber auch fähig als einzähnige Liganden, als Chelatbildner oder auch verbrückend zu koordinieren. Zusätzlich besteht die Möglichkeit einer cis/trans-Isomerie.

Untersucht wurden die Anionen Chlorid, Thiocyanat, Nitrat und Sulfat sowie Perchlorat als typisch anorganische Anionen und Acetat sowie Tosylat als Vertreter organischer Spezies. Sie wurden in Form ihrer Kupfer(II)-, Nickel(II)- und Kobalt(II)-Salze eingesetzt. Als Solvens kam ein Gemisch aus Wasser/Ethanol zum Einsatz, aus welchem jedoch nicht alle hergestellten Komplexe einkristallin erhalten werden konnten.

Für die Diskussion der Röntgenstrukturen bietet sich eine Unterteilung der Komplexe nach ihren Schwermetallatomen an. Die kristallographischen Daten der Komplexe sowie ihre Atomkoordinaten befinden sich im Anhang dieser Arbeit. Die zur Strukturbeschreibung relevanten konformativen Parameter sowie Angaben über nicht-kovalente Wechselwirkungen in den einzelnen Festkörperstrukturen sind in tabellarischer Form für die jeweiligen Verbindungsgruppen zusammengefasst.

6.1. Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von dhmp

2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin bildet mit CuCl₂ · 2H₂O, Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O und Cu(OAc)₂ · H₂O kristalline 2:1-Komplexe.

6.1.1. Komplex [Cu(dhmp)₂]Cl₂ (33)

Der Kupfer(II)-Komplex **33** mit Chlorid als Anion kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/a$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Hierbei zeigt das Kupfer(II)-Ion eine stark deformierte quadratisch-bipyramidale Koordinationssphäre der Struktur CuN₂O₄, in der die Stickstoffatome eine *trans*-Anordnung einnehmen (Abb. 6-1). Die Verzerrung des Koordinationspolyeders ist in erster Linie Effekten zuzuschreiben, die sich aus dem starren Bau des Komplexliganden ergeben. Bei einer nahezu linearen Anordnung der Atome N1-Cu1-N2 (179.2°) und Cu-N-Abständen von ca. 1.94 Å erfährt der Winkel, den die beiden Sauerstoffatome des Liganden mit dem Metallion bilden, eine drastische Abweichung von der Linearität (siehe Tab. 6-1, S. 51). Die hiermit verbundene innere Spannung des Systems zeigt sich auch darin, dass die Bindungswinkel der Substituenten am Aromaten mit 115.4-117.3° eine nennenswerte Abweichung vom Idealwert (120°) aufweisen. Die intermolekularen Wechselwirkungen im Kristall dürften allerdings der Grund dafür sein, dass die OH-Gruppen des Liganden aus der Aromatenebene herausgedreht sind, was auch die Diederwinkel der N-C-C-O-Sequenzen belegen.



Abb. 6-1: Molekülstruktur des Komplexes 33.

Die Hydroxygruppen des Komplexliganden sind mit den Chlorid-Ionen im Sinne starker Wasserstoffbrücken verbunden (2.18-2.32 Å), wobei den Anionen die in Abb. 6-2 erkennbare Brückenfunktion zwischen den Komplexkationen zukommt. Das Koordinationsmuster des Komplexes vermittelt so das Bild zweidimensionaler, wabenartig aufgebauter Netzwerke von Molekülen. Der Anschaulichkeit halber ist in Abb. 6-2 nur jeweils eine "Masche" zweier aufeinander folgender Netzwerksysteme gezeigt. Es ist erkennbar, dass sechs Moleküle ein solches Strukturelement aufbauen und die Moleküle zweier aufeinander folgender Schichten erfolgt primär durch die Pyridineinheiten der Kationen, so dass eine dichte Packungsstruktur resultiert.



Abb. 6-2: Packungsstruktur des Komplexes **33** mit Blick in Richtung der kristallographischen a-Achse. Um dieser Darstellung Tiefe zu verleihen, sind die Untereinheiten zweier übereinander liegender Netzwerksysteme unterschiedlich stark gezeichnet.

Abb. 6-3 zeigt eine alternative Möglichkeit zur Darstellung der Packungsstruktur, die auch die Aryl-Wechselwirkungen anschaulich wiedergibt. Kationen und Anionen ordnen sich jeweils in Schichten an, die sich in alternierender Folge in Richtung der kristallographischen c-Achse fortsetzen.



Abb. 6-3: Packungsstruktur des Komplexes 33 in Blickrichtung der b-Achse.

	33	34	35	36
Bindungslängen (Å)		07		
Cu1-O1 Cu1-O1B Cu1-O2 Cu1-O3 Cu1-O4	2.159 2.184 2.184 2.162	2.195 2.207 2.114 2.086	2.282(8) 2.389(8) 2.029(6) 1.984(7)	1.902(3) 1.991(3) 2.362(3) 2.363(3)
Cu1-N1 Cu1-N2 Cu2-O1A Cu2-O2A Cu2-O3A	1.945(5) 1.938(5)	1.963(4) 1.947(4)	2.043(8) 1.896(8) 2.374(8) 2.407(8) 2.032(6)	2.102(3) 2.021(3) 1.909(3)
Cu2-O4A Cu2-N1A Cu2-N2A			1.958(7) 1.955(9) 1.932(8)	2.370(3) 2.099(3) 2.017(3)
Bindungswinkel (°)				
N1-Cu1-N2 O3-Cu1-O4 O1-Cu1-O3	179.2(1) 156.4(1)	176.4(1) 156.7(1)	170.9(3) 162.3(3)	108.53(12) 147.91(10) 107.80(11)
O1-Cu1-O2 N1-Cu1-O1 N2-Cu1-O1	156.5(1)	154.7(1)	148.5(4)	158.46(11) 170.08(11)
N1A-Cu2-N2A O3A-Cu2-O4A O1A-Cu2-O3A			176.2(3) 160.4(3)	108.63(12) 147.92(10) 108.10(11)
01A-Cu2-02A N1A-Cu2-01A N2A-Cu2-01A			152.1(3)	158.49(11)
N1-C1-C6 N1-C5-C7 N2-C8-C13 N2-C12-C14 N1A-C1A-C6A N1A-C5A-C7A N2A-C8A-C13A N2A-C12A-C14A	116.2(6) 117.3(6) 116.9(6) 115.4(6)	117.6(5) 117.8(5) 116.3(5) 116.5(4)	118.5(9) 116.9(10) 115.2(9) 113.8(9) 118.9(10) 116.9(11) 113.0(8) 112.9(8)	116.1(3) 117.7(3) 119.5(3) 118.8(3) 115.9(3) 117.7(3) 118.0(3) 118.4(3)
Torsionswinkel (°)				
N1-C5-C7-O2 N1-C1-C6-O1 N2-C8-C13-O3 N2-C12-C14-O4 N1A-C5A-C7A-O2A N1A-C1A-C6A-O1A N2A-C8A-C13A-O3A N2A-C12A-C14A-O4A	-12.2(9) -19.9(9) -12.1(9) -21.7(9)	4.1(8) 15.5(8) 11.6(8) 3.1(7)	32.2(14) 1.0(13) -5.4(14) -8.7(15) -36.3(15) -17.7(16) 0.3(13) -9.1(14)	157.7(3) -20.1(5) 12.9(5) 6.7(6) -157.7(3) 21.2(5) -13.2(5) -6.5(6)

Tab. 6-1: Ausgewählte konformative Parameter der Komplexe 33 - 36.

Die Kristallisation von 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin und Kupfer(II)-perchlorat liefert ein Gemisch dunkelblau und hellblau gefärbter Kristalle, deren röntgenkristallographische Analyse das Vorliegen zweier unterschiedlicher Kupferkomplexe ergab, die sich in der

Anzahl der Perchlorat-Ionen unterscheiden. Im Komplex **34** liegen pro Komplexkation zwei Perchlorat-Ionen vor, während sich im Komplex **35** nur die Hälfte an Anionen wiederfindet. Aufgrund der Koordinationsumgebung des Kupfer-Ions und der Farbe der Komplexe muss es sich auch im Komplex **35** um Cu(II) handeln. Offenbar liegt hier der Fall vor, dass unter den gegebenen Kristallisationsbedingungen und durch die Art des Anions eine partielle Deprotonierung der komplexierten Liganden stattfindet und somit die Bildung eines Mischkristallisats erfolgt. Ein interessanter Aspekt der Untersuchungen ergibt sich somit aus dem strukturellen Vergleich der beiden Komplexe.

6.1.2. Komplex [Cu(dhmp)₂](ClO₄)₂ (34)

Der Cu(II)-Komplex **34** kristallisiert in der Raumgruppe *P-1* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle (Abb. 6-4). Eines der beiden Perchlorat-Ionen ist fehlgeordnet, so dass sich ein gemitteltes Bild ergibt, welches die Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide aufweist.



Abb. 6-4: Moleküldarstellung des Komplexes 34.

Hinsichtlich der Konformation dieses Komplexes gilt Ähnliches wie für Komplex **33**. Die Geometrie des Koordinationspolyeders in **34** weist allerdings eine etwas stärkere Verzerrung auf. Wie aus Tab. 6-1 (S. 51) ersichtlich ist, bewegen sich die Bindungslängen der vier Cu-O-Bindungen zwischen 2.09-2.21 Å. Ihre Werte weisen damit ein höhere Streuung auf als die entsprechenden Bindungen des Komplexes **33**.

Die Packungsstrukturen der beiden Komplexe lassen ebenfalls Ähnlichkeiten erkennen. Auch in der Struktur des Komplexes **34** erfüllen die Anionen eine Brückenfunktion, so dass die Ionen über Wasserstoffbrücken in Form von zickzack-Ketten miteinander verknüpft sind. Diese Assoziate verlaufen in Richtung der Diagonalen der b/c-Fläche (Abb. 6-5). Die Perchlorat-Ionen mit ihren vier potenziellen Akzeptorpositionen bauen außerdem ein dichtes Netzwerk schwacher C-H···O-Kontakte auf, die für eine Verknüpfung der Molekülketten untereinander sorgen (Tab. 6-2, S. 58).



Abb. 6-5: Packungsausschnitt des Komplexes 34.

6.1.3. Komplex [Cu(dhmp)(dhmp)¹⁻]ClO₄ (35)

Die partielle Deprotonierung eines Liganden in **35** und die damit einhergehende Halbierung der Perchlorat-Ionen lassen eine grundsätzlich andere Kristallstruktur als bei **34** erwarten. Die Komplexität der Struktur von **35** ist schon daran ersichtlich, dass die polare orthorhombische Raumgruppe *Fdd2* mit 32 Molekülen in der Einheitszelle vorliegt. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle weist zwei kristallographisch unabhängige Komplexkationen auf.

Die Lokalisierung der deprotonierten Hydroxygruppe in den Komplexkationen gestaltete sich schwierig, da die Ermittlung von H-Atompositionen aus Restelektronendichten in Gegenwart von Schweratomen nicht möglich ist. Die Bestimmung der Alkoxidgruppen erfolgte daher auf der Basis sinnvoller H-Brückenbindungsgeometrien und sehr kurzer Donor-Akzeptor-Abstände. Dies führte zur Identifizierung von O4 und O3A als deprotonierte Hydroxygruppen.

Die Moleküldarstellung in Abb. 6-6 sowie die in Tab. 6-1 (S. 51) aufgeführten konformativen Größen vermitteln einen Eindruck über die Symmetrieverhältnisse dieses Komplexes. In beiden Kationen zeigt sich die Störung der Molekülsymmetrie vornehmlich in den Unterschieden der Cu-O-Abstände sowie in den Torsionswinkeln (N-C-C-O). Jeweils der einfach deprotonierte Ligand des Kations weist Cu-O-Distanzen von 1.96-2.04 Å auf. Sie

sind somit etwas kürzer als in den Cu(II)-Komplexen **33** und **34**. Beim neutralen zweiten Liganden sind die entsprechenden Atomabstände mit 2.29-2.40 Å bereits deutlich verlängert. Die Basisfläche des verzerrten Oktaeders wird demnach durch die drei Heteroatome eines Liganden sowie den Pyridinstickstoff des zweiten Liganden gebildet. Dessen O-Atome nehmen somit die axialen Positionen des Koordinationspolyeders ein. Die sich aus den N-C-C-O-Sequenzen ergebenden Diederwinkel erstrecken sich ebenfalls über einen breiteren Wertebereich (0.7 bis -36.5°). Die stärkere räumliche Verzerrung des Komplexkations im Vergleich zum Cu(II)-Komplex **34** lässt sich auf das Zusammenwirken mehrerer Faktoren zurückführen. Durch die Anionenfunktion eines Liganden werden die Metall-Ligand-Wechselwirkungen zu diesem Liganden etwas verstärkt, während die Wechselwirkungen zum neutralen Liganden deutlich geschwächt sind.



Abb. 6-6: Darstellung der asymmetrischen Einheit des Komplexes **35**. Zur Charakterisierung der Umgebung von Cu(II) sind die Koordinationspolyeder in die Moleküle projiziert.

Aufgrund des 1:1-Verhältnisses von Perchlorat-Ionen und Komplexkationen sowie der Neigung der OH-Gruppen zur koordinativen Absättigung werden nur 50 % der funktionellen Gruppen zur Koordination mit den Perchlorat-Ionen genutzt. Die andere Hälfte der Hydroxygruppen dient der direkten Verknüpfung der Komplexkationen über starke Wasserstoffbrücken (O-H···O⁻, Tab. 6-2, S. 58). Auf diese Weise entstehen endlose gewundene Molekülbänder, welche ihrerseits über Anionen sowie durch Ligand-Ligand-Wechselwirkung via Wasserstoffbrückenbindung (1.78 Å) assoziiert sind (Abb. 6-7).

Da die Achsen zweier miteinander verknüpfter Molekülstränge in einem Winkel von 30° zueinander verlaufen, lässt sich die Packungsstruktur als dreidimensionales Netz von Komplexkationen auffassen, dass durch die verbrückende Wirkung der Anionen verstärkt wird. Um die Netzwerkstruktur des Komplexes graphisch darzustellen, sind in dem in Abb. 6-8 a gezeigten Packungsausschnitt die Verknüpfungen zwischen den Komplexkationen durch rote Linien kenntlich gemacht. Abb. 6-8 b zeigt, dass es sich dabei um keine geschlossenen Waben handelt.



Abb. 6-7: Ausschnitt aus der Packung des Cu(II)-Komplexes **35**. Der Verlauf der Molekülbänder ist durch farbliche Unterlegung hervorgehoben.



Abb. 6-8: a) Packungsstruktur des Komplexes 35 in Blickrichtung der c-Achse - aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Anionen weggelassen; b) Verknüpfungsmuster der Kationen; es sind nur deren Metallpositionen dargestellt.

6.1.4. Komplex [Cu₂(dhmp)₂(dhmp⁻¹)₂](OAc)₂ (36)

Anders als bei den oben diskutierten Kristallstrukturen liefert die Kristallisation des Diols dhmp mit Kupfer(II)-acetat einen zweikernigen Cu(II)-Komplex (36) (Abb. 6-9). Dieser kristallisiert in der Raumgruppe P-1 mit zwei halben Molekülen in der asymmetrischen Einheitszelle Einheit. Die enthält somit zwei kristallographisch unabhängige zentrosymmetrische Kationen, deren molekulare Längsachsen nahezu orthogonal zueinander orientiert sind.



Abb. 6-9: Molekülstruktur des Komplexes **36**. Zur Charakterisierung der Umgebung der Metallzentren sind die Koordinationspolyeder in die Moleküle eingefügt.

Zwei dhmp-Moleküle koordinieren als dreizähnige Liganden über je zwei O-Atome und ein N-Atom. Zwei weitere Moleküle sind über den Stickstoff und nur ein Sauerstoffatom gebunden, welches als Brücke zwischen zwei CuO₄N₂-Einheiten fungiert und deprotoniert ist. Wie bei Komplex 35 weist die Basisfläche des verzerrten Oktaeders eine N2O2-Struktur auf. Die axialen O-Positionen werden jeweils von den funktionellen Gruppen eines Liganden dhmp eingenommen. Aus der Verbrückung resultiert eine cisoide Anordnung der Stickstoffatome innerhalb der Koordinationssphäre. Die Cu-N-Bindungslängen sind mit 2.10 Å und 2.02 Å länger als in den trans-Komplexen 33-35 (Tab. 6-1, S. 51). Zwei Hydroxygruppen des Komplexkations sind aufgrund des sterischen Anspruchs der aromatischen Struktureinheiten nicht in die Koordination mit den Metallzentren eingebunden. Die in Abb. 6-9 gezeigte Moleküldarstellung deutet darauf hin, dass die Konformation des Komplexes maßgeblich durch die Assoziation über die Anionen bestimmt wird. In diesem ausgeprägteren H-Brückenbindungssystem bilden sämtliche Akzeptorzentren der Anionen gegabelte (engl. bifurcated) Wasserstoffbrücken (Tab. 6-2, S. 58) mit nahezu idealer Geometrie aus (O-H--O 166.3-175.0°). Das in den konvexen Molekülbereich hineinragende Sauerstoffatom des Acetat-lons bildet eine nahezu symmetrische gegabelte H-Brückenbindung aus (H3···O2' 1.79 Å, H4···O2' 1.82 Å). Dabei werden die beteiligten HO-CH₂-Gruppen in die energetisch ungünstige anticlinale Konformation gezwungen. Das zweite Sauerstoffatom des Anions bildet eine intermolekulare Wasserstoffbrücke zu der OH-Gruppe des Liganden aus, welche nicht an der Komplexierung des Metallzentrums beteiligt ist. Als Nebenkomponente dieser gegabelten H-Brückenbindung liegt ein schwacher C-H···O-Kontakt zum Methylenwasserstoffatom der Hydroxymethylgruppe vor (C14-H14···O1' 2.57 Å).

Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle zeigen keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich Konformation und Koordinationsverhalten. Aus diesem Grund und der Übersichtlichkeit halber ist in dem in Abb. 6-10 dargestellten Packungsausschnitt nur eines der unabhängigen Moleküle dargestellt. Diese Struktur dokumentiert einmal mehr die Neigung der Komplexe zur Ausbildung kettenartiger Molekülaggregate. Im vorliegenden Fall sind diese Ketten untereinander durch schwache C-H···O-Kontakte (H15C···O2 2.39 Å) verknüpft, welche von den Methylwasserstoffatomen der Anionen ausgehen. Die sich hieraus ergebenden netzwerkartigen Gebilde weisen als kleinste supramolekulare Strukturmotive geschlossene 7- und 12-gliedige H-Brückenbindungssysteme auf.



Abb. 6-10: Packungsausschnitt des Komplexes **36**. Die geschlossenen H-Brückenbindungssysteme sind durch Schraffur hervorgehoben.

Atome	Symmetrie	Distan	zen (Å)	Winkel (°)
D-H···A		D…A	H…A	D-H…A
33				
O1-H1'···Cl2 O2-H2'···Cl1 O3-H3'···Cl1 O4-H4'···Cl2	x-0.5, -y+0.5, z+1 -x+1, -y, -z+1 x, y, z -x+1, -y, -z+1	2.986 3.034 3.051 2.998	2.193 2.329 2.181 2.265	162.6 144.5 160.6 174.3
34				
01-H1'···04G1 02-H2'···04G2 03-H3'···01G2 04-H4'···04G1 C7-H7A···02G2 C7-H7B···04G1 C7-H7B···01G1 C3-H3···01G2	x-1, y, z -x+2, -y+2, -z+1 x-1, y, z -x+1, -y+1, -z x, y, z x, y, z x, y, z -x+2, -y+1, -z+1	2.984 2.870 2.730 2.893 3.548 3.353 3.345 3.513	2.449 2.192 2.132 2.119 2.580 2.518 2.579 2.605	123.7 140.0 129.8 157.2 176.5 144.2 136.0 167.4
35				
01-H1'···03 02-H2'···01G1 03-H3'···03A 04A-HA4'···04 01A-H1A'···02G1 02A-H2A'···02G2 C3A-H3A···04G2	-x+1, -y, z x, y, z -x+0.5, -y, z+0.5 -0.25+x, y-0.25, -0.25+z x, y, z x, y, z x, y, z+1	2.605 3.036 2.519 2.393 2.874 2.810 3.191	1.782 2.251 1.711 1.602 2.024 2.016 2.383	162.5 160.4 157.9 161.3 177.6 163.1 145.1
36				
O2-H2…O5 O3-H3'…O6 O4-H4'…O6 O2A-H2A'…O5A O3A-H3A'…O6A O4A-H4A'…O6A C14C-H14G…O5A C14B-H14E…O5 C15-H15C…O2	x+1, y, z x, y, z -x, -y+1, -z x+1, y, z x, y, z -x-1, -y, -z-1 x, y, z x, y, z -x, -y, -z	2.690 2.595 2.640 2.693 2.591 2.632 2.353 3.358 3.341	1.873 1.780 1.823 1.890 1.787 1.816 2.564 2.562 2.388	175.0 172.2 174.8 166.3 166.4 173.3 138.6 139.4 171.9

Tab. 6-2: H-Brückenbindungen in den Strukturen der Komplexe 33 - 36.

6.2. Kristallstrukturen der Nickel(II)-Komplexe von dhmp

Das Diol dhmp liefert mit NiCl₂ · $6H_2O$, Ni(NO₃)₂ · $6H_2O$, NiSO₄ · $7H_2O$ und Ni(OTos)₂ · $6H_2O$ die 2:1-Komplexe **37** - **40** als grüngefärbte prismatische Kristalle, welche röntgenkristallographisch untersucht wurden. Die Strukturdaten der Komplexe sind im Anhang aufgeführt.

6.2.1. Komplex [Ni(dhmp)₂]Cl₂ · H₂O (37)

Für den NiCl₂-Komplex **37** wurde die Raumgruppe $P2_1/a$ ermittelt. Da die Zellkonstanten nur unwesentlich von denen des entsprechenden Cu(II)-Komplexes (**33**) abweichen, dürften strukturelle Gemeinsamkeiten zwischen den beiden Komplexen vorliegen. Dennoch besteht ein wesentlicher Unterschied darin, dass die Einheitszelle des Ni(II)-Komplexes ein halbes Molekül Wasser enthält. Obwohl die Wasserstoffpositionen des H₂O-Moleküls nicht bestimmt werden konnten, lässt sich aufgrund der CI-O-Abstände von ca. 3.3 Å bzw. aus dem CI-O-CI-Bindungswinkel von 119.7° auf eine Koordination des H₂O-Moleküls mit den Chlorid-Ionen schließen. In Abb. 6-11 sind diese Koordinationsverhältnisse schematisch dargestellt.



Abb. 6-11: Ausschnitt aus der Packung des Nickel(II)-Komplexes 37.

Der Ni(II)-Komplex **37** weist ebenfalls die dem Kupfer-Komplex **33** zugrunde liegende schichtartige Packungsstruktur auf (siehe Kapitel 6.1, Abb. 6-3, S. 50). Allerdings sind in jeder zweiten Anionenschicht die Wassermoleküle untergebracht, so dass das Akzeptorpotenzial der Chlorid-Ionen innerhalb dieser Schichten durch

Wasserstoffbrückenbildung mit vier starken Donatoren in idealer Weise ausgeschöpft wird (Tab. 6-4, S. 65). Hierbei weisen die Chlorid-Ionen eine nahezu tetraedrische Koordinationsgeometrie auf.

Der Ersatz der formisotropen Chlorid-Ionen durch Anionen mit planarem oder tetraedrischem Bau wie Nitrat- bzw. Sulfat-Ion führt zum Verlust der für die Komplexe **33** und **37** typischen Schichtstruktur.

6.2.2. Komplex [Ni(dhmp)₂)](NO₃)₂ (38)

Für den Ni-Komplex **38** kann als Struktureinheit eine zentrosymmetrische Anordnung zweier Kationen definiert werden, die durch einen ungewöhnlich geringen intermolekularen Abstand (O3···O3' 2.46 Å) gekennzeichnet ist (Abb. 6-12). Die Aufklärung der Bindungsverhältnisse zwischen den Kationen erwies sich jedoch als schwierig, da die Position des Wasserstoff-Atoms H3' nicht unmittelbar durch Differenzfouriersynthese zugänglich war. Als Möglichkeit zur Ermittlung der realen Lage dieses H-Atoms wurde daher eine geometrische Analyse auf der Grundlage sinnvoller H-Brückenkontakte vorgenommen. Aufgrund des geringen Molekülabstandes ist eine direkte Verknüpfung der beiden Kationen unwahrscheinlich, da hierdurch eine energetisch ungünstige Wasserstoffbrückengeometrie resultieren würde. Realistischer erscheint die Koordination von H3' mit dem fehlgeordneten Nitrat-Ion; die Schwerpunktlage dieses Anions fällt mit dem Symmetriezentrum der Einheitszelle zusammen.



Abb. 6-12: Struktureinheit des Komplexes 38.

Die Packungsstruktur von **38** (Abb. 6-13) verdeutlicht den hohen Vernetzungsgrad der Ionen. Nahezu alle an der Koordination beteiligten Donor- und Akzeptorzentren bilden gegabelte Wasserstoffbrücken aus. Ein Hinweis auf das Vorhandensein schwacher C-H···O-Kontakte ist ihre wohldefinierte Bindungsgeometrie.



Abb. 6-13: Ausschnitt aus der Packung von Komplex 38.

Je nach Acidität des Donors lassen die C-H···O-Kontakte eine ausgeprägte Tendenz zur linearen Anordnung der beteiligten Atome erkennen. Dies verdeutlichen auch die in Tab. 6-4 (S. 65) zusammengefassten Daten. Sie bewegen sich im Größenbereich der für diesen Bindungstyp in der Literatur aufgeführten Daten.

Wird das oben genannte Abstandskriterium zugrunde gelegt, so ist die Packungsstruktur des Komplexes **38** aus dimeren, über Anionen verknüpfte Untereinheiten aufgebaut, welche ihrerseits über weitere Nitrat-Ionen vernetzt sind.

6.2.3. Komplex [Ni(dhmp)₂]SO₄ (39)

Aufgrund der Zweiwertigkeit des Anions liegen beim NiSO₄-Komplex **39** völlig andere strukturelle Verhältnisse vor, wenngleich das tetraedrische Sulfat-Ion ähnlich stark vernetzend wirkt wie das trigonal-planare Nitrat-Ion. Der in Abb. 6-14 dargestellte Strukturausschnitt verdeutlicht, dass die große Zahl der Wechselwirkungen im Kristall einen Einfluss auf die Konformation des Kations haben. Dies ist auch durch die räumliche Orientierung der beiden *least square*-Ebenen des Kations, welche durch die aromatische Baugruppe des jeweiligen Liganden definiert sind, erkennbar. Nehmen diese Ebenen beim Komplex **38** noch eine annähernd orthogonale Orientierung (89.91°) ein, so verringert sich ihr Winkel im Komplex **39** auf 75.9°. Auch die N-Ni-N-Sequenz zeigt mit 172.3° eine deutliche Abweichung von der Idealgeometrie (Tab. 6-3, S. 63).



Abb. 6-14: H-Brückenbindungsmuster des Komplexes 39.

Die strukturellen Unterschiede zwischen den beiden Komplexen zeigen sich auch in den von den Aryleinheiten ausgehenden Wechselwirkungen, die im Komplex **39** einen maßgeblichen Beitrag zur Gitterenergie liefern. Die Komplexkationen sind so ineinander gesetzt, dass ihrem orthogonalen Bau entsprechend eine stapelartige Anordnung der Pyridyleinheiten in Richtung der kristallographischen a- und b-Achse resultiert (Abb. 6-15). In diesen Richtungen beträgt der Abstand zwischen den aromatischen Baueinheiten 3.6 Å bzw. 4.0 Å. Die Assoziation der Ionen über H-Brückenbindungen und die van-der-Waals-Kontakte zwischen den aromatischen Baugruppen wirken in die gleiche Richtung. Sie erklären das Zustandekommen der kompakten Packungsstruktur dieses Komplexes.



Abb. 6-15: Packungsstruktur des Komplexes **39**. Die in Richtung der a- und b-Achse verlaufende Stapelung der Aryleinheiten ist durch Schattierung kenntlich gemacht.

	37	38	39	40
Bindungslängen (Å)				
Ni1-O1 Ni1-O2 Ni1-O3 Ni1-O4 Ni1-N1 Ni1-N2	2.115 2.095 2.092 2.115 1.971(4) 1.972(4)	2.132 2.119 2.051 2.121 1.981(3) 1.970(3)	2.106 2.117 2.151 2.106 1.994(3) 1.980(3)	2.078 2.090 2.076 2.090 1.985(5) 1.981(5)
Bindungswinkel (°)				
N1-Ni1-N2 O3-Ni1-O4 O1-Ni1-O2	179.5(1) 156.2(1) 156.3(1)	177.1(1) 158.4(1) 156.4(1)	172.3(1) 155.8(1) 155.4(1)	171.1(2) 156.5 156.2
Torsionswinkel (°)				
N1-C5-C7-O2 N1-C1-C6-O1 N2-C8-C13-O3 N2-C12-C14-O4	-19.2(6) -7.9(6) -19.3(6) -7.2(6)	8.7(6) -5.0(5) 0.5(4) -13.8(5)	10.2(4) -0.4(4) 16.9(4) 20.0(4)	14.0(8) -4.2(8) 11.0(8) 3.9(10)

Tab. 6-3: Ausgewählte konformative Parameter der Komplexe 37 - 40.

6.2.4. Komplex [Ni(dhmp)₂](OTos)₂ (40)

Der amphiphile Charakter des Anions im Komplex mit Ni(OTos)₂ (**40**) hebt das für den Komplex **39** charakteristische, durch die Aryleinheiten bedingte Ordnungsprinzip im Kristall weitgehend auf. Auf eine gewisse "Aufweitung" der Packungsstruktur deutet auch die molekulare Beweglichkeit im Kristall hin, die sich in der Fehlordnung des Anions äußert (Abb. 6-16).

Auch in diesem Komplex findet sich die kettenartige Verknüpfung der Ionen wieder. Sie erfolgt allerdings durch Ausbildung doppelstrangartiger Assoziate, die durch die unpolaren Teile der Anionen voneinander getrennt sind (Abb. 6-17).



Abb. 6-16: Molekulare Struktur des Komplexes 40. Die Fehlordnung des Anions ist durch verschieden ausgeführte Bindungen dargestellt.



Abb. 6-17: Packungsstruktur des Komplexes 40.

Atome	Symmetrie	Distan	zen (Å)	Winkel (°)
D-H…A		D…A	H…A	D-H…A
37				
01-H1'···Cl2 02-H2'···Cl1 03-H3'···Cl1 04-H4'···Cl2 01W···Cl2 01W···Cl2	x, y, z -x+0.5, y-0.5, -z+1 x, y, z -x, -y, -z x, y, z -x+0.5, y+0.5, -z	3.036 2.989 2.987 3.037 3.295 3.338	2.221 2.178 2.181 2.217	172.9 170.5 167.4 179.5
38				
O1-H1'···O6 O2-H2'···O8 O2-H2'···O9 O3-H3'···O9 C6-H6A···O5 C6-H6B···O8	x+1, y, z x, y, z x, y, z -x, -y+1, -z+2 x-1, y, z x-1, y, z	2.718 2.778 2.872 2.949 3.442 3.213	1.900 2.133 2.158 2.107 2.645 2.346	175.3 135.5 145.7 170.3 137.4 148.5
39				
O1-H1'···O5 O2-H2'···O6 O3-H3'···O8 O4-H4'···O6 C13-H13A···O7 C13-H13B···O5	x, y+1, z x+1, y, z x+1, y+1, z x+1, y+1, z x+1, y+1, z x, y+1, z	2.549 2.575 2.699 2.658 3.200 3.291	1.739 1.794 1.892 1.892 2.343 2.500	169.5 158.6 167.7 173.4 148.3 139.7
40				
O1-H1'···O3G1 O2-H2'···O3G2 O3-H3'···O1G1 O4-H4'···O1G2	- <i>x</i> +1, - <i>y</i> +1, - <i>z</i> +1 - <i>x</i> , - <i>y</i> +1, - <i>z</i> +1 <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> +1 - <i>x</i> +1, - <i>y</i> +1, - <i>z</i> +1	2.642 2.579 2.644 2.632	1.824 1.800 1.828 1.812	174.9 158.1 173.1 179.6

Tab. 6-4: H-Brückenbindungen in den Strukturen der Komplexe 37 - 40.

6.3. Kristallstrukturen der Cobalt(II)-Komplexe von dhmp

Die Kristallisation von 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin (dhmp) mit $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ und $Co(SCN)_2$ aus H_2O/E thanol liefert jeweils rotgefärbte Kristalle.

6.3.1. Komplex [Co(dhmp)₂]SO₄ (41)

Abweichend vom Ni(II)-Komplex **39** kristallisiert der entsprechende Co(II)-Komplex **41** in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. Obwohl sich die Ordnungszahl der Schweratome in diesen Strukturen um nur eine Einheit unterscheiden, weisen die Kationen konformative Unterschiede auf. Dies verdeutlicht auch der Vergleich der aus den Tab. 6-3 (S. 63) und Tab. 6-5 hervorgehenden konformativen Daten.

	41	42
Bindungslängen (Å)		
Co1-O1 Co1-O2	2.161(4) 2.139(4)	2.105
Co1-O3 Co1-O4	2.152(4) 2.137(4)	2.111
Co1-N1 Co1-N2 Co1-N3 Co1-N4	2.043(4) 2.047(4)	2.211(8) 2.207(7) 2.050(9) 2.032(9)
Bindungswinkel (°)		
N1-Co1-N2 O3-Co1-O4 O1-Co1-O2	162.0(2) 148.9(2) 148.6(2)	151.4(3)
N2-Co1-N3 N1-Co1-N4	140.0(2)	109.1(3) 109.0(3)
Torsionswinkel (°)		
N1-C5-C7-O2 N1-C1-C6-O1 N2-C8-C13-O3 N2-C12-C14-O4	6.1(8) -11.0(6) -18.1(7) 1.5(8)	22.6(12) 21.8(13)

Tab. 6-5: Ausgewählte konformative Parameter der Komplexe 41 und 42.

Dennoch lassen sich im Packungsaufbau der beiden Strukturen **39** und **41** Ähnlichkeiten erkennen (Abb. 6-18). Auch den Komplex **41** zeichnet eine kompakte Anordnung der Kationen aus. Bedingt durch die stärkeren Neigungswinkel der beiden Liganden, wie sich auch im N-Co-N-Winkel von 162.0° zeigt, weisen die in Richtung der b-Achse angeordneten aromatischen Baugruppen nicht mehr die streng parallele Ausrichtung auf.


Abb. 6-18: Packungsstruktur des Komplexes 41 in Blickrichtung der c-Achse.

6.3.2. Komplex [Co(dhmp)₂(SCN)₂] (42)

Die strukturelle Besonderheit des Komplexes mit $Co(SCN)_2$ (**42**) und der Unterschied zu den anderen untersuchten Komplexen besteht in der Koordination der Anionen am Metallatom, wodurch sich die Koordinationssphäre CoN_4O_2 ergibt (Abb. 6-19). In ihr nehmen die beiden Thiocyanat-Ionen (korrekter handelt es sich um Isothiocyanat-Ionen, da die Koordination am Metallatom über den Stickstoff und nicht über den Schwefel erfolgt) eine cisoide Stellung ein; der Winkel N3-Co1-N4 beträgt 91.2°. Die fehlende Einbindung zweier OH-Gruppen in die Koordination mit dem Metallatom bewirkt zweierlei: Zum einen führt sie zu einer Verringerung sterischer Spannung, was sich auch darin zeigt, dass die quadratische Basisfläche des Koordinationspolyeders eine regelmäßigere Geometrie aufweist. Andererseits unterhalten die Akzeptorpositionen dieser funktionellen Gruppen klassische Wasserstoffbrücken.



Abb. 6-19: Molekulare Darstellung des Komplexes 42.

Die Verfügbarkeit dieser zusätzlichen H-Brückenakzeptoren sowie die Einschränkung der koordinativen Möglichkeiten durch die linear gebauten Anionen führt zu einem schichtartigen Aufbau der Kristallpackung, deren Struktur in Abb. 6-20 gezeigt ist. Innerhalb der Schichten (Abb. 6-21) sind die H-Atome der mit dem Schwermetallatom koordinierten Funktionalitäten mit den "freien" OH-Gruppen der Liganden verknüpft (O-H…O 1.81 Å, 1.82 Å). Deren H-Atome stellen gleichzeitig die Donorzentren für die Koordination mit dem Schwefelatom der Anionen dar (O-H…S 2.37 Å, 2.63 Å, Tab. 6-6, S. 69).



Abb. 6-20: Schichtartiger Aufbau der Kristallpackung von Komplex 42.



Abb. 6-21: Koordinationsverhalten des Komplexes 42.

Der kürzeste interatomare Abstand zwischen den in den Randbereichen der Schichten (Abb. 6-20) lokalisierten Schwefel-Atome beträgt ca. 4.7 Å und bewegt sich somit jenseits einer denkbaren S-S-Interaktion. Die Wechselwirkungen zwischen den Schichten reduzieren sich somit allenfalls auf schwache C-H···S-Kontakte. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen derart schwachen Donoren und Akzeptoren waren allerdings bisher nicht Gegenstand systematischer Untersuchungen⁸⁸. Ob solche Wechselwirkungen tatsächlich vorliegen und welches Gewicht ihnen für die Stabilisierung von Kristallstrukturen zukommt, entzieht sich somit einer sinnvollen Diskussion.

Atome	S <i>y</i> mmetrie	Distan.	zen (Å)	Winkel (°)
D-H…A		D…A	H…A	D-H…A
41				
O1-H1'…O5	- <i>x</i> +0.5, <i>y</i> +0.5, - <i>z</i> +0.5	2.599	1.734	170.4
O2-H2'…O8	- <i>x</i> +0.5, <i>y</i> -0.5, - <i>z</i> +0.5	2.601	1.699	145.3
O3-H3'…O6	- <i>x</i> +0.5, <i>y</i> +0.5, - <i>z</i> +0.5	2.559	1.679	171.6
O4-H4'…O7	- <i>x</i> +0.5, - <i>y</i> +0.5, - <i>z</i>	2.577	1.669	173.0
42				
O1-H1'···O4	<i>x</i> , - <i>y</i> -0.5, <i>z</i> +0.5	2.630	1.811	178.2
O2-H2'…S2	<i>x</i> , - <i>y</i> +0.5, <i>z</i> +0.5	3.175	2.372	166.7
O3-H3'…O2	<i>x</i> , - <i>y</i> +0.5, <i>z</i> +0.5	2.639	1.820	178.0
O4-H4'…S1	<i>x</i> , - <i>y</i> -0.5, <i>z</i> +0.5	3.196	2.628	127.6

Tab. 6-6: H-Brückenbindungen in den Strukturen der Komplexe 41 und 42.

6.4. Strukturvergleich der Komplexe 33 - 42

In den untersuchten Komplexen weist das Schwermetallatom die angestrebte Koordinationszahl 6 auf. Mit Ausnahme des Komplexes **42** ist seine Koordinationsumgebung vom Typ N_2O_4 . Es liegen jedoch konfigurative Unterschiede zwischen den Komplexen der Struktur MN_2O_4 vor, wobei die *trans*-Anordnung der Pyridin-N-Atome eindeutig bevorzugt wird. Eine Ausnahme bildet lediglich der zweikernige Komplex **36**, in dem diese Gruppen eine *cisoide* Lage einnehmen. Alle Ni(II)-Komplexe, die einkernigen Cu(II)-Komplexe (außer **35**) sowie der Co(II)-Komplex **41** weisen einen gestauchten Koordinationspolyeder auf, dessen axiale Positionen vom Pyridin-N eingenommen werden. In den Komplexen **35** und **36** dagegen ist der Oktaeder gestreckt, und die O-Atome besetzen die axialen Positionen. Die äquatorialen Lagen sind durch jeweils zwei N- und O-Atome belegt. In der MN_4O_2 -Koordinationsstruktur im Komplex **42** werden die axialen Positionen von N-Atomen besetzt. In diesem Falle liegt ebenfalls eine in axialer Richtung gestreckte Oktaederstruktur vor.

⁸⁸ G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.

In nahezu allen untersuchten Komplexen wirkt das 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin als dreizähniger Ligand. Seine eingeschränkte konformative Beweglichkeit führt dazu, dass die Anordnung seiner beiden Sauerstoffatome mit dem Schwermetallatom stets von der Linearität abweicht. Somit nimmt auch die Basisfläche des Koordinationspolyeders die Form eines mehr oder weniger stark abgewinkelten Quadrats an. Erst beim Cobaltkomplex **42**, in dem die beiden Anionen mit dem Metallion koordiniert sind und demzufolge das 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin als zweizähniger Ligand wirkt, ist diese Verzerrung weitgehend aufgehoben.

Das Packungsverhalten der Komplexe wird maßgeblich durch die Wertigkeit und Geometrie der Anionen sowie durch ihr Koordinationsverhalten bestimmt.

Die Komplexe **33** und **37** zeichnen sich dadurch aus, dass sich gleichartig geladene Ionen jeweils in Schichten anordnen, deren Ausdehnung in beiden Strukturen nahezu identisch ist. Es zeigen sich aber auch gewisse Unterschiede im Aufbau der Anionenschichten. Obwohl die Nickel-Salze in Form ihrer Hydrate eingesetzt wurden, finden sich Wassermoleküle nur in der Struktur des Komplexes **37**. Sie sind dort in jede zweite Anionenschicht eingelagert. Grund für dieses Verhalten ist die vergleichbare Größe von Wassermolekülen und Chlorid-Ionen und die damit verbundene gegenseitige Ersetzbarkeit im Kristall.

Eine interessante Möglichkeit für den Strukturvergleich bietet auch der unterschiedliche räumliche Bau der Anionen. In der Reihenfolge SO_4^{2-} bzw. CIO_4^- , NO_3^- , SCN^- erfolgt der Übergang von dreidimensionalen, tetraedrisch gebauten Anionen zu solchen mit planarer und schließlich linearer Struktur.

In der Struktur des Kupfer(II)-Komplexes **34** sind die Ionen strangartig miteinander verknüpft. Die Zahl der funktionellen Gruppen im Kation sowie der Ladungszustand des Anions machen eine solche Anordnung, in der die Anionen paarweise zwischen den Komplexkationen zu finden sind, verständlich. Durch diese Anordnung wird allerdings nur die Hälfte der Akzeptorpositionen der Anionen zur Ausbildung starker H-Brückenbindungen genutzt.

Beim Kupfer(II)-Komplex **35** resultiert aufgrund der Deprotonierung einer OH-Gruppe im Komplexkation und der damit einhergehenden Halbierung der Perchlorat-Ionenzahl ein anderer Strukturaufbau. Die Funktionalitäten des Kations lassen sich hier nicht mehr in vollem Umfang zur Koordination mit den Anionen nutzen. Folglich muss eine direkte Verknüpfung der Kationen erfolgen. Im gegebenen Fall bauen diese ein dichtes dreidimensionales Netzwerk auf.

Das Sulfat-Ion in den Komplexen **39** und **41** verhält sich völlig anders. Dies kommt auch in den IR-Spektren der beiden Komplexe zum Ausdruck. Die Deformation des SO₄-Tetraeders ist im Komplex **39** so stark ausgeprägt, dass die ansonsten verbotene Bande der symmetrischen Valenzschwingung der SO₄-Gruppe auftritt. Diese Komplexe sind ein Beispiel dafür, dass die Geometrie des Anions einen dominierenden Einfluss auf die

Packungsstruktur ausübt. Von allen untersuchten Komplexen zeigt das Sulfat-Ion den höchsten Vernetzungsgrad, da seine Akzeptoren starke Wasserstoffbrückenbindungen zu vier komplexen Kationen ausbilden. Eine weitere Assoziation erfolgt durch einen zusätzlichen schwachen H-Brücken-Kontakt jedes dieser Akzeptoren. Die Vielzahl dieser Verknüpfungen sowie die erkennbare Stapelwechselwirkung zwischen den aromatischen Einheiten der Liganden führen zu einer kompakten Packungsstruktur.

Organische Verbindungen neigen im Allgemeinen zur Ausbildung einer dichten Kristallpackung. Beim Komplex **42** erfordert eine solche Packung eine andere Molekülkonfiguration. Die lineare Struktur des Thiocyanat-Ions und seine ausgeprägte Neigung zur Koordination sowohl über das Stickstoff- als auch über das Schwefelatom lassen es offensichtlich nicht zu, dass das Diol als dreizähniger Ligand gebunden wird. Das Thiocyanat-Ion fungiert selbst als Ligand und nimmt in der Koordinationsumgebung des Schwermetallatoms die räumlich günstige cisoide Lage ein. Die in diese Koordination nicht einbezogenen OH-Gruppen bilden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus, in welche auch das Schwefelatom des Anions einbezogen ist.

Erfolgt der Ersatz der typisch anorganischen Anionen durch solche organischer Natur wie Acetat oder Tosylat, so bilden sich 1:2-Komplexe mit eigener Charakteristik aus.

Im Falle des zweikernigen Cu(II)-Komplexes **36** erfolgt die Komplexierung des Metalls über die NO₂- sowie NO-Verknüpfung der dhmp-Liganden. Da bereits das Kupfer(II)-acetat als zweikerniger Komplex anfällt, könnte der Salzkomponente bei der Bildung dieses Komplexes eine Templatwirkung zufallen. Durch die unkomplexierte OH-Gruppe und das Koordinationsverhalten der Acetat-Ionen entstehen kettenartige, über H-Brückenbindungen verknüpfte Molekülaggregate, die untereinander schwache C-H…O-Kontakte unterhalten.

Der amphiphile Charakter der Tosylat-Ionen in **40** bewirkt einen Strukturaufbau, in dem die Assoziation der Ionen in einer Richtung verloren geht und der Grad der Vernetzung im Vergleich zum Sulfat-Ion vermindert wird. Statt dessen werden hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den unpolaren Molekülteilen der Anionen aufgebaut.

6.5. Überlegungen zum Polymeraufbau

Mit Ausnahme der Strukturen **36** und **42** sind die Komplexkationen durch hohe Symmetrie und eine weitgehend starre Struktur gekennzeichnet. Sie weisen zwei senkrecht zueinander orientierte Symmetrieebenen auf. Im Kristall wird diese Symmetrie jedoch durch packungsbedingte Effekte und aufgrund der Koordination in mehr oder weniger starkem Maße gestört. Zur Darstellung der Symmetrieverhältnisse ist in Abb. 6-22 das Kation in ein orthogonales Ebenensystem projiziert, dessen Schnittpunkt mit der Lage des Metallzentrums zusammenfällt. Beim ungestörten System repräsentieren die Ebenen A und B die Symmetrieebenen des Moleküls. Wird die Lage eines Liganden in der A-Ebene fixiert, so entsprechen die beiden Winkel α und β der Auslenkung des zweiten Liganden aus der A- und B-Ebene. Diese beiden Winkel stellen daher geeignete Parameter zur Beschreibung der konformativen Unterschiede der Kationen in den untersuchten Strukturen dar und entsprechen der Abweichung der Komplexgeometrie von den Idealverhältnissen.



Abb. 6-22: Darstellung der Symmetrieverhältnisse im Komplexkation.

Die Größe des Winkels β ergibt sich unmittelbar aus der räumlichen Lage der beiden "*least square mean planes*" zueinander, die sich auf einfache Weise mit den gängigen Programmsystemen zur Strukturverfeinerung (z. B. SHELXL) ermitteln lassen. Die Größe des Winkels α lässt sich annähernd aus der Abweichung der N1-M-N2-Sequenz von der Linearität ableiten. Die Werte sind in Tab. 6-7 zusammengefasst.

Tab. 6-7: Vergleich der Winkel α und β zur Beschreibung der Symmetrieverhältnisse im Komplexkation.

	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
α (°)	0.8	3.6	9.1/3.8	-	0.5	2.9	7.7	8.9	18.0	-
β (°)	71.0	77.2	87.7		75.6	89.9	75.9	84.7	85.6	-

Die durch die Kristallstrukturbestimmung einer repräsentativen Zahl diskreter Komplexverbindungen gewonnenen Informationen stellen eine wichtige Basis für den Entwurf polymerer Koordinationsverbindungen dar. Der Funktion des dhmp als dreizähniger Ligand entsprechend entsteht ein konformativ starres Komplexsystem, dass auch als Komponente für die Synthese von Koordinationspolymeren Anwendung finden kann. Für eine derartige Verknüpfung der Liganden vom Typ III scheint die Wahl des Anions von besonderer Bedeutung zu sein, um die angestrebten linear bzw. gewinkelt gebauten oder hochvernetzten Polymerstrukturen zu erzeugen. Um eine möglichst lineare Verknüpfung zweier Ligandeinheiten zu gewährleisten, stellt der Winkel α ein geeignetes Kriterium für die Auswahl des Metallsalzes dar. Aufgrund der geringen Abweichung von der idealen Symmetrie (von der Linearität) stellen die Chloride die Salze der Wahl dar. Der besseren Löslichkeit wegen von CuCl₂ · 2H₂O in organischen Solvenzien gegenüber NiCl₂ · 6H₂O wurde das Kupfer-Salz zum Aufbau der Polymerstrukturen eingesetzt.

7. Strukturuntersuchungen an Koordinationspolymeren

Die Bestimmung der Struktur von Koordinationspolymeren gehört zu den schwierigsten Aufgaben auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie. Die allgemein anwendbaren Methoden haben Nachteile und Einschränkungen. Z. B. sind die gewonnenen metallhaltigen Aggregate unter GPC-Bedingungen (GPC – Gelpermeabilitätschromatographie) nicht stabil.

Ebenso lassen massenspektrometrische Untersuchungen aufgrund der Instabilität der Komplexverbindung in der Matrix keine Aussagen zur Struktur zu. Diese Stabilitätsprobleme hängen sehr wahrscheinlich mit der Labilität der Metall-Ligand-Bindungen zusammen.

So wurden die erhaltenen Feststoffe IR-spektroskopisch untersucht. Auf die IR-Ergebnisse wird im folgenden Kapitel näher eingegangen. Des weiteren wurden die jeweils gewünschten Komplexzusammensetzungen durch elementaranalytische Untersuchungen bestätigt. Ein zusätzliches Indiz für eine gelungene Reaktion war die Niederschlagsbildung verbunden mit einer Farbänderung sowie die zum Teil schwere Löslichkeit der Feststoffe.

7.1. IR-spektroskopische Untersuchungen

Das Auftreten neuer Absorptionsbanden bzw. charakteristische Bandenverschiebungen beim Vergleich der IR-Spektren der Koordinationspolymere mit denen der Ausgangsverbindungen lassen auf eine erfolgreiche Komplexierung schließen. Auf die einzelnen Veränderungen soll im Folgenden eingegangen werden.

7.1.1. Ag(I)-Komplexe der Liganden vom Typ I und II

Die Komplexierung der Liganden vom Typ I mit AgCF₃SO₃ lässt sich im IR-Spektrum anhand des zusätzlichen Auftretens der typischen Absorptionsbanden des Anions von Silber(I)-trifluormethansulfonat nachweisen. Dies betrifft die symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung der CF₃-Gruppe im Bereich von 1230-1266 cm⁻¹, die symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung der SO₃-Gruppe bei 1035 bzw. 1165-1173 cm⁻¹ sowie die Bande bei 766 cm⁻¹, die auf eine Schwingungskopplung der C-S-Valenz- und der symmetrischen Deformationsschwingung der CF₃-Gruppe zurückzuführen ist. Außerdem finden sich typische Deformationsschwingungen bei 640 cm⁻¹ und 580 cm⁻¹ (δ_{as} und δ_{s} der SO₃-Gruppe) sowie bei 520 cm⁻¹ (δ_{as} der CF₃-Gruppe). Des Weiteren lässt sich eine Verschiebung der asymmetrischen Valenzschwingung um 10-15 cm⁻¹ nach kleineren Wellenzahlen im Vergleich zum Silber(I)-trifluormethansulfonat beobachten. In Abb. 7-1 sind diese Verhältnisse am Beispiel des Ag-Komplexes **Ag-I-3** gezeigt.

Aber auch Veränderungen zum Spektrum des reinen Liganden lassen sich erkennen. So wird z. B. beim **Ag-I-1** die Aufspaltung der out-of-plane-Deformationsbande der CH-Gruppe, die für den in 4-Stellung monosubstituierten Pyridinring steht, aufgehoben, genauso wie die

Aufspaltung der Bande bei 452 cm⁻¹. Auch kommt es aufgrund von Bandenüberlagerungen zur Verbreiterung von Absorptionsbanden (bei 766 cm⁻¹ δ_{oop} (CH) mit der Bande, die dem Anion zuzuordnen ist; bei 576 cm⁻¹ δ_{oop} (Ring) mit δ_s der SO₃-Gruppe). Ebenfalls auf Überlagerung von Absorptionsbanden ist die Ausbildung der Schulter in der Bande bei 641 cm⁻¹ zurückzuführen (δ_{ip} des Ringes mit δ_{as} der SO₃-Gruppe).

Bei den Ag(I)-Komplexen der Typ II-Liganden ist die Überlagerung von Banden noch viel stärker ausgeprägt als bei denen der Liganden vom Typ I. So überschneiden sich die starken Absorptionsbanden der Ester-(C-CO-O)- und der -(O-CH₂-C)-Valenzschwingung mit denen der CF₃SO₃-Gruppe, und es kommt zu einer Verbreiterung. Erkennbar ist wieder eine den Ag(I)-Komplexen der Liganden vom Typ I analoge Verschiebung der asymmetrischen Valenzschwingung der SO₃-Gruppe zu niederen Frequenzen. Die Bande der C=O-Valenzschwingung, die im freien Liganden eine Aufspaltung erfährt, ist im Komplex nur noch als einzelne breite Absorptionsbande zu erkennen. Möglicherweise ist dies auf eine erzwungene Konformationsänderung in der Ethylestergruppe bei der Komplexierung zurückzuführen. Nachweisbar ist auch das Auftreten einiger neuer Banden bei ca. 640 und 518 cm⁻¹ sowie im Fall des Ag-Komplexes **Ag-II-6** noch bei 575 cm⁻¹. Sie lassen sich auf das Vorhandensein des Anions zurückführen und stehen für die entsprechenden Deformationsschwingungen, die vom Anion ausgeführt werden (siehe oben).



Abb. 7-1: Vergleich der IR-Spektren: a) AgCF₃SO₃, b) Polymer Ag-I-3 und c) Ligand 3.

Aus dem Vergleich der IR-Spektren sowie aus dem Verhalten bei der Komplexbildung (Niederschlagsbildung, Farbänderung, Schwerlöslichkeit) kann auf eine erfolgreiche Komplexierung geschlossen werden. Obwohl keine Verschiebung der Ringvalenzschwingung zu erkennen ist - dies ist auf die verminderte Ionenladung zurückzuführen - wird der Pyridinstickstoff als Donor für Ag(I) wirken, da er im Gegensatz zum Sauerstoff sein bevorzugter Koordinationspartner ist. Die Verschiebung der asymmetrischen Valenzschwingung könnte ein Indiz dafür sein, dass das CF₃SO₃-Anion, welches zuvor am Ag(I) schwach koordiniert war, nun aufgrund der Komplexierung der N-haltigen Liganden aus der Koordinationsphäre des Kations verdrängt wurde.

7.1.2. Cu(hfacac)₂-Komplexe der Liganden vom Typ I

Der Vergleich der IR-Spektren der polymeren Cu(hfacac)₂-Komplexe mit dem des reinen [Cu(hfacac)₂] lässt eine Vielzahl von Unterschieden erkennen. Die Streckschwingung der Carbonylgruppe verschiebt sich um ca. 20 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen. Dies ist auf eine Bindungsstabilisierung zurückzuführen, die durch die Koordination der aromatischen Liganden hervorgerufen wird. Sie vermindern den Elektronensog des Kupfers von der hfacac-Einheit. Eine Zuordnung der einzelnen Banden im Bereich 1646-1599 cm⁻¹ ist dagegen nicht möglich, da sie sehr eng beieinander liegen. Diese große strukturierte Bande wird sowohl durch die Valenzschwingungen (C=C) und (C=O) des hfacac-Liganden als auch von den Ringvalenzschwingungen des aromatischen Liganden verursacht. Im Vergleich zu den Ausgangsspektren ist diese aber beträchtlich zu höheren Frequenzen verschoben. Die gleiche Verschiebungstendenz lässt sich auch bei der CH-Deformationsschwingung des Chelatringes beobachten. Während die C=C-Valenzschwingung bei 1257 cm⁻¹ erhalten bleibt, ändern sich die Valenzschwingungen der CF₃-Gruppe mehr oder weniger stark. Die Bande bei 1229 cm⁻¹ wird nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben, während die bei 1145 cm⁻¹ nahezu konstant ist. Die Deformationsschwingungen der CF₃-Gruppe sowie des Chelatringes lassen sich wiederum gut zuordnen, da sie nicht so stark von Banden des überlagert werden. Die durch diese Schwingungen Liganden hervorgerufenen Absorptionsbanden sind nach niederen Frequenzen verschoben. Die Cu-O-Bande lässt sich in den Spektren aufgrund von Überlagerungen und geringer Intensität nicht erkennen. Die genannten Veränderungen sind in Tab. 7-1 noch einmal für alle synthetisierten Komplexe auf Cu(hfacac)₂-Basis vergleichend gegenübergestellt und in Abb. 7-2 anschaulich am Beispiel des Cu-I-1 verdeutlicht.

Bande	[Cu(hfacac)₂]	Cu-l-1	Cu-l-2	Cu-l-3-b
	40.47	1071	1000	4074
v(C=O)	1647 (1615)	1671	1669	1671
v(C=C) Chelatring	1561	1646-1599	1646-1613	1647-1601
+ v(C=O)	1535			
δ (CH) Chelatring	1484-1468	1532-1512	1532-1509	1532-1513
v(C=C) Chelatring	1257	1256	1257	1257
$v(CF_3)$	1345			
	1229	1203	1210	1203
	1145	1151	1150	1148
$\delta(CF_3)$	807	791	794	792
δ(Chelatring)	676	662	662	662
$\delta_{s}(CF_{3})$	594	577	577	578

Tab.	7-1: Vergleich	ausgewählter	IR-Banden c	ler polymeren	Cu(hfacac) ₂ -K	complexe m	it [Cu(hfacac) ₂]
		0			\ /=		L (/

Auffallend beim **Cu-I-1** ist außerdem die Verschiebung der v(C=C) von 2208 cm⁻¹ im freien Liganden zu 2197 cm⁻¹ im polymeren Komplex. Dies deutet auf eine veränderte Umgebung der Dreifachbindung und damit auf ein mögliches anderes Verknüpfungsmuster hin. In den Spektren der anderen beiden Koordinationspolymere auf dieser Basis lässt sich eine derartige Frequenzerniedrigung nicht erkennen. Eine mögliche Erklärung für ein solches Verhalten findet sich im Kapitel 7.2.2 an späterer Stelle.

Die IR-Auswertung bestätigt die Koordination der aromatischen Ligandsysteme am Kupferzentrum. Aus den Verschiebungen zu höheren Wellenzahlen im Bereich der Valenzschwingungen lässt sich schlussfolgern, dass durch die gebildete oktaedrische Koordinationssphäre zu einer Bindungsstärkung in der Cu(hfacac)₂-Einheit kommt im Vergleich zum quadratisch planaren Komplex [Cu(hfacac)₂].



Abb. 7-2: Vergleich relevanter IR-Bereiche: a) [Cu(hfacac)₂], b) Komplex Cu-I-1 und c) Ligand 1.

7.1.3. Cu(II)-Komplexe der Liganden vom Typ III

Die Unterschiede in den IR-Spektren der Cu(II)-Komplexe der hydroxymethyl-substituierten Liganden und der freien Liganden sind anderer Natur als die der Silber- und Cu(hfacac)₂-Komplexe. Die Veränderungen sind vollständig dem veränderten Schwingungsverhalten des komplexierten N-haltigen Liganden zuzuschreiben, da keine störenden Banden seitens des Anions existieren.

Auffällig ist die drastische Verschiebung der O-H-Valenzschwingung zu niederen Wellenzahlen aufgrund der Beteiligung der OH-Gruppen an der Komplexbildung. Obwohl der Bereich von 3500-2500 cm⁻¹ durch eine sehr breite Bande charakterisiert ist, lässt sich die OH-Valenzschwingung, die der Metallchelatbrücke zugeordnet werden kann, doch deutlich erkennen. Einen zusätzlichen Hinweis auf diese Art der Komplexbildung zeigen die relativ starke Verschiebung der in-plane-Deformationsschwingung der C-OH-Gruppierung sowie die zu niederen Frequenzen verschobene C-O-Valenzschwingung. Die Zuordnung der C-OH-inplane-Deformationsschwingung in den polymeren Komplexen ist aufgrund der geringen Intensität sehr schwierig. Ein Vergleich mit dem Spektrum des monomeren Cu(II)-Komplexes von 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin (33) ist dabei sehr hilfreich. Auffällig ist neben der Verschiebung der C-O-Valenzschwingung aber auch ihre Aufspaltung und Breite. Des Weiteren deutet die Erhöhung der Ringvalenzschwingungsfrequenzen die Teilnahme des Pyridinstickstoffs an der Komplexierung an. Die anderen Ringstreckschwingungen zeigen keine nennenswerten Abweichungen. Die durch die Komplexierung von einer Veränderung betroffenen Absorptionsbanden sind in Tab. 7-2 gegenübergestellt und erlauben so einen übersichtlichen Vergleich zwischen freien Liganden, Koordinationspolymeren und monomerem Komplex 33. In Abb. 7-3 sind diese Veränderungen noch einmal an einer Beispielverbindung gezeigt. Zum Vergleich ist das Spektrum des monomeren Komplexes mit dargestellt (Abb. 7-3 a).

Da die Veränderungen im Spektrum mit denen des monomeren Komplexes **33** vergleichbar sind, die Elementaranalyse die erwartete Zusammensetzung bestätigte und die Struktur des $[Cu(dhmp)_2]Cl_2$ (**33**) durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden konnte, kann die geplante Koordination CuN₂O₄ der Liganden als wahrscheinlich angesehen werden.

Bande	dhmp	33	7	Cu-III-7	9	Cu-III-9	8	Cu-III-8
v(OH) intermol. H-Brücke bzw. Metall- chelat	3363 2778 (intramol. OH- Chelat- brücke)	3058	3395	3043	3392	3076	3376	3053
v(Ring)	1600 1577 1471	1613 1580 1479	1605 1549 1480	1615 1552 1480	1603 1550 1509	1618 1555 1508	1604 1550	1612 1552
δ _{ip} (C-OH) ν(C-O)	1411 1084	1296 1042 1025	1411 1090	1288 1066 1032	1408 1080	1287 1062 1035	1414 1081	1289 1073 1033

Tab. 7-2: Unterschiede in den IR-Spektren der Liganden vom Typ III mit denen ihrer CuCl₂-Komplexe. Zum besseren Vergleich sind die Daten des dhmp und seines entsprechenden Cu(II)-Komplexes **33** mit aufgeführt.

Die vorangestellte Diskussion zeigt, dass die Infrarotspektroskopie als Charakterisierungsmethode für Koordinationspolymere gut geeignet ist, insbesondere wenn die Spektren der Edukte denen der Produkte gegenübergestellt werden. Bei Problemfällen ist ein Hinzuziehen der Spektren von monomeren Komplexen sehr hilfreich. Somit kann durch die IR-Spektroskopie eine Aussage über eine erfolgreiche Koordinationsbildung getroffen werden. Jedoch sind Grenzen bezüglich genauer Strukturinformationen gesetzt, z. B. über Hohlräume und Schichten im Feststoff.



Abb. 7-3: Vergleich der IR-Spektren: a) $[Cu(dhmp)_2]Cl_2$, b) Komplex Cu-III-9 und c) Ligand 9.

7.2. Kristallstrukturanalyse

7.2.1. Verwendete Methoden für die Kristallisation

Um genauere Strukturinformationen über Packungsverhalten und Hohlraumausbildung zu erlangen, bietet sich die Einkristallstrukturanalyse an. Problematisch ist oftmals, dass es bei Existenz großer Hohlräume meist schwierig ist, Einkristalle von geeigneter Größe und Stabilität zu erhalten. Zudem sind die zu kristallisierenden Feststoffe vielfach kaum löslich. Findet sich ein Lösungsmittel, führt dies in der Regel zum Verlust der Metall-Ligand-Koordination, analog den massenspektrometrischen Untersuchungen. Für die Mehrzahl der hergestellten Koordinationspolymere ist deshalb die Einkristallgewinnung unmittelbar mit dem komplexbildenden Schritt verbunden. Zur Züchtung von Einkristallen der hergestellten Koordinationspolymere kamen zwei verschiedene Methoden zu Anwendung, die im Folgenden näher beschrieben werden.

7.2.1.1. Kristallisation durch Verdampfung

Diese Methode macht sich die zunehmende Übersättigung der Lösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels zunutze. Durch die behutsame Verminderung der Lösungsmittelmenge ist die Chance gegeben, dass Kristallisationskeime mit möglichst wenigen Gitterstörungen wachsen können.

Diese Kristallisationsmethode fand bei den Ag(I)-Polymeren Verwendung. Dabei wurde die Neigung des Ag(I) ausgenutzt, auch mit Nitrilen Komplexe zu bilden. Als Lösungsmittel für den polymeren Feststoff eignetes sich Acetonitril oder Benzonitril. Durch die vorhandenen Seitenketten in den Polymeren **Ag-II-4**, **Ag-II-5** und **Ag-II-6** ließen sich diese erheblich besser lösen als die unsubstituierten Ag-Koordinationspolymere **Ag-I-1**, **Ag-I-2** und **Ag-I-3**. Zur Entfernung von Schwebstoffen wurden die erhaltenen Lösungen vor der Kristallisation filtriert. Eine langsame Verdampfung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur gestattete nun die Rückbildung und Kristallisation des Koordinationspolymers. Durch diese Methode konnte zwar makroskopisch-kristallines Material gewonnen werden, es erwies sich aber leider als nicht einkristallin.

7.2.1.2. Kristallisation durch Diffusion

Eine bekannte Methode ist die Kristallisation durch Diffusion der Komponenten. Diese wurde sowohl in Lösung als auch im Gel durchgeführt.

Für die Diffusion in Lösung wurde eine alkoholische Metallsalzlösung vorsichtig über die Ligandlösung geschichtet, das Gefäß mit Parafilm verschlossen und bei Raumtemperatur ruhig gestellt (Abb. 7-4 a). Beide Lösungen wurden wie schon bei der zuvor beschriebenen Methode vor ihrem Einsatz filtriert. Im Falle der Komplexe **Cu-III-7**, **Cu-III-8** und **Cu-III-9**

bildete sich innerhalb weniger Tage ein flockenartiger Niederschlag. Die Ag(I)-Polymere **Ag-I-1**, **Ag-I-2** und **Ag-I-3** zeigten unter diesen Bedingungen Kristallisationstendenz. Dabei handelte es sich jedoch um winzige Nadeln, die für eine Einkristallstrukturanalyse nicht geeignet waren. Für die Koordinationspolymere mit Cu(hfacac)₂-Baueinheiten **Cu-I-1** und **Cu-I-3** dagegen war diese Kristallisationsmethode erfolgreich, was anhand von drei Einkristallstrukturlösungen untermauert wird. Der dritte Komplex (**Cu-I-2**) dieser Art zeigte Kristallite von dendritischer Wuchsform. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten dürfte die unsymmetrische Ausrichtung der Pyridylgruppen im aromatischen Ligandsystem sein.

Die Diffusion zweier Komponenten im Gel wird vorzugsweise für anorganische Problemstellungen, aber auch für die Kristallisation von Proteinen verwendet, wie eine Vielzahl von Veröffentlichungen belegt. Besonders findet diese Methode bei schwerlöslichen Salzen Anwendung und schien daher für die Einkristallzüchtung von Koordinationspolymere geeignet.

Diese Methode kann als eine verlangsamte Fällungsreaktion angesehen werden, bei der ein Stofftransport ausschließlich diffusionskontrolliert, d. h. ohne Konvektions- und Grenzflächenphänomene verläuft. Vorteilhaft ist das räumlich getrennte Wachstum der Keime ohne störenden Kontakt zur Gefäßwandung. Die Bildung von Agglomeraten wird so zurückgedrängt. Die Wachstumszeiten nach der Keimbildung betragen jedoch im Gegensatz zur Diffusion in Lösung mehrere Wochen oder Monate⁸⁹.

Mehrheitlich werden wässrige Gele auf Silicatbasis für diese Art der Einkristallzüchtung eingesetzt, aber auch andere Gele wie Oleate, Gelatine, Polyvinylalkohol und Agar-Agar finden Verwendung⁹⁰. Einige wenige Beispiele für die Kristallzüchtung in nichtwässrigen Gelen sind in der Literatur zu finden. Sephadex LH 20, ein alkyliertes quervernetztes Dextran, setzten *Desiraju*, *Curtin* und *Paul* für die Kristallisation der 1:1-Komplexe von Chinonen mit Hydrochinonen⁹¹ ein. Neben den organischen Donor-Akzeptor-Systemen⁹² fand Sephadex LH 20 auch für Metall-Komplexe der Quinolin-2-carbonsäure⁹³ bzw. für Metallchelate von o-Hydroxyazo-Verbindungen⁹⁴ als Gelbildner Verwendung. Nichtwässriges Poly(ethylenoxid)-Gel nutzten *Yaghi* und Mitarbeiter⁹⁵ zur Kristallisation eines ausgedehnten Netzwerkes aus Zink(II)-nitrat, Trimesinsäure und Pyridin in Ethanol.

Für die Kristallisation der Koordinationspolymere wurde ein neues Material als Gelkomponente getestet – hochdisperses und amorphes SiO₂, welches unter dem Handelsnamen Aerosil⁹⁶ erhältlich ist. Es wird durch Hochtemperaturhydrolyse aus SiCl₄ gewonnen und ist daher deutlich reiner und hat eine geringere Silanolgruppen-Dichte als das

- ⁹³ J. C. Barnes, D. G. Gallacher, *J. Chem. Soc. Pak.* **1984**, 6/2, 119.
- ⁹⁴ G. J. Desiraju, H. R. Luss, D. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100(20)*, 6375.

⁸⁹ J. Hulliger, Angew. Chem. **1994**, *106*, 151.

⁹⁰ S. L. Siub, *J. Chem. Educ.* **1985**, 62/1, 81.

⁹¹ G. R. Desiraju, D. Y. Curtin, I. C. Paul, J. Am. Chem. Soc. **1977**, 99, 6148.

⁹² a) F. G. Baddar, H. Mikhail, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2927; b) T. Sakurai, *Acta Crystallogr.* **1952**, *B24*, 403.

⁹⁵ O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1074.

⁹⁶ G. Michael, H. Ferch, *Technical Bull. Pigments* 11/1, Degussa AG.

durch einen Nassprozess gewonnene Kieselgel, welches für chromatographische Zwecke verwendet wird. Durch entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen und Oberflächenmodifikationen lässt sich Aerosil als hydrophiles oder hydrophobes Material erhalten. Entsprechend diesen Eigenschaften werden Lösungsmittel mehr oder weniger gut geliert. Für die Kristallisationsexperimente kam Aerosil 200, ein hydrophiles SiO₂ und Aerosil R816, ein hydrophobes Aerosil zum Einsatz. Das hydrophile Aerosil ist durch eine Vielzahl von Silanol- und Siloxan-Gruppen an der Oberfläche der Primärteilchen gekennzeichnet. Diese sind zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigt, entweder untereinander oder über Lösungsmittelmoleküle vermittelt (abhängig vom eingesetzten Lösungsmittel). Dies führt zur Entstehung ausgedehnter Netzwerke von H-Brücken. Beim hydrophoben Aerosil ist der Anteil an Silanolgruppen durch eine Weiterbehandlung mit Silanen reduziert. Somit befinden sich zum Großteil organische Reste an der Oberfläche, welche diese hydrophobieren. D. h. die Ausbildung von H-Brückensystemen ist nicht so stark ausgeprägt wie beim Aerosil 200. Außerdem reduziert sich damit die Adsorptionsfähigkeit von H₂O-Dampf beträchtlich.

Die Bereitung des Aerosil-Gels erfolgt dergestalt: Aerosil und Lösungmittel wurden vermengt und intensiv gerührt (höchste Rührstufe), das gelierte Lösungsmittel danach mittels einer Kanüle in ein U-Rohr überführt und über Nacht zur Ausbildung der Netzwerkstruktur und zur Entfernung vorhandener Blasen ruhig gestellt. Erst dann erfolgte ein separates Aufbringen der Reaktionskomponenten und Verschluss der Diffusionsapparatur (Gegendiffusion, Abb. 7-4 b). Eine zweite Möglichkeit besteht in der Einarbeitung der Lösung eines Reaktionspartners in das Gel, einer Ruhephase zur Netzwerkbildung und anschließendes Aufbringen der zweiten Eduktlösung auf das Gel (Einwegdiffusion, Abb. 7-4 c).

Im Falle der Gegendiffusion im U-Rohr ist erst nach mehreren Wochen in der Kontaktzone beider Reaktionskomponenten eine Niederschlagsbildung bzw. ein Kristallwachstum erkennbar. Bei Einwegdiffusionen werden aufgrund des geringen Diffusionsweges deutlich schneller Ergebnisse erhalten.



Abb. 7-4: Kristallisation durch: a) Diffusion in Lösung, b) Gegendiffusion und c) Einwegdiffusion im Gel.

Beim Polymer **Cu-I-1** konnte die Bildung von Einkristallen polarisationsmikroskopisch nachgewiesen werden. Sie erwiesen sich jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse als zu klein. Für die Ag(I)-Polymerbildung ist diese langwierige Methode aufgrund der Licht- und Oxidationsempfindlichkeit des Silber(I)-Salzes weniger gut geeignet. Sie wurde daher für diese Substanzen nicht in Erwägung gezogen. Alternativ könnten eingefärbte Glasgeräte verwendet bzw. die Anordnung dunkel gestellt werden. Bei dem Versuch, Kristalle von Koordinationspolymeren der Liganden vom Typ III über diese Methode zu züchten, war trotz Wiederholung der Versuche kein kristalliner Festkörper erhältlich.

Prinzipiell erscheint aber die Verwendung von Aerosil als Gelmaterial für die Kristallzüchtung möglich. Für zukünftige Tests sind dafür aber noch umfangreiche systematische Untersuchungen der verschiedenen Aerosil-Typen mit Blick auf ihre Eignung als Kristallisationsmedium unabdingbar.

Die Kristallisationsexperimente der Koordinationspolymere lassen erkennen, welche Probleme sich bei der Gewinnung von röntgenfähigen Einkristallen ergeben.

Abgesehen davon lassen die Polymere der Liganden vom Typ III aufgrund der Einkristallstrukturanalyse der monomeren Einheit und dem Vergleich der IR-Spektren die erwartete Koordination vermuten. Genauere Strukturangaben können daraus jedoch nicht abgeleitet werden.

Um Informationen zur Struktur der Koordinationseinheit in den zwei Arten von Ag-Polymeren zu erhalten, wurden Ag(I)-Komplexe von den komplexierungsaktiven Komponenten – Pyridin und Diethyl-2,6-pyridindicarboxylat (**43**) – synthetisiert und Einkristalle gezüchtet. Die Verbindungen erwiesen sich jedoch als instabil und zersetzten sich im Verlaufe der Röntgenmessung.

7.2.2. Kristallstruktur des 1D-Polymers { $[Cu(hfacac)_2(1)]$ _{∞} (Cu-I-1)

Durch Überschichten einer Chloroform/Benzen-Lösung von 9,10-Bis(4-pyridylethinyl)anthracen (1) mit einer ethanolischen Bis(hexafluoroacetylacetonato)kupfer(II)-Lösung fällt das Produkt **Cu-I-1** in Form brauner, grünlich schillernder säulenartiger Kristalle der orthorhombischen Raumgruppe *Pnan* an. Die Koordinationsumgebung des Kupferatoms entspricht mit N_2O_4 der einer quadratischen Bipyramide, in der die Stickstoffatome der aromatischen Liganden eine *cis*-Orientierung einnehmen und die äquatorialen Heteroatome des Koordinationspolyeders nahezu identische Bindungslängen zum zentralen Kupferatom aufweisen (Cu-N 2.01 Å, Cu-O 1.99 Å). Eine solche Koordinationsgeometrie verleiht der Polymerkette eine zickzack-artige Konformation. In Abb. 7-5 ist ein Abschnitt des Koordinationspolymers **Cu-I-1** gezeigt.



Abb. 7-5: Perspektivische Darstellung eines Abschnittes des Koordinationspolymers Cu-I-1.

Die in Tab. 7-3 zusammengefassten konformativen Daten lassen erkennen, dass das $C_5O_{2^-}$ Gerüst des hfacac-Liganden eine von der Planarität abweichende Konformation aufweist. Dies zeigt sich auch in den C-C-C-C- und C-C-C-O-Torsionswinkeln, deren geringste Abweichung von den Idealwerten (0°/180°) ca. 0.2°, die größte Abweichung jedoch 7.66° beträgt. Die Unterschiede in den C=O-Bindungslängen (1.21 Å, 1.24 Å) sowie in den Abständen am Methin-C-Atom (1.375 Å, 1.398 Å) bewirken eine Verzerrung des sechsgliedrigen Chelatrings. Dennoch weisen diese Bindungslängen auf eine vollständige Delokalisierung des π -Elektronensystems des Liganden hin. Die Aufweitung der C-C-O-Winkel (127.2°,129.6°) und des Winkels am Methin-C-Atom (124°) ist auf die Koordination mit dem Metallatom zurückzuführen.

Der Chelatring weist eine halbsesselartige Form auf, wobei sich das Kupferatom in einem Abstand von 0.58 Å von der durch die C_5O_2 -Sequenz gegebene *least-square*-Ebene befindet. Dies wird auch an den beiden Torsionswinkeln C22-C21-O2-Cu und C23-C24-O3-Cu deutlich, deren Werte –20.42° bzw. 17.84° betragen. Im Falle einer planaren CuO₂C₅-Anordnung würden diese Winkel 0° betragen.

Bindungslängen (Å) Bindungswinkel (°)		")	Torsionswinkel (°)		
Cu-N1 Cu-N1'	2.010(3) 2.010(3)	N1-Cu-N1' N1-Cu-O2	92.9(2) 90.23(12)	C22-C21-C23-C24 C25-C24-C23-C21	179.8(7) - 172 3(11)
Cu-O2 Cu-O2' Cu-O3 Cu-O3' C21-C23	1.992(3) 1.992(3) 2.264(3) 2.264(3) 1.375(7)	N1-Cu-O3 N1'-Cu-O3 O3-Cu-O2 O3'-Cu-O2 O2-Cu-O2'	93.72(14) 90.94(14) 85.25(12) 89.83(12) 86.9(2)	C24-C23-C21-O2 C21-C23-C24-O3 C23-C21-O2-Cu C23-C24-O3-Cu C25-C24-O3-Cu	-0.3(9) -0.3(9) -20.4(7) 17.9(7)
C23-C24 C24-O3 C21-O2	1.398(7) 1.207(6) 1.244(5)	C23-C24-O3 C23-C21-O2 C21-C23-C24	127.2(5) 129.6(5) 123.9(5)	C22-C21-O2-Cu	170.1(10) 159.5(4)

Tab. 7-3: Ausgewählte konformative Parameter des 1D-Polymers Cu-I-1.

Eine Erklärungsmöglichkeit für den zickzack-förmigen Verlauf der Polymerketten im Kristall könnten die spezifischen Wechselwirkungen zwischen den strukturell sehr unterschiedlichen Baugruppen sein. Die Orientierung der Ketten zueinander erfolgt in der Weise, dass ihre aromatischen Einheiten die für sie typische Stapelanordnung annehmen. Innerhalb dieser Stapel erfahren sie eine nahezu parallele Ausrichtung und weisen einen Abstand von 3.6 Å zueinander auf. Zwar sind die zwischen den Aryleinheiten wirkenden Kräfte relativ schwach, jedoch fällt ihnen aufgrund ihres additiven Charakters ein hohes Gewicht bei der Stabilisierung des Kristallgitters zu. Die Ligand-Einheiten 1 unterliegen in ihrer gesamten räumlichen Ausdehnung diesen π - π -Wechselwirkungen, die die ebene Konformation dieses Liganden erklären. Sie weicht deutlich von der des freien Liganden ab, auf dessen Kristallstruktur an späterer Stelle noch näher eingegangen werden soll. Diese Wechselwirkungen und die veränderte Konformation gegenüber dem freien Liganden könnten die Ursache für die in Kapitel 7.1.2 erwähnte Verschiebung der Valenzschwingungsbande der Dreifachbindung sein. Die räumliche Anordnung der planaren Baueinheiten sowie die Kontakte zwischen den verschiedenen Molekülbereichen sind in Abb. 7-6 schematisch dargestellt.



Abb. 7-6: π - π -Wechselwirkungen der aromatischen Liganden im Polymer **Cu-I-1**. Die in diese Wechselwirkungen involvierten Molekülbestandteile sind farblich unterlegt und differenziert.

Eine günstige energetische Wechselwirkung ergibt sich durch die Drehung der miteinander in Kontakt befindlichen aromatischen Liganden um ca. 45° um ihre Hauptachse und eine translatorische Verschiebung von ca. 4.6 Å.

Ähnliche Betrachtungen hinsichtlich der Wechselwirkungen im Kristall lassen sich auch für die komplexen Einheiten der Polymerkette anstellen. Ihr Bindungsverhalten wird durch die an der Peripherie der Koordinationseinheit befindlichen Fluoratome bestimmt. Aufgrund der alternierenden Anordnung hydrophober und hydrophiler Bereiche im Kristall, wie sie in Abb. 7-7 zum Ausdruck kommt, ist die räumliche Verfügbarkeit von Wasserstoffbrückendonatoren jedoch sehr begrenzt. Dies erklärt auch die geringe Zahl der vorkommenden H…F-Kontakte und deren Schwäche (siehe Tab. 7-4). Nur die o- und m-ständigen Wasserstoffatome der Pyridineinheiten sowie das Atom H10 der Anthracengruppe bilden schwache intermolekulare C-H…F-Kontake aus; die Bindungslängen bewegen sich zwischen 2.71 Å und 2.92 Å. Lediglich zwei Fluoratome einer jeden CF₃-Gruppe fungieren als H-Akzeptoren. Zur besseren Veranschaulichung der H…F-Kontakte ist in Abb. 7-8 nur die nähere molekulare Umgebung einer Komplexeinheit gezeigt; sie unterhält H-Kontakte zu fünf Arylliganden benachbarter Moleküle, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit nur Kontakte zu vier Liganden dargestellt sind. Der in dieser Abbildung fehlende H4…F2-Kontakt ist für die Verknüpfung der Polymerstränge in Richtung der a-Achse verantwortlich und in Abb. 7-7 gezeigt.



Abb. 7-7: Packungsstruktur des 1D-Polymers **Cu-I-1**. Hydrophile und hydrophobe Molekülbereiche können sich aufgrund der π - π -Wechselwirkungen alternierend anordnen.

Atome	Symmetrie	Distanzen (Å)		Winkel (°)
D-H…A		D…A	H…A	D-H…A
C10-H10…F1	0.5+ <i>x</i> , - <i>y</i> , <i>z</i>	3.608	2.834	141.4
C4-H4…F2	1+ <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	3.374	2.767	123.8
C5-H5…F4	0.5+ <i>x</i> , 1- <i>y</i> , <i>z</i>	3.455	2.713	137.4
C5-H5…F6	0.5+ <i>x</i> , 1- <i>y</i> , <i>z</i>	3.614	2.922	132.3

Tab. 7-4: C-H…F-Kontakte im 1D-Polymer Cu-I-1.



Abb. 7-8: C-H…F-Kontakte im Polymer **Cu-I-1**. Der Übersichtlichkeit wegen ist der H-F2-Kontakt nicht dargestellt; dieser ist in Abb. 7-7 gezeigt.

Das Koordinationspolymer **Cu-I-1** liefert ein instruktives Beispiel dafür, in welcher Weise die von ihrer räumlichen Struktur und ihren elektronischen Eigenschaften sehr unterschiedlichen Baugruppen die Packungsstruktur bestimmen. Die von den ausgedehnten aromatischen Struktureinheiten ausgehenden Wechselwirkungen liefern gewissermaßen den "Klebstoff" für den Zusammenhalt des Kristallgitters. Offenbar ist die *cis*-Konfiguration der Komplexeinheit und die aus ihr hervorgehende zickzack-Struktur der Polymerstränge deshalb begünstigt, weil sie eine optimale intermolekulare Wechselwirkung erlaubt. Der Beitrag der polaren hfacac-Liganden zur zwischenmolekularen Wechselwirkung lässt sich hingegen nur schwer abschätzen.

Abb. 7-9 vermittelt einen Einblick in die Packungsstruktur bei Betrachtung in Richtung der a-Achse. Die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten führen dazu, dass die Polymerstränge in einem Winkel von ca. 60° zueinander verlaufen. Die geringere räumliche Ausdehnung der Koordinationseinheiten im Vergleich zur planaren Baugruppe führt zur Bildung kanalartiger, in Richtung der kristallographischen a-Achse verlaufender Hohlräume. Ihre Ausdehnung in Richtung der b- und c-Achse beträgt 5.5 Å bzw. 4.9 Å. In Abb. 7-10sind diese Verhältnisse in Form einer Kalottendarstellung gezeigt. Auffallend ist die uneinheitliche Beschaffenheit der Kanalstruktur. In einer Richtung erfolgt die Begrenzung der Kanäle durch die hydrophoben Molekülteile, senkrecht dazu durch Fluoratome.



Abb. 7-9: Verlauf der Polymerstränge im Koordinationspolymer Cu-I-1 in Blickrichtung der a-Achse.



Abb. 7-10: Kanalstruktur des 1D-Polymers Cu-I-1. Ausdehnung des Hohlraumes 5.5 Å × 4.9 Å.

7.2.3. Kristallstruktur des unkomplexierten Liganden 1 zum Vergleich

Um den Einfluss der Komplexbildung auf die Konformation des 9,10-Bis[2-(4pyridyl)ethinyl]anthracens (1) aufzuklären, wurde zum Vergleich die Kristallstruktur des unkomplexierten aromatischen Liganden 1 gelöst. Die molekulare Struktur in Abb. 7-11 lässt eine von der Planarität abweichende Konformation erkennen. In Bezug auf die Ebene der zentralen Anthraceneinheit nehmen die beiden Pyridingruppen Interplanarwinkel von 5.1° und 64.9° ein. Dies bedeutet auch, dass das Muster der intermolekularen Wechselwirkungen von 1 sich grundlegend von jenem unterscheiden muss, welches der Komplexligand in der Struktur von **Cu-I-1** unterhält.



Abb. 7-11: Molekülstruktur des Liganden 1.

Die Moleküllängsachsen sind einheitlich in Richtung der kristallographischen b-Achse ausgerichtet. Neben Fläche-auf-Fläche-Beziehungen zwischen den Arylgruppen (Abb. 7-12 a) treten auch Kante-auf-Fläche-Kontakte (Abb. 7-12 b) auf. In die π - π -Stapelwechselwirkungen sind die zentrale Anthraceneinheit und die mit ihr nahezu in einer Ebene befindliche Pyridineinheit involviert. Wie aus Abb. 7-12 a zu erkennen ist, ordnen sich diese Baugruppen in alternierender Reihenfolge in einem mittleren Abstand von ca. 3.4 Å an. Der um einen größeren Winkelbetrag aus der Anthracenebene herausgedrehte Pyridinrest unterhält hingegen schwache C-H- π -Kontakte, die von den meta-ständigen H-Atomen

ausgehen und zu einem der äußeren Kerne der Anthraceneinheit orientiert sind (H3···C10 2.88 Å, C3-H3···C10 148.7°). Somit stehen die von dieser Wechselwirkung betroffenen Molekülgruppen in einer Kante-auf-Fläche-Beziehung zueinander.



Abb. 7-12: Packung des freien Liganden **1**: a) Stapelwechselwirkungen, b) C-H-*π*-Kontakte.

7.2.4. Polymere Strukturen aus [Cu(hfacac)₂] und 3

1,3,5-Tris(4-pyridylethinyl)benzen (**3**) bildet mit Bis(hexafluoroacetylacetonato)kupfer(II) in Abhängigkeit von der gewählten Stöchiometrie und vom verwendeten Lösungsmittel Koordinationspolymere unterschiedlicher Struktur. Aus Chloroform/Ethanol und einem Überschuss der aromatischen Verbindung bildet sich das eindimensionale Polymer **Cu-I-3-a**, in dem die Komponenten in einer 1:1 Zusammensetzung vertreten sind. Als Einschlusskomponente findet sich Chloroform. Werden die Ausgangssubstanzen im stöchiometrischen Verhältnis von 2:3 eingesetzt und als Solvensgemisch Chloroform/Benzen/Ethanol gewählt, so entsteht das Koordinationspolymer **Cu-I-3-b** mit zweidimensionaler Struktur, in welchem sich die Edukte im Verhältnis 2:3 wiederfinden. Von beiden Polymeren konnten durch Überschichtung einer Lösung von **3** in Chloroform bzw. Chloroform/Benzen mit der ethanolischen [Cu(hfacac)₂]-Lösung im Verlaufe weniger Wochen Einkristalle gezüchtet werden, deren Strukturanalysen im Folgenden detailliert beschrieben werden.

7.2.4.1. Struktur des 1D-Polymers { $[Cu(hfacac)_2(3)] \cdot CHCl_3$ _{∞} (Cu-I-3-a)

Das Polymer **Cu-I-3-a** fällt in Form hellgrüner Kristalle der Raumgruppe *P-1* an. Nach Trennung der Kristalle von der Mutterlauge trat bei Raumtemperatur rascher Zerfall ein, möglicherweise durch den Verlust des Gastsolvens. Allerdings erwiesen sich die Kristalle bei einer Temperatur von - 80 °C als stabil, so dass eine Strukturanalyse problemlos durchgeführt werden konnte.

Aufgrund des nichtstöchiometrischen Einsatzes der Reaktanten werden die Koordinationsstellen von 1,3,5-Tris(4-pyridylethinyl)benzen (**3**) nicht vollständig zur Komplexbildung genutzt, so dass als Produkt ein kettenartiges Koordinationspolymer der Struktur $\{[Cu(hfacac)_2(3)]\}_{\infty}$ entsteht, bei dem die unkomplexierten Pyridylethinylgruppen beidseitig aus der Polymerkette herausragen. Ihr endständiges Stickstoffatom dient als Donorstelle für eine schwache Wasserstoffbrücke mit dem eingelagerten Gastmolekül; der H…N-Abstand beträgt 2.34 Å, der C-H…N-Winkel 147.1°. Die relevante Struktureinheit des Koordinationspolymers ist in Abb. 7-13 illustriert. Sie soll zur Beschreibung der konformativen Verhältnisse herangezogen werden.



Abb. 7-13: Struktur des Kettenabschnittes von **Cu-I-3-a**. Der Übersichtlichkeit wegen ist nur eine Fehlordnungslage des in die Koordination mit dem Gastmolekül einbezogenen Pyridylrestes dargestellt.

Sie lässt erkennen, dass die aromatische Baugruppe des Polymers eine Konformation einnimmt, in der nur der zentrale Arylkern und ein Pyridylrest eine annähernd planare Einheit bilden. Von dieser gehen auch die intermolekularen π -Arylwechselwirkungen aus. Der Interplanarwinkel zwischen dieser ebenen Einheit und einer weiteren ebenfalls in die Polymerkette eingebundenen Pyridylgruppe beträgt 78.0°. Da die komplexen Einheiten des Polymers als konformativ starre Systeme aufzufassen sind, ist ihre Orientierung innerhalb der Struktureinheit ebenfalls von der Größenordnung des oben angegebenen Winkels. Die nicht an der Komplexbildung beteiligte Arylgruppe weist selbst unter den gegebenen Messbedingungen noch Fehlordnung auf, die sich auch auf das Gastmolekül überträgt. Verglichen mit der Ethinylgruppe in der Polymerkette ist diejenige in der Seitengruppe deutlich verbogen.



Abb. 7-14: Anordnung der aromatischen Baueinheiten und ihre intermolekularen Wechselwirkungen in Polymer **Cu-I-3-a**. Die von der π -Wechselwirkung betroffenen Gruppen sind durch farbliche Unterlegung kenntlich gemacht.

Im Gegensatz zum 1D-Polymer Cu-I-1 ist die Koordinationssphäre der beiden Kupferatome in Verbindung Cu-I-3-a durch eine trans-Anordnung der beiden Stickstoffatome gekennzeichnet. Nur eine solche Konfiguration erlaubt einen zickzack-artigen Verlauf der Polymerketten. Die aus Tab. 7-5 ersichtlichen konformativen Daten lassen erkennen, dass die beiden kristallographisch unabhängigen Komplexeinheiten der Einheitszelle nur im Bereich der engeren Koordinationssphäre strukturelle Gemeinsamkeiten aufweisen. Beide Koordinationspolyeder besitzen die Geometrie einer gestreckten quadratischen Bipyramide, deren Basisfläche von der Struktur N2O2 ist. Aufgrund des Jahn-Teller-Effekts sind die axialen Cu-O-Abstände mit 2.30 bzw. 2.32 Å deutlich länger als die äguatorialen Cu-O-Abstände (1.97/1.99 Å). Auch die beiden Cu-N-Kontakte bewegen sich mit 2.00 Å bzw. 2.01 Å in diesem Abstandsbereich. Werden die hfacac-Liganden mit in die Symmetriebetrachtung einbezogen, so zeigen sich jedoch markante Unterschiede zwischen den beiden Komplexeinheiten. In einem Fall nehmen diese beiden Liganden zusammen mit dem Metallatom eine annähernd planare Anordnung an, so dass die betreffende Komplexeinheit eine hoch symmetrische Form erhält. Innerhalb der zweiten komplexen Einheit besitzen diese Liganden einen Neigungswinkel von 20° in Bezug auf die quadratische Basisfläche des Koordinationspolyeders. Die damit verbundene Verdrillung des sechsgliedrigen Chelatringes wird auch an den Torsionswinkeln dieser Struktureinheit deutlich (siehe Tab. 7-5).

In den C-O-Bindungslängen der hfacac-Liganden zeigen sich signifikante Unterschiede, die jedoch weniger auf ihre Koordination mit dem Schweratom als auf intramolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Die Bindungslängen bewegen sich zwischen 1.22 Å und 1.26 Å und korrelieren mit den Unterschieden in den Bindungsabständen am Methin-C-Atom (1.35-1.41 Å) dieser Gruppen. Beide Bindungstypen weisen somit einen hohen

Doppelbindungsanteil auf und deuten auf eine starke Delokalisierung des π -Elektronensystems hin.

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)		Torsionswinkel (°)	
Cu1-N1	2.001(4)	O1-Cu1-O2	87.47(13)	C28-C29-C30-C31	-177.9(6)
Cu1-O1	1.974(3)	O1-Cu1-N1	90.37(15)	C32-C31-C30-C29	173.6(6)
Cu1-O2	2.322(3)	O2-Cu1-N1	89.52(14)	C31-C30-C29-O1	-0.2(11)
			. ,	C29-C30-C31-O2	-3.7(10)
C29-O1	1.261(6)	O1-C29-C30	130.7(7)		. ,
C31-O2	1.220(6)	O2-C31-C30	128.9(5)	C30-C29-O1-Cu1	8.1(9)
	()			C30-C31-O2-Cu1	-0.3(7)
C29-C30	1.355(8)	C29-C30-C3	125.0(5)	C28-C29-O1-Cu1	-174.1(4)
C30-C31	1.409(8)		()	C32-C31-O2-Cu1	-177.6(3)
	(-)				- (-)
Cu2-N2	2.013(3)	O3-Cu2-O4	86.29(13)	C33-C34-C35-C36	174.12(3)
Cu2-O3	1.987(3)	O3-Cu1-N2	90.79(14)	C37-C36-C35-C34	-176.8(5)
Cu2-04	2.303(3)	04-Cu1-N2	85.95(13)	C34-C35-C36-O4	3.7(8)
				C36-C35-C34-O3	-4.76(5)
C34-O3	1,264(5)	O3-C34-C35	130.2(4)		
C36-O4	1.229(5)	O4-C36-C35	128.7(4)	C35-C34-O3-Cu2	-15.9(7)
	()			C35-C36-O4-Cu2	-25.1(6)
C34-C35	1,374(7)	C34-C35-C36	123.6(4)	C33-C34-O3-Cu2	165.2(3)
C35-C36	1.409(7)			C37-C36-O4-Cu2	155.4(3)

Tab. 7-5: Ausgewählte konformative Parameter des 1D-Polymers Cu-I-3-a.

Die Kristallpackung des Koordinationspolymers **Cu-I-3-a** ist schichtartig aufgebaut, wobei die Polymerketten eine einheitliche Ausrichtung erfahren. Werden zwei miteinander in Kontakt stehende und in benachbarten Schichten befindliche Polymerstränge betrachtet, so weisen diese eine translatorische Verschiebung von 15.5 Å auf. Diese ergibt sich aus den in Abb. 7-14 gezeigten intermolekularen Wechselwirkungen, die von den Aryleinheiten ausgehen. Wie zu erkennen, wird die zentrale Arengruppe einer tripy-Einheit von einer Pyridylgruppe und einer weiteren Benzengruppe flankiert. Der "lateral offset" von ca. 1.4 Å zwischen den beteiligten Gruppen sowie ihr Abstand von 3.4 Å weisen auf eine attraktive Wechselwirkung hin. In Abb. 7-15 sind diese Verhältnisse anhand zweier Polymerstränge nochmals skizziert, wobei die Bereiche der Arylwechselwirkungen durch rote Pfeile markiert sind. Aus der Darstellung ist ebenfalls ersichtlich, dass die andere Hälfte der aromatischen Kettenelemente (blaue Pfeile) aufgrund ihrer räumlichen Lage keine Wechselwirkungen dieser Art eingehen können.



Abb. 7-15: Darstellung des Verlaufes zweier Polymerstränge in **Cu-I-3-a**. Die Aryl-Wechselwirkungen sind durch rote Pfeile, die nicht in diese Wechselwirkung einbezogenen aromatischen Elemente durch blaue Pfeile gekennzeichnet.

Eine umfassendere Packungsdarstellung ist in Abb. 7-16 gezeigt. Die Betrachtung entlang der kristallographischen c-Achse gibt die schichtartige Kristallstruktur am deutlichsten wieder. Obwohl die Gastmoleküle aus dieser Darstellung eliminiert wurden ist erkennbar, dass eine dichte Kristallpackung vorliegt. Sie wird im Wesentlichen durch das Packungsverhalten der komplexen Einheiten beeinflusst. Die Räume zwischen diesen Baugruppen werden von den unkomplexierten Seitengruppen des Polymers sowie von den mit ihnen koordinierten Gastmolekülen ausgefüllt. Ihre Lokalisierung zwischen den Schichten ist eine mögliche Erklärung für die Beweglichkeit dieser Molekülgruppen im Kristall.

Eine hohes Gewicht für die intermolekulare Wechselwirkung fällt den H…F-Kontakten zu. Schon die aus Tab. 7-6 hervorgehenden Informationen verdeutlichen, dass Anzahl und Stärke dieser Kontakte sich von denen des Polymers **Cu-I-1** unterscheiden. Der relative Anteil von Stapelwechselwirkungen zu Wasserstoffbrückenbindungen in beiden 1D-Koordinationspolymeren ist im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Packungsmustern der Moleküle im Kristall zu erkennen.



Abb. 7-16: Packungsstruktur des 1D-Polymers Cu-I-3-a. Zur besseren Übersicht wurden die Gastmoleküle entfernt.

Tab. 7-6: C-H…F-Kontakte in der Struktur des Koordinationspolymers Cu-I-3-a.

Atome	Symmetrie	Distanzen (Å)		Winkel (°)
D-H…A		D…A	H…A	D-H…A
C26-H26A…F2	1+ <i>x</i> , 1+ <i>y</i> , 1+ <i>z</i>	3.270	2.475	140.1
C25-H25A…F4	1- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , - <i>z</i>	3.760	2.915	147.5
C25-H25A…F5	1+ <i>x</i> , <i>y</i> , 1+ <i>z</i>	3.598	2.810	139.9
C13-H13A…F6	1+ <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	3.516	2.917	123.4
C24-H24A…F7	-1- <i>x</i> , - <i>y</i> , - <i>z</i>	3.777	2.877	156.6
C30-H30A…F7	-2+x, -1+y, z	3.538	2.687	152.5
C24-H24A…F9	-1- <i>x</i> , - <i>y</i> , - <i>z</i>	3.498	2.816	128.8

7.2.4.2. Struktur des 2D-Polymers $\{[Cu_3(hfacac)_6(3)_2]\}_{\infty}$ (Cu-I-3-b)

Wird das Kristallisationsexperiment derart ausgeführt, dass [Cu(hfacac)₂] und 1,3,5-Tris[2-(4pyridyl)ethinyl]benzen (**3**) im stöchiometrischen Verhältnis 3:2 vorliegen und als Lösungsmittelgemisch Chloroform/Benzen/Ethanol verwendet, so bildet sich ein hellgrünes Kristallisat. Die Einkristallstrukturanalyse bestätigte die Bildung des gewünschten 2D-Koordinationspolymers **Cu-I-3-b**. Im Gegensatz zum 1D-Polymer **Cu-I-3-a** sind diese Kristalle jedoch stabil und enthalten keinerlei Lösungsmittel.

Das Produkt **Cu-I-3-b** kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe *P-1*, in der die drei Kupferatome der asymmetrischen Einheit die Symmetriezentren mit den relativen Positionen (1/2, 1/2, 1/2), (-1, -1/2, 0) und (0, 0, -1/2) besetzen. Auch in diesem Fall entspricht ihre Koordinationsumgebung der einer leicht verzerrten quadratischen Bipyramide, in welcher die beiden Stickstoffatome eine *transoide* Lage einnehmen und die axialen Positionen durch Sauerstoffatome besetzt sind (Abb. 7-17).



Abb. 7-17: Strukturelement des 2D-Koordinationspolymers Cu-I-3-b.

Die Unterschiede in den Symmetrieeigenschaften der entsprechenden Komplexeinheiten betreffen daher weniger die Koordination der Heteroatome mit dem Metallatom als die Konformation der hfacac-Liganden bzw. ihre Orientierung zur Basisfläche des Koordinationspolyeders. Die konformativen Unterschiede kommen auch in den Abstandsund Winkelverhältnissen in Tab. 7-7 zum Ausdruck. Die aromatische Baugruppe des Polymers nimmt eine Konformation ein, in der die Interplanarwinkel (Winkel der Pyridylreste relativ zur zentralen Benzengruppe) die Werte 5.2°, 15° und 79.5° aufweisen.

Bindungslän	igen (Å)	Bindungswinkel ((°)	Torsionswinkel (°)	
Cu1-N1	2.040(37)	01-Cu1-O2	86.43(3)	C31-C32-C30-C29	178,16(6)
Cu1-O1	2.282(43)	01-Cu1-N1	87.51(3)	C28-C29-C30-C32	-176.08(6)
Cu1-O2	2.021(30)	02-Cu1-N1	88.65(4)		
•••••				C29-C30-C32-O2	5 97(12)
C29-O1	1 238(13)	01-029-030	129 08(6)	C_{32} - C_{30} - C_{29} - O_{1}	4 43(11)
020 01	1 240(18)	0^{-} 0^{-	131 10(6)	002 000 020 01	4.40(11)
002 02	1.240(10)	02 002 000	101.10(0)	C31-C32-O2-Cu1	167 42(5)
C20 C30	1 423(20)	C20 C30 C32	121 07(4)	C28 C20 O1 Cu1	167.42(5)
C_{29} - C_{30}	1.423(20)	029-030-032	121.37(4)	$C_{20} C_{23} C_{23} C_{1} C_{11}$	9 55(12)
030-032	1.599(19)			$C_{20} C_{20} C_{20} C_{20} C_{10}$	-0.00(12)
	0.000(50)		OZ EE(A)	C30-C29-O1-Cu1	-22.03(10)
	2.022(52)	03-Cu2-04	87.55(4)	007 000 005 004	470.04(0)
Cu2-O3	2.054(33)	03-Cu2-N2	89.34(3)	037-036-035-034	-179.01(6)
Cu2-04	2.226(20)	04-Cu2-N2	90.17(3)	033-034-035-036	-177.99(6)
C34-O3	1.266(9)	O3-C34-C35	129.46(6)	C34-C35-C36-O4	-6.32(12)
C36-O4	1.240(10)	O4-C36-C35	129.20(5)	C36-C35-C34-O3	0.94(12)
	()		()		()
C34-C35	1.369(15)	C34-C35-C36	124.95(7)	C33-C34-O3-Cu2	-165.41(5)
C35-C36	1.391(27)			C37-C36-O4-Cu2	167.84(5)
				C35-C34-O3-Cu2	15 60(11)
Cu3-N3	2 002(20)	05-Cu3-06	86 97(3)	C35-C36-O4-Cu2	-5.08(11)
Cu3-05	2.030(21)	05-Cu3-N3	89 76(3)	000 000 01 042	0.00(11)
Cu3-06	2.000(21) 2.257(30)	06-Cu3-N3	90.83(3)	C38-C39-C42-C41	174 72(6)
000 00	2.207(00)		00.00(0)	C40-C41-C42-C39	178 90(6)
C30_05	1 238(18)	05-039-042	130 04(6)	040-041-042-000	170.00(0)
C41 06	1.230(10)	03-039-042	130.04(0) 125 70(7)	C30 C42 C41 O6	0.05(11)
041-00	1.237(11)	00-041-042	125.70(7)	C_{39} - C_{42} - C_{41} - C_{00}	-0.85(11)
C44 C42	4 200(20)	C20 C42 C44	105 FE(C)	641-642-639-05	3.34(12)
041-042	1.399(28)	039-042-041	125.55(0)		470 40(5)
042-039	1.408(27)			C38-C39-O5-CU3	176.42(5)
				C40-C41-O6-Cu3	1/1./6(5)
				C42-C39-O5-Cu3	-5.44(12)
				C42-C41-O6-Cu3	-8.38(10)

Tab. 7-7: Ausgewählte konformative Parameter des Polymers Cu-I-3-b.

Wird die Struktur von **Cu-I-3-b** mit der von **Cu-I-3-a** verglichen, so lässt sich das Zustandekommen eines zweidimensionalen Koordinationspolymers auf die Komplexierung der dritten Pyridyleinheit in **3** zurückführen bzw. auf eine Verknüpfung der zickzack-förmigen Polymerketten.

Die inhärente C₃-Symmetrie der aromatischen Komponente, gepaart mit einem weitgehend starren Bau der komplexen Baueinheiten, liefert ein Polymer, welches durch eine wabenartige Struktur gekennzeichnet ist. Die "Masche" dieses Polymers ist in Abb. 7-18 gezeigt und weist die Form eines unregelmäßigen Hexagons auf. Einen Eindruck über seine räumliche Ausdehnung vermittelt der interatomare Abstand zwischen symmetrieäquivalenten Metallzentren. In Richtung der größten Ausdehnung beträgt diese Distanz 38.2 Å, während dieser Abstand in Richtung der geringsten Ausdehnung mit 33.1 Å wesentlich geringer ausfällt (siehe Abb. 7-18).



Abb. 7-18: Ausdehnung der Waben in Polymer Cu-I-3-b.

Der Grund für diese Abweichungen von einer regelmäßigen Geometrie ist im Packungsverhalten der Koordinationseinheiten zu sehen. Als Molekülelemente mit dreidimensionalem Bau neigen sie zur Ausbildung einer möglichst dichten Kristallpackung. Dies wird erreicht, indem die Schichtung der netzwerkartigen Polymere derart erfolgt, dass ihre komplexen Einheiten in die Hohlräume benachbarter Moleküle hineinragen und diese vollständig ausfüllen. Hierbei erfahren die übereinander liegenden Polymermoleküle eine translatorische Verschiebung von 17.9 Å in Richtung der kristallographischen c-Achse. Im vorliegenden Fall hat ein solches Packungsmuster den vollständigen Verlust der π -Aryl-Wechselwirkungen, welche für die 1D-Polymere **Cu-I-1** und **Cu-I-3-a** kennzeichnend waren, zur Folge. Es bleiben lediglich schwache intermolekulare π -Kontakte zwischen den Dreifachbindungen und dem zentralen Kern des Liganden **3** mit einem mittleren Abstand von ca. 3.5 Å.



Abb. 7-19: Packungsmuster des Koordinationspolymers Cu-I-3-b.

Einen bedeutenden Anteil an den zwischenmolekularen Wechselwirkungen liefern die H…F-Kontakte (siehe Tab. 7-8). Ihre Anzahl ist höher als in den Strukturen der beiden anderen Koordinationspolymere, so dass die Abnahme der Stapelwechselwirkungen mit einer Zunahme der H…F-Kontakte verbunden ist.

Atome	Symmetrie	Distan	zen (Å)	Winkel (°)
D-H…A		D…A	H…A	D-H…A
C35-H35A…F1	-2+x, -1+y, z	3.839	2.887	171.6
C25-H25A…F2	-1-x, -y, -z	3.560	2.895	127.3
C24-H24A…F3	-1-x, -y, -z	3.580	2.933	125.7
C25-H25A…F3	-1-x, -y, -z	3.581	2.903	128.6
C10-H10A…F7	-x, -y, -z	3.508	2.849	126.8
C17-H17A…F9	1+ <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	3.410	2.617	140.2
C13-H13A…F11	1+ <i>x</i> , 1+ <i>y</i> , <i>z</i>	3.637	2.898	134.6
C18-H18A…F13	x, -1+y, -1+z	3.443	2.711	133.5
C19-H19A…F17	-1+ <i>x</i> , <i>y</i> , -1+ <i>z</i>	3.453	2.559	156.6
C27-H27A…F18	-1- <i>x</i> , - <i>y</i> , -1- <i>z</i>	3.398	2.668	133.3

Tab. 7-8: C-H…F-Kontakte im Koordinationspolymer Cu-I-3-b.

7.2.5. Vergleichende Betrachtung der Polymerstrukturen

Die Co-Kristallisation von [Cu(hfacac)₂] mit einem komplexierungsfähigen aromatischen Liganden hat sich als tragfähiges Konzept für die Entwicklung neuartiger ein- und zweidimensionaler Koordinationspolymere erwiesen.

Die röntgenkristallographische Untersuchung von drei Vertretern dieses Verbindungstyps offenbart einige interessante Merkmale, die einen Strukturvergleich sinnvoll erscheinen lassen.

In den drei Polymeren weisen die Kupferatome eine verzerrte oktaedrische N₂O₄-Koordinationsumgebung auf, in welcher die axialen Positionen mit Sauerstoffatomen besetzt sind. Aufgrund des Jahn-Teller-Effektes ergeben sich signifikante Unterschiede in den Cu-O-Bindungslängen der Koordinationspolyeder. Die Längen der äquatorialen Cu-O-Bindungen bewegen sich zwischen 1.97 Å und 2.05 Å, die der axialen zwischen 2.23 Å und 2.32 Å.

Neben diesen Gemeinsamkeiten lassen die Kristallstrukturen jedoch grundlegende Unterschiede erkennen, die im Wesentlichen auf die Symmetrieeigenschaften der eingesetzten Arenkomponente zurückzuführen sind. Es stellt sich daher die Frage, in welcher Weise

- die Konfiguration der CuN₂O₄-Einheit,
- das Muster der Wechselwirkungen im Kristall und
- die Konformation der komplexen Cu(hfacac)₂Pyridin₂-Einheit

hiervon betroffen sind.

Die charakterisierten Polymere zeigen auffallende Unterschiede in der Konfiguration der Koordinationseinheiten. Während **Cu-I-1** überraschenderweise durch eine *cis*-Konfiguration der Pyridinringe des aromatischen Liganden gekennzeichnet ist, nehmen diese in den Polymeren **Cu-I-3-a** und **Cu-I-3-b** eine *trans*-Anordnung ein. Die konfigurativen Unterschiede der Komplexeinheiten sind in Abb. 7-20 anschaulich dargestellt.


Abb. 7-20: Konfigurative Unterschiede und F···O-Wechselwirkungen in den Koordinationspolymeren Cu-I-1, Cu-I-3-a und Cu-I-3-b. Die aromatischen Liganden sind durch die Pyridinringe angedeutet.

Diese Unterschiede sind im Zusammenhang mit dem Packungsverhalten der Polymerketten im Kristall zu sehen. Während im Koordinationspolymer **Cu-I-1** die π -Aryl-Kontakte den bestimmenden Beitrag zur intermolekularen Wechselwirkung leisten und das π -Elektronensystem des aromatischen Liganden in seiner vollen räumlichen Ausdehnung involviert ist, steht in **Cu-I-3-a** nur noch ein Teil des Aromatengerüstes für diese Form der Wechselwirkung zur Verfügung. Im Polymer **Cu-I-3-b** tragen diese Wechselwirkungen nur noch in einem untergeordneten Maße zur intermolekularen Wechselwirkung bei. Somit korreliert die Abnahme der π -Aryl-Kontakte mit der Zunahme der H…F-Kontakte in Zahl und Stärke (vergleiche auch Tab. 7-4, S. 89 und Tab. 6-1, S. 97).

Das aromatische Ligandsystem in Polymer **Cu-I-1** und seine ausgeprägte Neigung zu einer stapelartigen Anordnung im Kristall ist offensichtlich nicht vereinbar mit einem linearen Bau der Polymerkette. Statt dessen erzwingt diese Wechselwirkung einen zickzack-artigen Verlauf der Polymerketten, die auch für das Zustandekommen kanalartiger intermolekularer Hohlräume verantwortlich ist.

Die Reaktionspartner 1,3,5-Tris[2-(4-pyridyl)ethinyl]benzen (**3**) und [Cu(hfacac)₂] liefern bei stöchiometrischem Einsatz das leicht gewellte zweidimensionale Koordinationspolymer **Cu-I-3-b**, in dem die starren Baugruppen zwangsläufig eine wabenartige Struktur aufbauen. Zwar sind diese netzwerkartigen Unterstrukturen nahezu parallel ausgerichtet, jedoch verhindert die strukturelle Diskrepanz zwischen Aren- und Komplexeinheiten die gewünschte Hohlraumstruktur im Kristall. Die Besetzung der "molekularen" Hohlräume durch die dreidimensionalen Baugruppen benachbarter Moleküle führt zu einer dichten Packung. Die sich aus dieser Struktur ergebenden Überlegungen hinsichtlich des Aufbaus wabenartiger Hohlraumstrukturen im Kristall sollen im folgenden Kapitel aufgezeigt werden.

Eine Sonderstellung nimmt das Polymer **Cu-I-3-a** ein, da es als Einschlussverbindung anfällt, in der das Gastsolvens Chloroform einen stabilisierenden Einfluss auf die Packungsstruktur ausübt.

Das Packungsverhalten der Moleküle beeinflusst aber auch die Konformation der $Cu(hfacac)_2$ -Einheiten. Diese konformativen Unterschiede sind in Abb. 7-21 als Newman-Projektion dargestellt und äußern sich in der Stellung der CF₃-Gruppen zur benachbarten C=O-Gruppierung sowie in der Geometrie des sechsgliedrigen Chelatringes.



Abb. 7-21: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Konformationen der CF₃-Gruppen anhand der Newman-Projektion.

Im Polymer **Cu-I-1** nehmen die beiden CF₃-Gruppen der hfacac-Liganden eine gestaffelte Konformation zur jeweiligen Carbonyleinheit ein. Im Polymer **Cu-I-3-a** befindet sich hingegegen jeweils eine CF₃-Gruppe in gestaffelter und die andere in ekliptischer Stellung zur Carbonylgruppe. Im Koordinationspolymer **Cu-I-3-b** liegen beide Konformationen nebeneinander vor. Die Atome Cu2 und Cu3 dieses Polymers sind mit hfacac-Liganden koordiniert, in denen beide CF₃-Gruppen eine gestaffelte Konformation zur (C=O)-Gruppe aufweisen. Beim Cu1-Atom finden sich jedoch die gleichen konformativen Verhältnisse wie in Polymer **Cu-I-3-a**.

Eine alternative Möglichkeit zur Charakterisierung der konformativen Gegebenheiten in den komplexen Moleküleinheiten berücksichtigt die F···O-Wechselwirkungen innerhalb der CF₃CO-Gruppierung. Liegt eine gestaffelte Anordnung von CF₃- und CO-Gruppe vor, so nimmt ein F-Atom mit ca. 3.40 Å den maximalen Abstand zum Carbonyl-O-Atom (in Abb. 7-20 als lange Distanz gekennzeichnet) ein. Die interatomaren Abstände der beiden anderen F-Atome mit 2.63 Å - 2.96 Å fallen dagegen deutlich kürzer aus. Bei ekliptischer Konformation ergibt sich ein minimaler F···O-Abstand von ca. 2.60 Å (in Abb. 7-20 als kurze Distanz bezeichnet), wohingegen die beiden anderen F···O-Abstände über 3.17 Å liegen. Einen zusammenfassenden Überblick liefern die in Tab. 7-9 aufgeführten Daten.

Cu-I-1		Cu-I-3	-a	Cu-l-3-	b
F…O-Distanzen (Å)					
F1…O2 F2…O2 F3…O2	2.753 3.463 2.717	F1…O1 F2…O1 F3…O1	2.800 2.689 3.477	F1…O1 F2…O1 F3…O1	3.301 2.606 3.319
F4…O3 F5…O3 F6…O3	3.393 2.676 2.745	F4…O2 F5…O2 F6…O2	3.345 2.605 3.217	F4…O2 F5…O2 F6…O2	2.963 3.429 2.626
		F7…O3 F8…O3 F9…O3	2.667 3.474 2.842	F7…O3 F8…O3 F9…O3	3.452 2.883 2.662
		F10···O4 F11···O4 F12···O4	2.602 3.378 3.167	F10···O4 F11···O4 F12···O4	2.645 3.372 2.721
				F13···O5 F14···O5 F15···O5	3.439 2.656 2.765
				F16···O6 F17···O6 F18···O6	2.745 3.425 2.707
Torsionswinkel (°)					
O2-C21-C22-F1 O2-C21-C22-F2 O2-C21-C22-F3	62.35 178.49 -55.68	O1-C29-C28-F1 O1-C29-C28-F2 O1-C29-C28-F3	-66.19 53.63 171.03	O1-C29-C28-F1 O1-C29-C28-F2 O1-C29-C28-F3	-117.30 6.57 121.53
O3-C24-C25-F4 O3-C24-C25-F5 O3-C24-C25-F6	-179.76 -34.07 71.01	O2-C31-C32-F4 O2-C31-C32-F5 O2-C31-C32-F6	-131.19 -10.15 112.95	O2-C32-C31-F4 O2-C32-C31-F5 O2-C32-C31-F6	89.03 -160.20 -28.96
		O3-C34-C33-F7 O3-C34-C33-F8 O3-C34-C33-F9	-47.27 -167.43 72.03	O3-C34-C33-F7 O3-C34-C33-F8 O3-C34-C33-F9	-161.36 78.98 -39.15
		O4-C36-C37-F10 O4-C36-C37-F11 O4-C36-C37-F12	-13.97 -137.18 105.48	O4-C36-C37-F10 O4-C36-C37-F11 O4-C36-C37-F12	-36.03 -175.08 69.16
				O5-C39-C38-F13 O5-C39-C38-F14 O5-C39-C38-F15	-165.33 -53.26 63.57
				O6-C41-C40-F16 O6-C41-C40-F17 O6-C41-C40-F18	-57.79 177.11 46.99

Tab. 7-9: Ausgewählte konformative Parameter der Komplexeinheit hfacac in den Polymeren Cu-I-1, Cu-I-3-a und Cu-I-3-b.

Offensichtlich stellen beide Konformationen ein energetisches Minimum dar, da andere konformative Möglichkeiten in den komplexen Gruppen der Polymere nicht realisiert werden.

Was die Geometrie der sechsgliedrigen Chelatringe betrifft, so zeigen diese eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Deformation. Sie ergibt sich zum einen aus den axialen und äquatorialen Lagen der Cu-O-Bindungen innerhalb der Koordinationspolyeder. Zum anderen liegen packungsbedingte Verzerrungen innerhalb der hfacac-Liganden vor. Diese Verhältnisse sind in Abb. 7-22 exemplarisch an der Koordinationseinheit des Polymers **Cu-I-3-a** aufgezeigt. Der Winkel ω liefert ein Maß für die Abwinkelung der durch die Sequenz O-Cu-O gegebenen Ebene zur mittleren Ebene der Atomfolge O-C-C-O.

Der Winkel ε hingegen beschreibt die räumliche Anordnung der Pyridylgruppen zu der durch die Atome O-Cu-O definierten Ebene. Die Tab. 7-10 zeigt in anschaulicher Weise, dass die Werte für den Winkel ε innerhalb eines relativ kleinen Bereiches streuen. Er ist somit ein klares Indiz dafür, dass die Koordinationseinheit als starres Gebilde aufzufassen ist. Dies steht in Übereinstimmung mit der oben formulierten Tatsache, dass die gesamte Polymerstruktur als annähernd konformativ starres Molekülgerüst angesehen werden kann.





	Cu-l-1	Cu-l	-3-a		Cu-l-3-b	
	Cu	Cu1	Cu2	Cu1	Cu2	Cu3
ω (°) ε (°)	21.8 89.2	6.0 85.4	16.9 84.5	12.5 85.4	14.7 89.8	6.3 83.8

Tab. 7-10: Vergleich der Symmetrieverhältnisse des Cu-Chelatringes der Koordinationspolymere Cu-I-1, Cu-I-3-a und Cu-I-3-b.

7.3. Strukturelle Betrachtungen zu Cu-I-2

Für zusätzliche Informationen über die Konfiguration in der Komplexeinheit des Koordinationspolymers Cu-I-2, welches nicht in einkristalliner Form gewonnen werden konnte, wurden Reflexionsmessungen sowohl vom [Cu(hfacac)₂] als auch von den drei Koordinationspolymeren Cu-I-2, Cu-I-1 und Cu-I-3-b aufgenommen. Im Gegensatz zum [Cu(hfacac)₂] (504 nm) ist die Reflexionsbande des Koordinationspolymers Cu-I-3-b leicht in den längerwelligen Bereich (523 nm) verschoben und weist eine starke Verbreiterung auf. Dies steht im Einklang mit den per Strukturanalyse gefundenen Verhältnissen eines verzerrten Oktaeders mit trans-ständigen Pyridineinheiten. Die Reflexionsbande des komplexen Polymers Cu-I-1 ist dagegen sehr viel schmaler, bei 582 nm zu finden und weist eine andere Form auf. Dies ist auf die geänderten konfigurativen Verhältnisse (cis-ständige aromatische Liganden) im Koordinationspolyeder zurückzuführen. Das Reflexionsspektrum von Cu-I-2 zeigt eine sehr breite und strukturierte Bande zwischen 521-626 nm. Mit diesen Kenntnissen und dem Aussehen des Reflexionsspektrums des Koordinationspolymers Cu-I-2 lässt sich ein Strukturvorschlag ableiten, in dem ein Großteil der Komplexeinheiten in der gewünschten trans-Konfiguration vorliegen sollte, ein geringerer Teil in der cis-Anordnung. Beide Konfigurationen könnten nebeneinander im Polymer vorliegen und die Diskrepanz, welche die Substituenten in 1,5-Position verursachen, zur Erreichung eines effektiven Packungsmusters ausgleichen. Dies könnte im Endeffekt zu einer Durchdringungsstruktur führen und Grund für das schlechte Kristallisationsverhalten dieses Koordinationspolymers sein.

7.4. Schlussfolgerungen aus den Strukturuntersuchungen

Werden die Strukturergebnisse der Koordinationspolymere **Cu-I-1**, **Cu-I-3-a** und **Cu-I-3-b** unter dem Aspekt der in Kapitel 2 formulierten Anforderungen für den Entwurf kristalliner Materialien im Sinne des *Crystal Engineering* betrachtet, so treten die Grenzen für die Vorhersagbarkeit von Kristallstrukturen deutlich zutage. Selbst bei der Wahl weitgehend starrer Komponenten für den Aufbau solcher Assoziate bieten sich noch gewisse Freiheitsgrade hinsichtlich

- der Konfiguration der Koordinationseinheit
- der Konformation der aromatischen Liganden
- und den damit in Zusammenhang stehenden schwachen Wechselwirkungen im Kristall.

Welche strukturellen Änderungen könnten nun helfen, die beabsichtigten Polymerstrukturen zu erzeugen?

Ausgehend vom Polymer **Cu-I-3-b** sollte durch eine Verkleinerung des Heteroaromaten, jedoch unter Beibehaltung der notwendigen C₃-Symmetrie, oder durch Modifikation der Cu(hfacac)₂-Einheit die Bildung wabenartiger Kanäle gelingen. Eine Größenreduktion des aromatischen Liganden durch Entfernung der Dreifachbindungen dürfte die Flexibilität dieser Baueinheit weiter einschränken. Die Einführung von Akzeptorstellen am zentralen aromatischen Spacer könnte sich auf Wirt-Gast-Wechselwirkungen positiv auswirken. Zwei Beispiele für Alternativen dieses aromatischen Bausteins zeigt Abb. 7-23.



Abb. 7-23: Mögliche Alternativen für trigonale Bausteine.

Eine zweite Möglichkeit ergibt sich bei Verknüpfung in Richtung der dritten Dimension. Dies kann durch die Verbindung zweier Cu(hfacac)₂-Einheiten mit Spacerelementen zu einem 1D-Polymer erfolgen. Anders formuliert sollte sich bei der Koordination dieses 1D-Koordinationspolymers, welches aus quadratisch planaren Koordinationseinheiten besteht, mit einem trigonalen Liganden ein 3D-Polymer entwickeln (Abb. 7-24).

Bei Verwendung von linearen aromatischen Liganden wie in **Cu-I-1** ist der Aufbau eines quadratischen Gitters (Abb. 7-24) vorprogrammiert, dessen Kristallpackung aber möglicherweise wieder das gleiche Resultat wie in **Cu-I-3-b** liefert. Zur Erreichung einer möglichst dichten Packung könnten die vorhandenen intramolekularen Hohlräume durch

sperrige Bauelemente der darüberliegenden Schicht gefüllt werden und so die Ausbildung einer Kanalstruktur verhindern.



Abb. 7-24: Verknüpfungsmuster von 1D-Koordinationspolymeren mit trigonalen und linearen starren aromatischen Liganden.

Der Einsatz fluorierter Derivate des entsprechenden Acetylacetons sollte sich bei Verwendung eines 1D-Polymers, in welchem die Cu(hfacac)₂-Einheiten mit elektronenziehenden Baugruppen verknüpft sind, erübrigen.

Offensichtlich sind Liganden vom Typ des Liganden **2** weniger gut für die Kristallisation geeignet und damit auch für die Strukturaufklärung der daraus erzeugten Koordinationspolymere. Möglicherweise könnte hier die Einführung einer flexiblen Komponente in den nicht symmetrisch substituierten Liganden zu einer Verbesserung des Kristallisationsverhaltens führen.

Das Kristallisationsverhalten der Ag-Polymere kann durch verschiedene Ursachen ungünstig beeinflusst worden sein. Neben der Bildung instabiler Hohlraumstrukturen könnte die Ausbildung sich gegenseitig durchdringender Netzwerkarchitekturen das Kristallisationsnegativ beeinflussen. Ein ungünstiges Packungsverhalten verhalten resultiert möglicherweise auch durch die Verwendung der kurzen und flexiblen Seitenketten in den Koordinationspolymeren mit Liganden vom Typ II. Nicht zuletzt ist das Auffinden der optimalen Kristallisationsbedingungen erfolgreiche für eine Einkristallzüchtung ausschlaggebend.

Der Einsatz von Anionen, wie z. B. NO₃⁻, welche eine Verbrückung der Ag-Zentren vermögen, könnte ebenfalls zu stabileren Strukturen führen, die ein besseres Kristallisationsverhalten aufweisen.

Bei den Koordinationspolymeren mit Liganden vom Typ III könnte das Vorhandensein der dreidimensionalen Komplexeinheit eine effiziente Packung und damit die Kristallisation verhindern. Günstiger erscheinen in diesem Zusammenhang zweizähnige Baueinheiten an der Peripherie des Liganden, die eine quadratisch-planare Komplexeinheit bevorzugen.

Trotz der Voruntersuchungen an diskreten Komplexen lässt sich der Einfluss des Anions auf die Packung im Koordinationspolymer schwer abschätzen. Um solchen durch Anionen bedingten nachteiligen Effekten entgegenzuwirken, könnte eine weitere Strategie für die Synthese von Koordinationspolymeren darin bestehen, Anionen mit einer ausgeprägten Neigung zur Komplexbildung einzusetzen, die aus der Zusammenlagerung von Anion und Arenkomponente resultieren. Als potenzielle Vertreter dieses Anionentyps würden sich die korrespondierenden Basen bifunktionalisierter organischer Moleküle (z. B. Salze von Dibzw. Tricarbonsäuren) anbieten, die im Falle einer Komplexbildung als zweizähnige Liganden fungieren.

8. Anwendungspotenzial

Neben der Charakterisierung der Koordinationspolymere sollten die hergestellten Substanzen auf ihre mögliche Anwendbarkeit als sensitive Schichten in massensensitiven Sensoren - speziell Schwingquarz-Sensoren - getestet werden.

Mittels Schwingquarz-Sensoren, auch QMB-Sensoren (QMB = quarz-microbalance) genannt, ist es möglich, sehr empfindliche und teils auch äußerst selektive Sensoren herzustellen, wie beispielsweise NH_3 -Gassensoren⁹⁷, wobei organische Verbindungen als sensitive Schichten dienen oder Feuchtesensoren⁹⁸, bei denen wasseradsorbierende Schichten aufgebracht sind. Neben der atmosphärischen Adsorption können QMB's auch in Flüssigkeiten eingesetzt werden.

Zunehmend finden organisch-anorganische Verbindungen mit wohldefinierten Hohlräumen als sensitive Schichten für QMB's Anwendung. So wurden z. B. molekulare Quadrate als dünne Filme für die Sensorik flüchtiger organischer Stoffe genutzt⁹⁹. Dabei stellte sich aufgrund der unterschiedlichen Cavitäten in der Sensorbeschichtung eine gewisse Größenselektivität und eine Sensitivität gegenüber den Analyten heraus. Diese Fähigkeit beabsichtigt man auf polymere Verbindungen zu übertragen. Polymere auf Siliconbasis¹⁰⁰ werden bereits seit einigen Jahren eingesetzt. Entsprechende Untersuchungen an Koordinationspolymeren dürften jedoch wegen ihrer schweren Löslichkeit große Probleme bereiten. Eine prinzipielle Eignung von Koordinationspolymeren als sensitive Schichten wurde bereits aufgezeigt. Dabei handelt es sich aber um Oberflächenwellen-Sensoren, wobei ein polymerer Cu(II)-Imin-Komplex als selektive Schicht für 1,1-Dimethylhydrazin¹⁰¹ genutzt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Koordinationspolymere vom Typ Ag-I, Ag-II und Cu-I sowie die Liganden auf ihre Sensitivität und Selektivität gegenüber leichtflüchtigen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur mittels QMB untersucht. Für die Untersuchungen kam eine Auswahl relevanter Emissionskomponenten, die bei der Abfallkompostierung entstehen, zum Einsatz. Dabei handelt es sich um Alkohole (Methanol, Ethanol, *n*- und *i*-Propanol, *n*- Butanol), Ketone (Aceton und Butanon), Ester (Essigsäureethyl- und methylester) sowie Toluen und Limonen.

⁹⁹ M. H. Keefe, R. V. Slone, J. T. Hupp, K. F. Czaplewski, R. Q. Snurr, C. L. Stern, *Langmuir* **2000**, *16*, 3964.

 ⁹⁷ U. Schramm, T. Rechenbach, P. Boeker, S. Winter, C. Roesky, R. Pollex, E. Weber, P. Schulze-Lammers, J. Bargon, *Proceedings Eurosensors XII*, Southhampton (Ed.: N. M. White) Bristol Institute of Physics Publ., 1998, 533.

⁹⁸ U. Schramm, D. Meinhold, S. Winter, C. Heil, J. Müller-Albrecht, L. Wächter, H. Hoff, C. Roesky, T. Rechenbach, P. Boeker, P. Schulze-Lammers, E. Weber, J. Bargon, *Sensors and Actuators B*, **2000**, *67*, 219.

¹⁰⁰ R. Zhou, U. Weimar, K. D. Schierbaum, K. E. Geckeler, W. Göpel, *Sensors and Actuators B*, **1995**, 26/27, 121.

¹⁰¹ A. N. Mogilevskii, A. A. Grechnikov, I. S. Kalshnikova, V. N. Perchenko, J. Anal. Chem. **1999**, *54/9*, 985.

8.1. Prinzip eines Schwingquarz-Sensors

Die Schwingquarz-Sensoren werden aufgrund ihrer Massenempfindlichkeit zunehmend zum Nachweis chemischer und biologischer Substanzen genutzt. Dabei sind ihr einfacher Aufbau und ihre Zuverlässigkeit von Vorteil. Wie ist nun das Prinzip der QMB zu verstehen? Der Quarz schwingt mit einer gewissen Eigenfrequenz. Bei Beschichtung mit einer sensitiven Schicht verändert sich diese Resonanzfrequenz um einen bestimmten Betrag, der ein Maß für die Dicke der Beschichtung darstellt. Wird nun die nachzuweisende Substanz von der Schicht absorbiert, verringert sich die Frequenz. Diese Änderung korreliert wiederum mit der Konzentration des Analyten (Abb. 8-1). Die Empfindlichkeit des ganzen Systems ist von folgenden Komponenten abhängig, welche Sauerbrey zu Gleichung (1) zusammenfasste.

$$\Delta f = -Cf_o^2(\Delta m/A) \tag{1}$$

Darin bedeutet Δf die gemessene Frequenzänderung, *C* stellt eine Materialkonstante dar, f_o bezeichnet die Resonanzfrequenz, *A* die aktive piezoelektrische Fläche und Δm steht für die Massenänderung.



Abb. 8-1: Prinzip eines QMB-Sensors¹⁰².

8.2. Beschichtung und Screening

Die Frequenzänderungen von Schwingquarzen sind im Allgemeinen von der Temperatur abhängig. Bei Untersuchungen nahe Raumtemperatur verschwindet der Temperaturkoeffizient praktisch völlig und kann daher vernachlässigt werden.

Die Präparation der Schwingquarze mit sensitiven Schichten erfolgte über das Prinzip des *drop-coating*. Mit dieser Methode werden im Gegensatz zum Elektrospray-Verfahren¹⁰³ zwar

¹⁰² P. Hauptmann, Sensoren – Prinzipien und Anwendungen, Carl Hanser Verlag, München, **1990**.

¹⁰³ U. Schramm, Dissertation: Entwicklung von Prototypen zur Ammoniaküberwachung in feuchter Luft für den Einsatz innerhalb eines Multigassensors, Universität Bonn, **1999**.

keine homogenen Sensorschichten erzeugt, aber für ein erstes Übersichtsscreening wurde diese einfach zu handhabende Beschichtungsmethode als ausreichend eingestuft. Auswirkungen, die eine inhomogene Schichtenverteilung mit sich bringt, sind zum einen die nicht zuverlässig bestimmbare Frequenzänderung, und zum anderen wird bei einem möglichen Diffusionsanteil der Sensorreaktion diese als Funktion der Schichtdicke aufgefasst. Daraus folgen nicht reproduzierbare Sensorreaktionsgeschwindigkeiten. Die inhomogenen Schichten beim drop-coating lassen sich darauf zurückführen, dass sich die Substanz beim Verdampfen des Lösungsmittels hauptsächlich an den Rändern abscheidet. Beim wiederholten Auftropfen wird die bereits vorhandene Sensorsubstanz an- bzw. abgelöst scheidet sich somit anderen Stellen, die und an eine geringere Schichtwägeempfindlichkeit aufweisen, wieder ab.

Zur Beschichtung der Schwingquarze wurden die Liganden in einem leichtflüchtigen Solvens gelöst. Durch die ausgesprochen geringe Löslichkeit der Koordinationspolymere und ihr Unvermögen zu sublimieren, wurden diese in einem inerten Lösungsmittel mittels Ultraschall suspendiert. Die so erzeugten Lösungen bzw. Suspensionen wurden durch Auftropfen mittels Mikroliterspritze auf den Quarzelektroden platziert. Zur Erzeugung einer messbaren Schichtdicke in Form einer Frequenzänderung wiederholte sich die Prozedur, bestehend aus Auftropfen und Verdampfen des Lösungsmittels. Die so präparierten Quarze wurden nach dem Abdampfen des Solvens zur Entfernung restlicher Lösungsmittelmoleküle ca. 12 h unter Vakuum aufbewahrt, anschließend in die Screening-Apparatur eingesetzt und zur Einstellung der Basislinie mit Luft gespült. Der Einfluss von Wasser fand bei der Messung insofern Beachtung, als dass der Luftstrom vor dem Analytreservoir eine Blaugelsäule passierte. Die Quarze wurden dann 20 min mit dem Analyten beaufschlagt und zur Regeneration 20 min mit Luft gespült. Es erfolgten in jedem Falle Dreifachmessungen. Um die Ergebnisse der Messungen miteinander vergleichen zu können, wurden die Schichtdicken auf 10 kHz Frequenzänderung umgerechnet. Laut Schramm¹⁰³ korreliert die Sensitivität mit der Schichtdicke. Bei Schichtdicken bis zu 15 kHz Frequenzänderung kann ein linearer Zusammenhang angenommen werden. Auf die Ergebnisse des Screenings wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

Die Entfernung der Beschichtung zur Wiederverwendung der Schwingquarze erfolgte aufgrund der schweren Löslichkeit der Koordinationspolymere mit halbkonz. Salpetersäure, anschließendem Waschen mit destilliertem Wasser und Spülen mit Ethanol p. A.

8.3. Ergebnisse des Screenings

In einigen Fällen unterscheidet sich das Absorptionsverhalten polymerer Komplexe von dem der zugehörigen Liganden beim Test auf gleiche Analyten signifikant. Der Ligand **6** reagiert auf alle getesteten Substanzen mit Ausnahme von Toluen und Limonen; auf Aceton und Essigsäuremethylester jedoch tendenziell stärker. Bei der Untersuchung des zugehörigen Ag-Komplexes **Ag-II-6** kann das gleiche Verhalten beobachtet werden. Die Reaktionen fallen aber im allgemeinen etwas stärker aus als bei dem reinen Liganden.

Das völlige Gegenteil zeigen Ligand **3** und sein Komplex **Ag-I-3**. Während der freie Ligand keine nennenswerten Sensitivitäten zeigt, reagiert sein Ag-Komplex **Ag-I-3** sehr intensiv auf Methanol, Ethanol und *i*-Propanol. Nach längerem Kontakt der **Ag-I-3**-Beschichtung mit sauerstoffhaltigen Analyten wird eine Deaktivierung deutlich. Die Schicht ist jedoch mit sauerstofffreien Analyten wie Toluen oder Limonen wieder aktivierbar. **Ag-I-3** zeigt auch für diese Analyten recht intensive Reaktionen. Grund für das unterschiedliche Verhalten von **3** und **Ag-I-3** könnte einerseits das Vorhandensein von Poren im Komplex sein. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass die Analyten eine lockere Bindung zum CF₃SO₃-Anion ausbilden.

Der entsprechende trigonale Ag-Komplex des estersubstituierten Liganden 5 zeigt eine Sensitivität auf Ethanol, die allerdings wesentlich geringer als die des Komplexes **Ag-I-3** ist. Erkennbar sind ähnliche Intensitäten in den Sensorreaktionen der Komplexe **Ag-II-6** und **Ag-II-5** sowie des Liganden 6. Dies deutet auf vergleichbare Vorgänge bei der Absorption hin. Möglicherweise dienen die Estergruppen als Andockstellen für die Analyten.

Interessante Ergebnisse bietet auch der Vergleich der beiden Silber-Komplexe **Ag-I-2** (zickzack-Polymer) und **Ag-I-1** (lineares Polymer). Während das Koordinationspolymer **Ag-I-2** keine diskussionswürdigen Reaktionen auf die obigen flüchtigen organischen Verbindungen aufweist, zeigt der Ag-Komplex **Ag-I-1** sehr wohl Reaktivität. Höchste Sensitivitäten werden bei den Alkoholen mit Ausnahme von Butanol sowie bei Aceton und Essigsäuremethylester erzielt. Zusätzlich reagiert der Komplex auf Toluen und Limonen, jedoch mit geringerer Intensität als **Ag-I-3**.

Beim Vergleich der polymeren Cu(hfacac)₂-Komplexe **Cu-I-1** und **Cu-I-2** stellte sich heraus, dass die porenhaltige Verbindung **Cu-I-1** sehr stark auf die niederen Alkohole Methanol und Ethanol, jedoch weniger stark als **Ag-I-3** reagiert. **Cu-I-2** zeigte im Rahmen der Untersuchungen selektives Verhalten für Methanol.

Im 3D-Diagramm der Abb. 8-2 sind noch einmal diese Ergebnisse vergleichend zusammengestellt. Fehlende Eintragungen bedeuten nicht auswertbare Messungen bzw. einen nicht getesteten Analyten.



Abb. 8-2: Sensitivitäten gegenüber den getesteten Analyten mittels QMB gemessen (MeOH - Methanol, EtOH - Ethanol, n-PrOH - *n*-Propanol, i-PrOH - *i*-Propanol, BuOH - Butanol, EE - Essigsäureethylester, EM - Essigsäure-methylester).

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass nahezu alle getesteten Verbindungen nach der Beaufschlagung mit dem Analyten vollständig regenerierbar sind. Eine solch reversible Reaktion ist in Abb. 8-3 am Beispiel des Komplexes **Cu-I-1** gezeigt.



Abb. 8-3: Abhängigkeit der Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes von der Zeit am Beispiel des Koordinationspolymers Cu-I-1.

Weiteres Interesse galt der Unterscheidung zwischen reiner Oberflächenadsorption und Diffusion des Analyten in vorhandene Hohlräume. Hierzu wurde der Komplex **Cu-I-1**, welcher laut Einkristallstrukturanalyse Kanäle aufweist, einer ethanolischen Atmosphäre im Exsikkator ausgesetzt und anschließend die Desorption mittels TG-DSC verfolgt. Feststellbar war von Beginn an ein stetiger Masseverlust (bis zur vollständigen Desorption), welcher auf reine Oberflächenadsorption schließen lässt. Außerdem wurden Pulverdiffraktogramme des reinen Komplexes sowie des mit Ethanol beladenen Komplexes aufgenommen. Diese zeigen keinerlei Veränderung des Kristallgitters an. Wahrscheinlich setzt die Größe der Hohlräume der ungehinderten Diffusion Grenzen, so dass lediglich die Oberfläche für Adsorptionen zu Verfügung steht. Eine Variante zur Besetzung der Kanäle mit Analyt besteht in der Verwendung hoher Drücke, siehe Beispiele im Kapitel 3. Dies wurde aber im Rahmen der Arbeit nicht untersucht.

Im Ergebnis dieses Übersichtsscreenings können Koordinationspolymere trotz ihres schlechten Löseverhaltens als potenzielle Beschichtungen für Schwingquarze angesehen werden. Als Beschichtungsverfahren eignet sich das drop-coating. Alternativ könnte die Synthese von Koordinationspolymeren auf dem Quarz erfolgen. Die Entwicklung von Beschichtungsverfahren für nicht sublimierbare und unlösliche Stoffe erscheint in diesem Falle wünschenswert. Eine solch neue Methode sollte es dann erlauben, bisher nicht verwendbare - da unlösliche Verbindungen - mit in die Screening-Untersuchungen einzubeziehen und damit den Substanzpool zu vergrößern. Die Ergebnisse des Übersichtsscreenings zeigen weiterhin, dass die getesteten Verbindungen noch relativ unspezifisch reagieren. Hinsichtlich einer Optimierung scheinen daher noch Strukturmodifikationen notwendig. Veränderungen an der Ligandstruktur sollten jedoch immer im Zusammenhang mit der beabsichtigten Metallkoordination betrachtet werden.

9. Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist der Entwurf und die Realisierung kristalliner Festkörper mit wohldefinierten Hohlraumstrukturen auf der Basis einer Metallkoordination. Unter Berücksichtigung grundlegender Prinzipien des *Crystal Engineering* sollten durch Komplexbildung geeigneter molekularer Baueinheiten polymere Koordinationsverbindungen entstehen.

Zur Realisierung der beabsichtigten Hohlraumstrukturen wurden insgesamt neun neue (mit Ausnahme von **3**, das in anderem Zusammenhang aus der Literatur bekannt ist) lineare, gewinkelte, trigonale und tetraedrische Liganden in drei unterschiedlichen Strukturtypen hergestellt (Abb. 9-1). Als Schlüsselsynthese bei der Darstellung der Liganden wurde die *Sonogashira-Kreuzkupplung* als eine moderne palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion zum Einsatz gebracht. Die synthetisierten Liganden sind mit analytischen Methoden (¹H- und ¹³C-NMR, IR, MS, Elementaranalyse) umfassend charakterisiert. Von **1** gelang die Anfertigung einer Einkristallstrukturanalyse.



Abb. 9-1: Synthetisierte Liganden vom Typ I, II und III mit linearer (1, 9), pseudolinearer (2), gewinkelter (4, 7), trigonaler (3, 5, 8) und tetraedrischer Molekülstruktur (6, 10).

Die weitgehend starren Ligandsysteme bestehen aus einem strukturgebenden starren Bauelement (Aromat mit Ethinylgruppe) und einer komplexierungsfähigen Einheit. Dabei dient Pyridin an der Peripherie als koordinationsaktive Einheit für Strukturtyp I. In Typ II nimmt diese Position das Diethyl-2,6-pyridindicarboxylat und in Strukturtyp III der dreizähnige Ligand 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin ein. Die synthetisierten Ligandsysteme dienen als strukturgebende Bausteine bei der Realisierung komplexer Polymerstrukturen.

Neben der stofflichen Präparation neuer organischer Ligandmoleküle befasst sich die Arbeit mit der strukturellen für den Schaffung einer Grundlage Entwurf von Koordinationspolymeren. Hierzu wurden diskrete Komplexe des Chelatbildners 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin synthetisiert. Strukturgeometrische Untersuchungen an zehn diskreten Komplexen dieses koordinationsaktiven Bausteins lieferten wertvolle Informationen über den Einfluss von Anionen unterschiedlicher Natur auf die Symmetrie des Komplexkations (Beispiele s. Abb. 9-2). Sie stellen damit eine wichtige Basis für den Aufbau polymerer Koordinationsverbindungen mit Liganden vom Strukturtyp III dar.



Abb. 9-2: Einige ausgewählte Komplexkationen von diskreten Komplexen des 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridins; a) von Komplex [Cu(dhmp)₂]Cl₂ (**33**) und b) von Komplex [Cu₂(dhmp)₄](OAc)₄ (**36**).

Für die Darstellung der Koordinationspolymere auf der Grundlage der Ligandsysteme I, II und III kamen zwei verschiedene koordinationschemische Synthesewege erfolgreich zur Anwendung: der "Directional-Bonding"-Ansatz und der "Symmetry-Interaction"-Ansatz.

Neben umfangreichen infrarotspektroskopischen Untersuchungen an den erhaltenen polymeren Feststoffen, die eine erfolgreiche Komplexierung bestätigen, wurden zur weiteren Strukturaufklärung Kristallisationsexperimente mittels Verdampfung Diffusion und durchgeführt. Für die Geldiffusion wurde als neues Gelbildnermaterial hochdisperse Kieselsäure in hydrophiler sowie in hydrophober Form getestet. Trotz prinzipieller Eignung dieses Einkristallzüchtung, konnte für strukturgeometrische Materials zur die Untersuchungen notwendige Größe von Einkristallen nicht erzielt werden. Erfolgreicher bei

der Züchtung von Einkristallen der Koordinationspolymere, die nach dem "Directional-Bonding"-Syntheseprinzip hergestellt wurden, war die Diffusion in Lösung. Dies wird durch drei Röntgenstrukturanalysen polymerer Koordinationsverbindungen belegt.

So lieferte die Co-Komplexierung des Liganden **1** mit $[Cu(hfacac)_2]$ ein zickzack-förmiges 1D-Koordinationspolymer **Cu-I-1**, dessen Polymerstränge über Kreuz verlaufen und so Kanäle mit einer Ausdehnung von 5.5 Å x 4.9 Å und unterschiedlicher Beschaffenheit generieren. Die Kanäle sind in einer Richtung durch apolare Molekülteile begrenzt, senkrecht dazu durch polare Fluoratome (Abb. 9-3).



Abb. 9-3: Ausschnitt aus dem porenhaltigen Koordinationspolymer Cu-I-1.

Beim Wechsel der Symmetrie des Liganden von linear zu trigonal konnte die Bildung unterschiedlicher Koordinationspolymere **Cu-I-3-a** und **Cu-I-3-b**, je nach Stöchiometrie der eingesetzten Kristallisationspartner, beobachtet werden. Die exakte Einhaltung eines 2:3-Verhältnisses von Ligand **3** und [Cu(hfacac)₂] lieferte ein zweidimensionales wabenartiges Netzwerk (Abb. 9-4), welches allerdings keine Hohlräume aufweist. Die Schichten sind hier so gegeneinander verschoben, dass die hfacac-Liganden mögliche Hohlräume besetzen, woraus eine dichte Packung resultiert.



Abb. 9-4: Ausschnitt aus einer Schicht des wabenartigen Koordinationspolymers Cu-I-3-b.

Wird die [Cu(hfacac)₂]-Konzentration vermindert, entsteht ein eindimensionales, entsprechend der Struktur des Liganden, zickzack-förmiges Koordinationspolymer (**Cu-I-3-a**), in dem die freie Koordinationsstelle durch Lösungsmittelassoziation abgesättigt wird. Die *trans*-Stellung der aromatischen Liganden in der Komplexeinheit führt zu einem parallelen Verlauf der Polymerstränge und damit zu einer hohlraumfreien Packung.

Mit der Einkristallstrukturanalyse der Koordinationspolymere **Cu-I-1**, **Cu-I-3-a** und **Cu-I-3-b** konnten die Grenzen beim Entwurf kristalliner Materialien auf der Basis des *Crystal Engineering* aufgezeigt werden. Somit existieren selbst bei der Wahl weitgehend starrer Komponenten für den Aufbau von supramolekularen Aggregaten über Metallkoordination noch Freiheitsgrade bezüglich der Konfiguration der Komplexeinheit, der Konformation der aromatischen Liganden und den damit in Zusammenhang stehenden schwachen Wechselwirkungen im Kristallverband.

Weitere Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich wie folgt resümieren:

- Das Zusammenspiel von Röntgenstrukturanalyse und Reflexionsmessungen erlaubt einen Strukturvorschlag für das nicht einkristallin gewonnene Koordinationspolymer Cu-I-2, das mittels "Directional-Bonding"-Ansatz dargestellt wurde.
- Die Verwendung von Liganden mit flexiblen Seitengruppen bietet Vorteile im Lösungsverhalten der Koordinationspolymere, wirkt sich aber auch nachteilig auf die Gewinnung von Einkristallen der Polymere aus.

- Die Erkenntnisse über den Einfluss von Anionen auf die Symmetrie des Komplexkations in diskreten Komplexen können nicht ohne weiteres auf die Koordinationspolymere mit Liganden vom Strukturtyp III übertragen werden.
- Allgemein lässt sich feststellen, dass die neutralen Koordinationspolymere ein besseres Kristallisationsverhalten aufweisen als die ionischen.
- Die Screening-Untersuchungen an der Quarzmikrowaage auf leicht flüchtige Lösungsmittel demonstrieren ein potenzielles Anwendungsgebiet der hergestellten Koordinationspolymere als Beschichtungen in massensensitiven Sensoren. Zur Optimierung der Selektivität erscheinen aber noch strukturelle Modifikationen notwendig.

10. Experimenteller Teil

10.1. Allgemeine Angaben

NMR-Spektroskopie

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Lösungsspektren wurden an einem DPX 400 der Firma Bruker mit einem 10 mm Multikernprobenkopf sowie einem 5 mm Inversprobenkopf am Institut für Analytische Chemie, TU Bergakademie Freiberg aufgenommen. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einer Resonanzfrequenz von 400.1 MHz und die ¹³C-NMR-Spektren mit 100.6 MHz gemessen. Als Standard diente Tetramethylsilan. Die ¹³C-NMR-Festkörperspektren wurden am MSL 300 mit einem 4 mm VT CP/MAS-Probenkopf, ZrO₂-Rotoren und 75.1 MHz der gleichen Firma ebenfalls an diesem Institut aufgenommen.

Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben. Folgende gängige Abkürzungen werden für die Auswertung der Spektren genutzt: s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, q = Quartett, t = Triplett, m = Multiplett. Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale erfolgte durch Inkrementberechnungen¹⁰⁴ sowie unter Zuhilfenahme des Programmes ChemDraw 5.0. Zur Visualisierung der NMR-Spektren und zur Berechnung der Kopplungskonstanten wurde das Programm MESTREC23 verwendet. Die Kopplungskonstanten sind aufgrund des Punktabstandes von 0.4 Hz mit einem Fehler von \pm 0.4 Hz behaftet.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer 510 der Firma Nicolet mit je 16 Scans bei einer Auflösung von 2 cm⁻¹ aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte mittels KBr-Pressling. Die Intensitäten werden wie folgt abgekürzt: vs = sehr stark (90-100 %), s = stark (60-90 %), m = mittel (30-60 %), w = schwach (10-30 %), vw = sehr schwach (0-10 %) und br = breit. Die Wellenzahlen sind in cm⁻¹ angegeben. Ausgewertet sind die Banden, die mit Hilfe von tabellierten Werten^{104,105} und Spezialliteratur¹⁰⁶ zugeordnet werden konnten. Zur Visualisierung der Spektren diente das Programm ACD/Spec Viewer.

¹⁰⁴ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1991**;

 ¹⁰⁵ a) J. Ebert, *IR-TRAINS - Ein infrarotspektrospkopisches Trainingsprogramm zur Spektren-Struktur-Korrelation, Lehrbuch und Spektrenatlas,* Jürgen Ebert Verlag Leverkusen, **1992**; b) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Bd. A u. B,* John Wiley & Sons, Inc., New York, **1997**; c) G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies,* John Wiley & Sons, Chichester, **1980**.
¹⁰⁶ a) M. G. Miles, G. Doyle, R. P. Cooney, R. S. Tobias, *Spectrochimica Acta, 25A*, **1969**, 1515; b) K. Shobatake,

 ¹⁰⁶ a) M. G. Miles, G. Doyle, R. P. Cooney, R. S. Tobias, *Spectrochimica Acta*, 25A, **1969**, 1515; b) K. Shobatake, K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49/11*, 4792; c) R. L. Belford, A. E. Martell, M. Calvin, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1956**, 2, 11.

Reflexionsspektren

Die Reflexionsspektren wurden mit einem Einstrahl-Simultanspektrometer MCS 400 von Carl Zeiss am Labor für Spektroskopie und Werkstofftechnik der FH Merseburg aufgenommen. Der Messbereich lag zwischen 300 und 1010 nm. Als Referenz diente ein üblicher Weißstandard.

Zur Visualisierung der Spektren diente ebenfalls das Programm ACD/Spec Viewer.

Massenspektrometrie

Die GC-MS-Aufnahmen wurden an den Geräten 5890 Series II/MS (5989 A) und 5890 Series II/MS (5971) der Firma Hewlett Packard (Palo Alto, USA) am Institut für Organische Chemie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Als Säule für den Gaschromatographen fand eine crosslinked Methylsiloxan-Säule mit 12.5 m Länge, 0.2 mm Durchmesser und 0.33 μ m Filmdicke der Firma Hewlett Packard Verwendung.

Die ESI-Spektren wurden am Department für Chemie und Biochemie der Universität Bern mit einer Micromass VG Plattform von Schaller Proteinanalytik und einem Perkin Elmer SCIEX API QSTAR Pulsar sowie am Institut für Organische Chemie der TU Bergakademie Freiberg mit dem Gerät HP 59987A Electrospray (Quadrupol HP 5989B) der Firma Hewlett Packard (Palo Alto, USA) aufgenommen.

Die Massenspektren, die durch Liquid Secondary Ion Mass Spectroscopy (LSIMS) bestimmt wurden, entstammen einem Micromass Autospec Q der Firma Micromass am Department für Chemie und Biochemie der Universität Bern. Als Ionenquelle wurden Cäsium-Ionen mit 20 keV genutzt. Die verwendete Matrix ist bei der entsprechenden massenspektrometrischen Auswertung angegeben.

Die El-Spektren wurden mit 70 eV an dem gleichen Gerät und einer Beschleunigungsspannung von 8 kV aufgenommen. Kalibriert wurde mit Perfluorkerosen, gescannt mit 2 s pro Dekade.

Elementaranalytik

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Organische Chemie der TU Bergakademie Freiberg an einem HEREAUS CHN-O Rapid Elementaranalysator durchgeführt.

Kristallstrukturanalyse

Die Einkristallstrukturanalysen wurden mit einem CAD-4-Einkristall-Vierkreisdiffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS (Delft, Niederlande) mit Cu- K_{α} -Strahlung und Graphit-Monochromator am Institut für Organische Chemie der TU Bergakademie Freiberg vorgenommen. Für die am Arrhenius Laboratory der Universität Stockholm gelösten Einkristallstrukturanalysen wurde ein STOE IPDS (Imaging Plate Diffractions System)- Diffraktometer mit einer Rotationsanode und Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung (Stoe & Cie GmbH, 1996) verwendet.

Zur Strukturlösung kamen folgende Programme zum Einsatz:

Datenreduktion:	HELENA (Speck, A. L., Universität Utrecht, Niederlande, 1992),
Direkte Methoden:	SHELXS-97 Program for Crystal Structure Solutions (G. M. Sheldrick,
	Universität Göttingen, 1990),
Strukturverfeinerung:	SHELXL-97 Program for Crystal Solutions (G. M. Sheldrick, Universität
	Göttingen, 1997),
Datenbearbeitung:	PLATON-94 Program for Geometrical Evalution of Structural Data (A.
	L. Speck, Universität Utrecht, Niederlande, 1994),
Strukturdarstellung:	PLUTO (Motherwell, W. D. S., Clegg, W., Cambridge, England, 1978),
	DIAMOND (K. Brandenburg, Deutschland, 1998).

Thermogravimetrie (TG) und Differentialthermoanalyse (DSC)

Die Desorption der absorbierten Lösungsmittel wurde mittels TG-DSC verfolgt. Dazu wurde das TG-DSC-Gerät 111 SETARAM am Institut für Physikalische Chemie der TU Bergakademie Freiberg genutzt. Die Messungen wurden in Aluminiumtiegeln unter Argonatmosphäre (Strömungsgeschwindigkeit 0.8-1 l/h) ausgeführt. Ein leerer Tiegel diente als Referenzprobe, da die Probeneinwaage nur 2-4 mg betrug. Die Proben wurden folgendem Temperaturregime unterworfen: 25 bis 250 °C mit 5 K/min. Zur Sorption des Lösungsmittels wurden die eingewogenen Proben der entsprechenden Lösungsmittel-atmosphäre im Exsikator ausgesetzt.

Zur Auswertung der TG-DSC-Aufnahmen stand die SETARAM-Software zur Verfügung.

Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktogramme wurden an den Geräten HZG-4 Freiberg der Firma Freiberger Präzisionsmechanik mit einem Ni-Filter und am D 5000 der Firma Siemens mit Göbel-Multilayer und Szintillationszählrohr am Institut für Physikalische Chemie aufgenommen. Die Aufnahmen erfolgten mit Cu-K_{α}-Strahlung als Reflexionsmessungen. Die Routineproben wurden mit einer Zählzeit von 1 s sowie einer Schrittweite von 0.02 und die Langzeitproben mit 10 s Zählzeit und 0.01 Schrittweite aufgenommen.

Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte auf einem Mikroskop-Heiztisch der Firma Dresden Analytik sowie an einem Thermo-Galen III mit Heiztisch und 350 °C Temperaturmeßgerät (Kofler-Heiztischmikroskop) der Firma Leica. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Dünnschichtchromatographie

Dünnschichtchromatographie erfolgte an DC-Aluminiumfolien Kieselgel 60 F_{254} und Aluminiumoxid neutral (Typ E) 60 F_{254} mit einer Schichtdicke von 0.2 mm der Firma Merck.

LC-Chromatographie

Für die präparative Säulenchromatographie kamen neutrales Aluminiumoxid (Brockmann Grad I, pH 7.0 \pm 0.5) und basisches Aluminiumoxid (pH 9.5 \pm 0.5) mit einer Korngröße von 0.05-0.15 mm der Firma Fluka zum Einsatz. Für Trennaufgaben mit Kieselgel als Trägermaterial wurde Kieselgel 60 mit einer Korngröße von 0.063-0.100 mm der Firma Merck verwendet.

Molekülberechnungen

Die Molekülberechnungen wurden an der Universität Erlangen durchgeführt. Als Methode wurde PM3¹⁰⁷ verwendet und als Programm kam VAMP 7.5a zum Einsatz.

Chemikalien

Alle eingesetzten Chemikalien sind von folgenden Firmen erhältlich: ABCR, Aldrich, Avocado, Fluka, Lancaster und Merck. Die Lösungsmittel p. A. wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Verwendung trockener Lösungsmittel ist in den Vorschriften vermerkt. Diese wurden mit den in der Literatur gängigen Methoden absolutiert.

¹⁰⁷ J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.

10.2. Synthesen

10.2.1. Synthesen der Spacerbausteine

1,3,5-Tribrombenzen¹⁰⁸ (13)



19.8 g (60 mmol) 2,4,6-Tribromanilin werden in 90 ml Ethanol, welches 30 ml Toluol enthält, in der Wärme gelöst und dazu mittels Pipette 7.9 ml konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Sollte sich dabei erneut ein Niederschlag bilden, wird länger erhitzt und wenn notwendig, Lösungsmittel zugesetzt. Dann wird zu der heißen Lösung 7.9 g (114.5 mmol) fein gepulvertes Natriumnitrit so schnell gegeben, wie es die Reaktion zulässt. Danach wird bis zum Rückgang der Schäumung erwärmt, über Nacht stehen gelassen, der Niederschlag i. Vak. abfiltriert und so lange mit Ethanol gewaschen bis das Filtrat farblos ist. Der Filterrückstand wird an der Luft getrocknet und weiter durch Sublimation reinigt.

Ausbeute:	9.5 g (50 %)	
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 7.62 (s,	3H, Ar-H))
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 123.39	(C-Br); 13	33.03 (C-H)
Molmasse:	$C_6H_3Br_3$	Ber.:	314.802 g/mol
		Gef.:	m/z (%) = 316 (M ⁺ , 100), 235 (27), 156 (7);
			[GC-MS, 80 °C/3 min, 10 K/min, R _t = 9.59 min]

1,3,5-Tris[2-(trimethylsilyl)ethinyl]benzen¹⁰⁹ (22)



¹⁰⁸ Jackson, Bentley, *Am. Chem. J.* **1892**, *14*, 335.

¹⁰⁹ S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.

In einem Dreihalskolben werden 7.4 g (23.5 mmol) 1,3,5-Tribrombenzen (13) in 200 ml Diethylamin gelöst, die Lösung 30 min zum Sieden erhitzt und dabei zum Austreiben von Sauerstoff mit Argon gespült. Die Lösung wird wieder auf Raumtemperatur gebracht und die Katalysatormischung, bestehend aus 39 mg Kupfer(I)-iodid, 106 mg Palladium(II)-acetat und 247 mg Triphenylphosphan zugesetzt und anschließend 12 ml (84.7 mmol) Trimethylsilylacetylen unter Argon zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 7 h auf 50 °C erhitzt und die Reaktion mittels DC-Kontrolle (Aluminiumoxid, Laufmittel: n-Hexan) verfolgt. Nach dem Abkühlen wird das Diethylammoniumbromid abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die Menge an Hydrobromid entspricht einem 97 %igen Umsatz der Edukte. Das Lösungsmittel wird verdampft und der Rückstand säulenchromatographisch an basischem Aluminiumoxid mit Petrolether (Siedebereich 40-60 °C) gereinigt.

Ausbeute:	7.7 g (89 %)		
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 0.27 (s, 2	27H, Si(CH ₃) ₃); 7.54 (Ar-H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = -0.19 (C	H ₃); 95.6	60, 103.16 (C≡C); 123.67 (C₁); 134.92 (C₂)
Molmasse:	$C_{21}H_{30}Si_3$	Ber.:	366.726 g/mol
		Gef.:	m/z (%) = 367 (40), 351 (100), 168 (28), 73 (21);
			[GC-MS, 100 °C/3 min, 20 K/min, R _t = 10.53 min]

1,3,5-Tris(2-hydroxy-2-methyl-4-but-3-inyl)benzen¹¹⁰ (23)



9.8 g (31.13 mmol) 1,3,5-Tribrombenzen (**13**) und 17.8 ml (184.14 mmol) MEBYNOL werden in 70 ml Diethylamin gelöst, 30 min unter Rückfluss erhitzt und dabei zur Entfernung des Sauerstoffs mit Argon gespült. Bei Raumtemperatur werden 112 mg Palladium(II)-acetat, 161 mg Triphenylphosphan und 49 mg Kupfer(I)-iodid zugesetzt. Anschließend wird die Mischung 5.5 h zum Sieden erhitzt, dann das Hydrobromid abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das so erhaltene ölige Produkt wird mit wenig Cyclohexan gerührt, der hierbei entstehende braune Niederschlag abfiltriert und aus Xylen umkristallisiert. Es wird ein leicht beige gefärbtes Produkt erhalten.

¹¹⁰ J. A. H. MacBride, K. Wade, Synth. Commun. **1996**, 26(12), 2309.

Ausbeute:	6.7 g (69 %)
Fp.:	170-172 °C (Lit. ¹¹⁰ : 170-172 °C)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.60 (s, 18H, CH ₃); 2.07 (s, 3H, OH); 7.40 (s, 3H, Ar-H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 31.35 (CH ₃); 65.54 (C-OH); 80.55 (C ₃); 94.92 (C ₄); 123.33 (C ₂);
	134.23 (C ₁)
Molmasse:	C ₂₁ H ₂₄ O ₃ Ber.: 324.419 g/mol

1,3,5-Triethinylbenzen (24)

1. Methode



7.7 g (21 mmol) 1,3,5-Tris[2-(trimethylsilyl)ethinyl]benzen (**22**) werden in einer Mischung aus Methanol/THF (1:1) gelöst und mit 23.5 ml einer 1 N Natriumhydroxid-Lösung versetzt. Anschließend wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das organische Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, die alkalische wässrige Lösung mit Diethylether extrahiert, die etherische Phase mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Sublimation bei 70 °C und Wasserstrahlvakuum gereinigt.

Ausbeute:	2.6 g (83 °	%)	
Fp.:	104 °C (Li	t. ¹⁰⁹ : 104-1	05 °C)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 3.11 (s	s, 3H, ≡C-⊦	l); 7.57 (s, 3H, Ar-H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 78.64	(C ₄); 81.60) (C ₃); 122.95 (C ₂); 135.63 (C ₁)
Molmasse:	$C_{12}H_6$	Ber.:	150.179 g/mol
		Gef.:	m/z (%) = 150 (100), 100 (4);
			[GC-MS, 60 °C/3 min, 20 K/min, Rt = 7.22 min]

2. Methode¹¹⁰



455 mg (19.8 mmol) Natrium werden in der Wärme in 100 ml *i*-Propanol gelöst. Danach werden 6.5 g (20 mmol) 1,3,5-Tris(2-hydroxy-2-methyl-4-but-3-inyl)benzen (**23**) dazugegeben und die Mischung unter Durchleiten eines Argonstromes 4.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Diethylether verdünnt, mit Wasser gewaschen, die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Diethyether abdestilliert. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt bei 70 °C und Wasserstrahlvakuum sublimiert.

Ausbeute: 2.28 g (76 %)

Die analytischen Daten stimmen mit denen von Methode 1 überein.

9,10-Dibromanthracen¹¹¹ (11)



In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflusskühler werden 50 g (225-238 mmol) Anthracen (Reinheit 80-85 %) in 500 ml Tetrachlorkohlenstoff bei 0-5 °C suspendiert und langsam 94.5 g (0.59 mol) Brom über 30 min bei dieser Temperatur zugegeben. Um ein Einschließen von schwerlöslichem Anthracen zu verhindern, muss die Reaktionsmischung während der gesamten Reaktion heftig gerührt werden. Nach vollendeter Bromzugabe wird unter kontinuierlichem Rühren langsam auf dem Wasserbad bis zum Siedepunkt erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur weiter gerührt. Die Mischung wird einige Stunden stehen gelassen, anschließend das Produkt abfiltriert, mit wenig

¹¹¹ H. Gilman, A. H. Blatt, Organic Synthesis, New York, John Wiley & Sons, 2. Ed., **1941**, Coll. Vol. I, S. 207.

Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird in einer Soxhlett-Apparatur einer kontinuierlichen Extraktion unterzogen.

Ausbeute:	44.9 g (59 %	6)	
Fp.:	223-224 °C	(Lit. ¹¹¹ : 2	21-222 °C)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 7.62 (m,	4H, H ₄);	8.58 (m, 4H, H ₃)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 123.53 ((C ₁); 127	.45 (C ₄); 128.28 (C ₃); 131.07 (C ₂)
Molmasse:	$C_{14}H_8Br_2$	Ber.:	336.025 g/mol
		Gef.:	m/z (%) = 336 (100), 257 (3), 176 (41);
			[GC-MS, 120 °C/3 min, 20 K/min, R _t = 11.56 min]

1,5-Dibromanthrachinon¹¹² (17)



Zu einer Lösung aus 180 ml Nitrobenzen und 40 ml 85 %iger phosphoriger Säure werden 22.4 g (80 mmol) 1,5-Dichloranthrachinon, 38 g (320 mmol) Kaliumbromid und 1.2 g (7 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat gegeben. Diese Mischung wird erhitzt bis bei einer Dampftemperatur von 185 °C Wasser abdestilliert. Die verbleibende Reaktionsmischung wird weitere 25 h unter Rückfluss erhitzt und dann abgekühlt. Anschließend wird der grüne Feststoff abfiltriert, mit Wasser, Diethylether und Aceton gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt enthält noch Ausgangsstoff und muss daher mit den gleichen Mengen an Reaktionskomponenten erneut zur Reaktion gebracht werden. Zum Schluss wird aus Xylen umkristallisiert.

¹¹² M. J. Brienne, J. Jaques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 190.

(cis, trans)-1,5-Dibrom-9,10-dihydro-9,10-anthracendiol¹¹² (18)



Zu 15.4 g (42.1 mmol) 1,5-Dibromanthrachinon (**17**) in 320 ml trockenem Methanol werden 10.3 g (190.9 mmol) Kaliumborhydrid portionsweise zugesetzt und die Mischung 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden zu der noch leicht gelblichen Lösung abermals 2 g (37 mmol) Kaliumborhydrid gegeben. Nach weiteren 8 h Rühren ist die Lösung entfärbt, und nach Wasserzugabe fällt das Produkt als weißer Niederschlag aus, wird abfiltriert, getrocknet und aus Methoxyethanol umkristallisiert.

Die GC-MS-Analyse ergab, dass neben dem Produkt noch Edukt **17** vorhanden war, aber auch schon 1,5-Dibromanthracen (**12**). Aus diesem Grund wurde diese Mischung ohne weitere Reinigung für die folgende Reduktion eingesetzt.

1,5-Dibromanthracen¹¹² (12)



11 g der zuvor erhaltenen Mischung werden in 110 ml konz. Essigsäure suspendiert und auf 50 °C erwärmt. Hierzu wird eine fein gepulverte Mischung, bestehend aus 11 g (66 mmol) Kaliumiodid und 11 g (124.85 mmol) Natriumhypophosphit, gegeben. Die Reaktionslösung wird ca. 10 h bei 50 °C gerührt. Dann wird abgekühlt, der gelbe Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Zum Schluss wird aus Toluen umkristallisiert.

Ausbeute:	8.1 g (81 %)	
Fp.:	207.5-209 °	C (Lit. ¹¹²	: 209 °C)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	$\delta = 7.35$ (dd, 2H,	${}^{3}J_{AB}$ = 7.3 Hz, ${}^{3}J_{BC}$ = 8.8 Hz, H _B); 7.83 (d, 2H,
	³ J _{AB} = 7.3 H	z, H _A); 8	.05 (d, 2H, ³ J _{BC} = 8.8 Hz, H _C); 8.80 (s, 2H, H _D)
Molmasse:	$C_{14}H_8Br_2$	Ber.:	336.025 g/mol
		Gef.:	m/z (%) = 336 (100), 257 (7), 176 (35);
			[GC-MS, 180 °C/3 min, 20 K/min, R _t = 9.29 min]

Tetraphenylmethan¹¹³ (19)



15 g (60 mmol) Triphenylmethanol, 7.4 ml (80 mmol) Anilin, 25.9 ml konz. Salzsäure und 174 ml Eisessig werden zusammen 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung und einer Nacht Aufbewahrung im Eisschrank wird der Niederschlag abfiltriert. Das so erhaltene Zwischenprodukt wird in 435 ml Ethanol und 29 ml konz. Schwefelsäure gelöst und bei 0 °C mit 17.3 ml Isopentylnitrit diazotiert. Nach 45 min wird mit 43.5 ml hypophosphoriger Säure (50 %) unter Rückfluss desaminiert (Achtung! starke Gasentwicklung). Anschließend wird der erhaltene Feststoff abfiltriert, getrocknet und aus 1,2-Dichlorethan umkristallisiert. Eine weitere Fraktion wird durch Eindampfen des Filtrats und erneutes Umkristallisieren gewonnen.

Ausbeute:4.5 g (29 %)Fp.: $282-283 °C (Lit.^{113}: 282-283 °C)$ ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.22 (m, 20H, Ar-H)$ ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 64.97 (C_1); 125.88 (C_5); 127.44 (C_3); 131.17 (C_4); 146.79 (C_2)$ Molmasse: $C_{25}H_{20}$ Ber.:320.433 g/molGef.:m/z (%) = 320 (40), 243 (100), 165 (59); [GC-MS, 120 °C/20 min, 20 K/min, Rt = 10.07 min]

Tetrakis(4-bromphenyl)methan¹¹³ (14)



¹¹³ M. Grimm, B. Kirste, H. Kurreck, *Angew. Chem.* **1986**, *98(12)*, 1095.

8.1 g (25.28 mmol) pulverisiertes Tetraphenylmethan (**19**) werden portionsweise bei Raumtemperatur in 27 ml Brom eingetragen. Nach Zugabe wird noch 1 h gerührt und dann vorsichtig unter Eiskühlung so lange mit Ethanol verdünnt bis kein Rohprodukt mehr ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Natriumhydrogensulfit-Lösung gewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Ethanol wird ein leicht gelblich gefärbtes Produkt erhalten.

Ausbeute:	12.9 g (80 %)
Fp.:	313-314 °C (Lit. ¹¹³ : 312.5-313 °C)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 7.01 (m, 8H, H ₃); 7.39 (m, 8H, H ₄)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 63.61 (C ₁); 120.79 (C ₅); 131.07 (C ₃); 132.35 (C ₄); 144.42 (C ₂)
Molmasse:	C ₂₅ H ₁₆ Br ₄ Ber.: 636.017 g/mol

Tetrakis[4-(3-hydroxy-3-methyl-1-but-1-inyl)phenyl]methan¹¹⁴ (29)



4 g (6.3 mmol) Tetrakis(4-bromphenyl)methan (**14**) und 9.8 ml (100.8 mmol) MEBYNOL werden unter Argon in 100 ml Triethylamin gelöst, 30 min zum Sieden erhitzt und dabei mit Schutzgas gespült, um den Sauerstoff zu vertreiben. Bei Raumtemperatur werden dann 100 mg Palladium(II)-acetat, 300 mg Triphenylphosphan und 100 mg Kupfer(I)-iodid zugegeben und die Mischung 10 h unter Rückfluss erhitzt. Das ausgefallene Hydrobromid wird mit dem Katalysator über Celite abgesaugt, mit Ether gewaschen und das Filtrat i. Vak. zu einem dunklen Öl eingeengt. Durch Umkristallisieren aus Toluol/*i*-Propanol geht ein leicht gelb gefärbter Feststoff hervor.

Ausbeute:	2.8 g (69 %)
Fp.:	ab 200 °C Zersetzung (Lit. ¹¹⁴ : 168-170 °C)

¹¹⁴ D. Meinhold, Dissertation "Supramolekularer Kristalleinschluß und Porenbildung durch neue organische Molekülstrukturen – Synthese, Strukturanalyse und sensorisches Anwendungspotential", TU Bergakademie Freiberg, **1999**.

Tetrakis(4-ethinylphenyl)methan¹¹⁴ (25)



3.28 g (142.67 mmol) Natrium werden in der Wärme in 200 ml *i*-Propanol gelöst. Dann werden 3.28 g (5.06 mmol) Tetrakis[4-(3-hydroxy-3-methyl-1-but-1-inyl)phenyl]methan (**29**) zugegeben. Anschließend wird durch die Reaktionslösung ein schwacher Argonstrom geleitet und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit 5 %iger Salzsäure und Wasser neutral gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene hellgelbe Feststoff wird an einer kurzen Säule (Kieselgel, Laufmittel: Chloroform) von seinen Verunreinigungen getrennt.

Ausbeute:	1.42 g (67 %)
Fp.:	> 320 °C (Lit. ¹¹⁴ : > 340 °C)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 3.06 (s, 4H, =C-H); 7.12 (d, 8H, $^3J_{HH}$ = 8.8 Hz, H_3); 7.39 (d, 8H,
	³ J _{HH} = 8.8 Hz, H ₄)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	$\delta = 64.82 \ (C_1); \ 77.61 \ (C_7); \ 83.18 \ (C_8); \ 120.32 \ (C_5); \ 130.76 \ (C_3); \ 131.66$
	(C ₄); 146.21 (C ₂)
Molmasse:	C ₃₃ H ₂₀ Ber.: 416.521 g/mol

1,3-Bis[2-(trimethylsilyl)ethinyl]benzen¹¹⁵ (28)



15 g (63.6 mmol) 1,3-Dibrombenzen und 50 ml Diisopropylamin werden zum Sieden erhitzt und 30 min zur Entfernung von Sauerstoff mit Argon gespült. Bei Raumtemperatur werden 227.2 mg Palladium(II)-acetat, 454.4 mg Triphenylphosphan und 227.2 mg Kupfer(I)-iodid zugesetzt und 14.6 ml (139.9 mmol) Trimethylsilylacetylen im Verlauf 1 h zur Reaktionslösung getropft. Dann wird unter Rückfluss weitere 3 h erhitzt, abgekühlt, das entstandene Salz abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und das Solvens i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, mit 5 %iger Salzsäure und zweimal mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Anschließend erfolgt eine säulenchromatographische Auftrennung (Kieselgel, Laufmittel: *n*-Hexan).

Ausbeute:	11.4 g (66 %)			
Fp.:	56-57 °C (Lit. ¹¹⁵ : 57-59 °C)			
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 0.23 (s, 18H, CH ₃); 7.22 (t, 1H, ${}^{3}J_{AB}$ = ${}^{3}J_{A'B}$ = 8.1 Hz, H _B); 7.39 (dd,			
	2H, ³ J _{AB} = ³	J _{A'B} = 8.1	Hz, ⁴ J _{AA'} = 1.5 Hz, H _A , H _{A'}); 7.59 (s, 1H, H _C)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = -0.11 (CH ₃); 94.89, 104.08 (C=C); 123.38 (C ₃); 128.17 (C ₁); 131.75			
	(C ₂); 135.45	(C ₄)		
Molmasse:	$C_{16}H_{24}Si_2$	Ber.:	272.538 g/mol	
		Gef.:	m/z (%) = 270 (29), 255 (100), 73 (10);	
			[GC-MS, 80 °C/3 min, 20 K/min, R _t = 9.69 min]	

1,3-Diethinylbenzen¹¹⁵ (27)



Eine Lösung aus 11.6 g (42.9 mmol) 1,3-Bis[2-(trimethylsilyl)ethinyl]benzen (**28**), 3.8 g (65.4 mmol) Kaliumfluorid, 3.3 ml Wasser und 125 ml DMF wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Mischung auf 100 g Eis gegossen, das Produkt mit Diethylether extrahiert, mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat

¹¹⁵ T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2489.

getrocknet. Zum Schluss wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und ein braunes Öl erhalten, welches für den weiteren Einsatz eine genügende Reinheit aufweist.

Ausbeute:	4.38 g (81 %)		
¹ H-NMR (CDCl ₃):	$δ$ = 3.14 (s, 2H, =C-H); 7.31 (t, 1H, ${}^{3}J_{AB}$ = ${}^{3}J_{A'B}$ = 7.7 Hz, H _B); 7.50 (dd,			
	2H, ${}^{3}J_{AB} = {}^{3}J_{A'B} = 7.7$ Hz, ${}^{4}J_{AA'} = 1.5$ Hz, H _A , H _{A'}); 7.70 (s, 1H, H _C)			
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 77.94 (C 135.59 (C ₄)	; 82.5	57 (C ₅); 122.48 (C ₃); 128.37 (C ₁); 132.31 (C ₂);	
Molmasse:	$C_{10}H_6$	Ber.:	126.157 g/mol	
		Gef.:	m/z (%) = 126 (100), 100 (5), 76 (12);	
			[GC-MS, 60 °C/3 min, 10 K/min, R _t = 6.44 min]	

1,4-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-but-1-inyl)benzen¹¹⁰ (30)



35.4 g (0.15 mol) 1,4-Dibrombenzen und 34.5 ml (0.36 mol) MEBYNOL werden in 190 ml Diethylamin gelöst, zum Sieden erhitzt und mit Argon gespült. Bei Raumtemperatur wird eine Katalysatormischung, bestehend aus 145 mg Palladium(II)-acetat, 283 mg Triphenylphosphan und 121 mg Kupfer(I)-iodid zugesetzt und die Mischung 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Der Rückstand wird aus Toluen und danach aus Dichlormethan umkristallisiert. Es wird ein nahezu weißes Produkt erhalten.

Ausbeute:29.82 g (82 %)Fp.:subl. bei 145 °C, Fp = 171-172 °C (Lit.¹¹⁰: 157-159 °C, sandbraune
Kristalle)¹H-NMR (DMSO-d_6): $\delta = 1.47 \text{ (s, 2H, CH_3)}$; 5.50 (s, 2H, OH); 7.36 (s, 4H, Ar-H)¹³C-NMR (DMSO-d_6): $\delta = 31.55 \text{ (CH_3)}$; 63.69 (C-OH); 80.00 (C₃); 97.95 (C₄); 122.40 (C₂);
131.41 (C₁)Molmasse: $C_{16}H_{18}O_2$ Ber.: 242.317 g/mol





8.1 g (33.4 mmol) 1,4-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-but-1-inyl)benzen (**30**) werden zu einer warmen Lösung von 330 mg (7.59 mol) Natrium in 80 ml *i*-Propanol gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Durchleiten eines gelinden Argonstromes 4.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Diethylether verdünnt und mit Wasser gewaschen, die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das braune Rohprodukt wird zur weiteren Reinigung bei 70 °C und Wasserstrahlvakuum sublimiert.

Ausbeute:	2.18 g (52	%)		
Fp.:	95 °C (Lit. ¹¹⁰ : 95-96 °C)			
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 3.17 (s	, 2H, ≡C-H	l); 7.44 (s, 4H, Ar-H)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 79.06 (C ₄); 83.02	2 (C ₃); 122.56 (C ₂), 132.00 (C ₁)	
Molmasse:	$C_{10}H_6$	Ber.:	126.157 g/mol	
		Gef.:	m/z (%) = 126 (100), 100 (8), 76 (12);	
			[GC-MS, 60 °C/3 min, 10 K/min, R _t = 6.35 min]	

10.2.2. Synthesen der koordinationsaktiven Baugruppen

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 2-Methyl-4-(4-pyridyl)-3-butin-2-ol¹¹⁶ (20)



4-Brompyridiniumchlorid und 2-Methyl-3-butin-2-ol werden in Diethylamin gelöst, 30 min zum Sieden erhitzt und dabei zum Vertreiben von Sauerstoff mit Argon gespült. Nach Abkühlung wird unter Argonatmosphäre die Katalysatormischung zugesetzt. Die so erhaltene Reaktionslösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und danach das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, das Produkt mit Diethylether extrahiert und die organische Phase mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Palladiumsalz wird dann durch Passieren des Etherextraktes über eine 10 cm lange Säule mit neutralem Aluminiumoxid, Aktivität I) eliminiert und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Das Produkt bleibt als beigefarbener Feststoff zurück.

Für die weitere Umsetzung zu 4-Ethinylpyridin (**21**) ist die Reinheit ausreichend. Ein reineres Produkt in Form farbloser Nadeln wird durch Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether (Siedebereich 40-60 °C) erhalten.

¹¹⁶ L. Della Ciana, A. Haim, *J. Heterocyclic Chem.* **1984**, *21*, 607.

1. Methode:					
Ansatz:	9.7 g (50 mn	nol) 4-Brompyr	idiniumchlorid		
	5.8 ml (60 m	3 ml (60 mmol) 2-Methyl-3-butin-2-ol			
	100 ml Dieth	nl Diethylamin			
Katalysator:		112 mg Palladium(II)-acetat, 262 mg Triphenylphosphan,			
		50 mg Kupfe	er(I)-iodid		
Ausbeute:	7.96	g (99 %)			
Fp.:	110.5	5-111.5 °C (Lit.	¹¹⁶ : 111-112 °C)		
¹ H-NMR (CDC	Cl ₃): δ = 1	.63 (s, 6H, CH	₃); 3.01 (s, 1H, OH); 7.26 (d, 2H, ${}^{3}J_{HH}$ = 5.6 Hz, H ₂);		
	8.55	(d, 2H, ³ J _{HH} = 5	5.6 Hz, H ₁)		
¹³ C-NMR (CD	Cl ₃): δ = 3	1.23 (CH ₃); 6	5.35 (COH); 79.48 (C ₄); 98.92 (C ₅); 125.69 (C ₂);		
	131.2	23 (C ₃); 149.52	(C ₁)		
Molmasse:	C ₁₀ H	11NO Ber.:	161.203 g/mol		
		Gef.:	m/z (%) = 161 (8), 146 (100), 104 (20);		
			[GC-MS, 120 °C/3 min, 10 K/min, R _t = 5.25 min]		

2. Methode:

Diese Methode wurde unter Verwendung eines anderen Katalysatorgemisches durchgeführt.

Ansatz:	15.2 g (78.16 mmol) 4-Brompyridiniumchlorid				
	7.8 g (93.8 mmol) 2-Methyl-3-butin-2-ol				
	150 ml Diethylamin				
	Katalysator:	547 mg Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid 78 mg Kupfer(I)-iodid			

Ausbeute: 10.7 g (85 %)

Die gefundenen analytischen Daten stimmen mit denen der Methode 1 überein.

4-Ethinylpyridin¹¹⁶ (21)



Eine Lösung von 2.8 g (17.37 mmol) 2-Methyl-4-(4-pyridyl)-3-butin-2-ol (**20**) und 0.56 g (14 mmol) fein gepulvertes Natriumhydroxid in 85 ml trockenem Toluen wird 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die hierbei entstehende schwarzbraune Reaktionsmischung wird noch heiß filtriert. Das Lösungsmittel sollte möglichst schnell und ohne Vakuum verdampfen. Das Rohprodukt sublimiert bei 15 Torr und 70 °C in Form weißer Kristalle.
Ausbeute:	1.3 g (75 %)		
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 3.30 (s,	1H, ≡C	H); 7.35 (d, 2H, ${}^{3}J_{HH}$ = 5.9 Hz, H ₂); 8.60 (d, 2H,
	³ J _{HH} = 5.9 Hz	z, H₁)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 80.94, 81	.88 (C≡	C); 126.08 (C ₂); 130.31 (C ₃); 149.83 (C ₁)
Molmasse:	C ₇ H₅N	Ber.:	103.123 g/mol
		Gef.:	m/z (%) = 103 (100), 76 (50);
			[GC-MS, 60 °C, 10 K/min, R _t = 4.44 min]

Diethyl-4-brom-2,6-pyridindicarboxylat¹¹⁷ (15)



Zu 71.4 g (168.9 mmol) Phosphorpentabromid werden unter Feuchtigkeitsausschluss 8.4 g (45.9 mmol) Chelidamsäure gegeben und miteinander innig vermischt. Dann wird die Badtemperatur auf 90 °C erhöht. Dabei schmelzen die Reaktionskomponenten und werden 3 h unter Rühren bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird bis auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam 190 ml trockenes Ethanol zugetropft, so dass die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden kann, gegebenenfalls muss mit Eiswasser gekühlt werden. Nach vollendeter Zugabe wird noch 10 h gerührt, anschließend die Lösung i. Vak. konzentriert und für 10 h in den Eisschrank gestellt. Dabei kristallisiert das Rohprodukt aus, wird abfiltriert und an der Luft getrocknet. Die Umkristallisation aus *n*-Hexan liefert weiße Nadeln.

Ausbeute:	10.3 g (74 %)	
Fp.:	93-95 °C (Lit. ¹¹⁷ : 95-	96 °C)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.47 (t, 6H, ³ J _H)	$_{\rm H}$ = 7.3 Hz, CH ₃); 4.53 (q, 4H, $^3J_{\rm HH}$ = 7.3 Hz, CH ₂);
	8.42 (s, 2H, Ar-H)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 14.17 (CH ₃); 62	.70 (CH ₂); 131.02 (C ₂); 134.87 (C ₃); 149.52 (C ₁);
	163.52 (C=O)	
Molmasse:	$C_{11}H_{12}BrNO_4$ Ber.:	302.124 g/mol
	Gef.:	m/z (%) = 302 (1), 258 (8), 229 (100), 201 (20),
		185 (40), 157 (17), 76 (26);
		[GC-MS, 120 °C/3 min, 20 K/min, R _t = 8.11 min]

¹¹⁷ H. Takalo, J. Kankare, *Acta Chem. Scand.* **1987**, *B41*, 219.

4-Brom-2,6-pyridindimethanol¹¹⁸ (16)



Zu einer Suspension aus 5 g (16.6 mmol) Diethyl-4-brom-2,6-pyridindicarboxylat (15) in 210 ml absolutem Ethanol werden über 30 min 2.82 g (74.5 mmol) Natriumborhydrid in kleinen Portionen gegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, dann 15 h unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. verdampft. Zum Rückstand werden 22.6 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegeben und die Mischung zum Sieden erhitzt. Dann werden 32 ml Wasser zugegeben und über Nacht kalt gestellt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und an der Luft getrocknet, anschließend fein gemörsert und 24 h kontinuierlich mit Aceton extrahiert. Das Aceton wird eingeengt, wobei das Produkt beim Erkalten in weißen Nadeln auskristallisiert. Zusätzlich wird die restliche wässrige Lösung 5 Mal mit je 70 ml Chloroform extrahiert, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft.

2.86 g (79 %) Ausbeute: 160 °C (Lit.¹¹⁸: 162-164 °C) Fp.: ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 4.52 ³J_{СН-ОН} = 6.1 Hz, (d. 4H. CH_2); 5.53 (t. 2H, ³J_{CH-OH} = 6.1 Hz, OH); 7.51 (s, 2H, Ar-H) ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ = 63.84 (CH₂); 121.27 (C₂); 134.44 (C₃); 163.41 (C₁) $C_7H_8BrNO_2$ Ber.: 218.050 g/mol Molmasse:

Diethyl-2,6-pyridindicarboxylat¹¹⁹ (43)



20.06 g (0.12 mol) 2,6-Pyridindicarbonsäure werden mit 130 ml Thionylchlorid 10 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Thionylchlorid abdestilliert, der Rest auf dem Eisbad gekühlt und 360 ml absolutes Ethanol tropfenweise zugegeben. Die resultierende Lösung wird zur Vervollständigung der Reaktion noch 30 min zum Sieden erhitzt und 150 ml Ethanol

¹¹⁸ H. Takalo, P. Pasanen, J. Kankare, Acta Chem. Scand. **1988**, B42, 373.

¹¹⁹ A. W. Singer, S. M. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1135.

abdestilliert. Die Lösung wird im Eisbad gekühlt, der gebildete Ester **43** abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen.

Ausbeute:	5.3 g (20 %)					
Fp.:	38-41 °C (Lit. ¹	¹⁹ : 40-4	-2 °C)			
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.46 (t, 6H	H, ³ J _{HH}	= 7.1 Hz, CH ₃); 4.50 (q, 4H, ³ J _{HH} = 7.1 Hz, CH ₂);			
	8.08 (t, 1H, ³ J _{HH} = 7.9 Hz, H ₃); 8.31 (d, 2H, ³ J _{HH} = 7.9 Hz, H ₂)					
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 13.87 (CH	l₃); 61.8	39 (CH ₂); 127.47 (C ₂); 137.99 (C ₃); 148.30 (C ₁);			
	164.24 (C=O)					
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3146-3	063 [v _A	$_{r}(CH)$, w-s]; 2993-2873 [$v(CH_{3}/CH_{2})$, m-s]; 1745,			
	1726 [v(C=O)	, s]; 15	76, 1481 [v(Ring), m-s]; 1447 [δ (CH ₂) + δ _{as} (CH ₃),			
	m]; 1366 [δ _s (C	;H ₃), s];	1244 [v(C-CO-O), s]; 1030 [v(O-CH ₂ -C), vs]; 765,			
	723 [δ _{oop} (CH),	2,6-dis	subst. Pyridin, m-s]; 697 [$\delta_{oop}(CH)$ 3 benachbarte			
	H, s]					
Molmasse:	$C_{11}H_{13}NO_4$	Ber.:	223.228 g/mol			
		Gef.:	m/z (%) = 223 (1), 178 (9), 151 (100), 123 (17),			
			105 (52), 77 (17);			
			[GC-MS, 80 °C/3 min, 20 K/min, R _t = 9.16 min]			

10.2.3. Herstellung der Metalltosylate

Allgemeines Herstellungsverfahren der Metall(II)-tosylate

88 mmol des Metall(II)-chlorid-Hexahydrates werden in 70 ml Wasser gelöst und 176 ml 1 M Natronlauge zugesetzt. Das ausgefallene Hydroxid wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Dann werden 8 g p-Toluolsulfonsäure in 200 ml Wasser gelöst, ein Überschuss dieses Hydroxids zugesetzt und so lange zum Sieden erhitzt, bis sich das meiste Hydroxid umgesetzt hat. Im Anschluss wird vom überschüssigen Schwermetallhydroxid abfiltriert und das Lösungsmittel eingeengt. Beim Abkühlen kristallisiert das Metall(II)-tosylat aus, welches dann aus Ethanol umkristallisiert wird.

Cobalt(II)-tosylat-Hexahydrat

Die basische Cobalt(II)-chlorid-Lösung wird vor dem Filtrieren kurz erwärmt.

Ausbeute:	9.5 g (81 %), rosa Kristalle
IR (KBr):	cm^{-1} = 3413 [v(OH), Kristallwasser, vs, br]; 2925 [v _{as} (CH ₃), w]; 2872
	$[v_s(CH_3), w];$ 1644 $[\delta(H_2O) + v(Ring), s];$ 1496 $[v(Ring), w];$ 1451
	$[\delta_{as}(CH_3), w]; \ 1384 \ [\delta_s(CH_3), w]; \ 1193 \ [v_{as}(SO_3), vs, br]; \ 1126, \ 1040,$
	1013 [$v_s(SO_3)$, Salze aromatischer Sulfonsäuren, vs]; 815 [$\delta_{oop}(CH)$,
	1,4-disubstituiertes Benzen, s]; 571 [$\delta(SO_3)$, vs]
Molmasse:	C ₁₄ H ₁₄ CoO ₆ S ₂ * 6H ₂ O Ber.: 509.423 g/mol

Elementaranalyse:	C ₁₄ H ₁₄ CoO ₆ S ₂ * 6H ₂ O	Ber.:	C 33.01 %	H 5.14 %
		Gef.:	C 33.00 %	H 5.17 %

Nickel(II)-tosylat-Hexahydrat

Ausbeute:	7.9 g (67 %), hellgrüne Kristalle					
Fp.:	Zers. ab 100 °C (Lit. ¹²⁰ : bei	i 100 °C Abgabe von 4 mol H ₂ O)				
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3413 [v(OH), Kristal	allwasser, vs, br]; 3064 [v _{Ar} (CH), w]; 298	84-			
	2868 [v _{as/s} (CH ₃), w]; 1647 [ð	[δ(H ₂ O) + ν(Ring), s]; 1497 [ν(Ring), w]; 14	148			
	$[\delta_{as}(CH_3), w]; 1384 [\delta_s(CH_3)]$	H_3), w]; 1193 [$v_{as}(SO_3)$, vs, br]; 1126, 104	40,			
	1013 [$v_s(SO_3)$, Salze arom	matischer Sulfonsäuren, vs]; 815 [$\delta_{oop}(C$	H),			
	1,4-disubstituiertes Benzen	n, s]; 571 [δ(SO₃), s]				
Molmasse:	C ₁₄ H ₁₄ NiO ₆ S ₂ * 6H ₂ O	Ber.: 509.200 g/mol				
Elementaranalyse:	C ₁₄ H ₁₄ NiO ₆ S ₂ * 6H ₂ O	Ber.: C 33.02 % H 5.15 %				
		Gef.: C 33.06 % H 5.19 %				

10.2.4. Synthese der pyridinsubstituierten Liganden

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Liganden mit zentraler Anthraceneinheit

Das jeweilige Dibromanthracen und 4-Ethinylpyridin (**21**) werden in einer Mischung aus Triethylamin und trockenem Toluen (1:1) in der Siedehitze gelöst. Dabei wird zur Vertreibung des Sauerstoffs mit Argon gespült. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Katalysator hinzugefügt und die Reaktionsmischung 1 d unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels DC (Kieselgel, Laufmittel: Toluol). Nach beendeter Reaktion werden dem Reaktionsgemisch die Lösungsmittel i. Vak. entzogen und der verbleibende lösungsmittelfreie Rückstand 2 h mit Wasser ausgerührt. Der nun vom Hydrobromid befreite Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Beschreibung der weiteren Reinigungschritte und die genauen Mengenangaben befinden sich bei den speziellen Versuchen.

¹²⁰ W. G. Wright, *J. Chem. Soc.* **1942**, 263.

9,10-Bis[2-(4-pyridyl)ethinyl]anthracen (1)



Ansatz:	0.89 g (2.6 mmol) 9,10-Dibromanthracen (11)						
	0.6 g (5.8 mn	0.6 g (5.8 mmol) 4-Ethinylpyridin (21)					
	20 ml Triethy	lamin					
	20 ml Toluen						
	Katalysator:	12.5 mg	Palladium(II)-acetat,	37.5 mg	Triphenylphosphan,		
		12.5 mg	Kupfer(I)-iodid				

Der intensiv orangefarbene Feststoff wird aus Toluen umkristallisiert. Dabei werden nadelförmige orange Kristalle erhalten.

Ausbeute:	0.6 g (61 %)			
Fp.:	302-308 °C			
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 7.63 (m, 4H,	H _B , H	_{B'}); 7.70 (dd, 4H,	${}^{3}J_{CD} = {}^{3}J_{C'D'} = 6.7$ Hz,
	${}^{4}J_{C'D} = {}^{4}J_{CD'} = 3.1 \text{ Hz}$, H _D , I	H _{D'}); 8.65 (dd, 4H,	${}^{3}J_{CD} = {}^{3}J_{C'D'} = 6.7$ Hz,
	${}^{4}J_{C'D} = {}^{4}J_{CD'} = 3.1 \text{ Hz}$, H _C , H _C	;;); 8.73 (m, 4H, H _A , H	_{Α'});
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 90.62, 99.13 (C≡	≡C); 118	8.23 (C ₄); 125.48 (C ₁); 127.05, 127.45 (C ₈ ,
	C ₂); 131.23 (C ₇); 132	2.29 (C ₃); 150.08 (C ₉)	
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3070-3026 [v	י _{Ar} (CH),	w-m]; 2208 [v(C≡C), m]; 1618 [v(Ring),
	Anthracen, m]; 1589-1405 [v(ring), s-m]; 828 [δ_{oop} (CH), 4-monosubst.			
	Pyridin, s]; 811, 770 [δ_{oop} (CH), 9,10-disubst. Anthracen, s]; 641, 545			
	[δ _{ip} (Ring), m-s]; 574	$[\delta_{oop}(Rir)]$	ng), s]	
Molmasse:	$C_{28}H_{16}N_2$	Ber.:	380.448 g/mol	
		Gef.:	m/z = 381 [M + H] ⁺ ,	191 [M + 2H] ²⁺ ;
			[(+)ESI-MS, CH ₃ OH/	H ₂ O/CH ₃ COOH]
Elementaranalyse:	$C_{28}H_{16}N_2 * 1H_2O$	Ber.:	C 84.40 % H 4.55 %	6 N 7.03 %
		Gef.:	C 84.12 % H 4.33 %	6 N 7.15 %

1,5- Bis[2-(4-pyridyl)ethinyl]anthracen (2)



Ansatz:	2.18 g (6.5 m	imol) 1,5-Dibromanthracen (12)
	1.5 g (14.5 m	imol) 4-Ethinylpyridin (21)
	50 ml Triethy	lamin
	50 ml Toluen	
	Katalysator:	31.3 mg Palladium(II)-acetat, 108.8 mg Triphenylphosphan,
		31.3 mg Kupfer(I)-iodid

Der Feststoff wird säulenchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel, Laufmittel: Essigsäureethylester). Zum Auftragen des Feststoffes auf die Säule wird das Rohprodukt in wenig Toluol gelöst. Das Produkt wird als braun-oranger Feststoff erhalten. Als Nebenprodukte entstehen 1,4-Di(4-pyridyl)buta-1,3-dien und das monosubstituierte Anthracenderivat **31**.

Ausbeute:	1.11 g (45 %)				
Fp.:	>360 °C				
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 7.55 (m, 6H, H _B ,	$H_{B'}, H_{I}$	_o); 7.87 (d, 2H, ³	J _{CD} = 6.7 Hz,	H _C); 8.17 (d,
	2H, ³ J _{DE} = 8.2 Hz, H	_E); 8.70	(d, 4H, ${}^{3}J_{AB} = 5.7$	1 Hz, H _A , H _{A'});	8.96 (s, 2H,
	H _F)				
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 92.06, 92.09 (C≡	∎C); 119	9.87 (C ₇); 125.34	(C ₅); 125.62	(C ₇); 125.74
	(C ₁₁); 130.54 (C ₄); 1	31.14,	131.44 (C ₁ , C ₃);	131.67 (C ₁₀);	131.75 (C ₆);
	149.98 (C ₁₂)				
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3068-3020 [v	√ _{Ar} (CH),	m]; 2209 [v(C	C≡C), m]; 16	05 [v(Ring),
	Anthracen, m];	1592-14	415 [v(Ring),	m-s]; 879	[δ _{οορ} (CH),
	Anthracenpositionen	9,10 (unsubst., s]; 819	ອ [δ _{οορ} (CH), 4	-monosubst.
	Pyridin, s]; 726 [δ_{oop}	(CH), 1	2,3-trisubst. Aror	nat, s]; 535 [δ _α	_{oop} (Ring), s]
Molmasse:	$C_{28}H_{16}N_2$	Ber.:	380.448 g/mol		
		Gef.:	m/z = 381 [M +	H] ⁺ , 191 [M +	2H] ²⁺ ;
			[(+)ESI-MS, CH	₃ OH/H ₂ O/CH ₃	COOH]
Elementaranalyse:	$C_{28}H_{16}N_2 * 0.5 H_2O$	Ber.:	C 86.35 % H 4.	.40 % N 7.19	%
		Gef.:	C 86.52 % H 4	.39 % N 6.98	%

1,3,5-Tris[2-(4-pyridyl)ethinyl]benzen (3)



1. Methode

4.38 g (22.5 mmol) 4-Brompyridiniumchlorid werden in 300 ml Triethylamin gelöst, zum Sieden erhitzt und mit Argon gespült. Bei Raumtemperatur wird die Katalysatormischung, bestehend aus 135 mg Palladium(II)-acetat, 315 mg Triphenylphosphan und 229 mg Kupfer(I)-iodid zugesetzt und anschließend eine entgaste Lösung von 900 mg (6 mmol) 1,3,5-Triethinylbenzen (**24**) in 30 ml Triethylamin zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2 d unter Rückfluss erhitzt, anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rest wird in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Der erhaltene Feststoff wird aus Ethanol/Wasser (1:1) umkristallisiert.

Dabei kristallisierten jedoch nur Spuren an Produkt aus. Der überwiegende Teil blieb ungelöst. Eine IR-Analyse ergab, dass es sich bei dem schwerlöslichen Feststoff um das Hydrochlorid bzw. Hydrobromid handelt.

2. Methode

Die zweite Methode wird mit dem gleichen Ansatz wie Methode 1 durchgeführt. Als Katalysator findet Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) Anwendung. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der Niederschlag abfiltriert und mit Toluen gewaschen. Im Filtrat befand sich kein Produkt. Daher wurde der Feststoff mit Wasser ausgerührt, erneut filtriert und getrocknet. Das Filtrat löste sich weder in heißem Toluen noch in DMSO. Eine IR-spektroskopische Analyse ergab wiederum das Vorliegen des Produktes als Hydrochlorid bzw. -bromid.

Um aus dem Hydrochlorid die freie Base zu erhalten, wurde der Feststoff in Wasser suspendiert, Kaliumcarbonatlösung zugegeben und mit Toluen in einem Zweiphasensystem 8 h intensiv gerührt. Es erfolgte jedoch selbst in der Wärme keine Umsetzung. Ein Austausch von Kaliumcarbonat gegen Natriumhydroxid führte ebenfalls zu keiner Freisetzung der Base.

3. Methode¹²¹

1.03 g (3.27 mmol) 1,3,5-Tribrombenzen (**13**) und 1.3 g (12.6 mmol) 4-Ethinylpyridin (**21**) werden in 90 ml Triethylamin gelöst, 30 min unter Rückfluss erhitzt und mit Argon gespült. Bei Raumtemperatur werden 244 mg Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) zugesetzt und die Reaktionsmischung 3 d bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rest in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser (3 x 150 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und anschließend i. Vak. aufkonzentriert. Eine anschließende chromatographische Auftrennung an neutralem Aluminiumoxid mit Dichlormethan und 1-2 % Ethanol liefert das gewünschte Produkt als nahezu farblose Nadeln.

Ausbeute:	660 mg (53 %)				
Fp.:	ab 237 °C beg	jinnend	e Zersetzung		
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 7.39 (m, 6	H, H _B , F	H _{B'}); 7.75 (s, 3H, H _C); 8.64 (m, 6H, H _A , H _{A'})		
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	$\delta = 88.25, 91.4$	41 (C≡0	C); 123.40 (C ₂); 125.48 (C ₆); 130.59 (C ₅); 135.17		
	(C ₁); 149.94 (0	C ₇)			
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3036 [v _{Ar} (CH)	, s]; 2217 [v(C=C), m]; 1597, 1539, 1491, 1408		
	[v(Ring), m-vs]; 882 [δ_{oop} (CH), 1,3,5-trisubst. Benzen, m]; 820				
	[δ _{oop} (CH), 4-m	nonosul	ost. Pyridin, s]; 682 [$\delta_{oop}(Ring)$, m]; 545, 527		
	$[\delta_{oop}(Ring), s]$				
Molmasse:	$C_{27}H_{15}N_3$	Ber.:	381.346 g/mol		
		Gef.:	m/z (%) = 381 (100), 190 (8);		
			[GC-MS, 150 °C, 20 K/min, R _t = 24.58 min]		
Elementaranalyse:	$C_{27}H_{15}N_3$	Ber.:	C 85.02 % H 3.96 % N 11.02 %		
		Gef.:	C 84.74 % H 4.09 % N 10.83 %		

10.2.5. Synthese der ethylester-substituierten Pyridinliganden

Tetraethyl-4,4'-[benzen-1,3-diyl-di(ethin-2,1-diyl)]bis(pyridin-2,6-dicarboxylat) (4)



4

¹²¹ A. J. Amoroso, A. M. W. Cargill Thompson, J. P. Maher, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4828.

1. Methode

3.63 g (12 mmol) Diethyl-4-brom-2,6-pyridindicarboxylat (**15**) werden in 40 ml Diethylamin gelöst, 30 min unter Rückfluss erhitzt und mit Argon gespült. Nach dem Abkühlen wird eine Katalysatormischung bestehend aus 28 mg Palladium(II)-acetat, 28 mg Kupfer(I)-iodid und 56 mg Triphenylphosphan zugesetzt und im Anschluss eine entgaste Lösung von 630.8 mg (5 mmol) 1,3-Diethinylbenzen (**27**) in 20 ml Diethylamin zugetropft. Die Mischung wird 8 h bei 50 °C gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Ethanol (1:1) chromatographiert, die erhaltene braune Lösung mit Aktivkohle behandelt und über Celite filtriert. Zum Schluss wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: Fp.:	0.9 g (32 %) 160 °C					
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.48 (t, 12H, 7.47 (t, 1H ${}^{3}J_{AB} = {}^{3}J_{A'B} = 8.1$ 4H, H ₈)	³ J _{HH} = 7.3 , ³ J _{AB} = ³ Hz, ⁴ J _{AA} , =	Hz, CH ₃); 4.54 (q, 8H, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, CH ₂); J _{A'B} = 8.1 Hz, H _B); 7.63 (dd, 2H, 1.5 Hz, H _A , H _{A'}); 7.81 (s, 1H, H _C); 8.35 (s,			
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 14.17 (CH ₃); 129.41 (C ₁); 132 (C=O)	δ = 14.17 (CH ₃); 62.50 (CH ₂); 86.33, 94.87 (C ₅ , C ₆); 122.16 (C ₃); 129.41 (C ₁); 132.99 (C ₂); 133.68 (C ₇); 135.28 (C ₄); 148.90 (C ₉); 164.13 (C=O)				
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3078 [v_{Ar} ([v_s (CH ₃), w]; 287 vs]; 1601, 1544, [δ (CH ₂), m]; 137 CH ₂ -C), s]; 906, 2,4,6-trisubst. P [δ_{oop} (Ring), m]; 5	cm ⁻¹ = 3078 [v _{Ar} (CH), w]; 2982 [v _{as} (CH ₃), m]; 2937 [v _{as} (CH ₂), w]; 2905 [v _s (CH ₃), w]; 2873 [v _s (CH ₂), w]; 2220 [v(C=C), m]; 1748, 1720 [v(C=O), vs]; 1601, 1544, 1525, 1478 [v(Ring), w-vs]; 1466 [δ_{as} (CH ₃), m]; 1445 [δ (CH ₂), m]; 1377 [δ_{s} (CH ₃), s]; 1257, 1240 [v(C-CO-O), vs]; 1024 [v(O-CH ₂ -C), s]; 906, 798 [δ_{oop} (CH), 1,3-disubst. Benzen, m]; 862 [δ_{oop} (CH), 2,4,6-trisubst. Pyridin, m]; 733 [δ (CH), trisubst. Pyridin, m]; 684 [δ_{aeee} (Bing) m]; 535 [δ_{ie} (Bing) m]				
Molmasse:	$C_{32}H_{28}N_2O_8$	Ber.: Gef.:	568.582 g/mol m/z = 568 [M] ⁺ , 496 [M – C ₂ H ₅ COO] ⁺ , 424 [M – 2 C ₂ H ₅ COO] ⁺ ; [(+)EI-MS, 70 eV]			
Elementaranalyse:	$C_{32}H_{28}N_2O_8$	Ber.: Gef.:	C 67.60 % H 4.96 % N 4.93 % C 67.53 % H 5.05 % N 5.12 %			
<u>2. Methode</u> Ansatz: 768 4.42 50 n	mg (6.08 mmol) 1,3 g (14.63 mmol) Die d Diethylamin	-Diethinylbe ethyl-4-brom	enzen (27) I-2,6-pyridindicarboxylat (15)			

Katalysator: 34 mg Palladium(II)-acetat, 34 mg Kupfer(I)-iodid,

68 mg Triphenylphosphan

Diese Variante unterscheidet sich von der ersten Methode durch Vorlage beider Kupplungskomponenten zu Beginn der Reaktion. Die Mischung wird 10 h unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt ohne den chromatographischen Reinigungsschritt analog der Variante 1. Dabei wird ein kristalliner, leicht ockerfarbener Feststoff erhalten, dessen analytische Daten mit denen der Methode 1 übereinstimmen.

Ausbeute: 1.57 g (46 %)

Hexaethyl-4,4',4''-[benzen-1,3,5-triyl-tri(ethin-2,1-diyl)]tris(pyridin-2,6-dicarboxylat) (5)



5

1. Methode

2.64 g (8.75 mmol) Diethyl-4-brom-2,6-pyridindicarboxylat (**15**) und 375.2 mg (2.5 mmol) 1,3,5-Triethinylbenzen (**24**) werden in 75 ml Triethylamin gelöst und 30 min im Argonstrom zur Vertreibung von Sauerstoff zum Sieden erhitzt. Bei Raumtemperatur werden 555 mg Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) als Katalysator zugesetzt und die Mischung 3 d unter Rückfluss erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen, anschließend mit Wasser ausgerührt, erneut filtriert und getrocknet. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Essigsäureethylester/Ethanol 1:1) gereinigt.

Die säulenchromatographische Trennung erwies sich als ungünstig, da eine geringfügige Veränderung des Lösungsmittelverhältnisses zu einer Auskristallisation des Produktes auf der Säule führt.

Besser eignet sich die Umkristallisation des Rohproduktes aus Essigsäureethylester unter Verwendung von Aktivkohle. Die heiße Lösung wird über Celite filtriert und mit Essigsäureethylester nachgespült. Das Produkt kristallisiert im Kühlschrank in Form leicht gelblicher flitterartiger Kristalle.

Ausbeute:	950 mg (47 %)
Fp.:	203-207 °C
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.48 (t, 18H, ³ J _{HH} = 7.3 Hz, CH ₃); 4.52 (q, 12H, ³ J _{HH} = 7.3 Hz, CH ₂);
	7.84 (s, 3H, H₁); 8.38 (s, 6H, H ₆)

¹³ C-NMR (CDCl ₃):	$\delta = 14.19$ (CH ₃); 62	2.54 (C	(H_2) ; 87.26, 93.39 (C_3, C_4) ; 123.05 (C_2) ;			
	129.40 (C ₆); 133.20	(C ₅); 13	5.83 (C1); 149.06 (C7); 164.07 (C=O)			
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3077 [v _{Ar} (CH), w]; 29	982 [$v_{as}(CH_3)$, m]; 2937 [$v_{as}(CH_2)$, m]; 2905			
	[v _s (CH ₃), w]; 2873 [v	√s(CH₂),	w]; 2221 [v(C=C), m]; 1748, 1720 [v(C=O),			
	vs]; 1599, 1543 [v(ł	Ring), v	s-w]; 1469 [δ_{as} (CH ₃), m]; 1444 [δ (CH ₂), m];			
	1375 [δ _s (CH ₃), s]; 1	258, 12	43 [v(C-CO-O), vs]; 1026 [v(O-CH ₂ -C), vs];			
	881 [δ _{oop} (CH), 1,3,5	-trisubs	t. Benzen, m]; 862 [δ_{oop} (CH), 2,4,6-trisubst.			
	Pyridin, m]; 732 [δ(CH), trisubst. Pyridin, m]; 703, 678 [δ _{οορ} (Ring), w-m];					
	536 [δ _{οορ} (Ring), s]					
Molmasse:	$C_{45}H_{39}N_{3}O_{12}$	Ber.:	813.816 g/mol			
		Gef.:	$m/z = 813 [M]^+, 741 [M - C_2H_5COO]^+, 697$			
			$[M - C_2H_5COO - CO_2],$ 669 $[M -$			
			2C₂H₅COO] ⁺ ; [(+)EI-MS, 70 eV]			
Elementaranalyse:	$C_{45}H_{39}N_{3}O_{12}$	Ber.:	C 66.41 % H 4.83 % N 5.16 %			
		Gef.:	C 66.37 % H 4.88 % N 5.13 %			

2. Methode

6.04 g (19.99 mmol) Diethyl-4-brom-2,6-pyridindicarboxylat (15) werden in 100 ml Triethylamin gelöst, 30 min unter Rückfluss bei gleichzeitigem Spülen mit Argon zur Vertreibung von Sauerstoff erhitzt. Bei Raumtemperatur wird nun die Katalysatormischung, bestehend Palladium(II)-acetat, 50 mg Kupfer(I)-iodid aus 50 mg und 100 mg Triphenylphosphan, zugesetzt und anschließend eine entgaste Lösung aus 1 g (6.66 mmol) 1,3,5-Triethinylbenzen (24) und 20 ml Triethylamin zugetropft. Die Reaktionslösung wird anschließend 2 d unter Rückfluss erhitzt, der Niederschlag abgesaugt, mit Diethylether gewaschen, mit Wasser ausgerührt, wiederholt filtriert und i. Vak. getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Essigsäureethylester mit Aktivkohle. Das Produkt 5 kristallisiert analog Methode 1.

Ausbeute: 3.23 g (60 %)

Die analytischen Daten stimmen mit denen von Methode 1 überein.

Octaethyl-4,4',4'',4'''-[methantetrayl-tetrakis(benzen-4,1-diyl-ethin-2,1-diyl)]tetrakis-(pyridin-2,6-dicarboxylat) (6)



1.36 g (3.27 mmol) Tetrakis(4-ethinylphenyl)methan (**25**) und 3.95 g (13.08 mmol) Diethyl-4brom-pyridin-2,6-dicarboxylat (**15**) werden in 200 ml Triethylamin gelöst, 30 min zum Sieden erhitzt und die Lösung mit Argon gespült. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Katalysatormischung, bestehend aus 107 mg Palladium(II)-acetat, 107 mg Kupfer(I)-iodid und 213 mg Triphenylphosphan zugegeben und 8 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel, Laufmittel: Chloroform). Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen, der Filterrückstand mit Wasser ausgerührt, filtriert, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Es wird ein gelb-brauner glasartiger Feststoff erhalten, welcher auch durch Behandlung mit Aktivkohle nicht aufhellt.

Ausbeute:	1.5 g (35 %)
Fp.:	112-115 °C
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.47 (t, 24H, ³ J _{HH} = 7.3 Hz, CH ₃); 4.51 (q, 16H, ³ J _{HH} = 7.3 Hz, CH ₂); 7.29 (d, 8H, ³ J _{HH} = 8.8 Hz, H ₃); 7.54 (d, 8H, ³ J _{HH} = 8.8 Hz, H ₄); 8.41 (s,
40	8H, H ₉)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 14.12 (CH ₃); 62.41 (CH ₂); 65.16 (C ₁); 86.01, 95.79 (C ₆ , C ₇); 119.86
	(C ₅); 129.32 (C ₉); 130.86 (C ₃); 131.74 (C ₄); 133.91 (C ₈); 146.77 (C ₂); 148.81 (C ₁₀); 164.16 (C=O)
IR (KBr):	$cm^{-1} = 3080 [v_{Ar}(CH), m]; 2981 [v_{as}(CH_3), m]; 2935 [v_{as}(CH_2), w]; 2904$
	$[v_s(CH_3), w]; 2874 [v_s(CH_2), w]; 2213 [v(C=C), w]; 1722 [v(C=O), s];$
	1594, 1503 [v(Ring), m-s]; 1468 [δ_{as} (CH ₃), m]; 1445 [δ (CH ₂), w]; 1377
	$[\delta_{s}(CH_{3}), m]; 1263, 1243 [\nu(C-CO-O), s]; 1021 [\nu(O-CH_{2}-C), s]; 861$

	$[\delta_{oop}(CH),$	2,4,6-trisubst.	Pyridin,	m];	823	[$\delta_{oop}(CH)$,	1,4-disubst.
	Benzen, m]; 538 [δ(Ring),	s]				
Molmasse:	C ₇₇ H ₆₄ N ₄ O	16	Ber.:	1301	.370 g	g/mol	
			Gef.:	m/z =	= 1302	2.4 [M +	H]⁺, 1301.5
				[M]⁺;	[(+)E	SI-MS, CH ₂	Cl ₂]
Elementaranalyse:	C ₇₇ H ₆₄ N ₄ O	₁₆ * 1H ₂ O	Ber.:	C 70	.10 %	H 5.04 %	N 4.25 %
			Gef.:	C 69	.93 %	H 5.11 %	N 4.23 %

10.2.6. Synthese der hydroxymethyl-substituierten Pyridinliganden

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der linearen und gewinkelten hydroxymethylsubstituierten Liganden

4-Brom-2,6-pyridindimethanol (**16**) wird in Diethylamin gelöst, 30 min unter Argonspülung zum Sieden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) zugesetzt und eine entgaste Lösung des Ethinylbenzens in Diethylamin zugetropft. Anschließend wird diese Mischung 2 d unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und sorgfältig mit Diethylamin gewaschen (zum Herauslösen des mitgefällten Produktes). Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und das zurückgebliebene braune Öl zweimal mit wenig Aceton ausgerührt.

4,4'-[Benzen-1,3-diyl-di(ethin-2,1-diyl)]bis(pyridin-2,6-dimethanol) (7)



Ansatz: 1.96 g (9 mmol) 4-Brom-2,6-pyridindimethanol (**16**) 568 mg (4.5 mmol) 1,3-Diethinylbenzen (**27**) 30 ml Diethylamin 624 mg Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)

Es resultiert ein hellbeiger Feststoff.

Ausbeute:890 mg (50 %)Fp.:199-202 °C 1 H-NMR (DMSO-d₆): δ = 4.55 (d, 8H, 3 J_{CH-OH} = 5.9 Hz, CH₂); 5.50 (t, 4H,

$^{3}J_{CH-OH}$ = 5.9 Hz, OH); 7.55	(t, 1H, ${}^{3}J_{AB}$ = 8.1 Hz, H _B); 7.71 (dd, 2H,
${}^{3}J_{AB}$ = 8.1 Hz, ${}^{4}J_{AA'}$ =	1.5 Hz,	H _A , H _{A'}); 7.91 (s, 1H, H _C)
δ = 64.13 (CH ₂); 88.4	7, 91.70	6 (C ₅ , C ₆); 119.89 (C ₈); 122.40 (C ₃); 129.79
(C1); 130.88 (C7); 132	2.86 (C ₂	.); 134.95 (C ₄); 162.06 (C ₉)
cm ⁻¹ = 3395 [v(OH),	intermo	lekulare H-Brücke, s, br]; 2923 [$v_{as}(CH_2)$,
m]; 2853 [v _s (CH ₂), m]	; 2219	[v(C=C), m]; 1605, 1549, 1480 $[v(Ring), m-$
s]; 1446 [δ(CH ₂), m	n]; 141	1 [$\delta_{ip}(C-OH)$, s]; 1090 [$\nu(C-O)$, s]; 876
[$\delta_{oop}(CH)$, 2,4,6-trisul	ost. Pyi	ridin, m]; 891, 796 [δ_{oop} (CH), 1,3-disubst.
Benzen, m]; 684 [δ_{oop}	(Ring),	m]; 533 [δ _{ip} (Ring), m]
$C_{24}H_{20}N_2O_4$	Ber.:	400.433 g/mol
	Gef.:	m/z = 400 [M] ⁺ , 201 [M + 2H] ²⁺ ;
		[(+)ESI-MS, CH ₃ OH/CH ₃ COOH]
$C_{24}H_{20}N_2O_4$	Ber.:	C 71.99 % H 5.03 % N 7.00 %
	Gef.:	C 71.44 % H 5.03 % N 6.66 %
	$\label{eq:constraint} {}^{3}J_{CH-OH} = 5.9 \text{ Hz}, \text{ OH} \\ {}^{3}J_{AB} = 8.1 \text{ Hz}, {}^{4}J_{AA'} = \\ \delta = 64.13 \ (CH_2); \ 88.4 \\ (C_1); \ 130.88 \ (C_7); \ 132 \\ cm^{-1} = 3395 \ [v(OH), m]; \ 2853 \ [v_s(CH_2), m] \\ s]; \ 1446 \ [\delta(CH_2), m] \\ s]; \ 1446 \ [\delta(CH_2), m] \\ [\delta_{oop}(CH), \ 2,4,6-trisult \\ Benzen, m]; \ 684 \ [\delta_{oop} \\ C_{24}H_{20}N_2O_4 \\ \\ C_{24}H_{20}N_2O_4 \\ \end{array}$	$\label{eq:ch-oh} {}^3J_{\text{CH-OH}} = 5.9 \text{ Hz}, \text{ OH}); \ 7.55$ $\ {}^3J_{\text{AB}} = 8.1 \text{ Hz}, \ {}^4J_{\text{AA'}} = 1.5 \text{ Hz}, \\ \delta = 64.13 \ (\text{CH}_2); \ 88.47, \ 91.79 \\ (\text{C}_1); \ 130.88 \ (\text{C}_7); \ 132.86 \ (\text{C}_2 \ \text{cm}^{-1} = 3395 \ [\nu(\text{OH}), \ \text{intermed}); \ 132.86 \ (\text{C}_2 \ \text{cm}^{-1} = 3395 \ [\nu(\text{OH}), \ \text{intermed}); \ 132.86 \ (\text{C}_2 \ \text{cm}^{-1} = 3395 \ [\nu(\text{OH}), \ \text{intermed}); \ 132.86 \ (\text{C}_2 \ \text{cm}^{-1} = 3395 \ [\nu(\text{OH}), \ \text{intermed}); \ 132.86 \ (\text{C}_2 \ \text{cm}^{-1} = 3395 \ [\nu(\text{OH}), \ \text{intermed}); \ 132.86 \ (\text{C}_2 \ \text{cm}^{-1} = 3395 \ [\nu(\text{OH}), \ \text{intermed}); \ 132.86 \ (\text{C}_2 \ \text{cm}^{-1} = 3395 \ [\nu(\text{OH}), \ \text{intermed}); \ 1411 \ [\delta_{000}(\text{CH}), \ 2,4,6-\text{trisubst}. \ \text{Pyr} \ \text{Benzen}, \ \text{m}]; \ 684 \ [\delta_{000}(\text{Ring}), \ \text{C}_{24} \ \text{H}_{20} \ \text{N}_2 \ \text{O}_4 \ \text{Ber.:} \ \text{Gef.:} \ \text{C}_{24} \ \text{H}_{20} \ \text{N}_2 \ \text{O}_4 \ \text{Ber.:} \ \text{Gef.:} \ \text{Gef.:} \ \text{C}_{24} \ \text{H}_{20} \ \text{N}_2 \ \text{O}_4 \ \text{Ber.:} \ \text{Gef.:} \ \text{Gef.:} \ \text{C}_{24} \ \text{H}_{20} \ \text{N}_2 \ \text{O}_4 \ \text{Ber.:} \ \text{Gef.:} \ \text{C}_{24} \ \text{H}_{20} \ \text{N}_2 \ \text{O}_4 \ \text{Ber.:} \ \text{Gef.:} \ \text{C}_{24} \ \text{H}_{20} \ \text{N}_2 \ \text{O}_4 \ \text{Ber.:} \ \text{Gef.:} \ \text{C}_{24} \ \text{C}_{24} \ \text{C}_{20} \ \text{C}_{24} \ \text{C}_{24} \ \text{C}_{24} \ \text{C}_{24} \ \text{C}_{24} \ \text{C}_{20} \ \text{C}_{24} \ \text{C}_{24} \ \text{C}_{24} \ \text{C}_{24} \ \text{C}_{24} \ \text{C}_{26} \ \text{C}_{24} \ \text{C}_{26} \ \text$

4,4'-[Benzen-1,4-diyl-di(ethin-2,1-diyl)]bis(pyridin-2,6-dimethanol) (9)



Ansatz: 2.29 g (10.5 mmol) 4-Brom-2,6-pyridindimethanol (**16**) 631 mg (5 mmol) 1,4-Diethinylbenzen (**26**) 50 ml Diethylamin 693 mg Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)

Der erhaltene Feststoff wird aus *n*-Butanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Es wird ein nahezu farbloses Produkt erhalten.

Ausbeute:	567 mg (28 %)
Fp.:	227-230 °C
¹ H-NMR (DMSO-d ₆):	δ = 4.56 (d, 8H, ³ J _{CH-OH} = 5.9 Hz, CH ₂); 5.48 (t, 4H,
	³ J _{CH-OH} = 5.9 Hz, OH); 7.44 (s, 4H, H ₆); 7.71 (s, 4H, H ₁)
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆):	δ = 63.85 (CH ₂); 89.51, 92.00 (C ₃ , C ₄); 119.59 (C ₆); 122.22 (C ₂); 130.55
	(C ₅); 132.07 (C ₁); 161.73 (C ₇)
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3392 [v(OH), intermolekulare H-Brücke, vs]; 2922 [v _{as} (CH ₂), m];
	2855 [$v_s(CH_2)$, m]; 2215 [$v(C=C)$, m]; 1603, 1550, 1509 [$v(Ring)$, m-vs];
	1452 [δ (CH ₂), m]; 1408 [δ _{ip} (C-OH), s]; 1080 [ν (C-O), s]; 872 [δ _{oop} (CH),
	2,4,6-trisubst. Pyridin, m]; 836 [$\delta_{oop}(CH)$, 1,4-disubst. Benzen, m]; 549
	[δ _{oop} (Ring), m]

Molmasse:	$C_{24}H_{20}N_2O_4$	Ber.: Gef.:	400.433 g/mol m/z = 423 $[M + Na]^+$, 401 $[M + H]^+$, 201 $[M + 2H]^{2+}$; [(+)ESI-MS, CH ₃ OH/H ₂ O]
Elementaranalyse:	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₄ * 0.5 <i>n</i> -B Ber.: C 71.38 % H	utanol 5.76 %	N 6.40 %
	Gef.: C 71.29 % H	5.32 %	N 6.54 %

4,4',4''-[Benzen-1,3,5-triyl-tri(ethin-2,1-diyl)]tris(pyridin-2,6-dimethanol) (8)



1. Methode

1.96 g (9 mmol) 4-Brom-2,6-pyridindimethanol (**16**) und 450.2 mg (3 mmol) 1,3,5-Triethinylbenzen (**24**) werden in 120 ml Triethylamin gelöst, 30 min unter Rückfluss erhitzt und mit Argon zur Vertreibung des Sauerstoffs gespült. Bei Raumtemperatur werden nun 623 mg Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) als Katalysator zugesetzt und die Reaktionslösung unter Argon 1 d bei 80 °C gerührt. Nach Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert und mit etwas Diethylether gewaschen. Anschließend wird der Filterrückstand zur Entfernung des Hydrobromids mit Wasser ausgerührt, filtriert und mit Aceton ausgerührt, wieder filtriert und i. Vak. getrocknet. Das anschließende Umkristallisieren erfolgt mit viel *n*-Butanol. Der filtrierte Niederschlag wird mit Ethanol gewaschen und für 60 h bei 75 °C i. Vak. getrocknet.

Ausbeute:	1.15 g (68 %)
Fp.:	ab 210 °C beginnende Zersetzung
¹ H-NMR (DMSO-d ₆):	δ = 4.57 (d, 12H, ³ J _{CH-OH} = 5.9 Hz, CH ₂); 5.58 (t, 6H,
	³ J _{CH-OH} = 5.9 Hz, OH); 7.48 (s, 6H, H ₆); 8.01 (s, 3H, H ₁)
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆):	δ = 64.11 (CH ₂); 89.26, 90.70 (C ₃ , C ₄); 119.91 (C ₆); 123.25 (C ₂); 130.63
	(C ₅); 135.51 (C ₁); 162.12 (C ₇)
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3376 [v(OH), intermolekulare H-Brücke, s, br]; 2918 [v _{as} (CH ₂),
	m]; 2860 [$v_s(CH_2)$, m]; 2218 [$v(C=C)$, w]; 1604, 1550 [$v(Ring)$, m-vs];
	1450 [δ(CH ₂), m]; 1414 [δ _{ip} (C-OH), m]; 1081 [ν(C-O), s]; 878 [δ _{oop} (CH),

	1,3,5-trisubst. Benze m]	en + 2,4	,6-trisubst. Pyridin, m]; 678, 532 [δ_{oop} (Ring)
Molmasse:	$C_{33}H_{27}N_3O_6$	Ber.:	561.593 g/mol
		Gef.:	m/z = 561 [M] ⁺ , 281 [M + 2H] ²⁺ ;
			[(+)ESI-MS, CH₃OH/HCOOH]
Elementaranalyse:	C ₃₃ H ₂₇ N ₃ O ₆ * 1H ₂ O	Ber.:	C 68.38 % H 5.04 % N 7.25 %
		Gef.:	C 68.12 % H 4.98 % N 6.83 %

2. Methode

1 g (1.23 mmol) Hexaethyl-4,4',4"-[benzen-1,3,5-triyl-tri(ethin-2,1-diyl)]tris(pyridin-2,6dicarboxylat) (**5**) wird in 250 ml trockenem Ethanol gelöst und 6.26 g (165 mmol) Natriumborhydrid innerhalb 30 min zugegeben. Die Mischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann 15 h zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 60 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung erhitzt und anschließend werden 100 ml Wasser zugegeben. Die Lösung wird in den Kühlschrank gestellt und der dabei entstehende Niederschlag abfiltriert. Ein Versuch der Produktisolation durch kontinuierliche Extraktion mit siedendem Aceton und THF führte nicht zum Erfolg. Daraufhin wurde der Rückstand noch einmal mit Wasser aufgekocht, filtriert, wiederholt mit heißem Wasser gewaschen und der Rückstand aus *n*-Butanol umkristallisiert.

Aus der Analyse des erhaltenen Feststoffes ist die Reduktion der Carbonylgruppe zur alkoholischen Hydroxygruppe ersichtlich, daneben aber auch die Umwandlung der Dreifachzur Doppelbindung, so dass folgende Verbindung vorlag:

4,4',4''-[Benzen-1,3,5-triyl-tri(ethen-2,1-diyl)]tris(pyridin-2,6-dimethanol) (32)



Ausbeute: 50 mg (7 %) ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 4.58 (d, 12H, ³J_{CH-OH} = 5.9 Hz, CH₂); 5.47 (t, 6H, ³J_{CH-OH} = 5.9 Hz, OH); 7.55 (s, 12H, H₆, H₃, H₄); 8.04 (s, 3H, H₁)

¹³ C-NMR (DMSO-d ₆)	$\delta = 64.07$ (C	H ₂); 11	5.18 (C ₆); 125.	.66 (C ₁); 12	27.72 (C ₄); 131.6	4 (C ₃);
	137.19 (C ₂); 1	144.96 ((C ₅); 161.57 (C ₇	7)			
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3420 [v(OH),	vs, br]; 3031 [v((=CH), m]; 2	2923 [v _{as} (CH ₂), m	; 2861
	[v _s (CH ₂), m];	1606, 1	556 [v(Ring), m	n-vs]; 1439	[δ(CH ₂), r	n]; 1421	[δ _{ip} (C-
	OH), m]; 107	8 [v(C-0	Ο), s]; 965 [δ _{οορ}	₀(CH), 1,2-E	E-disubst.	Alken, s	s]; 872
	[δ _{oop} (CH), 1,3	,5-trisul	ost. Benzen, m]	; 685 [δ(Rin	g), m]		
Molmasse:	$C_{33}H_{34}N_3O_6$	Ber.:	568.648 g/mo	I			
		Gef.:	m/z = 569.3	[M + H]⁺,	568.3	[M]⁺,	284.6
			[M + 2H] ²⁺ , 19	0.1 [M + 3H] ³⁺ ; [(+)E\$	SI-TOF-I	vIS]

4,4',4'',4'''-[Methantetrayl-tetrakis(benzen-4,1-diyl-ethin-2,1-diyl)]tetrakis(pyridin-2,6-dimethanol) (10)



0.2 g (0.48 mmol) Tetrakis(4-ethinylphenyl)methan (**25**) und 419 mg (1.92 mmol) 4-Brom-2,6-pyridindimethanol (**16**) werden in 50 ml Triethylamin gelöst und unter Durchleiten von Argon 30 min zum Sieden erhitzt. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 133 mg Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) als Katalysator zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung 1 d unter Rückfluss erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert, der Filterrückstand mit Wasser ausgerührt, filtriert, wiederholt mit Aceton ausgerührt und filtriert.

Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Produktes konnte dieses nicht rein isoliert werden. Die NMR-Spektren sowie die Massenspektren belegen aber die Entstehung des Produktes.

Ausbeute: 350 mg Rohprodukt (76 %)

¹ H-NMR (DMSO-d ₆):	(80 °C) δ = 4.53 (s, 1	6H, CH	₂); 5.13 (s, 8H, OH); 7.25, 7.28, 7.39, 7.54,
	7.59 (m, 24H, Ar-H)		
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆)	$(80 \ ^{\circ}C) \ \delta = 63.69 \ (C)$	H ₂); 71	.5 (C ₁); 88.0, 92.0 (C ₆ , C ₇); 119.46 (C ₉);
	127.62, 128.22, 131.	.05, 133	3.94 (C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅); 130.96 (C ₈); 161.13
	(C ₁₀)		
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3431 [v(OH), s	s, br]; 3	032 [v _{Ar} (CH), m]; 2929, 2852 [v(CH ₂), m];
	2210 [v(C≡C), w]; 16	600, 15	50, 1500 [ν(Ring), m-s]; 1436 [δ(CH ₂), m];
	1406 [δ _{ip} (C-OH), m]	; 1075	[v(C-O), m]; 823 [δ_{oop} (CH), 1,4-disubst.
	Benzen, m]		
Molmasse:	$C_{61}H_{48}N_4O_8$	Ber.:	965.072 g/mol
		Gef.:	m/z = 964.3 [M]⁻, 963.3 [M – H]⁻;
			[(-)ESI-TOF-MS]

10.2.7. Synthese der monomeren und polymeren Silber(I)-Komplexe

Bis(pyridin)silber(I)-trifluormethansulfonat [Ag(py)2]CF3SO3

525 mg (2.04 mmol) Silber(I)-trifluormethansulfonat werden in 10 ml Benzen gelöst und unter Rühren mit 322.7 mg (4.08 mmol) Pyridin versetzt. Die Mischung wird 1.5 h bei Raumtemperatur und 1 h bei 55 °C gerührt. Dann wird die Lösung i. Vak. etwas eingeengt, worauf der Komplex in Form schön ausgebildeter glasklarer Kristalle kristallisiert. Diese werden abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Die Kristalle dunkeln am Tageslicht nach.

Ausbeute:	740 mg (89 %)					
Fp.:	104-107 °C					
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3084-3010 [v,	_{Ar} (CH),	w]; 1590, 1575, 1486, 1442 [v(Ring), vw-			
	m]; 1254 [v _{as} (CF ₃), v	/s, br];	1233 [v _s (CF ₃), s]; 1173 [v _{as} (SO ₃), s]; 1035			
	[v _s (SO ₃), s]; 766 [v(C-S)	+ $v_s(CF_3)$, w]; 748 [$\delta_{oop}(CH)$, w]; 703			
	$[\delta_{oop}(Ring), m]; 656, 646 \ [\delta_{as}(SO_3), s]; 608 \ [\delta_{ip}(Ring), m]; 580 \ [\delta_{s}(SO_3), s]; 608 \ [\delta_{ip}(Ring), m]; 580 \ [\delta_{ip}(SO_3), s]; 608 \ [\delta_{ip}(Ring), m]; 580 \ [\delta_{ip}(SO_3), s]; 608 \ [\delta_{ip}(Ring), m]; 608 \ [\delta_{ip}(Ring),$					
	m]; 522 [δ _{as} (CF ₃), m]					
Molmasse:	$C_{11}H_{10}AgF_{3}N_{2}O_{3}S$	Ber.:	415.135 g/mol			
Elementaranalyse:	$C_{11}H_{10}AgF_{3}N_{2}O_{3}S$	Ber.:	C 31.83 % H 2.43 % N 6.75 %			
		Gef.:	C 31.84 % H 2.43 % N 6.78 %			

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ag(I)-Komplexe mit zentraler Anthraceneinheit

50 mg (0.131 mmol) Ligand werden in trockenem Benzen suspendiert und eine benzolische Lösung von 33.76 mg (0.131 mmol) Silber(I)-trifluormethansulfonat wird langsam zugetropft. Anschließend wird diese Mischung 1 d zum Sieden erhitzt, abgekühlt, filtriert, der Filterrückstand mit Benzen gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$\mu \mbox{-} \{9,10\mbox{-}Bis[2\mbox{-}(4\mbox{-}pyridyl)\mbox{ethinyl}] anthracen\mbox{-}N'\} silber(l)\mbox{-}trifluormethan sulfon at\mbox{-}1D\mbox{-}(1)\mbox{-}trifluormethan sulfon at\mbox{-}1D\mbox{-}(1)\mbox{-}1D\mbox{-}1D\mbox{-}(1)\mbox{-}1D\$
Koordinationspolymer {[Ag(1)]CF ₃ SO ₃ } _∞ (Ag-I-1)

Ansatz: 5 3 5	0 mg (0.131 mmol) 9,10-Bis[2-(4-pyridyl)ethinyl]anthracen (1) 3.76 mg (0.131 mmol) Silber(I)-trifluormethansulfonat 0 ml Benzen
Ausbeute:	70 mg (84 %) eines roten Pulvers
Fp.:	ab 280 °C beginnende Zersetzung
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3452 [v(OH), Wasser, s, br]; 3057 [v _{Ar} (CH), w]; 2201 [v(C≡C),
	m]; 1630 [δ(H ₂ O), m]; 1619 [ν(Ring), Anthracen, s]; 1593-1406 [ν(Ring),
	m-vs]; 1261 [$v_{as}(CF_3)$, vs, br]; 1230 [$v_s(CF_3)$, m]; 1165 [$v_{as}(SO_3)$, s];
	1036 [$v_s(SO_3)$, s]; 817 [$\delta_{oop}(CH)$, 4-monosubst. Pyridin, s]; 763
	[$\delta_{oop}(CH)$, 9,10-disubst. Anthracen + v(C-S) + v _s (CF ₃), s]; 639 [$\delta_{ip}(Ring)$
	+ $\delta_{as}(SO_3)$, s]; 576 [$\delta_{oop}(Ring)$ + $\delta_{s}(SO_3)$, s]; 541 [$\delta_{ip}(Ring)$, s]; 520
	[δ _{as} (CF ₃), s]
Elementaranaly	se: C ₂₉ H ₁₆ AgF ₃ N ₂ O ₃ S (637.380 g/mol) * 1C ₆ H ₆ * 2H ₂ O
	Ber.: C 55.94 % H 3.49 % N 3.73 %
	Gef.: C 55.58 % H 3.44 % N 3.87 %

μ-{1,5-Bis[2-(4-pyridyl)ethinyl]anthracen-N:N'}silber(l)-trifluormethansulfonat-1D-Koordinationspolymer {[Ag(2)]CF₃SO₃]}_∞ (Ag-I-2)

Ansatz:	50 mg (0.131 mmol) 1,5-Bis[2-(4-pyridyl)ethinyl]anthracen (2) 33.76 mg (0.131 mmol) Silber(I)-trifluormethansulfonat 50 ml Benzen
Ausbeute:	80 mg (96 %) eines gelbbraunen Pulvers
Fp.:	ab 210 °C beginnende Zersetzung
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3450 [v(OH), Wasser, s, br]; 3051 [v _{Ar} (CH), w]; 2208 [v(C=C), m]; 1631 [δ (H ₂ O), m]; 1606-1410 [v(Ring), m-vs]; 1261 [v _{as} (CF ₃), vs, br]; 1229 [v _s (CF ₃), s]; 1166 [v _{as} (SO ₃), s]; 1035 [v _s (SO ₃), s]; 879 [δ_{oop} (CH), Anthracenpositionen 9,10 unsubst., m]; 820 [δ_{oop} (CH), 4- monosubst. Pyridin, s]; 763 [v(C-S) + v _s (CF ₃), m]; 727 [δ_{oop} (CH), 1,2,3- trisubst. Aromat, m]; 645 [δ_{as} (SO ₃), s]; 573 [δ_{s} (SO ₃), s]; 530 [δ_{oop} (Ring), s]; 519 [δ_{as} (CF ₃), s]

C₂₉H₁₆AgF₃N₂O₃S (637.380 g/mol) * 1.5 H₂O Elementaranalyse: Ber.: C 52.43 % H 2.88 % N 4.22 % Gef.: C 52.67 % H 2.93 % N 3.90 %

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ag(I)-Komplexe des trigonalen Pyridinliganden sowie der estersubstituierten Pyridinliganden

Der Ligand wie auch das Silber(I)-trifluormethansulfonat werden separat in trockenem Benzen gelöst, anschließend die Ag(I)-Salzlösung zur Ligandlösung getropft und die Mischung 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Benzen gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die genauen Mengenangaben sind bei den entsprechenden Verbindungen angegeben.

$Bis\{-\mu_{3}-[1,3,5-tris[2-(4-pyridyl)ethinyl]benzen-N:N':N'']\}trisilber(l)-trifluormethansulfonat-2D-Koordinations-polymer \{[Ag_{3}(3)_{2}](CF_{3}SO_{3})_{3}\}_{\infty} (Ag-l-3)$

Ansatz: 2 2 4	249.9 mg (0.65 mmol) 1,3,5-Tris[2-(4-pyridyl)ethinyl]benzen (3) 250.5 mg (0.975 mmol) Silber(I)-trifluormethansulfonat 25 ml Benzen
Ausbeute:	490 mg (97 %) eines weißen mikrokristallinen Feststoffs
Fp.:	ab 270 °C beginnende Zersetzung
IR (KBr):	cm^{-1} = 3065 [$v_{Ar}(CH)$, w]; 2221 [$v(C=C)$, w]; 1602, 1539, 1494, 1419
	[v(Ring), w-vs]; 1279-1256 [v _{as/s} (CF ₃), vs, br]; 1165 [v _{as} (SO ₃), s]; 1031
	$[v_s(SO_3), s]; 881 [\delta_{oop}(CH), 1,3,5-trisubst. Benzen, w]; 824 [\delta_{oop}(CH), 4-$
	monosubst. Pyridin, m]; 758 [v(C-S) + $v_s(CF_3)$, w]; 678 [$\delta_{oop}(Ring)$, m];
	638 [$\delta_{as}(SO_3)$, s]; 575 [$\delta_{s}(SO_3)$, m]; 527 [$\delta_{oop}(Ring)$, m]; 518 [$\delta_{as}(CF_3)$,
	m]
Elementaranalys	se: C _{28.5} H ₁₈ Ag _{1.5} F _{4.5} N ₃ O _{4.5} S _{4.5} (769.858 g/mol)
	Ber.: C 44.46 % H 2.36 % N 5.46 %
	Gef.: C 44.44 % H 2.31 % N 5.35 %

 $Bis(diethyl-2, 6-pyridindicarboxylat-\kappa N) silber(I)-trifluormethansulfonat [Ag(43)_2]CF_3SO_3$

Ansatz:	1.116 g (5 mmol) Diethyl-2,6-pyridindicarboxylat (43)
	642 mg (2.5 mmol) Silber(I)-trifluormethansulfonat
	50 ml Benzen

Ausbeute:	1.63 g (93 %) eines weißen kristallinen Feststoffs
Fp.:	174-175 °C
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3089 [v_{Ar} (CH), w]; 2996 [v_{as} (CH ₃), m]; 2939 [v_{as} (CH ₂), w]; 2914
	$[\nu_{s}(CH_{3}), w]; \ 2877 \ [\nu_{s}(CH_{2}), w]; \ 1745\text{-}1713 \ [\nu(C=O), \ vs]; \ 1582, \ 1508,$
	1490 [v(Ring), m]; 1469 [$\delta_{as}(CH_3)$, w]; 1452 [$\delta(CH_2)$, m]; 1370 [$\delta_s(CH_3)$,
	s]; 1264 [$v_{as/s}(CF_3)$ + $v(C-CO-O)$, vs, br]; 1163 [$v_{as}(SO_3)$, s]; 1038
	[$v_s(SO_3) + v(O-CH_2-C)$, vs]; 762 [$\delta_{oop}(CH)$, 2,6-disubst. Pyridin + $v(C-S)$
	+ $\delta_s(CF_3)$, s]; 724 [$\delta_{oop}(CH)$, 2,6-disubst. Pyridin, m]; 698 [$\delta_{oop}(CH)$ 3
	benachbarte H, m]; 641 [$\delta_{as}(SO_3)$, s]; 576 [$\delta_s(SO_3)$, w]; 519 [$\delta_{as}(CF_3)$, m]

Molmasse:	$C_{23}H_{26}AgF_{3}N_{2}O_{11}S$	Ber.:	703.388 g/mol
		Gef.:	m/z = 552.99 [AgL ₂] ⁺ , 329.98 [AgL] ⁺ ;
			[(+)ESI-MS, CH ₃ OH]
Elementaranalyse:	$C_{23}H_{26}AgF_{3}N_{2}O_{11}S$	Ber.:	C 39.27 % H 3.73 % N 3.98 %
		Gef.:	C 39.35 % H 3.78 % N 4.12 %

 $[\]mu - \{Tetraethyl-4, 4'-[benzen-1, 3-diyl-di(ethin-2, 1-diyl)]bis(pyridin-2, 6-dicarboxylat)- \\ \kappa N: \kappa N' \} silber(l)-trifluormethansulfonat-1D-Koordinationspolymer \qquad \{[Ag(4)]CF_3SO_3\}_{\infty} \\ (Ag-II-4) \end{cases}$

Ansatz: 28 (p	4.3 mg (0.5 mmol) Tetraethyl-4,4'-[benzen-1,3-diyl-di(ethin-2,1-diyl)]bis- yridin-2,6-dicarboxylat) (4) 8.5 mg (0.5 mmol) Silber(I)-trifluormethansulfonat
40	ml Benzen
Ausbeute:	270 mg (65 %) eines weißen Pulvers
Fp.:	ab 270 °C beginnende Zersetzung
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3081 [v_{Ar} (CH), w]; 2982 [v_{as} (CH ₃), m]; 2939 [v_{as} (CH ₂), w]; 2907
	$[v_s(CH_3), w]; 2875 [v_s(CH_2), w]; 2218 [v(C=C), m]; 1732 [v(C=O), vs];$
	1601, 1478 [v(Ring), m-s]; 1469 [δ_{as} (CH ₃), m]; 1446 [δ (CH ₂), m]; 1377
	$[\delta_s(CH_3), m]; 1264 [v_{as/s}(CF_3) + v(C-CO-O), vs]; 1163-1173 [v_{as}(SO_3), m]; 1264 [v_{as/s}(CF_3) + v(C-CO-O), vs]; 1263-1173 [v_{as}(SO_3), m]; 1264 [v_{as/s}(CF_3) + v(C-CO-O), vs]; 1263-1173 [v_{as}(SO_3), m]; 1264 [v_{as/s}(CF_3) + v(C-CO-O), vs]; 1263-1173 [v_{as}(SO_3), m]; 1264 [v_{as/s}(SO_3) + v(C-CO-O), vs]; 1263-1173 [v_{as}(SO_3), m]; 1263-1173 [v_{as}(SO_3),$
	s]; 1025-1034 [$v_s(SO_3)$ + $v(O-CH_2-C)$, s]; 905 [$\delta_{oop}(CH)$, 1,3-disubst.
	Benzen, m]; 861 [δ_{oop} (CH), 2,4,6-trisubst. Pyridin, m]; 763 [v(C-S) +
	$\delta_s(CF_3)$, m]; 734 [$\delta(CH)$, trisubst. Pyridin, m]; 683 [$\delta_{oop}(Ring)$, m]; 645
	$[\delta_{as}(SO_3), s]; 578 [\delta_s(SO_3), m]; 535 [\delta_{oop}(Ring), s]; 519 [\delta_{as}(CF_3), m]$
Elementaranalys	e: C ₃₃ H ₂₈ AgF ₃ N ₂ O ₁₁ S (825.514 g/mol)
	Ber.: C 48.01 % H 3.42 % N 3.39 %

Gef.: C 48.01 % H 3.49 % N 3.47 %

Bis{- μ_3 -[hexaethyl-4,4',4''-[benzen-1,3,5-triyl-tri(ethin-2,1-diyl)]tris(pyridin-2,6-dicarboxylat)- κ N': κ N'': κ N'':kTrisilber(I)-trifluormethansulfonat-2D-Koordinationspolymer {[Ag₃(5)₂](CF₃SO₃)₃]_∞ (Ag-II-5)

Ansatz:	244.2 mg (0.3 mmol) Hexaethyl-4,4',4''-[benzen-1,3,5-triyl-tri(ethin-2,1-diyl)]-		
	tris(pyridin-2,6-dicarboxylat) (5)		
	115.6 mg (0.45 mmol) Silber(I)-trifluormethansulfonat		
	40 ml Benzen		
Ausbeute:	330 mg (92 %) eines weißen mikrokristallinen Feststoffs		
Fp.:	ab 255 °C beginnende Zersetzung		

IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3080 [$v_{Ar}(CH)$, w]; 2982 [$v_{as}(CH_3)$, m]; 2939 [$v_{as}(CH_2)$, w]; 2906
	$[v_s(CH_3), w]; 2874 [v_s(CH_2), w]; 2222 [v(C=C), m]; 1732 [v(C=O), vs];$

	1599 [v(Ring), vs]; 1468 [δ_{as} (CH ₃), m]; 1445 [δ (CH ₂), m]; 1376 [δ_{s} (CH ₃),
	m]; 1263 [$v_{as/s}(CF_3)$ + $v(C-CO-O)$, vs, br]; 1161 [$v_{as}(SO_3)$, s]; 1034
	$[v_s(SO_3) + v(O-CH_2-C), s]; 881 [\delta_{oop}(CH), 1,3,5-trisubst. Benzen, m];$
	861 [$\delta_{oop}(CH)$, 2,4,6-trisubst. Pyridin, m]; 763 [ν (C-S) + $\delta_{s}(CF_{3})$, w]; 734
	[δ (CH), trisubst. Pyridin, m]; 703, 677, 537 [δ_{oop} (Ring), m-s]; 644
	$[\delta_{as}(SO_3), s]; 578 [\delta_s(SO_3) \text{ überl. Ligand, s}]; 519 [\delta_{as}(CF_3), m]$
Elementaranalyse:	C _{46.5} H ₃₉ Ag _{1.5} F _{4.5} N ₃ O _{16.5} S _{1.5} (1191.215 g/mol) * 2H ₂ O
	Ber.: C 45.51 % H 3.53 % N 3.42 %
	Gef.: C 45.64 % H 3.31 % N 3.52 %

μ_4 -{Octaethyl-4,4',4'',4'''-[methantetrayl-tetrakis(benzen-4,1-diyl-ethin-2,1-diyl)]tetrakis(pyridin-2,6-dicarboxylat)- κN : κN '': κN ''': κN '''}disilber(l)-trifluormethansulfonat-3D-Koordinationspolymer {[$Ag_2(6)$](CF_3SO_3)₂}_{∞} (Ag-II-6)

Ansatz: 350 mg (0.269 mmol) Octaethyl-4,4',4'',4'''-[methantetrayl-tetrakis(benzen-4,1-diyl-ethin-2,1-diyl)]tetrakis(pyridin-2,6-dicarboxylat) (**6**) 138.2 mg (0.538 mmol) Silber(I)-trifluormethansulfonat 50 ml Benzen

440 mg (90 %) eines mikrokristallinen beige-gelben Feststoffs
ab 205 °C unter Zersetzung
cm^{-1} = 3084 [$v_{Ar}(CH)$, w]; 2982 [$v_{as}(CH_3)$, w]; 2938 [$v_{as}(CH_2)$, w]; 2905
$\label{eq:charge} [\nu_s(CH_3),\ w];\ 2875\ [\nu_s(CH_2),\ w];\ 2210\ [\nu(C=C),\ m];\ 1728\ [\nu(C=O),\ s];$
1594, 1502 [v(Ring), w-s]; 1468 [$\delta_{as}(CH_3)$, w]; 1445 [$\delta(CH_2)$, w]; 1378
$[\delta_{s}(CH_{3}), m]; \ 1268 \ [v_{as/s}(CF_{3}) \ + \ v(C-CO-O), \ vs, \ br]; \ 1159 \ [v_{as}(SO_{3}), \ s];$
1031-1024 [$\nu_s(SO_3)$ + $\nu(O-CH_2-C)$, s]; 823 [$\delta_{oop}(CH)$, 1,4-disubst.
Benzen, m]; 751 [$\delta_{oop}(CH)$, 2,4,6-trisubst. Pyridin), w]; 734 [$\delta(CH)$,
trisubst. Pyridin), w]; 636 [$\delta_{as}(SO_3)$, s]; 575 [$\delta_s(SO_3)$, w]; 538 [$\delta_{oop}(Ring)$,
w]; 518 [δ _{as} (CF ₃), m]
C ₇₉ H ₆₄ Ag ₂ F ₆ N ₄ O ₂₂ S ₂ (1815.235 g/mol) * 4H ₂ O
Ber.: C 50.28 % H 3.85 % N 2.97 %
Gef.: C 49.92 % H 3.51 % N 3.16 %

10.2.8. Synthese der polymeren Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionato)-kupfer(II)-Komplexe der Liganden des Typ I

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4pentandionato)kupfer(II)-Komplexe der Pyridinliganden

Der Ligand und das Kupfer(II)-hexafluoroacetylacetonat werden separat in Chloroform gelöst und die Komplexsalzlösung langsam zur Ligandlösung getropft. Die Reaktionsmischung wird noch 3 h gerührt, anschließend der Niederschlag abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die genauen Mengenangaben finden sich bei den entsprechenden Verbindungen.

Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionato)-cis- μ -{9,10-bis[2-(4-pyridyl)ethinyl]anthracen-N:N'}kupfer(II)-1D-Koordinationspolymer {[Cu(hfacac)₂(1)]}_{∞} (Cu-I-1)

Ansatz: 20 mg 26 mg 70 ml	(0.0525 mmol) 9,10- Bis[2-(4-pyridyl)ethinyl]anthracen (1) (0.0525 mmol) Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionato)kupfer(II) Chloroform		
Ausbeute:	40 mg (89 %) eines rotbraunen mikrokristallinen Feststoffs		
Fp.:	ab 272 °C beginnende Zersetzung		
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 2197 [v(C≡C), m]; 1671 [v(C=O), vs]; 1646-1599 [v(C=C) +		
	v(C=O) + v(Ring), s-vs]; 1532-1512 [δ(CH), Chelatring, s-vs, br]; 1256		
	[ν(C=C), Chelatring, vs]; 1203, 1151 [ν(CF ₃), vs, br]; 823 [δ _{cop} (CH), 4-		
	monosubst. Pyridin, m]; 791 [δ (CF ₃), s]; 765 [δ _{oop} (CH), 1,2-disubst.		
	Aromat, s]; 662 [δ (Chelatring), s]; 577 [δ (CF ₃) + δ _{oop} (Ring), s]		
Elementaranalyse:	C ₃₈ H ₁₈ CuF ₁₂ N ₂ O ₄ (858.098 g/mol)		
	Ber.: C 53.19 % H 2.11 % N 3.26 %		
	Gef.: C 53.12 % H 2.19 % N 3.38 %		

Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionato)- μ -{1,5-bis[2-(4-pyridyl)ethinyl]anthracen-N:N'}kupfer(II)-1D-Koordinationspolymer {[Cu(hfacac)₂(2)]}_{∞} (Cu-I-2)

Ansatz:	44.3 mg (0.116 mmol) 1,5-Bis[2-(4-pyridyl)ethinyl]anthracen (2) 55.7 mg (0.116 mmol) Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionato)kupfer(II) 60 ml Chloroform
Ausbeute:	70 mg (70 %) eines zitronengelb-grünen Feststoffs
Fp.:	ab 288 °C beginnende Zersetzung
IR (KBr):	$cm^{-1} = 2208 [v(C=C), m]; 1669 [v(C=O), s]; 1646-1613 [v(C=C) + (C=C), m]; 1669 [v(C=C), s]; 1646-1613 [v(C=C) + (C=C), s]; 1646-1613 [v(C=C), s]; 1646-1613$
	$v(C=O) + v(Ring), s; 1532-1509 [\delta(CH), Chelatring, s-vs, br]; 1257$
	[v(C=C), Chelatring, vs]; 1210, 1150 [v(CF ₃), vs, br]; 879 [δ_{oop} (CH),

	Anthracenpositionen 9,10 unsubst., m]; 831 [$\delta_{oop}(CH)$, 4-monosubst.
	Pyridin, m]; 794 [δ (CF ₃), s]; 727 [δ _{oop} (CH), 1,2,3-trisubst. Aromat, m];
	662 [δ(Chelatring), s]; 577 [δ _s (CF ₃), s]
Elementaranalyse:	C ₃₈ H ₁₈ CuF ₁₂ N ₂ O ₄ (858.098 g/mol)
	Ber.: C 53.19 % H 2.11 % N 3.26 %
	Gef.: C 52.94 % H 2.25 % N 3.33 %

trans-Hexakis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionato)-bis{- μ_3 -(1,3,5-tris[2-(4-pyridyl)ethinyl]benzen-N:N':N'')}trikupfer(II)-2D-Koordinationspolymer {[$Cu_3(hfacac)_6(3)_2$]}_{∞} (Cu-I-3)

Ansatz: 3 7 2	38.1 mg (0.1 mmol) 1,3,5-Tris[2-(4-pyridyl)ethinyl]benzen (3) 74.4 mg (0.15 mmol) Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionato)kupfer(II) 20 ml Chloroform			
Ausbeute:	80 mg (66 %) eines hellgrünen Pulvers			
Fp.:	ab 270 °C beginnende Zersetzung			
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 2218 [v(C=C), m]; 1671 [v(C=O), vs]; 1647-1601 [v(C=C) +			
	$v(C=O) + v(Ring)$, s]; 1532-1513 [$\delta(CH)$, Chelatring, s-vs, br]; 1257			
	[v(C=C), Chelatring, vs]; 1203, 1148 [v(CF ₃), vs, br]; 883 [δ_{oop} (CH),			
	1,3,5-trisubst. Benzen, m]; 829 [δ_{oop} (CH), 4-monosubst. Pyridin, m];			
	792 [δ(CF ₃), s]; 662 [δ(Chelatring), s]; 578 [δ _s (CF ₃), s]			
Elementaranaly	/se: C ₄₂ H ₁₈ Cu _{1.5} F ₁₈ N ₃ O ₆ (1097.911 g/mol)			
	Ber.: C 45.95 % H 1.65 % N 3.83 %			
	Gef.: C 46.07 % H 1.74 % N 3.84 %			

10.2.9. Synthese der Komplexe mit 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe



7 mmol 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin und 3.5 mmol des Metallsalzes ($MX_n * mH_2O$, $M = Cu^{II}$, Co^{II} , Ni^{II} ; $X = SO_4^{-}$, NO_3^{-} , CI^{-} , SCN^{-} , OAc^{-} , $OTos^{-}$, CIO_4^{-} ; n = Anzahl der Anionen; m = Menge des Hydratwassers) werden in 30 bis 50 ml Ethanol gelöst und 1 h unter

Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus wenig Wasser umkristallisiert.

Sulfate

Für die Herstellung der Komplexe wurden die Heptahydrate der Metall(II)-sulfate verwendet.

Bis[2,6-bis(hydroxymethyl-κ²**O**,**O')pyridin-**κ**N]cobalt(II)-sulfat** [Co(dhmp)₂]SO₄ (9)

Ausbeute:	20 %, lila Kristalle			
Fp.:	ab 280 °C Zersetzung			
IR (KBr):	$cm^{-1} = 3074$ [v(OH), Metallo	chelat,	vs, br]; 2871	-2822 [v(CH ₂), m-s]
	1609, 1581, 1476 [v(Ring), I	m-s]; 1₄	448 [δ(CH ₂), s]; 1291 [δ _{ip} (C-OH), s]
	1144-1123 [v _{as} (SO ₄), vs, br]; 1034	-1017 [ν(C-O), vs]; 795 [δ _{οορ} (CH)
	2,6-disubst. Pyridin, m]; 620	$[\delta_{as}(SO)]$	4) + δ _{oop} (OH),	vs]
Molmasse:	$C_{14}H_{18}CoN_2O_8S$	Ber.:	433.298 g/mc	bl
		Gef.:	m/z = 335	$[CoL_2 - 2H]^+$, 196
			[CoL – 2H] ⁺ , ⁺	140 [L+H] ⁺ ;
			[(+)ESI-MS, 0	CH ₃ CH ₂ OH/H ₂ O]
Elementaranalyse:	$C_{14}H_{18}CoN_2O_8S * H_2O$	Ber.:	C 37.26 % H	4.47 % N 6.21 %
		Gef.:	C 37.44 % H	4.05 % N 6.11 %

Bis[2,6-bis(hydroxymethyl-κ²**0,0')pyridin-**κ**N]nickel(II)-sulfat** [Ni(dhmp)₂]SO₄ (7)

Ausbeute:	48 %, türkisfarbene Kristall	е	
Fp.:	> 360 °C		
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3056 [v(OH), Metal	lchelat,	s]; 1608, 1584, 1482 [v(Ring), m];
	1462 [δ(CH ₂), m]; 1345 [δ	δ _{ip} (C-OH	l), m]; 1172, 1080 [v _{as} (SO ₄), s-vs];
	1020 [v(C-O), vs]; 954 [v _s (SO ₄), s]	; 795 [δ_{oop} (CH), 2,6-disubst. Pyridin,
	s]; 629-599 [δ _{as} (SO ₄), m-s];	453 [δ _s ((SO ₄), w]
Molmasse:	$C_{14}H_{18}N_2NiO_8S$	Ber.:	433.055 g/mol
Elementaranalyse:	$C_{14}H_{18}N_2NiO_8S$	Ber.:	C 38.83 % H 4.19 % N 6.47 %
		Gef.:	C 38.86 % H 4.33 % N 6.41 %

Nitrate

Für die Herstellung des Kupfer-Komplexes wurde das entsprechende Trihydrat und für die Komplexe des Cobalt und Nickels die Hexahydrate der Metall(II)-nitrate verwendet.

Bis[2,6-bis(hydroxymethyl-κ²**0,0')pyridin-**κ**N]kupfer(II)-nitrat** [Cu(dhmp)₂](NO₃)₂ (44)

Ausbeute:	43 %, hellblaue Kristalle
Fp.:	186 °C unter Zersetzung

	$am^{-1} = 2076 [t_{1}(OH)]$ Motol	labolat	vo bri: 2020 [(CL) mi: 1612
IR (KBI):	cm = 3076 [V(OH), Metal	icneiai,	VS, DIJ, $2820 [V(CH_2), III], 1012,$
	1580, 1475 [v(Ring), m-s];	1450 [$\delta(CH_2)$, s]; 1384-1359 [$v_{as}NO_3$), vs,
	br]; 1294 [δ _{ip} (C-OH), s]; 104	1-1024	$[v(C-O), s]; 833, 821 [\delta(NO_3), w-m];$
	796 [δ _{oop} (CH), 2,6-disubst. F	yridin,	m]; 624 [δ _{οορ} (OH), m]
Molmasse:	$C_{14}H_{18}CuN_4O_{10}$	Ber.:	465.863 g/mol
		Gef.:	$m/z = 340 [CuL_2 - H]^+$, 201 [CuL -
			H] ⁺ , 140 [L + H] ⁺ ;
			[(+)ESI-MS, CH ₃ OH]
Elementaranalyse:	$C_{14}H_{18}CuN_4O_{10}$	Ber.:	C 36.10 % H 3.89 % N 12.03 %
		Gef.:	C 36.12 % H 3.91 % N 11.80 %

Experimenteller Teil

164

Bis[2,6-bis(hydroxymethyl-κ²O,O')pyridin-κN]cobalt(II)-nitrat [Co(dhmp)₂](NO₃)₂ (45)

Ausbeute:	25 %, violette Kristall	e	
Fp.:	bei 197 °C Zersetzun	g	
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3076 [v(OH), H	Metallcl	nelat, s, br]; 2823 [ν(CH ₂), s]; 1608, 1583,
	1475 [v(Ring), m]; 14	48 [δ(C	H ₂), überl., s]; 1385-1361 [ν _{as} (NO ₃), vs, br];
	1334 [δ_{ip} (C-OH), über	rl., s]; 1	032-1021 [ν(C-O), s]; 833, 822 [δ(NO ₃), w];
	798 [δ_{oop} (CH), 2,6-dis	ubst. P	yridin, s]; 624 [δ _{oop} (OH), m]
Molmasse:	C ₁₄ H ₁₈ CoN ₄ O ₁₀	Ber.: Gef.: Gef.:	461.290 g/mol $m/z = 335 [CoL_2 - 2H]^+$, 196 $[CoL - 2H]^+$; $[(+)ESI-MS, CH_3OH]$ $m/z = 336 [CoL_2 - H]^+$, 197 $[CoL - H]^+$, 140 $[L + H]^+$; $[(+)FAB, DTT/DTE]$
Elementaranalyse:	$C_{14}H_{18}CoN_4O_{10}$	Ber.: Gef.:	C 36.46 % H 3.93 % N 12.15 % C 36.39 % H 3.87 % N 11.98 %

Bis[2,6-bis(hydroxymethyl-κ²**O,O')pyridin-**κ**N]nickel(II)-nitrat** [Ni(dhmp)₂](NO₃)₂ (38)

Ausbeute:	32 %, türkisfarbene K	Cristalle	
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3085 [v(OH), N	Metallch	nelat, vs, br]; 2873-2822 [v(CH ₂), m]; 1610,
	1583, 1477 [v(Ring),	m-s]; 1	1449 [δ(CH ₂), s]; 1383 [ν _{as} (NO ₃), vs]; 1290
	[δ _{ip} (C-OH), m]; 1038-	·1013 [ˈ	v(C-O), s]; 840 [δ (NO ₃), w]; 796 [δ _{oop} (CH),
	2,6-disubst. Pyridin, r	n]; 620	[δ _{oop} (OH), s]
Molmasse:	$C_{14}H_{18}N_4NiO_{10}$	Ber.:	461.007 g/mol
		Gef.:	$m/z = 334 [NiL_2 - 2H]^+$, 196 $[NiL - H]^+$,
			139 [L] ⁺ ; [(+)ESI-MS, CH ₃ CH ₂ OH/H ₂ O]

<u>Chloride</u>

Für die Herstellung des Kupfer-Komplexes wurde das entsprechende Dihydrat und für die Komplexe des Cobalt und Nickels die Hexahydrate der Metall(II)-chloride verwendet. Zusätzlich wurden 10 ml dest. Wasser als Lösungsvermittler zugesetzt.

Bis[2,6-bis(hydroxymethyl-κ²**0,0')pyridin-**κ**N]kupfer(II)-chlorid** [Cu(dhmp)₂]Cl₂ (33)

36 %, grüne Kristalle			
199 °C unter Farbwechsel von grün nach gelb			
cm ⁻¹ = 3058 [v(OH), Metallchelat, vs, br]; 2877-2822 [v(CH ₂), s]; 1613			
1580, 1479 [v(Ring),	m-s]; 1	452 [δ(CH ₂), s]; 1296 [δ _{ip} (C-OH), s]; 1042-	
1025 [v(C-O), vs]; 80	3 [δ _{οορ} (CH), 2,6-disubst. Pyridin, s]; 627 [$\delta_{oop}(OH)$,	
m]			
$C_{14}H_{18}CI_2CuN_2O_4$	Ber.:	412.759 g/mol	
	Gef.:	$m/z = 339 \ [CuL_2 - 2H]^{+}, \ 201 \ [CuL - H]^{+},$	
		139 [L] ⁺ ; [(+)ESI-MS, CH ₃ CH ₂ OH/H ₂ O]	
$C_{14}H_{18}CI_2CuN_2O_4$	Ber.:	C 40.74 % H 4.40 % N 6.79 %	
	Gef.:	C 40.73 % H 4.43 % N 6.82 %	
	36 %, grüne Kristalle 199 °C unter Farbwed cm ⁻¹ = 3058 [v(OH), N 1580, 1479 [v(Ring), 1025 [v(C-O), vs]; 80 m] C ₁₄ H ₁₈ Cl ₂ CuN ₂ O ₄ C ₁₄ H ₁₈ Cl ₂ CuN ₂ O ₄	36 %, grüne Kristalle 199 °C unter Farbwechsel vo cm ⁻¹ = 3058 [v(OH), Metallcl 1580, 1479 [v(Ring), m-s]; 1 1025 [v(C-O), vs]; 803 [δ_{000} (f m] C ₁₄ H ₁₈ Cl ₂ CuN ₂ O ₄ Ber.: Gef.: C ₁₄ H ₁₈ Cl ₂ CuN ₂ O ₄ Ber.: Gef.:	

Bis[2,6-bis(hydroxymethyl-κ²O,O')pyridin-κN]cobalt(II)-chlorid [Co(dhmp)₂]Cl₂ (46)

Ausbeute:	8 %, violette prismenförmige Kristalle			
Fp.:	151 °C mit Zersetzung			
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3074 [ν(OH),	Metallc	helat, vs, br]; 2872-2820 [v(CH ₂), m-s];	
	1612, 1580, 1478 [v	(Ring), I	m-s]; 1452 [δ(CH ₂), s]; 1292 [δ _{ip} (C-OH), s];	
	1041-1024 [v(C-O),	vs]; 80	03 [$\delta_{oop}(CH)$, 2,6-disubst. Pyridin, s]; 622	
	[δ _{οοp} (OH), m]			
Molmasse:	$C_{14}H_{18}CI_2CoN_2O_4$	Ber.:	408.146 g/mol	
		Gef.:	m/z = 336 [CoL ₂ - H] ⁺ , 197 [CoL - H] ⁺ ;	
			[(+)FAB, DTT/DTE]	
		Gef.:	$m/z = 335 [CoL_2 - 2H]^+$, 196 [CuL - 2H] ⁺ ,	
			139 [L] ⁺ ; [(+)ESI-MS, CH ₃ CH ₂ OH/H ₂ O]	
Elementaranalyse:	$C_{14}H_{18}CI_2CoN_2O_4$	Ber.:	C 41.20 % H 4.45 % N 6.86 %	
		Gef.:	C 41.33 % H 4.80 % N 6.86 %	

Bis[2,6-bis(hydroxymethyl-κ²O,O')pyridin-κN]nickel(II)-chlorid [Ni(dhmp)₂]Cl₂ (37)

Ausbeute:	3 %, türkisfarbene Kristalle
Fp.:	ab 276 °C unter Zersetzung
IR (KBr):	cm^{-1} = 3425 [v(OH), H ₂ O, vs, br]; 3080 [v(OH), Metallchelat, vs, br];
	2862-2819 [v(CH ₂), m-s]; 1631 [δ (H-O-H), Kristallwasser, m]; 1606,
	1583, 1473 [v(Ring), s]; 1442 [δ (CH ₂), s]; 1298 [δ _{ip} (C-OH), m]; 1034-

	1023 [v(C-O), vs]; ⁻ m]	793 [δ _{οορ} ί	(CH), 2,6-disubst. Pyridin, s]; 627 [δ _{οορ} (OH)
Molmasse:	$C_{14}H_{18}CI_2N_2NiO_4$	Ber.:	407.903 g/mol
		Gef.:	m/z = 335 [NiL ₂ – H] ⁺ , 197 [NiL - H] ⁺ ;
			[(+)FAB, DTT/DTE]
Elementaranalyse:	$C_{14}H_{18}CI_2N_2NiO_4$	Ber.:	C 41.22 % H 4.45 % N 6.87 %
		Gef.:	C 41.09 % H 4.65 % N 6.92 %

<u>Tosylate</u>

Für die Herstellung der Tosylat-Komplexe wurden die Hexahydrate des Cobalt(II)- und Nickel(II)-tosylates verwendet, die zuvor hergestellt wurden.

Bis[2,6-bis(hydroxymethyl-κ²**O,O')pyridin-**κ**N]cobalt(II)-tosylat** [Co(dhmp)₂](OTos)₂ (47)

Ausbeute:	62 %, lila Kristalle 263 °C		
IR (KBr):	$cm^{-1} = 3072 [v(OH),$	Metallc	chelat, vs, br]; 2926-2822 [v _{as/s} (CH ₂), m-s]
	1608, 1582, 1496, 1	476 [v	γ (Ring), w-s]; 1446 [δ (CH ₂) + [δ _{as} (CH ₃), s]
	1290 [δ _{ip} (C-OH), m];	1194 [v	v _{as} (SO ₃), vs, br]; 1126, 1033, 1014 [v _s (SO ₃)
	Salze aromatischer S	Sulfons	säuren, vs]; 1033, 1014 [v(C-O), überlager
	von $v_s(SO_3)$, vs]; 81	6 [δ _{οορ} ((CH), 1,4-disubstituiertes Benzen, m]; 795
	[$\delta_{oop}(CH)$, 2,6-disubst	. Pyridi	in, m]; 624 [δ _{οορ} (OH), m]; 568 [δ(SO ₃), s]
Molmasse:	$C_{28}H_{32}CoN_2O_{10}S_2$	Ber.:	679.621 g/mol
		Gef.:	$m/z = 679 [M]^+$, 508 $[M - OTos]^+$, 336
			[CoL ₂ – H] ⁺ , 369 [CoLOTos] ⁺ ;
			[(+)ESI-MS, CH ₃ OH]
Elementaranalyse:	$C_{28}H_{32}CoN_2O_{10}S_2$	Ber.:	C 49.48 % H 4.75 % N 4.12 %
		Gef.:	C 49.60 % H 4.83 % N 4.12 %
Molmasse: Elementaranalyse:	Salze aromatischer S von $v_s(SO_3)$, vs]; 81 [$\delta_{oop}(CH)$, 2,6-disubst $C_{28}H_{32}CoN_2O_{10}S_2$ $C_{28}H_{32}CoN_2O_{10}S_2$	Sulfonsa 6 [δ _{oop} (. Pyridit Ber.: Gef.: Ber.: Gef.:	säuren, vs]; 1033, 1014 [v(C-O), überlage (CH), 1,4-disubstituiertes Benzen, m]; 79 in, m]; 624 [δ_{oop} (OH), m]; 568 [δ (SO ₃), s] 679.621 g/mol m/z = 679 [M] ⁺ , 508 [M – OTos] ⁺ , 33 [CoL ₂ – H] ⁺ , 369 [CoLOTos] ⁺ ; [(+)ESI-MS, CH ₃ OH] C 49.48 % H 4.75 % N 4.12 % C 49.60 % H 4.83 % N 4.12 %

Bis[2,6-bis(hydroxymethyl-κ²**O**,**O**')pyridin-κN]nickel(II)-tosylat [Ni(dhmp)₂](OTos)₂ (40)

Ausbeute:	78 %, türkisfarbene Kristalle
Fp.:	290 °C
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3076 [v(OH), Metallchelat, vs, br]; 2925-2820 [v(CH ₂), m-s];
	1610, 1584, 1497, 1477 [v(Ring), w-s]; 1449 [δ (CH ₂) + δ _{as} (CH ₃), m];
	1290 [δ_{ip} (C-OH), m]; 1213-1193 [v_{as} (SO ₃), vs, br]; 1127, 1038, 1012
	$[v_s(SO_3), Salze aromatischer Sulfonsäuren, vs]; 1038 [v(C-O),$
	überlagert von $v_s(SO_3)$, vs]; 816 [$\delta_{oop}(CH)$, 1,4-disubstituiertes Benzen,
	m]; 797 [δ_{oop} (CH), 2,6-disubst. Pyridin, m]; 627 [δ_{oop} (OH), m]; 570
	[δ(SO ₃), s]
Molmasse:	C ₂₈ H ₃₂ N ₂ NiO ₁₀ S ₂ Ber.: 679.378 g/mol

Elementaranalyse:	$C_{28}H_{32}N_2NiO_{10}S_2$	Ber.:	C 49.50 %	H 4.75 %	N 4.12 %
		Gef.:	C 49.67 %	H 4.80 %	N 4.19 %

Isothiocyanate

(OC-6-23)-Di(thiocyanato-κN)-bis[2,6-bis(hydroxymethyl-κO)pyridin-κN]cobalt(II) [Co(dhmp)₂(SCN)₂] (42)



Für die Synthese des Thiocyanat-Komplexes 42 wurde Cobalt(II)-thiocyanat verwendet.

[v(OH), CN, vs];
[v(OH), CN, vs];
CN, vs];
(C-OH),
m]; 786
N – H]⁺,

<u>Acetate</u>

Bis[2,6-bis(hydroxymethyl- κ^2 O,O')pyridin- κ N]bis[2-(- μ -oxymethyl- κ O)6-(hydroxymethyl)pyridin- κ N)]dikupfer(II)-acetat [Cu₂(dhmp)₄](OAc)₄ (36)



Für die Herstellung des Acetat-Komplexes **36** wurde Kupfer(II)-acetat-Monohydrat verwendet.

Ausbeute:	31 %, dunkelgrüne Kr	ristalle				
Fp.:	154-155 °C					
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3267 [v(OH),	in inte	rmolekulare	r H-Brücke, s]; 3071 [v((OH),
	Metallchelat, s, br];	2996-2	2815 [v(CH ₂	2/CH ₃), s]; 160	06, 1579, 1	1465
	[v(Ring), s-vs]; 1449-	1441 [δ	$\delta(CH_2) + \delta_{as}($	CH ₃), vs]; 138	9 [v _s (COO⁻),	vs];
	1389, 1331, 1211 [δ _{ip}	(C-OH)	, vs]; 1078 [v(C-O), vs]; 79	5 [δ _{oop} (CH),	2,6-
	disubst. Pyridin, s];	657, (631, 464 [8	δ(COO ⁻) + τ(0	COO ⁻), m];	534
	$[\delta_{oop}(Ring), m]$					
Molmasse:	$C_{32}H_{40}Cu_2N_4O_{12}\\$	Ber.:	799.78 g/m	ol		
		Gef.:	m/z = 844	[M + CH ₃ CH ₂	OH – H]⁺,	665
			$[M - 2CH_3C]$	COO – H₂O]⁺,	400 [[M] ²⁺ ;
			[(+)ESI-MS	, CH ₃ CH ₂ OH]		

Perchlorate

Für die Perchlorat-Komplexe fanden die Hexahydrate der Metall(II)-perchlorate Verwendung.

Bis[2,6-bis(hydroxymethyl- κ^2 0,0')pyridin- κ N]kupfer(II)-perchlorat [Cu(dhmp)₂](ClO₄)₂ (34)

Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass zwei unterschiedliche 1:2-Komplexe mit Kupfer(II) nebeneinander vorliegen, wobei der Kupfer(II)-Komplex **35** nur einen sehr geringen Anteil hat.

Ausbeute:	51 %, hellblaue Kristalle und einzelne dunkelblaue Kristalle
Fp.:	ab 233 °C Zersetzung

IR (KBr):	$cm^{-1} = 3097 [v(OH)]$	Metall	chelat, vs, br]; 2925-2821 [$v_{as/s}(CH_2)$, m];
	1613, 1580, 1478 [v	(Ring),	m-s]; 1450 [δ(CH ₂), s]; 1290 [δ _{ip} (C-OH), m];
	1145-1091 [v(ClO ₄),	s-vs, b	r]; 1041-1024 [v(C-O), s-vs]; 800 [$\delta_{oop}(CH)$,
	2,6-disubst. Pyridin,	m]; 636	-626 [δ(ClO ₄) + δ _{oop} (OH), s-vs]
Molmasse:	$C_{14}H_{18}CI_2CuN_2O_{12}$	Ber.:	540.754 g/mol
		Gef.:	$m/z = 440 [CuL_2CIO_4]^+$, 340 $[CuL_2 - H]^+$,
			301 [CuLClO ₄] ⁺ , 233 [CuL – H + CH ₃ OH] ⁺ ,
			201 [CuL – H]⁺; [(+)ESI-MS, CH₃OH]

Bis[2,6-bis(hydroxymethyl- κ^2 O,O')pyridin- κ N]cobalt(II)-perchlorat [Co(dhmp)₂](ClO₄)₂ (48)

Ausbeute: Fp.: IR (KBr):	30 %, violette säulent ab 282 °C Zersetzung cm ⁻¹ = 3079 [v(OH), 1610, 1581, 1477 [v(1146-1089 [v(ClO ₄))	örmige 9 Metallo Ring), v	Kristalle chelat, vs, br]; 2877-2820 [v _{as/s} (CH ₂), m]; v-s]; 1450 [δ(CH ₂), s]; 1292 [δ _{ip} (C-OH), m]; 1033-1018 [v(C-O), s]; 796 [δ _{eee} (CH), 2.6-
Molmasse:	disubst. Pyridin, m]; 6 $C_{14}H_{18}Cl_2CoN_2O_{12}$	3, 61, 38-627 Ber.:	$[\delta(ClO_4) + \delta_{oop}(OH), s-vs]$ 536.142 g/mol
		Get.:	$m/z = 436 [CoL_2CIO_4]^+, 336 [CoL_2 - H]^+,$ 297 [CoLCIO_4] ⁺ , 229 [CoL - H + CH ₃ OH] ⁺ , 197 [CoL - H] ⁺ ; [(+)ESI-MS, CH ₃ OH]
Elementaranalyse:	$C_{14}H_{18}CI_2CoN_2O_{12}$	Ber.: Gef.:	C 31.36 % H 3.38 % N 5.23 % C 31.20 % H 3.50 % N 5.04 %

10.2.10. Synthese der polymeren Komplexe der Liganden vom Typ III

μ -{4,4'-[Benzen-1,3-diyl-di(ethin-2,1-diyl)]bis(pyridin-2,6-dimethanol)-κN,κ²O,O':κN', κ²O'',O'''}kupfer(II)-chlorid-1D-Koordinationspolymer {[Cu(7)]Cl₂}_∞ (Cu-III-7)

Zu 50 mg (0.125 mmol) 4,4'-[Benzen-1,3-diyl-di(ethin-2,1-diyl)]bis(pyridin-2,6-dimethanol) (7), in 40 ml Ethanol gelöst, wird eine ethanolische Lösung aus 21.3 mg (0.125 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat in 10 ml Ethanol zugetropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen, kurz gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Schließlich wird der Komplex mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:	90 mg (66 %) eines mikrokristallinen olivgrünen Feststoffs			
Fp.:	145 °C unter Zersetzung			
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3401 [v(OH), Kristallwasser, s, br]; 3043 [v(OH), Metallchelat,			
	vs, br]; 2922 [v(CH ₂), s]; 2212 [v(C=C), s]; 1615, 1552, 1480 [v(Ring),			
	m-vs]; 1438 [δ (CH ₂), m]; 1288 [δ _{ip} (C-OH), m)]; 1066, 1032 [v(C-O), m-			

	s]; 869 [$\delta_{oop}(CH)$, 2,4,6-trisubst. Pyridin, m]; 799 [$\delta_{oop}(CH)$, 1,3-disubst.
	Benzen, w]; 683 [δ _{οορ} (Ring), m]; 573 [δ _{ip} (Ring), m]
Elementaranalyse:	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₂ CuN ₂ O ₄ (534.885 g/mol) * 1H ₂ O
	Ber.: C 52.14 % H 4.01 % N 5.07 %
	Gef.: C 52.11 % H 3.88 % N 4.93 %

μ -{4,4'-[Benzen-1,4-diyl-di(ethin-2,1-diyl)]bis(pyridin-2,6-dimethanol)-κN,κ²O,O':κN', κ²O'',O'''}kupfer(II)-chlorid-1D-Koordinationspolymer {[Cu(9)]Cl₂}_∞ (Cu-III-9)

50 mg (0.125 mmol) 4,4'-[Benzen-1,4-diyl-di(ethin-2,1-diyl)]bis(pyridin-2,6-dimethanol) (**9**) werden in 40 ml Ethanol in der Hitze gelöst und die Kupfersalzlösung, bestehend aus 21.3 mg (0.125 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat in 10 ml Ethanol, zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 3 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht weiter gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:	94 mg (75 %) eines mikrokristallinen türkisfarbenen Feststoffs			
Fp.:	ab 205 °C unter Zersetzung			
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3411 [ν (OH), Kristallwasser, s, br]; 3076 [ν (OH), Metallchelat, s,			
	br]; 2924 [$v(CH_2)$, s]; 2214 [$v(C=C)$, s]; 1618, 1555, 1508 [$v(Ring)$, m-			
	vs]; 1446 [δ (CH ₂), m]; 1287 [δ _{ip} (C-OH), m]; 1062, 1035 [v(C-O), m-s];			
	870 [$\delta_{oop}(CH)$, 2,4,6-trisubst. Pyridin, m]; 843 [$\delta_{oop}(CH)$, 1,4-disubst.			
	Benzen, m]; 552 [$\delta_{oop}(Ring), m$]			
Elementaranalyse:	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₂ CuN ₂ O ₄ (534.885 g/mol) * 2.5 H ₂ O			
	Ber.: C 49.71 % H 4.34 % N 4.83 %			
	Gef.: C 49.65 % H 3.88 % N 4.65 %			

$Bis(-\mu_{3}-\{4,4',4''-[benzen-1,3,5-triyl-tri(ethin-2,1-diyl)]tris(pyridin-2,6-dimethanol)-\\ \kappa N, \kappa^{2}O, O': \kappa N', \kappa^{2}O'', O''': \kappa N'', \kappa^{2}O'''', O'''''\})trikupfer(II)-chlorid-2D-Koordinationspolymer$ ${[Cu_{3}(8)_{2}]Cl_{6}}_{\infty} (Cu-III-8)$

50 mg (0.089 mmol) 4,4',4"-[Benzen-1,3,5-triyl-tri(ethin-2,1-diyl)]tris(pyridin-2,6-dimethanol) (8) werden in 50 ml Ethanol in der Siedehitze gelöst und eine Kupfersalzlösung, bestehend aus 22.8 mg (0.134 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat in 10 ml Ethanol, zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 5 h unter Rückfluss erhitzt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und heißem Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:	60 mg (88 %) eines mikrokristallinen olivgrünen Feststoffs
Fp.:	ab 135 °C beginnende Zersetzung
IR (KBr):	cm ⁻¹ = 3404 [v(OH), Kristallwasser, s, br]; 3053 [v(OH), Metallchelat,
	m, br]; 2920 [v(CH ₂), m]; 2218 [v(C=C), m]; 1612, 1552 [v(Ring), m-
	vs]; 1446 [δ(CH ₂), m]; 1289 [δ _{ip} (C-OH), m]; 1073, 1033 [ν(C-O), s]; 882

	[$\delta_{oop}(CH)$, 1,3,5-trisubst. Benzen + $\delta_{oop}(CH)$, 2,4,6-trisubst. Pyridin, m];
	677 [δ _{oop} (Ring), m]
Elementaranalyse:	C ₃₃ H ₂₇ Cl ₃ Cu _{1,5} N ₃ O ₆ (763.271 g/mol) * 1H ₂ O
	Ber.: C 50.73 % H 3.74 % N 5.38 %
	Gef.: C 50.51 % H 3.63 % N 5.32 %

11. Anhang

11.1. Strukturdaten der diskreten Komplexe

11.1.1. Kupfer(II)-Komplexe mit 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin

Summenformel	$C_{14}H_{18}N_2O_4CI_2Cu$	Kristallgröße (mm ⁻¹)	0.20*0.20*0.16
Molmasse	412.74	V (Å ³)	1821(2)
Temperatur (K)	296(2)	Z	4
Wellenlänge λ (Å)	1.5418	D _{calc} (g*mm⁻¹)	1.506
Kristallsystem	monoklin	μ (mm ⁻¹)	4.566
Raumgruppe	P2₁/a	F(000)	844
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 13.240(6) Å	Zahl der Reflexe:	
	b = 9.019(5) Å	gesamt	3716
	<i>c</i> = 16.621(14) Å	beobachtet [I>2σ(I)]	2699
	$\alpha = 90.0^{\circ}$	R [l>2σ(l)]	0.0840
	β = 113.47(3)°	wŔ	0.2441
	$\gamma = 90.0^{\circ}$	Zahl der Parameter	212

Komplex [Cu(dhmp)₂]Cl₂ (33)

Atom	X	У	Z	U_{eq}
01	0.00047(0)	0.00070(40)	0.00740/5	0.0405(2)
Cui	0.36947(6)	-0.00070(10)	0.23713(5)	0.0435(3)
01	0.2701(4)	0.1560(7)	0.1396(3)	0.0661(14)
02	0.4049(4)	-0.1693(7)	0.3391(3)	0.0641(13)
O3	0.4367(4)	0.1694(7)	0.3381(3)	0.0647(13)
O4	0.3706(4)	-0.1592(7)	0.1399(3)	0.0661(14)
CI1	0.38083(16)	0.1589(2)	0.49922(11)	0.0714(6)
CI2	0.84587(15)	0.2481(3)	1.00084(12)	0.0724(6)
N1	0.2249(4)	-0.0337(6)	0.2383(3)	0.0448(12)
N2	0.5145(4)	0.0312(6)	0.2377(3)	0.0453(12)
C1	0.1369(5)	0.0321(7)	0.1769(4)	0.0495(15)
C2	0.0342(6)	0.0152(9)	0.1785(6)	0.071(2)
C3	0.0249(7)	-0.0706(11)	0.2433(6)	0.080(2)
C4	0.1138(7)	-0.1380(9)	0.3043(5)	0.069(2)
C5	0.2144(5)	-0.1179(7)	0.3003(4)	0.0497(14)
C6	0.1579(5)	0.1195(9)	0.1089(4)	0.0571(17)
C7	0.3165(6)	-0.1846(9)	0.3665(5)	0.0612(18)
C8	0.5877(5)	0.1150(7)	0.2993(4)	0.0508(15)
C9	0.6920(6)	0.1362(9)	0.3023(5)	0.066(2)
C10	0.7191(6)	0.0671(11)	0.2419(6)	0.078(2)
C11	0.6454(7)	-0.0190(9)	0.1773(6)	0.068(2)
C12	0.5410(6)	-0.0351(7)	0.1757(4)	0.0511(15)
C13	0.5515(6)	0.1840(9)	0.3657(5)	0.0619(18)
C14	0.4502(6)	-0.1206(9)	0.1079(4)	0.0602(18)
			~ /	× /

Summenformel Molmasse Temperatur (K) Wellenlänge λ (Å) Kristallsystem Raumgruppe Gitterkonstanten	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₁₂ Cl ₂ Cu 536.71 296(2) 1.5418 triklin <i>P-1</i> a = 8.060(2) Å b = 11.422(2) Å c = 12.410(2) Å $\alpha = 105.88(3)^{\circ}$ $\beta = 99.01(3)^{\circ}$ $\gamma = 104.63(3)^{\circ}$	Kristallgröße (mm ⁻¹) V (Å ³) Z D_{calc} (g*mm ⁻¹) μ (mm ⁻¹) F(000) Zahl der Reflexe: gesamt beobachtet [I>2 σ (I)] R [I>2 σ (I)] wR Zahl der Parameter	0.20*0.20*0.15 1031.5(4) 2 1.728 4.501 542 4234 3136 0.0771 0.2113 293
---	--	--	--

Komplex [Cu(dhmp)₂](ClO₄)₂ (34)

 Tab. 11-2:
 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Bewegungsparameter für Komplex 34.
 State
 State

Atom	X	У	Z	U_{eq}
Cu1	0 37609(9)	0 75553(6)	0.25821(6)	0.0504(3)
	0.37009(9)	0.73333(0)	0.23021(0) 0.2409(4)	0.0304(3) 0.0774(12)
02	0.6660(6)	0.8352(5)	0.3231(6)	0.0774(12) 0.0985(17)
03	0.3411(8)	0.8874(5)	0.0201(0) 0.4031(4)	0.0883(14)
04	0.3984(6)	0.6841(4)	0.0892(3)	0.0687(10)
N1	0 4375(6)	0.6243(4)	0.3159(3)	0.0517(9)
N2	0.3122(5)	0.8783(4)	0.1913(3)	0.0488(9)
C1	0.3076(8)	0.5256(5)	0.3170(4)	0.0592(12)
C2	0.3454(10)	0.4222(6)	0.3415(5)	0.0729(16)
C3	0.5103(12)	0.4199(7)	0.3601(7)	0.090(2)
C4	0.6438(10)	0.5231(8)	0.3617(6)	0.0837(19)
C5	0.6048(8)	0.6262(6)	0.3390(4)	0.0614(13)
C6	0.1229(8)	0.5316(6)	0.2913(6)	0.0753(17)
C7	0.7441(8)	0.7424(7)	0.3402(6)	0.0751(17)
C8	0.2598(7)	0.9708(5)	0.2554(5)	0.0593(12)
C9	0.2083(9)	1.0569(6)	0.2098(7)	0.0771(17)
C10	0.2143(10)	1.0474(7)	0.0969(8)	0.089(2)
C11	0.2679(9)	0.9507(7)	0.0319(6)	0.0751(17)
C12	0.3155(7)	0.8669(5)	0.0819(4)	0.0556(11)
C13	0.2550(10)	0.9712(6)	0.3747(6)	0.0780(17)
C14	0.3700(9)	0.7577(6)	0.0175(5)	0.0696(15)
Cl1	1.1802(2)	0.81906(18)	0.64907(16)	0.0812(5)
CI2	0.80830(18)	0.65563(13)	0.01846(13)	0.0672(4)
01G1	0.8474(8)	0.7798(4)	0.0984(4)	0.0912(14)
O1G2	1.3243(10)	0.8262(8)	0.5997(7)	0.138(3)
O2G1	0.6598(10)	0.6206(8)	-0.0685(5)	0.150(3)
O3G1	0.9477(10)	0.6359(10)	-0.0203(10)	0.208(5)
O4G1	0.7652(17)	0.5686(6)	0.0798(7)	0.190(5)
O2G2	1.0733(16)	0.8812(16)	0.6041(13)	0.224(6)
O3G2	1.175(2)	0.7569(13)	0.7270(10)	0.240(6)
O4G2	1.242(3)	0.9419(14)	0.7466(11)	0.164(8)
O4G'	1.056(3)	0.704(3)	0.5739(19)	0.246(15)

Summenformel	$C_{14}H_{17}N_2O_8CICu$	Kristallgröße (mm ⁻¹)	0.30*0.30*0.25
Molmasse	439.30	$V(A^3)$	14077(5)
Temperatur (K)	293(2)	Z	32
Wellenlänge λ (Å)	1.5418	D _{calc} (g*mm⁻¹)	1.658
Kristallsystem	orthorhombisch	μ (mm⁻¹)	3.558
Raumgruppe	Fdd2	F(000)	7200
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 27.802(6) Å	Zahl der Reflexe:	
	b = 43.200(9) Å	gesamt	3120
	<i>c</i> = 11.721(2) Å	beobachtet [I>2σ(I)]	2331
	α = 90.0°	R [l>2σ(l)]	0.0522
	β = 90.0 °	wŔ	0.0849
	$\gamma = 90.0^{\circ}$	Zahl der Parameter	484

Komplex [Cu(dhmp)(dhmp)¹⁻]ClO₄ (35)

Tab. 11-3: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Bewegungsparameter für Komplex 35.

Atom	X	У	Z	U_{eq}
Cu1	0 41892(5)	0.02568(3)	0 36591(10)	0.0431(3)
01	0.47032(3)	0.02000(0)	0.4669(9)	0.111(4)
02	0.3339(3)	0.0040(0)	0.3663(10)	0.098(3)
03	0.4269(2)	-0.02038(13)	0.3941(6)	0.050(0)
04	0.4200(2) 0.4181(4)	0.02000(10)	0.2911(7)	0.089(3)
N1	0.3955(3)	0.00000(10) 0.04043(15)	0.5218(7)	0.0450(18)
N2	0.4307(3)	0.01354(17)	0.02130(7)	0.0428(18)
C1	0.4272(4)	0.04565(18)	0.6053(9)	0.055(3)
C2	0.4105(8)	0.0542(3)	0.7150(11)	0.096(5)
C3	0.3617(9)	0.0573(3)	0 7320(15)	0 116(7)
C4	0.3303(6)	0.0524(3)	0.6450(15)	0.092(5)
C5	0.3490(4)	0.0440(2)	0.5406(11)	0.059(3)
C6	0.4798(4)	0.0425(2)	0.5789(9)	0.060(3)
C7	0.3160(4)	0.0394(3)	0.4405(13)	0.082(4)
C8	0.4311(4)	-0.0174(2)	0.1921(9)	0.054(2)
C9	0.4359(4)	-0.0271(3)	0.0789(10)	0.067(3)
C10	0.4394(4)	-0.0053(3)	-0.0065(11)	0.074(3)
C11	0.4373(5)	0.0267(3)	0.0190(11)	0.076(3)
C12	0.4335(4)	0.0345(2)	0.1318(9)	0.053(2)
C13	0.4265(5)	-0.0373(2)	0.2940(12)	0.075(3)
C14	0.4304(5)	0.0675(3)	0.1749(11)	0.077(4)
Cl1	0.28784(11)	0.02557(7)	0.0720(3)	0.0794(9)
O1G1	0.2924(11)	0.0468(3)	0.1534(15)	0.258(13)
O2G1	0.2454(6)	0.0252(4)	0.036(3)	0.258(13)
O3G1	0.2997(7)	-0.0022(3)	0.1125(14)	0.175(7)
O4G1	0.3141(11)	0.0333(5)	-0.015(2)	0.289(16)
Cu2	0.13764(5)	0.09373(3)	0.05762(11)	0.0474(4)
O1A	0.2123(3)	0.0851(2)	-0.0354(9)	0.082(2)
O2A	0.0535(3)	0.10687(17)	0.0564(9)	0.079(2)
O3A	0.1234(3)	0.04781(14)	0.0413(7)	0.068(2)
O4A	0.1555(4)	0.13337(16)	0.1267(8)	0.053(3)
N1A	0.1255(3)	0.10664(16)	-0.0996(7)	0.0473(19)
N2A	0.1528(3)	0.07902(16)	0.2091(7)	0.0444(17)
C1A	0.1565(3)	0.0999(2)	-0.1817(10)	0.055(2)
C2A	0.1461(6)	0.1070(3)	-0.2965(10)	0.076(4)
C3A	0.1055(7)	0.1210(3)	-0.3232(12)	0.089(4)
C4A	0.0725(6)	0.1275(3)	-0.2407(14)	0.086(4)
C5A	0.0840(4)	0.1208(2)	-0.1259(11)	0.057(3)
C6A	0.2017(4)	0.0834(3)	-0.1516(12)	0.082(4)
C7A	0.0516(5)	0.1294(3)	-0.0281(13)	0.086(4)
C8A	0.1499(3)	0.0496(2)	0.2364(9)	0.047(2)
Atom	X	У	Z	$U_{ m eq}$
------	------------	------------	------------	-------------
C9A	0.1644(4)	0.0383(2)	0.3395(8)	0.053(2)
C10A	0.1807(4)	0.0597(3)	0.4188(10)	0.066(3)
C11A	0.1825(4)	0.0910(2)	0.3925(10)	0.063(3)
C12A	0.1684(4)	0.1002(2)	0.2862(8)	0.047(2)
C13A	0.1322(4)	0.0293(2)	0.1386(10)	0.064(3)
C14A	0.1661(4)	0.1328(2)	0.2420(10)	0.062(3)
CI2	0.02594(9)	0.10155(7)	0.3594(3)	0.0708(7)
01G2	0.0430(5)	0.0727(3)	0.3268(15)	0.160(6)
O2G2	0.0236(9)	0.1214(4)	0.2792(14)	0.237(11)
O3G2	-0.0172(6)	0.0973(4)	0.406(3)	0.267(14)
O4G2	0.0607(9)	0.1112(6)	0.428(2)	0.302(16)

Komplex [Cu₂(dhmp)₂(dhmp⁻¹)₂](OAc)₂ (36)

Summenformel	$C_{32}H_{40}N_4O_{12}Cu_2$	Kristallgröße (mm ⁻¹)	0.40*0.20*0.15
Molmasse	799.76	$V(A^3)$	1673.6(7)
Temperatur (K)	294(2)	Z	2
Wellenlänge λ (Å)	1.5418	D _{calc} (g*mm⁻¹)	1.587
Kristallsystem	triklin	μ (mm⁻¹)	2.362
Raumgruppe	P-1	F(000)	956
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 10.262(3) Å	Zahl der Reflexe:	
	b = 12.132(1) Å	gesamt	6863
	c = 14.229(4) Å	beobachtet [I>2σ(I)]	5054
	$\alpha = 89.88(1)^{\circ}$	R [l>2σ(l)]	0.0477
	$\beta = 109.14(3)^{\circ}$	wR	0.1221
	$\gamma = 90.03(1)^{\circ}$	Zahl der Parameter	451

Atom	X	У	Ζ	U_{eq}
	0.40700(5)	0.40050(4)	0.0400044	
Cu1	0.12739(5)	0.43056(4)	0.01222(4)	0.02994(14)
01	-0.0305(3)	0.4852(2)	-0.08950(18)	0.0405(6)
02	0.3998(3)	0.1335(2)	-0.0475(3)	0.0537(8)
O3	0.0743(3)	0.2522(2)	0.0560(2)	0.0420(6)
O4	0.2986(3)	0.5620(2)	0.0151(2)	0.0466(7)
N1	0.1722(3)	0.3713(2)	-0.1125(2)	0.0306(6)
N2	0.2855(3)	0.3908(2)	0.1358(2)	0.0295(6)
C1	0.0920(4)	0.4236(3)	-0.1945(3)	0.0374(8)
C2	0.0987(5)	0.4027(4)	-0.2882(3)	0.0495(10)
C3	0.1904(5)	0.3235(4)	-0.2976(4)	0.0573(12)
C4	0.2720(5)	0.2690(4)	-0.2141(3)	0.0480(10)
C5	0.2620(4)	0.2950(3)	-0.1222(3)	0.0352(8)
C6	-0.0082(5)	0.5059(4)	-0.1790(3)	0.0460(10)
C7	0.3491(4)	0.2355(3)	-0.0291(3)	0.0412(9)
C8	0.2724(4)	0.3073(3)	0.1939(3)	0.0311(7)
C9	0.3705(4)	0.2879(3)	0.2867(3)	0.0383(9)
C10	0.4819(5)	0.3572(4)	0.3196(3)	0.0483(10)
C11	0.4956(4)	0.4422(4)	0.2600(3)	0.0464(10)
C12	0.3965(4)	0.4580(3)	0.1679(3)	0.0351(8)
C13	0.1468(4)	0.2342(3)	0.1584(3)	0.0387(8)
C14	0.4117(4)	0.5491(4)	0.1010(3)	0.0472(10)
C1'	-0.2057(5)	0.0475(4)	-0.0258(4)	0.0583(12)
C2'	-0.2646(4)	0.1613(3)	-0.0444(3)	0.0375(8)
01'	-0.3812(3)	0.1751(3)	-0.1056(2)	0.0535(8)

Atom	x	У	Z	$U_{ m eq}$
O2'	-0.1910(3)	0.2395(2)	0.0058(2)	0.0457(7)
Cu2	-0.37266(5)	0.06952(4)	-0.48780(4)	0.02986(14)
01A	-0.5309(3)	0.0144(2)	-0.58976(18)	0.0407(6)
O2A	-0.1000(3)	0.3664(2)	-0.5475(3)	0.0536(8)
O3A	-0.4258(3)	0.2480(2)	-0.4437(2)	0.0422(6)
O4A	-0.2011(3)	-0.0625(2)	-0.4845(2)	0.0461(7)
N1A	-0.3282(3)	0.1286(2)	-0.6127(2)	0.0313(6)
N2A	-0.2148(3)	0.1089(2)	-0.3646(2)	0.0286(6)
C1A	-0.4080(4)	0.0763(3)	-0.6946(3)	0.0372(8)
C2A	-0.4013(5)	0.0974(4)	-0.7882(3)	0.0491(10)
C3A	-0.3096(5)	0.1765(4)	-0.7978(3)	0.0550(12)
C4A	-0.2288(5)	0.2313(4)	-0.7143(3)	0.0489(10)
C5A	-0.2378(4)	0.2053(3)	-0.6220(3)	0.0343(8)
C6A	-0.5071(5)	-0.0069(4)	-0.6787(3)	0.0463(10)
C7A	-0.1510(4)	0.2639(3)	-0.5289(3)	0.0406(9)
C8A	-0.2270(4)	0.1927(3)	-0.3056(3)	0.0314(7)
C9A	-0.1297(4)	0.2126(3)	-0.2134(3)	0.0395(9)
C10A	-0.0176(5)	0.1430(4)	-0.1796(3)	0.0485(10)
C11A	-0.0049(4)	0.0577(4)	-0.2399(3)	0.0458(10)
C12A	-0.1030(4)	0.0424(3)	-0.3319(3)	0.0343(8)
C13A	-0.3534(4)	0.2651(3)	-0.3419(3)	0.0387(8)
C14A	-0.0878(5)	-0.0491(4)	-0.3984(3)	0.0483(10)
C1"	-0.7053(5)	0.4524(4)	-0.5256(4)	0.0577(12)
C2"	-0.7642(4)	0.3384(3)	-0.5441(3)	0.0368(8)
O1"	-0.8810(3)	0.3246(3)	-0.6054(2)	0.0522(8)
O2"	-0.6909(3)	0.2599(2)	-0.4943(2)	0.0466(7)
				. ,

11.1.2. Nickel(II)-Komplexe mit 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin

Komplex [Ni(dhmp)₂]Cl₂ (37)

Summenformel	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄ Cl ₂ Ni*0.5H ₂ O	Kristallgröße (mm ⁻¹)	0.40*0.40*0.25
Molmasse	416.92	$V(Å^3)$	1822.4(5)
Temperatur (K)	296(2)	Z	4
Wellenlänge λ (Å)	1.5418	D _{calc} (g*mm⁻¹)	1.520
Kristallsystem	monoklin	μ (mm⁻¹)	4.439
Raumgruppe	P2₁/a	F(000)	860
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 13.202(2) Å	Zahl der Reflexe:	
	b = 9.210(1) Å	gesamt	3553
	<i>c</i> = 16.376(3) Å	beobachtet [I>2σ(I)]	2739
	α = 90.0°	R [I>2σ(I)]	0.0750
	β = 113.76(1)°	wR	0.2003
	$\gamma = 90.0^{\circ}$	Zahl der Parameter	216

Atom	X	У	Z	U_{eq}
Ni1	0 13200(6)	0.0003(8)	0 26397(5)	0.0389(3)
$\cap 1$	0.10200(0)	0.00000(0) 0.1617(4)	0.20007(0)	0.0500(0)
O_2	0.0000(3)	0.1017(4) 0.1487(4)	0.1043(2) 0.3505(2)	0.0510(0)
02	0.120+(3)	-0.1407(4)	0.3595(2)	0.0513(0)
03	0.2309(3)	0.1404(4)	0.3390(2)	0.0511(0)
04	0.0957(3)	-0.1014(4)	0.1044(2)	0.0514(0)
	0.15701(10)	0.24999(15)	0.49999(9)	0.0561(4)
CI2	0.12050(12)	0.14663(16)	0.00008(8)	0.0622(4)
N1	-0.0148(3)	0.0368(4)	0.2646(2)	0.0397(8)
N2	0.2793(3)	-0.0370(4)	0.2644(2)	0.0408(8)
C1	-0.0873(4)	0.1234(5)	0.2023(3)	0.0452(11)
C2	-0.1915(5)	0.1451(7)	0.1981(4)	0.0618(14)
C3	-0.2215(5)	0.0765(7)	0.2599(4)	0.0657(16)
C4	-0.1480(5)	-0.0122(6)	0.3231(4)	0.0576(13)
C5	-0.0433(4)	-0.0288(5)	0.3255(3)	0.0440(10)
C6	-0.0473(4)	0.1899(6)	0.1381(3)	0.0558(13)
C7	0.0474(4)	-0.1172(6)	0.3931(3)	0.0514(12)
C8	0.3683(4)	0.0290(5)	0.3253(3)	0.0456(11)
C9	0.4714(4)	0.0117(6)	0.3234(4)	0.0560(13)
C10	0.4814(5)	-0.0753(7)	0.2600(4)	0.0648(15)
C11	0.3891(5)	-0.1464(6)	0.1983(4)	0.0607(14)
C12	0.2894(4)	-0.1228(5)	0.2021(3)	0.0438(10)
C13	0.3464(4)	0.1167(6)	0.3932(3)	0.0507(12)
C14	0 1848(4)	-0 1910(6)	0.1372(3)	0.0558(13)
O1W	0.1475(12)	0.5022(14)	-0.0002(10)	0.123(5)
O1W	0.1475(12)	0.5022(14)	-0.0002(10)	0.123(5)

Komplex [Ni(dhmp)₂](NO₃)₂ (38)

Summenformel	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₉ Ni	Kristallgröße (mm ⁻¹)	0.40*0.40*0.40
Molmasse	445.03	$V(Å^3)$	880.1(6)
Temperatur (K)	293(2)	Z	2
Wellenlänge λ (Å)	1.5418	D _{calc} (g*mm⁻¹)	1.679
Kristallsystem	triklin	μ (mm ⁻¹)	2.149
Raumgruppe	P-1	F(000)	460
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 8.320(3) Å	Zahl der Reflexe:	
	<i>b</i> = 10.046(5) Å	gesamt	3618
	c = 11.525(3) Å	beobachtet [I>2σ(I)]	3169
	$\alpha = 84.37(3)^{\circ}$	R [l>2σ(l)]	0.0594
	$\beta = 74.82(3)^{\circ}$	wŔ	0.1605
	$\gamma = 71.23(3)^{\circ}$	Zahl der Parameter	257

Tab.	11-6: Atom	koordinaten u	nd äquivalente	e isotrope Bewe	egungsparamet	er für Komplex 38.
					J J J I I I I I I	

Atom	X	У	Z	U_{eq}
Ni1	0.06831(6)	0.32575(5)	0.78573(4)	0.03596(19)
01	0.3365(3)	0.2162(3)	0.7796(2)	0.0592(7)
O2	-0.1459(3)	0.4866(3)	0.7425(2)	0.0575(6)
O3	0.0165(3)	0.3849(2)	0.96041(19)	0.0472(5)
O4	0.0731(3)	0.2108(3)	0.6393(2)	0.0511(6)
O5	-0.2913(4)	-0.0124(4)	0.5938(3)	0.0821(10)
O6	-0.5390(4)	-0.0445(3)	0.6833(3)	0.0760(9)
07	-0.3704(3)	-0.1692(3)	0.5304(2)	0.0610(7)
O8	-0.4369(5)	0.4540(6)	0.9129(4)	0.1214(18)

Atom	X	У	Z	$U_{ m eq}$
O9	-0.3263(10)	0.6732(7)	0.9414(6)	0.162(3)
N1	0.1855(4)	0.4632(3)	0.7001(2)	0.0430(6)
N2	-0.0585(3)	0.1943(3)	0.8679(2)	0.0368(5)
N3	-0.3993(4)	-0.0747(3)	0.6036(2)	0.0499(7)
N4	-0.4519(15)	0.5803(17)	0.9726(14)	0.296(15)
C1	0.3561(5)	0.4392(4)	0.6924(3)	0.0515(8)
C2	0.4325(6)	0.5449(6)	0.6486(4)	0.0781(15)
C3	0.3274(9)	0.6731(6)	0.6104(4)	0.0868(18)
C4	0.1573(8)	0.6918(5)	0.6161(4)	0.0735(13)
C5	0.0867(6)	0.5859(4)	0.6618(3)	0.0549(9)
C6	0.4513(5)	0.2981(5)	0.7309(4)	0.0664(11)
C7	-0.1003(7)	0.5967(5)	0.6765(5)	0.0788(14)
C8	-0.1312(4)	0.2089(3)	0.9861(3)	0.0390(6)
C9	-0.2355(5)	0.1287(4)	1.0466(3)	0.0513(8)
C10	-0.2656(5)	0.0334(4)	0.9814(3)	0.0558(9)
C11	-0.1932(5)	0.0211(4)	0.8601(3)	0.0502(8)
C12	-0.0869(4)	0.1026(3)	0.8047(3)	0.0405(6)
C13	-0.0903(5)	0.3182(4)	1.0440(3)	0.0464(7)
C14	0.0073(5)	0.0945(4)	0.6731(3)	0.0572(9)

Komplex [Ni(dhmp)₂]SO₄ (39)

Summenformel	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₈ SNi	Kristallgröße (mm⁻¹)	0.20*0.20*0.20
Molmasse	433.07	V (Å ³)	810.5(3)
Temperatur (K)	294(2)	Z	2
Wellenlänge λ (Å)	1.5418	D _{calc} (g*mm⁻¹)	1.774
Kristallsystem	triklin	μ (mm⁻¹)	3.400
Raumgruppe	P-1	F(000)	448
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 7.009(1)Å	Zahl der Reflexe:	
	b = 8.167(2) Å	gesamt	3289
	<i>c</i> = 14.784(3) Å	beobachtet [I>2σ(I)]	2846
	$\alpha = 75.78(3)^{\circ}$	R [l>2σ(l)]	0.0503
	$\beta = 81.24(3)^{\circ}$	wŔ	0.1329
	$\gamma = 86.51(3)^{\circ}$	Zahl der Parameter	239

Tab. 11-7: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Bewegungsparameter für Komplex 39.

Atom	X	У	Z	$U_{ m eq}$
Ni1	0.65106(7)	0.38827(6)	0.26028(4)	0.02122(17)
S1	0.15978(10)	-0.07496(9)	0.22072(5)	0.02237(19)
O1	0.3779(3)	0.5099(3)	0.27275(16)	0.0274(5)
O2	0.9000(3)	0.2596(3)	0.31020(16)	0.0283(5)
O3	0.7855(4)	0.6299(3)	0.22515(17)	0.0334(6)
04	0.5543(3)	0.1682(3)	0.23320(16)	0.0262(5)
O5	0.3454(4)	-0.1693(3)	0.2212(2)	0.0378(6)
O6	0.1880(3)	0.0819(3)	0.25266(18)	0.0302(5)
07	0.1073(4)	-0.0278(3)	0.12653(18)	0.0415(7)
O8	0.0086(3)	-0.1756(3)	0.28754(18)	0.0355(6)
N1	0.5646(4)	0.3158(3)	0.39871(18)	0.0224(5)
N2	0.7125(3)	0.4377(3)	0.12122(18)	0.0204(5)
C1	0.3881(5)	0.3619(4)	0.4345(2)	0.0251(6)
C2	0.3193(5)	0.3041(5)	0.5290(2)	0.0345(8)
C3	0.4356(6)	0.1988(5)	0.5873(2)	0.0385(8)
C4	0.6175(5)	0.1501(5)	0.5495(2)	0.0340(8)

Atom	X	У	Z	$U_{ m eq}$
C5	0.6774(5)	0.2109(4)	0.4539(2)	0.0256(6)
C6	0.2712(5)	0.4743(5)	0.3650(2)	0.0317(7)
C7	0.8674(5)	0.1597(4)	0.4044(2)	0.0306(7)
C8	0.7634(4)	0.5934(4)	0.0714(2)	0.0230(6)
C9	0.7941(5)	0.6334(4)	-0.0263(2)	0.0303(7)
C10	0.7732(5)	0.5091(5)	-0.0717(2)	0.0340(8)
C11	0.7214(5)	0.3475(5)	-0.0199(2)	0.0321(7)
C12	0.6920(4)	0.3161(4)	0.0771(2)	0.0235(6)
C13	0.7759(5)	0.7176(4)́	0.1292(2)	0.0294(7)
C14	0.6371(5)	0.1487(4)	0.1415(2)	0.0294(7)

Komplex [Ni(dhmp)₂](OTos)₂ (40)

C ₂₈ H ₂₆ N ₂ O ₁₀ S ₂ Ni	Kristallgröße (mm ⁻¹)	0.30*0.30*0.25
673.34	V (Å ³)	1498.7(5)
294(2)	Z	2
1.5418	D _{calc} (g*mm⁻¹)	1.492
triklin	μ (mm ⁻¹)	2.752
P-1	F(000)	696
<i>a</i> = 7.920(1) Å	Zahl der Reflexe:	
b = 11.508(2) Å	gesamt	5868
<i>c</i> = 17.335(5) Å	beobachtet [I>2σ(I)]	4529
$\alpha = 94.81(1)^{\circ}$	R [l>2σ(l)]	0.0826
$\beta = 98.42(1)^{\circ}$	wŔ	0.2256
$\gamma = 104.82(1)^{\circ}$	Zahl der Parameter	423
	C ₂₈ H ₂₆ N ₂ O ₁₀ S ₂ Ni 673.34 294(2) 1.5418 triklin <i>P-1</i> a = 7.920(1) Å b = 11.508(2) Å c = 17.335(5) Å $\alpha = 94.81(1)^{\circ}$ $\beta = 98.42(1)^{\circ}$ $\gamma = 104.82(1)^{\circ}$	$C_{28}H_{26}N_2O_{10}S_2Ni$ Kristallgröße (mm ⁻¹) 673.34 V (Å ³) $294(2)$ Z 1.5418 D_{calc} (g*mm ⁻¹)triklin μ (mm ⁻¹) $P-1$ $F(000)$ $a = 7.920(1)$ ÅZahl der Reflexe: $b = 11.508(2)$ Ågesamt $c = 17.335(5)$ Åbeobachtet [I>2 σ (I)] $\alpha = 94.81(1)^{\circ}$ R [I>2 σ (I)] $\beta = 98.42(1)^{\circ}$ WR $\gamma = 104.82(1)^{\circ}$ Zahl der Parameter

Atom	x	У	Z	U_{eq}
Ni1	0.40882(13)	0.28181(9)	0.85012(5)	0.0344(3)
01	0.6817(6)	0.3505(4)	0.8831(3)	0.0576(13)
O2	0.1604(6)	0.1595(4)	0.8451(3)	0.0465(10)
O3	0.3641(7)	0.3931(4)	0.9412(2)	0.0497(11)
O4	0.4225(7)	0.2243(4)	0.7344(3)	0.0504(11)
N1	0.4813(7)	0.1421(5)	0.8902(3)	0.0368(11)
N2	0.3350(6)	0.4083(4)	0.7936(3)	0.0359(11)
C1	0.6529(8)	0.1466(6)	0.9051(3)	0.0383(13)
C2	0.7041(10)	0.0418(7)	0.9184(4)	0.0530(18)
C3	0.5779(11)	-0.0656(7)	0.9160(4)	0.0577(19)
C4	0.4003(12)	-0.0681(6)	0.8989(4)	0.0573(19)
C5	0.3562(9)	0.0370(5)	0.8864(3)	0.0405(14)
C6	0.7804(9)	0.2680(6)	0.9053(4)	0.0484(16)
C7	0.1667(10)	0.0470(7)	0.8707(5)	0.0556(18)
C8	0.2846(8)	0.4942(5)	0.8337(4)	0.0404(13)
C9	0.2365(10)	0.5848(6)	0.7955(5)	0.0570(19)
C10	0.2393(12)	0.5838(8)	0.7171(5)	0.073(2)
C11	0.2902(12)	0.4946(8)	0.6769(4)	0.066(2)
C12	0.3366(9)	0.4060(6)	0.7177(4)	0.0466(15)
C13	0.2796(9)	0.4835(6)	0.9182(4)	0.0458(15)
C14	0.3933(12)	0.3032(7)	0.6787(4)	0.062(2)
S1	0.1576(2)	0.32128(14)	0.11182(9)	0.0446(4)
O1G1	0.3230(8)	0.3310(5)	0.0821(3)	0.0652(15)
O2G1	0.0261(9)	0.2112(5)	0.0821(3)	0.091(2)
O3G1	0.0996(7)	0.4296(5)	0.1012(3)	0.0590(13)

Atom	X	У	Ζ	$U_{ m eq}$
C1G1	0.2121(9)	0.3206(6)	0.2144(4)	0.0434(14
C2G1	0 .2528(11)	0.2198(7)	0.2415(4)	0.0581(19)
C3G1	0. 2971(14)	0.2167(8)	0.3205(5)	0.076(3)
C4G1	0.3020(19)	0.3106(9)	0.3738(5)	0.102(4)
C5G1	0.2541(15)	0.4092(8)	0.3467(5)	0.083(3)
C6G1	0.2101(11)	0.4160(7)	0.2672(4)	0.0599(19)
C7G1	0.355(2)	0.3076(15)	0.4624(10)	0.152(6)
S2	0.1731(2)	0.82147(17)	0.32082(10)	0.0518(4)
O1G2	0.3446(7)	0.8869(5)	0.3045(3)	0.0637(14
O2G2	0.1310(10)	0.6947(5)	0.2967(4)	0.0857(19)
O3G2	0.0333(8)	0.8759(7)	0.2925(3)	0.093(2)
C1G2	0.1914(9)	0.8425(6)	0.4238(4)	0.0471(15)
C2G2	0.087(2)	0.7551(13)	0.4626(9)	0.056(4)
C6G2	0.316(2)	0.9362(13)	0.4716(9)	0.055(3)
C2G3	0.252(3)	0.7776(15)	0.4681(9)	0.067(4)
C6G3	0.129(3)	0.9421(15)	0.4562(8)	0.068(5)
C4G2	0.2139(11)	0.8820(7)	0.5876(4)	0.0579(18)
C3G2	0.095(2)	0.7721(15)	0.5421(9)	0.062(4)
C5G2	0.318(2)	0.9529(15)	0.5522(9)	0.065(4)
C3G3	0.268(3)	0.8005(15)	0.5499(9)	0.066(4)
C5G3	0.143(2)	0.9620(15)	0.5370(9)	0.065(4)
C7G2	0.2228(15)	0.9056(9)	0.6752(5)	0.083(3)

11.1.3. Cobalt(II)-Komplexe mit 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin

Komplex [Co(dhmp)₂]SO₄ (41)

Summenformel	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₈ SCo	Kristallgröße (mm ⁻¹)	0.40*0.25*0.12
Molmasse	433.29	V (Å ³)	3447.2(8)
Temperatur (K)	178(2)	Z	8
Wellenlänge λ (Å)	1.5418	D _{calc} (g*mm⁻¹)	1.670
Kristallsystem	monoklin	μ (mm⁻¹)	9.38
Raumgruppe	C2/c	F(000)	1784
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 27.397(4) Å	Zahl der Reflexe:	
	b = 8.254(1) Å	gesamt	3539
	<i>c</i> = 15.950(2) Å	beobachtet [I>2σ(I)]	2486
	α = 90.0°	R [l>2σ(l)]	0.0667
	β = 107.11(1)°	wR	0.1579
	$\gamma = 90.0^{\circ}$	Zahl der Parameter	251

Atom	X	У	Z	$U_{ m eq}$
Co1	0.12177(3)	0.14884(10)	0.22250(5)	0.0236(2)
01	0.08900(13)	0.3891(5)	0.2068(2)	0.0279(8)
02	0.11262(16)	-0.1050(5)	0.2404(3)	0.0410(10)
O3	0.14351(14)	0.1829(5)	0.3624(2)	0.0304(8)
04	0.14062(16)	0.1677(6)	0.1021(2)	0.0381(10)
N1	0.04623(16)	0.1093(5)	0.1595(3)	0.0257(9)
N2	0.19978(16)	0.1329(6)	0.2591(3)	0.0284(10)

Atom	X	У	Z	$U_{ m eq}$
C1	0.01534(19)	0.2341(7)	0.1255(3)	0.0277(11
C2	-0.0348(2)	0.2108(8)	0.0768(4)	0.0399(14
C3	-0.0531(2)	0.0527(9)	0.0635(5)	0.0475(17
C4	-0.0213(2)	-0.0743(8)	0.0989(4)	0.0409(15
C5	0.0284(2)	-0.0433(7)	0.1476(3)	0.0308(12
C6	0.04001(19)	0.3996(7)	0.1430(4)	0.0298(11
C7	0.0660(3)	-0.1730(8)	0.1885(4)	0.0467(16
C8	0.2259(2)	0.1155(6)	0.3449(3)	0.0279(11
C9	0.2774(2)	0.0946(9)	0.3714(4)	0.0457(16
C10	0.3037(2)	0.0887(10)	0.3093(5)	0.060(2)
C11	0.2769(2)	0.1082(10)	0.2211(5)	0.0532(18
C12	0.2249(2)	0.1286(7)	0.1984(4)	0.0342(13
C13	0.1923(2)	0.1156(7)	0.4049(3)	0.0311(12
C14	0.1921(2)	0.1459(9)	0.1053(4)	0.0471(17
S1	0.38089(4)	0.09549(15)	0.08947(7)	0.0238(3)
O1A	0.42592(13)	0.0473(5)	0.1620(2)	0.0327(9)
O2A	0.34029(15)	-0.0259(5)	0.0811(3)	0.0398(10
O3A	0.39541(17)	0.1018(6)	0.0077(2)	0.0438(11
O4A	0.36220(15)	0.2556(5)	0.1066(2)	0.0375(9)

Komplex [Co(dhmp)₂(SCN)₂] (42)

Summenformel Molmasse $C_{14}H_{18}N_4O_4S_2Colloc453.39$ Temperatur (K)296(2)Wellenlänge λ (Å)1.5418KristallsystemmonoklinRaumgruppe $P2_1/c$ Gitterkonstanten $a = 16.709(5)$ Å $b = 12.684(2)$ Å $\alpha = 90.0^{\circ}$ $\beta = 89.97(2)^{\circ}$ $\gamma = 90.0^{\circ}$	Kristallgröße (mm ⁻¹) V (Å ³) Z D_{calc} (g*mm ⁻¹) μ (mm ⁻¹) F(000) Zahl der Reflexe: gesamt beobachtet [I>2 σ (I)] R [I>2 σ (I)] wR Zahl der Parameter	0.20*0.15*0.15 1956.0(8) 4 1.540 9.141 932 3988 2195 0.1260 0.2866 248
--	--	--

 Tab. 11-10:
 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Bewegungsparameter für Komplex 42.
 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope

X	У	Z	$U_{ m eq}$
0.25004(8)	0.00009(13)	0.21426(15)	0.0314(4)
0.1694(4)	-0.0570(5)	0.3717(7)	0.0373(15)
0.2835(5)	0.3723(5)	0.1272(8)	0.055(2)
0.3307(4)	0.0577(6)	0.3717(7)	0.0416(16)
0.2173(5)	-0.3721(5)	0.1257(9)	0.052(2)
0.06731(17)	-0.1112(3)	-0.1607(3)	0.0567(8)
0.43261(17)	0.1116(3)	-0.1607(3)	0.0567(8)
0.1805(4)	0.1422(6)	0.2726(8)	0.0320(17)
0.3188(4)	-0.1419(6)	0.2742(8)	0.0330(17)
0.1672(5)	-0.0393(7)	0.0598(10)	0.049(2)
0.3313(5)	0.0387(7)	0.0591(9)	0.046(2)
0.1176(5)	0.1211(8)	0.3605(10)	0.036(2)
0.0690(6)	0.1981(9)	0.4172(12)	0.045(2)
0.0853(7)	0.3034(10)	0.3830(13)	0.054(3)
0.1481(6)	0.3255(9)	0.2925(13)	0.050(3)
0.1951(5)	0.2422(7)	0.2409(10)	0.034(2)
	x 0.25004(8) 0.1694(4) 0.2835(5) 0.3307(4) 0.2173(5) 0.06731(17) 0.43261(17) 0.1805(4) 0.3188(4) 0.1672(5) 0.3313(5) 0.1176(5) 0.0690(6) 0.0853(7) 0.1481(6) 0.1951(5)	x y $0.25004(8)$ $0.00009(13)$ $0.1694(4)$ $-0.0570(5)$ $0.2835(5)$ $0.3723(5)$ $0.3307(4)$ $0.0577(6)$ $0.2173(5)$ $-0.3721(5)$ $0.06731(17)$ $-0.1112(3)$ $0.43261(17)$ $0.1116(3)$ $0.1805(4)$ $0.1422(6)$ $0.3188(4)$ $-0.1419(6)$ $0.1672(5)$ $-0.0393(7)$ $0.3313(5)$ $0.0387(7)$ $0.1176(5)$ $0.1211(8)$ $0.0690(6)$ $0.1981(9)$ $0.0853(7)$ $0.3034(10)$ $0.1481(6)$ $0.3255(9)$ $0.1951(5)$ $0.2422(7)$	x y z 0.25004(8)0.00009(13)0.21426(15)0.1694(4)-0.0570(5)0.3717(7)0.2835(5)0.3723(5)0.1272(8)0.3307(4)0.0577(6)0.3717(7)0.2173(5)-0.3721(5)0.1257(9)0.06731(17)-0.1112(3)-0.1607(3)0.43261(17)0.1116(3)-0.1607(3)0.1805(4)0.1422(6)0.2726(8)0.3188(4)-0.1419(6)0.2742(8)0.1672(5)-0.0393(7)0.0598(10)0.3313(5)0.0387(7)0.0591(9)0.1176(5)0.1211(8)0.3605(10)0.0690(6)0.1981(9)0.4172(12)0.0853(7)0.3034(10)0.3830(13)0.1481(6)0.3255(9)0.2925(13)0.1951(5)0.2422(7)0.2409(10)

Atom	X	У	Z	$U_{ m eq}$
C6	0.1006(6)	0.0047(9)	0.3927(12)	0.046(2)
C7	0.2654(7)	0.2624(8)	0.1412(11)	0.046(3)
C8	0.3826(5)	-0.1209(8)	0.3611(10)	0.035(2)
C9	0.4305(6)	-0.2007(9)	0.4178(12)	0.047(3)
C10	0.4153(6)	-0.3022(10)	0.3818(14)	0.055(3)
C11	0.3515(6)	-0.3246(8)	0.2931(12)	0.047(3)
C12	0.3047(5)	-0.2437(7)	0.2400(10)	0.033(2)
C13	0.3992(6)	-0.0065(9)	0.3924(12)	0.045(2)
C14	0.2362(7)	-0.2625(8)	0.1411(12)	0.045(3)
C15	0.1245(6)	-0.0670(8)	-0.0309(11)	0.038(2)
C16	0.3747(6)	0.0678(8)	-0.0300(10)	0.039(2)

11.2. Strukturdaten der Polymere

Polymer Cu-I-1

Summenformel	C ₃₈ H ₁₈ F ₁₂ N ₂ O ₄ Cu	Kristallgröße (mm ⁻¹)	0.38*0.13*0.11
Molmasse	858.08	V (Å ³)	4159.4(9)
Temperatur (K)	295(2)	Z	8
Wellenlänge λ (Å)	0.71073	D _{calc} (g*mm⁻¹)	1.370
Kristallsystem	orthorhombisch	μ (mm ⁻¹)	0.617
Raumgruppe	Pnan	F(000)	1716
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 10.934(1) Å	Zahl der Reflexe:	
	b = 14.846(2) Å	gesamt	3945
	<i>c</i> = 25.624(4) Å	beobachtet [I>2σ(I)]	1747
	α = 90.00°	R [I>2σ(I)]	0.0533
	$\beta = 90.00^{\circ}$	wR	0.1336
	$\gamma = 90.00^{\circ}$	Zahl der Parameter	267

Tab. 11-11: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Bewegungsparameter für Komplex Cu-I-1.

Atom	X	У	Ζ	U_{eq}
Cu	0.14768(6)	0.2500	0.7500	0.0602(2)
N1	0.0210(3)	0.1999(2)	0.70110(13)	0.0641(9)
C1	0.0135(5)	0.1137(3)	0.6903(2)	0.0797(14)
C2	-0.0724(5)	0.0781(4)	0.6560(2)	0.092(2)
C3	-0.1528(4)	0.1349(3)	0.6316(2)	0.0758(12)
C4	-0.1445(5)	0.2241(3)	0.6421(2)	0.0884(15)
C5	-0.0569(4)	0.2543(4)	0.6766(2)	0.0849(13)
C6	-0.2428(4)	0.0990(3)	0.5955(2)	0.0799(13)
C7	-0.3167(4)	0.0710(3)	0.5666(2)	0.0787(13)
C8	-0.4095(4)	0.0348(4)	0.53252(14)	0.0680(12)
C9	-0.4234(4)	-0.0582(4)	0.52916(14)	0.0706(12)
C10	-0.3484(5)	-0.1194(4)	0.5577(2)	0.0913(15)
C11	-0.3653(6)	-0.2085(5)	0.5545(2)	0.110(2)
C12	-0.4571(7)	-0.2445(5)	0.5228(2)	0.114(2)
C13	-0.5313(5)	-0.1884(4)	0.4945(2)	0.096(2)
C14	-0.5167(4)	-0.0945(3)	0.4964(2)	0.0709(12)
O2	0.2799(3)	0.2104(2)	0.70173(12)	0.0745(8)
C21	0.3562(5)	0.2607(4)	0.6805(2)	0.0796(12)

Atom	X	У	Z	$U_{ m eq}$
C22	0.4703(6)	0.2093(5)	0.6622(3)	0.112(2)
F1	0.4374(4)	0.1482(2)	0.62604(14)	0.1313(13)
F2	0.5512(4)	0.2612(3)	0.6384(2)	0.179(2)
F3	0.5210(4)	0.1662(5)	0.6984(2)	0.202(3)
C23	0.3514(6)	0.3520(4)	0.6717(2)	0.102(2)
C24	0.2530(5)	0.4066(3)	0.6861(2)	0.0857(14)
C25	0.2570(14)	0.5009(7)	0.6675(8)	0.224(7)
F4	0.3467(7)	0.5308(4)	0.6452(4)	0.276(4)
F5	0.1730(9)	0.5361(7)	0.6524(6)	0.358(9)
F6	0.2649(18)	0.5511(6)	0.7140(4)	0.403(9)
O3	0.1599(3)	0.3834(2)	0.70757(12)	0.0815(8)

Polymer Cu-l-3-a

Summenformel	$C_{37}H_{17}F_{12}N_{3}O_{4}Cu^{*}CHCI_{3}$	Kristallgröße (mm ⁻¹)	0.30*0.30*0.30
Molmasse	978.46	$V(Å^3)$	2058.1(7)
Temperatur (K)	298(2)	Z	2
Wellenlänge λ (Å)	1.54180	D _{calc} (g*mm⁻¹)	1.571
Kristallsystem	triklin	μ (mm⁻¹)	3.433
Raumgruppe	P-1	F(000)	964
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 9.9110(10) Å	Zahl der Reflexe:	
	b = 13.066(2) Å	gesamt	8398
	<i>c</i> = 16.881(5) Å	beobachtet [I>2o(I)]	6060
	α = 97.810(10)°	R [l>2σ(l)]	0.0849
	β = 105.820(10)°	wR	0.2301
	$\gamma = 96.430(10)^{\circ}$	Zahl der Parameter	595

Tab. 11-12: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope	Bewegungsparameter für Komplex Cu-I-3-a.
--	--

Atom	X	У	Z	U _{eq}
07	0.0140(5)	0.4000(0)	0.4407(2)	0.0074(0)
07	0.0112(5)	0.1032(3)	0.1197(3)	0.0374(9)
08	0.0872(5)	0.2143(4)	0.1829(3)	0.0435(10)
C9	0.1787(5)	0.2776(4)	0.2594(3)	0.0404(10)
C10	0.2927(6)	0.2421(4)	0.3082(3)	0.0503(12)
C11	0.3812(6)	0.3063(4)	0.3791(3)	0.0482(12)
C12	0.2495(5)	0.4390(4)	0.3560(3)	0.0429(10)
C13	0.1562(5)	0.3781(4)	0.2844(3)	0.0472(11)
C14	-0.4047(5)	-0.1077(3)	-0.0087(3)	0.0356(9)
C15	-0.5015(5)	-0.1674(3)	-0.0041(3)	0.0380(9)
C16	-0.6184(4)	-0.2419(3)	-0.0023(3)	0.0345(9)
C17	-0.7126(5)	-0.2973(3)	-0.0758(3)	0.0370(9)
C18	-0.8229(5)	-0.3691(3)	-0.0723(3)	0.0372(9)
C19	-0.7541(5)	-0.3324(3)	0.0711(3)	0.0364(9)
C20	-0.6410(5)	-0.2598(3)	0.0733(3)	0.0384(9)
C21	-0.1829(6)	0.0733(4)	-0.1863(3)	0.0495(12)
C22	-0.1896(9)	0.0871(5)	-0.2550(4)	0.078(2)
C23	-0.2213(11)	0.1063(5)	-0.3420(3)	0.129(5)
C24	-0.1722(8)	0.2023(4)	-0.3591(3)	0.090(2)
C25	-0.2102(10)	0.2214(5)	-0.4407(4)	0.133(5)
N3	-0.2972(13)	0.1446(7)	-0.5051(3)	0.109(7)
C26	-0.3463(15)	0.0486(7)	-0.4879(4)	0.123(9)
C27	-0.3083(15)	0.0295(5)	-0.4064(4)	0.123(10)
N3'	-0.180(3)	0.1191(18)	-0.4986(10)	0.142(9)
C26'	-0.192(4)	0.034(2)	-0.4777(12)	0.21(2)

Atom	X	У	Z	$U_{ m eq}$
C27'	-0.171(3)	0.0079(17)	-0.3949(10)	0.111(7)
C28	0.5661(12)	0.7322(6)	0.3558(5)	0.089(3)
C29	0.5934(6)	0.6343(4)	0.3943(3)	0.0500(12)
C30	0.7020(7)	0.5860(5)	0.3822(4)	0.0596(15)
C31	0.7375(5)	0.4937(4)	0.4114(3)	0.0478(12)
C32	0.8558(7)	0.4481(6)	0.3809(4)	0.0647(16)
C33	-1.1933(6)	-0.3204(5)	0.1545(4)	0.0532(13)
C34	-1.1723(5)	-0.3725(4)	0.0727(3)	0.0391(10)
C35	-0.7185(5)	-0.6208(4)	-0.0008(3)	0.0460(11
C36	-0.7274(5)	-0.5836(4)	0.0797(3)	0.0383(9)
C37	-0.5899(5)	-0.5769(5)	0.1514(3)	0.0528(13)
C1G	0.7182(12)	0.0911(9)	0.3077(6)	0.111(3)
CI1F	0.6576(13)	0.1736(6)	0.2482(6)	0.201(6)
CI1G	0.6010(9)	0.1776(9)	0.2861(8)	0.236(7)
CI2F	0.5527(13)	-0.0005(9)	0.2944(9)	0.235(7)
CI2G	0.6433(11)	-0.0247(6)	0.2570(8)	0.185(5)
CI3F	0.857(3)	0.0138(13)	0.2930(9)	0.398(15)
CI3G	0.8747(7)	0.1346(6)	0.2809(5)	0.153(3)

Polymer Cu-I-3-b

Summenformel	C ₄₂ H ₁₈ F ₁₈ N ₃ O ₆ Cu _{1.5}	Kristallgröße (mm ⁻¹)	0.15*0.15*0.12
Molmasse	1097.91	V (Å ³)	2384.1(9)
Temperatur (K)	300(2)	Z	2
Wellenlänge λ (Å)	1.54180	D _{calc} (g*mm⁻¹)	1.529
Kristallsystem	triklin	μ (mm⁻¹)	1.955
Raumgruppe	P-1	F(000)	1089
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 10.560(2) Å	Zahl der Reflexe:	
	b = 13.779(3) Å	gesamt	5315
	c = 17.856(4) Å	beobachtet [I>2σ(I)]	2934
	$\alpha = 110.59(3)^{\circ}$	R [l>2σ(l)]	0.0709
	$\beta = 99.20(3)^{\circ}$	wR	0.1866
	$\gamma = 93.03(3)^{\circ}$	Zahl der Parameter	640

Tab. 11-13: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Bewegungsparameter für Komplex Cu-I-3-b.

Atom	V	14	7	11
Atom	X	у	Z	U _{eq}
Cu1	-1.0000	-0.5000	0.0000	0.0648(6)
Cu2	0.5000	0.5000	0.5000	0.0655(6)
Cu3	0.0000	0.0000	-0.5000	0.0750(6)
F1	-1.3710(10)	-0.3862(8)	0.1529(5)	0.224(6)
F2	-1.1926(8)	-0.3266(7)	0.2328(5)	0.173(3)
F3	-1.2903(9)	-0.2340(7)	0.1828(4)	0.168(3)
F4	-0.7521(14)	-0.7131(9)	0.1276(6)	0.237(6)
F5	-0.5918(12)	-0.6432(12)	0.1156(5)	0.254(7)
F6	-0.7087(9)	-0.5594(8)	0.1913(5)	0.199(5)
F7	0.7329(9)	0.4370(6)	0.2444(5)	0.186(4)
F8	0.6210(8)	0.3164(6)	0.2518(4)	0.154(3)
F9	0.7989(9)	0.3753(8)	0.3298(5)	0.184(4)
F10	0.3471(19)	0.733(2)	0.3715(17)	0.379(18)
F11	0.4718(18)	0.7124(10)	0.2980(7)	0.309(9)
F12	0.512(3)	0.7985(12)	0.4117(12)	0.380(16)
F13	0.0292(7)	-0.3841(5)	-0.5015(5)	0.152(3)
F14	-0.1487(10)	-0.3258(6)	-0.5193(6)	0.186(4)

Atom	X	У	Z	$U_{ m eq}$
F15	-0.0409(14)	-0.3694(6)	-0.6125(5)	0 255(7)
F16	-0.3723(13)	0.0038(11)	-0.6956(6)	0.255(7)
F17	-0.4096(11)	0.1498(8)	-0.6375(9)	0.299(9)
F18	-0.4532(10)	0.0316(14)	-0.6009(10)	0.200(0)
01	-0.4332(10)	-0.30/3(5)	-0.0003(10) 0.1077(4)	0.271(7)
	0.8856(7)	0.5945(5)	0.1077(4)	0.000(2)
02	-0.0000(7)	-0.3023(3)	0.0009(4) 0.4170(2)	0.000(2)
03	0.0200(0)	0.4400(3)	0.4179(3)	0.0010(19)
04	0.4710(0) 0.0247(7)	0.0304(4) 0.1560(5)	0.4001(4)	0.007(2)
05	-0.0347(7)	-0.1509(5)	-0.5515(4)	0.091(2)
06	-0.2004(6)	0.0115(5)	-0.5003(4)	0.091(2)
N1	-0.8485(7)	-0.3907(5)	0.0187(4)	0.0642(19)
N2	0.3461(9)	0.4132(6)	0.4156(4)	0.065(2)
N3	-0.0650(9)	0.0214(6)	-0.3966(5)	0.078(2)
C1	-0.1444(9)	0.0932(6)	0.1108(5)	0.069(3)
C2	-0.1266(9)	0.0906(6)	0.0342(6)	0.070(3)
C3	-0.2120(9)	0.0223(6)	-0.0371(5)	0.065(2)
C4	-0.3116(8)	-0.0416(6)	-0.0297(5)	0.063(2)
C5	-0.3298(9)	-0.0403(6)	0.0459(5)	0.065(2)
C6	-0.2456(9)	0.0277(6)	0.1165(5)	0.071(3)
C7	-0.4339(10)	-0.1104(7)	0.0503(5)	0.071(3)
C8	-0.5219(10)	-0.1701(7)	0.0493(5)	0.074(3)
C9	-0.6321(8)	-0.2453(6)	0.0409(5)	0.063(2)
C10	-0.7100(9)	-0.2995(6)	-0.0350(5)	0.068(2)
C11	-0.8139(9)	-0.3694(6)	-0.0431(5)	0.070(3)
C12	-0.7732(10)	-0.3376(7)	0.0926(6)	0.078(3)
C13	-0.6694(9)	-0.2655(6)	0.1059(5)	0.073(3)
C14	-0.0522(10)	0.1643(7)	0.1804(6)	0.083(3)
C15	0.0276(10)	0.2238(7)	0.2338(6)	0.083(3)
C16	0.1332(12)	0.2913(7)	0.2964(6)	0.078(3)
C17	0.1260(11)	0.3900(8)	0.3452(6)	0.110(4)
C18	0.2338(12)	0.4483(8)	0.4027(6)	0.091(3)
C19	0.3582(10)	0.3180(7)	0.3666(6)	0.087(3)
C20	0.2547(13)	0.2573(7)	0.3065(6)	0.091(3)
C21	-0 1945(9)	0.0247(6)	-0 1139(6)	0.071(3)
C22	-0 1748(9)	0.0312(6)	-0 1755(7)	0.077(3)
C23	-0 1412(11)	0.0325(7)	-0.2512(6)	0.081(3)
C24	-0.0192(11)	0.0020(7)	-0.2507(6)	0.001(0) 0.093(3)
C25	0.0102(11)	0.0000(7) 0.0743(7)	-0.3235(6)	0.000(0)
C26	_0 1825(11)	-0.0202(8)	-0.3233(0)	0.000(0)
C27	-0.2264(10)	-0.0202(0)	-0.3251(7)	0.004(0)
C28	-1 2615(16)	-0.3304(11)	-0.3231(7) 0.1645(7)	0.000(0) 0.113(4)
C20	1 1972(12)	-0.350+(11)	0.1040(7)	0.113(4)
C29	-1.1072(13) 1.2557(11)	-0.3031(7)	0.0950(0)	0.077(3)
C30	-1.2557(11)	-0.3370(0)	0.0222(7)	0.102(3)
C31	-0.7099(17)	-0.0240(13)	0.1223(9)	0.120(4)
C32	-0.7910(13)	-0.0000(0)	0.0507(0)	0.002(3)
033	0.0931(14)	0.4044(10)	0.2970(7)	0.090(4)
034	0.0215(9)	U.4/43(8)	0.3009(5)	0.074(3)
035	0.5702(10)	U.3334(8)	0.3403(0)	0.080(3)
030	0.5050(10)	0.0202(0)	0.3910(0)	0.084(3)
037	0.453(3)	0.7121(15)	0.3011(14)	0.180(9)
038	-0.0243(17)	-0.3256(10)	-0.5386(10)	0.124(5)
039	0.0354(12)	-0.2129(7)	-0.5067(6)	0.082(3)
C40	-0.3692(18)	0.0783(15)	-0.6255(11)	0.143(6)
C41	-0.2334(11)	0.0902(8)	-0.5726(6)	0.086(3)
042	-0.1592(12)	0.1878(8)	-0.5430(7)	0.097(3)

11.3. Strukturdaten des Liganden 1

Summenformel	$C_{28}H_{16}N_2$	Kristallgröße (mm ⁻¹)	0.30*0.10*0.10
Molmasse	380.43	$V(A^3)$	1939.4(5)
Temperatur (K)	293(2)	Z	4
Wellenlänge λ (Å)	1.54178	D _{calc} (g*mm⁻¹)	1.303
Kristallsystem	monoklin	μ (mm⁻¹)	0.593
Raumgruppe	C2/c	F(000)	792
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 11.137(2) Å	Zahl der Reflexe:	
	b = 23.940(3) Å	gesamt	1231
	<i>c</i> = 7.3240(10) Å	beobachtet [I>2σ(I)]	777
	α = 90.00°	R [l>2σ(l)]	0.0360
	β = 96.70(2)°	wR	0.0896
	$\gamma = 90.00^{\circ}$	Zahl der Parameter	173

 Tab. 11-14:
 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Bewegungsparameter f
 ür den Liganden 1.
 Image: Comparison of the second seco

N1 0.5000 $0.02789(11)$ 0.2500 $0.0650(9)$ C2 $0.4285(3)$ $0.05737(10)$ $0.1270(4)$ $0.0616(8)$ C3 $0.4250(2)$ $0.11463(10)$ $0.1218(4)$ $0.0539(7)$ C4 0.5000 $0.14484(11)$ 0.2500 $0.0451(9)$ C5 0.5000 $0.20467(14)$ 0.2500 $0.0492(9)$ C6 0.5000 $0.25454(14)$ 0.2500 $0.0478(9)$ C7 0.5000 $0.31457(12)$ 0.2500 $0.0419(8)$ C8 $0.6045(2)$ $0.34355(9)$ $0.2126(3)$ $0.0418(6)$ C9 $0.7110(2)$ $0.31514(11)$ $0.1727(3)$ $0.0502(7)$ C10 $0.8110(2)$ $0.34362(11)$ $0.1492(4)$ $0.0589(8)$ C11 $0.8115(2)$ $0.40235(11)$ $0.1410(4)$ $0.0603(8)$ C12 $0.7122(2)$ $0.43115(10)$ $0.1756(3)$ $0.0523(7)$ C13 $0.6048(2)$ $0.40296(8)$ $0.2133(3)$ $0.0419(6)$ C14 0.5000 $0.43225(11)$ 0.2500 $0.0468(9)$ C15 0.5000 $0.49194(15)$ 0.2500 $0.0448(9)$ C16 0.5000 $0.54198(14)$ 0.2500 $0.0443(9)$ C17 0.5000 $0.63161(11)$ $0.2024(4)$ $0.0819(1)$ C18 $0.5979(3)$ $0.63161(11)$ $0.2024(4)$ $0.0819(1)$ C19 $0.5912(3)$ $0.68874(13)$ $0.2024(4)$ $0.0819(1)$	Atom	X	У	Z	U_{eq}
N10.50000.02783(11)0.25000.0630(9)C20.4285(3)0.05737(10)0.1270(4)0.0616(8)C30.4250(2)0.11463(10)0.1218(4)0.0539(7)C40.50000.14484(11)0.25000.0492(9)C50.50000.20467(14)0.25000.0492(9)C60.50000.25454(14)0.25000.0478(9)C70.50000.31457(12)0.25000.0419(8)C80.6045(2)0.34355(9)0.2126(3)0.0418(6)C90.7110(2)0.31514(11)0.1727(3)0.0502(7)C100.8110(2)0.34362(11)0.1392(4)0.0589(8)C110.8115(2)0.40235(11)0.1410(4)0.0603(8)C120.7122(2)0.43115(10)0.1756(3)0.0523(7)C130.6048(2)0.40296(8)0.2133(3)0.0419(6)C140.50000.449194(15)0.25000.0468(9)C150.50000.54198(14)0.25000.0491(9)C160.50000.60153(11)0.25000.0436(9)C170.50000.60153(11)0.2204(4)0.0592(7)C190.5979(3)0.6316(1(11)0.2024(4)0.0819(11)N200.5912(3)0.68874(13)0.2024(4)0.0819(11)	NI4	0 5000	0.02780(11)	0.2500	0.0650(0)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.5000	0.02769(11)	0.2000	0.0050(9)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	62	0.4285(3)	0.05737(10)	0.1270(4)	0.0616(8)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C3	0.4250(2)	0.11463(10)	0.1218(4)	0.0539(7)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C4	0.5000	0.14484(11)	0.2500	0.0451(9)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C5	0.5000	0.20467(14)	0.2500	0.0492(9)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C6	0.5000	0.25454(14)	0.2500	0.0478(9)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C7	0.5000	0.31457(12)	0.2500	0.0419(8)
C90.7110(2)0.31514(11)0.1727(3)0.0502(7)C100.8110(2)0.34362(11)0.1392(4)0.0589(8)C110.8115(2)0.40235(11)0.1410(4)0.0603(8)C120.7122(2)0.43115(10)0.1756(3)0.0523(7)C130.6048(2)0.40296(8)0.2133(3)0.0419(6)C140.50000.43225(11)0.25000.0409(8)C150.50000.49194(15)0.25000.0468(9)C160.50000.54198(14)0.25000.0436(9)C170.50000.60153(11)0.25000.0436(9)C180.5979(3)0.63161(11)0.2014(3)0.0592(7)C190.5912(3)0.68874(13)0.2024(4)0.0819(1)N200.50000.71821(14)0.256000.0237(4)	C8	0.6045(2)	0.34355(9)	0.2126(3)	0.0418(6)
C100.8110(2)0.34362(11)0.1392(4)0.0589(8)C110.8115(2)0.40235(11)0.1410(4)0.0603(8)C120.7122(2)0.43115(10)0.1756(3)0.0523(7)C130.6048(2)0.40296(8)0.2133(3)0.0419(6)C140.50000.43225(11)0.25000.0409(8)C150.50000.49194(15)0.25000.0468(9)C160.50000.54198(14)0.25000.0491(9)C170.50000.60153(11)0.25000.0436(9)C180.5979(3)0.63161(11)0.2014(3)0.0592(7)C190.5912(3)0.68874(13)0.2024(4)0.0819(1)N200.50000.71821(14)0.256000.0237(4)	C9	0.7110(2)	0.31514(11)	0.1727(3)	0.0502(7)
C110.8115(2)0.40235(11)0.1410(4)0.0603(8)C120.7122(2)0.43115(10)0.1756(3)0.0523(7)C130.6048(2)0.40296(8)0.2133(3)0.0419(6)C140.50000.43225(11)0.25000.0409(8)C150.50000.49194(15)0.25000.0468(9)C160.50000.54198(14)0.25000.0491(9)C170.50000.60153(11)0.25000.0436(9)C180.5979(3)0.63161(11)0.2014(3)0.0592(7)C190.5912(3)0.71821(14)0.256000.0237(4)	C10	0.8110(2)	0.34362(11)	0.1392(4)	0.0589(8)
C120.7122(2)0.43115(10)0.1756(3)0.0523(7)C130.6048(2)0.40296(8)0.2133(3)0.0419(6)C140.50000.43225(11)0.25000.0409(8)C150.50000.49194(15)0.25000.0468(9)C160.50000.54198(14)0.25000.0491(9)C170.50000.60153(11)0.25000.0436(9)C180.5979(3)0.63161(11)0.2014(3)0.0592(7)C190.5912(3)0.68874(13)0.2024(4)0.0819(1)	C11	0.8115(2)	0.40235(11)	0.1410(4)	0.0603(8)
C130.6048(2)0.40296(8)0.2133(3)0.0419(6)C140.50000.43225(11)0.25000.0409(8)C150.50000.49194(15)0.25000.0468(9)C160.50000.54198(14)0.25000.0491(9)C170.50000.60153(11)0.25000.0436(9)C180.5979(3)0.63161(11)0.2014(3)0.0592(7)C190.5912(3)0.68874(13)0.2024(4)0.0819(1)N200.50000.71821(14)0.25000.0237(4)	C12	0.7122(2)	0.43115(10)	0.1756(3)	0.0523(7)
C140.50000.43225(11)0.25000.0409(8)C150.50000.49194(15)0.25000.0468(9)C160.50000.54198(14)0.25000.0491(9)C170.50000.60153(11)0.25000.0436(9)C180.5979(3)0.63161(11)0.2014(3)0.0592(7)C190.5912(3)0.68874(13)0.2024(4)0.0819(1)N200.50000.71821(14)0.25000.0237(4)	C13	0.6048(2)	0.40296(8)	0.2133(3)	0.0419(6)
C150.50000.49194(15)0.25000.0468(9)C160.50000.54198(14)0.25000.0491(9)C170.50000.60153(11)0.25000.0436(9)C180.5979(3)0.63161(11)0.2014(3)0.0592(7)C190.5912(3)0.68874(13)0.2024(4)0.0819(1)N200.50000.71821(14)0.25000.0237(4)	C14	0.5000	0.43225(11)	0.2500	0.0409(8)
C160.50000.54198(14)0.25000.0491(9)C170.50000.60153(11)0.25000.0436(9)C180.5979(3)0.63161(11)0.2014(3)0.0592(7)C190.5912(3)0.68874(13)0.2024(4)0.0819(1)N200.50000.71821(14)0.25000.0237(1)	C15	0.5000	0.49194(15)	0.2500	0.0468(9)
C170.50000.60153(11)0.25000.0436(9)C180.5979(3)0.63161(11)0.2014(3)0.0592(7)C190.5912(3)0.68874(13)0.2024(4)0.0819(1)N200.50000.71821(14)0.25000.0237(1)	C16	0.5000	0.54198(14)	0.2500	0.0491(9)
C180.5979(3)0.63161(11)0.2014(3)0.0592(7)C190.5912(3)0.68874(13)0.2024(4)0.0819(10)N200.50000.71821(14)0.25000.0037(11)	C17	0.5000	0.60153(11)	0.2500	0.0436(9)
C19 0.5912(3) 0.68874(13) 0.2024(4) 0.0819(1)	C18	0.5979(3)	0.63161(11)	0.2014(3)	0.0592(7)
	C19	0.5912(3)	0.68874(13)	0.2024(4)	0.0819(10)
1120 0.5000 0.71651(14) 0.2500 0.0937(14)	N20	0.5000	0.71831(14)	0.2500	0.0937(14)

12. Publikationen

- U. Schramm, T. Rechenbach, P. Boeker, S. Winter, C. Roesky, R. Pollex, E. Weber, P. Schulze-Lammers, J. Bargon, "An Ammonia Sensor Based on Carboxylic-Acid Functionalized Cryptophanes and Macrocycles", *Proceedings Eurosensors XII*, Southhampton **1998**, 533-536.
- T. Rechenbach, J. Nieß, P. Boeker, U. Schramm, G. Horner, S. Rösler, G. Krauskopf, S. Winter, E. Weber, J. Bargon, P. Schulze-Lammers, "Improvement of the Sensitivity of an Ammonia Gas Sensor Based on a Quartz Microbalance by Thermal Desorption", *Proceedings Eurosensors XIII*, The Hague, **1999**, 705-708.
- U. Schramm, C. E. O. Roesky, S. Winter, T. Rechenbach, P. Boeker, P. Schulze-Lammers, E. Weber, J. Bargon, "Temperature Dependence of an Ammonia Sensor in Humid Air Based on a Cryptophane-coated Quartz Microbalance", *Sensors and Actuators B*, **1999**, *57*, 233-237.
- T. Rechenbach, U. Schramm, P. Boeker, G. Horner, C. E. O. Roesky, J. Trepte, S. Winter, R. Pollex, J. Bargon, E. Weber, P. Schulze-Lammers, "A Humidity-Independent Ammonia Sensor Based on a Quartz Microbalance: A Test under Agricultural Conditions", *Sensors and Actuators B*, **1999**, *57*, 255-260.
- U. Schramm, D. Meinhold, S. Winter, C. Heil, J. Müller-Albrecht, L. Wächter, H. Hoff, C. E. O. Roesky, T. Rechenbach, P. Boeker, P. Schulze-Lammers, E. Weber, J. Bargon, "A QMB-based temperature-modulated ammonia sensor for humid air", *Sensors and Actuators B*, **2000**, 67, 219-226.

13. Lebenslauf

Persönliche Daten:	Silke Winter Paul-Müller-Str. 19 D-09599 Freiberg geb. am 11.09.1972 in Pirna ledig
Schulbildung:	
09/1979 – 07/1989	Polytechnische Oberschule "Arthur Thiermann" in Langenhennersdorf
09/1989 – 07/1991	Erweiterte Oberschule "Rainer Fetscher" in Pirna
07/1991	Erlangung der Hochschulreife (Abitur)
Studium:	
10/1991 - 12/1996 03/1996	Direktstudium der Chemie an der TU Bergakademie Freiberg Diplomprüfung
05/1996 – 11/1996	Anfertigung der Diplomarbeit am Inst. f. Org. Chemie der TU BA Freiberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Weber
	Thema "Entwicklung von Metallorezeptoren als selektive Materialien für die chemische Sensorik"
12/1996	Verteidigung der Diplomarbeit und Erlangung des Diploms
05/1998 – 01/2003	Freiberg unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. E. Weber
	Thema: "Koordinationspolymere mit neuen oligofunktionellen Pyridinliganden – Synthese, Charakterisierung und Anwendungspotenzial"
Berufliche Tätigkeit:	
09/1994 — 10/1994	Intensivkurs in Marketing und Entwicklung einer Marketingstrategie an der Fakultät für Wirtschafts- wissenschaften der TU BA Freiberg
08/1995 – 10/1995	Praktikum im Umweltschutzlabor des Amtes für Umwelt und Energie der Bau- und Umweltschutzdirektion des Kantons Basel-Landschaft in Liestal, Schweiz
	Thema: "Aufarbeitung organischer Einzelstoffe mittels Festphasenmikroextraktion"
seit 01/1997	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Inst. f. Org. Chemie der TU BA Freiberg, Praktikumsassistentin und Seminarleiterin für Studenten der Fachrichtungen Angew. Naturwissenschaften und Geologie

Danksagung

Bedanken möchte ich mich in erster Linie bei meinen Eltern, die für mich während des ganzen Studiums moralisch wie auch finanziell eine unentbehrliche Stütze waren. Auch bei meinem Freund und Lebensgefährten Carsten möchte ich mich ganz herzlich für seine grenzenlose Geduld, das Ertragen meiner schlechten Laune bei frustrierenden Misserfolgen und seine aufmunternden und motivierenden Worte bedanken.

Herrn Prof. Dr. E. Weber danke ich an dieser Stelle für die interessante Aufgabenstellung, die gewährte große forscherische Freiheit und das in mich gesetzte Vertrauen. Bei Herrn Prof. Dr. G. Roewer möchte ich mich für die wertvollen Diskussionen auf dem Gebiet der Koordinationschemie und die Übernahme der Gutachtertätigkeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Seichter für sein Interesse am Fortgang meiner Arbeit sowie für die Einblicke in das komplexe Gebiet der Einkristallstrukturanalyse.

Ein Dankeschön geht auch an Frau Prof. Dr. Csöregh von der Universität Stockholm für die Erstellung einiger Einkristallstrukturanalysen.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Frau C. Pöschmann, Frau B. Wandke, Frau Dipl.-Chem. S. Schöps und Frau E. Knoll für das Erstellen unendlich vieler Spektren und Frau B. Süßner für die zahlreichen Elementaranalysen, Frau Lange für die Durchführung der TG-DSC-Messungen und Frau Seifert und Herrn Dr. Köhnke für die Anfertigung der Pulverdiffraktogramme.

Herrn Dr. H. Maid und Herrn Dr. R. Puchta von der Universität Erlangen gilt ein Dankeschön für die fruchtbaren Diskussionen und Anregungen und speziell Herrn Dr. Puchta für die Molekülberechnungen.

Des Weiteren danke ich der analytischen Abteilung des Department für Chemie und Biochemie der Universität Bern für die Aufnahme vieler Massenspektren.

Ein großes Dankeschön geht natürlich an alle Mitarbeiter des Institutes für Organische Chemie für das angenehme Arbeitsklima und die humorvollen Momente. Ganz besonders möchte ich mich aber bei meinem Laborkollegen Herrn Dr. R. Haase für seine freundschaftliche und hilfsbereite Art und Weise bedanken. Dieses gilt natürlich auch für Frau Dr. P. Müller, wobei ihr ein spezieller Dank für das sorgfältige Korrekturlesen der Arbeit gebührt.