

"Enantiomerenreine β -Diketonate für lumineszierende helicat-artige Komplexe"

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-
Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen
Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin

Sabrina Dehn

aus

Essen

Berichter: Universitätsprofessor Prof. Dr. M. Albrecht
Universitätsprofessor Prof. Dr. D. Enders

Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2007

Die präparative Arbeit zu dieser Dissertation wurden in der Zeit von Januar 2004 bis August 2006 am Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen unter der Leitung von Prof. Dr. Markus Albrecht angefertigt.

Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:

„Structural diversity in the assembly of helicate-type nickel(II) complexes with enantiopure bis(β -diketonate) ligands”, M. Albrecht, S. Dehn, R. Fröhlich, G. Raabe, *Chem. Comm.*, **2005**, 45, 5690-5692

„Die Struktur eines neunkernigen Gallium(III)-hydroxid-Clusters - eine Zwischenstufe bei der Bildung eines zweikernigen dreisträngigen Helicates ?“, M. Albrecht, S. Dehn, R. Fröhlich, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 17, 2858-2859, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2792-2794 (VIP)

„Enantiomerically pure bis- β -diketones: Valuable building blocks for metallosupramolecular chemistry”, M. Albrecht, S. Dehn, S. Schmid, M. deGroot, *Synthesis*, **2007**, 1, 155-158

„Stereoselective formation of luminescent dinuclear lanthanoide(III)helicates with tartaric acid derived bis(β -diketonate) ligands”, M. Albrecht, S. Dehn, S. Schmid, C. Wickleder, S. Zhang, Z. Pikramenou, A. Basset, R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, accepted

*Meinen Eltern
und
Sarah*

I. EINLEITUNG	1
1. SUPRAMOLEKULARE CHEMIE	1
2. HELICATE	4
3. LANTHANOIDE	9
1. CATECHOL-DERIVATE	15
1.1. Ligandensynthese	16
1.2. Brenzcatechin-Titan(IV) Helicate	18
2. BIS-β-DIKETONATE	23
2.1. Allgemeiner Syntheseweg	23
2.2. Variation der Reaktionsbedingungen der <i>Claisen</i> -artigen Kondensation	23
2.3. Alternative Synthesestrategien	28
3. N,O-LIGANDEN	29
4. HELICAT-ARTIGE KOMPLEXE MIT d-ELEMENTEN	30
4.1. Komplexe mit Nickel(II) (d^8)	32
4.2. Komplexe mit Kupfer(II) (d^9)	39
4.3. Komplexe mit anderen zweiwertigen Metallen	41
4.4. Komplexe mit Vanadium(IV) (d^1)	41
4.5. Komplexe mit Eisen(III) (d^5) und Gallium(III) (d^{10})	42
4.6. Darstellung eines Gallium(III)hydroxid-Clusters	45
4.7. Einfluss auf den Selbstorganisationsprozess	48
5.1. Enantioselektive Oxidation eines Sulfids	50
5.2. [4+2]-Cycloadditionen	52
6. HELICAT-ARTIGE KOMPLEXE MIT f-ELEMENTEN	55
6.1. Photophysik	55
6.2. Dreiwertige Lanthanoid-Komplexe	60
6.2.1. Mehrsträngige Europium(III)-Komplexe	63
6.2.2. Einfluss der Ligandenstruktur	66
6.2.3. <i>Lewis</i> -Addukte	69
6.2.4. Variation der Metalle	72

6.3. Circular dichroismus-Messungen	78
6.4. Lumineszenz-Messungen	86
6.4.1. Europium(III)- β -diketonat-Komplexe	87
6.4.2. Phenanthrolin-Addukte	97
6.4.3. Weitere β -Diketonat-Lanthanoid(III)-Komplexe	99
6.4.4. Energietransfer und Quantenausbeuten	100
6.4.5. Polymere	101
6.5. Katalytische Aktivität	103
7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	105
IV. EXPERIMENTELLER TEIL	110
1. ALLGEMEINE ARBEITSBEDINGUNGEN	110
2. MESSGERÄTE UND HILFSMITTEL	111
3. LIGANDENSYNTHESE	114
3.1. Catechol-Derivate	114
3.2. Synthesebausteine für die β -Diketonate	117
3.3. Bis- β -diketonate	120
3.4. N,O - Liganden	127
4. METALLKOMPLEXE MIT d-ELEMENTEN	129
4.1. Brenzcatechin-Titan-Helicate	129
4.2. Bis- β -diketonat Komplexe	131
4.2.1 Nickel(II)	131
4.2.2 Kupfer(II)	134
4.2.3 Vanadium(IV)	135
4.2.4 Eisen(III)	136
4.2.5 Gallium(III)	138
4.3. Galliumhydroxid-Cluster	141
5. METALLKOMPLEXE MIT f-ELEMENTEN	143
5.1. Europium(III)	143
5.2. Lanthan(III)	150
5.3. Terbium(III)	153
5.4. Samarium(III)	156
5.5. Dysprosium(III)	157
5.6. Ytterbium(III)	158
5.7. Yttrium(III)	159
5.8. Holmium(III)	160
5.9. Thulium(III)	161

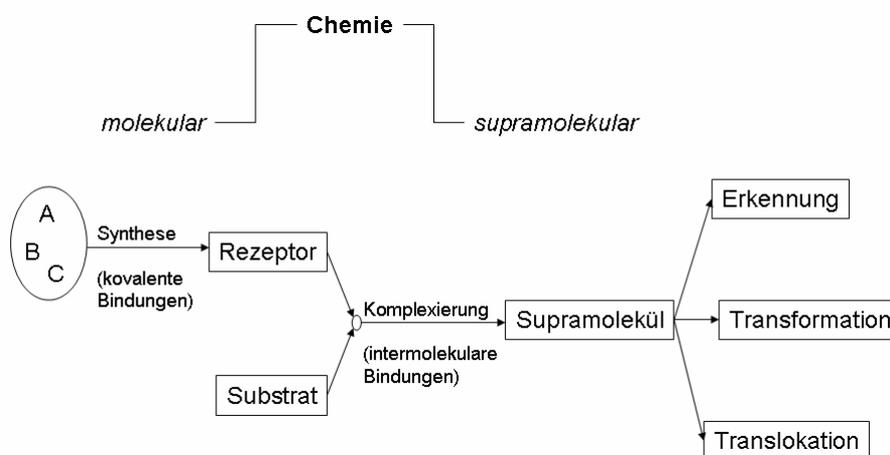
6. KATALYSE	163
6.1. Oxidation eines Sulfids	163
6.2. Diels-Alder-Reaktion	165
V. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	166
VI. LITERATUR	168
VII. ANHANG	174
Ausgewählte Ultraviolett-spektren	174
Weitere Circular-dichroismus-Spektren	175
Weitere Fluoreszenz-Spektren	176
Erweiterte Daten zur Röntgenstrukturanalyse des Liganden 7a-H ₂	177
Erweiterte Daten zur Röntgenstrukturanalyse des Komplexes 12	183
Erweiterte Daten zur Röntgenstrukturanalyse des Komplexes 21e-4	195

I. Einleitung

1. Supramolekulare Chemie

Die Eigenschaften eines Materials beruhen zum einen auf der Natur seiner Bausteine, zum anderen auf der exakten räumlichen Anordnung der funktionellen Gruppen. Die supramolekulare Chemie eröffnet eine Möglichkeit, ein faszinierendes Grenzgebiet der Chemie zu bearbeiten und molekulare Bausteine, die sich durch Selbstorganisation zu bemerkenswerten nicht-kovalent verknüpften Architekturen anordnen, geplant herzustellen^[1].

Die Wiege der modernen, supramolekularen Chemie liegt in den Pionierarbeiten von *Pedersen*^[2], *Cram*^[2] und *Lehn*^[3], die für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der Wirt-Gast-Chemie und der nicht-kovalenten Wechselwirkungen 1987 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden (“...for their development and use of molecules with structure specific interaction of high selectivity...“)^[4]. Die supramolekulare Chemie ist die Chemie der intermolekularen Bindungen und beschäftigt sich mit Strukturen und Funktionen von Einheiten, die durch Assoziation von zwei oder mehr chemischen Spezies gebildet^[3] und durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten werden^[5]. So wie die molekulare Chemie die Chemie der kovalenten Bindungen ist, ist die supramolekulare Chemie die geplante Chemie der intermolekularen Bindungen und wurde von *Lehn* als „Chemie jenseits des Moleküls“ bezeichnet^[5].



Schema 1: Schematische Erläuterung des Zusammenhangs zwischen molekularer und supramolekularer Chemie.

EINLEITUNG

Die Frage: „Wie kann ein Stoff Materie bilden?“ kann durch den Selbstorganisationsprozess beantwortet werden. Materie kommt durch die Anordnung von Molekülen zustande. Das allerdings setzt molekulare Erkennung und intermolekulare Wechselwirkungen voraus.

Als intermolekulare Wechselwirkungen werden Wasserstoffbrücken, Donor-Akzeptor- und van-der-Waals-Wechselwirkungen, ionische Bindungen, elektrostatische Wechselwirkungen sowie Metall-Koordination diskutiert. Im letzteren Fall verarbeitet das Metallion die molekulare Information des Liganden, beispielsweise in Form von Induktion auf ein Substrat^[6]. Diese Wechselwirkungen sind grundlegend für die Bindung von Atomen und Molekülen. Ein weiteres Charakteristikum eines supramolekularen Aggregates ist die molekulare Erkennung, d.h. die Selektion und anschließende Bindung von Bausteinen. In Form von bevorzugten Koordinationsgeometrien der Metalle und der Struktur der Liganden werden die möglichen intermolekularen Wechselwirkungen und Molekülkombinationen durch die kodierten, molekularen Informationen in den Einheiten bestimmt. Damit eine selektive Bindung erfolgen kann, ist geometrische und elektronische Komplementarität des Systems notwendig, um eine Prä-Organisation der Reaktionspartner zu bewirken^[7]. Die supramolekulare Chemie ist aufgrund der Reversibilität der nicht-kovalenten Wechselwirkungen eine dynamische Chemie. Ausgehend von einer Gleichgewichtssituation der einzelnen Komponenten und den möglichen oligomeren und diskreten Produkten bildet sich nach dem von *Lindsey* beschriebenen „strikten Selbstorganisationsprozess“^[8] das thermodynamisch stabilste Produkt^[9].

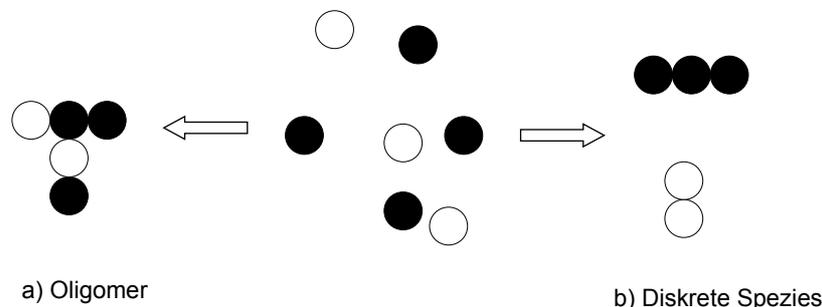


Abbildung 1: Schematische Darstellung der a) unspezifischen Oligomerenbildung und b) Bildung von diskreten Spezies durch Selbstorganisation als reversibler Prozess.

Diese Reversibilität ermöglicht zudem die Korrektur von Defekten, wie man sie auch in biologischen Systemen findet.

Insbesondere beschäftigt sich die supramolekulare Chemie mit der Frage, wie Informationen in Molekülen gespeichert und dadurch chemische, biologische und physikalische Prozesse gesteuert werden können - eine Frage, die von fundamentaler Bedeutung ist für die Existenz unseres Lebens. Viele Funktionen unseres Körpers beruhen auf Prozessen molekularer Wechselwirkungen, die man auch in der supramolekularen Chemie findet:

- molekulare Erkennung und Selektivität,
- Transformation und
- Translokation.

Paradebeispiel für eine selektive Bindung ist die Basenpaarung in der DNA: Es treten immer nur die Basen Adenin und Thymin oder Cytosin und Guanin miteinander in Wechselwirkung. Molekulare Erkennung und positive Kooperativität sind essentielle Charakteristika der Basenpaarung^[10]. Die Bedeutung dieses Prinzips wurde bereits vor 150 Jahren von *Fischer* als „Schlüssel-Schloss-Prinzip“ für Enzymwechselwirkungen formuliert^[11].

Das Ziel der supramolekularen Chemie ist es, die molekulare Chemie, die hinter der „kovalenten Bindung“ steht, zu verstehen. Mit diesem Wissen können supramolekulare Architekturen mit attraktiven Eigenschaften wie Erkennung, Transport oder Simulation von Biosystemen zielgerichtet aufgebaut werden. In den letzten 30 Jahren hat es wesentliche Fortschritte in der Erforschung komplexer Systeme und Wechselwirkungen gegeben. Repräsentative Entwicklungen gab es in der Wirt-Gast-Chemie, in der Bioorganik (Studium aktiver Zentren in Metalloenzymen) und auf dem Gebiet der organischen Leiter und Nanomaterialien^[12].

Noch bis vor 50 Jahren hat man (Übergangs-) Metalle und ihre Komplexe in der supramolekularen Chemie für irrelevant erachtet; seit den 80ern folgte, nicht zuletzt durch die Arbeiten der „Pioniere“, eine rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Koordinationschemie durch Selbstorganisation von mehrzähligen Liganden mit Metallionen. Eine Vielzahl von Eigenschaften machen Metallionen zu geeigneten

Komponenten bei der Bildung mehrkernigen supramolekularen Komplexen: unterschiedliche Koordinationszahlen und stereochemische Präferenzen aufgrund von Ionengröße, Ladung und elektronischen Struktur, verschiedene Bindungsstärken und kinetische Stabilitäten der Komplexe, variable Neigungen zu Bindungsstellen und spezielle magnetische, elektronische und spektroskopische Eigenschaften^[13].

Der Selbstorganisationsprozess ermöglicht den Aufbau geordneter Mikro- und Nanostrukturen, die auf dem konventionellen synthetischen Weg nicht darzustellen sind. Diese Art der „bottom-up“ Konstruktion^[14] - von einfachen Bausteinen hin zu nanogroßen Anordnungen - hat eindrucksvolle Strukturen wie Helicate^[15], Rotaxane und Catenane^[16] oder Gitter^[17] hervorgebracht.

Übergangsmetallkomplexe werden in der aktuellen Forschung eingesetzt, um außergewöhnliche Architekturen aufzubauen, die Anwendungen in Flüssigkristallen, molekularen Magneten und Schaltern sowie OLEDs finden.

2. Helicate

In vielen interdisziplinären Arbeiten spielen Koordinationsverbindungen eine Schlüsselrolle, denn Metallkomplexe finden Anwendung in bioanorganischer und medizinischer Chemie^[18], Katalyse^[19] und Sensorik^[20]. Ein besonderes Augenmerk gilt in der supramolekularen Koordinationschemie den Metallhelicaten. Der Begriff „Helicat“ wurde 1987 von *Lehn* eingeführt und beschreibt Metallkomplexe mit einem oder mehr Ligandensträngen und zwei oder mehr Metallzentren^[21]. Der erste tripelhelicale Metallkomplex wurde allerdings bereits 1958 von *Busch*^[22] beschrieben und schon 1937 berichteten *Burstall* und *Morgan* über einen Silber(I)-Komplex mit unerwarteter Stabilität gegen Oxidation^[23], was später durch eine helicale Struktur erklärt werden konnte^[24].

Das Potential solcher Metallkomplexe, kleine Moleküle form- und größenspezifisch zu binden, macht sie für Anwendungen in der Katalyse^[25], der Sensorik und der molekularen Erkennung interessant^[26]. In den letzten Jahren ist die Selbstorganisation von Metall-Koordinationsverbindungen intensiv untersucht worden^[13, 27, 28].

Die chirale Information ergibt sich aus der bevorzugten Koordinationsgeometrie des Metalls und führt zur Bildung der Helicate: Bidentate Liganden und tetraedrisch koordinierende Metalle bzw. tridentate Liganden und dreifach überkappte trigonal

EINLEITUNG

prismatische koordinierende Metalle führen zu mononuklearen Komplexen, die eine helicale Windung enthalten und somit ideale Voraussetzungen für zwei- bzw. dreisträngige Helicate bilden ^[7].

Diese einfachste chirale Einheit kann zwei Konfigurationen einnehmen: Δ oder Λ ^[29]. Durch die Verknüpfung von zwei dieser Einheiten können drei unterschiedliche Komplexe entstehen: die beiden enantiomeren Λ, Λ - und Δ, Δ -Helicate und die dazu diastereomere Δ, Λ -Form (*meso*-Helicat) ^[7].

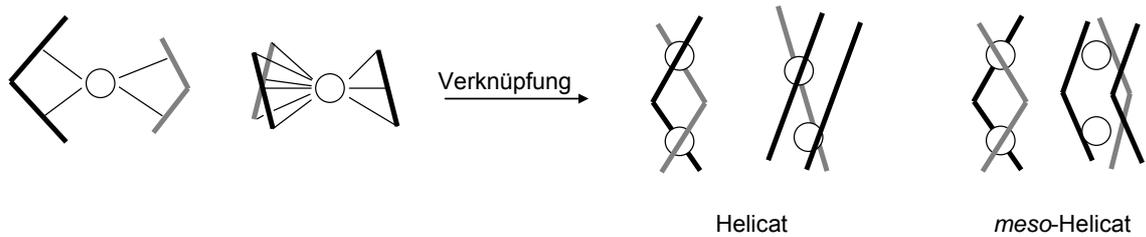
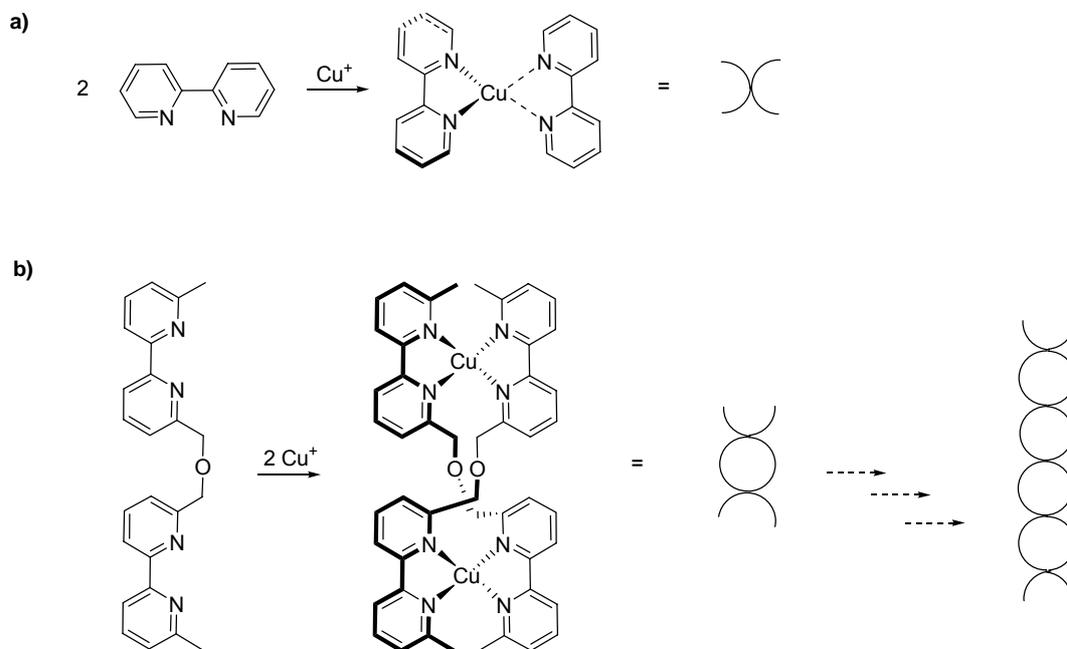


Abbildung 2: Die Verknüpfung von monomeren Einheiten führt zur Bildung von Helicaten oder *meso*-Helicaten.

Lehn und Mitarbeiter konnten mit Bipyridin-Liganden mononukleare Kupfer-Komplexe darstellen; die Verknüpfung solcher Bipyridin-Einheiten zu einem polydentaten Liganden führt zur Bildung von zweikernigen zweisträngigen Helicaten ^[21].



Schema 2: a) Monomere Einheit; b) Verknüpfung führt zur Bildung von Helicaten.

EINLEITUNG

Helicate sind chirale Verbindungen. Innerhalb des Ligandenstranges gibt es eine C_2 -Drehachse. Weiterhin liegt in einem dreisträngigen Helicat eine C_3 -Achse durch die drei Ligandenstränge vor. Bei einer helicalen Verbindung haben die Metallatome dieselbe Chiralität ($\Delta\Delta$, $\Lambda\Lambda$); bei einem *meso*-Helicat haben sie unterschiedliche Chiralitäten ($\Delta\Lambda$). Findet man eine Δ -Konformation am Metallzentrum, so liegt eine rechtsgängige Helix vor, d.h. der Ligand spannt eine rechtsgängige, räumliche Struktur um das Metallzentrum auf. Mehrkernige Komplexe werden nach *Cahn, Ingold* und *Prelog*^[30] mit „P“ bezeichnet. Komplexe mit einer linksgängigen Drehung werden mit „M“ bzw. mehrkernigen Komplexen mit „M“ bezeichnet.

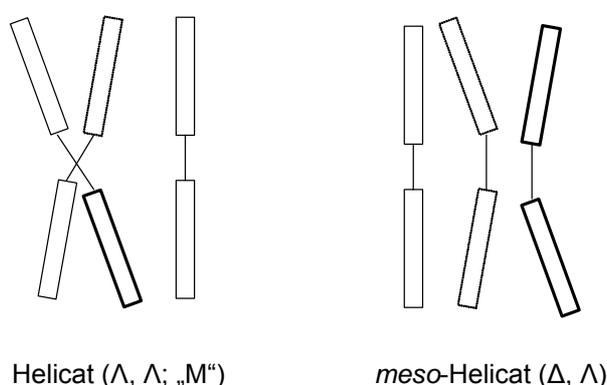


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines dreisträngigen Helicats und *meso*-Helicats.

Als *meso*-Helicate werden mehrkernige Metallkomplexe bezeichnet, die zwei entgegengesetzt konfigurierte, helical-chirale Bausteine enthalten und somit achiral sind^[31]. Für die Bildung dieser heterochiralen Komplexe wurden verschiedene Gründe vorgeschlagen: *Albrecht*^[31] postulierte, dass die Länge des Alkylspacers zwischen den chelatisierenden Einheiten für die Bildung des Helicats oder des *meso*-Helicats verantwortlich ist; eine gerade Anzahl an Atomen begünstigt durch die Linearität der Alkylkette die Bildung des Helicats. *Stack et al.*^[32] postulierten, dass enantiomerenreine Liganden mit einem chiralen Gerüst die Bildung eines Helicats erzwingen.

Raymond^[33] und Mitarbeiter konnten allerdings zeigen, dass eine derartige Verallgemeinerung nicht möglich ist. Unter Verwendung des gleichen Liganden wurden sowohl das Helicat (mit Aluminium(III)ionen) und das *meso*-Helicat (mit Gallium(III)ionen) beobachtet. Zwar ist das *meso*-Helicat die enthalpisch begünstigte Form, aber das Helicat kann durch die Ausbildung eines Wirt-Gast-Komplexes (durch

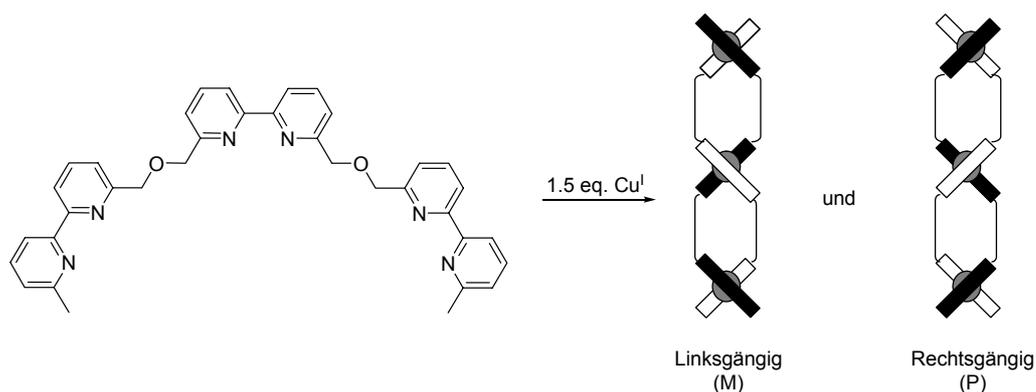
den Einbau eines Wassermoleküls) stabilisiert werden und wird somit zum thermodynamisch bevorzugten Produkt.

Metalle, die eine tetraedrische Koordinationsgeometrie haben, wie Nickel(II), Zink(II) oder Kupfer(I), bilden mit C_2 -symmetrischen, oligo-bidentaten Liganden zweisträngige Helicate^[34]. Tripelhelicate der Stöchiometrie M_2L_3 können sich bilden, wenn verbrückende, zweifach zweizählige Liganden zwei Metallzentren mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie (Ti(IV), Fe(III)) binden. Es entstehen chirale Metallzentren (Λ, Λ oder Δ, Δ konfiguriert)^[13]. Hierbei handelt es sich um einen kooperativen Prozess, bei dem die Chiralität des einen Metallzentrums auf das andere übertragen wird, so dass sich ein homochiraler Komplex bildet.

Um die Bildung von stabilen Komplexen zu gewährleisten, muss es eine passende Abstimmung zwischen den Bindungsstellen und den Metallen geben. Nach dem *Pearson-Konzept*^[35] binden harte Säuren - wie Ti(IV), Fe(III), Ni(II) - bevorzugt an harte Basen - wie Sauerstoff und Stickstoff. Zur Bildung von Helicaten oder anderen supramolekularen Aggregaten werden deshalb bevorzugt Liganden mit Stickstoff- und/oder Sauerstoffdonoren eingesetzt^[7].

Die Selbstorganisation von doppelsträngigen Metallkomplexen, den Helicaten, führt ausgehend von achiralen Liganden zu einem racemischen Gemisch von helicalen Enantiomeren mit entgegengesetzter Helizität^[36].

Lehn konnte dies anhand eines Oligo(2,2'-bipyridin)-Kupfer(I)-Komplexes zeigen^[37].



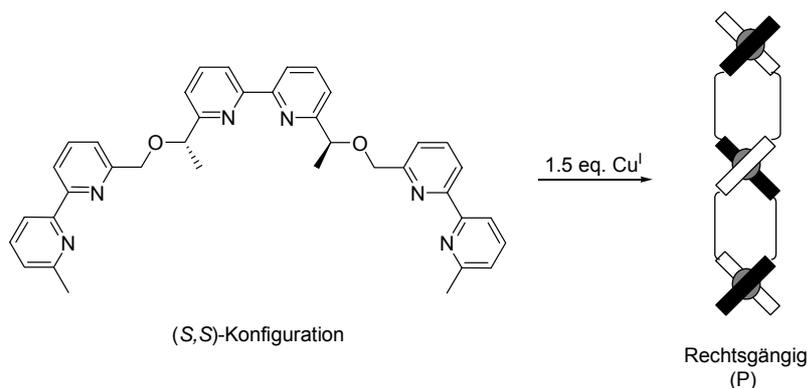
Schema 3: Bildung eines racemischen Gemisches durch achirale Liganden.

Großes Interesse besteht aber in der Herstellung von Helicaten mit bestimmter Helizität. Diese weitere Form der Chiralität kann durch asymmetrische Induktion eingeführt werden, was

EINLEITUNG

- durch chirale Übertragung von optisch aktiven Co-Liganden auf das Metall,
- durch chirale Substituenten an den metallbindenden Einheiten oder
- durch Chiralitätszentren im Ligandenrückgrat (Spacer) erfolgt.

Entsprechend der Ligandenanordnung und der Drehrichtung des Helicates können sich verschiedene Diastereomere bilden: [M,M]-, [P,P]- und [M,P]-Komplexe. Die Verwendung eines enantiomerenreinen, chiralen Liganden führt zur bevorzugten Bildung eines Enantiomers und deutet auf eine hohe helicale Induktion durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome hin^[38].



Schema 4: Helicatbildung mit chiralen Liganden führt zur Bildung eines Diastereomers.

Insbesondere der Einbau von chiralen Substituenten in den Spacer bietet die Möglichkeit, Strukturen mit chiralen Hohlräumen aufzubauen, die funktionelle Gruppen tragen, welche in den Hohlraum gerichtet sind. *Lützen et al.* haben aus einem chiralen Binaphthyl-bispyridin Liganden und Kuper(I), Silber(I) bzw. Zink(II) enantiomerenreine, zweikernige zwei- und dreisträngige Helicate synthetisiert. Des weiteren konnten sie zeigen, dass der zweisträngige Silber(I)-Komplex Monosaccharide bindet, der reine Ligand allerdings nicht^[39].

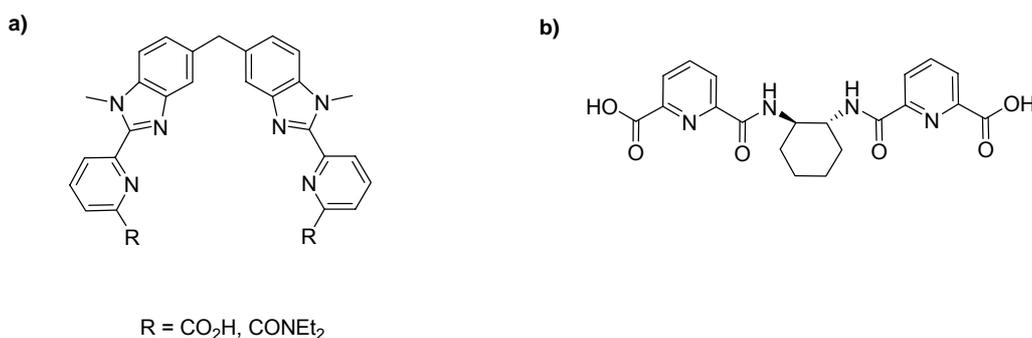
Die Bildung von Helicaten aus Ligandensträngen und passenden Metallionen kann als Prototyp für den supramolekularen Selbstorganisationsprozess angesehen werden und bietet die Möglichkeit, fundamentale Prinzipien der Selbstorganisation zu studieren^[27]. Helicate können als einfache Modellsysteme verwendet werden, um den Einfluss der nicht-kovalenten Wechselwirkungen auf die supramolekulare Stereo- und Regiochemie zu untersuchen. Deshalb ist ihre systematische Untersuchung wichtiger Bestandteil vergangener, aktueller und zukünftiger Forschung, um Wege zu neuen synthetischen Strategien und neuen Technologien zu eröffnen. Anwendungen von Helicaten sind in folgenden Bereichen denkbar:

Bausteine für helicale, makromolekulare Strukturen mit neuen chiralen und nicht-linearen Eigenschaften^[40], Wirt-Gast-Chemie^[41], Bindung und Spaltung von DNA^[42], Synthese von topologisch interessanten Strukturen wie Kleeblattknoten^[43], Transformation von Licht^[44] und Katalyse^[45].

3. Lanthanoide

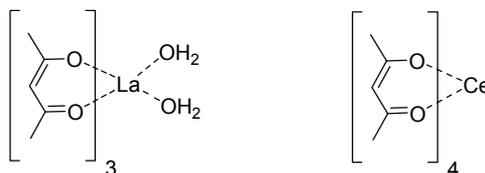
Eine Vielzahl von außergewöhnlichen Anwendungen für Lanthanoidverbindungen^[46] rechtfertigen die rasante Entwicklung der supramolekularen Chemie mit Seltenerdmetallen in den letzten zwei Dekaden.

Die Synthese von definierten Lanthanoid-Komplexen ist wichtig, um den Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften zu verstehen und anschließend in der Entwicklung von neuen Technologien wie Flüssigkristalle^[47], Sensoren^[48] oder lumineszierende Marker^[49] für spezielle biomolekulare Wechselwirkungen anzuwenden. Da es sehr schwierig ist, die Koordination der Lanthanoide zu kontrollieren und sie Koordinationszahlen von 6 bis 10^[50] einnehmen können, stellt die Bildung von definierten supramolekularen Lanthanoid-Strukturen immer noch eine Herausforderung dar. Die am besten untersuchten Liganden hierfür sind Makrozyklen, Kryptanden^[51] oder Podanden^[52], die das Seltenerdmetall einschließen und von Lösungsmittelmolekülen abschirmen. Mit diesen Liganden bilden sich besonders stabile, mononukleare Komplexe. Der Durchbruch der binuklearen Komplexe kam mit der Synthese eines Benzimidazol-Pyridin-Liganden und seiner binuklearen Lanthanoidhelicate^[46]. Die schwachen π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den aromatischen Einheiten unterstützen die Bildung zweikernig dreisträngiger Helicate. Das erste enantiomerenreine Lanthanoid-Helicat wurde 2000 mit einem Dipicolinsäure-Derivat gebildet^[53].



Schema 5: a) Benzimidazol-Ligand zur Synthese binuklearer Lanthanoid-Komplexe;
b) Dipicolinsäure-Ligand zur Herstellung von enantiomerenreinen Helicaten.

Komplexe mit β -Diketonaten sind in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht worden. Die ersten Seltenerd- β -diketonat-Komplexe wurden bereits 1897 von *Urbain* synthetisiert^[54]:



Schema 6: Erste β -Diketonat-Lanthanoid-Komplexe nach Urbain^[54].

Viele β -Diketone sind kommerziell erhältlich und die Synthese der entsprechenden Koordinationsverbindungen ist relativ einfach. Generell bilden Lanthanoide mit β -Diketonaten neutrale dreisträngige Komplexe. Da die Koordinationszahl des eingeschlossenen Ions $KZ = 6$ beträgt, die Lanthanoide allerdings eine höhere KZ von 8 bis 9 bevorzugen, werden Addukte mit Wasser oder Co-Liganden gebildet, um eine koordinative Sättigung zu erreichen. In einigen Fällen beobachtet man auch die Bildung eines viersträngigen Komplexes.

Auf der anderen Seite bieten β -Diketonat-Lanthanoid-Komplexe eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten in den unterschiedlichsten Bereichen:

In der Zeit von 1970 bis 1985 galt den Lanthanoid- β -diketonat-Komplexen das erste Mal große Aufmerksamkeit, als sie erfolgreich als NMR-Shift-Reagentien eingesetzt wurden^[55]. Seit den 90er Jahren finden sie des weiteren Anwendung als elektrolumineszente Materialien in OLEDs^[56], in LCDs^[57], in IR-LEDs^[58], in Flüssigkristallen^[59], als Kontrastmittel für MRT^[60], als Sensoren für Fluoroimmunoessays^[61] und als Katalysatoren^[62].

Für die faszinierenden magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften der Lanthanoide sind die 4f-Elektronen verantwortlich, welche durch die Koordinationssphäre des Metallions stimuliert werden können^[63].

Die für optische Anwendungen ausgenutzten Fluoreszenzemissionen resultieren aus den 4f-4f-Übergängen der Lanthanoide^[64]. Diese Übergänge sind nach den *LaPort*-Regeln spinverboten^[65, 66] und daher sehr schwach. Deshalb ist eine direkte Anregung des Metalls selten zu beobachten. Die Symmetrie des Ions kann durch ein asymmetrisches, externes Kristallfeld aufgehoben werden^[67], wodurch der Übergang erlaubt wird. Dies kann durch die Komplexierung mit organischen Liganden erfolgen. Falls diese chromophor sind, kann das Lumineszenzsignal durch den so genannten „Antennen-Effekt“ noch verstärkt werden^[68]. Bei dieser Methode der indirekten

Anregung wird Energie vom angeregten Tripletzustand des organischen Liganden auf das zentrale Metallion übertragen.

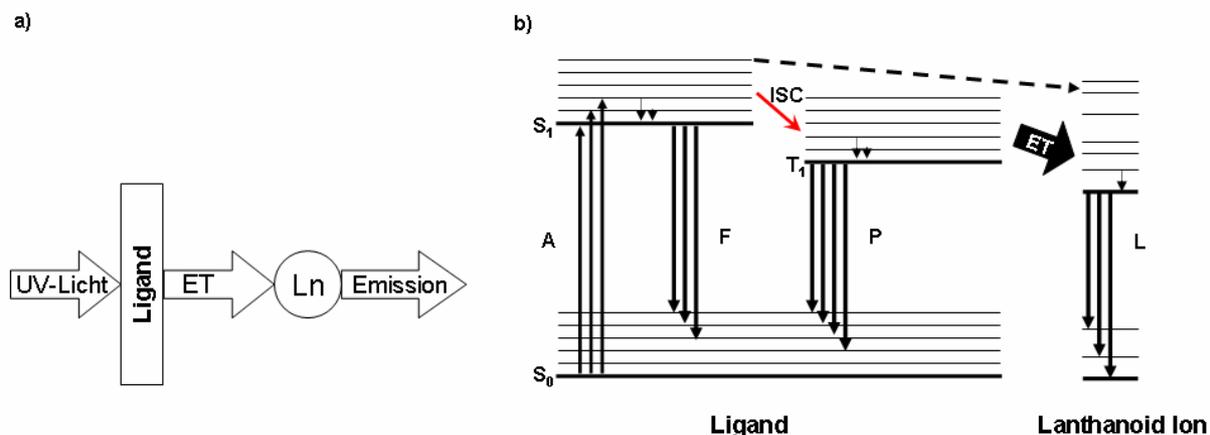


Abbildung 4: a) Schematische Darstellung des „Antennen-Effektes“ durch einen aromatischen, chromophoren Liganden; b) Energie-Level-Diagramm (ISC = Inter-System-Crossing, ET = Energietransfer, A = Absorption, F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz, L = Lumineszenz, S_0 = Singulettgrundzustand, S_1 = angeregter Singulettzustand, T_1 = angeregter Tripletzustand).

Dafür muss die Energie des Tripletzustandes des Liganden größer sein als die Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand des Metalls. Liegen die Energiezustände des Lanthanoids zu hoch, kann es keine Energie vom Liganden aufnehmen. Dieser muss die absorbierte Energie dann in Form von Singulett-Fluoreszenz oder Triplet-Phosphoreszenz abgeben. Mit Hilfe des Energiediagramms nach *Dieke*^[65] und der Austausch-Wechselwirkungs-Theorie nach *Dexter*^[69] kann man berechnen, ob der Tripletzustand des Liganden und der angeregte Zustand des Lanthanoidions miteinander wechselwirken können. Die Effizienz des Energietransfers kann durch die Verkleinerung des Abstandes der Energielevel des Liganden und des Lanthanoidions vergrößert werden^[70]. Dennoch sollte der Abstand mindestens 2000 cm^{-1} betragen, um einen Energierücktransfer auszuschließen^[71]. Haben beide Zustände dieselbe Energie, kann ein Rücktransfer vom Metall zum Liganden stattfinden^[71].

Generell ergibt sich ein sehr effizientes ISC, wenn die Energiedifferenz zwischen dem angeregten S_1 -Zustandes und dem angeregten T_1 -Zustand des Liganden ungefähr 5000 cm^{-1} beträgt und die Differenz zwischen dem T_1 und dem angeregten Zustand des Lanthanoidions $2500\text{ bis }5000\text{ cm}^{-1}$ ^[72]. Ein direkter Energietransfer vom angeregten Singulettzustand des Liganden findet hingegen kaum statt, da dieser sehr kurzlebig ist^[73].

Nur einige Prozent der einfallenden UV-Photonen werden als Lumineszenzsignal emittiert; der Großteil wird durch Phosphoreszenz oder strahlungslose Relaxation abgegeben. Dies führt zu einer Deaktivierung des Triplettzustandes und zu einer Schwächung des Lumineszenzsignales. Zusätzlich können molekularer Sauerstoff, OH- oder CH-Oszillatoren zu einem Quenchen des Lumineszenzsignals führen. Deshalb spielen diese Faktoren eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung der Gesamtquantenausbeute Φ_{Ges} ^[70]:

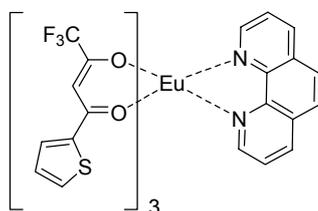
$$\Phi_{\text{Ges}} = \Phi_{\text{ISC}} \cdot \Phi_{\text{ET}} \cdot \Phi_{\text{Ln}}$$

Gleichung 1: Φ_{ISC} = Ausbeute des Triplettzustandes,
 Φ_{ET} = Ausbeute des Energietransfers (Desaktivierung und Quenchen),
 Φ_{Ln} = Ausbeute Lumineszenz des Lanthanoids.

Um eine hohe Effizienz der Energieübertragung vom Chromophor auf das Lanthanoid zu erreichen, müssen Strukturen gefunden werden, die sowohl die Abschirmung des eingeschlossenen Ions als auch die Quantenausbeute des intramolekularen Energietransfers erhöhen.

Liganden mit mehreren Bindungsstellen - wie β -Diketonate - und aromatischen Substituenten haben sich als sehr erfolgreiche Antennensysteme erwiesen^[49]. *Binnemans et al.* konnten zeigen, dass die Einführung von Halogenen in den Antennenliganden die Lumineszenz des eingeschlossenen Lanthanoides verstärkt^[74].

Einer der am besten untersuchtesten β -Diketonat-Lanthanoid-Komplexe ist das Phenanthrolin-Addukt des dreisträngigen Europium(III)-Komplex des 2-Thiophentrifluoroacetonates^[75]:



Schema 7: Phenanthrolin-Addukt des dreisträngigen Europium(III)-2-Thiophentrifluoroacetonat-Komplexes.

Neben Anwendung in der Lasertechnik^[76], finden Komplexe dieser Art aufgrund ihrer roten Phosphoreszenz vermehrt Einsatz in der Entwicklung von OLEDs^[77].

Auch viele andere β -Diketonat-Lanthanoid-Komplexe sind synthetisiert und eingehend untersucht worden^[78].

Damit die Lanthanoid-Komplexe *in vivo*-Anwendungen finden können, müssen sie inert sein. Zusätzlich sollten passende Chromophore eingebaut werden. Dies wird durch systematisch aufgebaute polydentate Liganden gewährleistet, welche die Stabilität der Komplexe erhöhen und die Metallionen von Lösungsmittelmolekülen abschirmen. Die Tendenz der Lanthanoide, hohe Koordinationszahlen einzunehmen, stellt eine Herausforderung beim Design der Liganden dar^[79].

Die Bildung koordinativ abgesättigter Komplexe ist wichtig, um die Koordination von Lösungsmittelmolekülen, die OH-, NH- und CH-Gruppen tragen und die Lumineszenz über eine strahlungslose Deaktivierung quenchen können, zu umgehen^[80].

Es werden hauptsächlich Metalle, die im sichtbaren Bereich emittieren, wie Europium(III), Terbium(III), Samarium(III) und Dysprosium(III), ausgewählt, um Lumineszenzstudien von Lanthanoid-Komplexen durchzuführen. Die ersten beiden Seltenerdmetalle zeigen eine lange Lebensdauer der Lumineszenz (Millisekunden), die einfach zu messen und zu detektieren ist^[81]. Europium ist der stärkste Emitter in der Seltenerdgruppe und seine Komplexe sind für optische Excitations- und Emissionsstudien von speziellem Interesse, da man in diesen Fällen eine hohe Quantenausbeute hat. Des weiteren kann man anhand der Details der Excitations- und Emissionsspektren eine Aussage über die Koordinationsumgebung des Europiums machen, da die 4f-4f-Übergänge und die Reaktionskinetik der angeregten Zustände sehr sensitiv sind für strukturelle Details der Koordinationsumgebung^[82].

II. Aufgabenstellung

Helicate können als einfache Modellsysteme verwendet werden, um den Selbstorganisationsprozess zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit sollen enantiomerenreine Bis- β -diketonate durch eine *Claisen*-artige Kondensationsreaktion hergestellt werden, um anschließend die Bildung von enantiomerenreinen helicat-artigen Komplexen zu studieren. Durch Wahl geeigneter Metalle können den Komplexen unterschiedlichste Funktionen erteilt werden. Besondere Aufmerksamkeit wird in der vorliegenden Arbeit den Seltenerdmetallen gewidmet. Durch den Einsatz von dreiwertigen Lanthanoiden können lumineszierende helicat-artige Komplexe hergestellt werden. Liganden mit mehreren Koordinationsstellen, wie β -Diketonate, haben sich für die Synthese solcher Komplexe als sehr erfolgreich erwiesen. Die in dieser Arbeit synthetisierten Bis- β -diketonat-Liganden sind viel versprechende polydentate Liganden, da sie mit ihren π -Elektronen eine große Absorptionskapazität besitzen, die durch die halogensubstituierten Aromaten noch verstärkt wird.

Die Absorptionsmaxima aller vorgestellten Bis- β -diketonate liegt um 330 nm, was sie für einen Energietransfer („Antennen-System“) auf die Lanthanoide geeignet macht.

Im Speziellen sollte der Zusammenhang zwischen struktureller Kontrolle der Koordinationsumgebung und den daraus resultierenden elektronischen und optischen Eigenschaften systematisch untersucht werden. Unter Ausnutzung supramolekularer Konzepte wurden zwei-, drei- und viersträngige Komplexe mit Liganden unterschiedlicher Struktur und verschiedenen Lanthanoidmetallen hergestellt. Diese wurden anschließend mittels Circular dichroismus-Messungen und Fluoreszenzspektroskopie eingehend untersucht.

Ebenso sollte untersucht werden, inwiefern die Intensität des Lumineszenzsignals durch Bildung von *Lewis*-Addukten der Lanthanoid-Komplexe verändert werden kann.

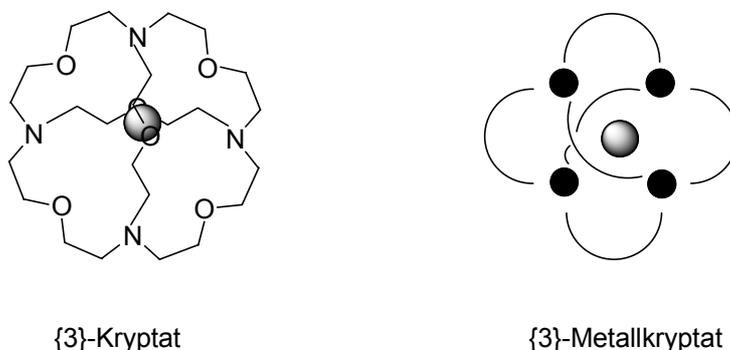
Die *Lewis*-sauen helicat-artigen Komplexe sollten als Katalysatoren bei Oxidations- und Cycloadditionsreaktionen eingesetzt werden. Aufgrund der Enantiomerenreinheit der Komplexe ist eine chirale Induktion zu erwarten.

III. Ergebnisse und Diskussion

1. Catechol-Derivate

Die Basis der supramolekularen Chemie, die intermolekularen Wechselwirkungen, spielen auch in der Natur eine Schlüsselrolle; in hochspezifischen Prozessen wie z.B. Substratbindung durch Enzyme oder Rezeptoren oder bei der Entschlüsselung des genetischen Codes. Dies erklärt auch den engen Zusammenhang der supramolekularen Chemie mit der Bioorganik und -anorganik^[12]. Die dabei interagierenden Komponenten müssen nach dem „Schlüssel-Schloss-Prinzip“ von *Fischer* zueinander komplementär sein; meistens handelt es sich um ein Substrat, dass in eine aktive Tasche oder Seite des Wirtes bindet^[11]. In vielen Fällen handelt es sich bei diesem um eine supramolekulare Struktur, die einen Hohlraum aufspannt, in dem das Gastmolekül gebunden werden kann. Eine grundlegende Bedingung für die Funktion von Enzymen und biologischen Rezeptoren ist die selektive Bindung von Substraten oder Metallionen. Um die dafür notwendigen elektronischen und geometrischen Voraussetzungen zu reproduzieren, wurden verschiedene Modellsystem mit unterschiedlich großen Hohlräumen und elektronischen Eigenschaften synthetisiert^[83, 84]. Als Beispiele seien hier Kronenether, Kryptanden und ihre Einschlußverbindungen genannt^[85, 86].

Ende der 80er Jahre entdeckten *Saalfrank et al.* {3}-Metallkryptate, die zu {3}-Kryptaten topologisch äquivalent sind^[36]. Der Unterschied besteht lediglich in der Substitution des Stickstoffbrückenkopfatomes durch ein Metallion.



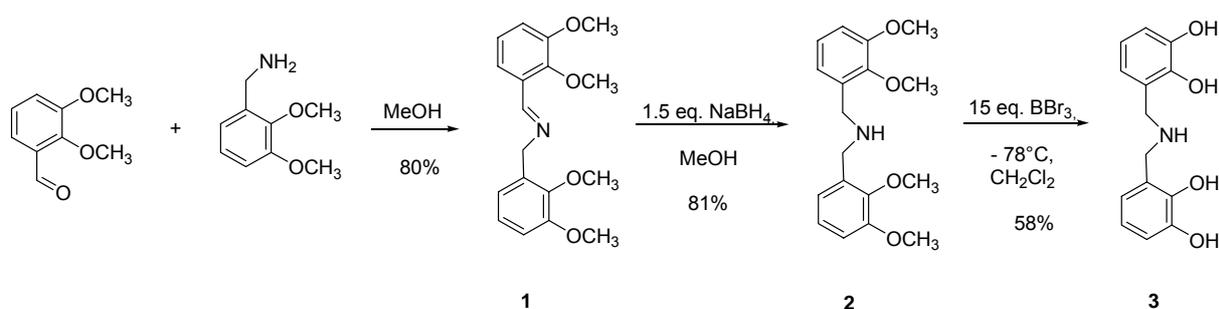
Schema 8: Metallkryptat nach *Saalfrank* als topologisches Äquivalent zu einem Kryptat^[36].

Neben den Bispyridin-Liganden nach *Lehn*^[87], *Piguet*^[88] und vielen anderen Wissenschaftlern werden als Sauerstoffsysteme 1,3-Dicarbonyle und Catechole verwendet^[89].

Albrecht und Mitarbeiter konnten unter Ausnutzung supramolekularer Konzepte Metallkryptate basierend auf Catechol-Liganden synthetisieren^[89], die eine hohe Selektivität für Lithium-^[90] und Natrium- gegenüber Kaliumkationen^[91] zeigen.

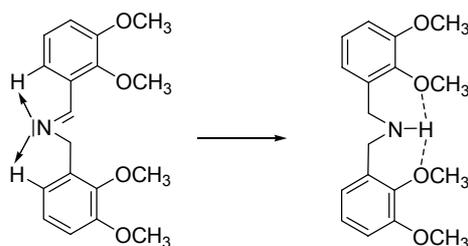
1.1. Ligandensynthese

Aufbauend auf diesen Vorarbeiten wird ein symmetrischer Catechol-Liganden **3-H₄** mit einer Aminfunktion im Alkylspacer synthetisiert und templatgesteuert zu den Titan(IV)-Komplexen **4a** und **4b** umgesetzt.



Schema 9: Synthese des Catecholderivates **3**.

Die erfolgreiche Kupplung des Dimethoxybenzaldehydes mit dem Dimethoxybenzylamin zum Imin **1** erkennt man am Fehlen des Aldehydsignals um 11 ppm im Protonenspektrum und am neuen Signal bei 8.81 ppm für das Iminproton. Zudem zeigt sich im IR-Spektrum ein Peak bei 1647 cm⁻¹ für die C=N-Schwingung. Dieser ist für das Amin **2** nicht mehr zu sehen, aber ein Peak bei 1685 cm⁻¹ für die NH-Funktion. Eine Vereinfachung des Protonenspektrums von vier Signalsätzen beim Imin **1** auf drei Signalsätze für die aromatischen Protonen der Verbindung **2** resultiert aus der vorliegenden C₂-Drehachse im Produkt. Die Änderung des Aufspaltungsmusters ist sowohl auf die gelungene Reduktion wie auch auf eine Konformationsänderung zurückzuführen (Schema 10).



Schema 10: Konformationsänderung des Imins **1** durch Reduktion zum Amin **2**.

Im Imin dreht sich die Stickstofffunktion von den Methoxygruppen weg, da so die Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren zwischen Stickstoff und den Sauerstoffen minimiert wird. Somit kann das freie Elektronenpaar der Imin-Funktion in Wechselwirkung mit dem aromatischen Proton in *ortho*-Position treten, was zu einem komplizierten Abspaltungsmuster (Quartett) im Protonenspektrum führt. Die Umwandlung in das einfachere Muster „dd, t, dd“ im Spektrum desamins **2** deutet darauf hin, dass eine solche Wechselwirkung nicht mehr stattfindet und ist auf eine Konformationsänderung zurückzuführen: Die NH-Funktion ist nach innen zu den Methoxygruppen ausgerichtet. Durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke erfolgt zusätzlich eine Stabilisierung des Systems. Die Verschiebung des Signals der CH₂-Gruppe von 4.87 ppm im Imin **1** auf 3.99 ppm im Amin **2** stützt die Annahme einer konformativen Änderung. Die Methylengruppen unterliegen im Amin **2** keinem anisotropen Effekt mehr durch die Imin-Doppelbindung, was zu einer Verschiebung des Signals zu höherem Feld führt.

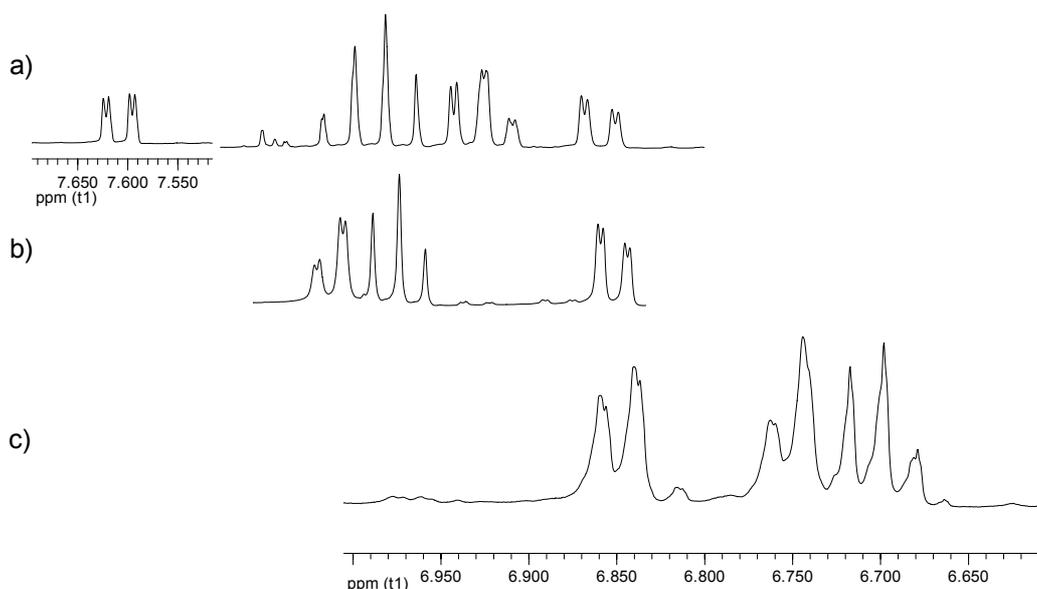


Abbildung 5: Aromatischer Bereich für **a)** Imin **1**, **b)** Amin **2** und **c)** Catechol **3-H₄**.

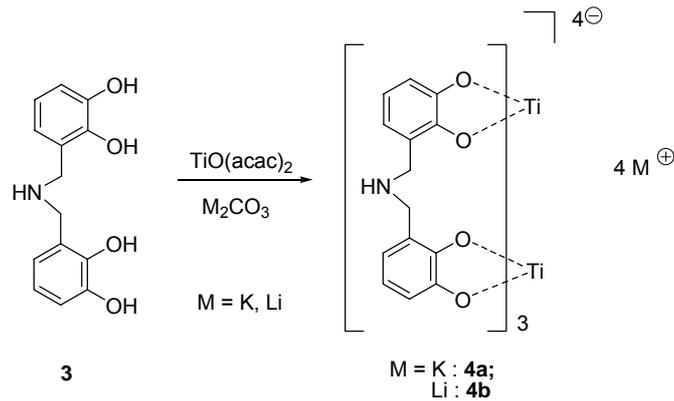
Das Fehlen des Signals der C=N-Gruppe im Kohlenstoffspektrum bei 158.2 ppm und der einfache Signalsatz - bedingt durch die Symmetrie des Moleküls - belegen die erfolgreiche Reduktion.

Ein eindeutiger Beweis für die Entschützung der Methoxygruppen zu Hydroxygruppen ist das Fehlen ihrer Signale im $^1\text{H-NMR}$ - (3.83 und 3.77 ppm) wie auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (55.8 und 60.8 ppm).

Durch die Abstoßung zwischen den Hydroxy- und der Aminogruppe kommt es erneut zu einer Änderung der Konformation, was sich durch eine Tieffeldverschiebung der CH_2 -Signale von 3.99 ppm auf 4.16 ppm im Protonenspektrum bemerkbar macht. Ursache ist ein schwächerer anisotroper Effekt, der durch den größeren Abstand der Methylenlgruppen zu den Aromaten erklärt werden kann. Dies wird ebenfalls durch das IR-Spektrums des Catechols **3-H₄** deutlich, denn für die NH-Funktion ergibt sich eine Verschiebung des Peaks von 1685 cm^{-1} nach 1620 cm^{-1} , was auf die Konformationsänderung zurückzuführen ist. Des weiteren ist der Peak der O-CH₃-Schwingung bei 1266 cm^{-1} und 1077 cm^{-1} nicht mehr zu beobachten, stattdessen tritt ein Peak bei 1286 cm^{-1} für die C-OH-Schwingung auf.

1.2. Brenzcatechin-Titan(IV) Helicate

In Anlehnung an die Untersuchungen zur Helicatbildung von methylenverbrückten Catechol-Derivaten mit Titan(IV) von *Albrecht*^[92, 94], werden die Amincatechol-Derivate ebenfalls mit Titan(IV) komplexiert. Dazu wird Ligand **3-H₄** mit 2.5 eq. Kalium- oder Lithiumcarbonat deprotoniert und anschließend mit 0.6 eq. Titanoylacetylacetonat versetzt. Nach Aufreinigung an Sephadex erhält man $\text{Ti}_2\mathbf{3}_3\text{K}_4$ (**4a**) in 6 % Ausbeute und $\text{Ti}_2\mathbf{3}_3\text{Li}_4$ (**4b**) in 15 % Ausbeute, jeweils als rote Feststoffe (Schema 11).



Schema 11: Templatgesteuerte Synthese der zweikernig dreisträngigen Brenzcatechin-Titan(IV) Komplexe mit Lithium und Kalium.

Die erfolgreiche Komplexierung des Liganden mit Titanylacetylacetonat führt zu zweikernig dreisträngigen Komplexen, was durch ESI-Messungen bestätigt wird.

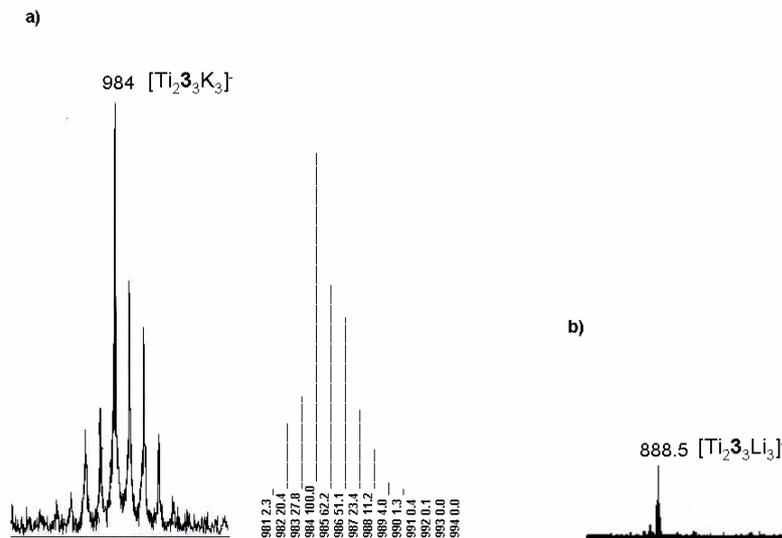
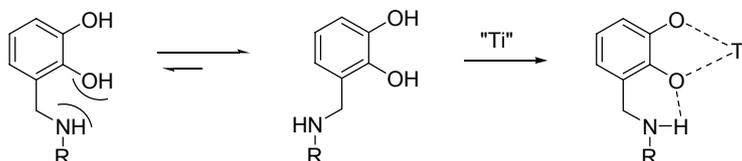


Abbildung 6: ESI-Spektren im Negativmodus der Brenzcatechintitankomplexe mit a) Kalium- (**4a**) und b) Lithiumionen (**4b**) als Template.

Ein weiteres entscheidendes Indiz für die erfolgreiche Komplexierung des Liganden zeigt sich im IR-Spektrum. Die Bande der C-O-Bindung verschiebt sich von $\nu = 1022 \text{ cm}^{-1}$ nach $\nu = 1260 \text{ cm}^{-1}$.

Ein eindeutiger Beweis für die Bildung der Titan(IV)-Komplexe **4a** und **4b** ist die Verschiebung der Catechol-Protonen und die Veränderung des Aufspaltungsmusters im Protonenspektrum. In beiden Komplexen sind die Signale zu höherem Feld hin verschoben. Im Fall des Komplexes **4a** verändert sich die „dd, dd, t“- Aufspaltung zu einer „dd, t, dt“-Aufspaltung, für den Komplex **4b** ist lediglich ein Multipllett zu sehen. Ursache ist wiederum eine Konformationsänderung: Im freien Liganden wird sich die

NH-Funktion von den Catechol-OH-Gruppen aufgrund der Abstoßung zwischen den Protonen wegdrehen. Durch die Komplexierung und der damit verbundenen Deprotonierung ist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu der NH-Funktion möglich. Dazu dreht diese sich in Richtung der Sauerstoffdonoren.



Schema 12: Konformationsänderung der Catecholeinheiten durch templatgesteuerte Komplexierung freien Liganden **3-H₄** mit Titan(IV).

Voraussetzung für diese Flexibilität in dem System ist die freie Drehbarkeit im Spacer durch die CH₂-Gruppen und die NH-Funktion.

Die Hochfeldverschiebung der aromatischen Signale ist weiterhin auf eine direkte Koordination des Gegenions über die Sauerstoffatome der Catecholateinheiten an den Komplex zurückzuführen. Damit ist eine Konformationsänderung verbunden, was in einer Veränderung der chemischen Umgebung der Protonen und in einer Aufspaltung der Signalen resultiert. Dies wird besonders für die aromatischen Protonen des Komplexes **4a** des Kaliumsalzes deutlich. Aus den Doppeldubletts bei 6.75 und 6.85 ppm im freien Liganden **3** wird ein Triplett bei 6.48 und ein Doppeldublett bei 6.65 ppm. Das Triplett bei 6.69 ppm verändert sich zu einem Dublett vom Triplett bei 6.37 ppm. Das Verhältnis der Intergrale von 1:1:1 deutet darauf hin, dass es sich auf einen hochsymmetrischen Komplex handelt, was durch die Signale der Methylenprotonen mit einem Integral von 1:1 bestätigt wird. Durch die räumliche Nähe der Methylenprotonen zu den aromatischen Ringen erfahren sie einen veränderten anisotropen Effekt, was zu einer chemischen Verschiebung ihrer Signale führt: das Singulett bei 4.16 ppm im freien Liganden **3-H₄** ist in zwei Dubletts bei 4.32 und 3.80 ppm aufgespalten. Die Aufspaltung der Signale kommt durch die Diastereotopie der Methylengruppen zustande (Abb. 7).

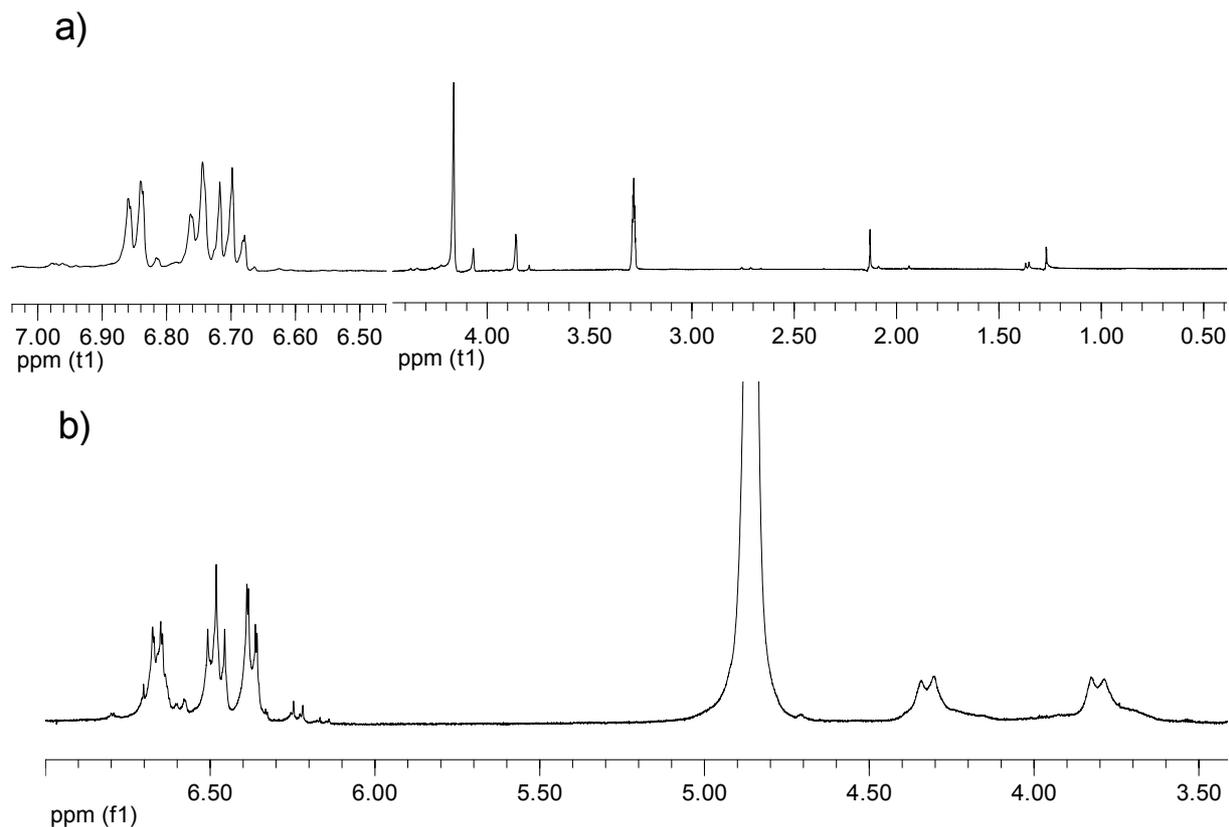


Abbildung 7: Protonenspektrum **a)** Catecholliganden **3-H₄** und **b)** des Brenzcatechin-Titan(IV) Komplexes mit Kalium (**4a**).

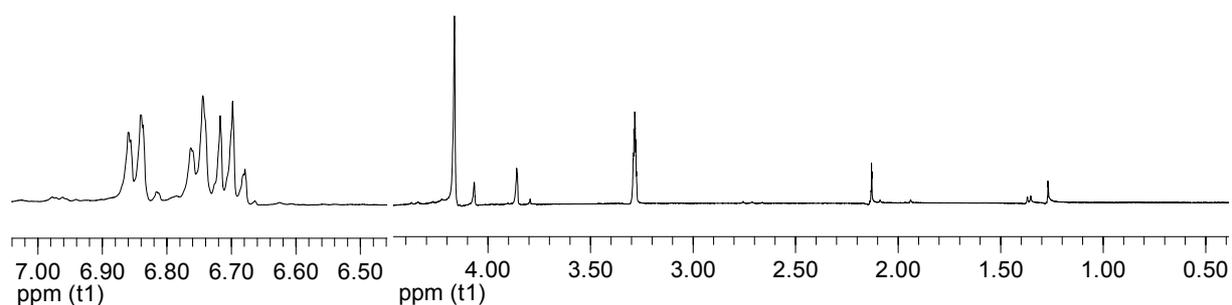
Aufgrund der Ergebnisse von *Albrecht et al.*^[93, 94] ist für dieses Catechol-System mit einer pseudo-C₃-Brücke eine mesohelicale Struktur zu erwarten. Die Aufspaltung der aromatischen und methylenischen Protonen deutet auf diastereotope Protonen hin. Eine Unterscheidung zwischen Helicat und der *meso*-Form ist anhand der NMR-Spektren nicht möglich.

Durch die in Schema 12 dargestellte Ausbildung einer Wasserstoffbrücke vom Amin zum Brenzcatechinsauerstoff kommt es zu einer leicht gepressten Struktur, die einen Hohlraum aufspannt, der groß genug ist, um ein Kaliumion einzubinden, aber zu groß ist für ein Lithiumion. Dies wird durch den Vergleich der NMR-Spektren beider Komplexe **4a** (Abb. 7) und **4b** (Abb. 8) deutlich.

Für das Lithiumsystem ergeben sich sowohl für die aromatischen wie auch die Methylenprotonen breite Multipletts bei 6.36 bzw. um 3.85 ppm. Im Gegensatz zum Spektrum des Kalium-Komplexes, wo klar getrennte Signale für alle drei aromatischen Protonen und auch für die beiden Methylgruppen zu erkennen sind.

Scharfe Signale der Methylenprotonen für den Kalium-Komplex im Gegensatz zum Lithium-Komplex deuten auf eine hohe Selektivität für Kalium hin. Die resultierenden Komplexe sind stabiler und es findet kein oder nur ein sehr langsamer Austauschprozess zwischen den in der inneren und äußeren Sphäre gebundenen Kaliumionen statt^[96]. Des weiteren kann man aufgrund der scharfen Signale davon ausgehen, dass nur eine langsame Racemisierung (eine Umwandlung der beiden chiralen, oktaedrisch koordinierten Titanzentren) zwischen den beiden Diastereoisomeren stattfindet ($\Delta\Delta \leftrightarrow \Lambda\Lambda$ oder $\Lambda\Delta \leftrightarrow \Delta\Lambda$), obwohl wegen der Flexibilität und Länge des verwendeten Spacers ein schneller Austausch denkbar wäre^[95].

a)



b)

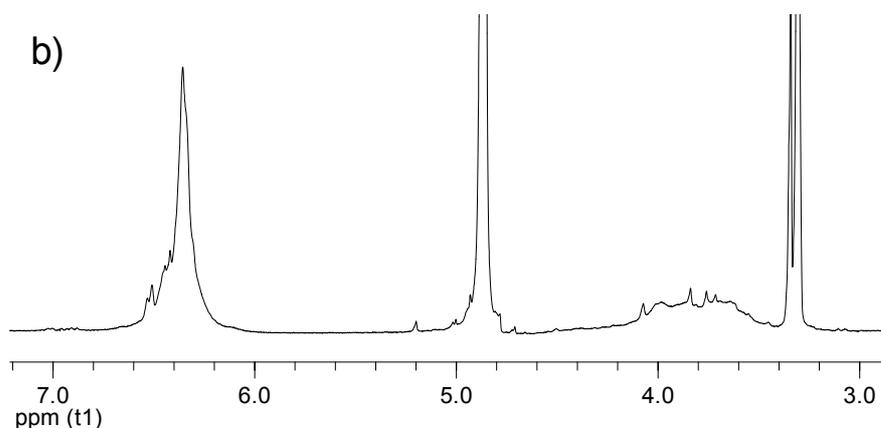


Abbildung 8: Protonenspektrum **a)** des Catecholliganden **3-H₄** und **b)** des Brenzcatechin-Titan(IV) Komplexes mit Lithium (**4b**).

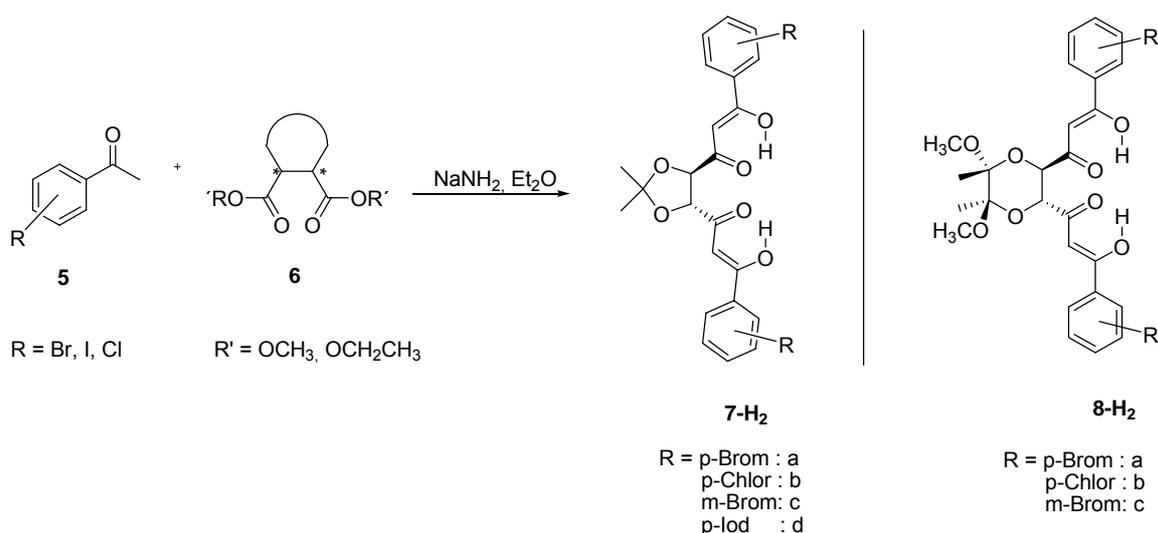
Der im Komplex **4b** erzeugte Hohlraum ist zu groß, um einen stabilen Komplex, wie im Falle des Kaliums, zu bilden. Deshalb kommt es zu einem Austausch zwischen dem Ion im Innenraum und denen in der äußeren Koordinationsumgebung. Diese Destabilisierung des Komplexes ermöglicht eine schnelle Racemisierung, was ebenfalls die breiten Signale im Protonenspektrum erklärt^[92].

2. Bis- β -Diketonate

Die weiteren Untersuchungen befassen sich mit enantiomerenreinen Bis- β -diketonat Liganden zur Darstellung und Untersuchung von helicat-artigen Komplexen, insbesondere der Seltenerdmetalle.

2.1. Allgemeiner Syntheseweg

Der prinzipielle Syntheseweg zur Herstellung der Liganden ist bereits aus der Arbeit von Schmid^[96] bekannt: Nach einer *Claisen*-artige Kondensationsreaktion werden die jeweiligen Ketonderivate **5** mit entsprechenden chiralen Spacern **6** zu den Bis- β -diketonaten **7-H₂** und **8-H₂** verknüpft:



Schema 13: Allgemeine Synthese der Bis- β -diketonat Liganden **7-H₂** und **8-H₂** nach einer *Claisen*-artigen Kondensationsreaktion.

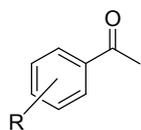
2.2. Variation der Reaktionsbedingungen der *Claisen*-artigen

Kondensation

Um den Einfluss des Substitutionsmusters und der Struktur des Spacers auf den Selbstorganisationsprozess der Helicate zu untersuchen, werden verschiedene Komponenten für **5** und **6** ausgewählt. Zudem soll durch diese Variation eine Optimierung der *Claisen*-artigen Kondensationsreaktion nach Schmid^[96] mit

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

moderaten Ausbeuten von 20% erfolgen. Substituenten **R** (Schema 14) mit verschiedenen elektronischen und geometrischen Eigenschaften sollen die Reaktivität der Komponente **5** erhöhen.



5

R = p-Br, p-I, p-Cl, p-NO₂, p-NH₂, p-OH, p-OCH₃, p-CH₃, p-OSiMe₃, p-Ph, p-(4-Br)Ph, m-Br, o-Br

Schema 14: Für die *Claisen*-artige Kondensationsreaktion eingesetzte Ketonderivate **5**.

Des weiteren wird statt des aromatischen Systems ein ^tButyl-Rest und ein heteroaromatisches 2-Acetylpyridin eingesetzt.

Da durch die Veränderung des Ketonderivates keine Verbesserung der Ausbeute bei einer Umsetzung mit dem ketalgeschützten Weinsäurediethylester **6a** erzielt werden kann, werden Derivate mit verschiedenen funktionellen Gruppen **R'** und Diolschutzgruppen **R** (vgl. Tabelle 1) eingesetzt.

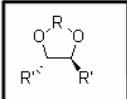
	R			
	R'	C(CH ₃) ₂	(CCH ₃ OCH ₃) ₂	[Si(^t Pr) ₂] ₂ μ-O
CO ₂ C ₂ H ₅	6a			
CO ₂ CH ₃	6c	6b	6e	6f
COCl	6d			

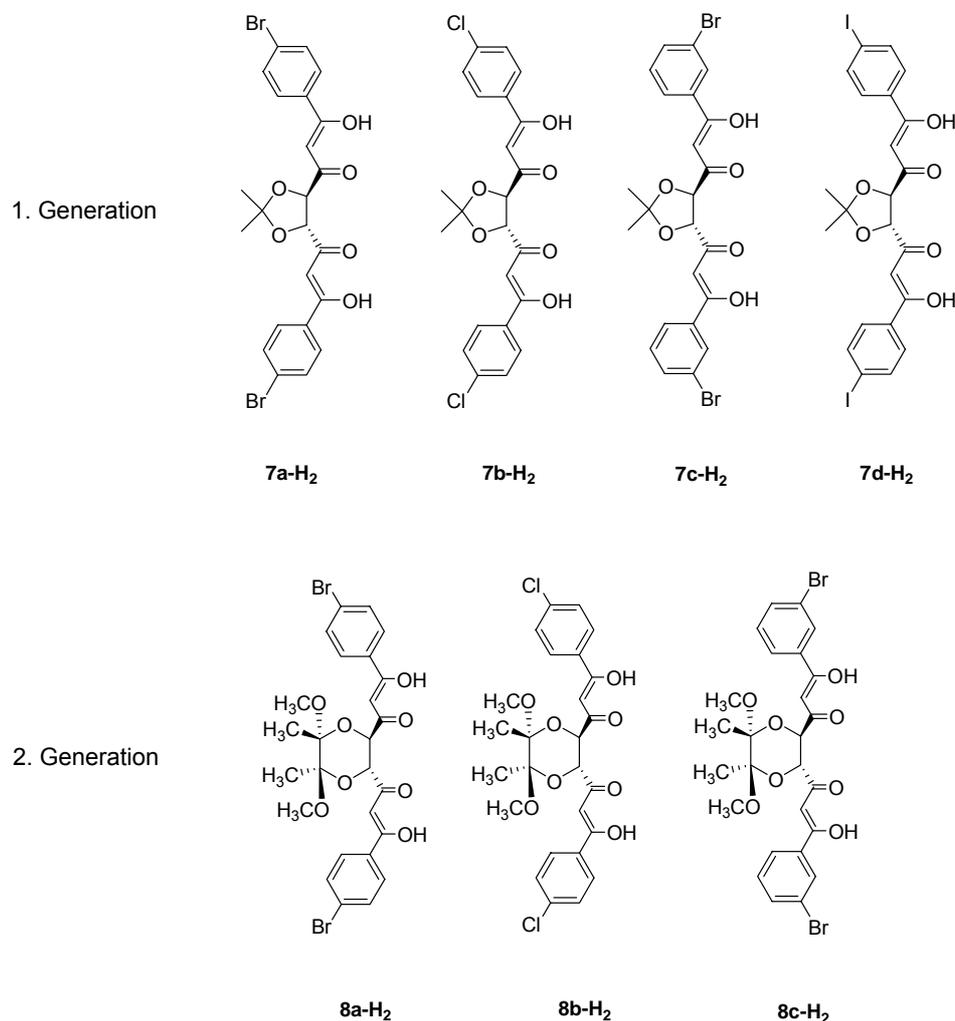
Tabelle 1: Verwendete chirale Spacerderivate **6** zur Synthese von Bis-β-diketonaten.

Die Einführung der sterisch anspruchsvollen Diphenylschutzgruppe (**6f**) soll die Aufreinigung des Produktes durch Kristallisation erleichtern.

Trotz Variation der Reaktionsbedingungen, d.h. Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel, Basen, Reaktionszeiten und Temperaturen, führt die Kondensationsreaktion nur teilweise zu den gewünschten β-Diketonaten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Folgende Liganden konnten sauber erhalten werden und standen für die Komplexierungen zur Verfügung:



Schema 15: Enantiomerenreine Bis- β -diketonat Liganden zur Synthese von helicat-artigen Komplexen.

Für die Darstellung der Liganden **7b-H₂**, **7c-H₂** und **8a-H₂** bis **8c-H₂** sind jeweils verschiedenste Änderungen der Reaktionsbedingungen gegenüber der Synthese von **7a-H₂** und **7d-H₂** nach Schmid^[96] erforderlich.

Die NMR-Spektren aller Bis- β -diketonat-Liganden in CDCl₃ zeigen, dass diese Verbindungen fast ausschließlich in ihrer Bis-Enolform vorliegen. Für die Dioxolanderivate wird dies durch ein Signal bei 15.7 ppm und für die Dioxanderivate bei 15.6 ppm mit einem jeweiligen Integral von einem Proton im ¹H-NMR-Spektrum bewiesen, welche durch die Enolprotonen zustande kommen. Dies wird durch scharfe Signale der entsprechenden vinyllischen Protonen bei 6.6 ppm für die Dioxolanderivate und bei 6.4 ppm für die Dioxanderivate mit einem Integral von

jeweils einem Proton bestätigt. Des weiteren beobachtet man im Infrarotspektrum des Feststoffes eine Bande um $\nu \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$, was auf über Wasserstoffbrücken gebundene Hydroxyl- bzw. Carbonylgruppen hindeutet. Diese Hydroxy-Sauerstoff-Wasserstoffbrücken und der somit ausgebildete Sechsring führen zu einem pseudo-konjugierte π -Elektronensystem. Es erfolgt eine Stabilisierung dieses Tautomers, sodass es gegenüber der Ketoform bevorzugt gebildet wird.

Des weiteren ist die Anordnung des Liganden im Festkörper von besonderem Interesse, um die Gleichgewichtslage der Tautomerie aber auch die bevorzugte relative Orientierung der β -Diketonat Fragmente zu untersuchen. Die Schakal-Darstellung der Röntgenstrukturanalyse des Liganden **7a-H₂** bestätigt, dass beide β -Diketonat Gruppen auch im Festkörper in der Enolform vorliegen und eine unterschiedliche räumliche Orientierung haben (Abb. 9).

Die von *Saalfrank*^[36b], *Pikramenou*^[49] und *Lindoy*^[97] verwendeten achiralen β -Diketonat Liganden beinhalten alle einen 1,4-Abstand zwischen den β -Diketonat Fragmenten, was zu einem Winkel der Koordinationsvektoren von 120° führt. Die β -Diketonat Einheiten orientieren sich in dieselbe Raumrichtung.

Im Falle der β -Diketonate nach *Albrecht* haben die metallbindenden Einheiten einen 1,3-Abstand, das zu einem Winkel der Koordinationsvektoren von 133° führt. Durch die (*R,R*)-konfigurierten Chiralitätszentren weisen die beiden β -Diketonat Einheiten in unterschiedliche Raumrichtungen, wodurch eine helicale Windung im Liganden erzeugt wird.

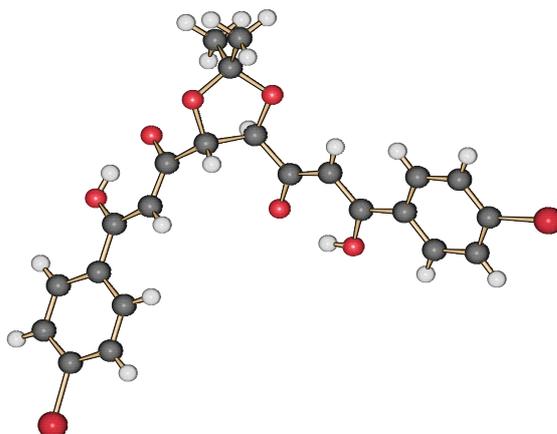


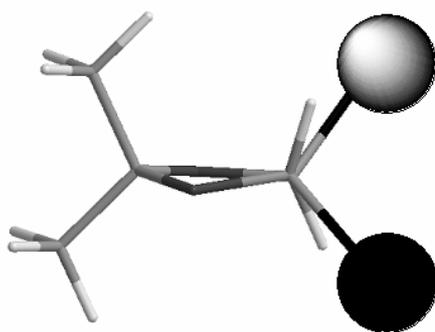
Abbildung 9: Schakal-Darstellung des Liganden **7a-H₂**, wie er durch Röntgenstrukturanalyse im Festkörper beobachtet wird^[98].

Der Winkel zwischen dem Enol- und Carbonylsauerstoffatom jeder Diketon-Einheit beträgt 121° . Dies untermauert die Ausbildung eines stabilisierenden Sechsrings mit einem pseudo-konjugierten π -System.

Der Ligand kristallisiert in einer orthorhombischen Struktur, in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Weitere kristallographische Daten sind im Anhang zu finden.

Albrecht et al. konnten zeigen, dass der Ligand **7a-H₂** eine hohe Tendenz zur Bildung von Helicaten^[99, 100] besitzt, was auf der helicalen Windung durch die (*R,R*)-Konfiguration beruht. Die β -Diketonsubstituenten nehmen pseudo-äquatoriale Positionen ein, wodurch es zu einer deutlich unterschiedlichen Ausrichtung der Metallbindungsstellen kommt. Auch im Fall des Ligandensystems **8** führen die (*R,R*)-konfigurierten Chiralitätszentren dazu, dass die β -Diketonsubstituenten äquatoriale Positionen einnehmen. Da das Gerüst des Sechsrings allerdings in einer Sesselform vorliegt, weisen die äquatorialen Positionen hierbei in ähnliche Raumrichtungen und die Metallbindungsstellen stehen näher zueinander als im Ligand **7a-H₂**. Eine Koordination von Metallen führt zu helicaten-artigen Komplexen, in denen die rechtsgängige helicale Windung, die durch den chiralen Spacer erzeugt wird, durch die räumliche Nähe der Metall-Donor-Einheiten weniger stark ausgeprägt ist. Diese scheint nicht auszureichen, um eine ähnlich Neigung zur Helicatbildung zu bewirken, wie bei Liganden auf Dioxolanbasis. Somit scheinen die Dioxanliganden eine ungeeignete Struktur für die Bildung von helicalen Komplexen zu besitzen.

a)



b)

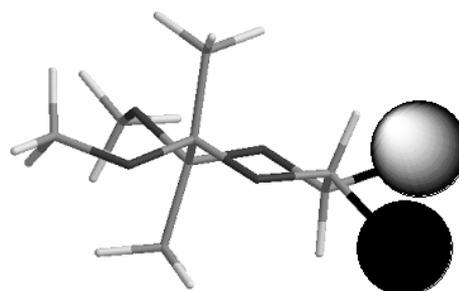


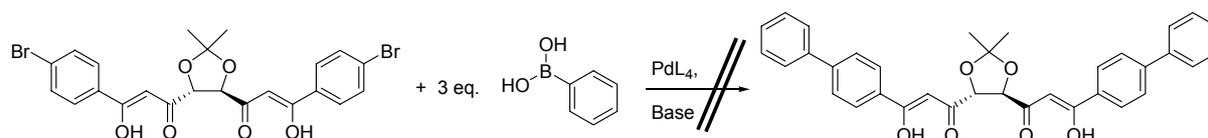
Abbildung 10: Modelldarstellungen **a)** des Fünfringgerüsts des Ligandensystems **7**, **b)** des Sechsringgerüsts des Ligandensystems **8**.

Auf die Ergebnisse der Komplexbildungsstudien beider Liganden wird in Kapitel 4 und 6 eingegangen.

2.3. Alternative Synthesestrategien

Alternative Syntheserouten sind fehlgeschlagen. Hier seien *Fries-Umlagerung*^[101, 102], *Cupratchemie*^[103] und *Knoevenagel-Reaktion*^[104] genannt.

Ferner wurde an Ligand **7a-H₂** eine *Suzuki-Kupplung*^[105, 106] durchgeführt, die allerdings nicht zum gewünschten Bis-biphenyl-diketon führte. Der Grund hierfür liegt in einer Kupplung zweier Boronsäuremoleküle oder in der Insertion des Palladium in eine C,C-Bindung^[107]:

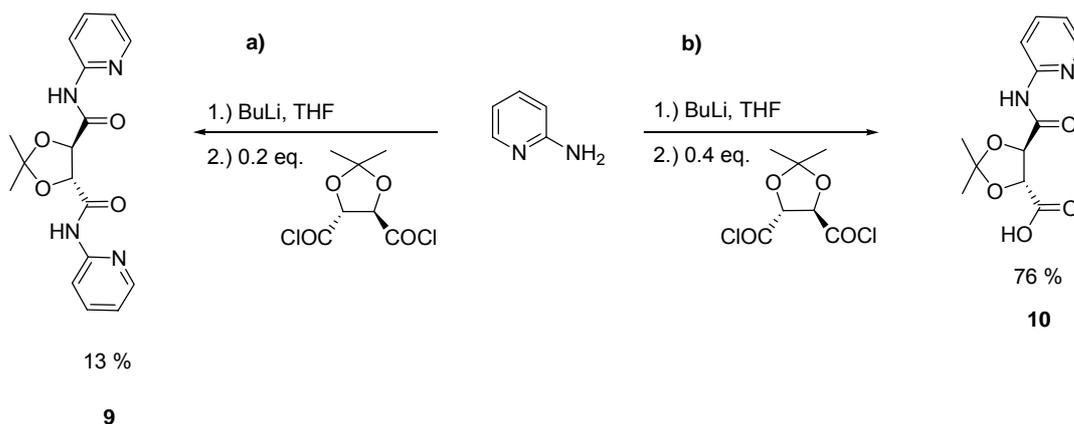


Schema 16: Erfolgreiche Suzuki-Kupplung an einem β -Diketonat.

Da mit einem Überschuß an Base gearbeitet wird, liegt die Vermutung nahe, dass die beiden Stereozentren deprotoniert werden und anschließend das Palladium η^3 -artig gebunden werden kann. Dieser Mechanismus erklärt auch die erfolgreiche Kupplung an einem helicat-artigen Gallium(III)-Komplex^[108], denn durch die Donorfunktion der Sauerstoffe wird zusätzlich Elektronendichte zum Metall verschoben, wodurch die Insertion des Palladiums erleichtert wird.

3. N,O-Liganden

Neben den Bis- β -diketonat-Liganden wurde ein enantiomerenreiner gemischter Ligand mit einem Stickstoff- und einem Sauerstoffdonor synthetisiert. Ausgehend von 2-Aminopyridin kann durch eine Lithiierung und anschließende Kupplung mit dem Säurechlorid **6d** des ketalgeschützten Weinsäurederivates der Ligand **9** in 13% Ausbeute erhalten werden.



Schema 17: Synthese des **a)** gemischten N,O-Liganden **9** und **b)** des Monokupplungsproduktes **10**.

Durch entsprechende Veränderung der Stöchiometrie kann auch das Monokupplungsprodukt **10** in Ausbeuten von 76% erhalten werden.

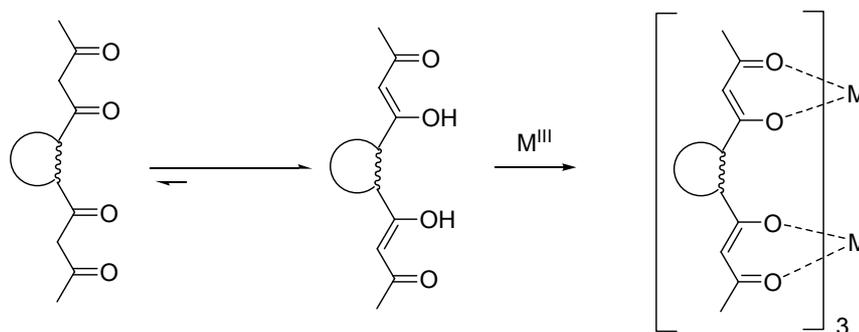
Umsetzungen der Carbonsäure bzw. des Esters **6a** mit dem 2-Aminopyridin über Kupplungsreagentien wie HBTU, EDC, DCC oder CDI sind fehlgeschlagen.

Im Anschluss wird der Ligand **9** mit Cobalt(II)chlorid und Gallium(III)nitrat zu den entsprechenden zwei- bzw. dreisträngigen helicat-artigen Komplexen umgesetzt. Eine Produktidentifikation über NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie war allerdings nicht möglich.

4. Helicat-artige Komplexe mit d-Elementen

Der Einsatz von Stickstoffdonor-Liganden, wie Oligopyridyl- oder Oligo-2,2-bipyridyl-Liganden, in der Koordinationschemie und zum Aufbau von supramolekularen Strukturen wie Helicaten ist in den vergangenen Jahren intensiv untersucht worden^[27, 109, 110]. Bis- β -diketonate zeigen ähnliches Potential zur Bildung von supramolekularen Strukturen und wurden erstmals 1980 von *Fenton* zur Synthese eines zweikernig zweisträngigen Komplexes eingesetzt^[111]. Einige Jahre später griffen *Christou*^[112] und *Saalfrank*^[36b] dies auf, um dreisträngige Helicate aufzubauen.

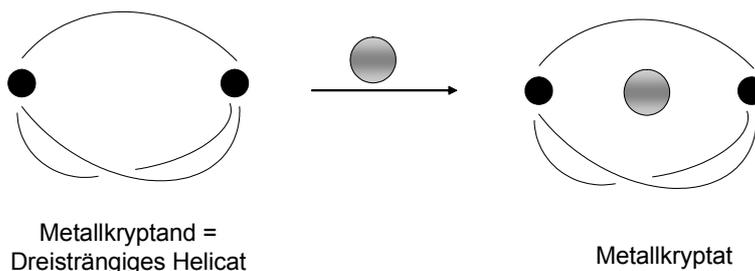
Der pseudo-aromatische Sechsring zwischen den Enolaten und dem Metallion führt zu einer besonders starken elektronischen und magnetischen Wechselwirkung^[113].



Schema 18: Keto-Enol-Gleichgewicht eines Bis- β -diketonates und Komplexierung mit dreiwertigen Metallionen zu dreisträngigen Helicaten unter Ausbildung eines pseudo-aromatischen Sechsringes.

β -Diketonate tragen eine zweifach negative Ladung, weshalb sie mit dreiwertigen Metallionen neutrale Komplexe der Struktur M_2L_3 bilden.

Saalfrank konnte unter Einsatz von Bis- β -diketonaten zweikernig dreisträngige Helicate synthetisieren, die - als {2}-Metallkryptanden^[114] - nach Behandlung mit Basen wie K_2CO_3 entsprechende {2}-Metallkryptate bilden (Schema 19). Diese Systeme können als Modelle zur Untersuchung von Transportvorgängen in der Natur oder zur Funktionsweisen von Enzymen genutzt werden.



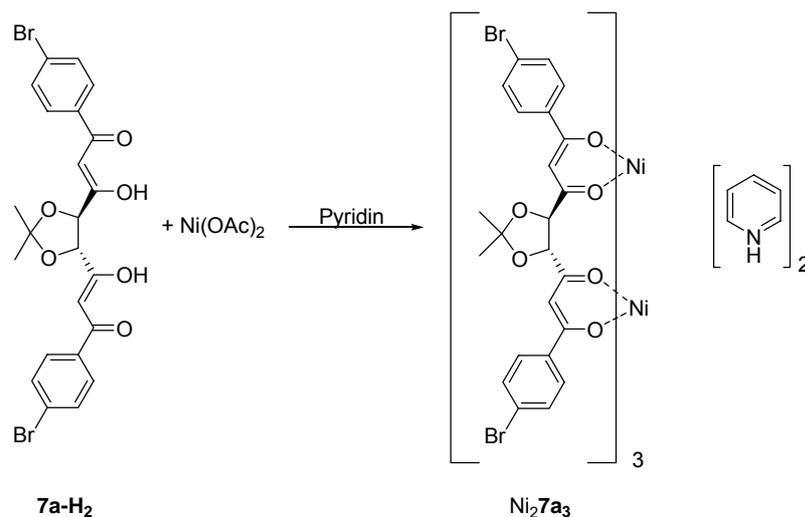
Schema 19: Schematische Illustration zur Darstellung eines Metallkryptaten durch Umsetzung der Metallkryptanden mit Alkalimetallsalzen nach *Saalfrank*^[36].

Da die von *Saalfrank* verwendeten Bis- β -diketonate achiral sind, erhält man ein racemisches Gemisch der beiden enantiomeren Helicate (Λ, Λ und Δ, Δ).

Um enantiomerenreine Metallkryptanden zu erhalten, muss chirale Information in das Molekül eingebaut werden. *Albrecht* konnte durch den Einbau eines chiralen Spacers in das Ligandenrückgrat enantiomerenreine, helicat-artige Metallkryptanden bilden^[100, 115]. Diese können als Kationenrezeptoren fungieren. Das dreisträngige Gallium(III)- wie auch Eisen(III)-Helicat zeigen eine Selektivität für Lithiumionen, nicht aber für Natrium- oder Kaliumionen. Röntgenkristallographische Untersuchungen zeigen, dass es sich bei beiden Komplexen um rechtsgängige Helicate handelt, deren Metallzentren Δ, Δ konfiguriert sind. Der aufgespannte Hohlraum ist groß genug, um kleine Moleküle aufzunehmen, was durch das eingeschlossene Wassermolekül im Falle des Gallium(III)-Komplexes in der Festkörperstruktur bestätigt wird^[100]. Die Ausbildung von chiralen Hohlräumen macht die kryptat-artigen Helicate interessant für Transportvorgänge oder Katalyse. Entsprechende enantiomerenreine Komplexe können in der enantioselektiven Synthese eingesetzt werden^[116]. Da die helicat-artigen Komplexe nach *Albrecht* die chirale Information bereits in ihrem Ligandenrückgrat tragen, wird kein weiteres chirales Auxiliär benötigt, wodurch die Reaktionsführung wesentlich vereinfacht wird.

4.1. Komplexe mit Nickel(II) (d^8)

In Anlehnung an die Vorarbeiten von Schmid zu dreisträngigen helicat-artigen Komplexen^[96] wird ein zweikernig dreisträngiger Nickel(II) Komplex (**11**) hergestellt. Dazu werden drei Äquivalente des Liganden **7a-H₂** unter Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel und Base mit zwei Äquivalenten Nickel(II)acetat umgesetzt.



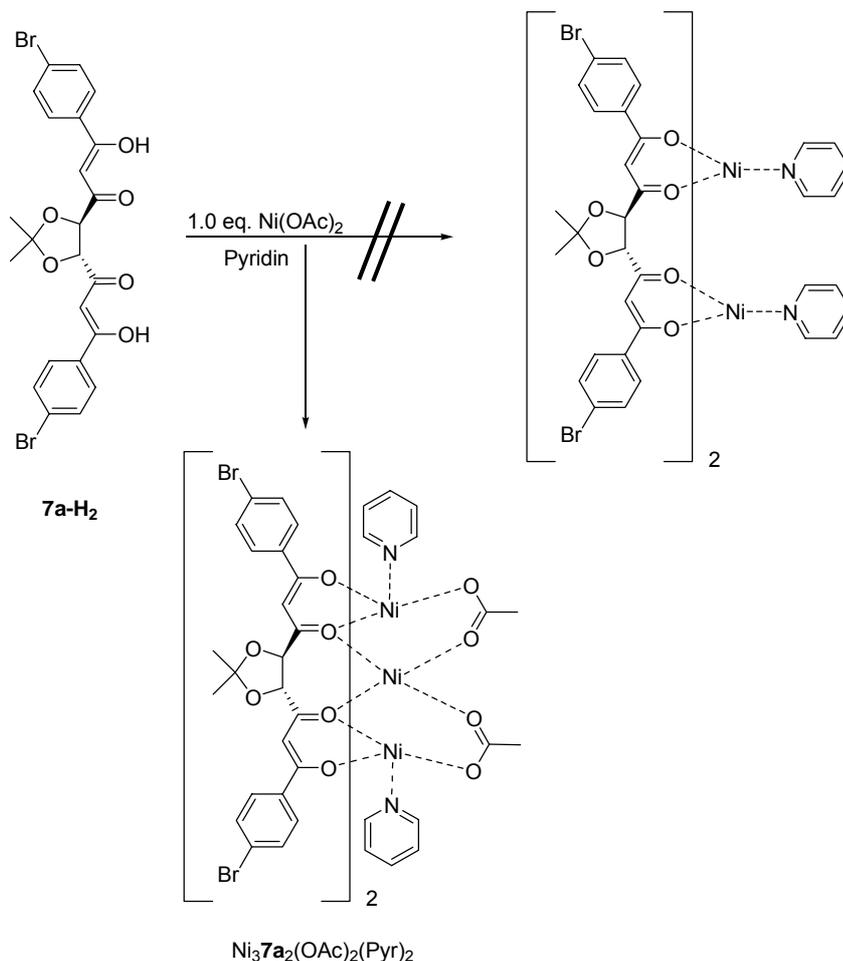
Schema 20: Synthese des zweikernig dreisträngigen Nickel(II) Komplexes Ni_27a_3 (**11**).

Der dreisträngige Komplex **11** wird durch ESI-Messungen im negativen Modus durch einen Peak bei $m/z = 1791$ für das Natriumaddukt des Produktes nachgewiesen. Das IR-Spektrum bestätigt dies durch eine Verschiebung der Carbonylbanden von 1594 cm^{-1} und 1163 cm^{-1} zu 1513 cm^{-1} und 1435 cm^{-1} .

Hierbei sind die Metalle allerdings koordinativ abgesättigt, was sie für die Katalyse uninteressant macht. Da es sich weiterhin um einen stabilen Komplex mit einer starken Metall-Donor-Bindung handelt, kann auch die Generierung einer für den Katalysezyklus notwendige freie Koordinationsstelle durch Dissoziation eines Liganden nur schwer stattfinden.

Deshalb wird ein zweikernig zweisträngiger Komplex synthetisiert, der Pyridin als Co-Liganden trägt, die leicht abzuspalten sind, um eine freie Koordinationsstelle für das Substrat zu generieren. Zur Darstellung des enantiomerenreinen katalytisch aktiven Nickel(II)-Komplexes werden jeweils ein Äquivalent des Liganden **7a-H₂** und ein Äquivalent $Ni(OAc)_2(H_2O)_4$ in Pyridin miteinander umgesetzt. Statt des erwarteten

zweikernig zweisträngigen Komplexes wird ein dreikernig zweisträngiger Nickel(II)-Komplex **12** erhalten^[117].



Schema 20: Synthese des dreikernig zweisträngigen Nickelkomplexes $\text{Ni}_3\mathbf{7a}_2(\text{OAc})_2(\text{Pyr})_2$ (**12**).

Das Positiv-FAB-Massenspektrum zeigt bei $m/z = 1488$ einen Peak für den dreikernigen Komplex **12** mit einem Acetat-; einem Pyridin- und zusätzlichen vier Wassermolekülen. Im Infrarotspektrum des grünen Feststoffes erkennt man die Carbonylbanden bei 1512 cm^{-1} und 1430 cm^{-1} , die wiederum durch die Komplexierung verschoben sind.

In den Komplexen **11** und **12** liegen jeweils oktaedrische Koordinationsgeometrien vor, sodass paramagnetische high-spin Komplexe resultieren, deren Kernresonanzspektren breite und stark verschobene Signale aufweisen, die nicht eindeutig auszuwerten sind.

Die Molekülstruktur in Abbildung 11 zeigt, dass die beiden externen Nickelatome je ein Pyridin als Co-Liganden tragen und durch Acetationen abgesättigt sind. Das dritte Nickelatom befindet sich im Inneren des Moleküls und ist durch die Acetate mit den

beiden anderen verbrückt. Aus Übersichtsgründen sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet

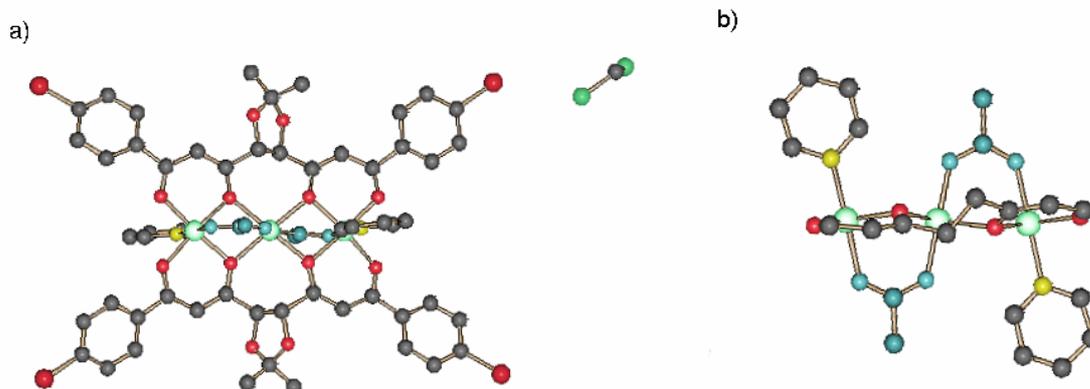


Abbildung 11: Schakal Darstellung der Röntgenkristallstruktur des dreikernig zweisträngigen Nickelkomplexes **12** (mit CH₂Cl₂); **a)** Seitenansicht auf die Ligandenebene, **b)** Seitenansicht entlang der Ligandenebene (reduzierte Darstellung).

Durch die Koordination des Metalls ergibt sich eine Vergrößerung des Winkels zwischen den beiden koordinierenden Sauerstoffen einer β-Diketonat Einheit von 120.9° im freien Liganden auf 124.6° im Komplex und für den Winkel zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff eine Vergrößerung von 119.8° auf 125.7°. Zudem erfolgt eine Verkürzung des Abstandes zwischen dem Kohlenstoff- und Sauerstoffatom von 1.266 Å im freien Liganden auf 1.237 Å im Komplex.

Der Abstand zwischen den externen Nickelatomen und den inneren Sauerstoffen beträgt 2.021 bzw. 2.031 Å. Der zwischen dem zentralen Nickelatom und diesen verbückenden Sauerstoffen beträgt 2.094 bzw. 2.107 Å. Der größere Abstand basiert auf der Koordination von zwei Sauerstoffen unterschiedlicher β-Diketonat-Einheiten. Diese stehen in einem 1,4-Abstand zueinander und nicht wie bei den externen Nickelatomen in einem 1,3-Abstand. Zudem fällt auf, dass die Abstände der externen Nickelatome zu den Sauerstoffen derselben β-Diketonat-Einheit unterschiedlich sind. Der Abstand zu den nicht verbrückenden, äußeren Sauerstoffen beträgt nur 1.988 bzw. 1.996 Å. Der längere Bindungsabstand der inneren Sauerstoffe kommt durch die Verbrückung des Zentralatoms zustande.

Zwischen den Metallen und den β-Diketonat-Sauerstoffen ergibt sich ein Winkel von 92°, d.h. dass die Metalle quadratisch planar durch die β-Diketonate umgeben werden. Für das innere Nickelatom ist wegen des 1,4-Abstandes der Donoratome ein größerer Winkel von 100° zu beobachten. Insgesamt sind die Nickelatome verzerrt oktaedrisch koordiniert.

Der Winkel zwischen allen drei Nickelatomen und den jeweils *trans* ständigen koordinierenden Sauerstoffen beträgt 177° , d.h. dass die beiden Liganden in einer Ebene liegen. Daraus resultiert ebenfalls ein Winkel von 177° zwischen den drei Nickelatomen. Die Abweichung von einem „idealen“ Wert von 180° beruht auf der rechtsgängigen, helicalen Windung des Liganden. Der Winkel zwischen den Acetatsauerstoffatomen, den externen Nickelatomen und den Stickstoffen der Pyridinliganden beträgt 178° , d.h. auch sie liegen in einer Ebene. Zwischen einem externen Nickelatom, einem äußeren β -Diketon Sauerstoff und einem Pyridin Stickstoff resultiert ein Winkel von 95° , somit stehen beiden Ebenen orthogonal zueinander.

Von den Komplexen **11** und **12** werden Circular dichroismusmessungen in CH_2Cl_2 durchgeführt. Um eine Aussage über eine mögliche Konfiguration des dreisträngigen Nickel(II)-Komplexes **12** zu machen, werden die Spektren mit dem des dreisträngigen Gallium(III)-Helicates^[96] verglichen. Dieser weist eine Δ,Δ -Konfiguration an beiden Metallzentren auf, die durch die rechtsgängige helicale Drehung der Liganden erzeugt wird.

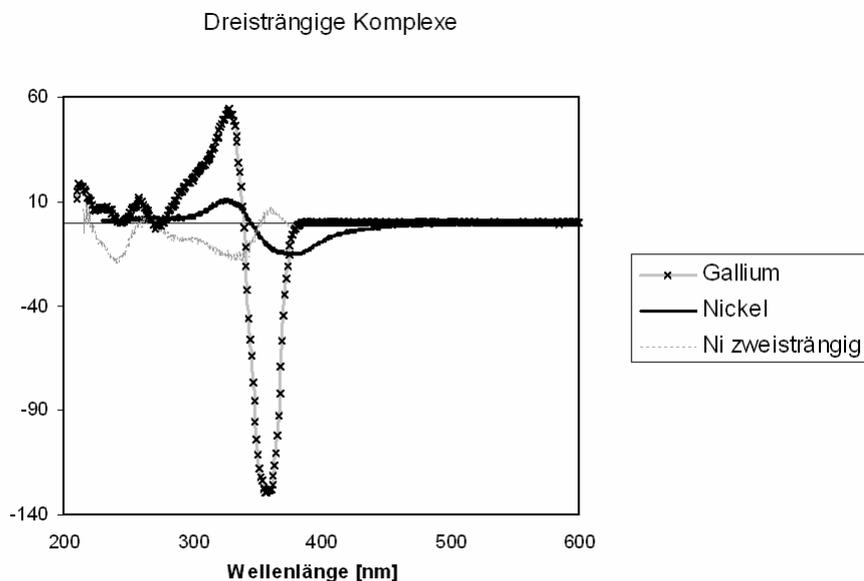


Abbildung 12: Circular dichroismusspektrum von $\text{Ni}_2\mathbf{7a}_3$ (**11**), $\text{Ni}_3\mathbf{7a}_2(\text{OAc})_2(\text{Pyr})_2$ (**12**) und $\text{Ga}_2\mathbf{7a}_3$ in CH_2Cl_2 .

Man erkennt, dass das Spektrum des Komplexes **11** dem des dreisträngigen Gallium(III)-Komplexes sehr ähnlich ist: beide zeigen ein negatives CD-Couplet. Diese Coupletts kommen durch Coulomb-Wechselwirkung der elektrischen

Übergangsmomente der Chromophore zustande, wenn diese sich in räumlicher Nähe zueinander befinden und chiral angeordnet sind. D.h. der Anregungszustand kann sich über alle vorhandenen Chromophore des Systems delokalisieren^[118a]. Durch diese „gekoppelten Oszillatoren“^[118b] kommt es zu einer Ladungsrotation, die mit einem magnetischen Übergangsmoment verbunden ist. Die Größe und relative Geometrie der Übergangsdipolmomente bestimmen Form und Intensität des Cotton-Effektes, der durch die Exciton-Wechselwirkungen zweier oder mehrerer entarteter Zustände erzeugt wird. Sind elektrisches und magnetisches Übergangsmoment parallel, ist das Signal positiv; Antiparallelität führt zu einem negativen Signal und beides zeigt sich durch ein CD-Couplett oder auch Exciton-Kupplung^[119]. Unter der Annahme, dass die chirale Information von den Stereozentren der Liganden auf die Metalle übertragen wird, ist für die Metallkomplexe, im Gegensatz zu den unkomplexierten Liganden, eine höhere Intensität der Signale zu erwarten. Dies bezeichnet man als „mechanische Kopplung“^[120].

Weitere Ausführungen sind in Kapitel 6.3. zu finden.

Zwar ist das CD-Couplett des Nickel(II)-Komplexes leicht zu höheren Wellenlängen verschoben, aber es zeigt sich im langwelligen Zweig ein negatives *Cotton*-Signal bei 371 nm und anschließend im kurzwelligen Zweig ein positives bei 323 nm, die durch π - π^* -Übergänge der Liganden zustande kommen. Für den Gallium(III)-Komplex beobachtet man die Maxima bei 356 nm und 236 nm. Die Übereinstimmung der Spektren lässt darauf schließen, dass auch im dreisträngigen Nickelkomplex **11** eine Δ, Δ -Konfiguration an beiden Metallzentren vorliegt und es sich um einen rechtsgängigen, helicalen Komplex handelt. Diesen beiden Spektren ist auch das des freien Liganden **7a-H₂** analog, das erst bei 337 nm ein negatives und bei 296 nm ein positives *Cotton*-Signal aufweist. Das bedeutet, dass der Ligand im Komplex dieselbe Konformation einnimmt, wie in unkomplexierter Form und dass nur ligandenzentrierte Übergänge stattfinden.

Das Spektrum des zweisträngigen Komplexes **12** ist wesentlich komplizierter und zeigt mehrere *Cotton*-Signale. Zuerst erkennt man ein sehr schwaches negatives *Cotton*-Signal bei 378 nm, des weiteren gibt es zwei negative Signale bei 332 und 239 nm. Die positiven *Cotton*-Signale zeigen sich bei 359 nm und 267 nm. Zudem gibt es bei 288 nm eine deutliche Schulter. Der Grund dieses komplexen Spektrums ist die geringe Symmetrie der Verbindung. Wie aus der Molekülstruktur (Abb. 11) ersichtlich, handelt es sich um eine verzerrt oktaedrischen Koordinationspolyeder, in

dem die Liganden nur eine leichte rechtsgängige Drehung einnehmen. Dadurch kommt es zu einer unterschiedlichen Anordnung der Liganden - und somit auch der Chromophore - was zu einem veränderten Spektrum führt. Die relative Orientierung der Chromophore, wie auch ihre Anzahl, haben einen Einfluss auf die Intensität und die Struktur des Spektrums^[121]. Zusätzlich zu den Liganden befinden sich im zweisträngigen Komplex noch Pyridinsubstituenten, die ebenfalls chromophore Eigenschaften haben und somit eine zusätzliche Excitonwechselwirkung induzieren^[122]. Neben diesen intranuklearen Excitonwechselwirkungen (also zwischen den Chromophoren, die an dasselbe Metall gebunden sind) kann es noch internukleare Excitonkopplungen geben, d.h. zwischen den Chromophoren an zwei unterschiedlichen Metallen^[121].

Für beide Komplexe ist eine Kopplung zwischen den Metallzentren nicht auszuschließen.

Der große Unterschied der beiden Komplexe besteht in ihren Eigenschaften. Denn eine Lösung des dreikernigen Komplexes $\text{Ni}_3\mathbf{7a}_2$ (**12**) in CH_2Cl_2 zeigt Fluoreszenzaktivität, im Gegensatz zum tripelhelicalen Komplex $\text{Ni}_2\mathbf{7a}_3$ (**11**), der in Lösung nicht fluoresziert.

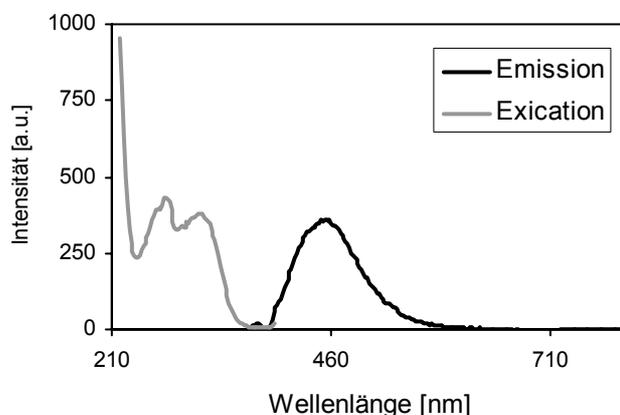


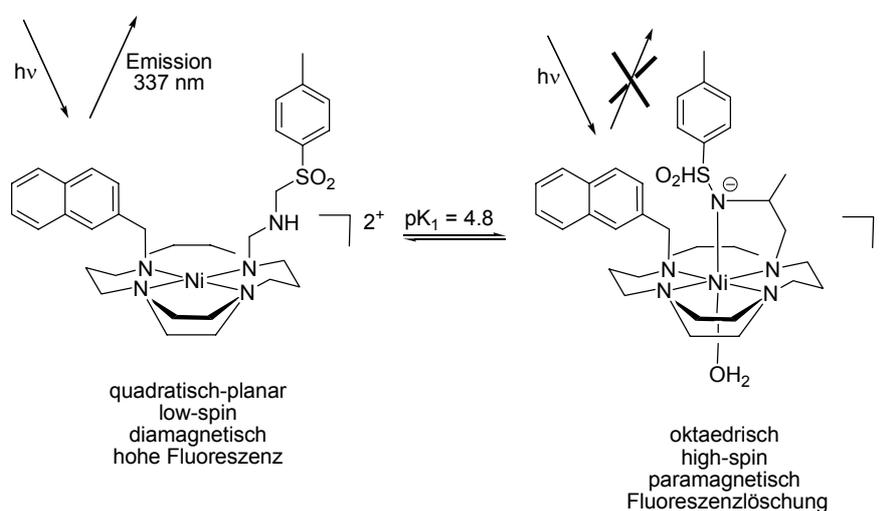
Abbildung 13: Emissionsspektrum des Komplexes **12** nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 345 nm und das resultierende Excitationsspektrum des Signals für die Emission bei 454 nm.

Das Emissionssignal bei 454 nm resultiert aus einem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang des Liganden. Der dreisträngige Komplex zeigt wegen seiner symmetrischen Struktur keine Fluoreszenz; des weiteren ermöglicht die hohe Symmetrie eine Auslöschung des Fluoreszenzsignals durch die CH-Oszillatoren des Lösungsmittels. Zudem fehlen hier

die zusätzlichen Pyridinchromophore, die im Falle des zweisträngigen Komplexes Energie absorbieren und auf den Liganden übertragen.

Auch der reine Ligand **7a-H₂** zeigt in CH₂Cl₂-Lösung keine Fluoreszenz.

Die Fluoreszenzeigenschaften basieren also auf der Symmetrie des Komplexes. Nickel(II)ionen nehmen vorwiegend eine tetraedrische high-spin oder - bei starken Liganden wie Cyanid - quadratisch-planare low-spin Koordinationsgeometrie ein^[98]. Sind die Liganden allerdings weniger stark, wie z.B. Wasser oder Ammoniak, so kann durch Promotion der beiden freien Elektronen in ein höheres Niveau ein d²sp³-Orbital gebildet werden. Es resultiert ein paramagnetischer high-spin Komplex mit einem verzerrt oktaedrischen Koordinationspolyeder. Dieser zeigt Fluoreszenzaktivität. Dagegen konnten *Fabrizzi* und Mitarbeiter einen high-spin Nickel(II)-Komplex herstellen, der Fluoreszenz inaktiv ist. Sie zeigten, dass durch eine pH-Wert-Änderung die Geometrie eines Nickel(II)-Komplexes von quadratisch-planar hin zu oktaedrisch verändert werden kann. Dies impliziert eine Modifikation der Elektronenkonfiguration und des Spinzustandes, sodass aus dem diamagnetischen low-spin-Komplex ein paramagnetischer high-spin-Komplex wird, der keine Fluoreszenzaktivität zeigt^[123].



Schema 22: Abhängigkeit der Fluoreszenzaktivität von der Koordinationsgeometrie des Nickel(II) Ions nach *Fabrizzi*^[123].

Solche Systeme finden Anwendung als molekulare Schalter, ebenso als redox- und temperaturabhängige Spingleichgewichte.

Durch Reaktion des Liganden **7d-H₂** mit 2/3 bzw. 1.5 Äquivalenten Ni(OAc)₂(H₂O)₄ können die zwei- und dreisträngigen Komplexe **13** und **14** synthetisiert werden. ESI-Massenspektren belegen im negativen Modus mit einem Peak bei m/z = 2091 das Natriumaddukt des dreisträngigen Komplexes und im positiven Modus bei m/z = 1523 den zweisträngigen Komplex mit einem Acetatanion.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass man mit Nickel(II) Ionen zwei- und dreisträngige helicat-artige Komplexe in Abhängigkeit von der Stöchiometrie bilden kann, die zudem unterschiedliche Eigenschaften besitzen.

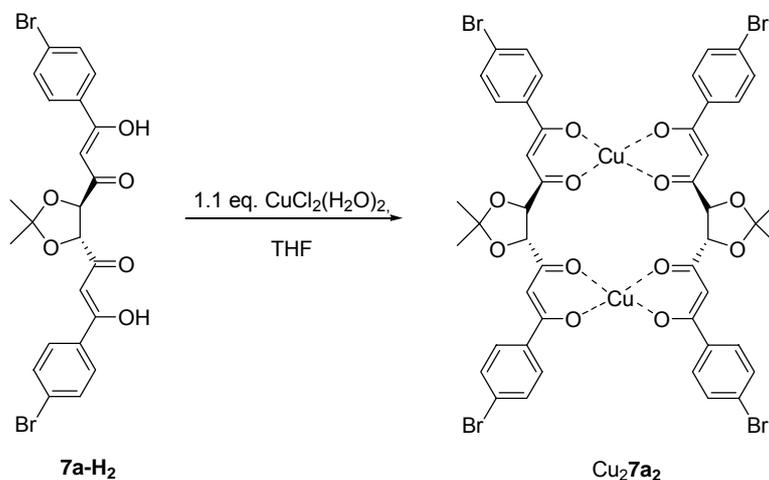
Analoge Synthesen der zweikernig dreisträngigen und dreikernig zweisträngigen Komplexe mit dem Liganden **8a-H₂** führen zu Produktgemischen. Lediglich eine Stöchiometrie von 1 : 1 führt zu einem Aggregat, das im MS-MS-Spektrum ein Signal für den zweikernig zweisträngigen Komplex Ni₂**8a₂** (**15**) bei m/z = 1366 zeigt.

4.2. Komplexe mit Kupfer(II) (d⁹)

Um den Einfluss des Metalls - in Form seiner bevorzugten Koordinationseigenschaften - auf die Bildung von Helicaten zu untersuchen, werden Komplexierungen mit Kupfer(II) durchgeführt. Aufgrund der Elektronenkonfiguration des Kupfer(II) Ions ist eine oktaedrische Koordinationsumgebung zu erwarten. Allerdings ist diese bei d⁹-Systemen instabil, was durch eine *Jahn-Teller*-Verzerrung 1. Ordnung behoben werden kann^[124]. Dadurch wird die oktaedrische Koordinationsgeometrie in eine quadratische (Bi)Pyramide verzerrt.

Zweikernig zweisträngige Komplexe

Hierzu werden 1.0 Äquivalente des Liganden **7a-H₂** mit 1.1 Äquivalenten CuCl₂(H₂O)₂ und einem Überschuss an Base umgesetzt (Schema 23).



Schema 23: Synthese des zweikernig zweisträngigen Kupfer(II) Komplexes Cu₂7a₂ (**16**).

APCI-Messungen im Positivmodus zeigen für den protonierten Komplex einen Peak bei $m/z = 1229$. Die IR-spektroskopische Untersuchung des grünen Feststoffes zeigt eine Verschiebung der Bande der Carbonylschwingung von 1594 cm^{-1} und 1163 cm^{-1} im freien Liganden **7a-H₂** zu 1550 cm^{-1} und 1491 cm^{-1} im Komplex mit Kupfer.

Weitere Untersuchungen bezüglich Stöchiometrie und Struktur der resultierenden Komplexe haben gezeigt, dass sich immer ein zweikernig zweisträngiger Komplex bildet, unabhängig vom eingesetzten Verhältnis Metall : Ligand.

Komplexierungsversuche mit Ligand **7d-H₂** führen zu nicht identifizierbaren Komplexgemischen bzw. Polymeren.

Pyrazin-Addukt

Der Komplex Cu₂7a₂ (**16**) kann als dinukleare, planare Plattform dienen, um größere supramolekulare Strukturen zu generieren. Unter der Annahme, dass das Kupfer(II) Ion THF als Coliganden trägt ergibt sich eine quadratisch pyramidale Geometrie am Kupfer, das somit fünffach koordiniert ist. Durch Verwendung von difunktionalen 1,4-heterozyklischen Basen wie Pyrazin, Bipyridin oder Azopyrazin kann eine

treppenartige Verbrückung mehrerer dinuklearer Komplexe zu ausgeweiteten Aggregaten kommen^[97].

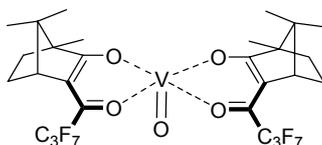
Hierzu wird der Komplex $\text{Cu}_2\mathbf{7a}_2$ (**16**) mit 5 eq. Pyrazin in THF umgesetzt. Es konnte keine supramolekulare Überstruktur beobachtet werden, aber ein zweikernig zweisträngiger Komplex $\text{Cu}_2\mathbf{7a}_2(\text{Pyz})_3$ (**17**) mit drei Pyrazin-Coliganden. Eine Verbrückung der beiden Kupferzentren miteinander über diese Stickstoffheterozyklen ist durchaus denkbar.

4.3. Komplexe mit anderen zweiwertigen Metallen

Komplexierungsversuche mit Mangan(II) (d^5) und Zink(II) (d^{10}) sind trotz Variation der Reaktionsbedingungen fehlgeschlagen.

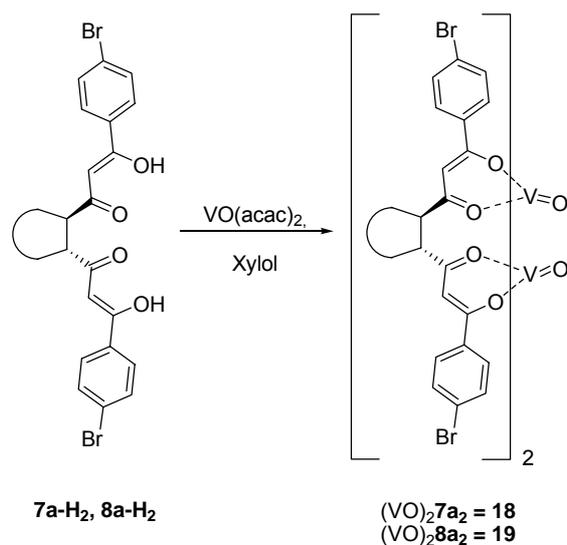
4.4. Komplexe mit Vanadium(IV) (d^1)

β -Diketonat-Komplexe sind von fast jedem Übergangsmetall bekannt^[125] und es gibt eine Anzahl von Reaktionen, die diese katalysieren. Hierbei beinhalten enantioselektive Reaktionen fast ausschließlich Metallkomplexe mit Campher- β -diketonat-Derivaten. *Togni* hat entsprechende Oxovanadium-Komplexe als erfolgreiche Katalysatoren bei einer Hetero-*Diels-Alder* Reaktion eingesetzt^[126].



Schema 24: Oxovanadium-Komplex auf Campher- β -diketonat Basis als chiraler Katalysator für Hetero-*Diels-Alder* Reaktionen nach *Togni*^[126].

Zur Darstellung eines chiralen Oxovanadium(IV)-Komplexes werden die Liganden **7a-H₂** und **8a-H₂** mit jeweils 1 Äquivalent Vanadylacetylacetonat in Xylol zur Reaktion gebracht (Schema 25).



Schema 25: Synthese der Vanadium(IV) Komplexe $(VO)_2 7a_2$ (**18**) und $(VO)_2 8a_2$ (**19**).

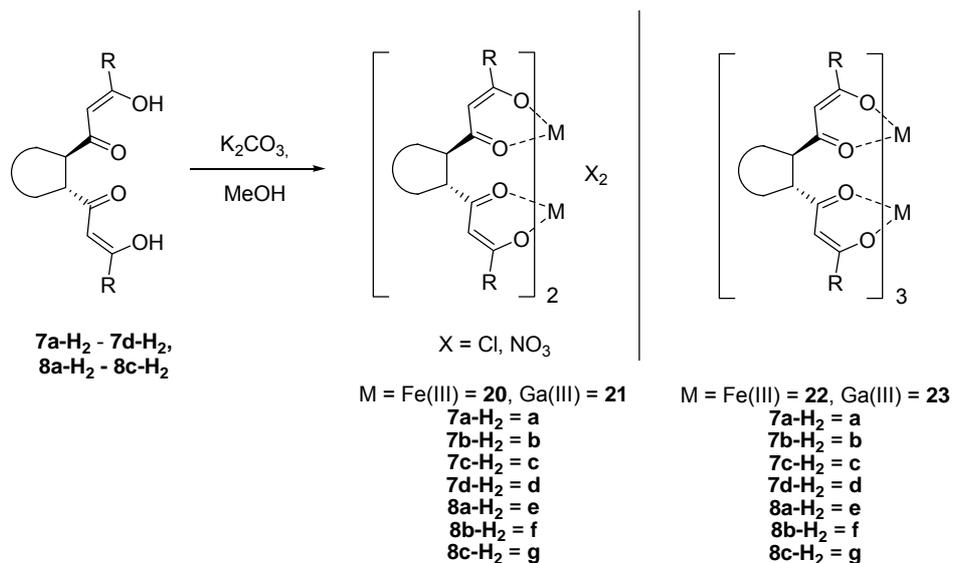
Die resultierenden Komplexe sind fünffach koordiniert und sollten - ähnlich wie für Kupfer(II) - eine quadratisch pyramidale Geometrie einnehmen.

Beide Komplexe werden durch ESI-Massenspektren im positiven Modus charakterisiert. Im IR-Spektrum sieht man bei 1679 cm^{-1} bzw. 1607 cm^{-1} und 1549 cm^{-1} bzw. 1557 cm^{-1} die Banden der C=O-V-Bindung und bei 1482 cm^{-1} bzw. 1505 cm^{-1} die der C-O-V-Bindung. Die V=O-Schwingung ergibt eine Bande bei 984 cm^{-1} bzw. 958 cm^{-1} .

Auf die katalytische Aktivität dieser beiden Komplexe wird in Kapitel 5.2. eingegangen.

4.5. Komplexe mit Eisen(III) (d^5) und Gallium(III) (d^{10})

Um den Einfluss des Substitutionsmusters und der Rückgratstruktur des Liganden auf den Selbstorganisationsprozess zu untersuchen, werden in Anlehnung an die dreisträngigen Gallium(III)- und Eisen(III)-Komplexe des Liganden **7a-H₂** nach Schmid^[96] zwei- und dreisträngige Komplexe der Liganden **7b-H₂**, **7c-H₂**, **7a-H₂**, **8a-H₂**, **8b-H₂** und **8c-H₂** dargestellt. Hierzu werden die Liganden mit den Metallsalzen Eisen(III)chlorid und Gallium(III)nitrat in entsprechenden Verhältnissen Metall : Ligand = 1 : 1 bzw. 2 : 3 mit Base in MeOH umgesetzt (Schema 26).



Schema 26: Allgemeine Synthese der zweikernig zwei- und dreisträngigen Eisen(III) und Gallium(III) Komplexe.

Komplexe mit Eisen(III) (d^5)

Die folgende Tabelle 2 gibt Auskunft, welche Eisen(III)-Komplexe gezielt synthetisiert werden konnten und welche Auswirkungen die Veränderung der Stöchiometrie auf die Komplexbildung hat.

Ligand	Stöchiometrie Metall:Ligand	Komplex	Ausbeute
7c-H₂	2:3	22c	48 %
7d-H₂	2:3	22d	50 %
7a-H₂	3:2	20a	n.b.
8a-H₂	1:1	-	-
8a-H₂	2:3	-	-

Tabelle 2: Gezielte Synthese von zweikernig mehrsträngigen Eisen(III)-Komplexen.

Unter Verwendung der Liganden **7** können gezielt zweikernig dreisträngige helicat-artige Komplexe **20a**, **22c** und **22d**, unabhängig vom Substitutionsmuster, aufgebaut werden. Sie sind alle durch Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalysen charakterisiert. Ein Überschuss des Metalls führt nicht, wie im Fall des Nickel(II) Systems, zur Bildung eines dreikernigen Komplexes, sondern zur Ausbildung eines zweikernig zweisträngigen Komplexes. Entsprechende

Untersuchungen mit dem Liganden **8a-H₂** bleiben erfolglos; es können keine helicatartigen Komplexe isoliert werden, sondern lediglich Gemische verschiedener Spezies.

Da Eisen(III) einen low-spin oder high-spin Zustand einnehmen kann, wäre es in diesem Zusammenhang sehr interessant, die thermodynamische Schaltung zwischen beiden Situationen zu untersuchen.

Komplexe mit Gallium(III) (d¹⁰)

Analoge Studien wurden mit Gallium(III) durchgeführt, deren Ergebnisse in nachstehender Tabelle zusammengefasst sind .

Ligand	Stöchiometrie Metall:Ligand	Komplex	Ausbeute
7a-H₂	1:1	23a	n.b.
7a-H₂	2:3	23a	100 %*
7b-H₂	2:3	23b	n.b.
7c-H₂	1:1	23c	39 %
7d-H₂	2:3	23d	42 %
7a-H₂	3:2	-	-

* Schmid^[96]

Tabelle 3: Synthese von zweikernig mehrsträngigen Gallium(III) Komplexen unter Verwendung des Liganden **7**.

Es zeigt sich, dass sich sowohl bei einer Stöchiometrie von 2 : 3 wie auch von 1 : 1 ausschließlich der zweikernig dreisträngige Komplex bildet. Alle Versuche, einen zweisträngigen Komplex zu synthetisieren sind fehlgeschlagen. Die deutet darauf hin, dass die Liganden **7** einer strikten Selbstorganisation unterliegen, die zur Bildung von Helicaten führt. Massenspektrometrische Untersuchungen, IR-Spektren und Elementaranalysen bestätigen alle Verbindungen. Ein Überschuss Metall zur Darstellung des dem Nickelsystem analogen dreikernigen Komplexes führt zu einem Gemisch von Komplexen mit unterschiedlicher Zusammensetzung.

Der Einsatz des Liganden **8a-H₂** für die Komplexierung mit Gallium(III) führt zu ähnlichen Ergebnissen, die bereits für Nickel(II) beobachtet worden sind:

Ein Metall : Ligand-Verhältnis von 2 : 3 führt zu einem Gemisch, das u.a. die helicatartige Verbindung Ga₂**8a₃** (**23e**) enthält, was durch ESI-Massenspektrometrie belegt wird. Das Methanolataddukt des Helicates zeigt einen Peak bei m/z = 2042. Eine Stöchiometrie 2 : 2 liefert ein Gemisch aus Helicat und zweikernig zweisträngigen Komplex Ga₂**8a₂** (**21e**). Dies wird durch NMR-Untersuchungen bestätigt. Der zweikernig zweisträngige Komplex zeigt im ESI-Massenspektrum im Negativmodus einen Peak bei m/z = 1495 für ein Wasser- und Hydroxidaddukt dieser Spezies. Zusätzlich werden NMR-Experimente durchgeführt, um die Zeitskala des Selbstorganisationsprozesse zu studieren. Hierzu werden je 1.0 Äquivalente Ligand **8a-H₂**, 1.1 Äquivalente K₂CO₃ und 1.0 Äquivalente Gallium(III)nitrat in CDCl₃ gelöst und in einem Abstand von 0, 15, 30, 90 Minuten, 21, 50 und 100 Stunden vermessen. Innerhalb dieser Zeiten ist keine Veränderung der Spektren zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass die Komplexbildung sehr schnell erfolgt und die Ausbildung des thermodynamisch stabilsten Produktes durch Selbstorganisation bereits nach wenigen Sekunden stattgefunden hat. Da sich neben den zwei- und dreisträngigen Spezies zusätzlich Oligomere bilden, sind alle NMR-Spektren äußerst komplex und deshalb nicht eindeutig auszuwerten. Diese Komplexbildung verläuft folglich nicht unter strikter Selbstorganisation und ist auf die bereits in Kapitel 2.2. diskutierte Ligandenstruktur zurückzuführen. Dadurch ist es aber möglich, potentielle Zwischenstufen, die in den Prozeß der Helicatbildung involviert sind, zu bilden.

4.6. Darstellung eines Gallium(III)hydroxid-Clusters

Die Arbeiten bezüglich des Liganden **8a-H₂** zeigen, dass zweikernig zweisträngige Komplexe eine entscheidende Rolle bei der Bildung von Helicaten spielen. Dies wird durch einen neukernigen Gallium(III)hydroxid-Cluster (**21e-4**) veranschaulicht, der durch Reaktion mit je 1 Äquivalent Ligand **8a-H₂** und Gallium(III)nitrat erhalten wird. Dieser Cluster besteht aus je vier Ga₂**8a₂**(μ-OH)-Einheiten, die über eine Hydroxidbrücke an ein zentrales Gallium(III)ion gebunden sind. Zwei dieser Einheiten sind jeweils über eine weitere Hydroxidbrücke miteinander verknüpft. Insgesamt

enthält dieses Aggregat neben den neun Galliumionen, acht der ditopen Liganden und zehn Hydroxidbrücken.

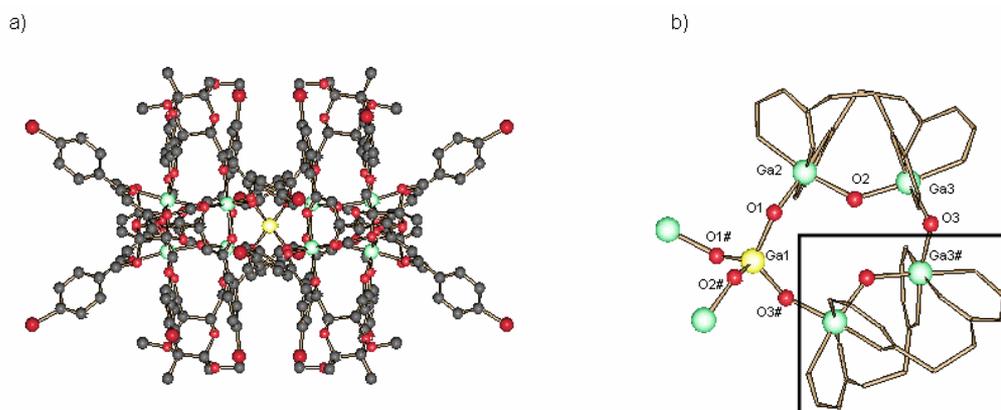


Abbildung 14: a) Schakal-Darstellung des neunkernigen Clusters; b) reduzierte Darstellung zweier der vier Einheiten.

Das zentrale Gallium(III)ion zeichnet sich durch eine außergewöhnliche Geometrie aus. Denn im Gegensatz zu den Galliumionen der zweisträngigen Einheiten, die alle verzerrt oktaedrisch koordiniert sind, ist dieses durch die Sauerstoffe der Hydroxidbrücken O1, O1#, O2# und O3# lediglich vierfach koordiniert (Abb. 14b). Es resultiert eine trigonal pyramidale Koordinationsgeometrie für das zentrale Galliumatom Ga1; die Winkel zwischen den beiden *trans* ständigen Sauerstoffen des GaO₄-Fragmentes O1# und O3# bzw. O1 und O2# betragen 114,8°. Zwischen den benachbarten Sauerstoffen O1# und O2# bzw. O1 und O3# beträgt der Winkel 119,9°, zwischen O1 und O1# jedoch nur 94,8°. Alle Winkel weichen deutlich von dem idealen Wert von 109,5° für einen Tetraeder ab, was die auffällige Verzerrung hervorruft. Der Winkel zwischen dem zentralen Galliumatom Ga1, dem Sauerstoffatom der verbrückenden Hydroxideinheit und dem inneren Gallium Ga2 einer zweisträngigen Einheit beträgt 134,6°. Die Galliumatomen innerhalb einer Einheit (Ga2 und Ga3) und die verbrückende Hydroxidgruppe ergeben einen Winkel von 134,0°. Zwischen den beiden äußeren Galliumatomen Ga3 und Ga3#, die miteinander über eine Hydroxidbrücke verbunden sind, findet man einen Winkel von 146,4°.

Die Abstände des zentralen Galliumatoms von den Sauerstoffen O1, O1#, O2# und O3# beträgt für alle vier Bindungen 1,956 Å. Die kürzesten Bindungen sind die zwischen dem äußeren Galliumatom Ga3 und dem Sauerstoffatom der

Hydroxidbrücke O3 mit 1.903 Å. Der Abstand zwischen Ga2 und O1 beträgt 1.906 Å. Auch die Bindungslängen der beiden Galliumatome Ga2 und Ga3 einer Einheit zu der sie miteinander verbrückenden Hydroxidgruppe O2 sind verschieden: Der Abstand zu Ga3 beträgt 1.913 Å, der zu Ga2 1.983 Å, was die längste Bindung in dem Cluster ist. Weitere Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

Die reduzierte Darstellung zeigt, dass es sich um eine helicale Einheit handelt, deren rechtsgängige Drehung an beiden Metallzentren eine Δ -Konfiguration hervorruft.

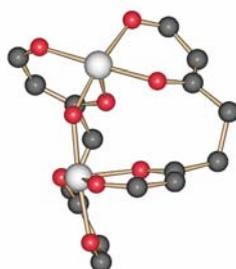


Abbildung 15: Reduzierte Schakal-Darstellung der Kristallstruktur der zweikernig zweisträngigen Galliumeinheit mit einer rechtsgängiger helicalen Drehung des Liganden und einer Δ, Δ -Konfiguration beider Metallzentren.

Ein solches zweikernig zweisträngiges Δ, Δ -konfiguriertes Gebilde liegt auch in dem von *Albrecht* beschriebenen dreisträngigen Galliumhelicat des Liganden **8a-H₂** vor^[100]. Allerdings ist der dritte Ligandenstrang des $\text{Ga}_2\mathbf{7a}_3$ (**23a**) im Komplex $\text{Ga}_2\mathbf{8a}_2$ (**21e**) durch zwei Hydroxidliganden ersetzt. Die strukturelle Übereinstimmung dieser beiden Fragmente lässt die Schlussfolgerung zu, dass es sich bei dieser Einheit um eine Zwischenstufe bei der Entstehung von Helicaten handelt.

Für die Bildung von dreisträngigen Helicaten sind verschiedenste Wege denkbar. Zwei davon sollen hier diskutiert werden (Abb. 16). Der eine Weg geht von drei Ligandensträngen aus, die im ersten Schritt ein mononukleares Aggregat bilden und durch Einbau des zweiten Metalls den dreisträngigen Komplex bilden (Abb. 16a).

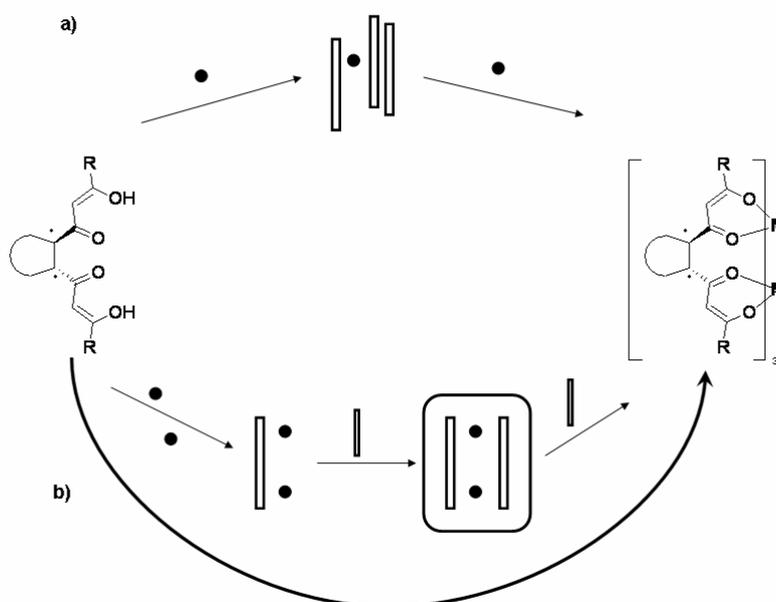


Abbildung 16: Schematische Darstellung zweier möglicher Bildungswege von Helicaten (Kasten = isoliertes Intermediat).

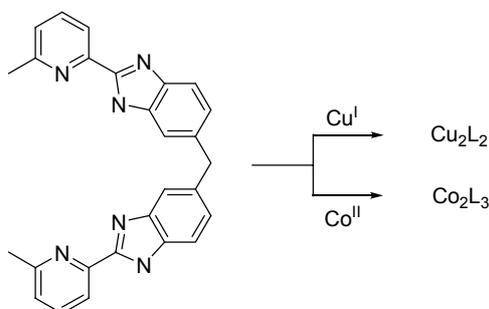
Die zweite Route geht von einem Liganden aus, der direkt mit zwei Metallen zu einem zweikernig einsträngigen Vorläufer führt, der durch stufenweise Zugabe des zweiten und dritten Ligandenstranges das dreisträngige Helicat bildet (Abb. 16b). Hierbei wird als Zwischenstufe ein zweikernig zweisträngiger Komplex durchlaufen. Die Isolierung eines solchen Aggregates - in Form der $\text{Ga}_2\mathbf{8a}_2(\mu\text{-OH})$ -Einheiten des Clusters - zeigt, dass dieser Weg tatsächlich stattfinden kann. Ablauf a) ist aber nicht auszuschließen und anhand dieser ersten Ergebnisse ist eine allgemeine Tendenz für den Ablauf der Helicatbildung nicht festzulegen. Um eine bevorzugte Richtung festzustellen, müssen weitere mögliche Intermediate isoliert werden. Dazu sind Liganden und Metalle mit für die Helicatbildung ungeeigneten strukturellen und elektronischen Eigenschaften notwendig.

4.7. Einfluss auf den Selbstorganisationsprozess

Die oben beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass sowohl die Stöchiometrien wie auch die Eigenschaften des Metalls eine entscheidende Rolle bei der Helicatbildung spielen. Es wird deutlich, dass Gallium(III)ionen - unabhängig von der verwendeten Stöchiometrie - und Eisen(III)ionen mit Liganden **7** immer dreisträngige

Komplexe bildet. Diese Systeme bieten ideale geometrische und elektronische Voraussetzungen für die Helicatbildung. Lediglich ein Überschuss an Metall scheint die Bildung von helicat-artigen Komplexen zu stören und führt zu Gemischen. Unter Verwendung von Nickel(II)ionen können durch geeignete Wahl der Stöchiometrie gezielt zweikernig dreisträngige und dreikernig zweisträngige Komplexe synthetisiert werden. Kupfer(II)ionen führen immer zu zweikernig zweisträngigen Komplexen, bedingt durch die quadratisch (bi)pyramidale Koordinationsgeometrie.

Bereits 1988 konnten *Williams* und *Piguet* zeigen, dass die Wahl des Metalls einen großen Einfluss auf die Bildung von Helicaten hat. Der Einsatz desselben Liganden und unterschiedlichen Metallen führt im Fall von Kupfer(I) zum zweisträngigen und im Fall von Cobalt(II) zum dreisträngigen Helicat^[127](Schema 27).



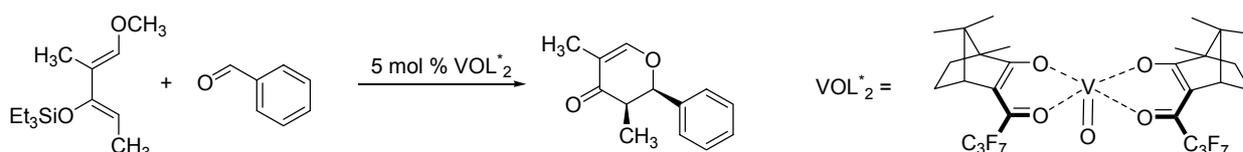
Schema 27: Die Verwendung von unterschiedlichen Metallen und demselben Liganden führt zu zwei- oder dreisträngigen helicat-artigen Komplexen.

Das Substitutionsmuster der Liganden hat keinen Einfluss auf die Helicatbildung, wohl aber die Geometrie des Ligandenrückgrades. Arbeiten von Raymond auf dem Gebiet der Metallcluster zeigen, dass bei unterschiedlichen Symmetrieanforderungen der miteinander in Wechselwirkung tretenden molekularen Untereinheiten, die Helicatbildung erschwert wird^[128]. Diese nicht zueinander passenden Symmetrieanforderungen können häufig nur durch die Bildung eines Clusters erfüllt werden^[129].

5. Katalyse

Die ersten Schritte auf dem Gebiet der chiralen Induktion in Metall-katalysierten Reaktionen wurden Ende der 60er Jahre von *Knowles*^[130] und *Kagan*^[131] gemacht, die chirale Phosphan-Liganden zur enantioselektiven Synthese einsetzten. *Knowles* wurde 2001 zusammen mit *Sharpless* und *Noyori* für die Arbeit auf dem Gebiet der chiralen, katalysierten Synthese mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Seitdem gab es eine rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Katalyse durch Übergangsmetalle. Obwohl es β -Diketonat-Komplexe mit fast jedem Übergangsmetall gibt, gehören sie nicht zu den bevorzugten Strukturtypen für Katalysatoren. Die wenigen beschriebenen Beispiele beinhalten ausschließlich Campher- β -diketonat-Struktureinheiten, wie der bei einer Hetero-*Diels-Alder* Reaktion eingesetzte Oxovanadium-Komplex^[126] (Schema 28).



Schema 28: Verwendung eines chiralen β -Diketonat Komplexes zur enantioselektiven Synthese.

Dabei konnten Enantiomerenüberschüsse von 85% ee erzielt werden.

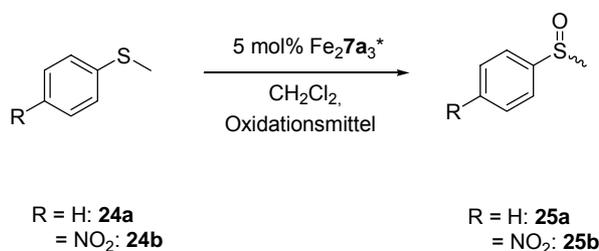
Das bereits von *Schmid* vorgestellte und diskutierte Gallium(III)-Helicat Ga₂7a₃ (**23a**) enthält, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, im Inneren des aufgespannten Hohlraumes ein Wassermolekül^[96]. Ihre gleichzeitige Funktion als Kationenrezeptoren macht diese helicat-artigen Komplexe äußerst interessant für die Katalyse. Durch die Enantiomerenreinheit der Helicate ist eine chirale Induktion während des katalytischen Prozesses zu erwarten.

5.1. Enantioselektive Oxidation eines Sulfids

Aufbauend auf Arbeiten von *Bolm* wurde eine Oxidationsreaktion eines Sulfids zum Sulfoxid als erste Reaktion gewählt. Der katalytisch aktive chirale Komplex wird in

situ aus Eisen(III)acetylacetonat und einem chiralen Auxiliar gebildet. Hierbei konnten je nach Wahl des Eduktes und Oxidationsmittels Enantiomerenüberschüsse von bis zu 90% erzielt werden^[132].

Der von *Schmid* beschriebene helicat-artige Eisen(III) Komplex $\text{Fe}_2\mathbf{7a}_3$ (**22a**) beinhaltet die chirale Information bereits im Ligandenrückgrad, weshalb auf ein chirales Auxiliar verzichtet werden kann.



Schema 29: Enantioselective Oxidation eines Sulfids **24** unter Einsatz des enantiomerenreinen Komplexes $\text{Fe}_2\mathbf{7a}_3$ als Katalysator.

Damit eine freie Koordinationsstelle für das Substrat zur Verfügung steht, muß eine Dissoziation des gesättigten Eisen(III)-Komplexes **22a** erfolgen. Aber mindestens ein Ligand muss am Metall verbleiben, damit eine chirale Induktion stattfinden kann. Als möglicher Übergangszustand im Katalyseprozess ist demnach ein Komplex mit einem oder zwei Liganden denkbar.

Es werden 5 mol% **22a** in wenig CH_2Cl_2 gelöst und anschließend mit 1.0 Äquivalent Sulfid und 1.2 Äquivalenten Oxidationsmittel versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 21 Stunden bei RT gerührt, überschüssiges Oxidationsmittel durch Zugabe von MgSO_4 entfernt und durch Säulenchromatographie gereinigt.

Die Reaktion des Thioanisols **24a** führt sowohl mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel wie auch mit einer 70%-igen wässrigen $t\text{BuOOH}$ zu Enantiomerenüberschüssen von je 18% ee. Jedoch bilden sich verschiedene Isomere und die erhaltenen ee-Werte können nicht reproduziert werden.

Des weiteren wird der Einfluss der Substituenten des Sulfids auf die Enantioselectivität untersucht, indem p-Nitrothioanisol **24b** verwendet wird. Die Oxidation von **24b** mit Wasserstoffperoxid führt zum S-Enantiomer in 18% ee.

Eine Reproduktion zeigte die Ausbildung des R-Enantiomers mit 11% ee.

Die Verwendung von $t\text{BuOOH}$ ergibt keinen Enantiomerenüberschuss.

Für alle vier Systeme zeigt sich eine zufällige Enantiomerenanreicherung, die nicht reproduzierbar ist. Die Ursache hierfür kann nicht ein racemisches Gemisch des chiralen Eisen(III)-Komplexes sein, da dieser laut Modellrechnungen ausschließlich das Δ,Δ -Enantiomer bildet und somit enantiomerenrein ist.

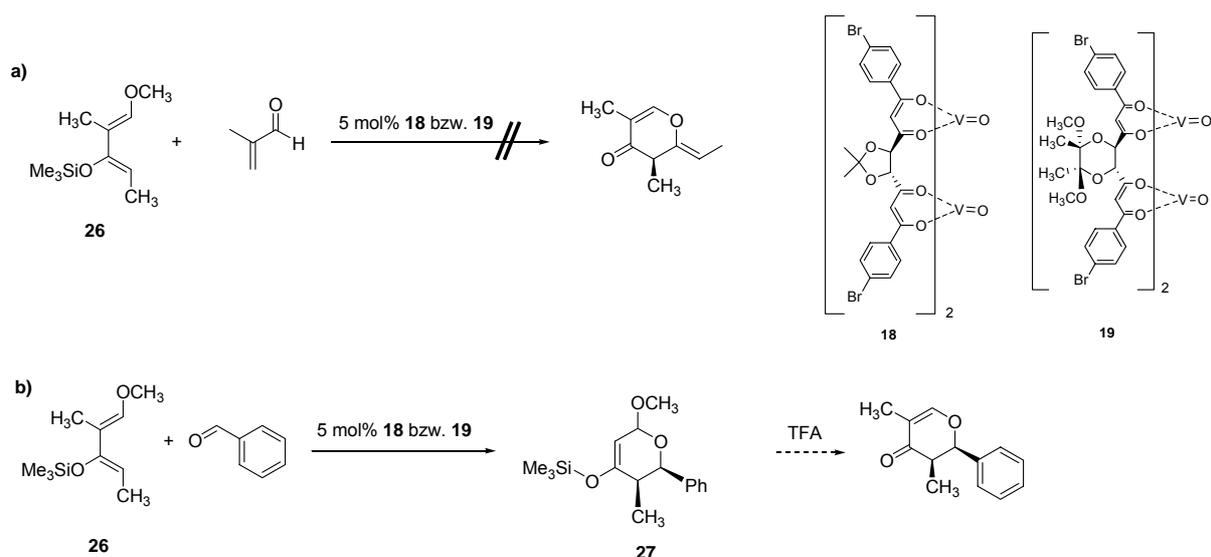
Eine Blindprobe aus **24a**, $t\text{BuOOH}$ und **7a-H₂** führt durch eine Organokatalyse des enantiomerenreinen Bis- β -diketonat Liganden zur Bildung des Sulfoxids. Eine chirale Induktion findet nicht statt.

5.2. [4+2]-Cycloadditionen

Weiterhin wurde die katalytische Aktivität der Lewis-sauren Vanadium(IV)-Komplexe $(\text{VO})_2\mathbf{7a}_2$ (**18**) und $(\text{VO})_2\mathbf{8a}_2$ (**19**) in verschiedenen *Diels-Alder* Reaktionen getestet.

5.2.1. Hetero-*Diels-Alder* Reaktionen

In Anlehnung an Arbeiten von *Togni* mit chiralen Vanadium(IV)- β -diketonat als Katalysatoren für asymmetrische Hetero-*Diels-Alder* Reaktionen^[126], werden die zweisträngigen Vanadium(IV)-Komplexe **18** und **19** in einer [4+2]-Cycloaddition umgesetzt. Grundlagen hierzu lieferte *Danishesky*, der Hetero-Diene durch Lanthanoidkatalysatoren umsetzen konnte^[133]. Es wird das *Danishesky Dien* **26** sowohl mit Methacrolein als auch mit Benzaldehyd zur Reaktion gebracht.

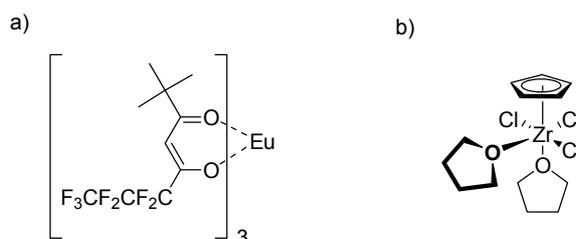


Schema 30: Durchgeführte Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion nach a) *Danishesky*^[133] und b) *Togni*^[126]. Die Produktbildung wird mittels NMR-Spektroskopie verfolgt, allerdings kann für die Umsetzung mit Methacrolein kein Cycloadditionsprodukt beobachtet werden (Abb.

30a). Auch die Verlängerung der Reaktionszeit von 15 auf 27 Tage bleibt erfolglos. Die Verwendung von Benzaldehyd als Dienophil zeigt im NMR-Experiment nach einem Tag Signale für das Rohprodukt **27**. Charakteristisch ist die Verschiebung des aldehydischen Protons von 9.92 ppm nach 9.68 ppm. Neben weiteren charakteristischen Produktsignalen sind ebenfalls Signale des Diens **26** und Signale des Liganden **7a** bzw. **8a** zu sehen. Dies spricht für eine Abdissoziation eines Liganden, um eine freie Bindungsstelle für das Substrat zu generieren. Das Negativ-EI-Massenspektrum belegt die Bildung des Rohproduktes. Da das *Danishesky Dien* **26** luftempfindlich ist, bilden sich während der Reaktion Zersetzungsprodukte und eine Aufreinigung des resultierenden Gemisches zur HPLC-Untersuchung wird aus Zeitgründen nicht mehr vorgenommen.

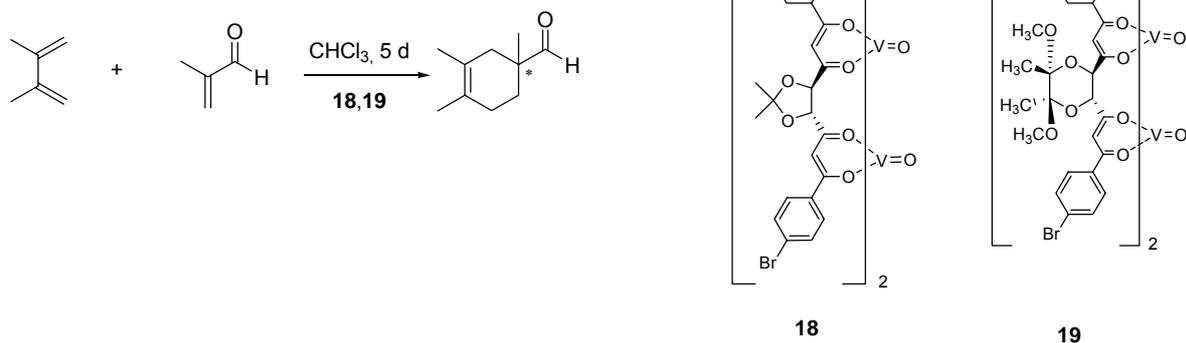
5.2.2. Diels-Alder-Reaktion

Wie *Danishesky* zeigen konnte, haben sich *Lewis*-saure Lanthanoidkomplexe, wie $\text{Yb}(\text{fod})_3$, als sehr erfolgreiche Katalysatoren in der Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion erwiesen^[133]. Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen werden verschiedenste funktionelle Gruppen der Edukte und auch des Cycloadduktes toleriert. Dies konnte ebenfalls erfolgreich auf *Diels-Alder*-Reaktionen übertragen werden^[134, 135]. Vielfach werden in diesem Zusammenhang auch Halbsandwich-Komplexe wie CpZrCl_3 als Katalysatoren diskutiert^[136].



Schema 31: Verwendete *Lewis*-saure Katalysatoren von **a)** *Danishesky*^[134] und **b)** *Erker*^[136].

Der in Kapitel 4.1. beschriebene dreikernige Nickel(II)-Komplex $\text{Ni}_2\mathbf{7a}_3(\text{OAc})_2(\text{Pyr})_2$ (**12**) und die in Kapitel 4.4. vorgestellten Vanadium(IV)-Komplexe $(\text{VO})_2\mathbf{7a}_2$ (**18**) und $(\text{VO})_2\mathbf{8a}_2$ (**19**) zeichnen sich ebenfalls durch *Lewis*acidität aus. Sie werden als Katalysatoren für die [4+2]-Cycloaddition von 1,3-Butadien und Methacrolein getestet (Schema 32).



Schema 32: Durch die enantiomerenreinen Vanadium(IV)-Komplexe **18** und **19** katalysierte *Diels-Alder* Reaktion.

Der Fortgang der Reaktion wird mittels NMR-Spektroskopie beobachtet. Der Komplex $(\text{VO})_2\mathbf{7a}_2$ zeigt nach sechs Tagen eine quantitative Umsetzung, Komplex $(\text{VO})_2\mathbf{8a}_2$ nach acht Tagen ein Edukt : Produkt-Verhältnis von 0.3 : 1.

Ein deutliches Indiz für die Cyclisierung ist die Verschiebung des aldehydisches Signales im Protonenspektrum, aufgenommen in CDCl_3 , von 9.55 auf 9.47 ppm und die Veränderung der Methylgruppen des 1,3-Butadiens von einem Singulett bei 1.92 ppm zu zwei hochfeldverschobenen Multipletts bei 1.65 und 1.59 ppm . Weitere charakteristische Produktsignale^[136] sind ebenfalls zu erkennen.

Zur Untersuchung einer eventuellen chiralen Induktion durch die enantiomerenreinen Komplexe werden HPLC-Messungen durchgeführt. Diese zeigen allerdings, dass es sich um ein Racemat handelt.

Die verwendeten puren Metallsalze sind ebenso wie ein im Reaktionsmedium gebildeter Vanadium(IV)-Komplex $(\text{VO})_2\mathbf{7a}_2$ katalytisch inaktiv. Eine Organokatalyse hervorgerufen nur durch den Liganden $\mathbf{7a-H}_2$ kann auch ausgeschlossen werden.

Obwohl bis zu diesem Zeitpunkt noch keine chirale Induktion festgestellt werden kann, zeigt sich, dass der Vanadiumkomplex $(\text{VO})_2\mathbf{7a}_2$ eine katalytische Aktivität aufweist.

Des weiteren zeichnet er sich durch eine einfache synthetische Herstellung aus, im Gegensatz zu den häufig verwendeten Zirconium-Cyclopentadienylkomplexen. Diese müssen aufgrund ihrer Oxidationsempfindlichkeit unter Schutzgasatmosphäre synthetisiert, gereinigt, aufbewahrt und verwendet werden. Der Vanadiumkomplex **18** ist luftstabil und lässt sich auch in größerem Maßstab einfach synthetisieren.

Neben den Komplexen **18** und **19** sind auch weitere Metallkomplexe, insbesondere der Nickel(II)-Komplex **12**, bezüglich ihrer katalytischen Aktivität getestet worden. Hierbei konnte keine Produktbildung beobachtet werden.

6. Helicat-artige Komplexe mit f-Elementen

6.1. Photophysik

Die thermische Energie eines Moleküls berechnet sich bei Zimmertemperatur nach der *Boltzmann-Verteilung*^[66]. Danach befindet sich ein Molekül ohne elektronische Anregung mit hoher Wahrscheinlichkeit im untersten Schwingungsniveau $v=0$ des S_0 -Grundzustandes. Durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung kann das Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt werden. Dies geschieht innerhalb von 10^{-15} Sekunden. Zwei Bedingungen müssen hierzu erfüllt sein:

- Die Energie des angeregten Photons $E = h\nu$ muss so groß sein wie die Energiedifferenz zwischen $\Delta E[S_0 \rightarrow S_i, i \geq 1]$ zwischen dem S_0 -Grundzustand und einem angeregten $S_i[i \geq 1]$ -Zustand;
- Der Übergang muss erlaubt sein, d.h. das Übergangsmoment μ muss ungleich Null sein^[66].

Nach dem *Franck-Condon-Prinzip* findet der wahrscheinlichste Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen statt, in denen das Molekül jeweils maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten besitzt^[66].

Der elektronisch angeregte Zustand ist instabil und das Molekül kann seine Energie auf verschiedene Wege wieder abgeben, was durch das *Jablonski-Diagramm* verdeutlicht wird. Dargestellt sind die einzelnen Energie- und Schwingungsniveaus, die die Elektronen durch Aufnahme oder Abgabe von Energie annehmen können (Abb. 17).

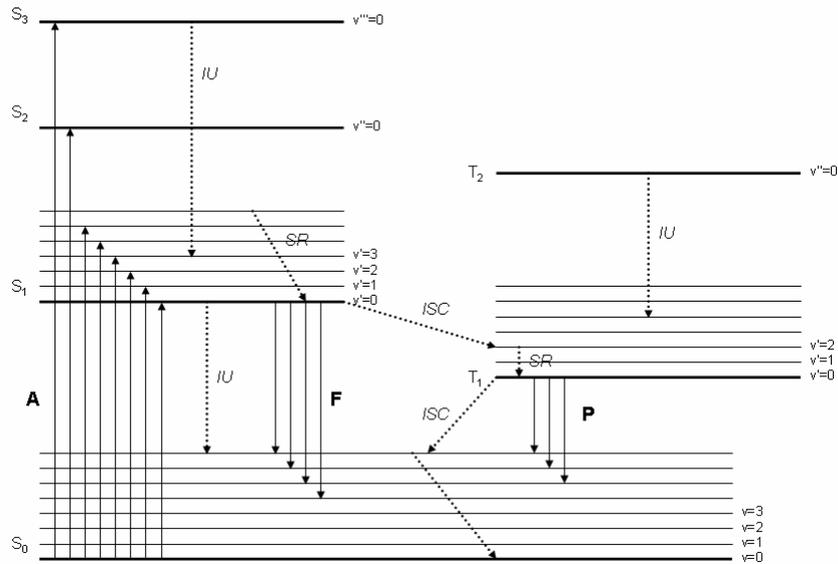


Abbildung 17: Vereinfachtes *Jablonski*-Diagramm; **A** = Absorption, **F** = Fluoreszenz, **P** = Phosphoreszenz, **IU** = interne Umwandlung (strahlungslose Desaktivierung), **ISC** = Intersystem Crossing, **SR** = Schwingungsrelaxation, v = Schwingungszustände.

Durch die Absorption eines Photons (mit der Energie $h\nu$) gelangt das Molekül in ein höheres Schwingungsniveau - meistens in den ersten angeregten Schwingungszustand S_1 statt. In einigen Fällen erfolgt eine Anregung in höhere elektronische Singulettzustände, von wo aus das Molekül sehr schnell (innerhalb von 10^{-12} Sekunden^[137]) strahlungslos (IU) in den S_1 -Zustand übergeht. Neben der IU gibt es noch weitere strahlungslose Relaxationsprozesse:

- IU = Interne Umwandlung;
- SR = Schwingungsrelaxation;
- ISC = Intersystem Crossing.

Daneben kann das Molekül seine aufgenommene Energie durch Stöße an seine Umgebung abgeben (Schwingung, Rotation). Hierbei bleibt es im gleichen elektronischen Zustand. Diese Art der Energieabgabe findet in den meisten Fällen statt, d.h. sehr viele angeregte Moleküle zeigen niemals Emission.

Schwingungsrelaxationen sind Übergänge von einem höheren in einen niedrigeren Schwingungszustand innerhalb eines elektronischen Zustandes und schließen sich meistens an IU oder ISC an: Befindet sich das Molekül beispielsweise in dem angeregten Schwingungszustand $v' = 6$ des S_1 -Zustands, so relaxiert es dort durch

SR innerhalb von $t < 10^{-12}$ Sekunden in das unterste Schwingungsniveau $v' = 0$ (Abb. 17).

Bei der internen Umwandlung erfolgt der Übergang von einem energetisch höher liegenden $S_i [j \geq 1]$ -Zustand in ein sehr hoch angeregtes Schwingungsniveau eines energetisch tiefer liegenden $S_j [j < i]$ -Zustandes. Diese Form der Relaxation kann sowohl in Singulett- wie auch in Triplettzuständen auftreten und steht in direkter Konkurrenz mit der Photonenemission, die wesentlich langsamer erfolgt (Singulettzustand: 10^{-9} - 10^{-7} , Triplettzustand: 10^{-4} - 10^{-2} Sekunden)^[137]. Hierbei findet keine Veränderung der Spinmultiplizität statt. Im Gegensatz zum ISC, bei dem ein strahlungsloser Übergang von einem angeregten Singulett- in einen energiereichen Triplettzustand erfolgt. Da hierbei eine Umkehr des Elektronenspins stattfindet, ist dieser Übergang quantenmechanisch verboten und besitzt eine geringe Wahrscheinlichkeit.

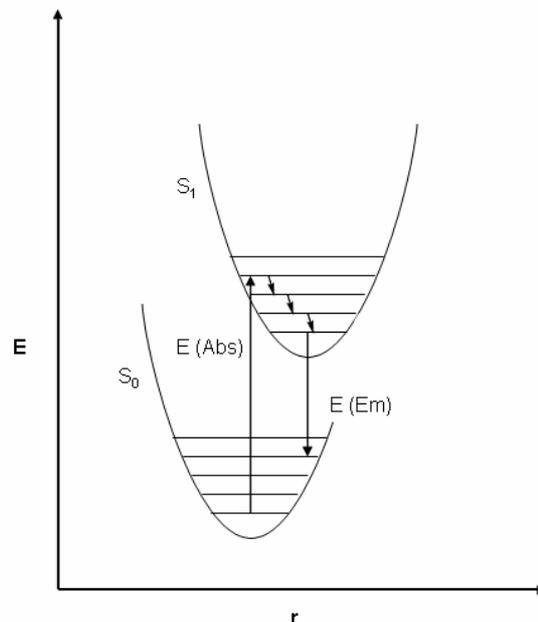


Abbildung 18: Illustration des elektronischen Übergangs vom Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S_1 ; die absorbierte Energie ($E(\text{Abs})$) und die emittierte Energie ($E(\text{Em})$) sind symbolisch mit Pfeilen dargestellt.

Relaxiert ein Molekül vom Schwingungsgrundzustand $v = 0$ des S_1 -Zustand unter Energieabgabe eines Photons (Emission von elektromagnetischer Welle) in ein Schwingungsniveau des Grundzustandes, so bezeichnet man diesen Vorgang als **Fluoreszenz**. Übergänge zwischen den S_0 - und S_1 -Schwingungszuständen sind quantenmechanisch erlaubt, da die Spinmultiplizität erhalten bleibt. Deshalb erfolgen sie sehr schnell (10^{-9} - 10^{-6} Sekunden)^[137].

Die durchschnittliche Zeit, die sich ein Molekül im angeregten Zustand befindet, bevor es in den elektronischen Grundzustand zurückkehrt, wird durch die **Fluoreszenz-Lebensdauer** τ beschrieben. Wegen der verschiedenen stattfindenden Desaktivierungsprozesse ist die Fluoreszenz-Lebensdauer antiproportional zur Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller Desaktivierungsprozesse:

$$\tau : \frac{1}{k} = \frac{1}{k_F + k_{IU} + k_{ISC}}$$

Gleichung 2: Fluoreszenzlebensdauer τ ; F = Fluoreszenz, IU = interne Umwandlung, ISC = Intersystem Crossing.

Phosphoreszenz ist zu beobachten, wenn Übergang zwischen Zuständen mit verschiedenen Spinmultiplizitäten stattfinden. Auch sie beginnt zunächst damit, dass ein Teilchen (Atom oder Molekül) ein Lichtquant absorbiert. Der Unterschied zur Fluoreszenz besteht in der Anwesenheit eines angeregten Tripletzustandes: Wenn die Spin-Bahn-Kopplung stark genug ist, kann es zu einer Entkopplung der Spins kommen, und das Teilchen geht durch ein Intersystem Crossing vom S_1 -Singulett- in den angeregten T_1 -Triplet-Zustand über^[66].

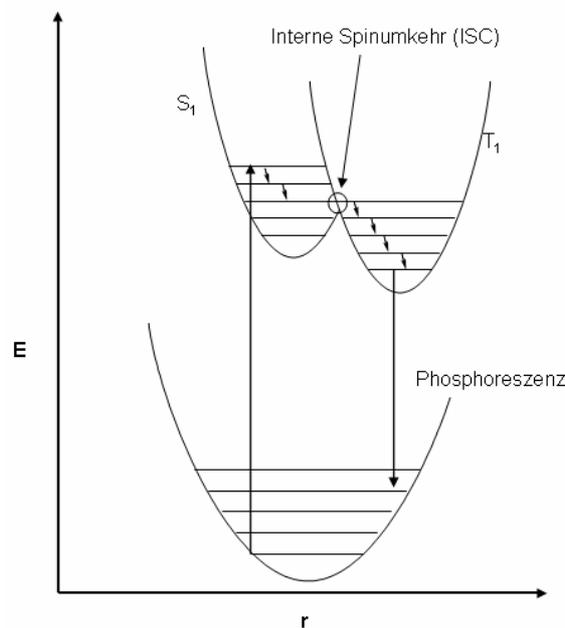


Abbildung 19: Mechanismus der Phosphoreszenz, ermöglicht durch ein Intersystem Crossing.

Durch interne Umwandlung gelangt das Molekül in den Schwingungsgrundzustand $v = 0$ des T_1 . Da die Energie des Moleküls allerdings zu groß ist, um vollständig von der Umgebung aufgenommen zu werden, kann eine vollständige Energieabgabe nur

durch Strahlung erfolgen. Allerdings ist die Rückkehr vom metastabilen T_1 -Tripletts in den S_0 -Singulettzustand über die Abgabe eines Lichtquants wegen der nötigen Spinumkehr nach den Auswahlregeln für optische Übergänge verboten. Doch die Spin-Bahn-Kopplung, die zuvor das ISC ermöglicht hat, ermöglicht auch den strahlende Tripletts-/Singulettübergang. Der Übergang ist dennoch nur schwach erlaubt, weshalb die Lebensdauer dieses Prozesses wesentlich größer ist als bei der Fluoreszenz (10^{-4} - 10^2 Sekunden^[137]). Phosphoreszenz ist fast ausschließlich im Festkörper zu beobachten, da sonst eine Energieabgabe durch Stoßrelaxation bevorzugt wird.

Ein Maß für die Fluoreszenzstärke eines Moleküls ist die **Quantenausbeute** Φ_F , die das Verhältnis der absorbierten Photonen zu emittierten Photonen beschreibt. Wie aus dem *Jablonski*-Diagramm (Abb. 57) ersichtlich, finden zahlreiche strahlungslose Desaktivierungsprozesse statt. Somit ist die Zahl der emittierten Photonen immer kleiner als die der absorbierten.

$$\Phi_F = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad (\text{mit } 0 < \Phi < 1)$$

Gleichung 3: Quantenausbeute Φ_F in Abhängigkeit der absorbierten und emittierten Photonen.

Je geringer die Quantenausbeute, desto weniger Licht wird emittiert und kann detektiert werden. Da häufig nur wenige Prozent (~ 1 %) der einfallenden UV-Photonen absorbiert und anschließend als sichtbares Licht emittiert werden, ist eine hohe Quantenausbeute wichtig für die Anwendung von fluoreszierenden Substanzen als Lumineszenzmarker^[49], in der Telekommunikation^[138], als Laser oder Leuchtdioden^[56]. Auch für analytische Zwecke sind hohe Quantenausbeuten wünschenswert, denn gut strukturierte Emissionsspektren und Feinaufspaltung ermöglichen Interpretationen bzgl. Geometrie und Struktur der Verbindungen^[78].

Auf die Quantenausbeute wird in Kapitel 6.4.4. und 6.4.5. im Zusammenhang mit Lanthanoid- β -diketonat-Komplexen eingegangen.

6.2. Dreiwertige Lanthanoid-Komplexe

Da es sich bei den Lanthanoiden um f-f-Übergänge, und nicht um $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergänge handelt, wird die Emission des Lichtes nicht als Fluoreszenz sondern als **Lumineszenz** bezeichnet^[78].

In jüngster Zeit wird den Lumineszenzeigenschaften von Lanthanoidkomplexen aufgrund ihrer außergewöhnlichen Anwendungsmöglichkeiten großes Interesse entgegengebracht. Hier seien beispielhaft ihre Anwendung als Röntgenspeicherstoffe^[139], Methoden, Geldfälschungen zu erkennen^[140] und (organische) Leuchtdioden^[56] erwähnt; die letzten beiden Anwendungen beinhalten Europium(III)-Komplexe. Außerdem gilt das Augenmerk auch den Seltenerdmetallen Neodym(III), Erbium(III) und Ytterbium(III), die im nahen Infrarotbereich (780 bis 2500 nm) emittieren. Ihre langlebige Lumineszenz und die scharfen, linienartigen Emissionen sind sehr einfach zu detektieren und ermöglichen den Einsatz als Lumineszenzmarker für Fluoroimmunoassays^[141], Membranen oder Nucleinsäuren^[3]. Der Vorteil gegenüber Europium(III)- oder Terbium(III)-Komplexen besteht darin, dass sowohl die Anregung wie auch die Emission der NIR-Systeme mit Licht im langwelligen Bereich stattfindet, welches biologische Gewebe durchdringen kann und Voraussetzung für *in vivo* Anwendungen ist. Insbesondere sind Erbiumpsysteme von großer Bedeutung in der optischen Telekommunikation, da sie nur eine breite Bande bei 1540 nm zeigen^[138]. Ein scharfes Signal und eine lang anhaltende Emission sind hierbei wichtig. Daneben müssen, auch im Hinblick auf biologische Verwendungen, folgende Anforderungen erfüllt sein:

- Der Komplex muss kinetisch inert^[142], thermodynamisch stabil^[5] und wasserlöslich sein;
- Schutz vor deaktivierenden Wechselwirkungen zwischen dem Lanthanoidion und Solvensmolekülen^[143];
- Ausreichender Energietransfer vom chromophoren Liganden zum lumineszierenden Metallion^[144].

Diese Eigenschaften werden u.a. von Kryptaten erfüllt^[144]; da Lanthanoidionen klassische harte Lewis-Säuren sind, binden sie fast ausschließlich an harte Sauerstoff- und Stickstoffbasen. Als ausgezeichnete kryptand-artige Liganden mit

vielen absorbierenden Gruppen haben sich Phenanthroline, Oligopyridine^[145] und β -Diketonate^[78] erwiesen.

Wie bereits beschrieben, resultiert die starke Lumineszenz daraus, dass UV-Licht von den organischen Liganden absorbiert und die Energie auf das eingeschlossene Lanthanoidion übertragen wird. Dieses als „Antennen-Effekt“ bezeichnete Phänomen wurde zuerst von *Weissman* beschrieben, der 1942 mit Europium(III) und Salicylaldehyd diese Form der Lumineszenzsensibilisierung beobachtete^[68]. Das so angeregte Lanthanoidion kann anschließend charakteristisches Licht emittieren^[146].

Da organische Liganden mit π -Elektronen eine große Absorptionskapazität besitzen, bietet sich der Einsatz von polydentaten aromatischen Liganden bei der Synthese von lumineszierenden Lanthanoid-Komplexen an. Zusätzliche Halogensubstituenten verstärken die Lumineszenz^[74].

Der vorgestellte Ligand **7a-H₂**, beinhaltet alle diese Strukturkomponenten und hat sich als erstaunlicher Antennenligand erwiesen^[96]: Der zweikernig dreisträngige Europium(III)-Komplex **30** zeigt die charakteristisch rote Farbe bei Bestrahlung mit UV-Licht und im Emissionsspektrum ist der repräsentative $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang bei 610 nm zu erkennen^[65] (Abb. 20). Eine gute Übereinstimmung des Excitations- und Emissionsspektrums zeigt, dass die Anregung des Antennensystems der einzige photophysikalische Weg für die Lumineszenz der Probe ist. Direkte Anregung des Lanthanoids würde zu einer intensiven Photolumineszenz und entsprechenden Signalen im Excitationsspektrum führen. Die im Emissionsspektrum zu beobachtenden Signale basieren alle auf einer Emission des Europium(III)ions, d.h. der Ligand emittiert nicht, was einen effizienten Energietransfer des Liganden zum Europium verdeutlicht.

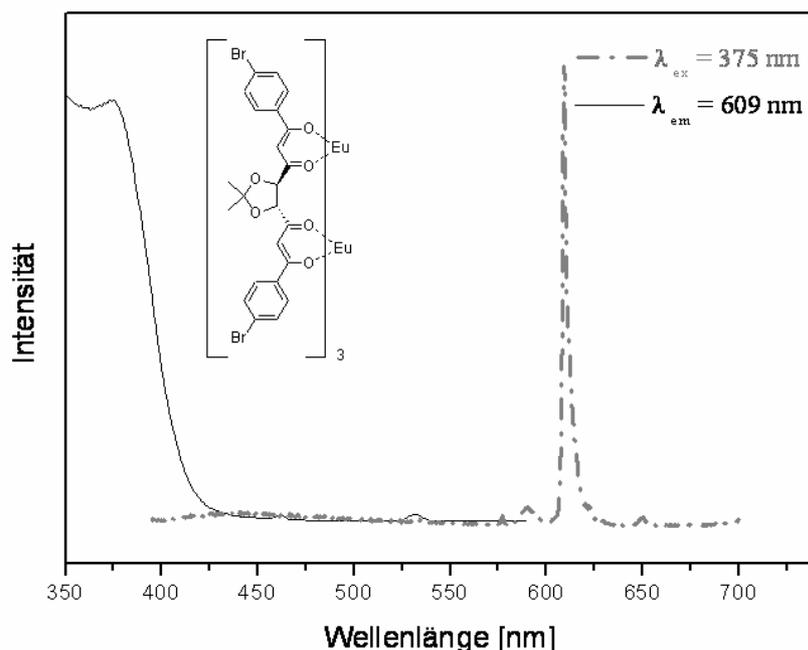


Abbildung 20: Lumineszenzspektrum des zweikernig dreisträngigen Europium(III)-Komplexes **30**; Anregung mit Licht der Wellenlänge 375 nm führt zu dem charakteristischen Emissionssignal bei 610 nm; das entsprechende Excitationsspektrum zeigt lediglich Signale, die durch Absorption vom Liganden zustande kommen.

Im Fall von Lanthanoiden, die im sichtbaren Bereich emittieren, müssen die Antennenliganden mit UV-Licht angeregt werden, da die Energie des angeregten Triplettzustandes ausreichend groß sein muss, um einen effizienten Energietransfer zum Lanthanoidion zu gewährleisten. Europium(III) kann bis zu einer Wellenlänge von 385 nm angeregt werden, Terbium(III) bis maximal 346 nm^[147]. Für Seltenerdmetalle, die im nahen IR-Bereich emittieren, wie Ytterbium(III), Neodym(III) oder Erbium(III), werden Chromophore benötigt, die Licht längerer Wellenlänge emittieren.

Der eingesetzte Antennenligand absorbiert im UV-Bereich um 340 nm und da das Energieniveau des ⁵D₀-Zustands bei 17.267 cm⁻¹ (579 nm) liegt, kann er Energie auf das Europium(III)ion übertragen. Die beiden aromatischen p-Brom-substituierten Gruppen erhöhen die chromophoren Eigenschaften des Liganden und ermöglichen eine Verstärkung des Lumineszenzsignals. Eine noch höhere Effizienz bei der Energieübertragung vom Chromophor auf das Lanthanoidion könnte erreicht werden, wenn es gelingt, strukturelle Modifizierungen zu finden, die sowohl die Abschirmung des eingeschlossenen Ions als auch die Quantenausbeute des intramolekularen Energietransfers erhöhen.

6.2.1. Mehrsträngige Europium(III)-Komplexe

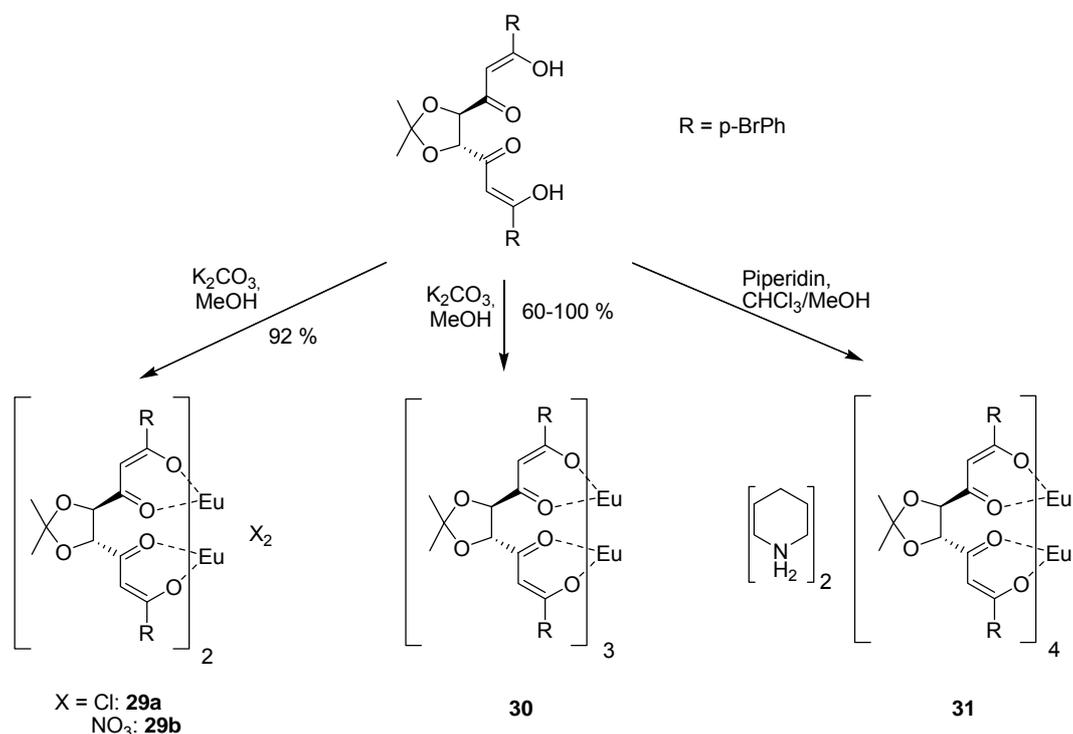
In den letzten Jahren wurde das Augenmerk auf die systematische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der strukturellen Kontrolle der Koordinationsumgebung und den daraus resultierenden elektronischen Eigenschaften des Metalls gelegt. Dies führte in erster Linie zu mononukleare Lanthanoid-Komplexen. Um polynukleare Komplexe herzustellen, macht man sich supramolekulare Konzepte zu nutze, und kann dadurch stabile, diskrete Komplexe mit neuartigen Funktionalitäten generieren^[27; 148]. *Kaltsoyannis* hat erläutert, dass die spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe durch die Koordinationssphäre des Metalls beeinflusst werden können^[63]. Vier fundamentale Prozesse und Funktionen, die von der elektronischen Struktur abhängen, sind für die Lanthanoide zu nennen:

- Elektronentransfer
- Lewisacidität
- Optische Eigenschaften (für Lichtemission)
- Magnetische Eigenschaften

Diesbezüglich werden zweikernig zwei-, drei- und viersträngige helicat-artige Lanthanoid(III)-Komplexe synthetisiert. Neben dem Einfluss der Anzahl der Ligandenstränge soll der Einfluss der Struktur des Liganden wie auch der Natur des eingesetzten Metallions auf die Lumineszenzeigenschaften analysiert werden.

Da Europium der stärkste Emitter in der Gruppe der Seltenerdmetalle ist und somit eine hohe Quantenausbeute garantiert ist, werden intensive Studien mit den resultierenden Europium(III)-Komplexe betrieben.

Neben dem bereits von *Schmid* diskutierten zweikernig dreisträngigen Komplex $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_3$ ^[96] wird durch Anpassung der Stöchiometrie der analoge zweikernig zweisträngige $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_2(\text{X})_2$ -Komplex synthetisiert. Die Synthese des viersträngigen Komplexes erfolgt über eine modifizierte Reaktion nach *Melby*^[149]. Exemplarisch ist hier die Synthese mit dem p-Bromphenyl substituierten Liganden **7a-H₂** dargestellt (Schema 33).



Schema 33: Synthese der zweikernig mehrsträngigen Europium(III)-Komplexe. Für den viersträngigen Komplex konnte keine Ausbeute bestimmt werden.

Die zwei- und dreisträngigen Komplexe werden durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse nachgewiesen. Es ist im ESI-Spektrum im negativen Modus der Peak für das Chloridaddukt von **29a** ($m/z = 1511$) bzw. Nitrataddukt von **29b** ($m/z = 1590$) - je nach Wahl des Metallsalzes - zu beobachten. Für eine erfolgreiche Komplexierung sprechen auch die IR-Spektren. Eine Verschiebung der Carbonylschwingungsbanden von $\nu \approx 1594 \text{ cm}^{-1}$ nach 1555 cm^{-1} für die C=O-Eu-Bindung und von 1262 cm^{-1} nach 1417 cm^{-1} für die C-O-Eu-Bindung ist deutlich zu erkennen. Die Bande der über eine Wasserstoffbrücke gebundene C-OH-Gruppe bei 1163 cm^{-1} ist nicht mehr zu sehen. Auch eine Verschiebung der Bande des vinylicischen Protons von 791 cm^{-1} in den längerwelligen Bereich nach 749 cm^{-1} deutet auf die Komplexbildung hin. Die charakteristische Bande der Eu-Cl-Bindung findet man bei 1480 cm^{-1} wieder. Die Elementaranalysen zeigen, dass sich noch Wasser in den Komplexen befindet. Im Allgemeinen sind Seltenerdmetall- β -Diketonat-Komplexe nicht hygroskopisch; aber zwei- und dreisträngige-Komplexe können sehr leicht Addukte mit Wassermolekülen bilden. Für letztere beobachtet man hauptsächlich die Bishydrat-Komplexe, in denen das Lanthanoid-Ion achtfach koordiniert ist. Ursache hierfür ist die Tendenz der Seltenerdmetalle, hohe Koordinationszahlen einzunehmen. Da sie in einem dreisträngigen Komplex nur

sechsfach koordiniert und somit ungesättigt sind, erweitern sie ihre Koordinationssphäre durch Bildung von Oligomeren oder Adduktbildung mit Lewis-Basen wie Wasser^[78]. Auch die zweisträngigen Komplexe sind koordinativ ungesättigt und gleichen dies durch Co-Liganden aus dem Metallsalz und/oder Wasser bzw. Donorlösungsmittel aus. Insbesondere in der ersten Koordinationssphäre kann Wasser als Co-Ligand ein sehr effektiver Quencher der Lumineszenz sein (speziell im nahen IR-Bereich)^[74]. Eine weitere Lumineszenzschwächung bzw. -auslöschung kann durch energetisch niedrige LMCT-Zustände (Ligand-Metall-Charge-Transfer) hervorgerufen werden, da sie den angeregten Singulett- oder Triplettzustand des Liganden desaktivieren^[150]. Der viersträngige Komplex $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_4(\text{PipH})_2$ **31** kann nicht sauber isoliert werden. Das Massenspektrum zeigt im negativen Modus neben dem Peak für die Monopiperidinverbindung bei $m/z = 2588$ weitere Peaks, die auf die Bildung zusätzlicher Spezies, wie dem dreisträngigen Komplex **30** und Oligomeren, hinweisen. Aufgrund der Labilität der Systeme dissoziieren viersträngige Komplexe sehr leicht in die dreisträngigen Komplex und einen einzelnen Ligandenstrang.

Die hohe Ladung der Lanthanoidkomplexe macht sie sehr hydrolyseempfindlich und erfordert Arbeitstechniken unter nicht-wässrigen Bedingungen.

Für die in Schema 33 dargestellten Komplexe ergibt sich also lediglich für den viersträngigen Komplex **31** eine vollständige Absättigung durch den β -Diketonat-Liganden. Da dieser Komplex keine OH-Oszillatoren enthält, ist eine höhere Intensität des Lumineszenzsignals zu erwarten, was bereits 1966 von *Charles et al.* herausgefunden wurde^[151].

Für Komplexe mit starren, planaren Strukturen haben *Yang* und Mitarbeiter eine sehr hohe Lumineszenzintensität postuliert, da solche Strukturen den Energietransfer vereinfachen^[152, 153]. Wie in Kapitel 4.1. beschrieben, sind die Metallionen im zweisträngigen Nickelkomplex $\text{Ni}_3\mathbf{7a}_2(\text{OAc})_2(\text{Pyr})_2$ **12** quadratisch-planar durch die Sauerstoffdonoren des Bis- β -diketonates umgeben. Deshalb ist auch für den zweisträngigen Europium(III)-Komplex **29** eine näherungsweise planare Struktur vorstellbar, die ein intensives Lumineszenzsignal ergeben sollte.

6.2.2. Einfluss der Ligandenstruktur

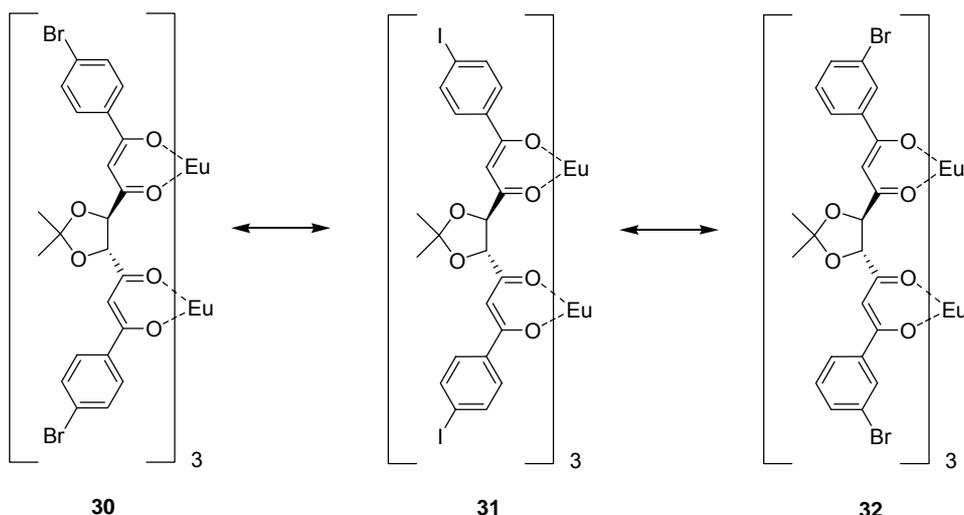
Die Lumineszenz eines Lanthanoides ist nur von einem bestimmten Energieniveau, dem so genannten Resonanzlevel^[65], aus möglich:

Dreiwertiges Lanthanoidion	Resonanzlevel
Europium(III)	5D_0
Terbium(III)	5D_4
Samarium(III)	$^4G_{5/2}$
Dysprosium(III)	$^4F_{9/2}$

Tabelle 4: Für die Lumineszenz verantwortlichen Resonanzlevel ausgewählter Lanthanoide.

Wenn das Lanthanoid in ein nicht-emittierendes Niveau angeregt wird, durch direkte Anregung oder indirekten Energietransfer, wird die Anregungsenergie durch strahlungslose Relaxation abgegeben, bis ein Resonanzlevel erreicht wird. Um ein Resonanzlevel des Lanthanoides mit Elektronen zu besetzen, muss sich der energetisch niedrigste Triplettzustand des Liganden auf einem gleichen oder höher liegenden Energieniveau wie das Resonanzlevel befinden. Allerdings sollte der Abstand groß genug sein, um einen Energierücktransfer auszuschließen^[71]. Liegt der Triplettzustand allerdings energetisch niedriger, so ist lediglich molekulare Lumineszenz, Phosphoreszenz oder keine Emission zu beobachten. Demnach ist die Lumineszenz extrem sensitiv bzgl. der Lage der Energieniveaus. Filipescu postulierte 1964, dass die Lage des Triplettzustandes des Liganden durch seine Struktur beeinflusst wird^[154]. Deshalb sollte es möglich sein, die Lumineszenzintensität für ein ausgewähltes Lanthanoid durch Variation des Liganden zu kontrollieren.

Um dies zu untersuchen, werden in Anlehnung an den dreisträngigen Europium(III)-Komplex $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_3$ (**30**) die analogen dreisträngigen Komplexe mit dem *meta*-bromsubstituierten Liganden **7c-H₂** und *para*-iodsubstituierten Liganden **7d-H₂** hergestellt. Hierzu werden drei Äquivalent des Liganden mit 6 Äquivalenten K_2CO_3 in MeOH deprotoniert und anschließend mit 2 Äquivalenten Europium(III)chlorid-hexahydrat versetzt (Schema 34). Die Komplexe können als gelbe Feststoffe in 60% (*p*-Iod, **31**) bzw. 16% (*m*-Brom, **32**) Ausbeute isoliert und durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse nachgewiesen werden.

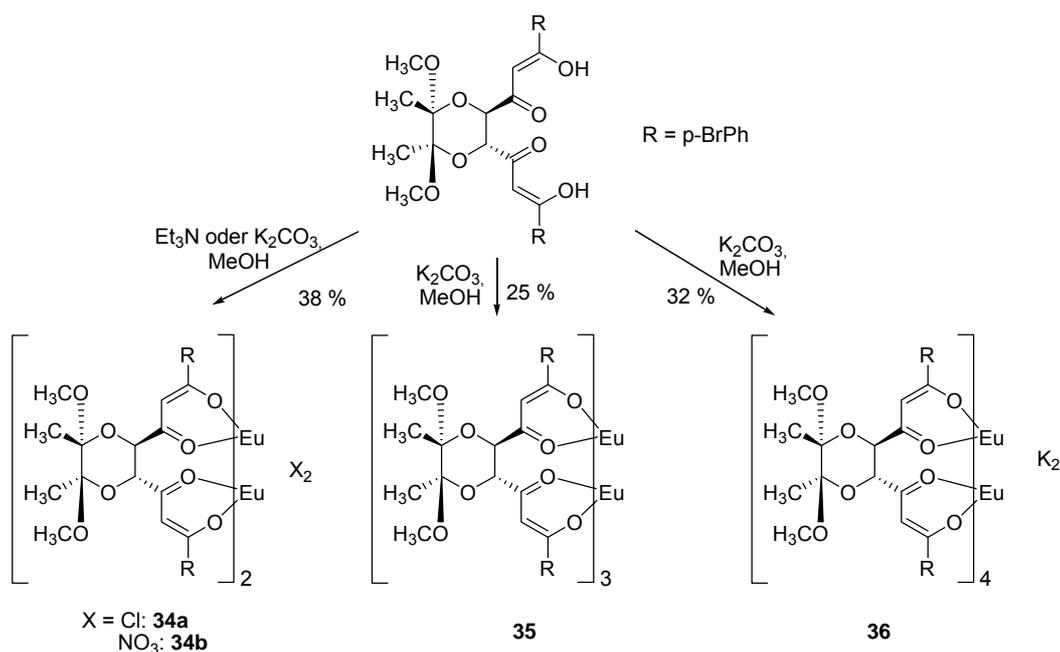


Schema 34: Unterschiedliches Substitutionsmuster am Liganden kann die Lumineszenzeigenschaften beeinflussen.

Daneben haben auch die Temperatur^[68] und die Anwesenheit von schweren paramagnetischen Ionen^[155] einen Einfluss auf die Lage des Triplettzustandes.

Neben der Änderung des Substitutionsmusters des aromatischen Liganden kann eine Änderung des Spacers die Triplettlage beeinflussen.

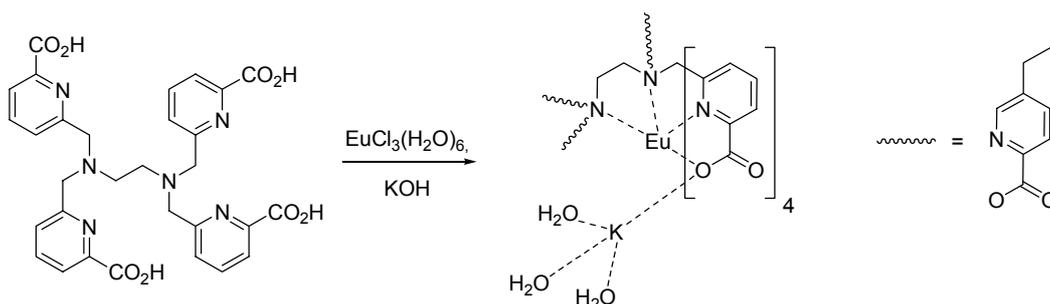
Deshalb werden die analogen zwei-, drei- und viersträngigen Europium(III)-Komplexe mit dem Dioxanderivat **8a-H₂** synthetisiert (Schema 35).



Schema 35: Synthese der analogen Europium(III)-Komplexe mit dem Liganden **8a-H₂**.

Hierbei ist zu erwähnen, dass zur Darstellung des viersträngigen Komplexes **36** die Umsetzungen mit Piperidin als Base erfolglos ist. Der Einsatz von Kaliumcarbonat führt allerdings in 32% Ausbeute zum gewünschten Produkt.

Alle drei Komplexe werden durch ESI-Massenspektren und Elementaranalysen charakterisiert. Die zweisträngigen Komplexe **34** zeigen im negativen Modus des Spektrums wiederum einen Peak für das Chlorid- bzw. Nitrataddukt (**34a**: $m/z = 1657.5$, **34b** $m/z = 1738$). Für den dreisträngigen Komplex **35** zeigt sich bei $m/z = 2217$ das Kaliumaddukt. Das ESI-Massenspektrum im negativen Modus des viersträngigen Komplexes **36** weist nur einen Peak bei $m/z = 3029$ auf, der auf das gewünschte Produkt mit drei Methanol, zwei Wasser und einem Hydroxid-Coliganden hinweist. Für den Ladungsausgleich sorgen zwei Kaliumionen. Die IR-Spektren bestätigen die erfolgreichen Komplexierungen durch Veränderungen der Banden der C=O-Bindung von 1592 cm^{-1} nach 1680 bis 1695 cm^{-1} , der C-O-Bindung von 1269 cm^{-1} und 1139 cm^{-1} nach 1420 cm^{-1} und 1120 cm^{-1} für **34** bzw. nach 1430 cm^{-1} und 1122 cm^{-1} für **35**. Diese Verschiebung ist auf die Bindung zum Europium(III)ion zurückzuführen. Repräsentativ sind ebenfalls die Banden für die Bindungen des Europiums zum Chlorid-Co-Liganden bei 2234 , 1515 und 1206 cm^{-1} . Die Elementaranalysen aller Verbindungen lassen erneut erkennen, dass Wasser als Co-Ligand gebunden ist. Für den viersträngigen Komplex **36** sind dafür die Kaliumgegenionen verantwortlich, da sie Wasser binden, wie *Mazzanti* für einen Europium(III)-Komplex mit einem vierfach bidentaten Carbonsäure-Pyridin-Liganden zeigen konnte^[156].



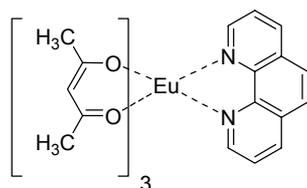
Schema 36: Synthese des Europium(III)-Komplexes mit Kalium als Gegenion; vier Carboxypyridin-Einheiten binden an das Zentralion, das zusätzlich durch die Ethylendiaminbrücke koordiniert wird. Drei der Carboxyleinheiten binden an ein Kaliumion, das weitere drei Wassermoleküle bindet.

Die Bildung von Verbindungen mit einer Koordinationszahl zehn erfordert stark elektronenziehende Gruppen am Liganden; in diesem Fall die Carboxylfunktionen. Dadurch erfolgt eine stärkere positive Polarisierung des Lanthanoids. Wenn das

Metall groß genug ist, können entsprechend viele Liganden zum Ladungsausgleich koordinieren. Generell sind Komplexe mit hohen Koordinationszahlen (neun bis zehn) also für große dreiwertige Lanthanoide, wie Lanthan, Cer oder Praesodym, zu erwarten. Neben dem in Schema 36 dargestellten zehnfach koordinierten Europium(III)-Komplex konnte mit Cer(III) nur ein Dimer erhalten werden. Hierbei sind die beiden Metallzentren über das Kaliumion miteinander verbrückt. Eine solche Struktur ist auch für den viersträngigen Europium(III)- β -Diketonat-Komplex $\text{Eu}_2\mathbf{8a}_4\mathbf{K}_2\mathbf{36}$ denkbar. Eine Verbrückung könnte über Wassermoleküle und die beiden Kaliumionen erfolgen. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass insbesondere die größeren Seltenerdmetallionen eine hohe Koordinationszahl durch eine Dimerbildung erreichen. Häufig fungieren die β -Diketonat-Liganden als Brückenliganden zwischen zwei oder mehr Metallzentren^[157].

6.2.3. Lewis-Addukte

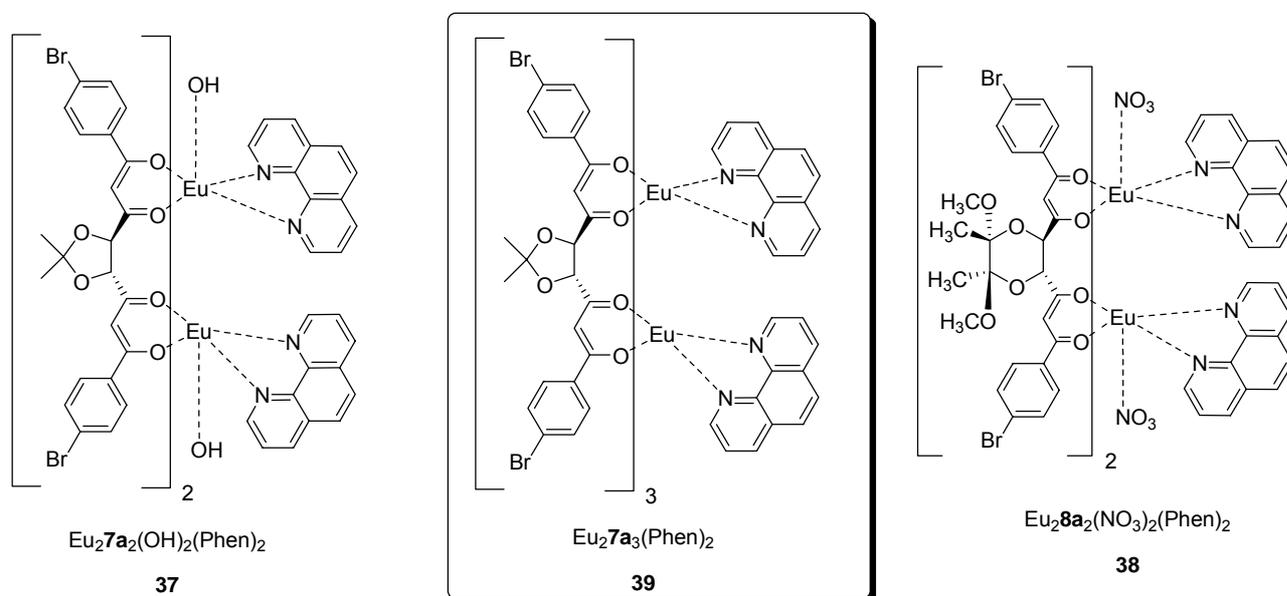
In der Literatur wird ausführlich über die Löschung von Lumineszenz durch Wassermoleküle berichtet^[158]. Dies geschieht durch strahlungslosen Austausch der elektronischen Energie der Lanthanoid(III)-Ionen in die hochenergetische Vibration der OH-Gruppe ($\nu = 3300$ bis 3500 cm^{-1}). Der angeregte Zustand des Europium(III) wird durch die dritte und der des Terbium(III) durch die vierte harmonische Schwingung des OH-Oszillators gequentscht. Damit ein starkes Lumineszenzsignal erhalten werden kann, müssen solche Oszillatoren (OH, CH, NO) umgangen werden. Da allerdings die Lanthanoide ihre angestrebten hohen Koordinationszahlen von KZ = 8 bis 9 im Fall der zwei- und dreisträngigen Komplexe nicht erreichen können, bilden sich Addukte mit Lösungsmittelmolekülen oder Wasser. Neben monodentaten Liganden wie DMSO, können auch heterocyclische Amine als zusätzliche Liganden dienen. Hier seien bidentate Lewis-Basen wie 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin genannt, die durch ihre ausgedehnten π -Elektronensysteme als zusätzliche Chromophore wirken. Die Bildung stabiler Komplexe unter Verwendung solcher Derivate sind ausgiebig untersucht worden^[159]. Melby und Mitarbeiter haben 1964 durch Bildung des Phenanthrolin-Adduktes des hydratisierten dreisträngigen Pentan-2,4-dion-Europium(III)-Komplexes eine Verstärkung der Lumineszenzintensität beobachten können^[149].



Schema 37: Bildung des Lewis-Adduktes mit 1,10-Phenanthrolin.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen werden Phenanthrolin-Komplexe mit Europium(III) und den Liganden **7a-H₂** und **8a-H₂** hergestellt.

Hierzu werden jeweils ein Äquivalent des Liganden, des Europiumnitrates und des 1,10-Phenanthrolins in warmem EtOH gelöst, mit 1 N NaOH behandelt und nach angemessener Reaktionsdauer über Celite filtriert.



Schema 38: Bildung der Bisphenanthrolin-Addukte.

Die Massenspektren wie auch die Elementaranalysen zeigen, dass sich die zweikernig zweisträngigen Bisphenanthrolin-Addukte **37** und **38** gebildet haben, die zur Absättigung Hydroxid- oder Nitrat-Co-Liganden und Wassermoleküle tragen. Im IR-Spektrum sind die charakteristischen Eu-N-Banden bei 1511 cm⁻¹ bzw. 1509 cm⁻¹ zu beobachten. Die zweisträngigen Komplexe tragen allerdings OH- und N=O-Oszillatoren, die die Lumineszenz schwächen oder auslöschen können. Deshalb wurde durch eine gezielte Stöchiometrie (Metall : Ligand = 2 : 3) das entsprechende Bisphenanthrolin-Addukt **39** des dreisträngigen Komplexes Eu₂7a₃ **30** dargestellt. Das ESI-Massenspektrum im positiven Modus zeigt bei m/z = 2336 einen Peak für

das Natriumaddukt des Produktes. Daneben gibt es im NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung der Protonensignale des Phenanthrolins und des vinylichen Protons des Liganden von 4.53 nach 5.48 ppm (breites Singulett). Auch die aromatischen Protonen des Liganden erfahren eine Tieffeldverschiebung. Die charakteristischste Veränderung ist allerdings im IR-Spektrum zu beobachten. Zum einen sind die Banden der C=N-Bindung und der C=O-Eu-Bindung in den längerwelligen Bereich verschoben (C=N: 1645 nach 1685 cm^{-1} , C=O-Eu: 1555 nach 1591 cm^{-1}). Auch die C-O-Eu-Bande ist von 1432 nach 1423 cm^{-1} verschoben. Eine neue Bande bei 1512 cm^{-1} wird durch die Eu-N-Bindung erzeugt. Zum anderen wird die starke Bande der enthaltenen Wassermoleküle bei 2987 cm^{-1} sehr stark abgeschwächt, was darauf schließen lässt, dass der Komplex kein Wasser mehr enthält.

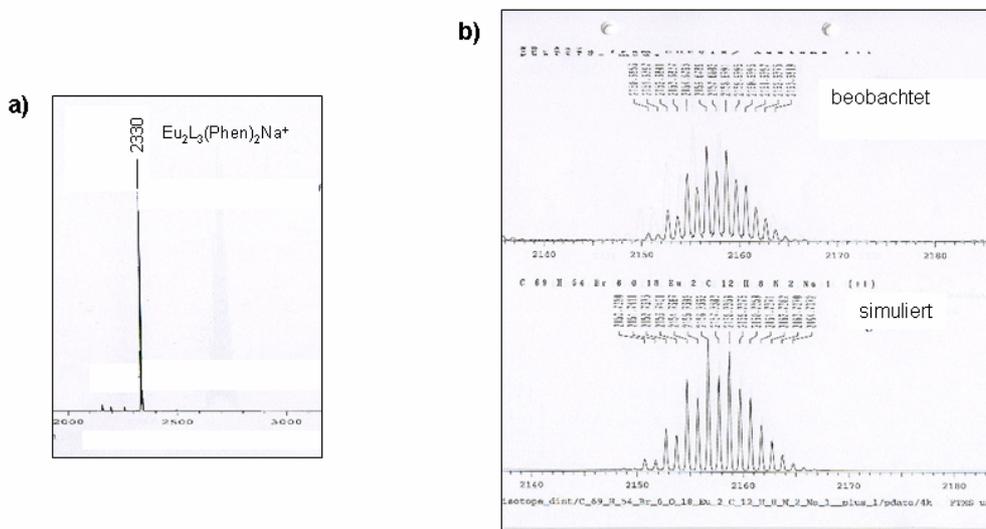
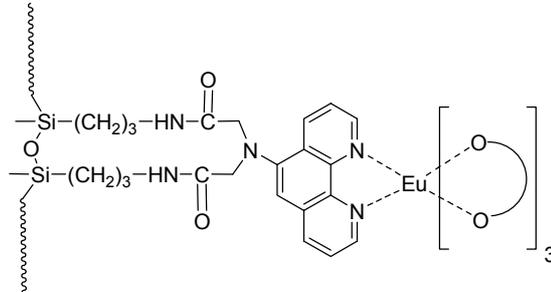


Abbildung 21: a) Das ESI-Massenspektrum zeigt bei $m/z = 2330$ den Peak des Natriumadduktes von **39**; b) das beobachtete und simulierte Isotopenmuster für $\text{Eu}_2\text{7a}_3(\text{Phen})_2$ stimmen überein.

Daneben wird untersucht, ob sich entsprechende Phenanthrolin-Addukte durch direkte Umsetzung der Komplexe herstellen lassen. Dazu wird der zweikernig zweisträngige Lanthan(III)-Komplex $\text{La}_2\mathbf{8a}_2\text{Cl}_2$ (**42a**, vgl. Kapitel 6.2.4.) in EtOH mit 1.1 Äquivalenten 1,10-Phenanthrolin umgesetzt. Das ESI-Spektrum im positiven Modus zeigt bei $m/z = 1921$ den Peak für das Bisphenanthrolin-Addukt **40**, das Hydroxid- und Wasser-Co-Liganden trägt. Die Elementaranalyse bestätigt einen zweikernig zweisträngigen Bisphenanthrolin-Komplex mit je einem Hydroxid- und einem Chlorid-Co-Liganden. Im IR-Spektrum beobachtet man Banden für die La-Cl-Bindung bei 2371 cm^{-1} und für die La-N-Bindungen bei 1738 bzw. 1511 cm^{-1} .

Es wird für die Phenanthrolin-Addukte eine höhere Quantenausbeute erwartet. Darauf wird in Kapitel 6.4.2. detailliert eingegangen.

Des Weiteren ist durch die Phenanthroline eine Verankerung an Matrizen möglich, die die Lumineszenz noch weiter erhöhen oder unerwünschte Aggregationen und Clusterbildungen vermeiden^[159].



Schema 39: Einbindung eines lumineszenten Europium(III)-Komplexes an Kieselgel über 1,10-Phenanthrolin.

Phenanthrolin-Addukte können sich in wässriger Lösung nur mit β -Diketonaten bilden, weil sonst zu viele Wassermoleküle - zur vollständigen Absättigung des Lanthanoides - in der ersten Koordinationsphäre wären und kein Platz mehr für das Phenanthrolin^[160].

6.2.4. Variation der Metalle

Neben Europium(III)ionen werden andere dreiwertige Lanthanoide für Komplexierungsstudien eingesetzt. Zum einen, weil sie unterschiedliche Ionenradien besitzen^[64a] und deshalb Komplexe mit verschiedensten Eigenschaften hervorbringen sollten. Es gilt zu untersuchen, ob Lanthanoide mit größeren Ionenradien (Lanthan(III) = $1.22 \cdot 10^{-10}$ m, Samarium(III) = $1.00 \cdot 10^{-10}$ m) eine stärkere Tendenz zur Ausbildung von sterisch weniger anspruchsvollen zweisträngigen Komplexen zeigen, als kleinere Ionen wie Ytterbium(III) ($0.86 \cdot 10^{-10}$ m) oder Thulium(III) ($0.87 \cdot 10^{-10}$ m).

Zum anderen haben sie alle verschiedene magnetische und optische Eigenschaften, da sie, in Abhängigkeit der Resonanzlevel, Licht mit charakteristischen Wellenlängen emittieren. Die Emission erstreckt sich über das gesamte Spektrum (0.3 bis 3.0 μm): Gadolinium(III) emittiert im UV-Bereich (aufgrund der energetisch hoch liegenden 4f-Niveaus - 49000 cm^{-1})^[65], Thulium(III) - blau -, Terbium(III) - grün -, Samarium(III) - orange - und Europium(III) - rot - im sichtbaren Bereich und Holmium(III) sowie Ytterbium(III) im nahen IR-Bereich^[161]. Lanthan(III) hat eine unbesetzte und

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Lutetium(III) eine geschlossene 4f-Schale, weshalb diese beiden Ionen keine Lumineszenz zeigen. Cer(III) zeigt eine sehr intensive d-f-Emission, die zwischen 290 bis 500 nm liegt und durch Einbinden in eine geeignete Matrix auf einen exakten Wert eingestellt werden kann.

Ln(III)	Grundniveau	Angeregtes Niveau	Endniveau	λ [μm]	Anwendung
Dy	${}^6\text{H}_{15/2}$	${}^6\text{H}_{9/2}$	${}^6\text{H}_{15/2}$	1.28-1.32	Telekommunikation
		${}^6\text{H}_{13/2}$	${}^6\text{H}_{15/2}$	2.89-3.02	
Ho	${}^5\text{I}_8$	${}^5\text{F}_5$	${}^5\text{I}_7$	0.98-0.99	Lasert, Medizin
			${}^5\text{I}_6$	1.48-1.51	
			${}^5\text{I}_5$	2.39-2.45	
		${}^5\text{I}_5$	${}^5\text{I}_7$	1.63-1.68	
		${}^5\text{I}_6$	${}^5\text{I}_8$	1.16-1.19	
		${}^5\text{I}_7$	${}^5\text{I}_8$	1.98-2.10	
Tm	${}^3\text{H}_6$	${}^3\text{F}_4$	${}^3\text{H}_6$	1.75-1.90	
		${}^3\text{F}_4$	${}^3\text{H}_5$	2.33	
Yb	${}^2\text{F}_{7/2}$	${}^2\text{F}_{5/2}$	${}^2\text{F}_{7/2}$	0.96-1.03	

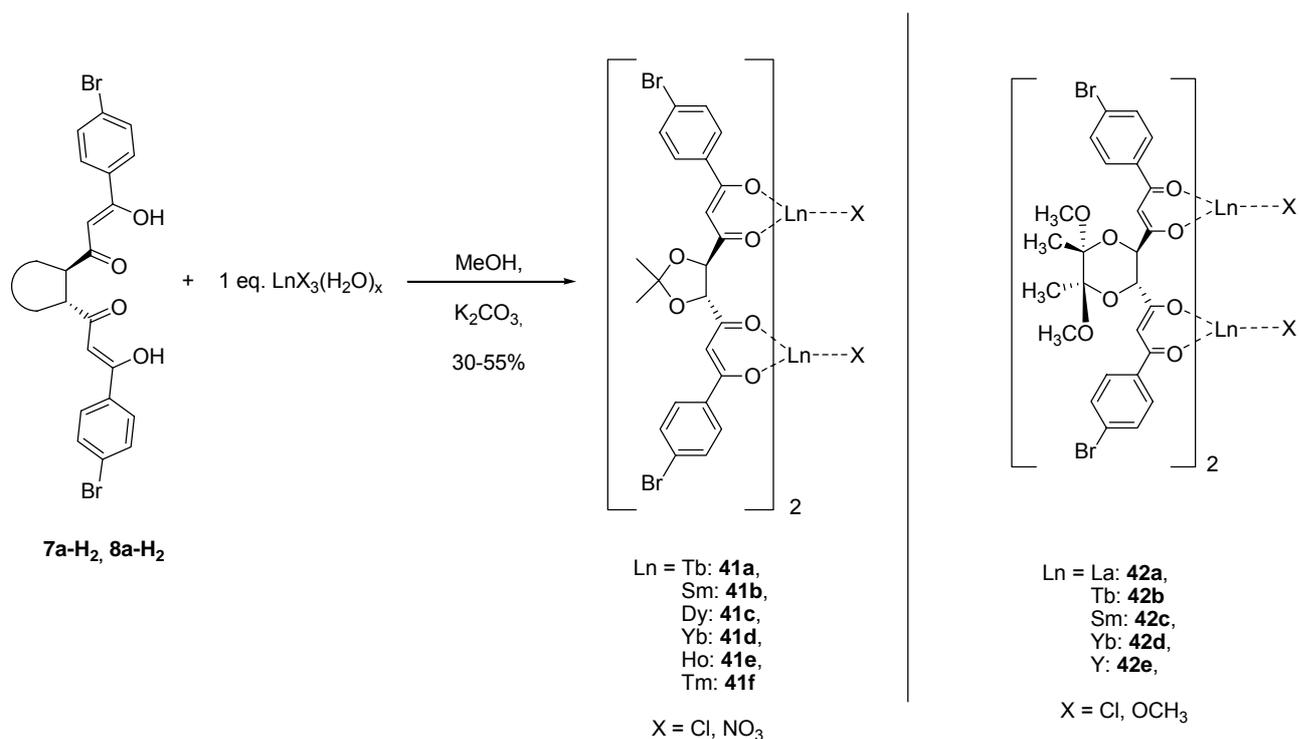
Tabelle 5: Möglicher Energietransfer zwischen den Niveaus ausgewählter Lanthanoide^[161].

Insbesondere die Verwendung von Lanthanoiden, die im NIR-Bereich emittieren, hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen, da sie Einsatz in Lasern, optischen Verstärkern in der Telekommunikation^[139] oder in der medizinischen Diagnostik^[142] finden. *Weissleder* beschreibt den Einsatz von solchen Komplexen für *in vivo* Detektion von Tumorgewebe^[162].

Lumineszierende β -Diketonat-Komplexe sind bereits 1963 von *Freeman* und *Crosby* beschrieben worden^[163]. Mit Ausnahme des Thulium(III)-Systems sind die dreisträngigen Komplexe mit dem Liganden **7a-H₂** bereits von *Schmid* diskutiert worden, wobei sich die helicat-artigen Verbindungen durch eine passende Metall : Ligand-Stöchiometrie (2 : 3) mit Kaliumcarbonat als Base in quantitativen Ausbeuten herstellen ließen^[96]. Entsprechend wird der noch fehlende Thulium(III)-Komplex $\text{Tm}_2\mathbf{7a}_3$ synthetisiert. Aber sowohl die bekannte Synthesevorschrift^[96] wie auch ein Wechsel der Base führte nicht zum gewünschten dreisträngigen Komplex. Das ESI-Massenspektrum im negativen Modus zeigt einen Peak bei $m/z = 2794$, was auf eine Verbindung bestehend aus vier Liganden und drei Thuliumionen deuten, die zum Ladungsausgleich zwei Chloridionen enthält. Zusätzlich ist noch ein Wassermolekül gebunden. Ob es sich hierbei um ein dreikernig viersträngiges

Helicat oder aber ein Dimer handelt, ist ohne röntgenkristallographische Untersuchungen nicht festzulegen.

Um weitere Einblicke in den Selbstorganisationsprozess zu erhalten, werden die entsprechenden zwei- und viersträngigen Komplexe der verschiedenen Lanthanoide synthetisiert.



Schema 40: Synthese der zweikernig zweisträngigen Lanthanoidkomplexe **41** und **42** mit den Liganden **7a-H₂** und **8a-H₂**.

Es zeigt sich, dass die zweisträngigen Komplexe einfach und in moderaten Ausbeuten herzustellen sind. Alle Komplexe werden durch ESI-Massenspektren nachgewiesen. Allerdings konnte der zweikernige Lanthan(III)-Komplex mit Ligand **7a-H₂** nicht generiert werden; es bildet sich ausschließlich der dreisträngige Komplex La₂**7a₃** (**43**). Dies zeigt, dass der Selbstorganisationsprozess neben der Wahl des Liganden auch durch die Wahl der Metalle gesteuert werden kann. Der Hohlraum, der durch drei Liganden aufgespannt wird, ist wesentlich größer, als der, der durch zwei Ligandenstränge generiert wird. Für letzteren ist das Lanthan(III)ion zu groß ($1.22 \cdot 10^{-10}$ m), sodass sich instabile Komplexe bilden. Im Gegensatz dazu passt es ideal in den Hohlraum, der durch drei Bis-β-diketonate gebildet wird und es resultiert ein stabiler helicat-artiger Komplex des Typs La₂**7a₃**. Die erfolglose Synthese des analogen dreisträngigen Thulium(III)-Komplexes mit **7a-H₂** ist möglicherweise auch

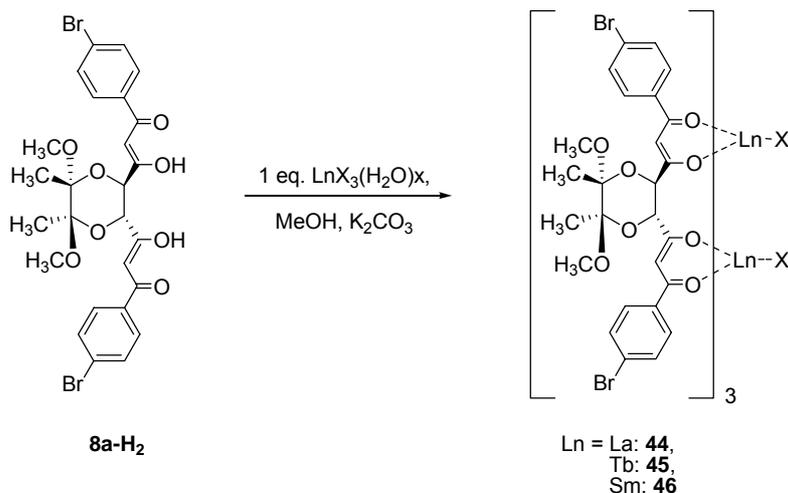
auf den Radius des Thulium(III)ions ($0.87 \cdot 10^{-10}$ m) zurückzuführen. Eine gezielte Darstellung des zweisträngigen Terbium(III)-Komplexes **41e** über eine Stöchiometrie Metall : Ligand = 1 : 1 liefert ein Gemisch, das u.a. den zweisträngigen Komplex enthält. Das positive ESI-Massenspektrum zeigt bei $m/z = 1455$ den Peak des Monochloradduktes von **41a**, der Hauptpeak bei $m/z = 2027$ entspricht allerdings dem dreisträngigen Komplex **43**. Neben einem möglichen Einfluss der Ionengröße ist die hohe Tendenz des Liganden **7a-H₂** zur Helicatbildung als Hauptursache der erfolglosen Synthese des zweisträngigen Komplexes zu nennen.

Bereits in Kapitel 2.2. und 4.6. wurde intensiv auf die strukturellen und elektronischen Unterschiede der beiden Ligandentypen **7** und **8** und die daraus resultierenden Ergebnisse für die Helicatbildung eingegangen. Dies wird auch bei den Seltenerdmetallkomplexen deutlich. Im Gegensatz zum Liganden **7a-H₂** bildet **8a-H₂** mit Lanthan(III) sehr wohl den zweikernig zweisträngigen Komplex $\text{La}_2\mathbf{8a}_2\text{Cl}_2$, was auf der unpassenden Geometrie und den elektronischen Eigenschaften dieses Systems basiert. Das ESI-Spektrum zeigt bei $m/z = 1633$ das Chloraddukt. NMR-spektroskopische Untersuchungen in CDCl_3 bestätigen die erfolgreiche Komplexierung: Mit Ausnahme eines Signalsatzes im aromatischen Bereich erfahren alle Protonen eine Tieffeldverschiebung. Das Singulett des Protons am Chiralitätszentrum verschiebt sich von 4.53 nach 4.66 ppm, das des vinylischen Protons von 6.46 nach 6.52 ppm. Die Signale der Methylgruppen erscheinen als Singuletts bei 3.75 und 1.46 ppm; im unkomplexierten Liganden sind sie bei 3.35 und 1.42 ppm zu finden. Für diese Protonen ändert sich das Aufpaltungsmuster nicht. Lediglich aus den beiden Dubletts der aromatischen Protonen werden zwei Multipletts, von dem das eine von 7.75 zu 8.05 ppm tieffeldverschoben ist, das andere eine Hochfeldverschiebung von 7.57 nach 7.18 ppm erfährt. Die hohe Symmetrie des Spektrums lässt darauf schließen, dass es sich um einen helicatartige Struktur handelt.

Im Fall des Terbium(III) ist eine gezielte Synthese des zweisträngigen Komplexes **42b** über eine Stöchiometrie Metall : Ligand = 1 : 1 ebenfalls möglich; im Gegensatz zur Verwendung des Liganden **7a-H₂**, der immer zum dreisträngigen Komplex **43** führt.

Der analoge dreisträngigen Lanthan(III)-Komplex $\text{La}_2\mathbf{8a}_3$ (**44**) kann ebenfalls synthetisiert werden (Schema 41). Allerdings zeigt das ESI-Massenspektrum ein Gemisch, das u.a. den drei- (**44**) wie auch den zweisträngigen (**43**) Komplex enthält.

Im ESI-Massenspektrum findet man für den dreisträngigen Komplex **44** einen Peak bei $m/z = 2189$ für $\text{La}_2\mathbf{8a}_3\text{K}$. NMR-spektroskopische Untersuchungen in CDCl_3 zeigen charakteristische Signale, die für eine erfolgreiche Komplexierung sprechen. Für die aromatischen Protonen ergeben sich um 8.05, 7.93, 7.49 und 7.00 ppm mehrere Multipletts, deren Integrale 24 aromatische Protonen aufzeigen. Für das vinyliche Proton beobachtet man ein stark verbreitertes Singulett bei 6.52 ppm mit passendem Integral. Die Tieffeldverschiebung gegenüber dem Signal des freien Liganden bei 6.46 ppm deutet auf einen schwächeren Anisotropieeffekt hin. Durch die Komplexierung entfernt sich das Proton vom aromatischen Ring, wodurch diese Abschwächung erfolgt. Das Signal des Protons am Chiralitätszentrum verändert sich durch die Komplexierung von einem Singulett bei 4.53 ppm zu zwei breiten Singulett bei 5.09 und 4.19 ppm. Für die Methoxygruppen beobachtet man eine Hochfeldverschiebung von 3.35 hin zu 3.15 ppm und sie treten ebenfalls als breites Singulett mit einem Integral von 12 Protonen auf. Die Methylgruppen erscheinen im Komplex um 1.30 ppm und erfahren ebenfalls eine Hochfeldverschiebung von 1.42 ppm im Spektrum des freien Liganden **8a-H₂**. Dies deutet darauf hin, dass die Protonen der Schutzgruppen durch die Komplexierung in die räumliche Nähe der aromatischen Ringe gelangen, wodurch es zu einem stärkeren anisotropen Effekt kommt. Die Komplexität des Protonenspektrums zeigt, dass es sich bei dem gebildeten Komplex nicht um eine einfache helicale Struktur handelt. Das Vorliegen eines Mesohelicats kann auch ausgeschlossen werden, denn auch dafür ist das Spektrum zu komplex.

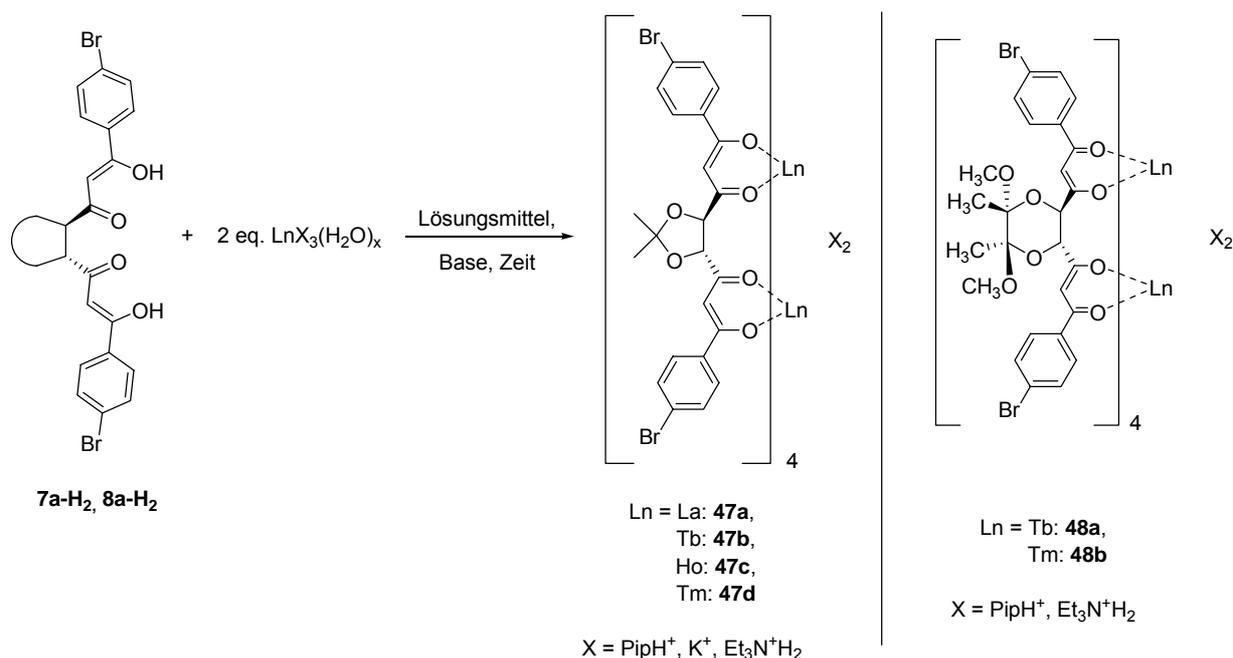


Schema 41: Synthese dreisträngiger helicat-artiger Komplexe mit Ligand **8a-H₂**.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für Terbium(III)ionen werden analoge Resultate beobachtet: Auch hier kann das dreisträngige Helicat **45** nur als Gemisch mit dem zweisträngigen Komplex **42b** beobachtet werden. Die Synthese eines dreisträngigen Samarium(III)-Komplexes mit **8a-H₂** bleibt erfolglos. Statt des helicat-artigen Komplexes Sm₂**8a**₃ (**46**) wird ein zweisträngiger Komplex Sm₂**8a**₂Cl₂ (**42c**) erhalten, was ebenfalls auf die Größe des Metallions (1.00 · 10⁻¹⁰m) und die Ligandenstruktur zurückzuführen ist.

Des weiteren werden die analogen viersträngigen Komplexe hergestellt.



Schema 42: Darstellung der zweikernig viersträngigen Lanthanoid(III)-Komplexe **47** und **48** mit den Liganden **7a-H₂** und **8a-H₂**.

Dies stellt sich als eine große Herausforderung dar und erfordert eine Reihe von Variationen der Synthesebedingungen, die aus Tabelle 6 ersichtlich sind. Neben der Verwendung von Piperidin als Base^[149] wurden K₂CO₃, Et₃N und Et₄NBr/NaOH getestet. Auch die Lösungsmittel und Zugabezeiten wurden variiert.

x	Lösungsmittel	Base	Komplex
NO ₃	MeOH/CHCl ₃	Piperidin	Zweisträngiger Komplexe (La)
Cl	MeOH/CHCl ₃	Piperidin	47a, 47b, 47c, 47d, 48a
	EtOH/CHCl ₃	Piperidin	Ergebnislos
	MeOH	Et ₃ NH	Dimerbildung (Eu)
	EtOH/H ₂ O	Et ₄ NBr/NaOH	Zweisträngiger Komplexe (Eu)
	MeOH	K ₂ CO ₃	36
	EtOH	Piperidin	31
(CF ₃ SO ₃) ₃	MeOH/CHCl ₃	Piperidin	Dimerbildung (Eu)
	MeOH	Et ₃ NH	Ergebnislos

Tabelle 6: Durchgeführte Synthesevariationen zur Darstellung der viersträngigen Lanthanoid(III)-Komplexe mit dem Liganden **7a-H₂** und **8a-H₂**.

Letztendlich stehen unterschiedliche Systeme zur Verfügung, anhand deren der Einfluss

- der Anzahl der Liganden,
- des Substitutionsmusters,
- der Struktur des Spacers,
- der Art der Co-Liganden und
- der Natur der Metalle

auf die Lumineszenzeigenschaften untersucht wird.

6.3. Circular dichroismus-Messungen

Circular dichroismus ist, wie alle optischen Methoden, die von der Chiralität abhängen, eine „chiroptische“ Methode^[164]. Optische Aktivität ist die Eigenschaft eines Stoffes, die Polarisationssebene des linear polarisierten Lichtes zu drehen, was auf die unterschiedlichen Brechungsindizes der Substanz für rechts und links zirkular polarisiertes Licht zurückzuführen ist. Sie beruht auf der Chiralität von Molekülen oder dem chiralen Aufbau von achiralen Molekülen (z.B. im Kristall)^[30].

Im Bereich von Absorptionsbanden eines optisch aktiven Mediums werden im Allgemeinen die entgegengesetzt zirkular polarisierten Lichtstrahlen verschieden stark absorbiert. Diese Eigenschaft heißt **Circular dichroismus** (CD). Die Signale in einem CD-Spektrum kommen durch Charge-Transfer-Übergänge zustande^[165].

CD-Spektren liefern wertvolle Informationen zur Strukturaufklärung von Molekülen, insbesondere über ihre Konfiguration^[166]. Dies kann z.B. durch die so genannte „Korrelationsmethode“ erfolgen, auf die auch die vorliegende Arbeit zurückgreift. Hierbei wird als Vergleich ein Spektrum einer ähnlichen Verbindung herangezogen, von der die absolute Konfiguration bekannt ist. Dabei setzt man voraus, dass kleine geometrische und elektronische Modifikationen die chiroptischen Eigenschaften nicht auffällig verändern.

Im Gegensatz zu den Strukturuntersuchungen von Polypeptiden (DNA), gibt es keine systematische Vorgehensweise, um Helicate zu studieren^[13]. Betrachtet man ein Tripelhelicat mit oktaedrisch koordinierten Metallzentren, so kann dieser Komplex durch die Konfiguration jedes einzelnen Metallzentrums beschrieben werden. Wenn die Metalle gut voneinander abgeschirmt sind, d.h. wenn keine elektronische Überlappung möglich ist, dann besteht das Helicat aus einzelnen chromophoren Einheiten mit einem Metall und seiner entsprechenden Koordinationssphäre. Die CD-Banden ergeben sich als Summe aller Übergänge in den Chromophoren^[165]. Dies ist allerdings selten der Fall, da die verbrückenden Einheiten zwischen den Metallen oder Chromophoren einen signifikanten Einfluss auf die Energie und die Intensität der Übergänge haben.

In Anlehnung an die strukturellen Unterschiede der beiden Liganden **7a-H₂** und **8a-H₂** werden ihre beiden CD-Spektren aufgenommen.

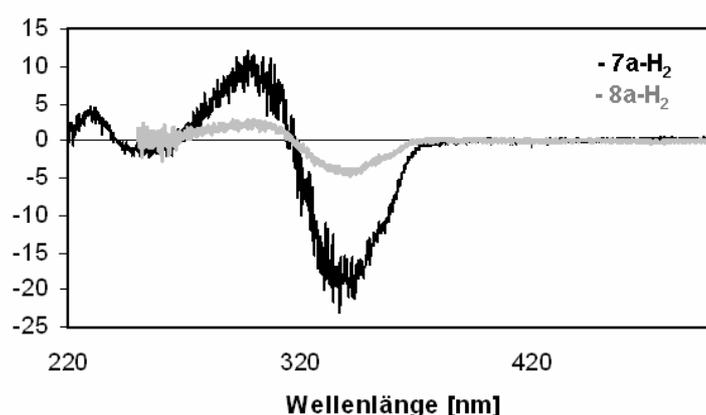


Abbildung 22: CD-Spektren der Bis-β-diketonat-Liganden **7a-H₂** und **8a-H₂** in CH₂Cl₂.

Beide Liganden zeigen ein sehr ähnliches Spektrum; für Ligand **7a-H₂** zeigt sich ein negatives CD-Couplett mit einem negativen Cotton-Signal bei 341 nm und einem positiven bei 296 nm. Ein weiteres ist bei (-) 338 nm und (+) 227 nm zu erkennen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Ligande **8a-H₂** zeigt ebenso ein negative Excitonenchiralität bei (-) 338 nm und (+) 297 nm. Aufgrund derselben Konfiguration der Chiralitätszentren beider Spacer (*R,R*) ist dieses Ergebnis zu erwarten.

Für die vorliegenden Lanthanoidmetalle wurde als Vergleichsspektrum das des Δ,Δ -konfigurierten Gallium(III)helicates $\text{Ga}_2\mathbf{7a}_3$ verwendet (**23a**)^[96].

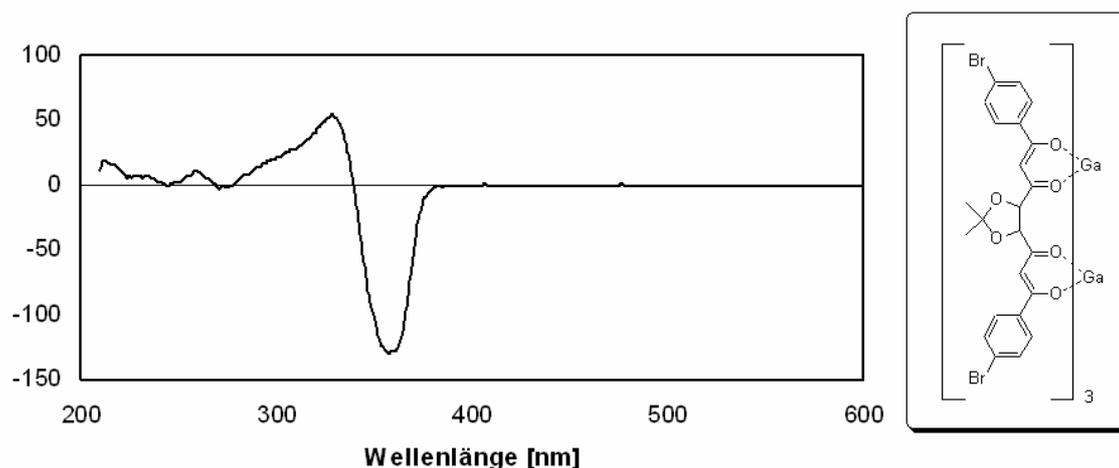


Abbildung 23: CD-Spektrum des Δ,Δ -konfigurierten Gallium(III)-Helicates mit dem Liganden **7a-H₂** in CH_2Cl_2 ^[96].

Der Vergleich mit dem Spektrum des unkomplexierten Liganden zeigt, dass der Ligand auch im Komplex $\text{Ga}_2\mathbf{7a}_3$ eine ähnliche Konformation einnimmt wie in nicht koordinierendem Zustand.

Im weiteren werden die Europium(III)-Komplexe vermessen. Hierbei wird geprüft, ob das Substitutionsmuster, die Art des Gegenions, die Zahl der Liganden oder die Struktur des Spacers das Spektrum, d.h. die Konformation, beeinflussen.

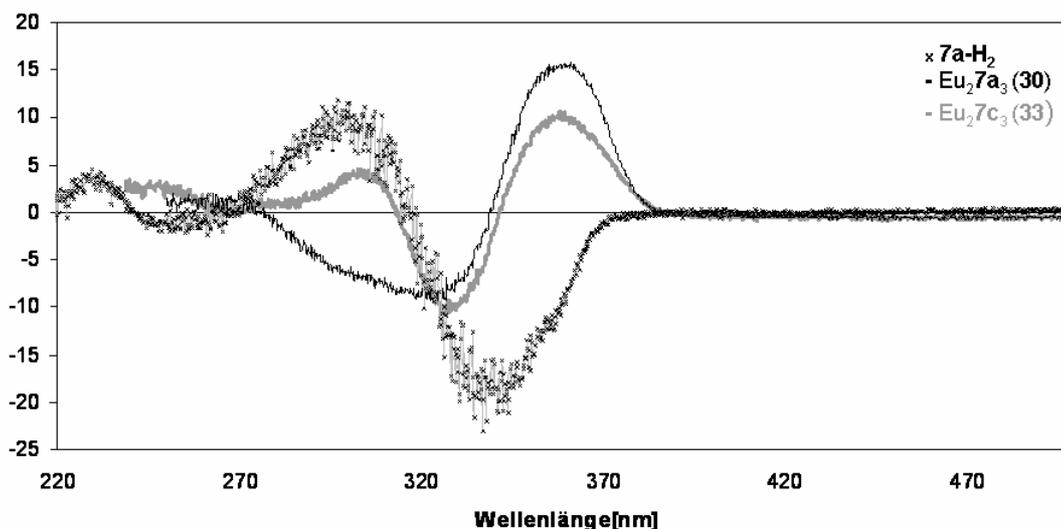


Abbildung 24: CD-Spektren von dreisträngigen Europium(III)-Komplexen mit unterschiedlichen Substitutionsmuster des Liganden in CH_2Cl_2 (schwarz = p-Brom Substitution, grau = m-Brom Substitution).

In Abbildung 24 ist zu erkennen, dass das Substitutionsmuster des Liganden keinen Einfluss auf die Konformation des Komplexes hat. Allerdings ist der Unterschied der beiden Komplexe zu dem freien Liganden **7a-H₂** zu sehen. Für den Liganden ergeben sich negative Cotton-Signale bei 339 nm und 253 nm und positive bei 298 nm und 229 nm. Die beiden Komplexe zeigen allerdings ein positives CD-Couplet mit einem (+)-Cotton-Effekt bei 358 nm und einem (-)-Cotton-Effekt um 325 nm. Für den Komplex $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_3$ erkennt man um 301 nm eine Schulter, die sich für den analogen Komplex mit **7c-H₂** als ausgeprägtes positives Cotton-Signal bei 306 nm zeigt. Somit ist festzustellen, dass der Ligand in den Komplexen eine andere Konformation einnimmt als in unkomplexierter Form. Zudem ergeben sich insgesamt zwei Coupletts, was durch MLCT- und LMCT-Übergänge, die neben den LCT-Übergängen stattfinden, erklärt werden kann.

Vergleicht man das obige Spektrum mit dem des rechtsgängigen Gallium(III)helicates, so ist deutlich zu sehen, dass die beiden CD-Coupletts unterschiedliche Vorzeichen haben; für $\text{Ga}_2\mathbf{7a}_3$ ist es negativ und für $\text{Eu}_2\mathbf{7}^*_3$ positiv. Wäre letzteres auch negativ, könnte man anhand der Korrelationsmethode auf einen rechtsgängigen helicalen Komplex und eine Δ,Δ -Konfiguration der Metallzentren schließen. Der analoge Rückschluss, dass es sich bei einem positiven CD-Couplet um eine linksgängige Struktur mit Λ,Λ -Konfiguration handelt, ist nicht zulässig. Eine solche Aussage ist nur möglich, wenn ein entsprechender Komplex mit bewiesener Λ,Λ -Konfiguration ein übereinstimmendes Spektrum liefern würde. Die

Computersimulation der Systeme ist aufgrund ihrer Komplexität im Rahmen unserer Möglichkeiten nicht durchführbar.

Für alle weiteren CD-Spektren der Lanthanoide ergeben sich ebenfalls positive CD-Coupletts, d.h. die Liganden nehmen im Komplex immer eine andere Konformation ein als in freier Form. Diese Konformationsänderung kommt durch eine Drehung des Liganden um seine σ -Bindungen zustande, hervorgerufen durch die Koordination des Metalls. Eine Aussage über die Konfiguration der Metallzentren über die Korrelationsmethode ist nicht möglich.

Des weiteren werden die strukturell verschiedenen Komplexe miteinander verglichen.

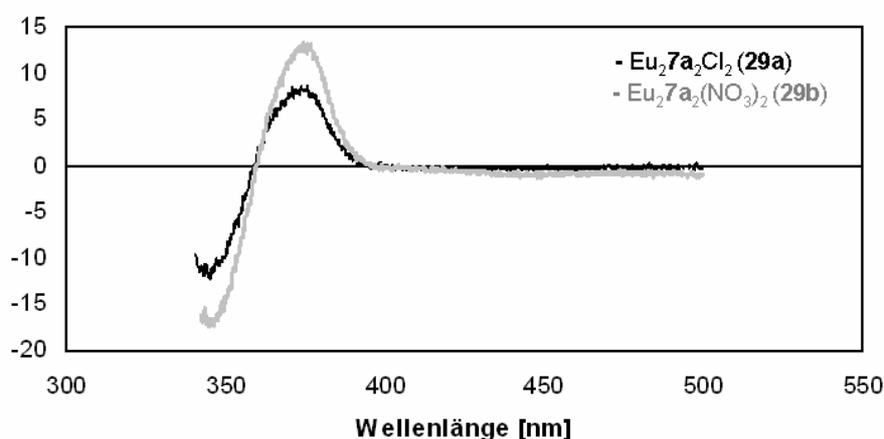


Abbildung 25: CD-Spektren der zweikernig zweisträngigen Europium(III)-Komplexe mit unterschiedlichen Gegenionen in CH_2Cl_2 .

Aus technischen Gründen ist der Datensatz nicht vollständig; allerdings zeigt der erhaltene Teilbereich beider Spektren große Ähnlichkeit, was darauf hin deutet, dass die Co-Liganden, selbst wenn sie sich in der ersten Koordinationssphäre befinden, keinen Einfluss auf die Konformation haben.

Anschließend wird der Einfluss der Anzahl der Liganden betrachtet. Hierzu werden die Spektren der zwei-, drei- und viersträngigen Europium(III)-Komplexe **29a**, **30** und **31** miteinander verglichen (Abb. 26). Offensichtlich gibt es keine Einwirkung der Anzahl der Ligandenstränge, also der Anzahl der Chromophore auf die Konformation.

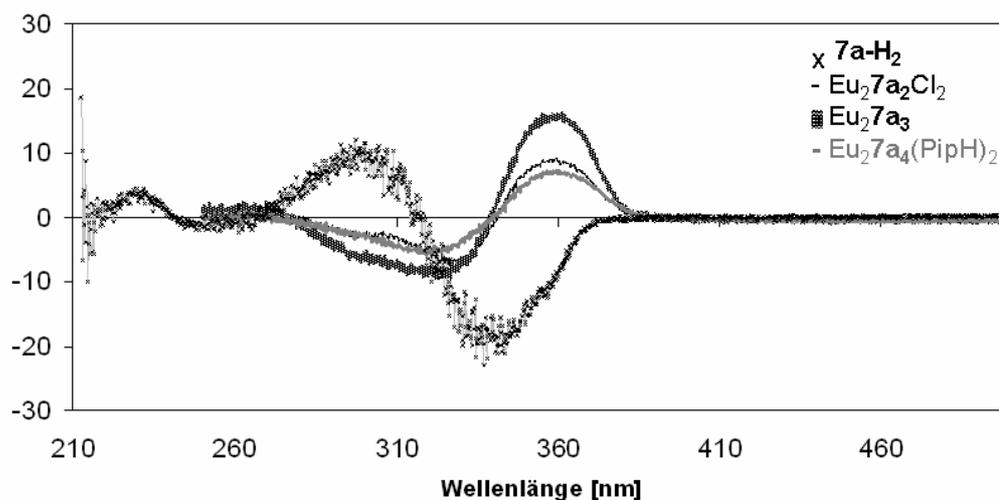


Abbildung 26: CD-Spektren der zwei-, drei- und viersträngigen Europium(III)-Komplexe mit Ligand **7a-H₂** in CH₂Cl₂.

Wiederum sind positive Excitonen-Wechselwirkungen zu erkennen, die für alle drei Komplexe bei ähnlichen Wellenlängen liegen: ein (+)-Cotton-Signal bei 356 nm und ein (-)-Cotton-Signal bei 320 nm. Lediglich der dreisträngige Komplex (**30**) zeigt letzteres bei 330 nm. Ebenso ergibt sich im Bereich um 303 nm für alle drei Verbindungen jeweils eine Schulter. Auch hier nimmt der Ligand eine andere Konformation ein als in unkomplexierter Form.

Als letztes bleibt zu untersuchen, ob die Struktur des Ligandenrückgrades die Konformation beeinflusst. Dazu werden Spektren der zweikernig zweisträngigen Europium(III)-Komplexe mit Chlorid-Gegenionen und den Liganden **7a-H₂** und **8a-H₂** aufgenommen.

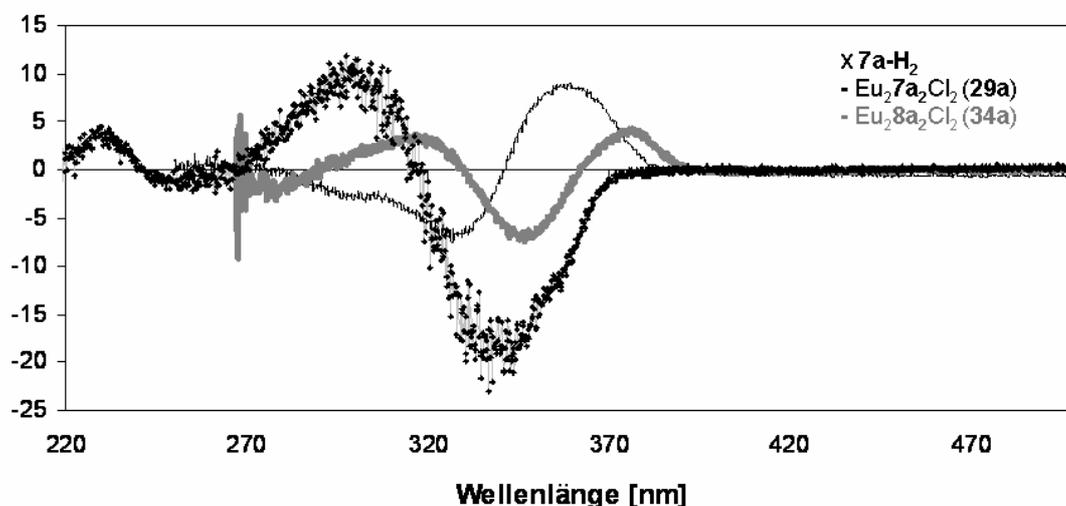


Abbildung 27: CD-Spektren der zweikernig zweisträngigen Europium(III)-Komplexe mit Chlorid-Gegenionen und den Liganden **7a-H₂** und **8a-H₂** in CH₂Cl₂.

Sehr deutlich ist erneut die unterschiedliche Konformation des Liganden zu erkennen. Beide Komplexe erzeugen ein positives CD-Couplett. Dieses ist für den Komplex $\text{Eu}_2\mathbf{8a}_2\text{Cl}_2$ (**34a**) in den längerwelligen Bereich verschoben und hat seine Maxima bei (+) 376 und (-) 345 nm. Zudem zeigt sich ein weiteres positives Cotton-Signal bei 316 nm und ein schwaches negatives bei 274 nm. Der Komplex mit Ligand **7a-H₂** (**29a**) ruft ein positives Cotton-Signal bei 356 nm und ein negatives bei 325 nm hervor. Bei 299 nm erkennt man eine schwache Schulter. Die Rotfeldverschiebung und das weitere CD-Couplett des Spektrums des Komplexes $\text{Eu}_2\mathbf{8a}_2\text{Cl}_2$ weisen auf zusätzliche Excitonenwechselwirkungen hin. Diese sind auf die zwei weiteren Stereozentren des Liganden zurückzuführen. Auch der strukturelle Unterschied spielt eine Rolle: die abweichende Ausrichtung der Metallbindungsstellen bewirkt eine unterschiedliche Orientierung der Liganden im Komplex. Folglich sind die Übergangsdipolmomente und somit die Exciton-Kopplungen verschieden. Dabei werden sich die Liganden innerhalb des Komplexes so anordnen, dass eine maximale Wechselwirkung zwischen den Chromophoren möglich ist und es zu einer intensiven Excitonkopplung kommt.

Von besonderem Interesse ist die Untersuchung des Einflusses des Metalls auf die optischen Eigenschaften. Denn die Größe des Metalls kann einen Einfluss auf die Konformation haben, wie *von Zelewsky et al.* beobachtet haben^[167]. Die Umsetzung eines Chiragen-Liganden mit verbrückenden Ferrocen-Einheiten führte im Fall von Zink(II) ($0.76 \cdot 10^{-10}$ m) zu einer Λ -Konfiguration, im Fall des Silber(I), mit einem Ionenradius von $1.26 \cdot 10^{-10}$ m, zu einer Δ -Konfiguration am Metallzentrum. Die unterschiedliche Ionengröße kann die Ferroceneinheit in eine verzerrte Konfiguration zwingen, wodurch das andere Diastereomer gebildet wird.

Um dies zu untersuchen, werden die beiden zweikernig dreisträngigen Europium(III)- (Ionenradius $0.98 \cdot 10^{-10}$ m) und Terbium(III)- (Ionenradius $0.93 \cdot 10^{-10}$ m) Komplexe des Liganden **7a-H₂** verglichen (Abb. 28).

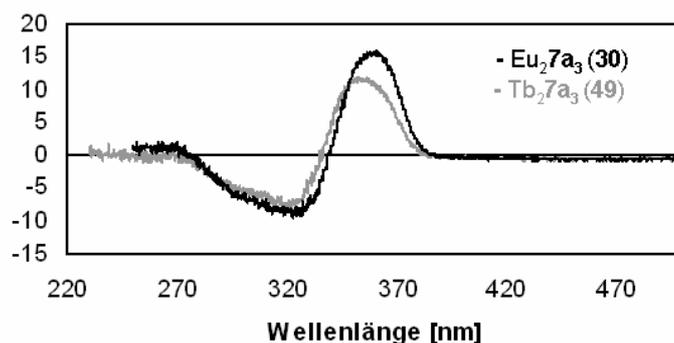


Abbildung 28: CD-Spektren der dreisträngigen Europium(III)- und Terbium(III)-Komplexe mit dem Liganden **7a-H₂** in CH₂Cl₂.

Beide Komplexe ergeben ähnliche Spektren mit einem positiven *Cotton*-Effekt: Der Europium(III)-Komplex **30** erzeugt ein positives *Cotton*-Signal bei 356 nm und ein negatives bei 321 nm. Im Fall der Terbium(III)-Verbindung ist ersteres bei 349 nm und letzteres bei 317 nm zu sehen. Somit hat ein kleiner Unterschied der Ionenradien keinen Einfluss auf die Konfiguration des Komplexes. Aus technischen Gründen konnte eine Untersuchung, ob eine größere Differenz der Ionenradien eine Veränderung bewirkt, nicht durchgeführt werden.

Weitere Spektren, die aufgenommen wurden, sind im Anhang zu finden.

Neben diesen homonuklearen Systemen ist eine Betrachtung von heteronuklearen Komplexen äußerst reizvoll. Da die Chromophore an unterschiedliche Metalle gebunden sind, ergibt sich eine durch ihre Wechselwirkung untereinander eine „internuklearen Excitoneffekt“^[120].

6.4. Lumineszenz-Messungen

Die bereits in Kapitel 6.2. erwähnten Lumineszenzeigenschaften der Lanthanoide und ihrer β -Diketonat-Komplexe, im speziellen des Europium(III)-Komplexes des Liganden **7a**-H₂, zeigt sich auch für alle weiteren Komplexe, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisiert wurden.

Die Europium(III)- β -diketonat-Komplexe zeigen alle ausnahmslos die charakteristische rote Farbe bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 345 nm:

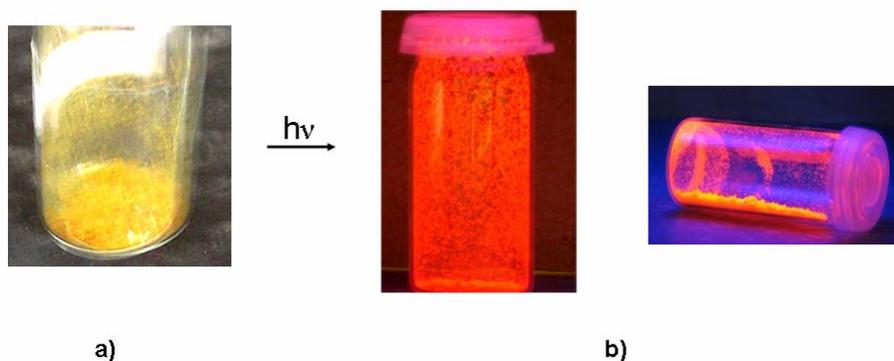


Abbildung 29: Europium(III)-Komplexe mit Bis- β -diketonat Liganden **a)** bei Tageslicht und **b)** bei Bestrahlung mit UV-Licht (345 nm) im Dunkeln.

Lumineszenzmessungen in CH₂Cl₂ zeigen das charakteristische Emissionssignal des Europium(III)ions bei 610 nm, hervorgerufen durch den ⁵D₀→⁷F₂-Übergang. Wenn ein Großteil des gesamten emittierten Lichtes durch diesen Übergang resultiert, hat das emittierte Licht eine besonders intensive rote Farbe. Wird allerdings viel Energie für andere Übergänge benötigt, ist das emittierte Licht weniger intensiv rot^[159].

Da aber die vorhandenen CH- und OH-Oszillatoren im Lösungsmittel die Lumineszenz abschwächen oder auslöschen können, werden die Lumineszenzspektren der Feststoffe aufgenommen. Zum einen ist dadurch eine Aussage bzgl. des Energietransfers vom Liganden auf das eingeschlossene Lanthanoid möglich. Zum anderen ergibt sich eine Feinaufspaltung der Spektren, aus der Rückschlüsse auf die Symmetrie der Komplexe gezogen werden können. Das ist von besonderem Interesse, weil keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten wurden. Um eindeutige Interpretationen vorzunehmen, ist es notwendig, Quenching-Effekte weitestgehend auszuschließen.

6.4.1. Europium(III)- β -diketonat-Komplexe

Ebenso wie Ligand **7a-H₂** absorbieren die anderen β -Diketonate **7c-H₂**, **7d-H₂** und **8a-H₂** um 330 nm und können Energie in das angeregte ⁵D₀-Niveau des Europium(III) (579 nm) übertragen. Exemplarisch sind hier die Spektren der Komplexe Eu₂**7c**₃ (**33**) und Eu₂**8a**₂(NO₃)₂ (**34b**) gezeigt. Nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 300 nm ergibt sich das charakteristische Signal bei 609 nm, das aus dem ⁵D₀→⁷F₂-Übergang des Europium(III)ions resultiert.

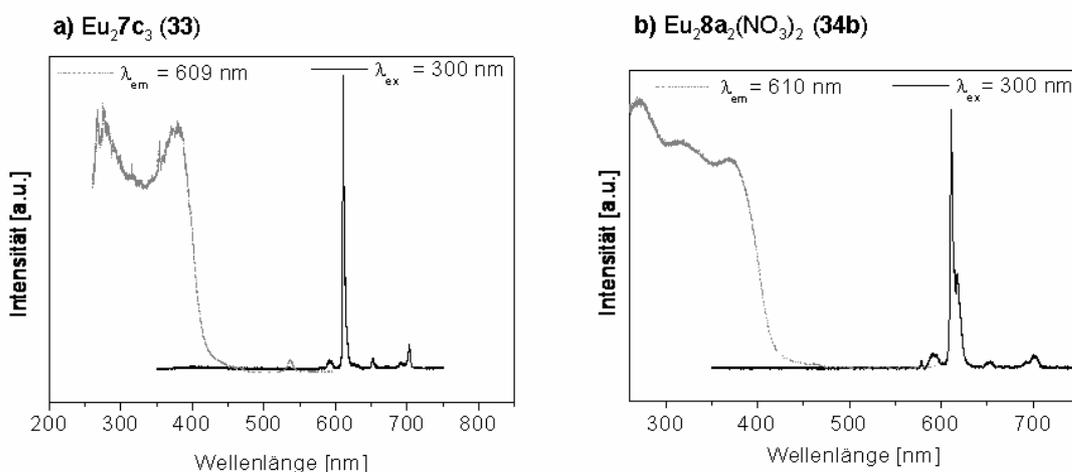


Abbildung 30: Emissions- und Excitationsspektrum des Komplexes **a) Eu₂7c₃** und **b) Eu₂8a₂(NO₃)₂** (schwarz = Emission nach Anregung mit 300 nm; grau = Excitationsspektrum für die Emission bei 609 nm).

In beiden Emissionsspektren sind keine Emissionsbanden zu sehen, die vom Liganden resultieren. Somit wird die gesamte absorbierte Energie auf das Lanthanoid übertragen und es findet ein effizienter Energietransfer statt.

Das Excitationsspektrum des Komplexes **33** (Abb. 30a) zeigt zwei Absorptionssignale des Liganden (277 und 380 nm), die beide eine ähnliche relative Intensität aufweisen. Somit erfolgt sowohl vom S₁- (380 nm) wie auch vom energetisch höher liegenden S₂-Zustand (277 nm) ein Energietransfer. Eine weitere Bande erscheint bei 535 nm. Dies deutet auf eine direkte Anregung des Europium(III)ions hin, allerdings ist diese Signal äußerst schwach und zu vernachlässigen. Ein analoges Signal wurde von Schmid^[96] für den Eu₂**7a**₃-Komplex **30** mit dem p-Bromphenylsubstituierten Liganden beobachtet und ist somit nicht auf das andersartige Substitutionsmuster zurückzuführen. Das Excitationsspektrum für das Emissionssignal bei 609 nm des Komplex **34b** (Abb. 30b) zeigt, dass die Anregung des Antennensystems der einzige photophysikalische Weg für die Lumineszenz des Komplexes Eu₂**8a**₂(NO₃)₂ ist.

Direkte Anregung des Europium(III)ions würde zu Photolumineszenz signalen im Excitationsspektrum führen, wie es für $\text{Eu}_2\mathbf{7c}_3$ beobachtet wird. Des weiteren ist zu erkennen, dass die beiden Excitationsmaxima der Liganden bei 318 und 375 nm unterschiedliche relative Intensitäten haben: das bei 377 nm ist intensiver und deutet auf einen effizienteren Energietransfer vom energetisch höheren Niveau hin. Ferner ist zu sehen, dass die Bande des Überganges in das S_1 -Niveau im Vergleich zum Komplex **33** bei 275 nm zu einer höheren Wellenlänge nach 318 nm verschoben ist. Dies spiegelt die unterschiedliche Konformation der aromatischen Einheiten und somit die unterschiedlichen Strukturen der beiden Komplexe wider. Zudem beeinflussen die zusätzlichen elektronenziehenden Methoxygruppen des Liganden **8a-H₂** eine Veränderung der Energieniveaus, wodurch die Absorptionsmaxima verschoben werden.

Die in Kapitel 6.2. vorgestellten unterschiedlichen Europium(III)-Komplexe **29**, **31**, **33**, **34**, **35** und **39** sollen nun verwendet werden, um zu untersuchen, inwiefern das Lumineszenzsignal dieser Komplexe durch strukturelle Eigenschaften beeinflusst werden kann. Mittels der *Judd-Ofelt*-Theorie werden drei Parameter bestimmen, die die Absorption der Lanthanoide beschreiben^[168]. Einer ist die Hypersensibilität, die durch kleinste Veränderungen in der Polarität der koordinativen Bindung zwischen Donoratom und Zentralmetall beeinflusst wird. Liegt eine kovalente Bindung vorliegt, ist der Parameter groß, ebenso, falls sich das Lanthanidion in einer wenig symmetrischen Umgebung befindet^[74]. Die anderen beiden Parameter werden durch makroskopische Effekte, wie beispielsweise die Flexibilität der Matrix, in der das Lanthanoid eingebunden ist, beeinflusst, sind aber weniger intensiv und von geringere Bedeutung. *Binnemans* und Mitarbeiter konnten zeigen, dass die Einführung von Halogenen in den Antennenliganden die Lumineszenz des eingeschlossenen Lanthanoides erhöht^[74]. Die Substitution eines H-Atoms durch das elektronegativere elektronenziehende Halogenid macht die Bindung zwischen Donoratom und Lanthanoid kovalenter und erhöht den Hypersensibilitätsparameter. Da dieser Wert in die Dipolstärke, die wiederum die Intensität des f-f-Überganges widerspiegelt, einfließt, erfolgt eine Verstärkung des Lumineszenz-Signals.

Im weiteren werden aus Gründen der Übersicht lediglich die Emissionsspektren gezeigt. Die korrespondierenden Excitationsspektren sind im Anhang wieder zu finden. Alle Substanzen werden als Feststoffe gemessen.

Es werden Emissionsspektren des zweikernig dreisträngigen Europium(III)-Komplexes mit dem p-Bromphenyl-Liganden^[96] - $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_3$ (**30**) - und dem m-Bromphenyl-Liganden - $\text{Eu}_2\mathbf{7c}_3$ (**33**) - verglichen (Abb. 31a). Für beide zeigt sich ein ähnliches Spektrum, mit dem charakteristischen Signal des Europiumüberganges bei 609 nm. Es ist keine Verschiebung des Emissionsmaximums zu beobachten. Eine Veränderung der Lumineszenzeigenschaften durch ein unterschiedliches Ligandensubstitutionsmuster ist somit auszuschließen, wie Sager 1965 bereits festgestellt hat^[169].

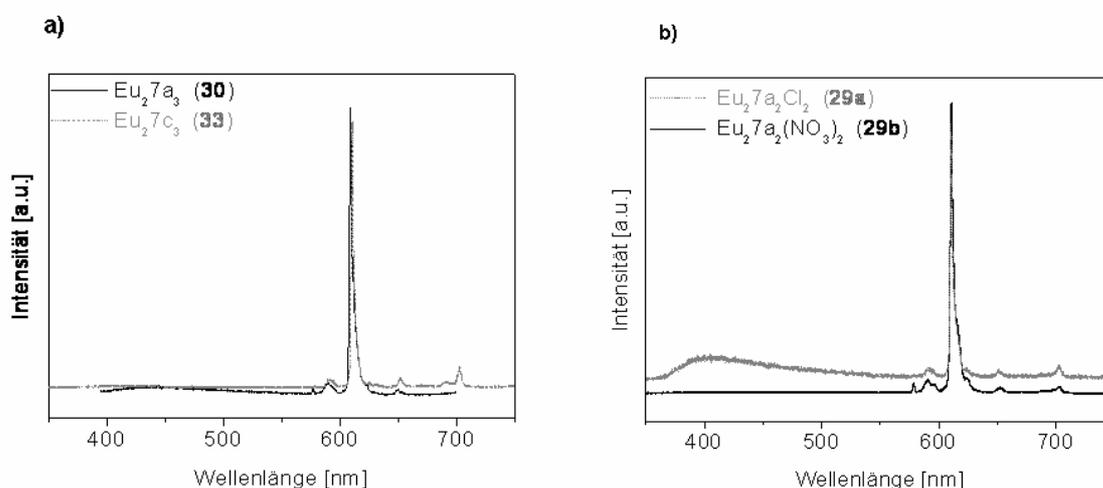


Abbildung 31: Emissionsspektren der zweikernigen Europium(III)-Komplex nach Anregung bei 300 nm **a)** dreisträngig (schwarz = p-Brom-Substitution, grau = m-Brom-Substitution); **b)** zweisträngig (schwarz = Nitrat-Co-Ligand, grau = Chlorid-Co-Ligand).

Inwiefern die Co-Liganden einen Einfluss haben wird durch den Vergleich der zweikernig zweisträngigen Komplexe mit Chlorid- (**29a**) bzw. Nitratgegenionen (**29b**) deutlich (Abb. 31b): Erneut zeigt sich die Bande des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Überganges bei 609 nm. Allerdings ist im Spektrum des mit Chlorid koordinierten Komplexes **29a** um 400 nm eine breite Bande zu sehen, die durch Ligandenemission zustande kommt. Dies kennzeichnet einen unvollständigen Energietransfer vom Liganden auf das Europium. Ebenso kann ein Rücktransfer der Energie vom angeregten ${}^5\text{D}_0$ -Zustand des Europiums in den T_1 -Triplettzustand des Liganden Ursache für diese Bande sein. Es zeigt sich, dass die Art des Co-Liganden, speziell seine elektronischen Eigenschaften, einen Einfluss auf den Energietransfer und somit auf die Quantenausbeute hat.

Anschließend wird untersucht, ob die Zahl der Liganden einen Einfluss ausübt. Es werden die Emissionsspektren der zweikernig zwei- und dreisträngigen Europium(III)-Komplexe miteinander verglichen. Da das Substitutionsmuster keinen Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften hat, wird zum einen der Komplex $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_2\text{Cl}_2$ (**29a**) mit dem p-Bromphenyl-Substituenten gewählt und zum anderen der m-Brom-substituierte $\text{Eu}_2\mathbf{7c}_3$ Komplex (**33**) (Abb. 32).

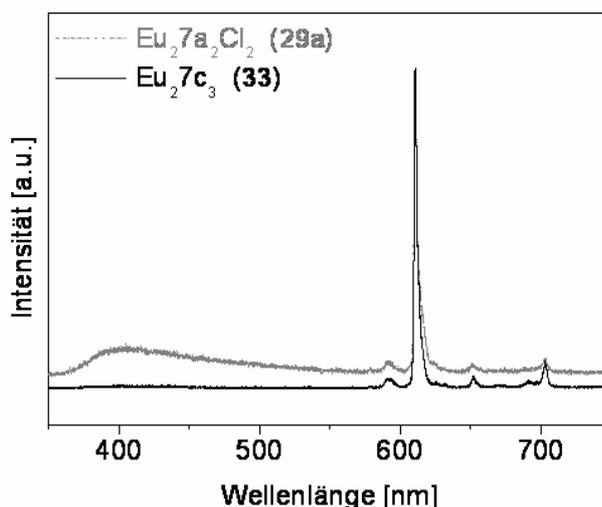


Abbildung 32: Emissionsspektren in Abhängigkeit der Anzahl Ligandenstränge (grau = zweisträngiger Komplex **29a**, schwarz = dreisträngiger Komplex **33**).

Für den zweisträngigen Komplex **29a** ist eine annähernd planare Struktur denkbar. Gemäß den Untersuchungen von Yang^[153] sollte dieser eine höhere Lumineszenzintensität zeigen als der dreisträngige Komplex **33**, weil durch starre, planare Systeme der Energietransfer vereinfacht wird. Es ist zu erwarten, dass der Metall-Ligand-Abstand im zweisträngigen Komplex kleiner ist als im dreisträngigen. Dadurch resultiert eine kleinere Kristallfeldaufspaltung und somit eine größere Energie des emittierten Lichtes. Dies führt zu einer Verschiebung des Emissionsmaximums in den kurzwelligen Bereich. Es zeigt sich jedoch, dass die Emissionsspektren beider Komplexe gleich sind, was den Schluß zulässt, dass es keinen signifikanten Unterschied der Metall-Ligand-Abstände gibt.

Zuletzt gilt es zu untersuchen, ob die Struktur des Ligandenrückgrades die Lumineszenzeigenschaften der Komplexe beeinflusst. Es werden die Spektren der zweikernigen Europium(III)-Komplexe der Liganden **7a-H₂** und **8a-H₂** verglichen (Abb. 33).

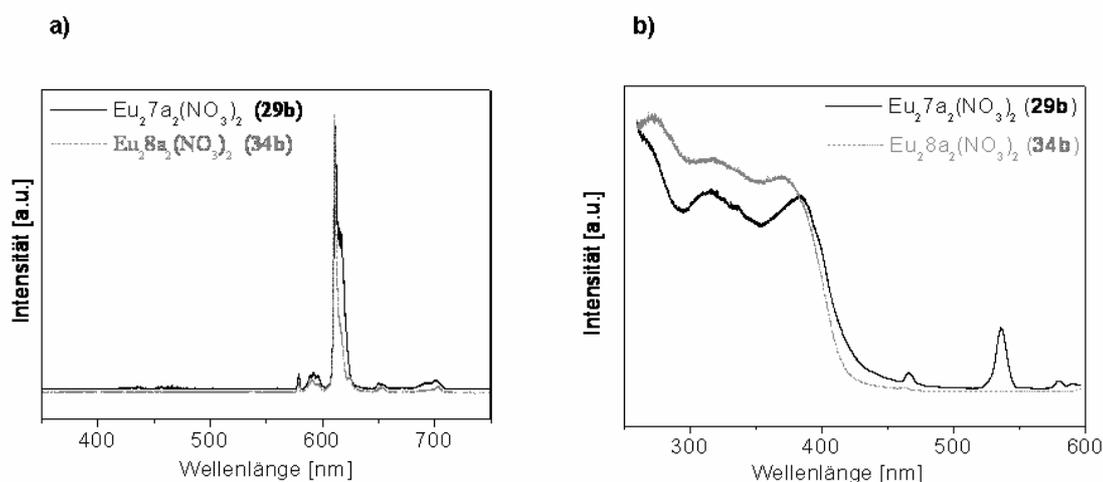


Abbildung 33: a) Emissionsspektren der zweikernigen Europiumkomplexe **29b** und **34b** nach Anregung bei 300 nm (schwarz = mit Ligand **7a-H₂**, grau = mit Ligand **8a-H₂**); b) entsprechende Excitationsspektren der Signale bei 609 nm (schwarz = mit Ligand **7a-H₂**, grau = mit Ligand **8a-H₂**).

Beide Emissionsspektren zeigen das typische Signal des Europium-Überganges bei 609 nm. Dieses weist im Falle des Komplexes $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_2(\text{NO}_3)_2$ allerdings eine breite Schulter bei 617 nm auf. Für den $\text{Eu}_2\mathbf{8a}_2(\text{NO}_3)_2$ -Komplex **34b** findet man lediglich eine schwach ausgeprägte Schulter bei 616 nm. Die Aufspaltung der Signale deutet darauf hin, dass die Koordinationsumgebung des Europiums wenig symmetrisch ist^[80].

Der Grund für verschiedene Koordinationsgeometrien liegt in einer der strukturellen Eigenschaften der Seltenerd- β -diketonat-Komplexe: Sie können sowohl Strukturen mit nur einem Koordinationspolyeder bilden, wie auch Komplexe mit zwei unterschiedlichen Koordinationsumgebungen für das Lanthanoid. Diese zwei können als Isomere betrachtet werden^[170]. Bis zum heutigen Stand der Forschung sind die Gründe zur Bildung eines Komplexes mit verschiedenen Koordinationsseiten nicht ersichtlich. Ebenso wenig kann eine allgemeingültige Aussage, welche Faktoren zur Ausbildung eines geometrisch einheitlichen Isomers führen, aufgestellt werden. Untersuchungen von *Thompson* haben gezeigt, dass 1,10-Phenanthrolin-Addukte fast ausschließlich Komplexe ergeben, in denen das Lanthanoid nur eine Koordinationsumgebung hat^[170].

Auch die beiden Excitationsspektren weisen wesentliche Unterschiede auf: Für den $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_2(\text{NO}_3)_2$ -Komplex **29b** sind zwei Banden zu sehen, die durch Absorption des Europium(III)ions zustande kommen. Eine direkte Anregung in den $^5\text{D}_2$ -Zustand erzeugt die Bande bei 464 nm, die in das $^5\text{D}_1$ -Niveau eine Bande bei 535 nm.

Demnach findet neben der indirekten Anregung über das β -Diketonat auch eine direkte Anregung des Lanthanoids statt. Dieses geht vom 5D_2 -Zustand über den 5D_1 -Zustand letztlich in den 5D_0 -Zustand, von wo aus ein Wechsel zurück in das 7F_2 -Niveau unter Emission des charakteristisch roten Lichts stattfindet. Es zeigt sich eine schwache Bande bei 580 nm, woraus hervorgeht, dass auch das 5D_0 -Niveau des Europiumions direkt angeregt wird. Im Fall des analogen Komplexes mit dem Liganden **8a-H₂** (**34b**) sind diese Banden der direkten Anregung nur schwach ausgeprägt. Der Grund für die direkte Anregung des Europium(III)ions sind die zusätzlichen Co-Liganden: Die Elementaranalyse zeigt für den Komplex $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_2(\text{NO}_3)_2$ (**29b**) zwei Methanol- und fünf Pyridinmoleküle, die scheinbar derartig koordiniert sind, dass durch eine Veränderung der geometrischen und elektronischen Umgebung des Lanthanoides eine direkte Anregung des Metalls möglich ist.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die beiden Banden der jeweiligen Komplexe gleiche relative Intensitäten aufweisen, weshalb wiederum ein Energietransfer aus dem S_1 wie auch S_2 -Energieniveau des Liganden stattfindet. Für beide Komplexe liegen die Absorptionsmaxima bei ähnlichen Werten (316 bzw. 318 und 383 bzw. 375 nm), somit nehmen die aromatischen Einheiten annähernd gleiche Konformationen ein; folglich gibt es keinen strukturellen Unterschied der zweisträngigen Komplexe in Abhängigkeit des Ligandenrückgrades.

Im Folgenden wird die Struktur der Spektren detailliert erläutert und interpretiert.

Die meisten β -Diketonat-Lanthanoid(III)-Komplexe sind achtfach koordiniert und das theoretische Koordinationspolyeder kann ein Dodecaeder oder ein quadratisches Antiprisma sein. Tatsächlich werden diese hochsymmetrischen Strukturen nicht gefunden. Normalerweise liegt am Lanthanoid eine C_1 -Symmetrie vor. Aus diesem Grund ist es problematisch, anhand der Feinstruktur des Emissionsspektrums die Symmetrie des Komplexes festzulegen. Dies ist nur möglich, wenn eine hohe Symmetrie vorliegt^[78].

Anhand der Feinaufspaltung der Excitations- und Emissionsspektren kann jedoch eine Aussage über die Koordinationsumgebung des Europiums gemacht werden, da die 4f-4f-Übergänge und die Reaktionskinetik der angeregten Zustände sehr sensitiv sind für strukturelle Details der Koordinationsumgebung^[82]. Dazu werden die Lumineszenzspektren der Feststoffe bei 10 bzw. 80 K aufgenommen, da bei höherer Temperatur Energieverschiebungen und die Rückübertragung der Energie auf den Liganden die Intensität der Emission vermindern und die Ergebnisse verfälschen^[171].

Dies wird durch den Vergleich der Spektren des Komplexes $\text{Eu}_2\mathbf{8a}_2(\text{NO}_3)_2$ (**34**) bei Raumtemperatur bzw. 80 Kelvin deutlich (Abb. 34). Bei höherer Temperatur ist das Intensitätsverhältnis der Absorptionssignale des Liganden und des Emissionssignals des Europium(III)ions wesentlich geringer als bei tiefen Temperaturen und weist auf einen weniger effizienten Energietransfer hin. Eine Erklärung hierfür ist die strahlungslose Desaktivierung der angeregten Ligandenzustände, durch Rotation oder Oszillation, wodurch Energie verloren geht. Diese Molekülbewegungen finden bei tiefen Temperaturen nur sehr langsam statt.

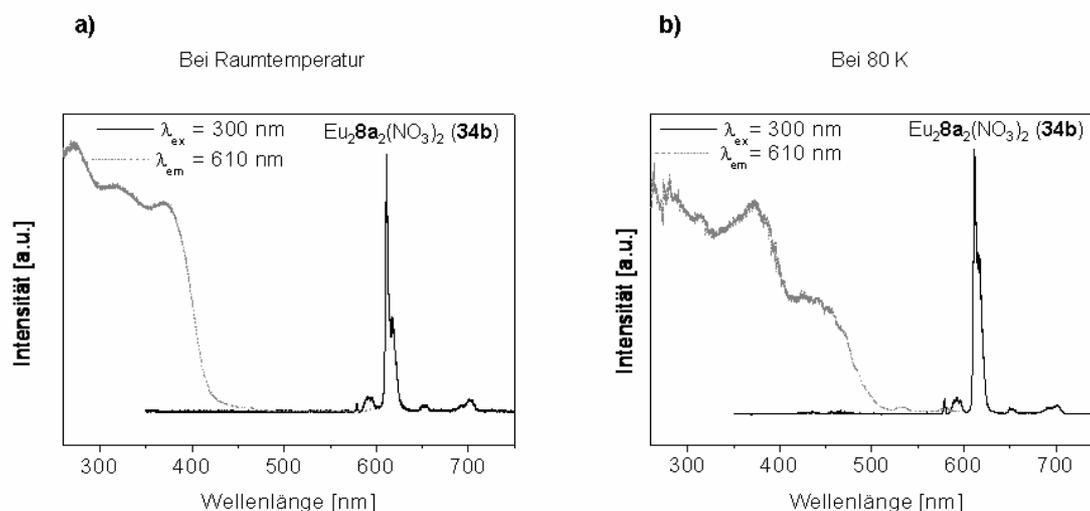


Abbildung 34: Excitationsspektren des Bis-Europium(III)-Komplexes mit Ligand **8a-H₂** bei **a)** Raumtemperatur und **b)** 80 Kelvin.

Deutlich ist bei 80 K eine neue Bande bei 437 nm zu sehen, die zeigt, dass ein weiteres Energieniveau des Liganden besetzt wird. Dieses liefert allerdings nur einen geringen Beitrag zum Energietransfer auf das Metall, was durch die geringere Intensität der Bande - im Gegensatz zu den beiden anderen bei 314 und 373 nm - deutlich wird. Diese neue Bande wird auch bei den anderen Tieftemperaturmessungen beobachtet (s. Anhang).

Des Weiteren zeigen die Spektren des Komplexes $\text{Eu}_2\mathbf{8a}_2(\text{NO}_3)_2$ (**34**), dass die Feinaufspaltung der Signale erst bei tiefen Temperaturen sichtbar ist (Abb. 35a).

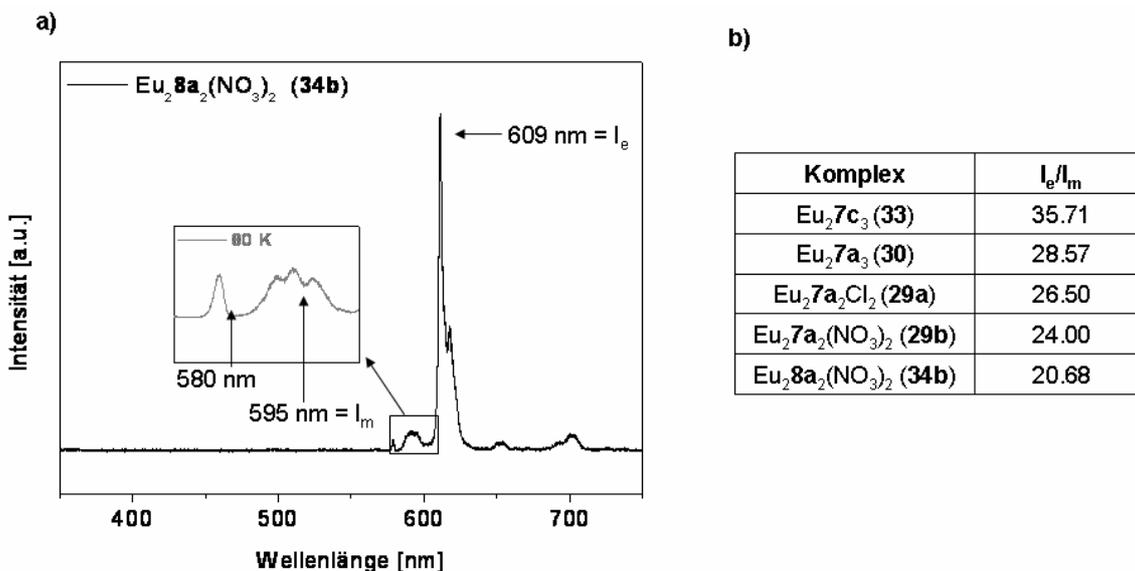


Abbildung 35: a) Emissionsspektrum des Komplexes $\text{Eu}_28\text{a}(\text{NO}_3)_2$ (34b) nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 300 nm (schwarz = bei Raumtemperatur, grau = bei 80 K); b) Verhältnis des magnetischen und elektrischen Dipolmoments für ausgewählte Europium(III)-Komplexe.

Eine generelle Aussage über die Symmetrie des vorliegenden Komplexes kann durch das Verhältnis der Intensitäten des Emissionssignals bei 609 und bei 595 nm gemacht werden. Der Übergang bei 609 nm symbolisiert den des elektrischen Dipolmoments, der sehr sensitiv für die Umgebung des Europium(III)ions ist. Je größer sein Anteil am Übergang des Metalls ist, desto weniger symmetrisch ist der Komplex und man findet eine Inversion am Europium. Der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergang bei 595 nm ist der einzige, der durch magnetische Dipole induziert wird. Dieser ist nicht sensitiv für die Metallumgebung. Je größer das Verhältnis I_e/I_m ist, desto intensiver ist auch die rote Farbe des emittierten Lichtes. Ebenso kann die Symmetrie des Komplexes abgeschätzt werden: Je größer das Verhältnis ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass kein Inversionszentrum am Europium vorliegt^[160] und desto unsymmetrischer ist der Komplex^[170]. Die Tabelle in Abbildung 35b) zeigt, dass die zweisträngigen Komplexe im Rahmen der Messungenauigkeit symmetrischer sind als die dreisträngigen Verbindungen. Scheinbar ist es bei den zweisträngigen Systemen wahrscheinlicher, dass ein Inversionszentrum am Europium(III)ion vorliegt. Die Feinaufspaltung der Signale kommt durch die Störung des Kristallfeldes zustande und ihre Struktur wird durch die Symmetrie des Koordinationspolyeders des Lanthanoides und der Kristallfeldstärke bestimmt^[172]. Das Aufspaltungsmusters liefert Informationen über die Anzahl der Koordinationsseiten des Metalls. Hierzu betrachtet man die Anzahl der Banden des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Überganges bei 580 nm. Es liegt nur eine

Bande vor, d.h. der Übergang findet zwischen nicht-entarteten Zuständen statt. Dies ist nur möglich, wenn nur eine Koordinationsumgebung am Metall existiert und alle im Komplex vorhandenen Europium(III)ionen dieselbe Geometrie aufweisen^[173]. Für alle Europium(III)-Komplexe, die bei 10 K gemessen werden, ist bei 580 nm lediglich eine Bande zu sehen, d.h. alle Europiumionen erfahren dieselbe Kristallfeldstärke und nehmen in den jeweiligen Komplexen dieselbe Symmetrie ein^[160]. Die entsprechenden Spektren sind im Anhang zu finden. Für die Bande des $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Überganges von **34b** bei 595 nm erkennt man bei tiefen Temperaturen eine Aufspaltung in drei Banden. Diese spiegeln die drei 7F_1 - Kristallfeldniveaus des Europium(III)ions wider^[174]. Die Aufspaltung deutet auf einen unsymmetrischen Komplex hin, was die Interpretation des Verhältnisses zwischen elektrischem und magnetischem Dipolmoment untermauert. Zudem zeigt das Spektrum zwei weitere Banden: bei 652 nm für den $^5D_1 \rightarrow ^7F_5$ -Übergang und bei 700 nm für den $^5D_1 \rightarrow ^7F_6$ -Übergang.

In allen Fällen zeigen die Komplexe im Emissionsspektrum keine Signale, die durch den Liganden verursacht werden. Demnach findet ein äußerst effizienter Energietransfer statt, der aus einer guten Überlappung der angeregten Singulettzustände des Liganden mit den angeregten Zuständen des Europium(III)ions resultiert.

Die folgende Tabelle 7 gibt Auskunft über die Absorptionsmaxima der vermessenen Europium(III)-Komplexe:

Komplex	Absorptions- maximum [nm] S_0	Absorptions- maximum [nm] S_1	Größte Intensität	Verhältnis Absorption : Emission
Eu_27c_3 (33)	275	380	S_0	0.82
$\text{Eu}_27\text{a}_2\text{Cl}_2$ (29a)	315	383	S_1	0.61
$\text{Eu}_27\text{a}_2(\text{NO}_3)_2$ (29b)	316	383	Gleich	0.67
$\text{Eu}_27\text{a}_4(\text{PipH})_2$ (31)	321	364	Gleich	0.99
$\text{Eu}_28\text{a}_2(\text{NO}_3)_2$ (34b)	318	375	S_0	0.75
80 K	314	373, 437	S_0	0.78
Eu_28a_3 (35)	292	390	S_0	0.75
10 K	296	393, 431	S_1	1.13
$\text{Eu}_28\text{a}_4\text{K}_2$ (36)	317	373	S_1	1.03
10 K	389	450	S_1	0.39

Tabelle 7: Lage und Intensität der Absorptionsmaxima sowie Intensitätsverhältnis zwischen Absorptions- und Emissionssignalen der gemessenen Europium(III)-Komplexe.

Vergleicht man die Lage der Absorptionsmaxima der zweisträngigen Komplexe **29a**, **29b** und **34b**, erkennt man, dass sie alle sehr ähnlich sind (um 317 und 380 nm). Dies bedeutet, dass die chromophoren Einheiten aller drei Komplexe eine sehr ähnliche Konformation einnehmen und auch die Art des Spacers keinen Einfluss darauf hat. Auch für die dreisträngigen Komplexe **33** und **35** liegen die Maxima in ähnlichen Bereichen (275 bzw. 290 und 380 bzw. 390 nm), ebenso bei den viersträngigen Komplexen (321 bzw. 317 und 364 bzw. 373 nm). Somit nehmen die Liganden jeweils dieselbe Konformation ein, was aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu erwarten ist.

Eine allgemeine Aussage, von welchem Energieniveau des Liganden der effizientere Energietransfer zum Europium(III)ion stattfindet, kann nicht gemacht werden. Im Fall den dreisträngigen Komplex Eu_28a_3 (**35**) ist diesbezüglich sogar eine Temperaturabhängigkeit zu beobachten.

Anhand des Intensitätsverhältnisse zwischen Absorption des Liganden und Emission des Europium(III)ons kann die Effizienz des Energietransfers abgeschätzt werden. Es wird deutlich, dass in den zweisträngigen Komplexen - mit einem Wert um 0.6-0.7 - eine wesentlich effizienter Energietransfer stattfindet als in den dreisträngigen Komplexen (**33**: 0.8). Vergleicht man die Werte bei Raumtemperatur mit denen bei tiefen Temperaturen, so ist eine Erhöhung der Effizienz im Fall des Komplexes **36**

von 1.03 auf 0.39 zu beobachten, da bei 10 K weniger Energie durch strahlungslose Übergänge verloren geht. Ungewöhnlich ist allerdings die Verringerung des Energietransfers bei Komplex **35**, der bei Raumtemperatur einen Wert von 0.57, jedoch bei 10 K einen von 1.13 besitzt. Die entsprechenden Spektren sind dem Anhang zu entnehmen.

Wesentlich genauere Aussagen können über die Bestimmung der Quantenausbeute gemacht werden.

6.4.2. Phenanthrolin-Addukte

Das in Kapitel 6.2.3. beschriebene Bisphenanthrolin-Addukt **39** des dreisträngigen Europium(III)-Komplexes **30** wird ebenfalls als Feststoff bzgl. seiner Lumineszenzeigenschaften untersucht. Da dieser Komplex keine Co-Liganden trägt, die als Lumineszenzquencher wirken können, ist ein intensives Emissionssignal zu erwarten. Die zusätzlichen chromophoren Eigenschaften erhöhen die Lumineszenz des Komplexes $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_3(\text{Phen})_2$. Zum Vergleich wird das Emissionsspektrum des als Edukt verwendeten dreisträngigen Europium(III)-Komplexes **30** herangezogen (Abb. 36).

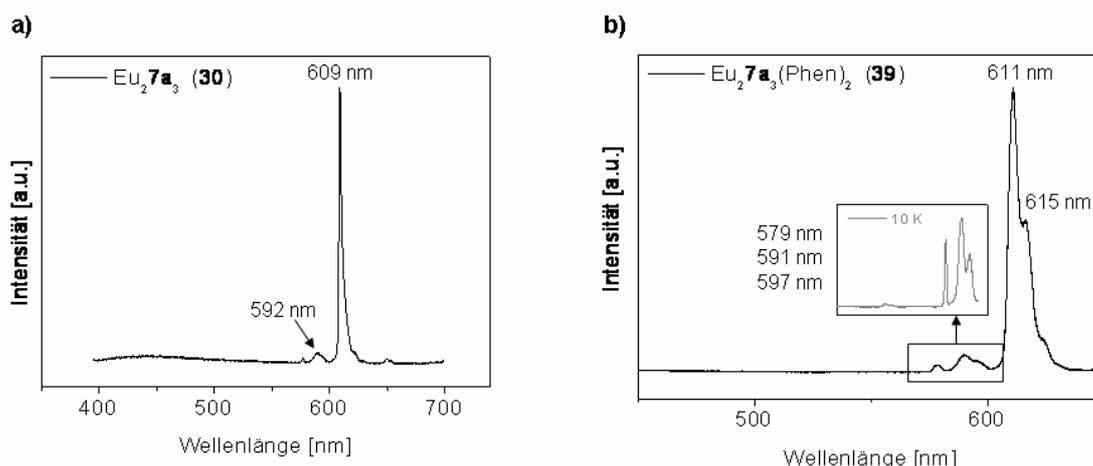


Abbildung 36: Emissionsspektren des **a)** dreisträngigen Europium(III)-Komplexes **30** und **b)** seines Bisphenanthrolin-Adduktes **39**.

Das Signal des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Überganges bei 609 nm für **30** hat sich durch die Bildung des Phenanthrolin-Adduktes in den längerwelligen Bereich verschoben und es resultiert eine Aufspaltung der Bande. Die Verschiebung hin zu 611 bzw. 615 nm ist auf eine Änderung des Kristallfeldes bzw. der Kristallfeldaufspaltung zurückzuführen. Die größere Wellenlänge des emittierten Lichtes resultiert aus einer kleineren

Energie, die wiederum durch eine große Kristallfeldaufspaltung zurückzuführen ist. Das ist mit einem größeren Abstand zwischen Lanthanoid und Ligand im Komplex **39** zu erklären, was gemäß der Größe des Phenanthrolins auch zu erwarten ist. Die Aufspaltung des Signals deutet darauf hin, dass die Metallzentren unterschiedliche Koordinationsumgebungen haben. Da das Spektrum des $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_3(\text{Phen})_2$ **39** bei Raumtemperatur im Bereich um 590 nm nur breite Banden zeigen, wird es zusätzlich bei 10 K aufgenommen. Die dabei deutlich hervortretende Feinaufspaltung zeigt nur eine Bande bei 580 nm; dementsprechend sollte es nur eine Koordinationsseite für das Europium(III)ion geben. Dies widerspricht der Aufspaltung des Signals um 610 nm. Möglicherweise handelt es sich um zwei Banden, die trotz tiefer Temperaturen zusammenfallen. Eine solche Beobachtung wird ebenfalls für den ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang um 595 nm gemacht: es zeigt sich eine Aufspaltung in zwei Banden, was aus quantenchemischen Gründen nicht vertretbar ist. Eine Bande oder ein Splitting in drei Banden, die die drei F-Niveaus widerspiegeln, ist möglich. Da das Signal allerdings trotz der niedrigen Temperatur sehr breit ist, liegt die Vermutung nahe, dass auch hier - wie bei den anderen Europium(III)-Komplexen - drei Banden vorliegen.

Da es keine desaktivierenden Prozesse durch Quenching-Effekte gibt, ist neben einer Verstärkung des Lumineszenzsignals ebenfalls eine längere Lebensdauer des angeregten Zustandes zu erwarten^[175].

Der Vergleich des Excitationsspektrums mit denen der in Kapitel 6.4.1. vermessenen Komplexe zeigt, dass das Phenanthrolin-Addukt **39** den zweisträngigen Komplexen strukturell sehr ähnlich ist. Die Lage der Absorptionsmaxima bei 318 und 375 nm ist denen der Komplexe **29a**, **29b** und **34b** adäquat (**34b**: 318, 375 nm). Somit nehmen die chromophoren Liganden des Phenanthrolin-Komplexes eine ähnliche räumliche Orientierung ein, was auf die Koordination der sterisch anspruchsvollen Co-Liganden zurückzuführen ist. Die Intensitäten der beiden Banden bei 318 und 375 nm sind gleich, weshalb sowohl aus dem energetisch niedrigeren wie höheren Niveau des Liganden mit derselben Effizienz Energie auf das Europium(III)ion übertragen wird.

6.4.3. Weitere β -Diketonat-Lanthanoid(III)-Komplexe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Lumineszenzspektren von Europium(III)- β -diketonat-Komplexen intensiv untersucht. Da es sich um den stärksten Emitter in der Gruppe der Seltenerdmetalle handelt, ergibt sich eine hohe Quantenausbeute, die zu gut strukturierten Spektren führt, die relativ einfach interpretiert werden können. Dreisträngige Komplexe anderer Lanthanoide mit dem Liganden **7a-H₂** wurden von Schmid beschrieben^[96]. Zum Vergleich werden die analogen zweisträngigen Komplexe mit Ligand **7a-H₂** und **8a-H₂** synthetisiert. Bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 354 nm zeigt lediglich der zweisträngige Terbium(III)-Komplex **41a** eine schwach grüne Farbe. Diese resultiert aus den $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ - und $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ -Übergängen (550 nm). Von diesem und dem analogen Holmium(III)-Komplex **41e**, der grünes Licht emittieren sollte, werden Lumineszenzspektren aufgenommen (Abb. 37a) und b)). Holmium(III) zeigt NIR-Banden bei 1500 nm ($^5F_5 \rightarrow ^5I_6$), 2100 nm ($^5I_7 \rightarrow ^5I_8$) und bei 2300 nm ($^5I_4 \rightarrow ^5I_6$). Eine entsprechende Bande im sichtbaren Bereich ist bei 540 nm ($^5S_2 \rightarrow ^5I_8$) zu erwarten.

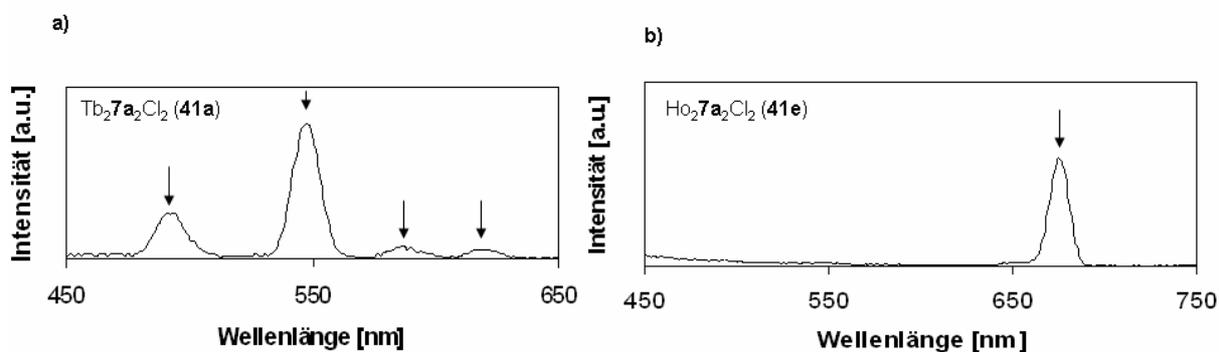


Abbildung 37: Emissionsspektren des zweikernig zweisträngigen **a)** Terbium(III)-Komplexes **41a** und **b)** Holmium(III)-Komplexes **41e** in CH₂Cl₂.

Der Terbium(III)-Komplex **41a** zeigt vier Emissionsbanden: bei 494, 548, 588 und 622 nm. Die intensive Bande bei 548 nm erzeugt die grüne Farbe und resultiert aus dem $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ -Übergang^[161]. Die Bande bei 494 nm erfolgt durch den $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ -Übergang, die bei 588 nm durch den $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ -Übergang und die Bande bei 622 nm durch einen $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ -Übergang des Terbium(III)ions^[176]. Da das 5D_4 -Resonanzlevel durch das Kristallfeld sehr stark aufgespalten ist, ist ein sehr komplexes Aufspaltungsmuster im Gegensatz zu den analogen Europium(III)systemen zu erwarten^[176]. Die Lumineszenzmessungen des Feststoffes wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt. Der Holmium(III)-Komplex **41e** zeigt lediglich bei

675 nm das *Raman*-Signal des Lösungsmittels. Dies bedeutet, dass das Energieniveau des verwendeten Liganden unpassend ist, um Energie in ein Resonanzlevel des Holmium(III)ions zu transferieren. Vermutlich liegt das Energieniveau des Triplettzustandes des β -Diketonates energetisch wesentlich tiefer als das zu besetzende 5D_4 -Level des Holmium(III)ions.

Auf die Aufnahme der Spektren der anderen Komplexe wird verzichtet, da sie bei Bestrahlung mit UV-Licht keine Lumineszenz zeigen, obwohl für die Samarium(III)-, Holmium(III)- und Dysprosium(III)-Komplexe neben NIR-Banden auch Banden im sichtbaren Bereich zu sehen sein sollten: Für die Samarium(III)-Komplexe ist ein Signal bei 590 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$) zu erwarten (orange). NIR-Bande findet man bei 950 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$), 710 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$), 650 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$) und 560 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$). Dysprosium(III) zeigt zwei NIR-Signale: bei 1.3 μm ($^6H_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) und um 3000 nm ($^6H_{13/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) und eine Bande im sichtbaren Bereich bei 570 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) (gelb-orange). Thulium(III) zeigt NIR-Banden bei 1800 nm ($^3F_4 \rightarrow ^3H_6$) und bei 1400 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3F_4$). Die entsprechenden Banden im sichtbaren Bereich resultieren aus dem $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ und $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ -Übergang^[71, 161]. Das $^2F_{5/2}$ Resonanzlevel des Ytterbium(III) liegt bei 10500 cm^{-1} ^[177], was einer Wellenlänge von 952 nm entspricht. Deshalb kann es durch die vorgestellten Bis- β -diketonate nicht sensibilisiert werden. Es ist eine NIR-Banden bei 971 nm ($^7F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) und eine Bande im sichtbaren Bereich durch die $^3P_0 \rightarrow ^2F_{7/2}$ und $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ -Übergänge zu erwarten.

6.4.4. Energietransfer und Quantenausbeuten

Die in dieser Arbeit vorgestellten Bis- β -diketonate erweisen sich als erstklassige Antennenliganden, um die Lumineszenz von Seltenerdmetallen zu ermöglichen. Da die Excitationspektren - mit einer Ausnahme - keine Absorptionsbanden des Europium(III)ions zeigen, ist ein indirekte Energietransfer über den Liganden die einzige Möglichkeit, eine intensive Lumineszenz zu erzielen. Des weiteren ist festzustellen, dass ein vollständiger Energietransfer von den Liganden auf das Europium(III)ion erfolgt. Mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten zeigt sich, dass die vorgenommenen Variationen der Komplexeigenschaften die Lumineszenzeigenschaften nicht verändern. Leider ist eine Aussage über die Quantenausbeute der Komplexe aus den aufgenommenen Spektren nicht möglich.

Neben diesen Werten sind ebenfalls die Lebensdauer der angeregten Zustände zu bestimmen. Für die Aussagekräftigkeit der Spektren ist diese wichtiger als die Quantenausbeute, da sie äquivalent zur Geschwindigkeit des Energietransfers ist. Wenn dieser sehr langsam stattfindet, können viele angeregte Teilchen bereits durch strahlungslose Vorgänge verschwunden sein und es kommt zu falschen Ergebnissen bzgl. der Quantenausbeute oder Symmetrie. Wenn der Energietransfer schnell verläuft, die Lumineszenz allerdings sehr langsam, ist der angeregte Zustand des Lanthanoides nach einer gewissen Zeit übersättigt und es kommt ebenfalls zu einer Verfälschung der Ergebnisse. In den meisten Fällen transferieren die organischen Liganden die Energie allerdings sehr schnell (0.1-0.5 ns).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Bestimmung von Quantenausbeuten und Lebensdauern nicht durchgeführt.

6.4.5. Polymere

In Zusammenarbeit mit *Prof. Landfester* werden Polymere hergestellt, die den zweikernig dreisträngigen Europium(III)-Komplex $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_3$ (**30**) enthalten. Es handelt sich hierbei um eine wässrige Emulsion, die bei Bestrahlung mit UV-Licht eine außerordentliche Lumineszenzintensität zeigt:

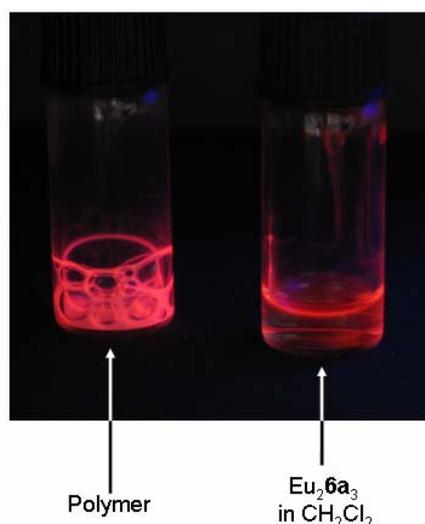


Abbildung 38: Charakteristische rote Farbe des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Überganges des Europium(III)ions bei Bestrahlung mit UV-Licht (345 nm) im Dunkeln.

Es werden Polymere mit zwei verschiedenen Dotierungsgraden an der Europium(III)-verbindung hergestellt. Von beiden Wasseremulsionen werden die Lumineszenzspektren aufgenommen.

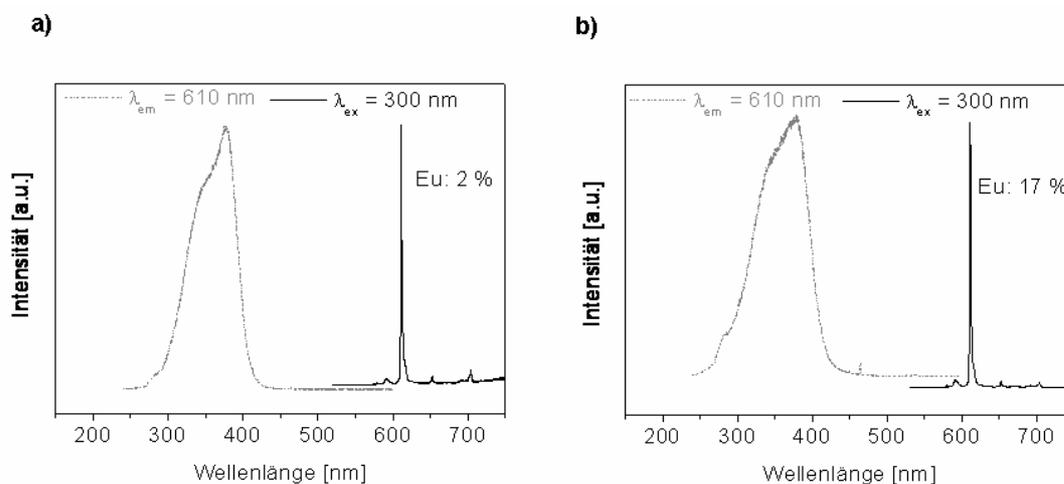


Abbildung 39: Lumineszenzspektren der $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_3$ -haltigen Polymere mit **a)** 2 % Europium(III)-Komplex **30** und **b)** 17 % Europium(III)-Komplex **30** (schwarz = Emission, grau = Excitation).

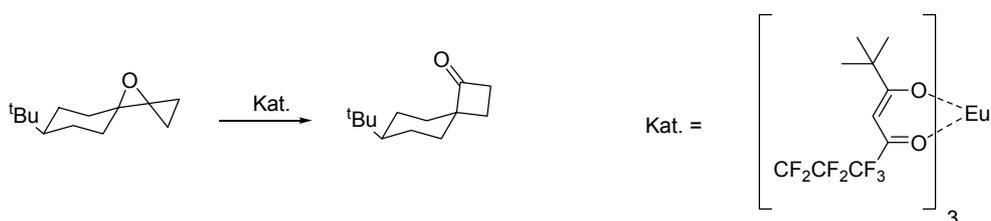
In beiden Spektren ist das charakteristische Signal des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Überganges bei 610 nm zu sehen. Zudem zeigen sich weitere Europium(III)-Übergänge als schwache Banden bei 580 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$), 590 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 652 ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_5$) und 703 ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_6$) nm.

Im Excitationsspektrum des Polymers mit 17 % Europium(III)-Komplex zeigen sich zwei Banden bei 464 und 535 nm. Diese weisen auf eine direkte Anregung des Europium(III)ions hin: die Bande bei 464 nm auf die Anregung des $^5\text{D}_2$ -Niveaus, die bei 535 nm auf die Anregung des $^5\text{D}_1$ -Niveaus. Im Fall der mit geringeren Mengen dotierten Verbindung kann keine direkte Anregung beobachtet werden.

Die Bestimmung der Quantenausbeute der Polymere, in Zusammenarbeit mit *Prof. Bünzli*, zeigen eine 15-mal größere Quantenausbeute als der pure Komplex $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_3$. Die Ursache liegt in der Abwesenheit von Co-Liganden am Europium(III)ion, sodass keine Abschwächung oder Auslöschung der Lumineszenz erfolgt.

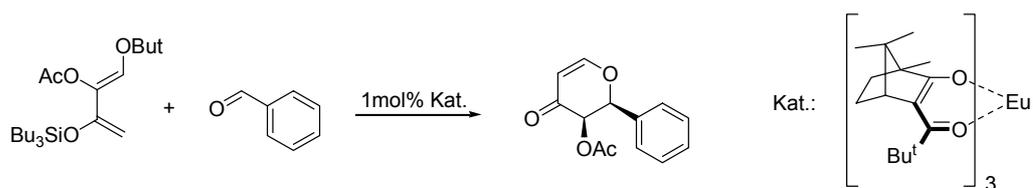
6.5. Katalytische Aktivität

Eine Vielzahl organischer Reaktionen, wie *Diels-Alder*-, *Aldol*-Reaktionen oder die Ringöffnung von Epoxiden^[178], können durch *Lewis*-Säuren katalysiert werden. Klassische *Lewis*-Säuren wie Aluminiumtrichlorid, Titan-tetrachlorid oder Bor-trifluorid sind zwar sehr effiziente Katalysatoren, aber häufig so reaktiv, dass keine funktionellen Gruppen während der Reaktion toleriert werden. Die Verwendung von Seltenerdmetallkatalysatoren, die eine mildere Acidität aufweisen, macht dies jedoch möglich. *Morrill et al.* berichteten 1975 über die erste Cycloadditionsreaktion, die durch Lanthanoid- β -Diketonate katalysiert wurde^[179]:



Schema 43: Erste durch β -Diketonat-Lanthanoid-Komplexe katalysierte Reaktion.

Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen ist ein Einsatz solcher Katalysatoren für *Diels-Alder*-Reaktionen besonders geeignet. Denn es werden sowohl funktionelle Gruppen im Dien wie auch im Produkt toleriert^[180]. Unter Verwendung eines NMR-Shift-Reagenzes konnten *Danishefsky et al.* die erste asymmetrische Katalyse mit chiralen Lanthanoidkomplexen durchführen^[135].

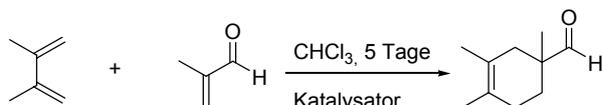


Schema 44: Durch chiralen Europium(III)- β -diketonat katalysierte enantioselektive Hetero-*Diels-Alder* Reaktion.

Neben Europium(III)-Komplexen hat sich auch ein entsprechender Ytterbium(III)-Komplex als äußerst effizienter Katalysator bewiesen, was auf eine höhere *Lewis*-Acidität gegenüber dreiwertigem Europium zurückzuführen ist^[180]. Ebenso konnten *Michael*-Additionen^[181] und Ketonreduktionen mit Borhydrid^[182] enantioselektiv durch chirale Lanthanoid(III)-Komplexe katalysiert werden.

Entsprechende Tests werden auch mit den in Kapitel 6.2. vorgestellten Lanthanoid(III)-Komplexen $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_3$ (**30**), $\text{Yb}_2\mathbf{7a}_3$ ^[96] und $\text{Eu}_2\mathbf{7a}_2(\text{NO}_3)_2$ (**29b**)

vorgenommen. Hierzu wird die in Kapitel 5.2. beschriebene *Diels-Alder* Reaktion mit jeweils 5 mol% des entsprechenden Katalysators durchgeführt:



Schema 45: *Diels-Alder*-Reaktion mit β -Diketonat-Lanthanoid(III)-Komplexen.

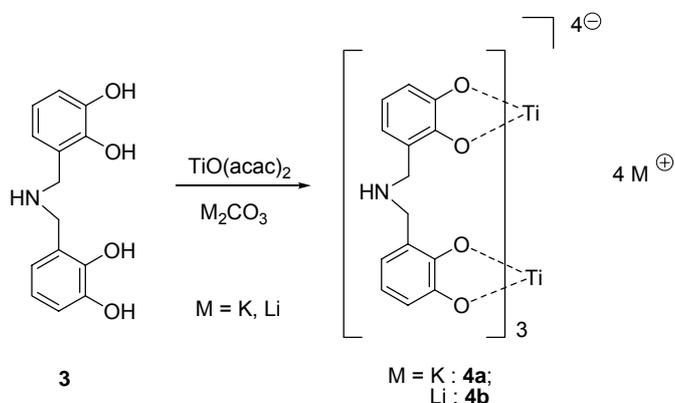
In den eingesetzten Komplexen sind sechs Koordinationsstellen der Lanthanoide durch die β -Diketonate besetzt, drei weitere durch Wassermoleküle. Letztere können in einem Katalysezyklus abgespalten werden und somit freie Koordinationsstellen für das Substrat generieren. Für **29b** kann keine Produktbildung beobachtet werden, und auch der dreisträngige Europium(III)-Komplex **30** zeigt nach einer Reaktionsdauer von sieben Tagen lediglich ein Edukt : Produkt-Verhältnis von 20 : 1. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer bringt keine Veränderung. Der Ytterbium(III)-Komplex hingegen zeigt nach 11 Tagen eine Verhältnis von Edukt : Produkt von 0.4 : 1, was auf eine schwache katalytische Aktivität des Komplexes hindeutet.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche enantiomerenreine Bis- β -diketonat-Liganden synthetisiert, deren Umsetzung mit verschiedenen Metallen zu enantiomerenreinen, helicat-artigen Komplexen führte. Je nach Wahl des Metalls können die Komplexe verschiedene Funktionen, wie beispielsweise Fluoreszenzaktivität, aufweisen.

Zudem wurde eine der wesentlichen Grundlagen der supramolekularen Chemie untersucht: Durch systematische Variation der Liganden konnte der Mechanismus des Selbstorganisationsprozesses studiert werden.

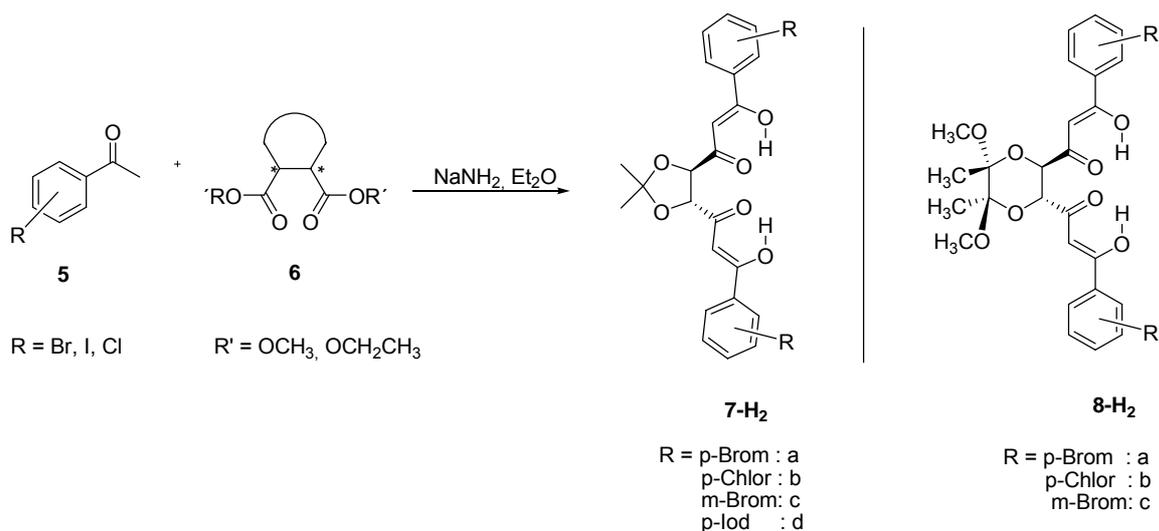
Aufbauend auf den Arbeiten von *Albrecht et al.*^[90, 91] wurde das symmetrische Catecholamin **3** synthetisiert. Neben den Hydroxygruppen trägt **3** eine zusätzliche Aminfunktion, über die weitere (chirale) Substituenten gebunden werden können. Die Komplexierung mit Titan(IV) führte unter Verwendung von Lithium- und Kaliumcarbonat als Base und Templat zu zweikernig dreisträngigen helicat-artigen Komplexen:



Schema 46: Synthese der helicat-artigen Titan(IV)-Komplexe **4a** und **4b** ausgehend von Ligand **3**.

Das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit galt den Bis- β -diketonaten als Liganden zur Untersuchung des Selbstorganisationsprozesses und Darstellung von helicat-artigen Komplexen.

Über eine *Claisen*-artige Kondensationsreaktion konnten mehrere Liganden dargestellt werden^[183].



Schema 47: Synthese der Bis-β-diketonate.

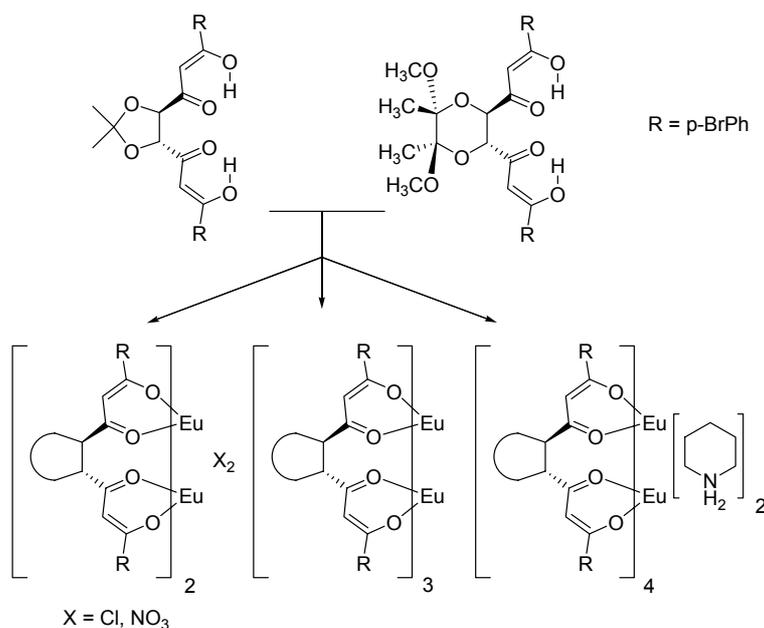
Aufgrund ihrer unterschiedlichen geometrischen und elektronischen Eigenschaften sind sie geeignet, um den Einfluss dieser auf den Selbstorganisationsprozess zu untersuchen und Einblicke in die Grundlagen der Helicatbildung zu erhalten. Liganden des Typs **7-H₂** unterliegen einem strikten Prozess der Selbstorganisation und zeigen deshalb eine hohe Tendenz zur Bildung von helicat-artigen Komplexen. Die röntgenkristallographische Analyse des Liganden **7a-H₂** zeigt, dass die beiden β-Diketonateinheiten pseudoäquatoriale Positionen einnehmen und die Metallbindungsstellen räumlich stark unterschiedlich ausgerichtet sind (Diederwinkel: 95°). Im Fall einer Metallkoordination resultiert eine helicale Windung der Liganden um die Metallzentren. Im Gegensatz dazu tendieren Liganden des Strukturtyps **8-H₂** nicht zur Bildung von dreisträngigen Helicaten, da die Metallbindungsstellen in ähnliche Raumrichtungen weisen (Diederwinkel: 53°). Es bilden sich bevorzugt zweikernig zweisträngige Komplexe $M_2\mathbf{8}_2X_2$, die nur eine schwache helicale Drehungen enthalten. Dieses Strukturelement konnte als Untereinheit eines neukernigen Gallium(III)clusters (**21e-4**) isoliert werden und ist ein Intermediat der Helicatbildung. Somit kann der Prozess der Selbstorganisation zu dreisträngigen Helicaten durchaus über zweikernig zweisträngige Zwischenstufen verlaufen. Dieses Resultat zeigt auch, dass die Verwendung von geometrisch und elektronisch ungeeigneten Liganden zu ungewöhnlichen Clustern führen kann^[100]. Über ähnliche Beobachtungen berichteten *Raymond et al.* 1996, als sie durch Änderung der Ligandengeometrie von einem starren Rückgrat hin zu flexibleren

Systemen die Bildung von Helicaten durch den Selbstorganisationsprozess verhindern konnten. Durch die unpassende Symmetrie der Liganden bilden sich Metallcluster^[129]. Ebenso kann durch die Wahl des Metalls die Selbstorganisation gesteuert werden. Die Verwendung von Nickel(II)ionen und Ligand **7a-H₂** führte in Abhängigkeit der Stöchiometrie zu zweikernig dreisträngigen helicat-artigen und zu dreikernig zweisträngigen Komplexen, die verschiedene Eigenschaften besitzen. Als hervorstechender Unterschied sei die Fluoreszenzaktivität des unsymmetrischen zweisträngigen Nickel(II)-Komplexes (**12**) zu nennen^[117].

Die Verwendung von enantiomerenreinen Komplexen ist für die enantioselektive Katalyse interessant. Hierzu wurden der dreisträngige helicale Eisen(III)-Komplex **20a** in einer Oxidationsreaktion und der zweisträngige Vanadium(IV)-Komplex **18** in einer Hetero-*Diels-Alder* Reaktion als Katalysatoren eingesetzt. Chirale Induktion durch die Stereozentren konnte nicht beobachtet werden.

Da sich β -Diketonate als effiziente Antennensystem zur Sensibilisierung der Lumineszenz von Lanthanoiden bewährt haben^[73, 74, 75], wurden - entsprechen den d-Elementen - die dinuklearen Lanthanoid-Komplexe der Liganden **7a-H₂** und **8a-H₂**, insbesondere die Europium(III)-Komplexe, synthetisiert. Das Excitationsspektrum des Emissionssignals bei 609 nm weist - mit einer Ausnahme - nur Signale auf, die durch Ligandenabsorption zustande kommen. Somit ist die Anregung des Antennensystems der einzige photophysikalische Weg für die beobachtete Lumineszenz der Komplexe. Direkte Anregung der Europium(III)ionen würde zu Photolumineszenzsignalen im Excitationsspektrum führen.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand die Beeinflussung der Lumineszenzeigenschaften durch strukturelle Veränderungen. Sowohl das Substitutionsmuster des Aromaten, die Art des Co-Liganden und die Anzahl der Ligandenstränge haben keinen Einfluss auf das Lumineszenzsignal bzw. das Aufpaltungsmuster der Emissionsspektren. Allerdings kann bei Variation des Ligandenrückgrades eine Veränderung der Feinaufspaltung beobachtet werden (vgl. Abb. 33). Wie die Hemmung der Helicatbildung ist auch die Änderung der Lumineszenzspektren auf die geometrische und elektronische Modifikation des Liganden zurückzuführen.



Schema 48: Zweikernig mehrsträngige Europium(III)-Komplexe (**29-31**, **34-36**) der Liganden **7a-H₂** und **8a-H₂** zur systematischen Untersuchung der Beeinflussung des Lumineszenzsignals.

Generell lässt sich aus dem Aufspaltungsmuster aller untersuchten Verbindungen erkennen, dass die Komplexe eine geringe Symmetrie aufweisen. Zudem erfahren alle Europium(III)ionen eines Komplexes jeweils dieselbe Kristallfeldstärke. Daraus lässt sich auf eine einheitliche Koordinationsumgebung der beiden Metalle in den jeweiligen Komplexen schließen.

Der Einbau des Europium(III)-Komplexes **30** in Polymere führt zu einer außerordentlich stark lumineszierende Substanz. Ihre Quantenausbeute ist 15-mal größer als die des reinen Komplexes **30**.

Aufgrund ihrer *Lewis*-Acidität werden ausgewählte Europium(III)- und Ytterbium(III)-Komplexe als Katalysatoren in einer Hetero-*Diels-Alder* Reaktion getestet. Letztere zeigen eine katalytische Aktivität.

In zukünftigen Arbeiten soll der Mechanismus der Selbstorganisation noch intensiver untersucht werden, indem weitere, für die Helicatbildung ungeeignete Liganden synthetisiert und mit Metallen komplexiert werden. Eine weitere Möglichkeit, um denkbare Intermediate des Selbstorganisationsprozesse zu erhalten, ist, Metalle mit unpassenden Koordinationsgeometrien bei der Komplexbildung einzusetzen. Dadurch können weitere strukturell hoch interessante Cluster generiert werden. Von

besonderer Beachtung sind Studien des magnetischen Austausches in polynuclearen Metallclustern^[184]. Für den zweisträngigen Nickel(II)-Komplexe **12** wäre die Untersuchung des Einflusses des dritten Nickel(II)-Atoms auf die magnetischen Eigenschaften interessant. Zeigt der dreikernige Komplex oder synthetisch denkbare vier- oder mehrkernige Komplexe „Single-Molecule“-Magnetismus, so ist eine Anwendung als molekulare Magneten vorstellbar. Damit eine dichte Anordnung der Metalle und damit eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, müsste der Bis- β -diketonat-Ligand zu einem Bis-tetra- oder Oligoketonat modifiziert werden.

Je nach Art des Liganden können Strukturen mit unterschiedlichen Aggregationsgraden und magnetischen Spin-Spin-Wechselwirkungen entstehen, wodurch eine Regulation der magnetischen Eigenschaften möglich ist und den Weg zu molekularen magnetischen Materialien öffnet.

Weitere Studien bzgl. katalytischer Aktivität, insbesondere des viel versprechenden Vanadium(IV)-Komplexes **18**, sind durchzuführen.

Die einzigartigen elektronischen Eigenschaften der dreiwertigen Lanthanoide, im Besonderen die langlebige Lumineszenz und die scharfen Emissionssignale, machen sie interessant für den Einsatz in diagnostischen Werkzeugen^[185], als OLED's^[56] oder in der Telekommunikationstechnik^[141]. Die Bestimmung der Quantenausbeuten und Lebensdauern sind noch vorzunehmen, um eine eindeutige Aussage bzgl. des Energietransfers machen zu können.

IV. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Reaktionen in THF wurden mit nach Standardmethoden absolutiertem THF und unter N₂-Atmosphäre mittels Standard-Schlenktechnik durchgeführt.

Chemikalien

Es wurden Chemikalien der Firmen Fluka, Merck, Aldrich Chemical Co., Acros, ABCR und Strem Chemicals für die Synthesen verwendet.

Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und ggf. nach Standardverfahren getrocknet. Das verwendete Wasser war entionisiert. Für die NMR-Spektroskopie wurden deuterierte Lösungsmittel verwendet.

Chromatographie

Zur säulenchromatographischen Trennung wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.040-0.064 mm) der Firma Merck verwendet. Die Lösungsmittel sind angegeben. Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelplatten der Firma Merck verwendet (Kieselgel 60 F254). Die Detektion erfolgte unter UV-Licht der Wellenlänge 254 nm.

Die Titan(IV)-Komplexe wurden an Sephadex LH 20 der Firma Fluka unter Verwendung von Methanol gereinigt.

Die Aufreinigung der Phenanthrolin-Komplexe erfolgte an Celite 577 mittels Ethanol.

2. Messgeräte und Hilfsmittel

Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten gemessen:

Mercury 300, Varian Inova 400, Varian Gemini 300.

^1H -NMR: Als interner Standard wurde Tetramethylsilan ($\delta = 0$) verwendet. Neben der Einstrahlungsfrequenz und dem verwendeten Lösungsmittel werden die chemischen Verschiebungen δ der Signale in ppm angegeben; des Weiteren die Spinmultiplizitäten, Kopplungskonstanten J in Hertz, die integrierten Protonen und die chemische Zuordnung der Signale.

Die Spinmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett vom Dublett, t = Triplett, q = Quartet, m = Multipllett, br = breites Signal

^{13}C -NMR: Als interner Standard dienten die Kohlenstoffatome des verwendeten Lösungsmittels. Die Spektren wurden breitbandenkoppelt aufgenommen. Es werden die Senderfrequenz, das verwendete Lösungsmittel, die chemische Verschiebung δ in ppm sowie der Substitutionsgrad angegeben (Cq = quartäres, CH₃ = tertiäres, CH₂ = sekundäres, CH = primäres, C = aromatisches Kohlenstoffatom, CH_{ar} = aromatisches Proton). Die Signalzuordnung wurde durch DEPT-Experimente (135°, 90°) unterstützt.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit Hilfe eines Finnegan MAT SSq 7000 Spektrometers aufgenommen. Neben der Messmethode sind die Messwerte (m/z) mit den entsprechenden relativen Intensitäten angegeben.

Elektrospray - Ionisations - Spektren (ESI) wurden mit einem LCQ Deca XP Plus Thermo Finnigan und mit einem Bruker FTMS BIO-APEX Massenspektrometer am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe von Dr. P. Weis und im Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie in Bonn an einem Bruker APEX IV FT-ICR Massenspektrometer von Dr. Thorsten Felder aufgenommen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem IFS 88 Fourier-Transform-IR-Spektrometer der Firma Brucker (kapillare Proben) und an einem Perkin/Elmer FT/IR 1700 (Feststoff) aufgenommen. Die jeweilige Messmethode ist angegeben.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden mittels eines Vario EL der Firma Elementar bestimmt. Es werden die gemessenen und berechneten Werte zusammen mit der Summenformel angegeben.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi Melting Point B540 bestimmt. Die Werte sind nicht korrigiert.

Ultraviolettspektroskopie

Die UV-Spektren wurden an einem Cary 3E der Firma Varian im Arbeitskreis von Prof. E. Weinhold aufgenommen. Angegeben sind die Wellenlängen der Absorptionsmaxima und das verwendete Lösungsmittel.

Circulardichroismusspektroskopie

Die CD-Messungen wurden an einem Spektrometer Model 62DS der Firma Lakewood vorgenommen. Es werden die Wellenlängen der Maxima der *Cotton*-Signale und das verwendete Lösungsmittel angegeben.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzmessungen wurden an einem Cary Eclipse der Firma Varian im Arbeitskreis von Prof. E. Weinhold und an einem Fluorulog III im Arbeitskreis von Prof. C. Wickleder am Institut für Anorganische Chemie II in Siegen aufgenommen.

Analytische HPLC

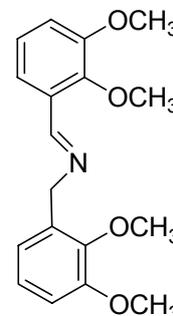
Die Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse wurde durch eine chirale HPLC an einem Agilant 1100 von M.Sc. Toni Rantanen im Arbeitskreis von Prof. C. Bolm, RWTH Aachen, und an einem Agilant 1100 im Arbeitskreis von Prof. D. Enders, RWTH Aachen, durchgeführt.

3. Ligandensynthese

3.1. Catechol-Derivate

N-(2,3-Dimethoxybenzyliden)(2,3-Dimethoxyphenyl)methanamin (1)

500 mg (2.97 mmol, 1.0 eq.) des 2,3-Dimethoxybenzaldehyds werden in 20 mL MeOH gelöst und bei RT 0.43 mL (2.97 mmol, 1.0 eq.) des 2,3-Dimethoxybenzylamins hinzugegeben, wobei sich die Lösung langsam orange färbt. Man lässt die Reaktionslösung 16 Stunden bei RT stehen, entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und erhält ein öliges Rohprodukt in 90% Ausbeute (840 mg).



¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300 MHz, a4112507): δ [ppm] = 8.81 (s, 1 H, CH_{imin}), 7.60 (dd, J = 8.1 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.05 (q, J = 16.1 Hz, 8.1 Hz, 2 H, CH_{ar}), 6.95 (dt, J = 16.0 Hz, 8.1 Hz, 2 H, CH_{ar}), 6.84 (dd, J = 8.1 Hz, 1 H, CH_{ar}), 4.87 (s, 2 H, CH₂).

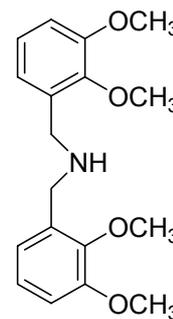
¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 75 MHz, a4112507): δ [ppm] = 158.2 (CH, CH_{imin}), 152.7 (Cq), 152.6 (Cq, C_{ar}), 149.4 (Cq, C_{ar}), 147.0 (Cq, C_{ar}), 133.3 (Cq, C_{ar}), 129.9 (Cq, C_{ar}), 124.1 (CH, CH_{ar}), 124.0 (CH, CH_{ar}), 121.5 (CH, CH_{ar}), 118.9 (CH, CH_{ar}), 114.3 (CH, CH_{ar}), 111.4 (CH, CH_{ar}), 61.8 (CH₃, OCH₃), 60.7 (CH₃, OCH₃), 60.0 (CH₂), 55.8 (CH₃, OCH₃), 55.7 (CH₃, OCH₃).

MS (EI⁺, DIP, 70 eV): m/z [%] = 315 (M⁺, 21), 300 (M -CH₃, 8), 284 (M -OCH₃, 10), 269 (M -OCH₃CH₃, 4), 238 (M -(OCH₃)₂CH₃, 2), 223 (M -(OCH₃)₃, 2), 178 (C₆H₃(OCH₃)₂CH₂NCH, 7), 164 (C₆H₃(OCH₃)₂CH₂N, 100), 150 (162 -N, 23), 136 (150 -CH₂, 51), 121 (C₆H₃OCH₃O, 11), 91 (C₆H₃O, 23), 77 (C₆H₅, 6).

IR (KBr, drift): ν [cm⁻¹] = 2938 (w), 1647 (s, C=N), 1586 (w), 1548 (m), 1512 (m), 1479 (s), 1457 (s), 1393 (m), 1343 (s, C-OCH₃), 1203 (s), 1077 (s, C-OCH₃), 746 (s).

Bis(2,3-methoxybenzyl)amin (2)

Es werden 100 mg (0.317 mmol, 1.0 eq.) des Imins **1** in 10 mL MeOH und mit 18 mg (0.47 mmol, 1.5 eq.) NaBH₄ versetzt. Nach 1.5 Stunden Rühren bei RT werden 2 mL 3M H₂SO₄ und anschließend 5 mL konz. NH₃ zugegeben. Die klare, farblose Lösung wird 1 Stunde bei RT gerührt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt und der resultierende Feststoff in 20 mL MeOH aufgenommen. Die weiße Suspension wird 2 Stunden bei RT gerührt, die Borsäure abfiltriert und das farblose Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man erhält eine gelbe, ölige Flüssigkeit in 81% Ausbeute (90 mg, 0.26 mmol).



¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400 MHz, a4120131): δ [ppm] = 7.05 (dd, J = 1.5, 7.7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.01 (t, J = 7.7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.84 (dd, J = 1.5, 7.7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 3.99 (s, 2 H, CH₂), 3.83 (s, 3 H, OCH₃), 3.77 (s, 3 H, OCH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 100 MHz, a4120131): δ [ppm] = 152.2 (C_q, C_{ar}), 147.2 (C_q, C_{ar}), 129.9 (C_q, C_{ar}), 123.9 (CH, CH_{ar}), 122.4 (CH, CH_{ar}), 112.2 (CH, CH_{ar}), 60.6 (CH₃, OCH₃), 55.6 (CH₃, OCH₃), 46.9 (CH₂).

MS (EI⁺, DIP, 70 eV): m/z [%] = 316 (M⁺, 11), 302 (M -CH₃, 3), 286 (M -OCH₃, 13), 178 (M -C₆H₃(OCH₃)₂, 3), 166 (C₆H₃(OCH₃)₂CH₂N, 100), 151 (C₆H₃(OCH₃)₂CH₂, 80), 136 (C₆H₃(OCH₃)₂, 46), 121 (C₆H₃OCH₃O, 11), 91 (C₆H₃O, 23), 77 (C₆H₅, 6).

IR (CHCl₃): ν [cm⁻¹] = 2925 (w), 1685 (m, NH), 1582 (m), 1423 (m), 1266 (s, C-OCH₃), 1076 (s, C-OCH₃), 757 (s).

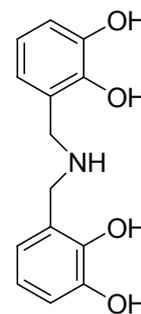
CHN [%] [C₁₈H₂₃O₄N(CH₃OH)_{0.5}]

Ber.: C = 66.65 H = 7.56 N = 4.20

Gef.: C = 66.55 H = 7.23 N = 4.28

Bis(2,3-hydroxybenzyl)amin (3)

Man löst 1.13 g (3.56 mmol, 1.0 eq.) des Bis(2,3-methoxybenzyl)amin **2** in 50 mL CH₂Cl₂ und kühlt die leicht braune, klare Lösung auf -78°C. Anschließend gibt man bei -78°C 5.1 mL (0.053 mmol, 15 eq.) BBr₃ vorsichtig hinzu und lässt die Reaktionslösung 1.5 Stunden bei -78°C nachrühren. Man erwärmt langsam auf RT und lässt 24 Stunden rühren.



Die erhaltene gelbe, klare Lösung wird unter Eiskühlung vorsichtig mit 30 mL MeOH hydrolysiert und man lässt das Reaktionsgemisch 30 min. bei 0°C und 1 Stunde bei RT rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt und die erhaltene braune Flüssigkeit noch 3-mal mit Ethylacetat extraktiv destilliert. Man erhält einen beigen Feststoff in 90% Rohproduktausbeute (840 mg).

¹H-NMR-Spektrum (d₃-MeOD, 400 MHz, a6091502): δ [ppm] = 6.85 (dd, J = 1.1, 7.7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.75 (dd, J = 1.1, 7.7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.69 (t, J = 7.7 Hz, 2 H, CH_{ar}), 4.16 (s, 1 H, CH₂).

¹³C-NMR-Spektrum (d₃-MeOD, 400 MHz, a6091502): δ [ppm] = 145.0 (C_q, C_{ar}), 144.4 (C_q, C^{ar}), 121.3 (CH, CH_{ar}), 119.5 (CH, CH_{ar}), 117.6 (CH, CH_{ar}), 116.2 (C_q, C_{ar}), 46.5 (CH₂).

¹H-NMR-Spektrum (d₆-DMSO, 400 MHz, a5070428): δ [ppm] = 9.67 (s, 1 H, OH), 9.11 (s, 1 H, OH), 8.71 (s, br, 2 H, NH), 6.84 (dd, J = 7.7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.78 (dd, J = 7.7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.66 (t, J = 7.7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 4.04 (s, 2 H, CH₂).

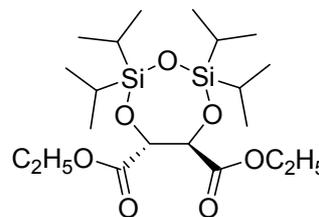
MS (EI⁺, DIP, 70 eV): m/z [%] = 261 (M⁺, 27), 244 (M-OH, 4), 227 (M-2xOH, 2), 151 (M-C₆H₄(OH)₂, 7), 139 (151-C, 33), 122 (M-C₆H₃(OH)₂CH₂NH, 98), 110 (C₆H₄(OH)₂⁺, 65), 94 (110-O, 17).

IR (drift, KBr): ν [cm⁻¹] = 2775 (w), 1620 (m, NH), 1485 (s), 1413 (m), 1286 (s, C-OH), 1214 (m), 1186 (m), 781 (s).

3.2. Synthesebausteine für die β -Diketonate

Baustein 6e

500 mg (2.43 mmol, 1.0 eq.) des ungeschützten Weinsäurediethylesters **6a** werden in 20 mL Pyridin (10 eq.) gelöst, 15 min bei RT gerührt und dann auf 0°C gekühlt. Man tropft bei 0°C 0.99 mL (3.15 mmol, 1.3 eq.) des TIPDSiCl₂ (1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxan) hinzu und rührt anschließend noch 2 Stunden bei 0°C. Nach Entfernen des Eisbades lässt man die farblose, klare Lösung innerhalb von 30 min. auf RT kommen. Die Reaktionslösung wird 1 Stunde mit EtOH hydrolysiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, es wird 5-mal mit Toluol extraktiv destilliert und der erhaltene orangefarbene ölige Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, CH₂Cl₂). Man erhält eine farblose, ölige Flüssigkeit in einer Ausbeute von 75% (1.37 g, 1.82 mmol).



¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400 MHz, a4060146): δ [ppm] = 4.40 (s, 1 H, CH), 4.11 (m, 2 H, CH₂), 1.20 (dt, 3 H, J = 7.1, 14.3 Hz), 1.01 (m, 14 H, Isopropyl).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 100 MHz, a4060146): δ [ppm] = 169.3 (Cq, CO), 76.1 (CH), 61.2 (CH₂), 17.3 (CH₃), 14.1 (CH₃), 12.6 (CH).

MS (EI⁺, DIP, 70 eV): m/z [%] = 405 (M -ⁱPr, 100), 375 (405 -CH₂CH₃, 8), 349 (375 -CO, 7), 333 (349 -O, 23), 303 (333 -CHO, 19), 291 (M -Si(ⁱPr)₃, 10), 259 (303 -ⁱPr, 29), 233 (259 -Si, 17), 217 (233 -O, 6), 173 (217 -ⁱPr, 6).

IR (CHCl₃): ν [cm⁻¹] = 2947 (s), 2869 (s), 1758 (s), 1465 (m), 1376 (s, Isopropyl, Doppelbande), 1264 (s), 1178 (s), 1144 (s), 1096 (s).

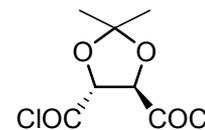
CHN [%] [C₂₀H₄₀O₇Si₂]

Ber.: C = 53.54 H = 8.99

Gef.: C = 53.58 H = 8.90

Baustein 6d

Es werden 10 g (40.6 mmol, 1.0 eq.) des ketalgeschützten Weinsäurediethylesters **6a** in 95 mL Methanol gelöst; zu der resultierenden farblosen, klaren Lösung gibt man 4.09 g (97.5 mmol, 2.4 eq.) LiOH und erhält eine weißgelbe Suspension, die 36 Stunden bei RT gerührt wird. Anschließend entfernt man das LM und löst den erhaltenen weißen Feststoff in 70 mL THF. Nach Zugabe von 37 mg (0.14 mmol, 0.0035 eq.) 18-Krone-6 rührt man 1 Stunde bei RT, versetzt die weiße Suspension mit 15.6 mL (122 mmol, 3 eq.) TMSCl und erhält eine klare, leicht gelbe Lösung. Nachdem man 3.5 Stunden bei RT gerührt hat, entfernt man das LM am Rotationsverdampfer. Der erhaltene weiße, schaumige Rückstand wird in 70 mL THF suspendiert und mit 0.1 mL DMF versetzt, wobei die Lösung klar wird. Danach werden 10.45 mL (122 mmol, 3.0 eq.) (COCl)₂ innerhalb von 4 Stunden zugetropft. Die erhaltene gelbe klare Lösung wird vom LM befreit und der ockerfarbene Rückstand wird über eine Kugelrohrdestille aufgereinigt (0.1 mbar, 50°C). Man erhält einen farblosen kristallinen Feststoff in 14% Ausbeute (3.2 g, 5.68 mmol).



¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300 MHz, a4082372): δ [ppm] = 5.21 (s, 1 H), 1.54 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 75 MHz, a6070515): δ [ppm] = 171.8 (Cq, C=O), 117.2 (Cq, C(CH₃)₂), 83.5 (CH), 26.8 (CH₃).

MS (EI⁺, DIP, 70 eV): m/z [%] = 167 (M -C₃H₆O, 23), 149 (M -COCICH, 37), 105 (COCICH₂OCH, 39), 76 (COCIC, 100).

IR (CHCl₃): ν [cm⁻¹] = 2996 (m), 2943 (m), 1809 (s, Doppelbande, COCl), 1457 (w), 1383 (m), 1235 (s), 1126 (s), 1010 (m), 833 (m).

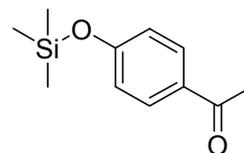
CHN [%] [C₇H₈O₄Cl₂(C₈H₁₈O₂)(COCl₂)₂]

Ber.: C = 35.88 H = 4.25

Gef.: C = 36.05 H = 4.19

p-Siloxyacetophenon

1 g (7.35 mmol, 1.0 eq.) des p-Hydroxyacetophenons werden in 50 mL Toluol gelöst. Anschließend gibt man 1.14 mL (8.08 mmol, 1.1 eq.) Et₃N hinzu, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach Zugabe von 1.11 mL (8.82 mmol, 1.2 eq.) Trimethylchlorsilan erhält man eine weiße Suspension, die für 50 Stunden unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt wird. Nachdem man das Triethylaminhydrochlorid abfiltriert hat, destilliert man das Filtrat bei vermindertem Druck und erhält 193 mg (13% Rohprodukt) eines farblosen, grobkristallinen Feststoffes (150°C im Ölpumpenvakuum).



¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300 MHz, a4062431): δ [ppm] = 7.59 (m, 2 H, CH_{ar}), 6.58 (m, 2 H, CH_{ar}), 2.26 (s, 3 H, CH₃), 0 (Si(CH₃)₃).

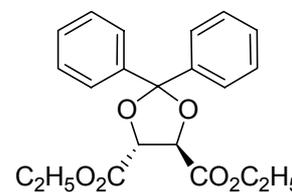
¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 75 MHz, a4062431): δ [ppm] = 197.03 (C_q, C=O), 160.74 (C_q, C_{ar}), 159.68 (C_q, C_{ar}), 130.37 (CH, CH_{ar}), 119.62 (CH, CH_{ar}), 26.13 (CH₃, C=OCH₃), 0 (Si(CH₃)₃).

MS (EI⁺, DIP, 70 eV): m/z [%] = 208 (M⁺, 8), 192 (M -CH₃, 16), 135 (M -Si(CH₃)₃, 55), 120 (M -CH₃, -Si(CH₃)₃, 100), 92 (120 -C=O, 29), 77 (C₆H₅, 4), 65 (C₅H₅, 17).

IR (drift, KBr): ν [cm⁻¹] = 2929 (w), 1666 (s), 1574 (s), 1508 (m), 1433 (m), 1358 (s), 1277 (s), 1216 (m), 1159 (m), 955 (m), 845 (m).

Baustein 6f

420 mg (2.04 mmol, 1.0 eq.) des L-Dimethyltartrats werden in 20 mL Ethylester gelöst und anschließend mit 560 mg (2.45 mmol, 1.0 eq.) des Dimethoxyphenylmethans versetzt.



Nach Zugabe von 0.64 mL (5.09 mmol, 2.5 eq.) etherischer BF₃-Lösung wird die Reaktionslösung 6 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Man lässt die erhaltene farblose Lösung auf RT abkühlen, hydrolysiert vorsichtig mit ges. NaHCO₃-Lösung, extrahiert die organische Phase 2-mal mit H₂O und 1-mal mit ges. NaCl-Lösung, trocknet über MgSO₄, filtriert und entfernt das Lösungsmittel am

EXPERIMENTELLER TEIL

Rotationsverdampfer. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (EE:Hexan = 1:9) erhält man ein farbloses Öl in 44% Ausbeute (Rohprodukt).

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , 400 MHz, a6070724): δ [ppm] = 7.53 (m, 2 H, CH_{ar}), 7.31 (m, 3 H, CH_{ar}), 4.94 (s, 1 H), 4.13 (m, 2 H, CH_2), 1.21 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , 75 MHz, a6070642): δ [ppm] = 168.7 (C_q , CO), 140.6 (C_q , C_{ar}), 128.6 (CH_{ar}), 127.9 (CH_{ar}), 126.7 (CH_{ar}), 113.7 (C_q , $\text{C}(\text{Ph})_2$), 77.3 (CH), 61.8 (CH_2), 13.9 (CH_3).

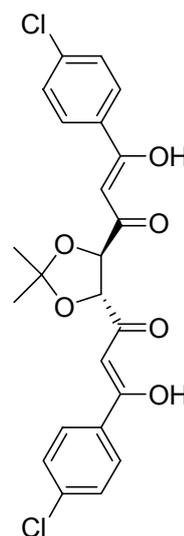
MS (EI^+ , DIP, 70 eV): m/z [%] = 370 (M^+ , 5), 293 ($\text{M} - \text{Ph}$, 100), 265 ($\text{M} - \text{Ph}$, $-\text{CH}_3\text{CH}_2$, 7).

IR (CHCl_3): ν [cm^{-1}] = 3019 (m), 2926 (m), 2858 (w), 1659 (m), 1597 (w), 1448 (m), 1314 (m), 1278 (m), 1218 (m), 925 (m), 758 (s), 702 (s).

3.3. Bis- β -diketonate

7b-H₂

Zu einer auf 0°C gekühlten Suspension aus 99 mg Natriumamid (2.54 mmol, 2.5 eq.) in 20 mL Ether wird eine Lösung aus 330 mg (2.13 mmol, 2.0 eq.) des 4-Chloracetophenons in 20 mL Ether innerhalb von 60 min zugetropft. Dabei färbt sich die Suspension schwach rosa. Man lässt das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei 0°C rühren und tropft anschließend bei 0°C 250 mg (1.10 mmol, 1 eq.) des Diethylesters **6a** - gelöst in 20 mL Ether - innerhalb von 15 min. zu. Nun entfernt man das Eisbad und lässt noch 1.5 Stunden bei RT rühren, wobei sich die Reaktionslösung orange färbt. Anschließend erhitzt man 72 Stunden unter Rückflusskühlung, gießt die erhaltene orangefarbene Reaktionslösung auf 50 g Eis und neutralisiert mit verd. HCl. Nachdem die Phasen voneinander getrennt wurden, wird die wässrige Phase noch 3-mal mit Ether extrahiert. Man trocknet über Na_2SO_4 , filtriert, entfernt das Lösungsmittel am



EXPERIMENTELLER TEIL

Rotationsverdampfer und erhält einen gelben, öligen Rückstand, der aus 20 mL EtOH (7 Tage, -37°C) umkristallisiert wird. Es werden 81 mg eines weißen Feststoffes isoliert (0.17 mmol, 16%).

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a5053002): δ [ppm] = 15.74 (s, br, 1 H), 7.85 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 7.43 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 6.59 (s, 1 H), 4.82 (s, 1 H), 1.57 (s, 3 H).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃, a5053002): δ [ppm] = 194.4 (Cq, C=O), 181.5 (Cq, C-OH), 139.1 (Cq, C_{ar}), 132.5 (Cq, C_{ar}), 129.0 (CH, CH_{ar}), 128.5 (CH, CH_{ar}), 112.9 (Cq), 93.7 (CH), 80.3 (CH), 26.5 (CH₃).

MS (EI⁺, DPI, 70 eV): m/z [%] = 462 (M⁺, 10), 447 (M -CH₃, 3), 404 (M -C₃H₆O, 11), 388 (M -C₃H₆O₂, 4), 281 (ClC₆H₄COHCHC=O(CHO)₂C₃H₆, 32), 265 (ClC₆H₄COHCHC=OCHOCC₃H₆, 26), 252 (ClC₆H₄COHCHC=OCHOC₃H₆, 27), 223 (ClC₆H₄COHCHC=OC(CHO)₂, 64), 207 (ClC₆H₄COHCHCCOHCH, 17), 191 (ClC₆H₄COHCHC(CH)₂, 7), 181 (ClC₆H₄COHCHC=O, 100), 165 (ClC₆H₄COHCHC, 3), 140 (ClC₆H₄COH, 65), 111 (ClC₆H₄, 9).

IR (drift, KBr): ν [cm⁻¹] = 2988 (m), 2934 (m), 1598 (m), 1447 (s), 1379 (m), 1259 (s), 1211 (m), 1163 (m), 1090 (s), 1014 (m, Aryl-Cl), 847 (s).

CHN [%] [C₂₃H₂₀O₆Cl₂]

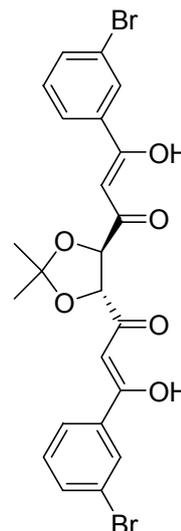
Ber.: C = 59.62 H = 4.35

Gef.: C = 58.10 H = 4.88

Schmelzpunkt: 105°C

7c-H₂

Zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von Natriumamid (99 mg, 2.54 mmol, 2.5 eq.) in 20 mL Ether wird eine Lösung des 3-Bromacetophenons (425 mg, 2.13 mmol, 2.0 eq.) in 20 mL Ether innerhalb von 45 min. getropft. Dabei färbt sich die Suspension langsam orange. Man lässt das Reaktionsgemisch noch 45 min. bei 0°C rühren und tropft anschließend bei 0°C den Diethylester **6a** (250 mg, 1.102 mmol, 1.0 eq.) - gelöst in 20 mL Ether - innerhalb von 15 min. zu. Nun entfernt man das Eisbad und lässt das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei RT rühren. Anschließend erhitzt man 1 Stunde unter Rückflusskühlung, gießt die erhaltene orangefarbene Reaktionslösung auf 100 g Eis und neutralisiert mit verd. HCl. Nachdem die Phasen voneinander getrennt wurden, wird die wässrige Phase noch 3-mal mit Ether extrahiert. Man trocknet über Na₂SO₄, filtriert, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und erhält einen gelben, öligen Rückstand, der aus 20 mL Ethanol (5 Tage, -37°C) umkristallisiert wird. Es wird ein weißgelber Feststoff isoliert (240 mg, 0.43 mmol, 17%).



¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a5050582): δ [ppm] = 15.69 (s, br, 1 H), 8.06 (dt, J = 1.9, 9.4, Hz, 1 H), 7.84 (m, 1 H), 7.66 (m, 1 H), 7.35 (t, J = 7.9 Hz, 1 H), 6.59 (s, 1 H), 4.84 (s, 1 H), 1.57 (s, 3 H).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃, a5050582): δ [ppm] = 194.7 (Cq, C=O), 180.9 (Cq, C-OH), 136.0 (Cq, C_{ar}), 135.5 (Cq, C_{ar}), 130.2 (CH, CH_{ar}), 126.8 (CH, CH_{ar}), 125.7 (CH, CH_{ar}), 122.9 (CH, CH_{ar}), 113.0 (C), 94.1 (CH), 80.3 (CH), 26.6 (CH₃).

MS (EI⁺, DPI, 70 eV): m/z [%] = 552 (M⁺, 9), 494 (M - C₃H₆O, 13), 476 (M - C₃H₆O₂, 7), 396 (M - BrC₆H₄, 3), 326 (M - BrC₆H₄COHCHC=O, 30), 311 (326 - CH₃, 23), 298 (326 - CH₃C, 42), 268 (326 - C₃H₆O, 73), 252 (326 - C₃H₆O₂, 27), 239 (BrC₆H₄COHCHC=OCH, 8), 226 (BrC₆H₄COHCHC=O, 100), 185 (BrC₆H₄COH, 44), 156 (BrC₆H₄, 10).

IR (drift, KBr): ν [cm⁻¹] = 2992 (m), 2933 (m), 1684 (m), 1603 (s), 1560 (s), 1437 (s), 1378 (m), 1253 (s), 1208 (s, br), 1160 (s), 1078 (s, Aryl-Br), 996 (m), 785 (s).

EXPERIMENTELLER TEIL

CHN [%] [C₂₃H₂₀O₆Br₂]

Ber.: C = 50.03 H = 3.65

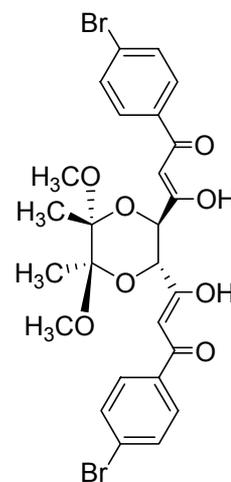
Gef.: C = 50.32 H = 3.90

UV (CHCl₂): λ [nm] = 231, 330.

Schmelzpunkt: 99°C

8a-H₂

Es werden 334 mg (8.56 mmol, 2.2 eq.) NaNH₂ in 20 mL Et₂O suspendiert und anschließend auf 0°C gekühlt. Nun tropft man 1.43 g (7.19 mmol, 2.0 eq.) p-Bromacetophenon in 20 mL Et₂O gelöst innerhalb von 45 min. zu, wobei die Temperatur konstant bei 0°C gehalten wird. Man lässt 1 Stunde bei 0°C nachrühren und tropft dann - ebenfalls bei 0°C - 1 g (3.42 mmol, 1 eq.) des (2R,3R,5R,6R)-5,6-dimethoxy-5,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,3-



dicarbonsäure-dimethylesters **6b** - gelöst in 20 mL Et₂O - innerhalb von 20 min. zu. Nach Entfernen des Eisbades lässt man die resultierende orange Suspension noch 1 Stunde bei RT nachrühren und erhitzt unter Rückflusskühlung anschließend für 1 Stunde. Die erhaltene orange Lösung wird abgekühlt, auf 50 g Eis gegeben und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert. Nach Trocknung über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ergibt sich ein gelber, öliges Rückstand, der mit 20 mL EtOH versetzt wird und zur Kristallisation bei -37°C gelagert wird. Nach 12 Tagen konnte ein weißer, grobkristalliner Feststoff in 16% Ausbeute isoliert werden (342 mg, 0.55 mmol).

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a5051339): δ [ppm] = 15.66 (s, br, 1 H), 7.75 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 7.57 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 6.46 (s, 1 H), 4.53 (s, 1 H), 3.35 (s, 3 H), 1.42 (s, 3 H).

EXPERIMENTELLER TEIL

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3 , a5051339): δ [ppm] = 191.2 (Cq, C=O), 182.3 (Cq, C-OH), 133.2 (Cq, C_{ar}), 131.9 (CH, CH_{ar}), 128.7 (CH, CH_{ar}), 127.5 (Cq, C_{ar}), 99.1 (Cq), 95.1 (CH), 72.4 (CH), 48.4 (CH_3), 17.5 (CH_3).

MS (EI, DIP, 70 eV): m/z [%] = 595 (M - OCH_3 , 3), 563 (M - OCH_3 , - HOCH_3 , 14), 495 (M - $(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{O}$, 3), 478 (M - $(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_2$, 54), 398 (478 -Br, 7), 293 (478 - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COH}$, 100), 280 (478 - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COH}=\text{CH}$, 73), 252 (478 - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COH}=\text{CHC}=\text{O}$, 52), 239 (478 - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COH}=\text{CHC}=\text{OCH}$, 13), 226 ($\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COH}=\text{CHC}=\text{O}$, 24), 198 ($\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COH}=\text{CH}$, 3), 185 ($\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COH}$, 64), 156 (BrC_6H_4 , 7).

IR (drift, KBr): ν [cm^{-1}] = 3091 (m), 2961 (s), 2833 (m), 1741 (m), 1592, 1479 (s), 1379, 1351 (m), 1263 (s), 1214 (m), 1139 (s), 1075 (m), 1032 (s, Aryl-Br), 795 (s).

CHN [%] [$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{Br}_2$]

Ber.: C = 49.86 H = 4.18

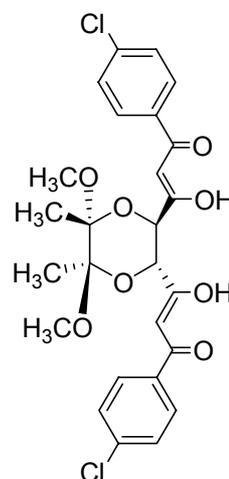
Gef.: C = 49.81 H = 4.27

UV (CHCl_2): λ [nm] = 286, 333.

Schmelzpunkt: 153°C

8b-H₂

Es werden 480 mg (12.3 mmol, 2.5 eq.) NaNH_2 in 20 mL Et_2O suspendiert und anschließend auf 0°C gekühlt. Nun tropft man 1.59 g (10.34 mmol, 2.1 eq.) p-Chloracetophenon in 20 mL Et_2O gelöst innerhalb von 45 min. zu, wobei die Temperatur konstant bei 0°C gehalten wird. Man lässt 1 Stunde bei 0°C nachrühren und tropft dann - ebenfalls bei 0°C - 1.44 g (4.92 mmol, 1.0 eq.) des (2R,3R,5R,6R)-5,6-dimethoxy-5,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,3-dicarbonsäure-dimethylesters **6b** - gelöst in 20 mL Et_2O - innerhalb



von 20 min. zu. Nach Entfernen des Eisbades lässt man die resultierende orange Suspension 1 Stunde bei RT nachrühren und erhitzt anschließend für 42 Stunden

EXPERIMENTELLER TEIL

unter Rückflusskühlung zum Sieden. Die erhaltene orange Lösung wird abgekühlt, auf 50 g Eis gegeben und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Phasentrennung und anschließende Extraktion der wässrigen Phase mit Et₂O, Trocknung über Na₂SO₄ und entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ergeben einen gelben öligen Rückstand, der mit 20 mL EtOH versetzt wird und zur Kristallisation bei -37°C gelagert wird. Nach 12 Tagen konnte ein weißgelber, grobkristalliner Feststoff in 18% Ausbeute isoliert werden (490 mg, 0.84 mmol).

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, a6052020): δ [ppm] = 7.85 (d, J = 6.8 Hz, 2 H), 7.42 (d, J = 6.8 Hz, 2 H), 6.46 (s, 1 H), 4.52 (s, 1 H), 3.35 (s, 3 H), 1.42 (s, 3 H).

¹³C-NMR-Spektrum (100MHz, CDCl₃, a6052036): δ [ppm] = 190.8 (Cq, C=O), 182.3 (Cq, C-OH), 138.8 (Cq, C_{ar}), 132.7 (Cq, C_{ar}), 128.9 (CH, CH_{ar}), 128.5 (CH, CH_{ar}), 99.1 (C), 95.1 (CH), 72.5 (CH), 48.5 (CH₃), 17.6 (CH₃).

MS (EI⁺, DPI, 70 eV): m/z [%] = 538 (M + H⁺, 7), 502 (M -OCH₃, 3), 473 (M -2xOCH₃, 14), 455 (M -OCH₃, -CH₃, -Cl, 2), 388 (M -(OCCH₃OCH₃)₂, 47), 355 (ClC₆H₄COCHCOHCH(OCCH₃OCH₃)₂CH, 7), 323 (355 -OCH₃, 8), 293 (323 -O, -CH₃, 9), 249 (293 -CH, -OCH₃, 100), 234 (249 -CH₃, 82), 222 (234 -C, 6), 210 (222 -C, 60), 194 (210 -O, 13), 181 (194 -CH₃, 37), 139 (ClC₆H₄CO, 96).

IR (drift, KBr): ν [cm⁻¹] = 3091 (m), 2952 (m), 2835 (w), 1599 (s, br), 1481 (s), 1377 (m), 1266 (m), 1213 (m), 1129 (s), 1086 (s), 1038 (s, Aryl-Cl), 846 (m).

CHN [%] [C₂₆H₂₆O₈Cl₂(C₂H₅OH)]

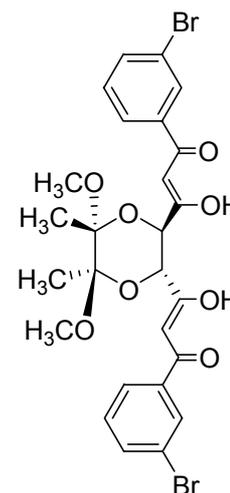
Ber.: C = 57.64 H = 5.53

Gef.: C = 58.17 H = 5.37

Schmelzpunkt: 141°C

8c-H₂

Zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 0.64 g (16.4 mmol, 2.5 eq.) Natriumamid in 20 mL Ether wird eine Lösung aus 2.74 g (13.78 mmol, 2.1 eq.) des m-Bromacetophenons in 20 mL Ether langsam zutropft. Dabei färbt sich die Suspension orange. Man lässt das Reaktionsgemisch noch 45 min. bei 0°C rühren und tropft anschließend bei 0°C 1.92 g (6.56 mmol, 1.0 eq.) (2R,3R,5R,6R)-5,6-dimethoxy-5,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,3-dicarbonsäuredimethylester **6b** - gelöst in 20 mL Ether - innerhalb von 15 min. zu.



Nun entfernt man das Eisbad und lässt das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei RT rühren. Anschließend erhitzt man 48 Stunde unter Rückflusskühlung, gießt die erhaltene Reaktionslösung auf 100 g Eis und neutralisiert mit verd. HCl. Nachdem die Phasen voneinander getrennt wurden, wird die wässrige Phase noch 3-mal mit Ether extrahiert. Man trocknet über Na₂SO₄, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und erhält einen orangebraunen, öligen Rückstand. Eine Aufreinigung durch Umkristallisation aus Ethanol bei -37°C blieb erfolglos.

Ausbeute: 2.7 g (Edukt-Produkt-Gemisch; E:P = 0.3:1 → 2.03 g Produkt = 20%, 3.24 mmol).

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, a6101328): δ [ppm] = 15.57 (s, br, 1 H), 7.95 (t, J = 3.6 Hz, 1 H), 7.90 (t, J = 3.6 Hz, 1 H), 7.58 (pseudo t, J = 5.5 Hz, 1 H), 7.73 (pseudo t, J = 5.5 Hz, 1 H), 6.38 (s, 1 H), 4.47 (s, 1 H), 3.28 (s, 3 H), 1.35 (s, 3 H).

¹³C-NMR-Spektrum (75MHz, CDCl₃, a6101328): δ [ppm] = 191.5 (Cq, C=O), 181.8 (Cq, C-OH), 136.0 (Cq, C_{ar}), 135.4 (CH, CH_{ar}), 131.0 (CH, CH_{ar}), 130.2 (CH, CH_{ar}), 126.0 (CH, CH_{ar}), 122.9 (Cq, C_{ar}), 99.2 (C), 95.5 (CH), 72.4 (CH), 48.5 (CH₃), 17.6 (CH₃).

MS (EI, DIP, 70 eV): m/z [%] = 560 (M -2xCH₃, 27), 545 (M -Br, 7), 491 (M -(CH₃)₂CO, 5), 478 (M -(CH₃)₂CO₂, 14), 399 (478 -Br, 7), 321 (BrC₆H₄COCHCOHCHCHCOHCHCO, 7), 295 (321 -CO, 36), 281 (295 -CH, 14), 252 (281 -COH, 23).

EXPERIMENTELLER TEIL

IR (CHCl₃): ν [cm⁻¹] = 3065 (w), 2988 (s), 2838 (w), 1754(s), 1600 (s), 1562 (s), 1469 (m), 1378 (m), 1250 (s), 1212 (s), 1162 (m), 1098 (s), 1024 (s, Aryl-Br), 786 (s).

CHN [%] [C₂₆H₂₆O₈Br₂]

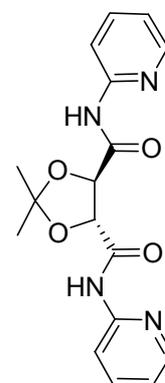
Ber.: C = 49.86 H = 4.18

Gef.: C = 49.80 H = 4.22

3.4. N,O - Liganden

2,2-Dimethyl-*N*⁴,*N*⁵-Di(Pyridin-2-yl)-1,3-Dioxolan-4,5-Dicarboxamid (**9**)

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden 270 mg (2.8 mmol, 5.0 eq.) 2-Aminopyridin in 10 mL THF vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Nachdem 0.26 mL n-BuLi bei -78°C langsam zugetropft wurden, lässt man die leicht gelbe Lösung noch 1 h bei -78°C rühren bevor man das Kältebad entfernt. Zu der erhaltenen roten Lösung werden 127 mg des Säurechlorids **6d** (0.56 mmol, 1.0 eq.) - gelöst in 10 mL THF - innerhalb von 2.5 h zugetropft und man lässt die rote Lösung über Nacht bei RT rühren. Die ockerfarbene Suspension wird filtriert, das erhaltene hellbraune Filtrat vom Lösungsmittel befreit und der rotbraune, ölige Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen. Es wird 3-mal mit 1M NaHCO₃-, 1-mal mit ges. NaCl-Lösung und 1-mal mit H₂O extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Et₂O/Hex = 1:1, EE) erhält man das gelbe ölige Produkt in 13% Ausbeute (24.9 mg, 0.073 mmol).



¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400 MHz, a4031911): δ [ppm] = 9.24 (s, br, 1 H, NH), 8.34 (m, 1 H, CH_{ar}), 8.30 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.75 (t, J = 7.4 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.10 (t, J = 7.4 Hz, 1 H, CH_{ar}), 4.93 (s, 1 H), 1.59 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400 MHz, a4031911): δ [ppm] = 168.0 (Cq, CO), 150.2 (Cq, C_{ar}), 147.8 (CH, CH_{ar}), 138.3 (CH, CH_{ar}), 120.2 (CH, CH_{ar}), 114.0 (CH, CH_{ar}), 113.4 (Cq, C(CH₃)₂), 77.6 (CH), 26.1 (CH₃, C(CH₃)₂).

EXPERIMENTELLER TEIL

MS (EI⁺, DIP, 70 eV): m/z [%] = 343 (M⁺, 7), 284 (M -C₃H₇O, 4), 267 (284 -OH, 4), 221 (M -C₅H₄N₂CHOH, 80), 164 (221 -C₃H₇O, 100), 135 (164 -CHO, 77), 147 (164 -OH, 12), 121 (C₅H₄N₂CHOH, 53).

IR (CHCl₃): ν [cm⁻¹] = 2252 (m), 2127 (w), 1664 (s), 1437 (w), 1383 (w), 1026 (s), 825 (m), 764 (m).

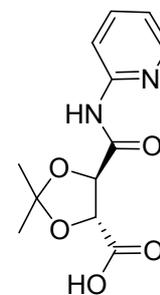
CHN [%] [C₁₇H₁₈O₄N₄]

Ber.: C = 59.64 H = 5.30 N = 16.57

Gef.: C = 59.48 H = 5.41 N = 16.54

5-(Pyridin-2-ylcarbamoyl)-2,2-Dimethyl-1,3-Dioxolan-4-Carbonsäurechlorid (10)

100 mg (1.06 mmol, 1.0 eq.) des 2-Aminopyridins werden in 10 mL THF gelöst und die klare, hellgelbe Lösung auf -78°C gekühlt. Nachdem man 1 Stunde bei RT gerührt hat, werden 111 μ l (1.17 mmol, 1.1 eq.) n-BuLi bei -78°C hinzugegeben, noch 1 Stunde bei tiefer Temperatur gerührt, anschließend 96 mg (0.42 mmol, 0.4 eq.) des Säurechlorids **6d** - in 2 mL THF gelöst - langsam hinzugegeben, wobei sich eine ockerfarbene Suspension ergibt. Man lässt das Reaktionsgemisch über Nacht auf RT kommen, quenchst 3-mal mit 1 M NaHCO₃-Lösung, 1-mal mit NaCl-Lösung und 1-mal mit dest. H₂O. Nachdem die organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet worden sind, wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt und nach säulen-chromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Et₂O/Hex = 1:1, Et₂O/Hex = 5:1) erhält man eine farblose Flüssigkeit in 33% Ausbeute (Rohprodukt).



¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400 MHz, a4031741): δ [ppm] = 9.24 (s, br, 1 H, NH), 8.31 (dq, J = 0.9, 4.9 Hz, 1 H, CH_{ar}), 8.24 (dt, J = 0.9, 8.4 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.74, 7.72 (d, J = 1.9 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.08, 7.01 (dd, J = 0.9, 4.9 Hz, 1 H, CH_{ar}), 4.93 (s, 1 H), 1.59 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 100MHz, a4031741): δ [ppm] = 169.8 (Cq, CO₂H), 168.0 (Cq, CO), 150.1 (Cq, C_{ar}), 147.8 (CH, CH_{ar}), 138.3 (CH, CH_{ar}), 120.2 (CH,

CH_{ar} , 113.8 (CH, CH_{ar}), 113.7 (Cq, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 77.9 (CH), 77.5 (CH), 26.6 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.3 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

MS (EI⁺, DIP, 70 eV): m/z [%] = 307 (M+K, 13), 247 (M -OH, 18), 221 (M -CO₂H, 14).

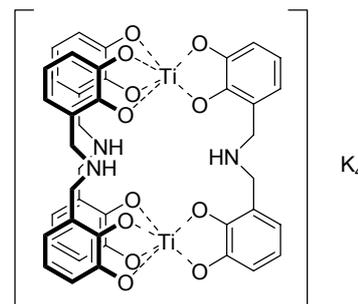
IR (CHCl₃): ν [cm⁻¹] = 2989 (m), 1740 (m, CO₂H), 1674 (s, C=O, CO₂H), 1518 (m, C=N), 1525 (m), 1435 (w), 1383 (w), 1304 (m), 1219 (m), 1160 (w), 1104 (s), 870 (m), 665 (w).

4. Metallkomplexe mit d-Elementen

4.1. Brenzcatechin-Titan-Helicate

Ti₂3₃K₄ (4a)

100 mg (0.383 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **3** werden in 20 mL MeOH gelöst und 10 min. bei RT gerührt. Die gelbe, klare Lösung wird mit 132 mg (0.96 mmol, 7.5 eq.) K₂CO₃ versetzt und nach 5 min. Rühren bei RT werden 67 mg (0.255 mmol, 2.0 eq.) TiO(acac)₂ hinzugefügt.



Nachdem 21 Stunden bei RT gerührt wurde, wird die rotbraune Lösung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und nach Trocknung am Hochvakuum erhält man einen rotbraunen Feststoff, der in MeOH aufgenommen und an Sephadex gereinigt wird. Es verbleibt ein orangerotes Rohprodukt in 10% Ausbeute (40 mg).

¹H-NMR-Spektrum (d₃-MeOD, 300 MHz, a6092090): δ [ppm] = 6.65 (dd, J = 1.3, 7.7 Hz, 2 H, CH_{ar}), 6.48 (t, J = 7.7 Hz, 2 H, CH_{ar}), 6.37 (dt, J = 1.3, 7.7 Hz, 2 H, CH_{ar}), 4.32 (d, J = 11.6 Hz, 2 H, CH₂), 3.80 (d, J = 11.6 Hz, 2 H, CH₂, NH).

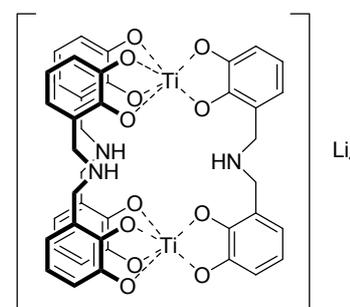
¹³C-NMR-Spektrum (d₃-MeOD, 100 MHz, a5100548): δ [ppm] = 157.5 (Cq, C_{ar}), 157.3 (Cq, C_{ar}), 120.2 (CH, CH_{ar}), 119.5 (CH, CH_{ar}), 117.2 (Cq, C_{ar}), 111.3 (CH, CH_{ar}), 49.2 (CH₂).

MS (ESI): m/z [%] = 984 ($Ti_2\mathbf{3}_3K_3$, 7).

IR (KBr, drift): ν [cm^{-1}] = 2941 (w), 1652 (m), 1572 (s), 1407 (m), 1256 (s, C-O), 1007(m), 741 (m).

$Ti_2\mathbf{3}_2Li_4$ (**4b**)

Man löst 100 mg (0.383 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **3** in 20 mL MeOH und rührt 10 min. bei RT. Die gelbe, klare Lösung wird mit 71 mg (0.96 mmol, 7.5 eq.) Li_2CO_3 versetzt. Nach 5 min. Rühren bei RT werden 67 mg (0.255 mmol, 2.0 eq.) $TiO(acac)_2$ hinzugefügt und



21 Stunden bei RT gerührt. Die rotbraune Lösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und nach Trocknung am Hochvakuum erhält man einen rotbraunen Feststoff, der in MeOH aufgenommen und an Sephadex gereinigt wird. Es verbleibt ein orangerotes Rohprodukt in 50% Ausbeute (170 mg).

1H -NMR-Spektrum (d_3 -MeOD, 300 MHz, a5080929): δ [ppm] = 6.36 (m, 6 H, CH_{ar}), 3.46-4.07 (br, m, 4 H, CH_2).

^{13}C -NMR-Spektrum: Ein ^{13}C -NMR konnte nicht aufgenommen werden.

MS (ESI): m/z [%] = 888 ($Ti_2\mathbf{3}_3Li_3^-$, 60).

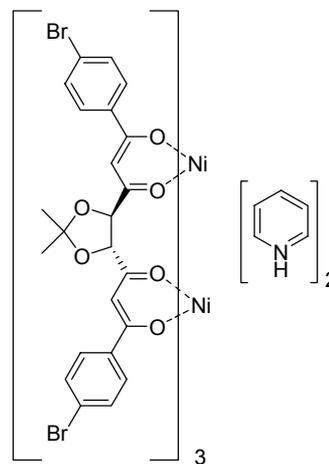
IR (KBr, drift): ν [cm^{-1}] = 2921 (w), 1601 (s), 1518 (s), 1462 (s), 1260 (m, C-O), 1018 (w), 741 (m).

4.2. Bis- β -diketonat Komplexe

4.2.1 Nickel(II)

Ni₂7a₃ (11)

Es werden 0.48 mg (0.869 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **7a-H₂** in 50 mL Pyridin gelöst und die erhaltene gelbe, klare Lösung wird für 30 min. bei RT gerührt. Anschließend gibt man 144.2 mg (0.579 mmol, 2.0 eq.) Ni(OAc)₂(H₂O)₄ hinzu und erhitzt die gelbgrüne Lösung 3.5 Stunden unter Rückflusskühlung. Man lässt die braune Reaktionslösung abkühlen und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer durch exaktive Destillation mit Toluol. Nach Trocknung am Hochvakuum erhält man 732 mg (43%, 0.37 mmol) eines gelbbraunen Feststoffs.



MS (EI⁻, APCI, 70 eV): m/z [%] = 1827 (Ni₂7a₃(OAc)H⁺, 25), 1253 (Ni₂7a₂(H₂O)(OH⁻), 100).

IR (KBr, drift): ν [cm⁻¹] = 2920 (s), 1595 (s), 1558 (s), 1513 (s, C=O-Ni), 1435 (s, C-O-Ni), 1264 (m), 1209 (m), 1158 (m), 1086 (s), 1007 (m, Aryl-Br), 860 (m), 799 (m).

CHN [%] [(C₂₃H₁₈O₆Br₂)₃Ni₂(C₅H₅N)₂(H₂O)₃]

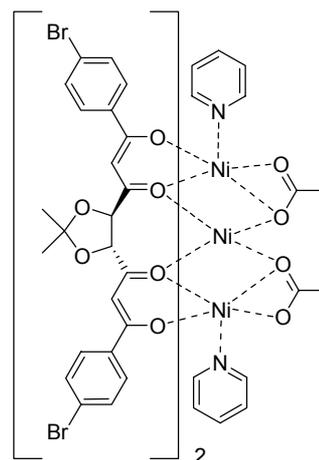
Ber.: C = 47.87 H = 3.66 N = 1.41

Gef.: C = 47.58 H = 3.68 N = 1.32

UV (CH₂Cl₂): λ [nm] = 265, 350.

Ni₃6a₂(OAc)₂(Pyr)₂ (12)

Es werden 0.84 mg (1.52 mmol, 2.0 eq.) des Liganden **7a-H₂** in 50 mL Pyridin gelöst und die erhaltene gelbe, klare Lösung wird für 10 min. bei RT gerührt. Anschließend gibt man 566 mg (2.28 mmol, 3.0 eq.) Ni(OAc)₂(H₂O)₄ hinzu und erhitzt die 2.5 Stunden unter Rückflusskühlung. Das Lösungsmittel wird durch extraktive Destillation mit Toluol am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Trocknung am Hochvakuum erhält man 1.46 g (49%, 0.825 mmol) eines grünen Feststoffs.



MS (FAB⁺): m/z [%] = 1488 (Ni₃**7a**₂(OAc)(Pyridin)(H₂O)₄, 2), 1277 (Ni₃**7a**₂-H⁺, 7).

IR (KBr, drift): ν [cm⁻¹] = 3064 (w), 2960 (s), 2922 (s), 1596 (s), 1559 (s), 1512 (s, C=O-Ni), 1477 (m), 1430 (s, C-O-Ni), 1266 (s), 1163 (m), 1100 (s), 1007 (m, Aryl-Br), 860 (m), 749 (m), 699 (m, Pyridin).

CHN [%] [(C₂₃H₁₈O₆Br₂)₂Ni₃(C₂H₃O₂)₂(C₅H₅N)₄]

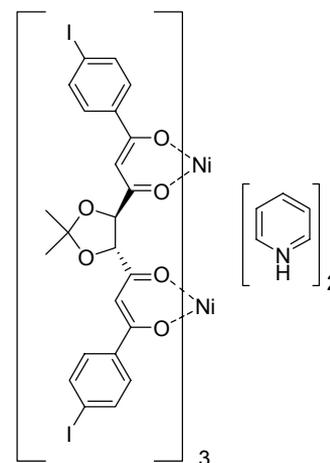
Ber.: C = 49.14 H = 3.65 N = 3.27

Gef.: C = 49.43 H = 3.64 N = 3.03

UV (CH₂Cl₂): λ [nm] = 265, 345.

Ni₂7d₃ (13)

Man löst 500 mg (0.774 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **7d-H₂** in 50 mL Pyridin und rührt die orangefarbene, klare Lösung 3 min. bei RT. Anschließend gibt man 128 mg (0.516 mmol, 2.0 eq.) Ni(OAc)₂(H₂O)₄ hinzu und erhitzt die gelbgrüne Lösung für 3 Stunden unter Rückflusskühlung zum Sieden. Man lässt die abgekühlte Reaktionslösung 62 Stunden bei RT rühren und erhält nach extraktiver Destillation mit Toluol unter vermindertem Druck einen braunen Feststoff in 34% Ausbeute (642 mg, 0.263 mmol).



MS

(ESI⁻): m/z [%] = 2190 (Ni₂7d₃(HOAc)(Pyridin)H⁺, 7), 2111 (Ni₂7d₃(HOAc)H⁺, 13), 2091 (Ni₂7d₃(H₂O)Na⁺, 15)

(ESI⁺): m/z [%] = 2108 (Ni₂7d₃Ni-H⁺, 40).

(EI, DIP, 70eV): m/z [%] = 1860 (Ni₂7d₂(Pyridin)₅(OAc⁻), 13).

(EI⁺, APCI, eV): m/z = 1676 (Ni₂7d₂K⁺-3I, 4), 1857 (Ni₂7d₂K⁺-C₆H₄ICOH, 7), 1825 (Ni₂7d₂Li⁺-C₆H₄ICOH, 5).

IR (KBr, drift): ν [cm⁻¹] = 1686 (w), 1596 (s), 1508 (m, C=O-Ni), 1435 (s, C-O-Ni), 1262 (m), 1158 (m), 1096 (s), 1005 (m, Aryl-I), 860 (m), 801 (s), 752 (m), 697 (m).

CHN [%] [(C₂₃H₁₈O₆I₂)₃Ni₂(C₅H₅NH)₂(C₅H₅N)₂(H₂O)₄]

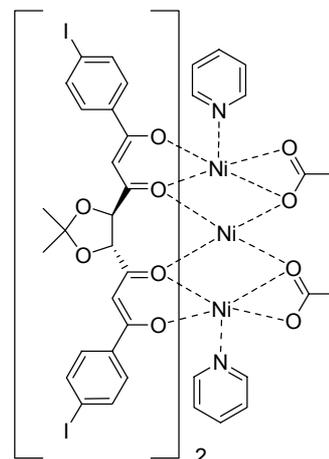
Ber.: C = 43.80 H = 3.47 N = 2.30

Gef.: C = 43.88 H = 3.34 N = 2.29

UV (CH₂Cl₂): λ [nm] = 226, 267.

Ni₃7d₂(OAc)₂(Pyr)₂ (14)

Man löst 500 mg (0.774 mmol, 2.0 eq.) des Liganden 7d-H₂ in 50 mL Pyridin und rührt die orangefarbene, klare Lösung 5 min. bei RT. Anschließend gibt man 288 mg (1.16 mmol, 3.0 eq.) Ni(OAc)₂(H₂O)₄ hinzu und refluxiert für 5 Stunden. Man lässt die Reaktionslösung abkühlen und erhält nach extraktiver Destillation mit Toluol unter vermindertem Druck einen grünen Feststoff in 51% Ausbeute (815 mg, 0.397 mmol).



MS (ESI⁺): m/z [%] = 1523 ([Ni₃6d₂](OAc), 100).

IR (KBr, drift): ν [cm⁻¹] = 1684 (w), 1580 (s, C=O-Ni), 1421 (s, C-O-Ni), 1339 (m), 1263 (s), 1223 (m), 1102 (m), 1023 (m, Aryl-I), 808 (m), 680 (m, Pyridin).

CHN [%] $[(C_{23}H_{18}O_6Br_2)Cu_2Cl]_2[(C_5H_4N_2)_3](H_2O)_5$

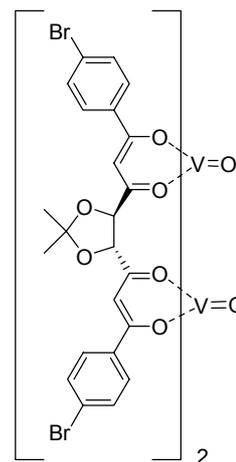
Ber.: C = 37.34 H = 3.56 N = 3.69

Gef.: C = 37.05 H = 3.48 N = 3.69

4.2.3 Vanadium(IV)

(VO)₂7a₂ (18)

250 mg (0.45 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **7a-H₂** werden in 30 mL Xylol gelöst und zu der resultierenden gelben, klaren Lösung gibt man 120 mg (0.45 mmol, 1.0 eq.) VO(acac)₂. Die erhaltene blaue Suspension wird 15 min. bei RT gerührt und anschließend 24 Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt. Nachdem man das überschüssige Lösungsmittel abgetrennt hat verbleibt ein brauner Feststoff in 67% Ausbeute (467 mg, 0.304 mmol).



¹H-NMR-Spektrum: Es konnte kein auswertbares Spektrum aufgenommen werden.

¹³C-NMR-Spektrum: Es konnte kein auswertbares Spektrum aufgenommen werden.

MS (ESI⁺): m/z [%] = 1257 (M+Na⁺, 100).

IR (KBr, drift): ν [cm⁻¹] = 2939 (s), 2744 (m), 2678 (m), 1607 (s, C=O-V), 1557 (m, C=O-V), 1515 (s, C-O-V), 1468 (s), 1380 (m), 1286 (m), 1210 (w), 1164 (m), 1088 (s), 1009 (m, Aryl-Br), 958 (m, V=O), 857 (m), 785 (m).

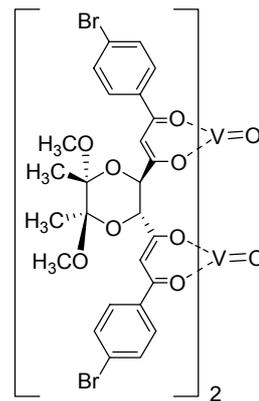
CHN [%] $[(C_{23}H_{18}O_6Br_2)_2(VO)_2(C_8H_{10})_2(H_2O)_5]$

Ber.: C = 48.46 H = 4.33

Gef.: C = 48.72 H = 4.45

(VO)₂7a₂ (19)

Man löst 100 mg (0.16 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **7a-H₂** in 20 mL Xylol, versetzt die resultierende gelbe, klare Lösung mit 42 mg (0.16 mmol, 1.0 eq.) VO(acac)₂ und refluxiert die blaue Suspension für 7.5 Stunden. Nachdem man das grünbraune Reaktionsgemisch auf RT hat abkühlen lassen, entfernt man das Lösungsmittel am Hochvakuum und erhält einen grünen Feststoff in 52% Ausbeute (123 mg, 0.084 mmol).



¹H-NMR-Spektrum: Es konnte kein auswertbares Spektrum aufgenommen werden.

¹³C-NMR-Spektrum: Es konnte kein auswertbares Spektrum aufgenommen werden.

MS (ESI⁺): m/z [%] = 1382 (M⁺, 100).

IR (KBr, drift): $\nu[\text{cm}^{-1}]$ = 2336 (w), 2261 (w), 1729 (w), 1679 (m, C=O-V), 1583 (s), 1549 (s, C=O-V), 1482 (m, C-O-V), 1408 (s), 1375 (s), 1292 (m), 1215 (m), 1178 (m), 1139 (s), 1112 (s), 1075 (m), 1037 (m), 1007 (m, Aryl-Br), 984 (m, V=O), 848 (m), 754 (m).

CHN [%] [(C₂₆H₂₄O₈Br₂)₂(VO)₂(H₂O)₅]

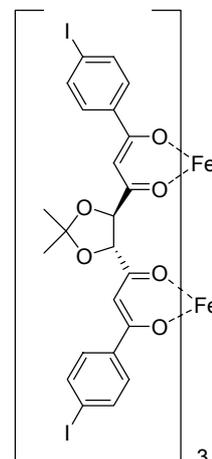
Ber.: C = 42.86 H = 3.92

Gef.: C = 42.41 H = 3.97

4.2.4 Eisen(III)

Fe₂7d-H₃ (22d)

Es werden 100 mg (0.155 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **7d-H₂** in 20 mL MeOH suspendiert und 15 min bei RT gerührt. Nachdem man die braune Suspension mit 47 mg (0.34 mmol, 6.6 eq.) K₂CO₃ versetzt hat, lässt man die rotbraune Suspension 40 min bei RT rühren. Nach Zugabe von 28 mg (0.103 mmol, 2.0 eq.) FeCl₃(H₂O)₆ wird 16 Stunden bei RT gerührt. Nach Abtrennung des



EXPERIMENTELLER TEIL

Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhält man einen rotbraunen Feststoff, der in CH_2Cl_2 aufgenommen, 3-mal mit H_2O extrahiert wird und nach Trocknung über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen rotbraunen Feststoff in 50% Ausbeute (160 mg, 0.076 mmol).

MS (ESI): m/z [%] = 2076 ($\text{Fe}_2\mathbf{7d}_3(\text{OCH}_3)$, 80), 2041 ($\text{Fe}_2\mathbf{7d}_3\text{-H}^+$, 100).

IR (KBr, drift): ν [cm^{-1}] = 3055 (w), 2980 (w), 2963 (m), 1725 (w), 1683 (s), 1580 (s, C=O), 1541 (s, C=O-Fe), 1513 (s, C=O-Fe), 1474 (s), 1403 (s, C=O-Fe), 1375 (s), 1287 (s), 1262 (m), 1207 (w), 1161 (m), 1093 (s, Aryl-I), 1003 (s), 900 (w), 800 (s).

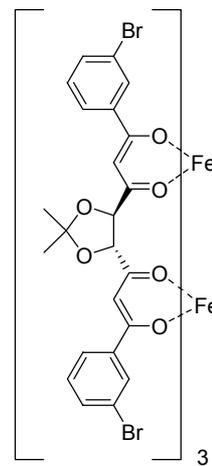
CHN [%] [$(\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_6)_3\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2$]

Ber.: C = 39.84 H = 2.81

Gef.: C = 39.78 H = 2.99

$\text{Fe}_2\mathbf{7c}_3$ (22c)

Es werden 45 mg (0.081 mmol, 3.0 eq.) des Liganden $\mathbf{7c-H}_2$ in 10 mL MeOH im Ultraschallbad suspendiert. Ebenso werden 22.5 mg (0.16 mmol, 6.0 eq.) K_2CO_3 in 10 mL MeOH suspendiert, zur Ligandenlösung hinzu gegeben und 30 min bei RT gerührt. Anschließend versetzt man die Lösung mit 14.7 mg (0.054 mmol, 2.0 eq.) $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$. Nachdem man weitere 17 Stunden bei RT gerührt hat, befreit man die orange Suspension vom Lösungsmittel, nimmt den erhaltenen Feststoff in CH_2Cl_2 auf, extrahiert 2-mal mit



H_2O und 1-mal mit ges. NaCl-Lösung. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Es wird filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und es verbleibt ein rotbrauner Feststoff in 48% Ausbeute (70 mg, 0.039 mmol).

MS (ESI): m/z [%] = 1762 ($\text{M}+\text{H}^+$, 100), 1785 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 19).

EXPERIMENTELLER TEIL

IR (KBr, drift): ν [cm^{-1}] = 3066 (w), 2931 (m), 1687 (m, C=O-Fe), 1584 (s), 1549 (s, C=O-Fe), 1514 (s), 1422 (s) (C-O-Fe), 1380 (s), 1263 (m), 1209 (m), 1158 (m), 1091 (s, Aryl-Br), 961 (w), 788 (m), 714 (w_l).

CHN [%] [(C₂₃H₁₈O₆Br₂)₃Fe₂(H₂O)₂]

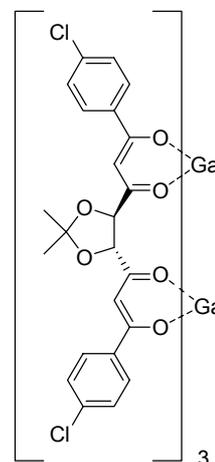
Ber.: C = 46.08 H = 3.25

Gef.: C = 46.05 H = 3.60

4.2.5 Gallium(III)

Ga₂7b₃ (23b)

30 mg (0.065 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **7b-H₂** werden in 20 mL MeOH gelöst und die weiße, trübe Lösung mit 9.7 mg (0.071 mmol, 6.6 eq.) K₂CO₃ versetzt. Nach 30 min. Rühren gibt man 11 mg (0.043 mmol, 2.0 eq.) Ga(NO₃)₃(H₂O)_x hinzu und rührt weitere 32 Stunden bei RT. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL Et₂O aufgenommen. Nach Extraktion mit H₂O und Et₂O wird über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abtrennen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man einen gelben Feststoff in 37% Ausbeute (38 mg, Rohprodukt).



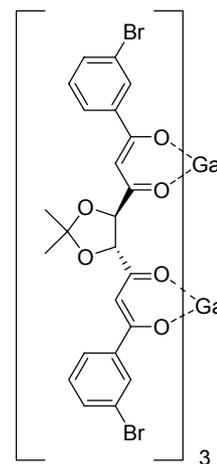
¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300MHz, a5061481): δ [ppm] = 7.83 (d, J = 9.0 Hz, 4 H, CH_{ar}), 7.34 (d, J = 9.0 Hz, 4 H, CH_{ar}), 6.57 (s, 1 H, CH), 4.34 (s, 1 H, CH), 1.61 (s, 6 H, CH₃).

MS (ESI⁺): m/z [%] = 1523 (M+H⁺, 100), 1545 (M+Na⁺, 40).

IR (CHCl₃): ν [cm^{-1}] = 2927 (s), 2860 (s), 1678 (m, C=O-Ga), 1596 (m, C=O-Ga), 1460 (m, C-O-Ga), 1379 (m), 1257 (m), 1120 (m, Aryl-Cl), 826 (m), 758 (m).

Ga₂7c₃ (23c)

In 10 mL MeOH werden 15 mg (0.027 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **6c-H₂** gelöst und die erhaltene klare, rotbraune Lösung wird mit 3.7 mg (0.027 mmol, 1.0 eq.) K₂CO₃ versetzt und 30 min. bei RT gerührt. Danach gibt man mit 69 mg Ga(NO₃)₃(H₂O)_x hinzu, rührt 63 Stunden bei RT, befreit die gelbe, trübe Lösung vom Lösungsmittel und nimmt den orangen Feststoff in 10 mL Et₂O auf. Es wird 1-mal mit H₂O und 2-mal mit ges. NaCl-Lösung extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt. Es verbleibt ein gelber Feststoff in 39% Ausbeute (30 mg, 0.010 mmol).



¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300MHz, a5062258): δ [ppm] = 8.02 (t, J = 1.9 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.83 (m, 1 H, CH_{ar}), 7.61 (m, 1 H, CH_{ar}), 7.32 (s, 1 H, CH_{ar}), 6.58 (s, 1 H, CH), 4.36 (s, 1 H, CH), 1.63 (s, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 100MHz, a609038): δ [ppm] = 191.3 (Cq, C=O), 185.6 (Cq, C-OH), 139.7 (Cq, C_{ar}), 134.7 (CH, CH_{ar}), 130.6 (CH, CH_{ar}), 129.6 (CH, CH_{ar}), 126.2 (CH, CH_{ar}), 122.6 (Cq, C_{ar}), 111.6 (Cq), 91.1 (CH), 82.7 (CH), 26.8 (CH₃).

MS (ESI⁺): m/z [%] = 1790 (M+H⁺, 100).

IR (CHCl₃): ν [cm⁻¹] = 3074 (w), 2927 (s), 2861 (s), 1738 (m), 1588 (m, C=O-Ga), 1550 (m, C=O-Ga), 1435 (s), 1385 (m), 1217 (Dreifachbande, s), 1109 (m), 1017 (m, Aryl-Br), 759 (s).

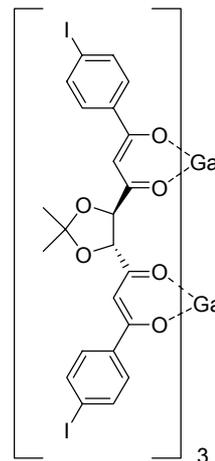
CHN [%] [(C₂₃H₁₈O₆Br₂)₃Ga₂(H₂O)₁₇(CH₃OH)₂₄]

Ber.: C = 38.98 H = 6.47

Gef.: C = 38.90 H = 6.47

Ga₂7d₃ (23d)

100 mg (0.158 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **7d-H₂** werden in 20 mL MeOH suspendiert und die weiße Suspension mit 23.5 mg (0.17 mmol, 3.3 eq.) K₂CO₃ versetzt. Nach 1 Stunde Rühren bei RT werden 80.8 mg (0.316 mmol, 2.0 eq.) Ga(NO₃)₃(H₂O)_x hinzugegeben und weitere 10.5 Stunden bei RT gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Rückstand in CH₂Cl₂ auf, filtriert und trennt das Lösungsmittel ab. Es resultiert ein brauner Feststoff in 42% Ausbeute (142 mg, 0.066 mmol).



¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400MHz, a6042837): δ [ppm] = 7.72 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.58 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, CH_{ar}), 6.93 (s, 1 H), 4.32 (s, 1 H), 1.59 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400 MHz, a6091505): δ [ppm] = 190.9 (Cq, C=O), 186.1 (Cq, C-O), 137.4 (CH, CH_{ar}), 137.1 (Cq, C_{ar}), 129.1 (CH, CH_{ar}), 111.4 (Cq, C_{ar}), 99.3 (Cq), 90.6 (CH), 82.7 (CH), 26.8 (CH₃).

MS (ESI⁺): m/z [%] = 2131 (Ga₂6d₃(H₂O)K⁺, 100).

IR (KBr, drift): ν [cm⁻¹] = 3027 (w), 2927 (m), 1709 (w), 1688 (w, C=O-Ga), 1582 (s), 1545 (s, C=O-Ga), 1476 (m), 1427 (s) (C-O-Ga), 1260 (m), 1210 (w), 1158 (w), 1094 (s, Aryl-I), 962 (w), 794 (m), 739 (w).

CHN [%] [(C₂₃H₁₈O₆I₂)₃Ga₂(H₂O)₅]

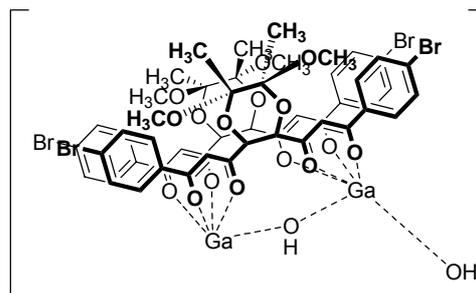
Ber.: C = 38.33 H = 2.98

Gef.: C = 38.17 H = 2.90

4.3. Galliumhydroxid-Cluster (21e-4)

$\text{Ga}_2\mathbf{8a}_2(\text{OH})_2$ (21e)

Stöchiometrie Ga : L = 1 : 1



Man löst 15 mg (0.024 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** in 15 mL MeOH, versetzt mit 3.3 mg (0.024 mmol, 1.0 eq.) K_2CO_3 und lässt ca. 30 min. bei RT rühren. Anschließend gibt man 6.1 mg (0.024 mmol, 1.0 eq.) $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ als Feststoff zu, rührt 40 Stunden bei RT und trennt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der erhaltene gelbbraune Feststoff wird in 10 mL Et_2O aufgenommen, 1-mal mit H_2O und 2-mal mit gesättigter NaCl -Lösung extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Es ergibt sich ein gelber Feststoff (70 mg, 51% bzgl. des Clusters).

MS (ESI): m/z [%] = 1494.7 ($\text{Ga}_2\mathbf{8a}_2(\text{OH}^-)_3(\text{H}_2\text{O})_3$, 20).

MS (ESI⁺): m/z [%] = 1844.7 ($\text{Ga}_2\mathbf{8a}_2(\mu\text{-OH})_3\text{Ga}_2(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})$, 20), 1829.7 ($\text{Ga}_2\mathbf{8a}_2\text{Ga}(\text{NO}_3)_6$, 16), 1423 ($\text{Ga}_2\mathbf{8a}_2(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})$, 28), 1405 ($\text{Ga}_2\mathbf{8a}_2(\mu\text{-OH})$, 100).

Stöchiometrie Ga : L = 2 : 2

Man löst 90 mg (0.144 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** in 20 mL MeOH, versetzt die resultierende leicht gelbe, trübe Lösung mit 22 mg (0.158 mmol, 1.1 eq.) K_2CO_3 und lässt ca. 50 min. bei RT rühren. Anschließend gibt man 36.7 mg (0.144 mmol, 1.0 eq.) $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ als Feststoff zu und rührt 15 Stunde bei RT. Die farblose Suspension wird vom Lösungsmittel befreit, der erhaltene gelbe Feststoff in 8 mL CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Trocknung am HV ergibt sich ein gelber Feststoff (65 mg, 38%, Rohprodukt).

EXPERIMENTELLER TEIL

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300Hz, a5112458): δ [ppm] = 7.82 (2xd, J = 4.5, 8.4 Hz, 4 H, CH_{ar}), 7.49 (d, br, J = 8.4 Hz, 4 H, CH_{ar}), 6.91 (s, 1 H, CH), 4.33 (s, 1 H, CH), 2.58 (s, 3 H, OCH₃), 1.60 (s, 3 H, CH₃).

Zusätzlich zu den Signalen des 2-kernig 2-strängigen Gallium(III)-Komplexes zeigt das Protonenspektrum noch weitere Signale, die für die Bildung des Helicates sprechen.

MS (ESI): m/z [%] = 1944.7 (Ga(**8a-H**)₃-H⁺, 3), 1511 (Ga₂**8a**₂(NO₃)₂, 7), 1409 (Ga₂**8a**₂(OCH₃)₂(μ -OH), 7).

Stöchiometrie Ga : L = 2 : 3

50 mg (0.079 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** werden in 10 mL MeOH gelöst. Nach Zugabe von 12 mg (0.088 mmol, 1.1 eq.) festem K₂CO₃ ergibt sich eine gelbe Suspension, die 30 min. bei RT gerührt wird. Anschließend gibt man 13.6 mg (0.053 mmol, 2.0 eq.) festes Ga(NO₃)₃(H₂O)_x hinzu. Nach 20 Stunden Rühren bei RT wird die erhaltene Suspension am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der resultierende gelbe Feststoff am HV getrocknet. Es verbleiben 70 mg (62%, Rohprodukt).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300Hz, a5121510): δ [ppm] = 7.74 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.49-7.52 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, CH_{ar}), 6.31 (s, 1 H, CH), 4.36 (s, 1 H, CH), 3.01 (s, 3 H, CH₃, OCH₃), 1.26 (s, 3 H, CH₃, CH₃).

Neben den signifikanten Signalen des Helicates erkennt man im Protonenspektrum noch breite Signale, die für das Vorliegen eines Oligomerenmischens sprechen. Zwar sind diese Signale von geringer Intensität, dennoch ist das Spektrum aufgrund seiner Komplexität nicht eindeutig auszuwerten.

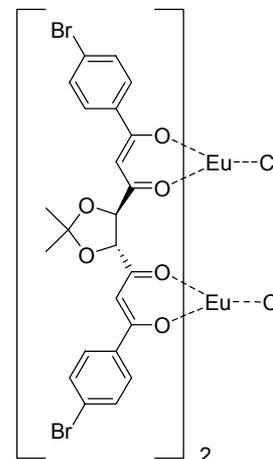
MS (ESI): m/z [%] = 2042 (Ga₂**8a**₃(OCH₃), 12).

5. Metallkomplexe mit f-Elementen

5.1. Europium(III)

$\text{Eu}_2\mathbf{7a}_2\text{Cl}_2$ (**29a**)

Man löst 50 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **7a-H₂** in 10 mL Pyridin, rührt die klare, leicht gelbliche Lösung 5 min. bei RT, gibt anschließend 33 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ hinzu und es wird 71 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird durch dreimalige exaktive Destillation mit Toluol entfernt und nach Trocknung am Vakuum erhält man einen gelben Feststoff (125 mg, 0.084 mmol, 92%).



MS (ESI): m/z [%] = 1570 ($\text{Eu}_2\mathbf{7a}_2\text{Cl}_2(\text{Pyr})(\text{OH})$, 29), 1511 ($\text{Eu}_2\mathbf{7a}_2\text{Cl}_3$, 100).

IR (KBr, drift): $\nu[\text{cm}^{-1}]$ = 2361 (m), 2338 (m), 1736 (w), 1597 (s), 1555 (s, C=O-Eu), 1516 (s, Eu-Cl), 1487 (m), 1417 (s, C-O-Eu), 1380 (m, Eu-Cl), 1269 (s), 1211 (w), 1158 (w), 1089 (s), 1007 (m, Aryl-Br), 850 (m), 789 (w), 749 (s).

CHN [%] [$(\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Br}_2)_2\text{Eu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$]

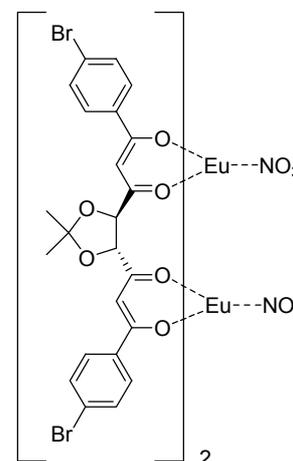
Ber.: C = 37.00 H = 2.57

Gef.: C = 37.47 H = 2.87

UV (CH_2Cl_2): λ [nm] = 265, 340.

$\text{Eu}_2\mathbf{7a}_2(\text{NO}_3)_2$ (**29b**)

50 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **7a-H₂** werden in 10 mL Pyridin suspendiert und nach 10 min. Rühren bei RT wird die gelbe, klare Lösung mit 30 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$ versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Man erhält eine gelbe Suspension, die 3-mal mit Toluol extractive destilliert wird. Es verbleibt ein gelber Feststoff (104 mg, 0.050 mmol, 55%).



MS (ESI): m/z = 1590 (Eu₂**7a**₂(NO₃)₃, 100).

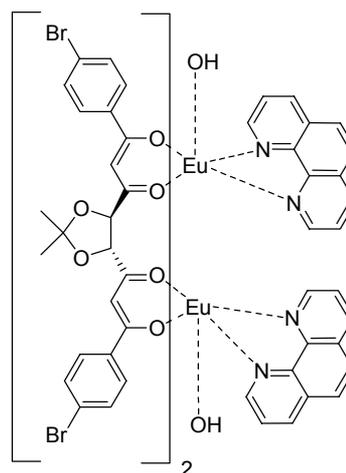
CHN [%] [(C₂₃H₁₈O₆Br₂)₂Eu₂(NO₃)₂(C₅H₅N)₅(H₂O)₉]

Ber.: C = 40.88 H = 3.82 N = 4.70

Gef.: C = 39.86 H = 3.77 N = 4.96

Eu₂**7a**₂(OH)₂(Phen)₂ (**37**)

In 20 mL warmem EtOH (40°C) werden 100 mg (0.18 mmol, 1.0 eq.) Ligand **7a-H**₂, 61 mg (0.18 mmol, 1.0 eq.) Eu(NO₃)₃(H₂O)₆ und 32 mg (0.18 mmol, 1.0 eq.) Phenanthrolin gelöst. Zu der resultierenden orangen, klaren Lösung gibt man 362 µL (0.32 mmol, 2.0 eq.) 1 N NaOH-Lösung und lässt unter Rühren innerhalb von 19 Stunden auf RT kommen. Die Suspension wird über Celite filtriert, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und es verbleiben 19 mg eines orangen Feststoffes (6%, Rohprodukt).

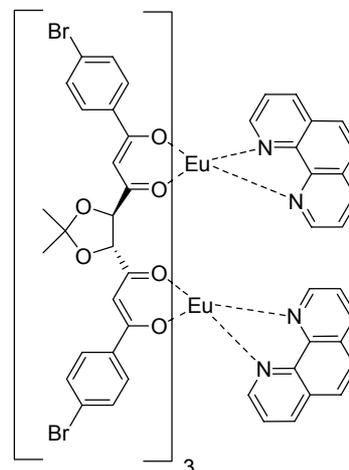


MS (ESI): m/z [%] = 2140 (Eu₂**7a**₂(Phen)₃(OH)₃(H₂O)₉, 100).

IR (KBr, drift): ν [cm⁻¹] = 3074 (w), 3048 (w), 2988 (w), 2922 (m), 2399 (w), 2343 (w), 1735 (w), 1684 (m, C=N), 1594 (s), 1556 (m, C=O-Eu), 1509 (s, Eu-N), 1477 (m), 1419 (s, C-O-Eu), 1379 (m), 1337 (m), 1285 (w), 1259 (m), 1210 (w), 1174 (w), 1139 (m), 1095 (s), 1006 (m, Aryl-Br), 844 (s), 771 (m, C=N), 731 (s).

Eu₂**7a**₃(Phen)₂ (**39**)

Man gibt zu 10 mL heißem EtOH (70°C) nacheinander 50 mg (0.091 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **7a-H**₂, 11 mg (0.06 mmol, 2.0 eq.) Phenanthrolin und 91 µL 1 N NaOH-Lösung und rührt 10 min. bei konstanter Temperatur. Anschließend werden 20 mg (0.06 mmol, 2.0 eq.) Eu(NO₃)₃(H₂O)₆ - gelöst in 6 mL EtOH - tropfenweise hinzugegeben. Man lässt die Reaktionslösung über Nacht



EXPERIMENTELLER TEIL

auf RT kommen, filtriert über Celite und erhält nach Entfernen des Lösungsmittels einen orangen Feststoff in 63% Ausbeute (132 mg, Rohprodukt).

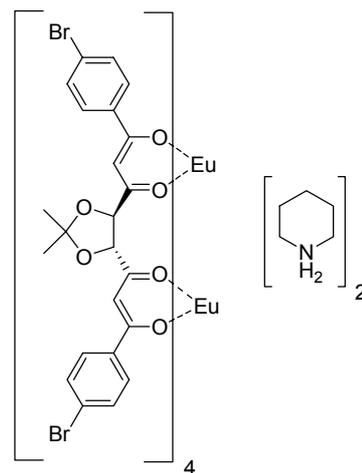
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , 400MHz, a6011122): δ [ppm] = 10.44-10.78 (m, CH_{ar}), 9.17-9.51 (m, CH_{ar}), 7.62-7.85 (m, CH_{ar}), 6.40 (s, br, CH_{ar}), 6.77-6.89 (m, CH_{ar}), 5.46-5.50 (s, br, CH_{vinyl}), 2.59 (s, CH_3).

MS (ESI⁺): m/z [a.i] = 2336 ($\text{Eu}_2\mathbf{7a}_3(\text{Phen})_2\text{Na}$), 2156 ($\text{Eu}_2\mathbf{7a}_3(\text{Phen})\text{Na}$).

IR (KBr, drift): $\nu[\text{cm}^{-1}]$ = 2987 (w), 1762 (w), 1685 (w, C=N), 1591 (s, C=O-Eu), 1554 (s, NEU, C=O-Eu), 1512 (s, Eu-N), 1475 (s), 1423 (s, C-O-Eu), 1381 (s), 1280 (s), 1209 (w), 1150 (m), 1095 (s), 1005 (m, Aryl-Br), 846 (s), 791 (w, C=N), 726 (m).

$\text{Eu}_2\mathbf{7a}_4(\text{PipH})_2$ (31)

Man erhitzt 15 mL EtOH und 83 μL (0.91 mmol, 10 eq.) Piperidin für ca. 1 Stunde unter Rückflusskühlung und gibt 50 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) des Liganden $\mathbf{7a-H}_2$ - in 4 mL EtOH - hinzu, wobei sich eine gelbe, klare Lösung ergibt. Sofort werden 16.6 mg (0.045 mmol, 2.0 eq.) $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ - in 2 mL EtOH - hinzugefügt und 4 Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf RT abgekühlt ist, wird filtriert und



das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es ergibt sich ein oranger Feststoff, der in CHCl_3 aufgenommen und in kalten Et_2O getropft wird. Man lässt 45 min. bei 0°C stehen, stellt das Gemisch anschließend für 5 Tage in den Tiefkühler (-37°C) und isoliert durch Zentrifugieren 81 mg eines gelben Feststoffes (33%, Rohprodukt).

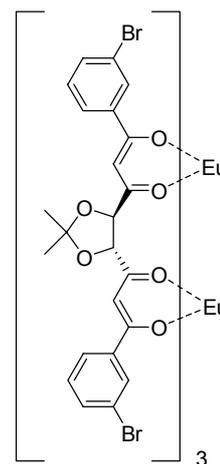
MS (ESI⁺): m/z [%] = 2588 ($\text{Eu}_2\mathbf{7a}_4(\text{PipH})$, 55).

Weitere Peaks im Massenspektrum deutet auf die Bildung weiterer Spezies hin.

UV (CH_2Cl_2): λ [nm] = 259, 349.

Eu₂7c₃ (33)

50 mg (0.091 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **7c-H₂** werden in 20 mL MeOH suspendiert und mit 25 mg (0.18 mmol, 6.0 eq.) K₂CO₃ versetzt. Nach 75 min. ergibt sich eine gelbe, klare Lösung, zu der 22 mg (0.06 mmol, 2.0 eq.) EuCl₃(H₂O)₆ gegeben werden. Nachdem 20 Stunden bei RT gerührt wurde, wird die gelbe Suspension vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel wieder abgetrennt. Es verbleibt ein gelber Feststoff (30 mg, 0.015 mmol, 16%).



MS (ESI⁺): m/z [%] = 1977 (M+Na, 100).

IR (KBr, drift): ν [cm⁻¹] = 3064 (w), 2965 (m), 1759 (w), 1688 (s, C=O-Eu), 1596 (m), 1556 (m, C=O-Eu), 1509 (s), 1440 (br, s, C-O-Eu), 1259 (s), 1208 (m), 1151 (w), 1090 (s, Aryl-Br), 957 (w), 801 (s), 746 (w).

CHN [%] [(C₂₃H₁₈O₆Br₂)₃Eu₂(CH₃OH)₂]

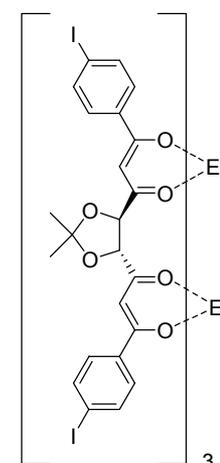
Ber.: C = 42.25 H = 3.10

Gef.: C = 42.70 H = 3.18

UV (CHCl₂): λ [nm] = 245, 335.

Eu₂7d₃ (32)

Es werden 100 mg (0.125 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **7d-H₂** in 20 mL MeOH suspendiert, mit 25 mg (0.109 mmol, 7.0 eq.) K₂CO₃ versetzt, und die braune, leicht trübe Lösung 1 Stunde bei RT gerührt. Anschließend gibt man 37.7 mg (0.103 mmol, 2.0 eq.) EuCl₃(H₂O)₆ hinzu und rührt 8 Stunden bei RT. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und erneut das Lösungsmittel entfernt wurde, verbleibt ein brauner Feststoff (170 mg, 0.075 mmol, 60%).



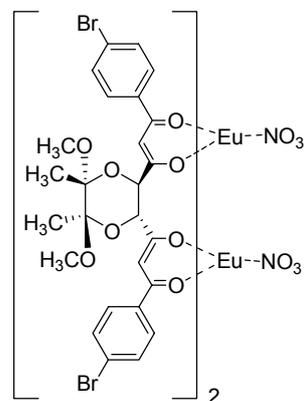
MS (ESI⁺): m/z [%] = 2298 (Eu₂7d₃(H₂O)₃Li, 100).

EXPERIMENTELLER TEIL

IR (KBr, drift): ν [cm^{-1}] = 2981 (m), 1683 (w, C=O-Eu), 1597 (s), 1550 (s, C=O-Eu), 1511 (s), 1418 (br, s C-O-Eu), 1275 (s), 1209 (w), 1156 (m), 1092 (s, Aryl-I), 962 (w), 749 (w).

Eu₂8a₂(NO₃)₂ (34b)

50 mg (0.078 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** werden in 10 mL MeOH suspendiert und nach 10 min. Rühren bei RT wird die gelbe, klare Lösung mit 13 mg (0.096 mol, 1.2 eq.) K₂CO₃ versetzt. Es wird 1 Stunde bei RT gerührt, die resultierende orange, klare Lösung mit 35.6 mg (0.079 mmol, 1.0 eq.) Eu(NO₃)₃(H₂O)₆ versetzt und 16 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und erneut vom Lösungsmittel befreit. Es ergibt sich ein gelber Feststoff (55 mg, 42%, Rohprodukt).



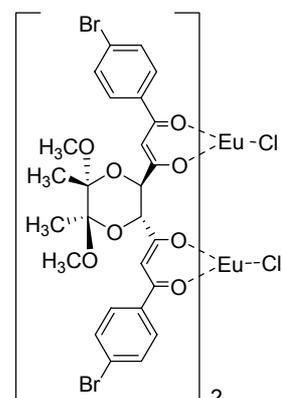
MS (ESI): m/z [%] = 1738 (M+NO₃, 100).

IR (KBr, drift): ν [cm^{-1}] = 2987 (s), 2945 (s), 2739 (m), 2679 (s), 2491 (m), 2361 (vs), 2338 (vs), 1738 (w), 1695 (m, C=O-Eu), 1607 (s, C=O), 1559 (m), 1517 (s, N=O), 1475 (m), 1420 (s, C-O-Eu), 1380 (s, N=O), 1288 (m), 1171 (m), 1120 (s), 1067 (w), 1033 (s, Aryl-Br), 845 (m, NO₃), 788 (m), 742 (w).

UV (CHCl₂): λ [nm] = 264, 348.

Eu₂8a₂Cl₂ (34a)

Man suspendiert 100 mg (0.159 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** in 15 mL MeOH und gibt anschließend 49 μL (0.352 mmol, 2.2 eq.) Et₃N hinzu. Nach 30. min Rühren bei RT fügt man 58.5 mg (0.159 mmol, 1.0 eq.) EuCl₃(H₂O)₆ hinzu und rührt die gelbgrüne Reaktionslösung für 18 Stunden bei RT. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt wurde, der verbleibende Feststoff in CH₂Cl₂



EXPERIMENTELLER TEIL

aufgenommen, filtriert und erneut vom Lösungsmittel befreit wurde, wird ein gelber Feststoff erhalten (111 mg, 0.059 mmol, 38%).

MS (ESI): m/z [%] = 1657.5 (M+Cl, 100).

IR (KBr, drift): ν [cm^{-1}] = 2944 (s), 2608 (s), 2234 (w, Eu-Cl), 1680 (w, C=O-Eu), 1601 (s), 1558 (s), 1515 (s, Eu-Cl), 1417 (s, C-O-Eu), 1281 (m), 1206 (w, Eu-Cl), 1124 (s), 1070 (m), 1037 (s, Aryl-Br), 1011 (m), 789 (m), 744 (w).

CHN [%] [(C₂₆H₂₄O₈Br₂)₂Eu₂Cl₂(H₂O)₁₃]

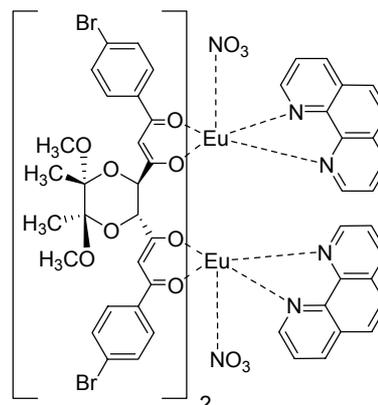
Ber.: C = 33.62 H = 4.02

Gef.: C = 33.31 H = 3.87

UV (CHCl₂): λ [nm] = 261, 344.

Eu₂8a₂(Phen)₂(NO₃)₂ (**38**)

In 20 mL heißem EtOH (70°C) werden nacheinander 100 mg (0.159 mmol, 1.0 eq.) Ligand **8a-H₂** und 28.7 mg (0.159 mmol, 1.0 eq.) Phenanthrolin suspendiert. Nach Zugabe von 319 μL (0.319 mmol, 2.0 eq.) 1 N NaOH ergibt sich eine gelbe, klare Lösung, zu der innerhalb von 1 Stunde 54 mg (0.159 mmol, 1.0 eq.) Eu(NO₃)₃(H₂O)₆ - gelöst in 10 mL EtOH - getropft werden.



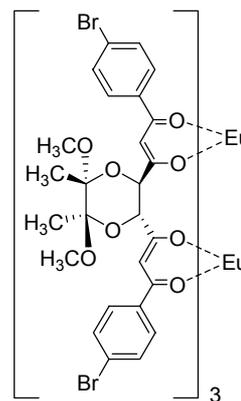
Man lässt das Reaktionsgemisch über Nacht auf RT abkühlen, filtriert über Celite, entfernt das Lösungsmittel und erhält einen orangen Feststoff (180 mg, 56%, Rohprodukt).

MS (ESI): m/z [%] = 2652 (Eu₂8a₃(Phen)₂NO₃(H₂O)₃, 100).

IR (KBr, drift): ν [cm^{-1}] = 2989 (w), 2946 (w), 1741 (w), 1687 (w, C=N), 1606 (s, C=O-Eu), 1511 (s, Eu-N), 1428 (s, C-O-Eu), 1379 (s), 1211 (w), 1125 (s), 1036 (s, Aryl-Br), 841 (m), 773 (m), 736 (m).

Eu₂8a₃ (35)

In 10 mL MeOH werden 50 mg (0.079 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** suspendiert und nach Zugabe von 12 mg (0.088 mmol, 3.3 eq.) K₂CO₃ ergibt sich eine gelbe, klare Lösung, die noch 30 min. bei RT gerührt wird. Man gibt 19.5 mg (0.053 mmol, 2.0 eq.) EuCl₃(H₂O)₆ hinzu und rührt noch weitere 14 Stunden bei RT. Die resultierende gelbe Suspension wird vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Es verbleiben 48 mg eines gelben Feststoffes (0.0198 mmol, 25%).



MS (ESI⁺): m/z [%] = 2217 (M+K, 15).

Zusätzlich zeigt sich bei m/z = 2034 ein Signal, das auf ein mononukleares Aggregat mit drei Liganden deutet.

IR (KBr, drift): ν [cm⁻¹] = 2949 (w), 1686 (w, C=O-Eu), 1600 (s), 1558 (s), 1516 (s), 1476 (s), 1430 (s), 1376 (s), 1281 (m), 1122 (s), 1036 (m), 1009 (m, Aryl-Br), 786 (m), 747 (m).

CHN [%] [(C₂₆H₂₄O₈Br₂)₃Eu₂(CH₃OH)₃(H₂O)₈]

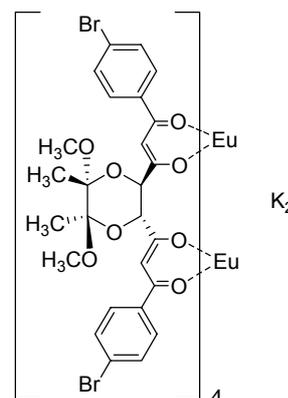
Ber.: C = 40.27 H = 4.13

Gef.: C = 40.27 H = 4.13

UV (CHCl₂): λ [nm] = 258, 338.

Eu₂8a₄K₂ (36)

50 mg (0.079 mmol, 2.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** und 12 mg (0.086 mmol, 2.2 eq.) K₂CO₃ werden in 8 mL MeOH aufgenommen und 30 min. bei RT gerührt. Zu der gelben Reaktionslösung werden 14.5 mg (0.039 mmol, 1.0 eq.) EuCl₃(H₂O)₆ - in 10 mL Methanol gelöst - langsam hinzugegotft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch



EXPERIMENTELLER TEIL

16 Stunden bei RT gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, so dass ein gelber Feststoff verbleibt (72 mg, 0.025 mmol, 32%).

MS (ESI): m/z [%] = 3029 ($\text{Eu}_2\mathbf{8a}_4\text{K}_2(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})$, 100).

CHN [%] [$(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{Br}_2)_4\text{Eu}_2\text{K}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}$]

Ber.: C = 40.59 H = 3.86

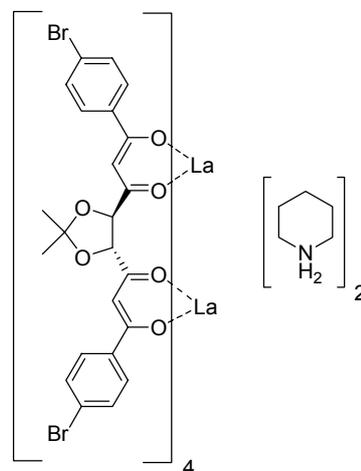
Gef.: C = 40.26 H = 3.84

UV (CHCl_2): λ [nm] = 257, 349.

5.2. Lanthan(III)

$\text{La}_2\mathbf{7a}_4(\text{PipH})_2$ (47a)

Man löst 100 mg (0.181 mmol, 2.0 eq.) des Liganden **7a-H₂** in 10 mL CHCl_3 und versetzt die gelbe, klare Lösung mit 33.6 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) $\text{LaCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ - gelöst in 10 mL MeOH. Anschließend werden 0.2 mL (1.812 mmol, 10 eq.) Piperidin hinzugegeben und 17 Stunden bei RT gerührt. Die hellgelbe Suspension wird von Lösungsmittel befreit und nach Trocknung am Hochvakuum ergibt sich ein gelber Feststoff (155 mg, 32%, Rohprodukt).



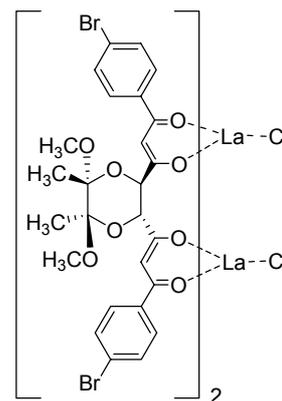
NMR-Spektren: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum konnten nicht aufgenommen werden.

MS (ESI): m/z [%] = 2544 ($\text{La}_2\mathbf{7a}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}$, 100).

IR (KBr, drift): ν [cm^{-1}] = 2950 (s), 2809 (s), 2738 (s), 2516 (m), 1680 (w), 1596 (m, C=O-La), 1513 (m, La-Cl), 1432 (m, C-O-La), 1383 (m, La-Cl), 1265 (m), 1163 (m), 1078 (m), 1031 (m, Aryl-Br), 854 (w), 775 (w).

La₂8a₂Cl₂ (42a)

Es werden 65 mg (0.104 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** in 10 mL MeOH suspendiert und 15 min. bei RT gerührt. Nachdem 16 mg (0.114 mmol, 1.1 eq.) K₂CO₃ hinzugefügt wurden, lässt man die gelbe, klare Lösung 1 Stunde bei RT rühren. Anschließend gibt man 39 mg (0.0114 mmol, 1.0 eq.) LaCl₃(H₂O)₇ hinzu und rührt 19 Stunden bei RT. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 85 mg einen orangen Feststoff (0.053 mmol, 51%).



¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400 MHz, a6100647): δ [ppm] = 8.05 (m, 4 H, CH_{ar}), 7.18 (m, 4 H, CH_{ar}), 6.52 (s, 1 H, CH), 4.66 (s, 1 H, CH), 3.57 (s, 3 H, OCH₃), 1.46 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum: Ein ¹²C-NMR-Spektrum konnte nicht aufgenommen werden.

MS (ESI): m/z [%] = 1633 (M+Cl, 100).

IR (KBr, drift): ν[cm⁻¹] = 2992 (m), 2949 (m), 2369 (w, La-Cl), 1728 (w), 1683 (w, C=O-La), 1601 (s), 1556 (s), 1516 (s), 1479 (s), 1418 (s, C-O-La), 1375 (s), 1270 (s), 1209 (w), 1123 (s), 1071 (m), 1035 (s, Aryl-Br), 788 (m), 745 (m).

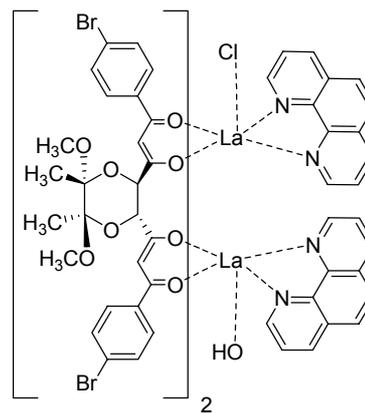
CHN [%] [(C₂₆H₂₄O₈Br₂)₂La₂(OH)₂(H₂O)₃]

Ber.: C = 38.69 H = 3.50

Gef.: C = 38.84 H = 3.60

La₂8a₂(OH)Cl(Phen)₂ (40)

35 mg (0.022 mmol, 1.0 eq.) des Komplexes **La₂8a₂Cl₂ (42a)** werden im Ultraschallbad in 10 mL EtOH gelöst. Die gelbe, schwach trübe Lösung wird mit 4.4 mg (0.024 mmol, 1.1 eq.) Phenanthrolin versetzt und es resultiert eine orangegelbe Lösung, die 11 Stunden bei RT gerührt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum ergibt sich ein hellgelber Feststoff in 64% Ausbeute (38 mg, 0.014 mmol)



MS (ESI⁺): m/z [%] = 1921 (La₂8a₂(Phen)₂(OH)(H₂O), 35), 1741 (La₂8a₂(Phen)(OH)(H₂O), 21).

IR (KBr, drift): ν [cm⁻¹] = 3069 (m), 2923 (s), 2371 (w, La-Cl), 1738 (m, La-N), 1597 (s, C=O-La), 1511 (m, La-N), 1421 (s, C-O-La), 1260 (m), 1208 (w), 1122 (s), 1026 (s, Aryl-Br), 843 (m), 769 (m), 726 (m).

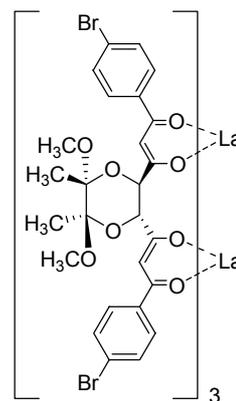
CHN [%] [(C₂₆H₂₄O₈ Br₂)₂La₂Cl(OH)(C₁₂H₈N₂)₅(C₂H₅OH)₅]

Ber.: C = 54.09 H = 4.39 N = 5.17

Gef.: C = 54.19 H = 4.43 N = 4.94

La₂8a₃ (44)

Man löst 67 mg (0.107 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** in 15 mL MeOH und gibt anschließend 13.8 mg (0.10 mmol, 1.1 eq.) K₂CO₃ hinzu. Nachdem 30 min. bei RT gerührt wurde, fügt man 26.5 mg (0.071 mmol, 2.0 eq.) LaCl₃(H₂O)₇ hinzu. Die resultierende gelbe Suspension wird 21 Stunden bei RT gerührt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der erhaltene gelbe Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknung am Vakuum erhält man 79 mg eines gelben Feststoffes (40%, Rohprodukt).



MS (ESI⁺): m/z [%] = 2189 (La₂8a₃K, 23).

EXPERIMENTELLER TEIL

Des weiteren findet man im Protonenspektrum folgende charakteristische Signale, die für eine erfolgreiche Komplexierung sprechen:

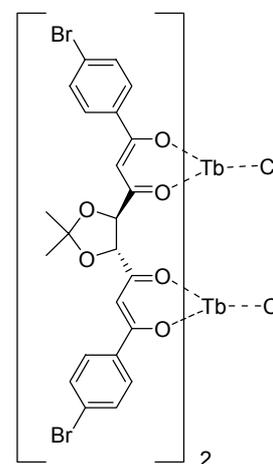
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , 400 MHz, a6041915): δ [ppm] = 6.52 (s, 1 H, CH), 4.54 (s, 1 H, CH), 3.33 (s, $J = 3.0$ Hz, 3 H, OCH_3), 1.38 (s, $J = 3.0$ Hz, 3 H, CH_3).

Die Ergebnisse der Massenspektrometrie und der Kernresonanzspektroskopie zeigen, dass sich weitere Spezies gebildet haben.

5.3. Terbium(III)

$\text{Tb}_2\mathbf{7a}_2\text{Cl}_2$ (41a)

Man suspendiert 50 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **7a-H₂** und 13.3 mg (0.099 mmol, 1.1 eq.) K_2CO_3 in 15 mL MeOH. Nach 30 min. Rühren bei RT versetzt man die gelbe, klare Lösung mit 33.7 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) $\text{TbCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ und lässt weitere 22 Stunden bei RT rühren. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Es verbleiben 150 mg eines gelben Rohproduktes (110 %).



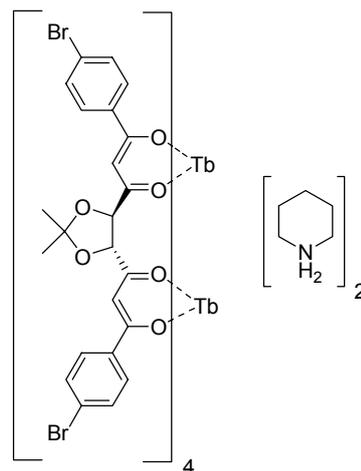
MS (ESI⁺): m/z [%] = 1455 ($\text{Tb}_2\mathbf{7a}_2\text{Cl}$, 13).

Weitere Peaks im Massenspektrum zeigen, dass neben dem gewünschten Komplex noch andere Spezies vorliegen.

UV (CHCl_2): λ [nm] = 265, 338.

Tb₂7a₄(PipH)₂ (47b)

50 mg (0.091 mmol, 2.0 eq.) des Liganden **7a-H₂** werden in 20 mL MeOH/CHCl₃ aufgenommen und mit einer Lösung des Tb(CF₃SO₃)₃(H₂O)_x (27.6 mg, 0.045 mmol, 1.0 eq.) in 7 mL MeOH versetzt. Anschließend gibt man 1 mL (1.812 mmol, 23 eq.) Piperidin hinzu und erhält eine gelbe Suspension, die 20 Stunden bei RT gerührt wird. Die Suspension wird von Lösungsmittel befreit und nach Trocknung am Hochvakuum ergibt sich eine gelber Feststoff (88 mg, 40%, Rohprodukt).

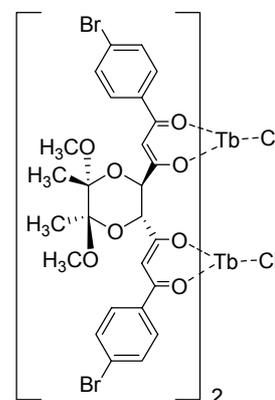


MS (ESI): m/z [%] = 2776 (Tb₂7a₄(PipH)(Pip)₂, 100).

IR (KBr, drift): ν [cm⁻¹] = 2948 (s), 2835 (s), 2742 (s), 2518 (m), 1689 (w), 1601 (s, C=O-Tb), 1517 (m), 1440 (m, C-O-Tb), 1375 (m), 1275 (m), 1125 (m), 1027 (m, Aryl-Br), 846 (w), 778 (w).

Tb₂8a₂Cl₂ (42b)

Es werden 70 mg (0.112 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** in 15 mL MeOH suspendiert und die weißgelbe Suspension 10 min. bei RT gerührt. Nachdem 17 mg (0.123 mmol, 1.1 eq.) K₂CO₃ hinzugefügt wurden, lässt man 45 min. bei RT rühren. Anschließend gibt man 41.7 mg (0.0112 mmol, 1.0 eq.) TbCl₃(H₂O)₆ hinzu und rührt 20 Stunden bei RT. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 52 mg eines orangen Feststoffes (0.028 mmol, 26%).



MS (ESI): m/z [%] = 1673 (Tb₂8a₂Cl₃, 100).

EXPERIMENTELLER TEIL

IR (KBr, drift): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2946$ (m), 2353 (w, Tb-Cl), 1736 (w), 1683 (w, C=O-Tb), 1598 (s), 1558 (m), 1518 (s), 1480 (m), 1418 (s, C-O-Tb), 1378 (s, Tb-Cl), 1270 (s), 1212 (w), 1137 (s), 1072 (m), 1031 (s, Aryl-Br), 785 (m), 703 (m).

CHN [%] $[(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{Br}_2)_2\text{Tb}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]$

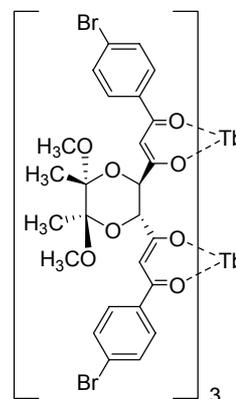
Ber.: C = 34.38 H = 4.11

Gef.: C = 34.88 H = 4.34

UV (CHCl₂): λ [nm] = 262, 341.

Tb₂8a₃ (45)

50 mg (0.079 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** werden in 8 mL MeOH gelöst, mit 28 μL Et₃N (0.199 mmol, 7.5 eq.) versetzt und 30 min. bei RT gerührt. Eine Lösung des TbCl₃(H₂O)₆ (20 mg, 0.053 mmol, 2.0 eq.) in 11 mL MeOH wird langsam zugetropft. Anschließend lässt man die gelbe Suspension 20 Stunden bei RT rühren, entfernt das Lösungsmittel und nach Trocknung am Hochvakuum ergibt sich ein gelber Feststoff (74 mg, 43%, Rohprodukt).

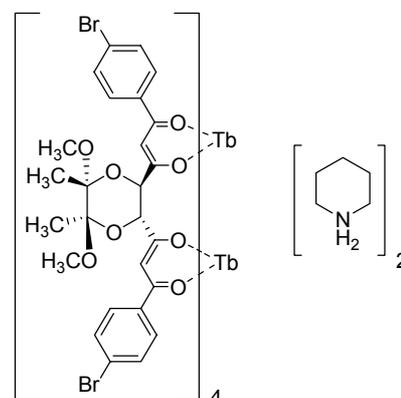


MS (ESI-): m/z [%] = 2269 (Tb₂8a₃(OH)(CH₃OH)₂, 100).

Weitere Peaks im Massenspektrum zeigen, dass sich zusätzlich auch der zweikernig zweisträngige Komplex gebildet hat ($m/z = 2269$, Tb₂8a₂(Et₃N)₆(OCH₃)₂(μ -OCH₃)).

Tb₂8a₄ (PipH)₂ (48a)

Man löst 50 mg (0.0798 mmol, 2.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** in 10 mL MeOH/CHCl₃ und versetzt die gelbe, klare Lösung mit 17.3 mg (0.045 mmol, 1.0 eq.) TbCl₃(H₂O)₆ - gelöst in 10 mL MeOH. Anschließend gibt man 1 mL (1.812 mmol, 20 eq.) Piperidin hinzu und erhält eine gelbe Suspension, die 17 Stunden bei RT



EXPERIMENTELLER TEIL

gerührt wird. Die Suspension wird von Lösungsmittel befreit und nach Trocknung am Hochvakuum ergibt sich ein gelber Feststoff (93 mg, 40%, Rohprodukt).

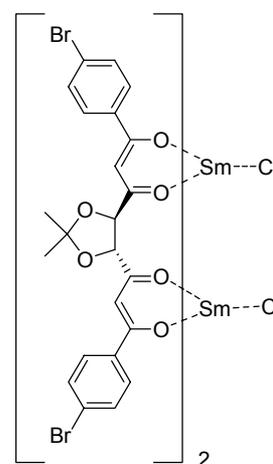
MS (ESI): m/z [%] = 2901 ($\text{Tb}_2\mathbf{8a}_4(\text{PipH})$, 30).

Das Massenspektrum zeigt einen weiteren Peak, der für die Bildung des zweikernig dreisträngigen Komplexes spricht.

5.4. Samarium(III)

$\text{Sm}_2\mathbf{7a}_2\text{Cl}_2$ (41b)

In 10 mL MeOH werden 50 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) des Liganden $\mathbf{7a-H}_2$ und 13.7 mg (0.099 mmol, 1.1 eq.) K_2CO_3 suspendiert. Nach 30 min. Rühren bei RT wird die gelbe, klare Lösung mit 33 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) $\text{SmCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ versetzt und weitere 17 Stunden bei RT gerührt. Die Lösung wird vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert, das Lösungsmittel wieder abgetrennt und es resultiert ein gelber Feststoff (49 mg, 0.029 mmol, 33%).



MS (ESI): m/z [%] = 1506 ($\text{Sm}_2\mathbf{7a}_2(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$, 70).

IR (KBr, drift): $\nu[\text{cm}^{-1}]$ = 2986 (w), 2368 (w), 2338 (w, Sm-Cl), 1724 (w), 1595 (s), 1555 (s, C=O-Sm), 1515 (s), 1479 (m), 1412 (s, C-O-Sm), 1266 (s), 1163 (m), 1080 (s), 1005 (m, Aryl-Br), 848 (m), 789 (w), 752 (s).

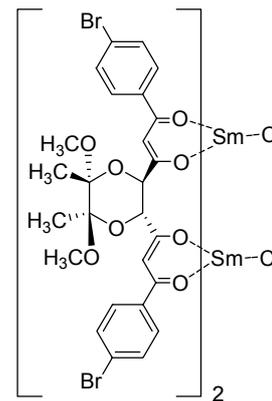
CHN [%] [$(\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Br}_2)_2\text{Sm}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{OH})_4$]

Ber.: C = 36.30 H = 3.53

Gef.: C = 36.30 H = 3.55

Sm₂8a₂Cl₂ (42c)

50 mg (0.078 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** werden in 15 mL MeOH suspendiert und nach 10 min. Rühren bei RT wird die farblose Suspension mit 12 mg (0.088 mol, 1.1 eq.) K₂CO₃ versetzt. Es wird 30 min. bei RT gerührt, mit 29.1 mg (0.079 mmol, 1.0 eq.) SmCl₃(H₂O)₆ versetzt und 18 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und erneut vom Lösungsmittel befreit. Es verbleibt ein gelber Feststoff in 53% Ausbeute (75 mg, 0.041 mmol).



MS (ESI): m/z [%] = 1654 (Sm₂8a₂Cl₃, 100).

IR (KBr, drift): ν[cm⁻¹] = 2948 (m), 2361 (s, Sm-Cl), 1690 (w, C=O-Sm), 1599 (s), 1556 (s), 1517 (s), 1475 (m), 1416 (s, C-O-Sm), 1376 (s), 1272 (s), 1208 (w), 1121 (s), 1070 (m), 1035 (s, Aryl-Br), 786 (m), 747 (m).

CHN [%] [(C₂₆H₂₄O₈Br₂)₂Sm₂Cl₂(CH₃OH)₆]

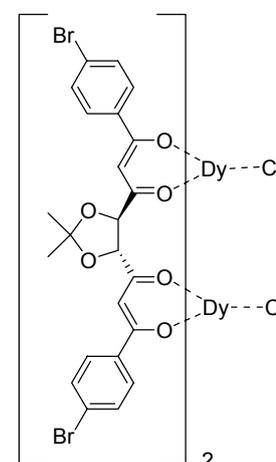
Ber.: C = 38.44 H = 4.00

Gef.: C = 38.44 H = 3.93

5.5. Dysprosium(III)

Dy₂7a₂Cl₂ (41c)

In 10 mL MeOH werden 50 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **7a-H₂** und 13.7 mg (0.099 mmol, 1.1 eq.) K₂CO₃ suspendiert. Nach 30 min. Rühren bei RT wird mit 34 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) DyCl₃(H₂O)₆ versetzt und weitere 17 Stunden bei RT gerührt. Die klare, gelbe Lösung wird vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert, das Lösungsmittel abgetrennt und es resultiert ein gelber Feststoff in 44% Ausbeute (65 mg, 0.04 mmol).



MS (ESI): m/z [%] = 1530 ($\text{Dy}_2\mathbf{7a}_2\text{Cl}_3$, 80).

IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}]$ = 2370 (w), 2345 (w), 1679 (m), 1595 (s), 1556 (s, C=O-Dy), 1518 (s, Dy-Cl), 1478 (m), 1417 (s, C-O-Dy), 1338 (m, Dy-Cl), 1268 (s), 1214 (m), 1164 (m), 1083 (s), 1005 (m, Aryl-Br), 850 (m), 789 (m), 752 (s).

CHN [%] [$(\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Br}_2)_2\text{Dy}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$]

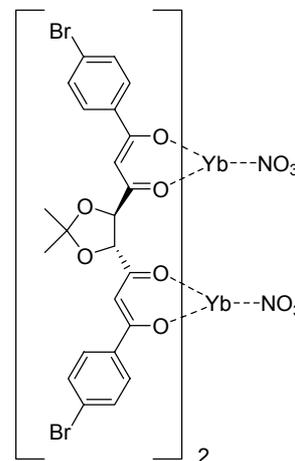
Ber.: C = 34.83 H = 2.92

Gef.: C = 34.77 H = 3.00

5.6. Ytterbium(III)

$\text{Yb}_2\mathbf{7a}_2(\text{NO}_3)_2$ (41d)

In 20 mL MeOH werden 100 mg (0.181 mmol, 1.0 eq.) des Liganden $\mathbf{7a-H}_2$ und 27.5 mg (0.199 mmol, 1.1 eq.) K_2CO_3 suspendiert. Nach 30 min. Rühren bei RT wird die gelbe, leicht trübe Lösung mit 65 mg (0.181 mmol, 1.0 eq.) $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_5$ versetzt und weitere 22 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert, das Lösungsmittel abgetrennt und es resultiert ein orangefarbener Feststoff (155 mg, 55%, Rohprodukt).

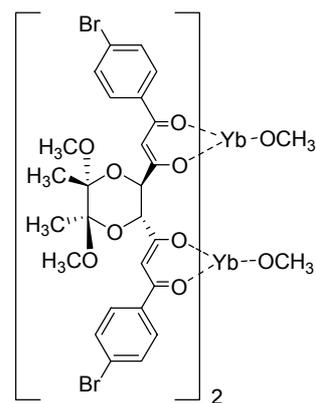


MS (ESI): m/z [%] = 1632 ($\text{Yb}_2\mathbf{7a}_2(\text{NO}_3)_3$, 100).

IR (KBr, drift): $\nu[\text{cm}^{-1}]$ = 2987 (m), 2371 (w), 1916 (m), 1607 (s), 1559 (s, N=O), 1479 (m, C=O-Yb), 1419 (s, C-O-Yb), 1381 (m), 1344 (m, N=O), 1269 (s), 1210 (m), 1156 (m), 1094 (s), 1007 (m, Aryl-Br), 849 (m), 789 (w), 751 (s).

Yb₂8a₂(OCH₃)₂ (42d)

100 mg (0.159 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** werden in 20 mL MeOH gelöst und die gelbe klare Lösung wird mit 26.5 mg (0.197 mmol, 3.6 eq.) K₂CO₃ versetzt. Nach 30 min. Rühren bei RT werden 38 mg (0.106 mmol, 2.0 eq.) Yb(NO₃)₃(H₂O)₅ hinzugegeben. Die erhaltene gelbe Reaktionslösung wird 16 Stunden bei RT gerührt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Es verbleiben 150 mg eines gelben Feststoffes (42%, Rohprodukt).



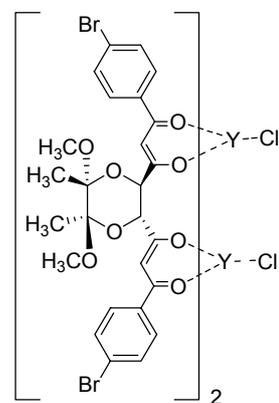
MS(ESI⁻): m/z [%] = 2304 (Yb₂8a₂(OCH₃)(H₂O)₃, 53).

Das Massenspektrum zeigt, dass sich neben dem gewünschten Komplex noch eine dreikernig zweisträngige Spezies gebildet hat.

5.7. Yttrium(III)

Y₂8a₂Cl₂ (42e)

In 20 mL MeOH werden 20 mg (0.032 mmol, 3.0 eq.) des Liganden **8a-H₂** und 4.42 mg (0.032 mmol, 3.0 eq.) K₂CO₃ suspendiert. Nach 3 Stunden Rühren bei RT wird die gelbe, klare Lösung mit 6.45 mg (0.021 mmol, 2.0 eq.) YCl₃(H₂O)₆ versetzt und weitere 14 Stunden bei RT gerührt. Die Lösung wird vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abgetrennt und es resultiert ein gelbgrüner Feststoff (22 mg, 46%, Rohprodukt).



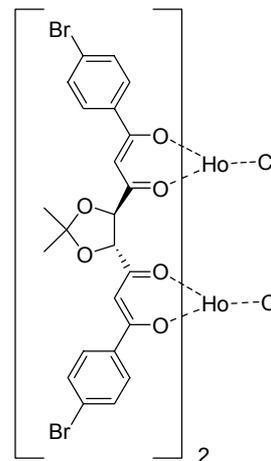
MS (ESI⁺): m/z [%] = 1630 (Y₂8a₂Cl(CH₃OH)₃(H₂O)₄, 29).

Weitere Peaks im Massenspektrum und das Ergebnis der Elementaranalyse belegen, dass neben dem gewünschten Komplex noch weitere Spezies vorliegen.

5.8. Holmium(III)

Ho₂7a₂Cl₂ (41e)

Man löst 50 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) des Liganden **7a-H₂** in 8 mL MeOH und gibt 13.8 mg (0.10 mmol, 1.1 eq.) K₂CO₃ hinzu. Nachdem 30 min. bei RT gerührt wurde, fügt man 34.5 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) HoCl₃(H₂O)₆ - gelöst in 10 mL MeOH - hinzu. Die resultierende gelbe Suspension wird 19 Stunden bei RT gerührt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der erhaltene gelbe Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert.



Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknung am Vakuum erhält man einen gelben Feststoff (52 mg, 0.03 mmol, 33%).

MS (ESI): m/z [%] = 1537 (Ho₂7a₂Cl₃, 100).

IR (KBr, drift): ν [cm⁻¹] = 2988 (w), 2369 (w), 2344 (w, Ho-Cl), 1726 (w), 1596 (s), 1558 (s, C=O-Ho), 1518 (s, Ho-Cl), 1476 (m), 1418 (m, C-O-Ho), 1270 (m), 1167 (m), 1082 (m), 1007 (m, Aryl-Br), 851 (m), 797 (m).

CHN [%] [(C₂₃H₁₈O₆Br₂)₂Ho₂Cl₂(H₂O)₅(CH₃OH)₅]

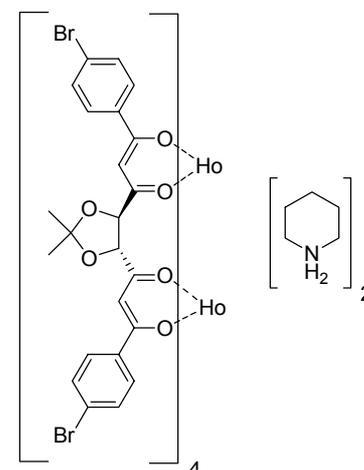
Ber.: C = 34.97 H = 3.80

Gef.: C = 35.11 H = 3.86

UV (CHCl₂): λ [nm] = 269, 339.

Ho₂7a₄ (PipH)₂ (47c)

Man löst 50 mg (0.091 mmol, 2.0 eq.) des Liganden **7a-H₂** in 10 mL CHCl₃ und versetzt die gelbe, klare Lösung mit 17.3 mg (0.045 mmol, 1.0 eq.) HoCl₃(H₂O)₆ - gelöst in 10 mL MeOH. Anschließend gibt man 1 mL (1.812 mmol, 20 eq.) Piperidin hinzu und erhält eine gelbe Suspension, die 17 Stunden bei RT gerührt wird. Die Suspension wird von Lösungsmittel befreit und nach Trocknung am Hochvakuum ergibt sich eine gelber



EXPERIMENTELLER TEIL

Feststoff (80 mg, 32%, Rohprodukt).

MS (ESI): m/z [%] = 2784 ($\text{Ho}_2\mathbf{7a}_4(\text{PipH})_2(\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_2$, 19).

Ein dominanter Peak bei $m/z = 2452$ deutet drauf hin, dass sich neben des viersträngigen Komplexes noch eine weitere, nicht identifizierbare Spezies gebildet hat.

IR (KBr, drift): ν [cm^{-1}] = 2948 (s), 2808 (s), 2736 (s), 2512 (m), 1686 (m), 1599 (s, C=O-Ho), 1515 (m), 1434 (s, C-O-Ho), 1382 (m), 1271 (m), 1162 (m), 1010 (m, Aryl-Br), 856 (w), 750 (w).

5.9. Thulium(III)

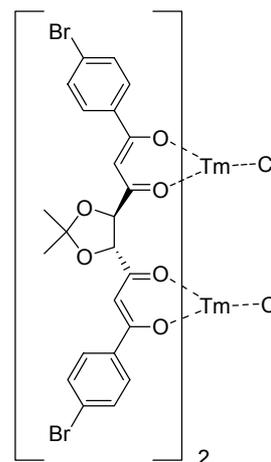
$\text{Tm}_2\mathbf{7a}_2\text{Cl}_2$ (41f)

Es werden 50 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) des Liganden $\mathbf{7a-H}_2$ in 8 mL MeOH aufgenommen und mit 13.8 mg (0.10 mmol, 1.1 eq.) K_2CO_3 versetzt. Nachdem 30 min. bei RT gerührt wurde, gibt man 25.1 mg (0.091 mmol, 1.0 eq.) $\text{TmCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ - gelöst in 10 mL MeOH - hinzu. Die resultierende gelbe Suspension wird 19 Stunden bei RT gerührt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der erhaltene Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert.

Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknung am Vakuum erhält man einen gelben Feststoff (44 mg, 0.027 mmol, 30%).

MS (ESI): m/z [%] = 1543 ($\text{Tm}_2\mathbf{7a}_2\text{Cl}$, 100).

IR (KBr, drift): ν [cm^{-1}] = 2987 (s), 1735 (w), 1680 (m), 1596 (s), 1556 (s, C=O-Tm), 1518 (s, Tm-Cl), 1476 (m), 1421 (m, C-O-Tm), 1382 (m), 1271 (m), 1212 (m), 1163 (m), 1091 (s), 1005 (m, Aryl-Br), 850 (m), 753 (m).



EXPERIMENTELLER TEIL

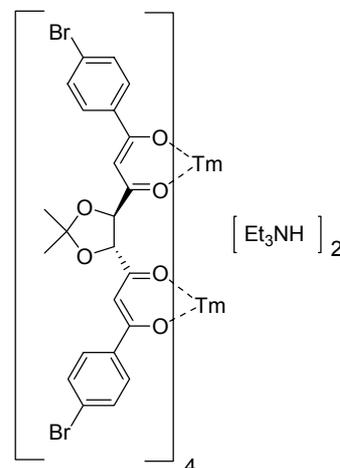
CHN [%] [(C₂₃H₁₈O₆Br₂)₂Tm₂Cl₂(CH₃OH)₃]

Ber.: C = 36.66 H = 3.01

Gef.: C = 36.91 H = 3.09

Tm₂7a₄(Et₃NH)₂ (47d)

Man löst 50 mg (0.091 mmol, 2.0 eq.) des Liganden **7a-H₂** in 8 mL MeOH und rührt 30 min. bei RT. Danach gibt man 1 mL Et₃N hinzu und rührt nochmals 30 min. nach. Die gelbe, klare Lösung wird mit 12.4 mg (0.045 mmol, 1.0 eq.) TmCl₃(H₂O)_x - gelöst in 10 mL MeOH - versetzt und 17 Stunden bei RT gerührt. Die gelbe Suspension wird vom Lösungsmittel befreit und nach Trocknung am Hochvakuum ergibt sich ein gelber Feststoff (77 mg, 0.02 mmol, 22%).



MS (ESI): m/z [%] = 2640 (Tm₂7a₄(CH₃OH)(Et₂N⁺), 7).

Der Hauptpeak bei m/z = 3164 deutet auf die Bildung eines Dimers hin:
[Tm₂7a₂Cl(μ-OH)]₂.

CHN [%] [(C₂₃H₁₈O₆Br₂)₂Tm₂Cl(OH)(C₆H₁₅N)₄]

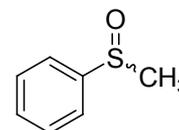
Ber.: C = 44.36 H = 5.16 N = 2.96

Gef.: C = 45.43 H = 5.21 N = 3.01

6. Katalyse

6.1. Oxidation eines Sulfids

6.1.1. Thioanisol (24a)



6.1.1.1. Oxidation mit H₂O₂

Zu einer Lösung von 50 mg (0.0284 mmol, 5 mol %) Fe₂7a₃ (**22a**) in 5 mL CH₂Cl₂ werden 76 µL (0.567 mmol, 1.0 eq.) Thioanisol und 21 µL (0.681 mmol, 1.2 eq.) 30%ige H₂O₂ hinzugegeben. Man lässt die klare, rotorange Lösung 21 Stunden bei RT rühren, versetzt anschließend mit 1 Spatelspitze MgSO₄, filtriert und trennt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Et₂O/Hex = 1/1, EE) erhält man einen dunkelroten Feststoff in 13% Ausbeute (10 mg, 0.07 mmol).

HPLC: Chiralcel OD, 0.5 mL·min⁻¹, Heptan/2-Propanol = 95/5, λ = 254 nm, 20°C, t_r = 36.9 min (R), t_r = 45.6 min (S).

6.1.1.2. Oxidation mit ^tBuOOH

Man löst 25 mg (0.014 mmol, 5 mol %) des Fe₂6a₃ (**22a**) in 2 mL CH₂Cl₂ und rührt die rote Lösung für 1 Stunde bei RT. Es werden 38 µL (0.283 mmol, 1.0 eq.) des Thioanisols - in 2 mL CH₂Cl₂ gelöst - langsam hinzugetropft, anschließend 32 µL (0.34 mmol, 1.2 eq.) ^tBuOOH hinzugefügt und 21 Stunden bei RT gerührt. Nachdem MgSO₄ hinzugegeben und 10 min. gerührt wurde, wird filtriert und das dunkelrote Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Et₂O/Hex = 1/1, EE) erhält man einen rotbraunen Feststoff in 50% Ausbeute (20 mg, 0.14 mmol).

HPLC: Chiralcel OD, 0.5 mL·min⁻¹, Heptan/2-Propanol = 88/12, λ = 254 nm, 20°C, t_r = 16.9 min (R), t_r = 19.3 min (S).

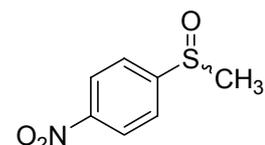
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, a6061999): δ [ppm] = 7.65 (d, J = 7.9 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.53 (m, 3 H, CH_{ar}), 2.74 (s, CH₃).

EXPERIMENTELLER TEIL

^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz, a6072811): δ [ppm] = 145.4 (Cq, C_{ar}), 130.8 (CH, CH_{ar}), 129.2 (CH, CH_{ar}), 123.3 (CH, CH_{ar}), 43.8 (CH₃).

MS (EI⁺, 70 eV): m/z [%] = 140 (M⁺, 100), 125 (M -CH₃, 92), 109 (M -OCH₃, 6), 77 (C₆H₅, 42).

6.1.2. p-Nitrothioanisol (24b)



6.1.2.1. Oxidation mit H₂O₂

Ansatzgröße und Durchführung s.o.

Ausbeute: 70% (44 mg, 0.23 mmol).

HPLC: Chiralcel OJ, 0.5 mL·min⁻¹, Heptan/2-Propanol = 70/30, λ = 254 nm, 20°C, t_r = 37.0 min (R), t_r = 42.9 min (S).

6.1.2.2. Oxidation mit ^tBuOOH

Ansatzgröße und Durchführung s.o.

Ausbeute: 61% (90 mg, 0.48 mmol).

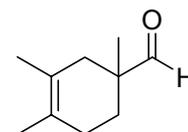
HPLC: Chiralcel OJ, 0.5 mL·min⁻¹, Heptan/2-Propanol = 70/30, λ = 254 nm, 20°C, t_r = 34.0 min (R), t_r = 39.4 min (S).

^1H -NMR (CDCl₃, 300 MHz, a6060756): δ [ppm] = 8.40 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.85 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, CH_{ar}), 2.80 (s, CH₃).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz, a6072811): δ [ppm] = 153.3 (Cq, C-NO₂), 149.5 (Cq, C-S), 124.7 (CH, CH_{ar}), 124.5 (CH, CH_{ar}), 45.9 (CH₃).

MS (EI⁺, 70 eV): m/z [%] = 185 (M⁺, 100), 170 (M -CH₃, 34), 140 (M -NO₂, 12), 124 (M -NO₂CH₃, 7), 76 (M -NO₂CH₃SO, 5).

6.2. Diels-Alder-Reaktion



Es werden 79 μL (0.7 mmol, 1.0 eq.) Butadien und 49 μL (0.7 mmol, 1.0 eq.) Methacrolein in 0.7 mL CDCl_3 gelöst und mit 43.2 mg (0.035 mmol, 5 mol %) des entsprechenden Vanadium(IV)-Komplexes **18** bzw. **19** versetzt. Der Fortgang der Reaktion wird mittels NMR-Spektroskopie beobachtet.

Für einen präparativen Ansatz wurden 1.04 mL (28.5 mmol, 1.0 eq.) Butadien, 0.76 mL (28.5 mmol, 1.0 eq.) Methacrolein und 570 mg (0.46 mmol, 5 mol %) des Katalysators **18** fünf Tage in 5 mL CHCl_3 gerührt. Anschließend wurde das Produkt durch eine Kugelrohrdestillation abgetrennt (100°C im Ölpumpenvakuum).

HPLC: Chiralcel AD, 1.0 mL \cdot min⁻¹, Heptan/2-Propanol = 90/10, 20°C, r_t^1 = 19.9 min, r_t^2 = 22.8 min)

¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz, a6042738): δ [ppm] = 9.47 (s, 1 H, CH), 2.24, 1.74 (m, 2H, CH_2), 1.97 (m, 2 H, CH_2), 1.84, 1.45 (m, 2 H, CH_2), 1.65 (m, 3 H, CH_3), 1.59 (m, 3 H, CH_3), 1.03 (s, 3 H, CH_3)

V. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
APCI	Atmospheric pressure chemical ionization
ar	aromatisch
Ber.	berechnet
br	breit
bzgl.	bezüglich
CD	Circulardichroismus
CDCl ₃	Deuteriochloroform
CDI	Carbonyldiimidazol
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CHCl ₃	Chloroform
CHN	Elementaranalyse
d	Dublett
d.h.	das heißt
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
dd	Dublett vom Dublett
dest.	destilliert
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDC	1-Etyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid Hydrochlorid
ee	Enantiomerenüberschuss
EE	Essigsäureethylester
eq.	Äquivalent
ESI	Electrospray ionization mass spectrometry
et al.	und Mitarbeiter
Et ₂ O	Diethylether
Et ₃ N	Triethylamin
EtOH	Ethanol
FAB	Fast atom bombardment
Gef.	gefunden
ges.	gesättigt
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
HBTU	O-(1-Benzotriazol)-N,N,N',N'-tetramethyluroniumhexafluorophosphat
HCl	Salzsäure
Hex	Hexan
HPLC	High performance liquid chromatography
IR	Infrarot
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
LCD	Liquid Crystal Display
LCT	Ligand-Charge-Transfer
LED	Light Emitting Diodes
LM	Lösungsmittel
LMCT	Ligand-Metall-Charge-Transfer
M	molar
MeOH	Methanol
min.	Minuten
MLCT	Metall-Ligand-Charge-Transfer
MRT	Magnet-Resonanz-Tomographie

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

N	normal
n-BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
NIR	nahes Infrarot
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz
OLED	Organic Light Emitting Diodes
Pip	Piperidin
ppm	Parts per million
Pyr	Pyridin
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
^t BuOOH	tert.-butyl-hydroperoxid
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
t _r	Retentionszeit
u.a.	unter anderem
usw.	und so weiter
UV	Ultraviolett
verd.	verdünnt
z. B.	zum Beispiel

VI. Literatur

- [1] a) Beer, P. D., Gale, D. K., *Supramolecular Chemistry*, Oxford University Press, Oxford; Whitesides, G. M., Grzybowski, B., *Science*, **2002**, 295, 2418; b) Schalley, C. A., Lützen, A., Albrecht, M., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1072
- [2] a) Pedersen, D.J., *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1053; b) Cram, D. J., *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 141
- [3] Lehn, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 91
- [4] *The Royal Swedish Society*, Press Release, **1987**
- [5] Lehn, J.-M., *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 1347
- [6] Lehn, J.-M., Key-Lecture *1st European Chemistry Congress*, **2006**, Budapest
- [7] Albrecht, M., *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3457
- [8] Lindsey, J. S., *New J. Chem.*, **1991**, 15, 153
- [9] Schalley, C. A., Lützen, A., Albrecht, M., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1072
- [10] Pörchske, D., Eigen, M., *L. Mol. Biol.*, **1971**, 62, 361
- [11] Fischer, E., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1894**, 27, 2985
- [12] Vögtle, F., *Supramolekulare Chemie*, **1992**, Teubner, Stuttgart
- [13] Piguet, C., Bernardelli, G., Hopfgartner, G., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2005
- [14] Feynman, *Sat. Rev.*, **1960**, 43, 45
- [15] Hirst, A. R., Smith, D. K., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 5496
- [16] Baxter, P., Lehn, J.-M., Fischer, J., Youinou, M. T., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2284
- [17] Dietrich-Buchecker, C. O., Sauvage, J.-P., *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 795
- [18] a) Rosenberg, B., van Camp, L., Troslo, J. E., *Nature*, **1969**, 222, 385; b) Clarke, M. J., Podbielski, *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, 78,
- [19] a) Jolly, P.W., Wilke, G., Academic Press, New York, *The Organic Chemistry of Nickel*, **1974-1975**, Vol. 1, 2; b) Sinn, H., Kaminsky, W., *Adv. Organomet. Chem*, **1980**, 18,
- [20] Gunnlaugson, T., Harte, A. J., Leonard, J. P., Nieuwenhuyzen, M., *Chem. Commun.*, **2002**, 2134
- [21] Lehn, J.-M., Rigault, A., Siegel, J., Harrowfield, J., Chevrier, B., Moras, D., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1987**, 84, 2565
- [22] Stratton, W. J., Busch, D. H., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1286
- [23] Morgan, G. T., Burstall, F. H., *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1649
- [24] Constable, E. C., Elder, F. M., Hannon, M. J., Martin, A., Raithby, P. R., Tocher, D. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2423
- [25] Yoshizawa, M., Miyagi, S., Kawano, M., Fujita, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 9172
- [26] Leung, D. H., Fiedler, D., Raymond, K.N., *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 981
- [27] Lehn, J.-M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 9
- [28] Schalley, C. A., Lützen, A., Albrecht, M., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1072
- [29] Cotton, F. A., Wilkinson, G., *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1974**, 621
- [30] Cahn, R. S., Ingold, C. Prelog, V., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1966**, 5, 385
- [31] Albrecht, M., Kortila, S., *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 19, 2285
- [32] Enemark, E. J., Stack, T. D. P., *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1082
- [33] Xu, J., Parac, T. N., Raymond, K. N., *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 3055
- [34] Struckmeier, G., Therwall, U., Fuhrhop, J.-H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 278
- [35] Riedel, E., *Moderne anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1999**, 880;

- [36] a) Saalfrank, R. W., Stark, A., Peters, K., v. Schnering, H.-G., *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 878; b) Saalfrank, R. W., Seitz, V., Caulder, D. L., Raymond, K. N., Teichert, M., Stalke, D., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1313
- [37] Lehn, J.-M., Rigault, A., *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1121
- [38] Zarges, W., Hall, J., Lehn, J.-M., Bolm, C., *Helv. Chim. Acta.*, **1991**, 74, 1843
- [39] Lützen, A., Hapke, M., Griep-Raming, J., Haase, D., Saak, W., *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 2190
- [40] Prasad, P. N., Williams, D. J., *Introduction to Non Linear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley and Sons: Chichester, **1991**
- [41] Bilyk, A., Harding, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 77
- [42] Hannon, M. J., Moreno, V., Prieto, M. J., Molderheim, E., Sletten, E., Meistermann, I., Isaac, C. J., Sanders, K. J., Rodger, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 880
- [43] Dietrich-Buchecker, C. O., Sauvage, J.-P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 189
- [44] Piguet, C., Bünzli, J.-C., Bernardelli, G., Hopfgartner, G., Williams, A. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8197
- [45] Ho, P. K. K., Cheung, K. K., Che, C. M., *Chem. Commun.*, **1996**, 1197
- [46] Bünzli, J.-C. G., Piguet, C., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1897
- [47] Binnemans, K., Goerller-Walrand, C., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2302
- [48] Rudzinski, C. M., Young, A. M., Nocera, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 1723
- [49] Glover, P. B., Rodger, A., Ashton, P. R., Kercher, M., Williams, R. M., De Cola, L., Pikramenou, Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9918
- [50] Chatterton, N., Bretonniere, Y., Pecaut, J., Mazzanti, M., *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 7767
- [51] Sabbatini, N., Guardigli, M., Lehn, J.-M., *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 123, 201
- [52] Charboniere, L. J., Ziessel, R., *Helv. Chim. Acta*, **2003**, 86, 3402
- [53] Lessmann, J. J., Horrocks, W. D., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3114
- [54] Urbain, G., *Comp. Rend.*, **1897**, 124, 618
- [55] a) Hinckley, C. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5160; b) Sanders, J. K. M., Williams, D. H., *Chem. Commun.*, **1970**, 422
- [56] a) Kido, J., Nagai, K., Ohashi, Y., *Chem. Lett.*, **1990**, 657; b) Male, N. A. H., Salata, O. V., Christou, V., *Synth. Met.*, **2002**, 126, 7
- [57] Larrabee, R. D., *RCA Rev.*, 34, 329; Labes, M. M., *US Patent 4*, **1979**, 176, 918
- [58] Kang, T.-S., Harrison, B. S., Bouguettaya, M., Foley, T. J., Boncella, J. M., Schanze, K. S., Reynolds, J. R., *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 13, 205
- [59] Binnemans, K., Lodewyckx, K., *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 248
- [60] Dobson, P. J., Salata, O. V., Christou, V., *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1591
- [61] a) Hemmilä, I., Ståhlberg, T., Mottram, P., *Bioanalytical Applications of Labeling Technologies*, Wallac Oy. Turku, **1995**; b) Elbanowski, M., Makowska, B., *J. Photochem. Photobiol. A.*, **1996**, 99, 85
- [62] a) Trost, B. M., Bodanowicz, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 2038; b) Morill, T. C., Clark, R. A., Bilobran, D., Youngs, D. S., *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 379, 1207
- [63] Kaltsoyannis, N., Scott, P., *The f-Elements*, Oxford University Press, New York, **1999**
- [64] a) Holm, L. W., Choppin, G. R., Moy, D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, 19, 251; b) Helmholtz, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 61, 1544

- [65] Dieke, G. H., *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Wiley, New York, **1968**
- [66] Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1996**, 2. Auflage
- [67] Koppe, M., Neugebauer, H., Sacicifti, N. S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2002**, Vol. 385, 101
- [68] Weissman, S. I., *J. Chem. Phys.*, **1942**, 10, 214
- [69] Dexter, D. L., *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 836
- [70] Werts, M. H. V., Hofstraat, J. W., Geurts, F. A. J., Verhoeven, J. W., *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 276, 196
- [71] Beeby, A., Faulkner, S., Parker, D., Williams, J. A. G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 1268
- [72] Bünzli, J. C., *Rare earths*, eds. Puche, S. R., Caro, P., Editorial Complutense, Madrid, **1998**, 223
- [73] Crosby, G. A., Whan, R. E., Alire, R. M., *J. Chem. Phys.*, **1961**, 34, 743
- [74] Van Deun, R., Fias, P., Driese, K., Binnemans, K., Görrler-Walrand, C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 2754
- [75] Wang, E. R., Crosby, G. A., *J. Mol. Spectrosc.*, **1962**, 8, 315
- [76] Schimitschek, E. J., Schwarz, E. G., *Nature*, **1962**, 196, 832
- [77] Kido, J., Nagai, K., Ohashi, Y., *Chem. Lett.*, **1990**, 657
- [78] Binnemans, K., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 35., Chapter 225, Elsevier, Amsterdam, **2005**, 107
- [79] Piguet, C. Bünzli, J.-C., *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 347
- [80] Gago, S., Fernandes, J. A., Rainho, J. P., Sa Ferreira, R. A., Pillinger, M., Valente, A. A., Santos, T. M., Carlos, L. D., Ribeiro-Claro, P. J. A., Goncalves, I. S., *Chem. Mater.*, **2005**, Vol. 17, Nr. 20, 5077
- [81] Beeby, A., Bushby, L. M., Maffeo, D., Williams, J. A. G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 1281
- [82] Bender, J. L., Corbin, P. S., Fraser, C. L., Metcalf, D. H., Richardson, F. S., Thomas, E. L., Urbas, A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8526
- [83] Cram, D. J., Cram, J. J., *Container Molecules and Their Guests, Monographs in Supramolecular Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**
- [84] Seel, C., Vögtle, F., *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 542
- [85] Gokel, G. W., *Crown Ethers and Cryptands, Monographs in Supramolecular Chemistry*, Ed.: Stoddart, J. F., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**
- [86] Pedersen, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017
- [87] Lehn, J.-M., Rigault, A., *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1121
- [88] Piguet, C., Bünzli, J.-C. G., *Chimia*, **1998**, 52, 579
- [89] Albrecht, M., *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 281
- [90] Albrecht, M., Kortila, S., *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 1299
- [91] Albrecht, M., Kortila, S., *Chem. Commun.*, **1996**, 2309
- [92] Albrecht, M., *Synlett*, **1996**, 565
- [93] Albrecht, M., Kortila, S., *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 2285
- [94] Albrecht, M., *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 3485
- [95] Albrecht, M., Röttele, H., Burger, P., *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1264
- [96] Schmid, S., *Dissertation*, **2005**
- [97] Clegg, J. K., Lindoy, L. F., McMurtie, J. C., Schilter, D., *Dalton Trans.*, **2005**, 857
- [98] Albrecht, M., Schmid, S., Dehn, S., Wickleder, C., Zhang, S., Pikramenou, Z., Basset, A., Fröhlich, R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, im Druck

- [99] Albrecht, M., Schmid, S., deGroot, M., Weiss, P., Fröhlich, R., *Chem. Commun.*, **2003**, 2526
- [100] Albrecht, M., Dehn, S., Fröhlich, R., *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 2858
- [101] Martin, R., Demerseman, K., *Synthesis*, **1992**, 738
- [102] Dewar, M. J. S., Hart, L. S., *Tetrahedron*, **1970**, 26, 973
- [103] Krasovskiy, A., Knochel, P., *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 3396
- [104] Becker, H. G. O., Schwetlick, K., Beckert, R., Domschke, G., Fanghänel, E., Pavel, D., Metz, P., Habicher, W. D. *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 21. Auflage
- [105] Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A., *Synth. Commun.*, **1981**, 11, 513
- [106] Bowie, R. A., Musgrave, O. C., *J. Chem. Soc.*, **1966**, 566
- [107] *Comprehensiv Coordination Chemistry II*, **2004**, 1, 103
- [108] Frank, W., Pautzsch, T., Klemm, E., *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202, 2535
- [109] Youinou, T. M., Ziessel, R., Lehn, J.-M., *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2144
- [110] Scarrow, R. C., White, D. L., Raymond, K. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 6540
- [111] Fenton, D. E., Regan, C. M., *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 44, L105
- [112] Grillo, V. A., Seddon, E. J., Grant, C. M., Aromì, G., Bollinger, J. C., Folting, K., Christou, G., *Chem. Commun.*, **1997**, 1561
- [113] Matsushita, M. M., Yasuda, T., Kawano, R., Kawai, T., Iyoda, T., *Chem. Lett.*, **2000**, 812
- [114] Constable, E. C., *Tetrahedron*, **1992**, 48, 10013
- [115] Albrecht, M., Janser, I., Fleischhauer, J., Wang, Y., Raabe, G., Fröhlich, R., *Mendeleev Commun.*, **2004**, 250
- [116] Tanase, T., Shimizu, F., Yano, S. Yoshikawa, S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 1001
- [117] M. Albrecht, S. Dehn, R. Fröhlich, G. Raabe, *Chem. Commun.*, **2005**, 45, 5690
- [118] a) Bosnich, B., *Acc. Chem. Res.*, **1969**, 2, 266; b) Kuhn, W., *Trans. Faraday Soc.*, **1930**, 26, 293
- [119] Berova, N., Nakanishi, K., *In Circular Dichroism: Principles and Applications*, 2nd ed., Berova, N., Nakanishi, K., Woody, R. W., Eds., Wiley-VCH, New York, **2000**, 337
- [120] Williams, A., Personal Communication, Lecture, Supramolecular Chemistry Workshop, Birmingham, 2006
- [121] Telfer, S. G., Tajima, N., Kuroda, R., Cantuel, M., Piguet, C., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5303
- [122] Snatzke, G., *Physikalische Methoden in der Chemie*, **1985**, 241
- [123] Fabrizzi, L., Foti, F., Licchelli, M., Poggi, A., *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4612
- [124] Kaim, W., Schwederski, B., *Bioanorganische Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1991**
- [125] Mehrotra, R. C., *Pure Appl. Chem.*, **1988**, 60, 1349
- [126] Togni, A., *Organometallics*, **1990**, 9, 3106
- [127] Williams, A. F., Piguet, C., Bernardinelli, G., *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 1530
- [128] Scherer, M., Caulder, D. L., Johnson, D. W., Ramond, K. N., *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 1690
- [129] Beissel, T., Powers, R. E., Raymond, K. N., *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 1166
- [130] Knowles, W. S., Sabacky, M. J., *Chem. Commun.*, **1968**, 1445
- [131] Kagan, H. B., Dang, T. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 6429
- [132] Legros, J., Bolm, C., *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 5645

LITERATUR

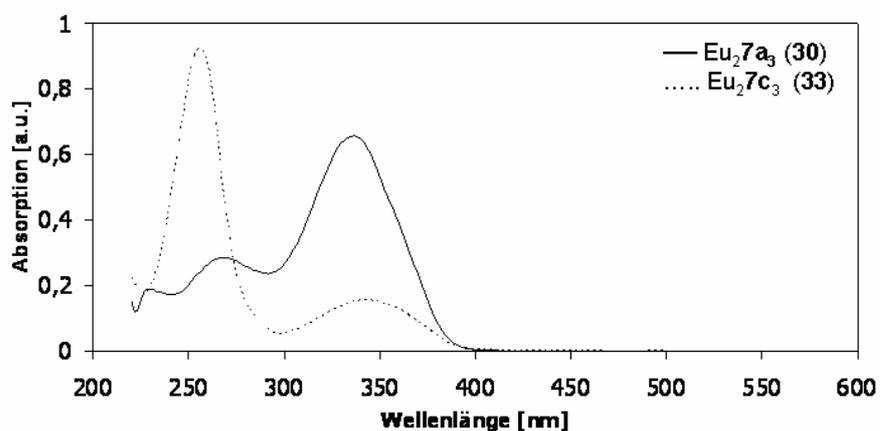
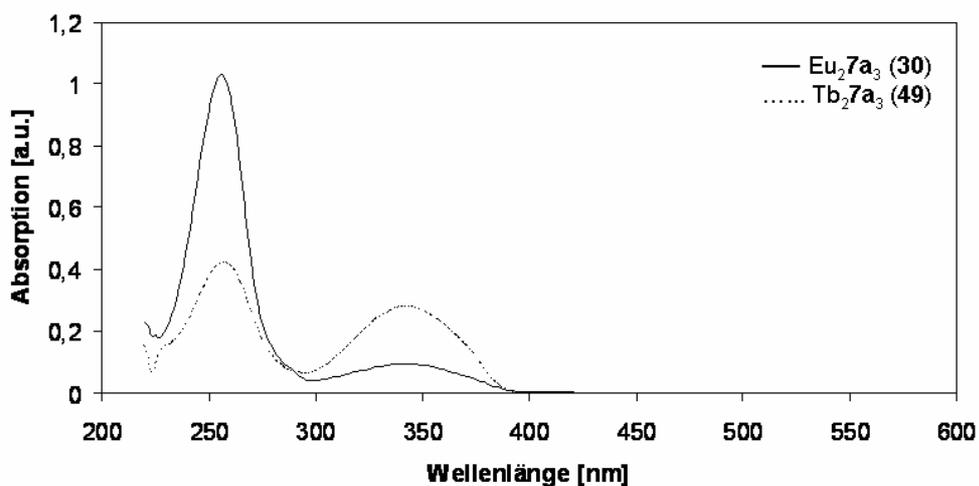
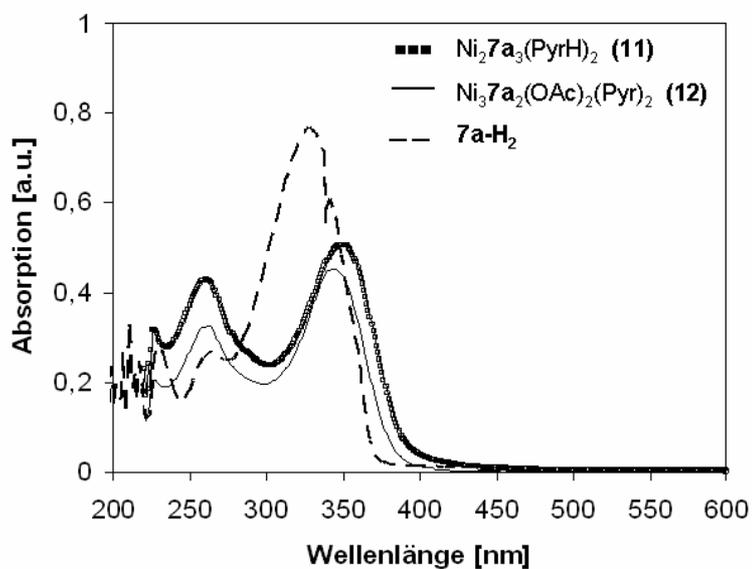
- [133] Danishefsky, S., Kerwin, J. F. Jr., Kobayashi, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 358
- [134] Bednarski, M., Danishefsky, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 3716
- [135] Danishefsky, S., Bednarski, M., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 2507
- [136] Erker, G., Sarter, C., Albrecht, M., Dehnicke, S., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 382, 89
- [137] Christen, H. R., *Grundlagen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie*, Salle & Sauerländer: Frankfurt a. M., **1988**, 155
- [138] Desurvire, E., *Phys. Today*, **1994**, 20; Kido, J., Okamoto, Y., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2357
- [139] Lim, Y. T., *Mol. Imaging 2*, **2003**, 50
- [140] Suyver, F., Meijerink, A., Europium beveiligd de Euro, Debye Institut, Universität Utrecht
- [141] Bailey, M. P., Rocks, B. F., Riley, C., *Analyst (London)*, **1984**, 109, 1449
- [142] Blasse, G., Bujs, M., Sabbatini, N., *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 124, 538
- [143] Sabbatini, N., Dellonte, S., Blasse, G., *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 129, 541
- [144] Alpha, B., Lehn, J.-M., Mathis, G., *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 269
- [145] Rodriguez-Ubis, J.-C., Alpha, B., Plancherel, D., Lehn, J.-M., *Helv. Chim. Acta*, **1984**, 67, 2264
- [146] Alpha, B., Balzani, V., Lehn, J.M., Perathones. S., Sabbatini, N., *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 1310
- [147] Steemers, F. J., Verboom, W., Reinhoudt, D. N., Van der Tol, E. B., Verhoeven, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9408
- [148] Edder, C., Piguet, C., Bünzli, J.-C. G., Hopfgartner, G., *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 3014
- [149] Melby, L.R., Rose, N. J., Abramson, E., Caris, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 80, 5117
- [150] Blasse, G., *Struct. Bond.*, **1976**, 26, 43
- [151] Charles, R. G., Riedel, E. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, 28, 3005
- [152] Yang, X. D., Ci, Y. Y., Chang, W. B., *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 2590
- [153] Yang, Y. S., Gong, M. L., Li, Y. Y., Lei, H. Y., Wu, S. L., *J. Alloys Compds.*, **1994**, 207/208, 112
- [154] Filipescu, N. Sager, W. F., Serafin, F. A., *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 3324
- [155] Tobita, S., Arakawa, M., Tanaka, I., *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 2697
- [156] Chatterton, N., Bretonni re, Y., P caut, J., Mazzanti, M., *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 7767
- [157] Erasmus, C. S., Boeyens, J. C. A., *Acta Cryst.*, **1970**, B26, 1843
- [158] Beeby, A. Clarkson, I.M., Dickins, R. S., Faulkner, S. Parker, D. Royle, L., de Sousa, A. S., Williams, G., Woods, M., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1999**, 2, 493
- [159] Trikha, A. K., Zinner, L. B., Zinner, K., Isolani, P. C., *Polyhedron*, **1996**, 15, 1651
- [160] Binnemans, K., Lenaerts, P., Driesen, K., Görller-Walrand, C., *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 191
- [161] Bünzli, J. C., Piguet, C., *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 1048
- [162] a) Weissleder, R., *Nature Biotech.*, **2001**, 19, 316; b) Weissleder, R., Ntziachristos, V., *Nature Med.*, **2003**, 9, 123
- [163] Freeman, J. J., Crosby, G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 67, 2717
- [164] Prelog, V., *Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch.*, **1968**, 71B, 108
- [165] Ziegler, M., von Zelewsky, A., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 177, 257
- [166] Snatke G., *Angew. Chem.*, **1968**, 80, 15

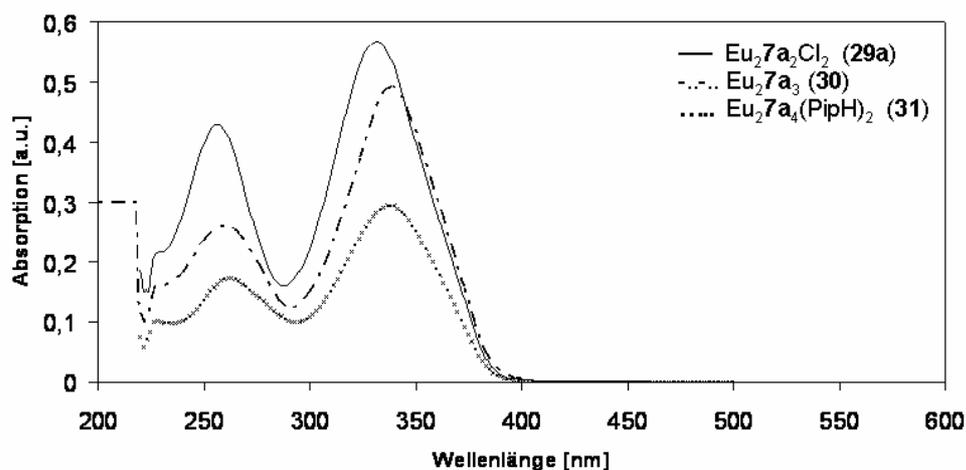
- [167] Quinodoz, B., Labat, G., Stoeckli-Evans, H., von Zelewsky, A., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 7994
- [168] Judd, B. R., *Phys. Rev.*, **1962**, 127, 750
- [169] Sager, W. F., Filipescu, N., Serafin, F. A., *J. Phys. Chem.*, **1965**, 69, 1092
- [170] Thompspon, L. C., Berry, S., *J. Alloys Compds.*, **2001**, 177, 323
- [171] Blasse, G., Dirksen, G. J., Sabbatini, N., Perathones, S., Lehn, J.-M., Alpha, B., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 2419
- [172] Görller-Walrand, C., Binnemans, K., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 23., Chapter 155, North Holland, Amsterdam, **1996**, 121
- [173] Foster, D. R., Richardson, F. S., Vallarino, L. M., Shillady, D., *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 4002
- [174] Binnemans, K., Görller-Walrand, C., *J. Rare Earths*, **1996**, 14, 173
- [175] Shavaleev, N. M., Pope, S. J. A., Bell, Z. R., Faulkner, S., Ward, M. D., *Dalton Trans.*, **2003**, 808
- [176] Riwozki, K., Meyssamy, H., Schnablegger, H., Kornowski, A., Haase, M., *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 574
- [177] Crosby, G. A., Kasha, M., *Spectrochimica Acta*, **1958**, 10, 377
- [178] Yamamoto, H. Ed., *Lewis Acids in Organic Synthesis*, **2000**, Wiley-VCH, Weinheim
- [179] Morrill, T. C., Clark, R. A., Bilobran, D., Youngs, D. S., *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 397, 1207
- [180] Danishefsky, S., J., Bednarski, M., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 721
- [181] Bonadies, F., Lattanzi, A., Orelli, L. R., Scettri, A., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 7649
- [182] Okawa, H., Tokunaga, H., Katsuki, T., Koikawa, M., Kida, S., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 4373
- [183] M. Albrecht, S. Dehn, S. Schmid, M. deGroot, *Synthesis*, **2007**, 1, 155
- [184] a) Andrelczyk, B., Lindveder, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 8633; b) Aromí, G., Ribas, J., Gamez, P., Roubeau, O., Kooijman, H., Spek, A. L., Teat, S., MacLean, E., Stoeckli-Evans, H., Reedijk, J., *Chem. Eur.J.*, **2004**, 10, 6476
- [185] Faulkner, S., Matthews, J. L., *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 9, Elsevier, Oxford, UK, **2004**, 913

VII. Anhang

Ausgewählte Ultraviolettpektren

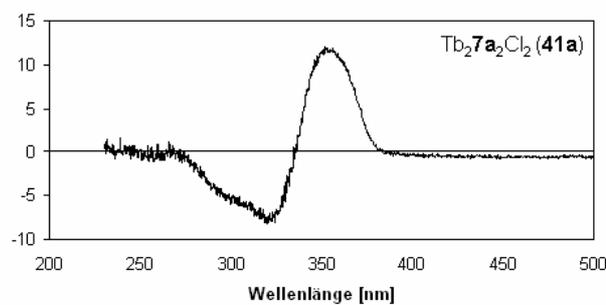
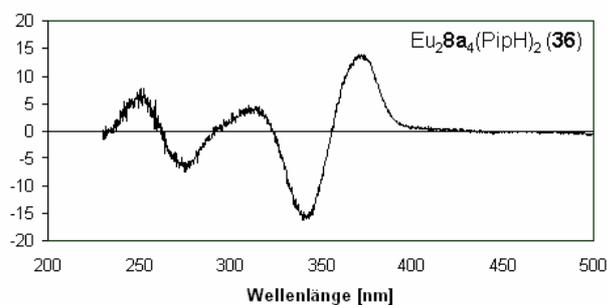
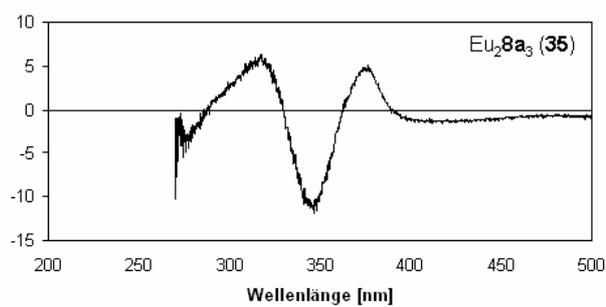
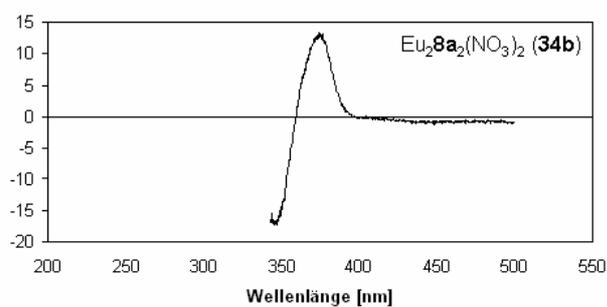
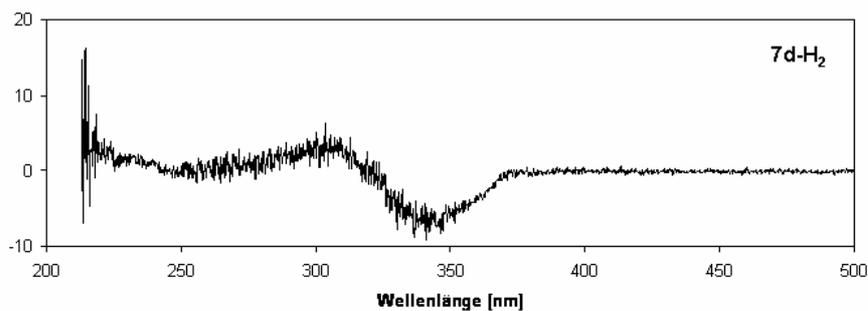
- In CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur gemessen.

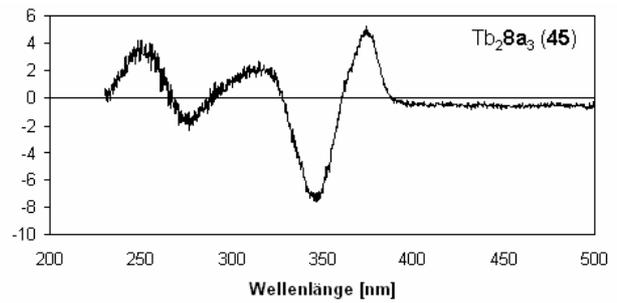
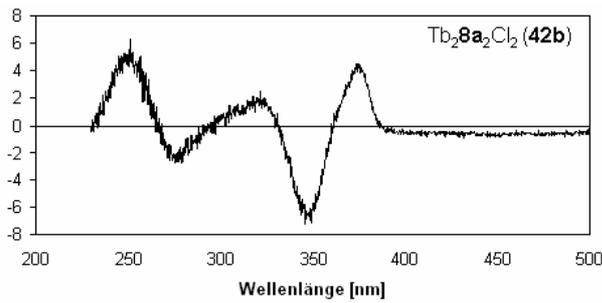




Weitere Circulardichroismus-Spektren

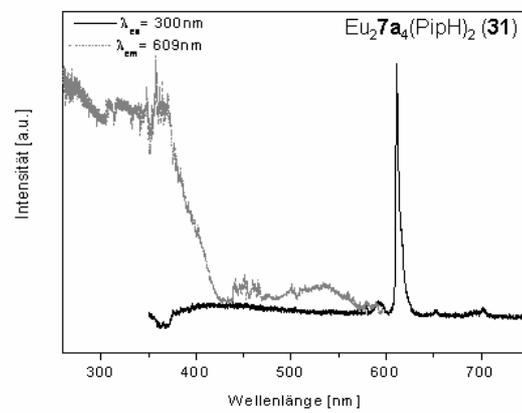
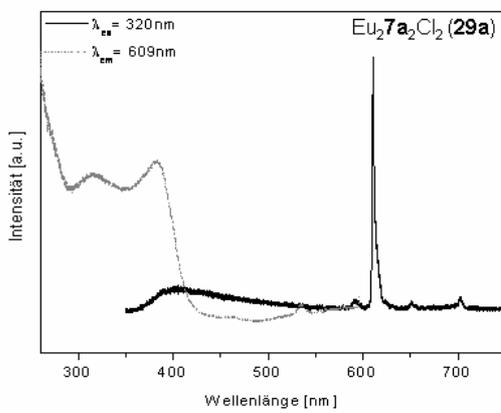
- In CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur gemessen



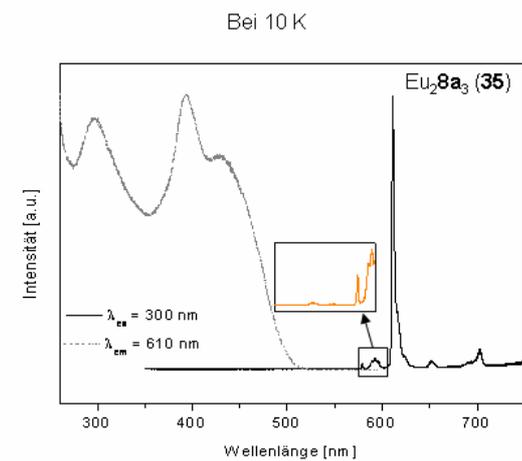
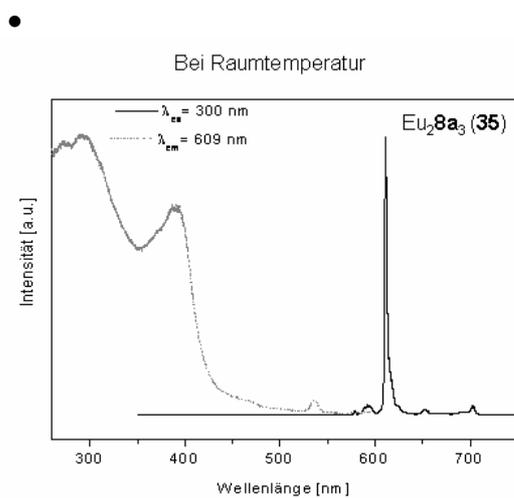


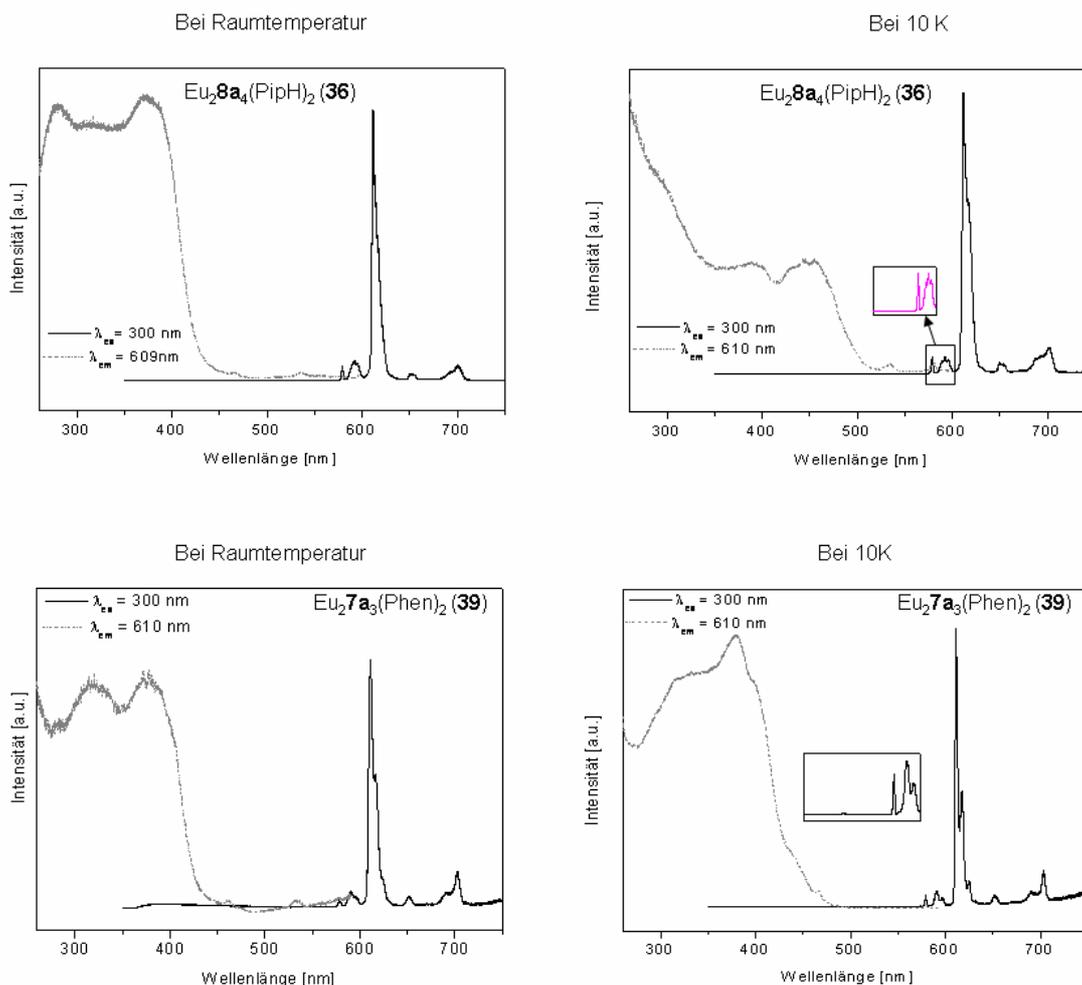
Weitere Fluoreszenz-Spektren

- Als Feststoffe bei Raumtemperatur gemessen.



- Als Feststoffe bei Raumtemperatur und 10 K gemessen.

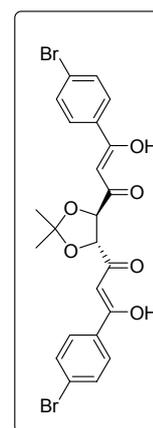




Erweiterte Daten zur Röntgenstrukturanalyse des Liganden **7a-H₂**

Table 1. Crystal data and structure refinement for FRO3869.

Identification code	FRO3869
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₀ Br ₂ O ₆
Formula weight	552.21
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group (No.19)	orthorhombic, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 5.691(1) Å b = 9.359(1) Å c = 41.058(1) Å
Volume	2186.8(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.677 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.745 mm ⁻¹



F(000)	1104
Crystal size	0.50 x 0.20 x 0.03 mm
Theta range for data collection	2.23 to 28.25°.
Limiting indices	-7<=h<=7, -12<=k<=12, -54<=l<=54
Reflections collected / unique	11822 / 5022 [R(int) = 0.045]
Completeness to theta = 28.25	97.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8960 and 0.2561
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5022 / 0 / 284
Goodness-of-fit on F ²	1.013
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0424, wR ² = 0.0809
R indices (all data)	R1 = 0.0741, wR ² = 0.0913
Absolute structure parameter	0.001(10)
Largest diff. peak and hole	0.476 and -0.660 eÅ ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for FRO3869. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6888(6)	5255(4)	-1694(1)	34(1)
O(1)	6573(6)	4037(3)	-1548(1)	54(1)
C(11)	8852(7)	5272(4)	-1929(1)	34(1)
C(12)	9522(7)	6485(4)	-2096(1)	43(1)
C(13)	11315(7)	6446(5)	-2321(1)	47(1)
C(14)	12439(7)	5171(5)	-2383(1)	38(1)
C(15)	11858(8)	3960(5)	-2217(1)	51(1)
C(16)	10049(8)	4017(4)	-1989(1)	46(1)
Br(1)	14806(1)	5065(1)	-2707(1)	57(1)
C(2)	5478(7)	6417(4)	-1624(1)	35(1)
C(3)	3632(7)	6276(4)	-1400(1)	36(1)
O(3)	3218(5)	5132(3)	-1246(1)	56(1)
C(4)	2023(7)	7493(4)	-1316(1)	34(1)
O(4)	2292(5)	8663(3)	-1532(1)	37(1)
C(5)	2615(6)	8174(4)	-982(1)	30(1)
O(5)	2153(5)	9649(3)	-1029(1)	37(1)
C(6)	1176(6)	7568(4)	-707(1)	30(1)
O(6)	-1099(5)	7864(3)	-722(1)	48(1)
C(7)	2102(6)	6745(4)	-469(1)	30(1)
C(8)	645(6)	6145(4)	-220(1)	30(1)
O(8)	-1517(4)	6458(3)	-209(1)	41(1)
C(81)	1561(6)	5137(4)	23(1)	30(1)
C(82)	3727(6)	4470(4)	-10(1)	34(1)
C(83)	4481(6)	3457(4)	212(1)	34(1)
C(84)	3046(7)	3122(4)	472(1)	33(1)
C(85)	897(7)	3776(4)	515(1)	36(1)
C(86)	168(6)	4772(4)	290(1)	32(1)
Br(2)	4073(1)	1706(1)	770(1)	52(1)
C(9)	1465(6)	9892(5)	-1360(1)	33(1)
C(91)	-1189(7)	10021(6)	-1381(1)	50(1)
C(92)	2716(8)	11197(5)	-1483(1)	51(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for FRO3869.

C(1)-O(1)	1.300(5)
C(1)-C(2)	1.381(5)
C(1)-C(11)	1.478(5)
C(11)-C(12)	1.378(5)
C(11)-C(16)	1.379(5)
C(12)-C(13)	1.379(6)
C(13)-C(14)	1.377(6)
C(14)-C(15)	1.365(6)
C(14)-Br(1)	1.896(4)
C(15)-C(16)	1.391(6)
C(2)-C(3)	1.403(5)
C(3)-O(3)	1.266(5)
C(3)-C(4)	1.502(5)
C(4)-O(4)	1.416(5)
C(4)-C(5)	1.547(5)
O(4)-C(9)	1.429(5)
C(5)-O(5)	1.418(4)
C(5)-C(6)	1.507(5)
O(5)-C(9)	1.431(4)
C(6)-O(6)	1.326(5)
C(6)-C(7)	1.350(5)
C(7)-C(8)	1.432(5)
C(8)-O(8)	1.266(4)
C(8)-C(81)	1.468(5)
C(81)-C(82)	1.388(5)
C(81)-C(86)	1.396(5)
C(82)-C(83)	1.384(5)
C(83)-C(84)	1.380(5)
C(84)-C(85)	1.379(6)
C(84)-Br(2)	1.896(4)
C(85)-C(86)	1.377(5)
C(9)-C(92)	1.502(6)
C(9)-C(91)	1.518(5)
O(1)-C(1)-C(2)	121.0(3)
O(1)-C(1)-C(11)	114.5(3)
C(2)-C(1)-C(11)	124.5(4)
C(12)-C(11)-C(16)	118.5(4)
C(12)-C(11)-C(1)	122.8(4)
C(16)-C(11)-C(1)	118.7(4)
C(11)-C(12)-C(13)	121.1(4)
C(14)-C(13)-C(12)	119.4(4)
C(15)-C(14)-C(13)	120.9(4)
C(15)-C(14)-Br(1)	118.7(3)
C(13)-C(14)-Br(1)	120.3(3)
C(14)-C(15)-C(16)	119.0(4)
C(11)-C(16)-C(15)	121.1(4)
C(1)-C(2)-C(3)	119.8(4)
O(3)-C(3)-C(2)	123.1(4)
O(3)-C(3)-C(4)	114.5(3)
C(2)-C(3)-C(4)	122.4(3)
O(4)-C(4)-C(3)	112.1(3)
O(4)-C(4)-C(5)	102.2(3)
C(3)-C(4)-C(5)	112.5(3)
C(4)-O(4)-C(9)	106.1(3)
O(5)-C(5)-C(6)	111.5(3)
O(5)-C(5)-C(4)	103.9(3)
C(6)-C(5)-C(4)	113.0(3)
C(5)-O(5)-C(9)	109.5(3)
O(6)-C(6)-C(7)	122.3(3)
O(6)-C(6)-C(5)	114.7(3)
C(7)-C(6)-C(5)	123.0(3)
C(6)-C(7)-C(8)	120.9(3)
O(8)-C(8)-C(7)	119.8(3)
O(8)-C(8)-C(81)	118.1(3)
C(7)-C(8)-C(81)	122.1(3)

ANHANG

C(82)-C(81)-C(86)	118.1(3)
C(82)-C(81)-C(8)	122.6(3)
C(86)-C(81)-C(8)	119.3(3)
C(83)-C(82)-C(81)	121.3(3)
C(84)-C(83)-C(82)	118.8(3)
C(85)-C(84)-C(83)	121.5(3)
C(85)-C(84)-Br(2)	120.1(3)
C(83)-C(84)-Br(2)	118.4(3)
C(86)-C(85)-C(84)	118.8(3)
C(85)-C(86)-C(81)	121.5(3)
O(4)-C(9)-O(5)	104.5(3)
O(4)-C(9)-C(92)	109.4(3)
O(5)-C(9)-C(92)	108.6(3)
O(4)-C(9)-C(91)	111.3(4)
O(5)-C(9)-C(91)	109.8(3)
C(92)-C(9)-C(91)	112.8(4)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for FRO3869.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	41(2)	33(2)	27(2)	2(2)	-4(2)	3(2)
O(1)	72(2)	34(2)	57(2)	16(2)	24(2)	16(2)
C(11)	41(2)	30(2)	30(2)	0(2)	-6(2)	3(2)
C(12)	49(3)	26(2)	55(3)	-1(2)	2(2)	6(2)
C(13)	49(3)	36(2)	54(3)	7(2)	5(2)	-2(2)
C(14)	37(2)	42(2)	35(2)	-2(2)	-2(2)	-3(2)
C(15)	62(3)	34(2)	57(3)	3(2)	14(2)	16(2)
C(16)	56(3)	30(2)	52(3)	7(2)	9(2)	11(2)
Br(1)	52(1)	63(1)	55(1)	-6(1)	13(1)	-3(1)
C(2)	47(2)	27(2)	31(2)	3(2)	3(2)	7(2)
C(3)	45(2)	32(2)	30(2)	2(2)	-1(2)	3(2)
O(3)	73(2)	36(2)	58(2)	11(2)	21(2)	6(2)
C(4)	35(2)	35(2)	31(2)	1(2)	1(2)	3(2)
O(4)	44(2)	36(2)	33(2)	3(1)	3(1)	17(1)
C(5)	27(2)	32(2)	32(2)	2(2)	-4(2)	2(2)
O(5)	47(2)	28(2)	35(2)	1(1)	-7(1)	-4(1)
C(6)	32(2)	28(2)	31(2)	-4(2)	2(2)	-1(2)
O(6)	33(2)	62(2)	49(2)	17(2)	2(1)	14(1)
C(7)	24(2)	30(2)	37(2)	2(2)	-2(2)	0(2)
C(8)	29(2)	26(2)	34(2)	-5(2)	2(2)	-2(2)
O(8)	33(2)	47(2)	44(2)	11(1)	7(1)	12(1)
C(81)	30(2)	22(2)	36(2)	-3(2)	1(1)	-4(2)
C(82)	31(2)	29(2)	41(2)	1(2)	5(2)	-3(2)
C(83)	30(2)	27(2)	46(2)	1(2)	1(2)	2(2)
C(84)	49(2)	22(2)	28(2)	-4(2)	-4(2)	-1(2)
C(85)	47(2)	32(2)	28(2)	-1(2)	10(2)	-3(2)
C(86)	32(2)	32(2)	33(2)	-3(2)	5(2)	1(2)
Br(2)	81(1)	38(1)	38(1)	5(1)	-4(1)	11(1)
C(9)	35(2)	36(2)	28(2)	2(2)	-1(1)	9(2)
C(91)	35(2)	58(3)	57(3)	-14(3)	-8(2)	11(2)
C(92)	46(3)	44(3)	63(3)	17(2)	10(2)	14(2)

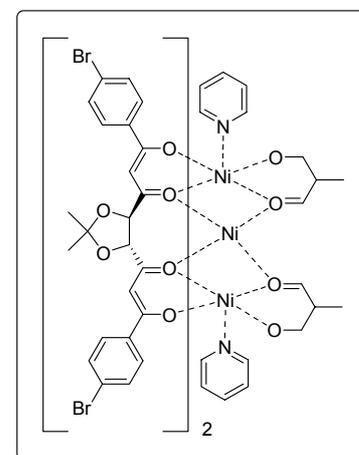
Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for FRO3869.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5480	4111	-1415	81
H(12)	8744	7352	-2055	52
H(13)	11766	7281	-2432	56
H(15)	12667	3100	-2255	61
H(16)	9635	3186	-1874	55
H(2)	5755	7299	-1726	42
H(4)	371	7163	-1317	40
H(5)	4306	8038	-935	36
H(7)	3727	6563	-468	36
H(8)	-1869	6940	-372	62
H(82)	4699	4710	-187	41
H(83)	5946	3006	187	41
H(85)	-52	3546	695	43
H(86)	-1301	5216	317	39
H(91A)	-1909	9166	-1292	75
H(91B)	-1651	10131	-1607	75
H(91C)	-1702	10847	-1257	75
H(92A)	2184	12029	-1362	77
H(92B)	2376	11326	-1712	77
H(92C)	4396	11081	-1453	77

Erweiterte Daten zur Röntgenstrukturanalyse des Komplexes 12

Table 1. Crystal data and structure refinement for FRO2892.

Identification code	FRO2892
Empirical formula	$\text{C}_{61} \text{H}_{54} \text{Br}_4 \text{Cl}_2 \text{N}_2 \text{Ni}_3 \text{O}_{16}$
Formula weight	1637.73
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system, space group (No.4)	monoclinic, $P2_1$
Unit cell dimensions	a = 14.030(2) \AA b = 19.345(2) \AA c = 14.077(2) \AA
Volume	3359.9(8) \AA^3
Z, Calculated density	2, 1.619 Mg/m^3
Absorption coefficient	3.355 mm^{-1}
F(000)	1640
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.96 to 26.30 $^\circ$.



$$\beta = 118.43(1)^\circ.$$

ANHANG

Limiting indices	-17<=h<=17, -24<=k<=24, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	32419 / 12426 [R(int) = 0.074]
Completeness to theta = 26.30	99.3 %
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.8502 and 0.3864
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12426 / 1 / 831
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0639, wR ² = 0.1387
R indices (all data)	R1 = 0.1011, wR ² = 0.1592
Absolute structure parameter	0.024(12)
Largest diff. peak and hole	0.802 and -0.661 eÅ ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for FRO2892. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	4466(1)	4988(1)	2198(1)	45(1)
Ni(2)	6175(1)	5181(1)	1451(1)	43(1)
Ni(3)	7892(1)	5426(1)	734(1)	46(1)
O(11)	4327(5)	5381(3)	3437(5)	49(2)
C(12)	5110(8)	5568(4)	4324(8)	48(2)
C(13)	6187(8)	5645(5)	4519(7)	50(2)
C(14)	6565(7)	5531(4)	3806(7)	44(2)
O(15)	6034(5)	5280(3)	2844(5)	45(1)
C(16)	7721(7)	5725(5)	4085(7)	48(2)
O(17)	8357(6)	5929(4)	5181(5)	64(2)
C(18)	8695(13)	6621(8)	5215(11)	95(5)
C(19A)	7750(40)	7034(18)	5470(30)	68(12)
C(20A)	9680(30)	6880(30)	6000(30)	108(18)
C(19B)	8740(60)	7003(19)	6000(40)	190(30)
C(20B)	10070(20)	6420(20)	5700(30)	150(20)
O(21)	8404(6)	6855(3)	4208(6)	61(2)
C(22)	7748(8)	6362(4)	3424(8)	50(2)
C(23)	8202(7)	6170(4)	2654(7)	45(2)
O(24)	7577(5)	5762(3)	1903(5)	46(1)
C(25)	9166(7)	6432(5)	2813(7)	49(2)
C(26)	9746(7)	6212(4)	2269(8)	47(2)
O(27)	9401(5)	5782(3)	1515(5)	51(2)
C(31)	4804(8)	5742(4)	5181(8)	43(2)
C(32)	5549(8)	5844(5)	6249(8)	52(2)
C(33)	5216(9)	6001(5)	7013(8)	61(3)
C(34)	4149(10)	6056(5)	6709(9)	57(3)
C(35)	3387(9)	5940(5)	5640(8)	57(2)
C(36)	3721(8)	5781(5)	4887(8)	54(2)
Br(1)	3684(1)	6285(1)	7722(1)	72(1)
C(41)	10810(7)	6516(4)	2536(8)	46(2)
C(42)	11302(7)	7065(4)	3255(8)	50(2)
C(43)	12277(8)	7325(5)	3463(9)	54(2)
C(44)	12812(8)	7039(5)	2949(8)	54(3)
C(45)	12370(8)	6495(5)	2228(8)	50(2)
C(46)	11397(7)	6235(5)	2047(7)	46(2)
Br(2)	14159(1)	7414(1)	3192(1)	67(1)
O(51)	2944(5)	4641(3)	1485(5)	53(2)
C(52)	2489(7)	4359(5)	589(8)	48(2)
C(53)	2884(8)	4342(5)	-178(9)	57(2)
C(54)	3916(8)	4490(5)	53(8)	50(2)
O(55)	4735(5)	4632(3)	989(5)	48(2)
C(56)	4199(8)	4536(5)	-862(8)	54(2)
O(57)	3349(6)	4272(4)	-1849(6)	74(2)
C(58)	3728(10)	3769(6)	-2288(9)	71(3)
C(59)	3846(13)	4100(10)	-3205(10)	123(6)
C(60A)	3120(20)	3125(14)	-2750(40)	108(11)
C(60B)	3020(50)	3090(30)	-1990(130)	130(50)
O(61)	4799(6)	3580(3)	-1473(6)	64(2)
C(62)	5198(8)	4111(5)	-641(8)	53(2)
C(63)	6089(7)	4537(4)	-617(7)	46(2)
O(64)	6363(4)	5052(3)	63(5)	43(1)
C(65)	6554(8)	4379(5)	-1261(9)	57(2)
C(66)	7484(8)	4682(4)	-1219(8)	50(2)
O(67)	8101(5)	5077(4)	-497(5)	57(2)
C(71)	1421(7)	4019(5)	282(8)	51(2)
C(72)	979(8)	3507(5)	-504(8)	56(3)
C(73)	60(8)	3155(5)	-660(10)	63(3)
C(74)	-439(8)	3330(5)	-59(9)	59(3)

ANHANG

C(75)	-51(8)	3844(5)	699(9)	60(3)
C(76)	888(8)	4191(5)	872(9)	56(3)
Br(3)	-1677(1)	2841(1)	-253(1)	85(1)
C(81)	7758(9)	4531(5)	-2104(9)	56(2)
C(82)	6990(9)	4260(5)	-3104(8)	58(3)
C(83)	7260(9)	4133(5)	-3882(8)	60(3)
C(84)	8326(10)	4246(5)	-3665(9)	64(3)
C(85)	9099(10)	4525(6)	-2695(10)	70(3)
C(86)	8798(9)	4680(6)	-1927(9)	67(3)
Br(4)	8743(1)	3991(1)	-4722(1)	91(1)
N(91)	4887(6)	4041(4)	3035(6)	50(2)
C(92)	4336(8)	3822(5)	3537(8)	55(2)
C(93)	4497(9)	3198(5)	4039(9)	61(3)
C(94)	5277(9)	2751(5)	4037(9)	62(3)
C(95)	5859(9)	2972(5)	3535(9)	58(3)
C(96)	5649(8)	3614(4)	3052(8)	52(2)
N(101)	7451(6)	6377(4)	-98(6)	48(2)
C(102)	6644(8)	6766(5)	-144(8)	58(3)
C(103)	6339(9)	7385(6)	-695(10)	73(3)
C(104)	6842(11)	7599(6)	-1247(10)	77(3)
C(105)	7678(11)	7203(6)	-1217(10)	79(3)
C(106)	7950(9)	6603(5)	-628(9)	67(3)
O(111)	3996(5)	5909(3)	1357(5)	50(2)
O(112)	5296(5)	6031(3)	875(5)	48(2)
C(113)	4463(8)	6223(5)	918(7)	47(2)
C(114)	3981(9)	6899(5)	402(9)	61(3)
O(121)	7068(5)	4327(3)	2028(5)	49(2)
O(122)	8399(5)	4499(3)	1597(5)	52(2)
C(123)	7916(8)	4153(5)	1994(8)	50(2)
C(124)	8424(10)	3473(6)	2513(11)	72(3)
C(1)	10963(13)	4687(8)	-6515(13)	106(5)
Cl(1)	11703(4)	3916(3)	-6280(4)	148(2)
Cl(2)	10652(5)	4838(3)	-5475(5)	155(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for FRO2892.

Ni(1)-O(51)	1.994(6)
Ni(1)-O(11)	1.996(6)
Ni(1)-O(15)	2.021(6)
Ni(1)-O(55)	2.031(6)
Ni(1)-O(111)	2.067(6)
Ni(1)-N(91)	2.105(7)
Ni(2)-O(112)	1.982(6)
Ni(2)-O(121)	1.998(6)
Ni(2)-O(15)	2.071(6)
Ni(2)-O(24)	2.086(6)
Ni(2)-O(55)	2.094(6)
Ni(2)-O(64)	2.107(6)
Ni(3)-O(27)	1.988(6)
Ni(3)-O(24)	2.004(6)
Ni(3)-O(67)	2.007(6)
Ni(3)-O(64)	2.021(6)
Ni(3)-O(122)	2.091(7)
Ni(3)-N(101)	2.109(8)
O(11)-C(12)	1.261(11)
C(12)-C(13)	1.408(13)
C(12)-C(31)	1.499(12)
C(13)-C(14)	1.360(12)
C(14)-O(15)	1.289(10)
C(14)-C(16)	1.523(12)
C(16)-O(17)	1.422(11)
C(16)-C(22)	1.554(13)
O(17)-C(18)	1.414(15)
C(18)-C(19B)	1.31(3)
C(18)-O(21)	1.352(15)
C(18)-C(20A)	1.39(4)
C(18)-C(19A)	1.73(4)
C(18)-C(20B)	1.75(4)
O(21)-C(22)	1.418(10)
C(22)-C(23)	1.541(12)
C(23)-O(24)	1.275(10)
C(23)-C(25)	1.359(12)
C(25)-C(26)	1.423(12)
C(26)-O(27)	1.250(10)
C(26)-C(41)	1.476(12)
C(31)-C(36)	1.373(13)
C(31)-C(32)	1.377(13)
C(32)-C(33)	1.396(13)
C(33)-C(34)	1.350(15)
C(34)-C(35)	1.388(14)
C(34)-Br(1)	1.883(9)
C(35)-C(36)	1.382(13)
C(41)-C(42)	1.403(13)
C(41)-C(46)	1.410(12)
C(42)-C(43)	1.351(12)
C(43)-C(44)	1.383(13)
C(44)-C(45)	1.386(14)
C(44)-Br(2)	1.897(9)
C(45)-C(46)	1.360(13)
O(51)-C(52)	1.237(11)
C(52)-C(53)	1.429(13)
C(52)-C(71)	1.499(12)
C(53)-C(54)	1.355(13)
C(54)-O(55)	1.299(11)
C(54)-C(56)	1.520(13)
C(56)-O(57)	1.428(12)
C(56)-C(62)	1.525(13)
O(57)-C(58)	1.386(13)
C(58)-O(61)	1.437(14)
C(58)-C(60A)	1.47(3)
C(58)-C(59)	1.519(18)
C(58)-C(60B)	1.81(11)

O(61)-C(62)	1.454(11)
C(62)-C(63)	1.484(12)
C(63)-O(64)	1.308(10)
C(63)-C(65)	1.379(13)
C(65)-C(66)	1.406(13)
C(66)-O(67)	1.236(11)
C(66)-C(81)	1.496(13)
C(71)-C(72)	1.393(13)
C(71)-C(76)	1.398(13)
C(72)-C(73)	1.381(13)
C(73)-C(74)	1.372(14)
C(74)-C(75)	1.368(14)
C(74)-Br(3)	1.880(10)
C(75)-C(76)	1.393(13)
C(81)-C(86)	1.388(14)
C(81)-C(82)	1.406(14)
C(82)-C(83)	1.341(13)
C(83)-C(84)	1.393(15)
C(84)-C(85)	1.387(16)
C(84)-Br(4)	1.905(10)
C(85)-C(86)	1.368(14)
N(91)-C(92)	1.340(11)
N(91)-C(96)	1.343(11)
C(92)-C(93)	1.363(14)
C(93)-C(94)	1.395(15)
C(94)-C(95)	1.378(14)
C(95)-C(96)	1.377(13)
N(101)-C(106)	1.317(12)
N(101)-C(102)	1.336(12)
C(102)-C(103)	1.380(15)
C(103)-C(104)	1.339(16)
C(104)-C(105)	1.385(17)
C(105)-C(106)	1.370(16)
O(111)-C(113)	1.251(10)
O(112)-C(113)	1.254(10)
C(113)-C(114)	1.492(14)
O(121)-C(123)	1.259(11)
O(122)-C(123)	1.258(11)
C(123)-C(124)	1.509(14)
C(1)-Cl(2)	1.741(16)
C(1)-Cl(1)	1.755(16)

O(51)-Ni(1)-O(11)	92.4(3)
O(51)-Ni(1)-O(15)	175.1(2)
O(11)-Ni(1)-O(15)	92.2(2)
O(51)-Ni(1)-O(55)	92.6(3)
O(11)-Ni(1)-O(55)	174.9(3)
O(15)-Ni(1)-O(55)	82.9(2)
O(51)-Ni(1)-O(111)	91.7(3)
O(11)-Ni(1)-O(111)	92.0(2)
O(15)-Ni(1)-O(111)	89.9(2)
O(55)-Ni(1)-O(111)	87.1(2)
O(51)-Ni(1)-N(91)	86.4(3)
O(11)-Ni(1)-N(91)	87.7(3)
O(15)-Ni(1)-N(91)	92.1(3)
O(55)-Ni(1)-N(91)	93.4(3)
O(111)-Ni(1)-N(91)	178.0(3)
O(112)-Ni(2)-O(121)	179.6(3)
O(112)-Ni(2)-O(15)	89.4(2)
O(121)-Ni(2)-O(15)	90.9(2)
O(112)-Ni(2)-O(24)	89.4(2)
O(121)-Ni(2)-O(24)	90.2(2)
O(15)-Ni(2)-O(24)	99.3(2)
O(112)-Ni(2)-O(55)	88.5(2)
O(121)-Ni(2)-O(55)	91.8(2)
O(15)-Ni(2)-O(55)	80.1(2)
O(24)-Ni(2)-O(55)	177.9(3)
O(112)-Ni(2)-O(64)	92.7(2)
O(121)-Ni(2)-O(64)	87.0(2)
O(15)-Ni(2)-O(64)	177.9(3)

O(24)-Ni(2)-O(64)	80.2(2)
O(55)-Ni(2)-O(64)	100.4(2)
O(27)-Ni(3)-O(24)	91.5(3)
O(27)-Ni(3)-O(67)	92.2(3)
O(24)-Ni(3)-O(67)	176.2(3)
O(27)-Ni(3)-O(64)	175.1(3)
O(24)-Ni(3)-O(64)	84.3(2)
O(67)-Ni(3)-O(64)	92.0(2)
O(27)-Ni(3)-O(122)	89.9(3)
O(24)-Ni(3)-O(122)	87.1(2)
O(67)-Ni(3)-O(122)	93.7(3)
O(64)-Ni(3)-O(122)	87.5(2)
O(27)-Ni(3)-N(101)	87.6(3)
O(24)-Ni(3)-N(101)	93.0(3)
O(67)-Ni(3)-N(101)	86.5(3)
O(64)-Ni(3)-N(101)	95.0(3)
O(122)-Ni(3)-N(101)	177.4(3)
C(12)-O(11)-Ni(1)	125.0(6)
O(11)-C(12)-C(13)	124.9(8)
O(11)-C(12)-C(31)	114.3(8)
C(13)-C(12)-C(31)	120.7(9)
C(14)-C(13)-C(12)	126.7(9)
O(15)-C(14)-C(13)	127.1(8)
O(15)-C(14)-C(16)	112.1(7)
C(13)-C(14)-C(16)	120.8(8)
C(14)-O(15)-Ni(1)	122.6(5)
C(14)-O(15)-Ni(2)	139.6(5)
Ni(1)-O(15)-Ni(2)	97.0(3)
O(17)-C(16)-C(14)	112.9(7)
O(17)-C(16)-C(22)	104.4(7)
C(14)-C(16)-C(22)	111.6(7)
C(18)-O(17)-C(16)	109.1(8)
C(19B)-C(18)-O(21)	125(2)
C(19B)-C(18)-C(20A)	60(3)
O(21)-C(18)-C(20A)	114(3)
C(19B)-C(18)-O(17)	116.3(19)
O(21)-C(18)-O(17)	110.6(9)
C(20A)-C(18)-O(17)	124(3)
C(19B)-C(18)-C(19A)	45(3)
O(21)-C(18)-C(19A)	100.6(18)
C(20A)-C(18)-C(19A)	104(2)
O(17)-C(18)-C(19A)	99.5(15)
C(19B)-C(18)-C(20B)	101(3)
O(21)-C(18)-C(20B)	102.0(15)
C(20A)-C(18)-C(20B)	43.4(19)
O(17)-C(18)-C(20B)	95.4(17)
C(19A)-C(18)-C(20B)	146.3(19)
C(18)-O(21)-C(22)	110.6(8)
O(21)-C(22)-C(23)	112.2(7)
O(21)-C(22)-C(16)	105.0(7)
C(23)-C(22)-C(16)	111.5(7)
O(24)-C(23)-C(25)	127.2(8)
O(24)-C(23)-C(22)	112.4(7)
C(25)-C(23)-C(22)	120.5(8)
C(23)-O(24)-Ni(3)	123.3(5)
C(23)-O(24)-Ni(2)	139.7(5)
Ni(3)-O(24)-Ni(2)	96.8(3)
C(23)-C(25)-C(26)	125.5(8)
O(27)-C(26)-C(25)	124.5(8)
O(27)-C(26)-C(41)	114.6(8)
C(25)-C(26)-C(41)	120.8(8)
C(26)-O(27)-Ni(3)	125.5(6)
C(36)-C(31)-C(32)	118.5(8)
C(36)-C(31)-C(12)	118.0(9)
C(32)-C(31)-C(12)	123.4(8)
C(31)-C(32)-C(33)	120.9(9)
C(34)-C(33)-C(32)	120.0(10)
C(33)-C(34)-C(35)	119.8(9)
C(33)-C(34)-Br(1)	120.6(9)
C(35)-C(34)-Br(1)	119.6(8)

C(36)-C(35)-C(34)	120.0(10)
C(31)-C(36)-C(35)	120.8(10)
C(42)-C(41)-C(46)	116.3(8)
C(42)-C(41)-C(26)	125.2(8)
C(46)-C(41)-C(26)	118.5(8)
C(43)-C(42)-C(41)	122.5(8)
C(42)-C(43)-C(44)	118.9(9)
C(43)-C(44)-C(45)	121.4(9)
C(43)-C(44)-Br(2)	119.6(7)
C(45)-C(44)-Br(2)	118.9(7)
C(46)-C(45)-C(44)	118.5(9)
C(45)-C(46)-C(41)	122.2(9)
C(52)-O(51)-Ni(1)	124.8(6)
O(51)-C(52)-C(53)	125.7(8)
O(51)-C(52)-C(71)	116.5(8)
C(53)-C(52)-C(71)	117.8(9)
C(54)-C(53)-C(52)	124.6(9)
O(55)-C(54)-C(53)	128.0(8)
O(55)-C(54)-C(56)	112.7(8)
C(53)-C(54)-C(56)	119.2(9)
C(54)-O(55)-Ni(1)	119.6(5)
C(54)-O(55)-Ni(2)	132.7(6)
Ni(1)-O(55)-Ni(2)	96.0(3)
O(57)-C(56)-C(54)	111.7(8)
O(57)-C(56)-C(62)	105.4(7)
C(54)-C(56)-C(62)	112.4(8)
C(58)-O(57)-C(56)	111.4(8)
O(57)-C(58)-O(61)	107.5(8)
O(57)-C(58)-C(60A)	122(2)
O(61)-C(58)-C(60A)	107.4(14)
O(57)-C(58)-C(59)	107.7(11)
O(61)-C(58)-C(59)	106.9(10)
C(60A)-C(58)-C(59)	105(2)
O(57)-C(58)-C(60B)	92(4)
O(61)-C(58)-C(60B)	96(3)
C(60A)-C(58)-C(60B)	39(3)
C(59)-C(58)-C(60B)	143(5)
C(58)-O(61)-C(62)	108.6(7)
O(61)-C(62)-C(63)	114.0(7)
O(61)-C(62)-C(56)	104.6(7)
C(63)-C(62)-C(56)	112.8(8)
O(64)-C(63)-C(65)	125.7(8)
O(64)-C(63)-C(62)	113.0(7)
C(65)-C(63)-C(62)	121.3(8)
C(63)-O(64)-Ni(3)	119.4(5)
C(63)-O(64)-Ni(2)	130.3(5)
Ni(3)-O(64)-Ni(2)	95.6(2)
C(63)-C(65)-C(66)	127.0(9)
O(67)-C(66)-C(65)	124.3(8)
O(67)-C(66)-C(81)	116.6(9)
C(65)-C(66)-C(81)	119.1(9)
C(66)-O(67)-Ni(3)	125.8(6)
C(72)-C(71)-C(76)	118.7(8)
C(72)-C(71)-C(52)	123.1(8)
C(76)-C(71)-C(52)	118.0(8)
C(73)-C(72)-C(71)	120.4(9)
C(74)-C(73)-C(72)	119.5(10)
C(75)-C(74)-C(73)	122.0(9)
C(75)-C(74)-Br(3)	118.4(8)
C(73)-C(74)-Br(3)	119.5(8)
C(74)-C(75)-C(76)	118.6(9)
C(75)-C(76)-C(71)	120.7(9)
C(86)-C(81)-C(82)	119.7(9)
C(86)-C(81)-C(66)	118.4(10)
C(82)-C(81)-C(66)	121.9(9)
C(83)-C(82)-C(81)	120.4(10)
C(82)-C(83)-C(84)	118.9(10)
C(85)-C(84)-C(83)	122.1(9)
C(85)-C(84)-Br(4)	118.9(9)
C(83)-C(84)-Br(4)	119.0(8)

C(86)-C(85)-C(84)	118.2(11)
C(85)-C(86)-C(81)	120.5(11)
C(92)-N(91)-C(96)	116.7(8)
C(92)-N(91)-Ni(1)	119.5(7)
C(96)-N(91)-Ni(1)	123.7(6)
N(91)-C(92)-C(93)	123.9(10)
C(92)-C(93)-C(94)	119.0(10)
C(95)-C(94)-C(93)	117.8(9)
C(96)-C(95)-C(94)	119.5(9)
N(91)-C(96)-C(95)	123.0(9)
C(106)-N(101)-C(102)	116.9(9)
C(106)-N(101)-Ni(3)	120.7(7)
C(102)-N(101)-Ni(3)	122.4(6)
N(101)-C(102)-C(103)	123.1(10)
C(104)-C(103)-C(102)	119.1(12)
C(103)-C(104)-C(105)	118.9(11)
C(106)-C(105)-C(104)	118.4(11)
N(101)-C(106)-C(105)	123.6(11)
C(113)-O(111)-Ni(1)	127.0(6)
C(113)-O(112)-Ni(2)	129.6(6)
O(111)-C(113)-O(112)	126.8(9)
O(111)-C(113)-C(114)	116.3(8)
O(112)-C(113)-C(114)	116.9(8)
C(123)-O(121)-Ni(2)	128.8(6)
C(123)-O(122)-Ni(3)	127.4(6)
O(122)-C(123)-O(121)	126.5(8)
O(122)-C(123)-C(124)	116.7(9)
O(121)-C(123)-C(124)	116.8(9)
Cl(2)-C(1)-Cl(1)	110.3(8)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for FRO2892. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	44(1)	46(1)	50(1)	-8(1)	27(1)	-5(1)
Ni(2)	41(1)	42(1)	50(1)	-5(1)	26(1)	-1(1)
Ni(3)	43(1)	47(1)	52(1)	-6(1)	26(1)	-3(1)
O(11)	52(4)	49(3)	49(4)	-5(3)	28(3)	1(3)
C(12)	63(6)	34(4)	54(6)	-3(4)	34(5)	0(4)
C(13)	50(6)	54(5)	44(5)	-3(4)	21(5)	-10(4)
C(14)	48(5)	37(4)	45(5)	-3(4)	19(5)	-4(4)
O(15)	35(3)	51(3)	51(4)	-8(3)	22(3)	-11(3)
C(16)	44(5)	59(5)	44(5)	1(4)	21(4)	9(4)
O(17)	59(4)	77(4)	48(4)	-14(3)	18(3)	-12(4)
C(18)	114(12)	110(10)	64(9)	-41(7)	45(9)	-57(9)
C(19A)	100(30)	65(18)	60(20)	-40(16)	50(20)	-10(18)
C(20A)	70(30)	180(50)	60(30)	-30(30)	20(20)	30(30)
C(19B)	350(100)	150(30)	120(30)	-60(30)	160(50)	-80(50)
C(20B)	68(19)	200(40)	110(20)	20(20)	-12(17)	-30(20)
O(21)	67(5)	60(4)	67(5)	-26(3)	41(4)	-22(3)
C(22)	49(5)	42(5)	67(6)	-15(4)	34(5)	-13(4)
C(23)	48(5)	36(4)	58(6)	-2(4)	31(5)	-3(4)
O(24)	46(4)	47(3)	49(4)	-5(3)	25(3)	-11(3)
C(25)	39(5)	54(5)	53(6)	-10(4)	22(5)	-6(4)
C(26)	49(5)	37(4)	54(6)	2(4)	23(5)	0(4)
O(27)	47(4)	44(3)	64(4)	-12(3)	28(3)	-12(3)
C(31)	52(6)	33(4)	56(6)	1(4)	35(5)	6(4)
C(32)	52(6)	57(6)	50(6)	-10(5)	27(5)	0(4)
C(33)	68(7)	69(6)	44(6)	-4(5)	24(6)	-4(5)
C(34)	73(8)	55(6)	61(7)	0(5)	46(6)	2(5)
C(35)	56(6)	73(6)	51(6)	-3(5)	33(6)	-5(5)
C(36)	58(7)	61(6)	47(6)	-2(5)	29(5)	0(5)
Br(1)	97(1)	73(1)	69(1)	-2(1)	58(1)	2(1)
C(41)	37(5)	46(5)	58(6)	2(4)	24(5)	-1(4)
C(42)	49(6)	45(5)	72(7)	-7(5)	41(5)	5(4)
C(43)	49(6)	48(5)	71(7)	-7(5)	35(5)	-10(4)
C(44)	45(6)	57(6)	61(7)	2(5)	26(5)	-15(5)
C(45)	55(6)	48(5)	55(6)	3(4)	32(5)	2(4)
C(46)	45(5)	45(5)	47(5)	0(4)	22(5)	-2(4)
Br(2)	52(1)	78(1)	82(1)	-17(1)	40(1)	-19(1)
O(51)	48(4)	63(4)	52(4)	-13(3)	28(4)	-10(3)
C(52)	39(5)	50(5)	57(6)	-6(5)	25(5)	-3(4)
C(53)	48(6)	64(6)	64(7)	-15(5)	31(5)	-7(5)
C(54)	56(6)	53(5)	48(6)	-5(4)	30(5)	1(4)
O(55)	51(4)	52(3)	46(4)	-5(3)	28(3)	-3(3)
C(56)	50(6)	51(5)	56(6)	-10(4)	22(5)	-2(4)
O(57)	54(4)	110(6)	53(4)	-21(4)	20(4)	1(4)
C(58)	76(8)	72(7)	57(7)	-23(6)	25(7)	-18(6)
C(59)	131(13)	180(17)	54(8)	16(10)	41(9)	35(12)
C(60A)	102(18)	100(16)	90(20)	-8(14)	16(15)	-43(13)
C(60B)	90(40)	80(30)	180(100)	-30(40)	20(50)	-40(30)
O(61)	74(5)	52(4)	67(5)	-13(3)	34(4)	-4(3)
C(62)	53(6)	58(5)	53(6)	-6(4)	29(5)	-7(4)
C(63)	41(5)	43(5)	54(6)	0(4)	24(5)	-4(4)
O(64)	42(3)	38(3)	51(3)	-2(3)	25(3)	-1(3)
C(65)	52(6)	62(6)	66(7)	-13(5)	35(5)	-1(5)
C(66)	54(6)	43(5)	56(6)	-10(5)	30(5)	2(4)
O(67)	53(4)	67(4)	57(4)	-11(4)	33(3)	-1(3)
C(71)	38(5)	52(5)	67(6)	-4(5)	28(5)	0(4)
C(72)	48(6)	56(6)	70(7)	-15(5)	34(5)	-15(5)
C(73)	42(6)	61(6)	76(7)	-17(5)	20(6)	-6(5)
C(74)	54(6)	44(5)	79(7)	-13(5)	32(6)	-4(5)
C(75)	60(7)	58(6)	74(7)	-18(5)	43(6)	-8(5)

ANHANG

C(76)	46(6)	51(5)	74(7)	-24(5)	31(5)	-17(4)
Br(3)	70(1)	87(1)	114(1)	-32(1)	55(1)	-35(1)
C(81)	63(7)	50(5)	67(7)	-4(5)	42(6)	-1(5)
C(82)	70(7)	52(5)	55(6)	-12(5)	32(6)	-3(5)
C(83)	84(8)	54(5)	48(6)	-6(4)	37(6)	-6(5)
C(84)	98(9)	47(5)	67(8)	6(5)	55(7)	7(6)
C(85)	74(8)	83(8)	73(8)	-1(6)	50(7)	-1(6)
C(86)	65(7)	84(7)	69(7)	-7(6)	47(6)	-8(6)
Br(4)	134(1)	88(1)	85(1)	2(1)	81(1)	13(1)
N(91)	56(5)	50(4)	49(5)	-1(4)	30(4)	-5(4)
C(92)	55(6)	55(5)	58(6)	-13(5)	30(5)	-11(5)
C(93)	74(7)	55(6)	59(7)	5(5)	36(6)	-7(5)
C(94)	82(8)	41(5)	71(7)	-5(5)	41(6)	-10(5)
C(95)	64(7)	46(5)	70(7)	-5(5)	37(6)	3(5)
C(96)	62(6)	46(5)	66(7)	-12(5)	45(6)	0(4)
N(101)	52(5)	47(4)	50(5)	-3(3)	27(4)	-11(4)
C(102)	46(6)	61(6)	57(6)	1(5)	15(5)	-5(5)
C(103)	69(7)	59(6)	82(8)	10(6)	29(7)	3(6)
C(104)	83(8)	62(7)	79(8)	8(6)	33(7)	-8(6)
C(105)	88(9)	81(8)	72(8)	3(6)	42(7)	-18(7)
C(106)	56(7)	63(6)	75(8)	12(6)	26(6)	-4(5)
O(111)	54(4)	46(3)	58(4)	3(3)	33(4)	7(3)
O(112)	44(4)	45(3)	63(4)	-2(3)	33(3)	2(3)
C(113)	55(6)	47(5)	48(5)	-4(4)	31(5)	-3(4)
C(114)	60(7)	51(5)	76(7)	1(5)	36(6)	4(5)
O(121)	42(4)	57(4)	52(4)	1(3)	25(3)	1(3)
O(122)	48(4)	57(4)	58(4)	-2(3)	30(4)	1(3)
C(123)	54(6)	43(5)	53(6)	-6(4)	27(5)	-3(4)
C(124)	70(7)	67(7)	100(9)	22(6)	59(7)	20(6)
C(1)	96(11)	112(11)	111(12)	25(9)	50(10)	-2(9)
Cl(1)	140(4)	162(4)	137(4)	31(3)	62(3)	44(3)
Cl(2)	146(4)	178(5)	145(4)	6(4)	72(4)	24(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for FRO2892.

	x	y	z	U(eq)
H(13)	6701	5793	5223	60
H(16)	8075	5323	3931	58
H(19A)	7866	7534	5503	102
H(19B)	7817	6872	6160	102
H(19C)	7016	6929	4889	102
H(20A)	9623	7380	6071	162
H(20B)	10244	6787	5788	162
H(20C)	9882	6655	6693	162
H(19D)	8401	7453	5715	281
H(19E)	9494	7070	6547	281
H(19F)	8344	6771	6330	281
H(20D)	10435	6820	5584	223
H(20E)	10132	6021	5312	223
H(20F)	10401	6320	6473	223
H(22)	6998	6550	2995	60
H(25)	9478	6791	3331	58
H(32)	6301	5806	6469	62
H(33)	5739	6070	7748	73
H(35)	2635	5969	5425	69
H(36)	3196	5698	4157	65
H(42)	10937	7263	3611	61
H(43)	12589	7698	3953	64
H(45)	12738	6309	1868	61
H(46)	11103	5851	1574	55
H(53)	2388	4218	-901	68
H(56)	4333	5031	-968	64
H(59A)	3129	4230	-3786	185
H(59B)	4185	3771	-3481	185
H(59C)	4301	4514	-2938	185
H(60A)	3285	2792	-2164	162
H(60B)	3340	2930	-3258	162
H(60C)	2345	3223	-3123	162
H(60D)	2251	3211	-2299	197
H(60E)	3333	3040	-1205	197
H(60F)	3093	2655	-2302	197
H(62)	5468	3880	78	64
H(65)	6209	4029	-1788	68
H(72)	1312	3398	-936	67
H(73)	-225	2794	-1178	76
H(75)	-415	3962	1099	71
H(76)	1169	4549	1398	67
H(82)	6274	4166	-3230	70
H(83)	6734	3969	-4569	72
H(85)	9818	4608	-2567	85
H(86)	9304	4890	-1268	80
H(92)	3800	4120	3542	65
H(93)	4085	3068	4385	73
H(94)	5403	2310	4370	75
H(95)	6401	2685	3522	70
H(96)	6063	3760	2716	62
H(102)	6261	6609	218	70
H(103)	5781	7657	-682	87
H(104)	6628	8015	-1654	92
H(105)	8054	7343	-1594	95
H(106)	8529	6335	-601	80
H(11A)	4183	7254	961	92
H(11B)	3190	6857	4	92
H(11C)	4254	7029	-98	92
H(12A)	8571	3200	2011	108
H(12B)	7926	3218	2691	108

H(12C)	9104	3560	3175	108
H(1A)	11394	5077	-6563	127
H(1B)	10286	4654	-7210	127

Erweiterte Daten zur Röntgenstrukturanalyse des Komplexes 21e-4

Table 1. Crystal data and structure refinement for FRO3445.

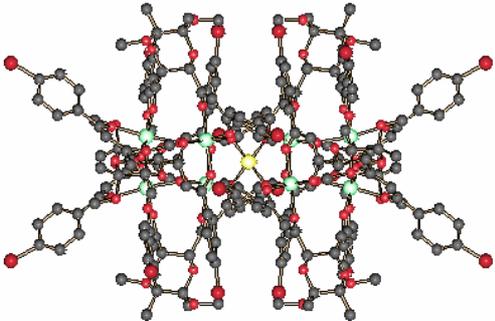
Identification code	FRO3445	
Empirical formula	C ₂₀₈ H ₂₀₂ Br ₁₆ Ga ₉ N O ₇₇	
Formula weight	5853.75	
Temperature	223(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system, space group	Cubic, P23 (No. 195)	
Unit cell dimensions	a = 29.017(1) Å	
Volume	24431.9(15) Å ³	
Z, Calculated density	3, 1.194 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.634 mm ⁻¹	
F(000)	8736	
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.10 mm	
Theta range for data collection	2.64 to 67.31°.	
Limiting indices	-33<=h<=34, -24<=k<=22, -23<=l<=22	
Reflections collected / unique	52009 / 12979 [R(int) = 0.081]	
Completeness to theta = 67.31	93.6 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.7127 and 0.5302	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12979 / 42 / 695	
Goodness-of-fit on F ²	1.047	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0966, wR ² = 0.2739	
R indices (all data)	R1 = 0.1505, wR ² = 0.3275	
Absolute structure parameter	0.00(5)	
Largest diff. peak and hole	0.718 and -0.864 eÅ ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for FRO3445. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	5000	15000	10000	72(1)
Ga(2)	4183(1)	14574(1)	9188(1)	71(1)
Ga(3)	3028(1)	14498(1)	9623(1)	72(1)
O(1)	4662(3)	14544(3)	9637(3)	76(2)
O(2)	3675(4)	14627(3)	9642(3)	80(3)
O(3)	2839(5)	15000	10000	80(4)
C(1A)	4588(5)	14140(5)	8354(5)	75(4)
O(1A)	4641(3)	14456(3)	8663(3)	76(2)
C(2A)	4307(5)	13758(5)	8414(5)	78(4)
C(3A)	4099(5)	13643(5)	8832(5)	77(4)
O(3A)	4108(3)	13905(4)	9200(3)	80(3)
C(4A)	3859(6)	13179(5)	8903(5)	81(4)
O(4A)	3934(4)	12896(3)	8531(4)	86(3)
C(5A)	3329(5)	13232(5)	8952(5)	71(4)
O(5A)	3142(4)	12793(3)	9038(4)	82(3)
C(6A)	3194(5)	13555(5)	9344(5)	74(4)
O(6A)	3140(3)	13979(4)	9220(3)	78(2)
C(7A)	3151(6)	13386(6)	9788(5)	86(4)
C(8A)	3090(5)	13663(6)	10166(5)	77(4)
O(8A)	3052(3)	14102(3)	10161(3)	78(3)
C(9A)	4805(5)	14218(5)	7905(4)	69(3)
C(10A)	4636(6)	14047(6)	7497(5)	91(5)
C(11A)	4836(7)	14126(7)	7078(5)	99(5)
C(12A)	5265(7)	14379(7)	7063(6)	95(5)
C(13A)	5451(6)	14560(6)	7476(6)	96(5)
C(14A)	5197(6)	14493(6)	7902(5)	90(5)
Br(1A)	5564(1)	14475(1)	6511(1)	130(1)
C(15A)	3078(6)	13452(5)	10648(6)	80(4)
C(16A)	3160(7)	12973(6)	10726(6)	106(6)
C(17A)	3157(7)	12818(8)	11179(8)	120(7)
C(18A)	3063(7)	13104(8)	11548(7)	111(6)
C(19A)	2995(7)	13567(7)	11480(6)	100(5)
C(20A)	2992(6)	13741(6)	11027(5)	83(4)
Br(2A)	3117(1)	12864(1)	12139(1)	154(1)
C(21A)	3740(6)	12448(5)	8576(6)	82(4)
O(22A)	3936(4)	12222(4)	8959(4)	97(3)
C(23A)	4427(7)	12219(8)	8992(9)	124(7)
C(24A)	3843(7)	12200(6)	8120(7)	104(6)
C(25A)	3232(6)	12482(6)	8670(6)	83(4)
O(26A)	3013(4)	12631(4)	8257(4)	97(3)
C(27A)	2546(6)	12725(8)	8275(8)	126(8)
C(28A)	3030(7)	12021(5)	8846(7)	107(6)
C(1B)	4098(5)	15561(6)	8938(5)	76(4)
O(1B)	4280(3)	15247(4)	9187(4)	82(3)
C(2B)	3784(5)	15463(5)	8581(5)	73(4)
C(3B)	3623(5)	15024(6)	8498(5)	80(4)
O(3B)	3742(3)	14636(3)	8679(3)	77(3)
C(4B)	3247(5)	14934(5)	8129(5)	78(4)
O(4B)	3326(4)	15265(4)	7758(3)	82(3)
C(5B)	2745(5)	15061(6)	8324(5)	78(4)
O(5B)	2435(3)	14967(4)	7965(3)	86(3)
C(6B)	2645(6)	14795(6)	8751(5)	81(4)
O(6B)	2928(3)	14883(3)	9091(3)	76(3)
C(7B)	2246(6)	14512(6)	8790(6)	91(5)
C(8B)	2128(6)	14309(6)	9205(6)	92(5)
O(8B)	2354(4)	14313(4)	9575(3)	83(3)
C(9B)	4213(6)	16026(5)	9066(5)	77(4)
C(10B)	4295(5)	16132(5)	9514(5)	77(4)

ANHANG

C(11B)	4366(7)	16577(7)	9662(7)	104(5)
C(12B)	4356(6)	16956(7)	9350(8)	108(6)
C(13B)	4282(7)	16846(5)	8891(7)	103(6)
C(14B)	4197(6)	16382(6)	8738(6)	96(5)
Br(1B)	4410(1)	17554(1)	9533(1)	139(1)
C(15B)	1713(5)	13996(7)	9205(6)	122(7)
C(16B)	1731(7)	13604(8)	9480(7)	190(12)
C(17B)	1354(10)	13310(7)	9504(9)	231(17)
C(18B)	958(8)	13407(8)	9253(10)	260(20)
C(19B)	939(5)	13799(8)	8977(8)	167(10)
C(20B)	1316(6)	14093(6)	8953(6)	134(8)
Br(2B)	406(3)	13072(4)	9304(3)	400(5)
C(21B)	3002(6)	15237(6)	7382(5)	88(4)
O(22B)	3027(4)	14792(4)	7197(4)	96(3)
C(23B)	3468(8)	14659(8)	7024(7)	121(7)
C(24B)	3112(6)	15604(7)	7055(5)	101(5)
C(25B)	2486(5)	15251(6)	7585(5)	80(4)
O(26B)	2437(4)	15721(4)	7704(4)	93(3)
C(27B)	2029(7)	15818(9)	7933(8)	126(7)
C(28B)	2141(6)	15096(7)	7226(6)	106(6)
O(100)	3447(17)	13336(17)	7209(18)	290(20)
N(100)	3080(30)	13080(30)	6920(30)	350(60)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for FRO3445.

Ga(1)-O(1)#1	1.956(10)
Ga(1)-O(1)	1.956(10)
Ga(1)-O(1)#2	1.956(10)
Ga(1)-O(1)#3	1.956(10)
Ga(2)-O(1)	1.906(10)
Ga(2)-O(3A)	1.951(11)
Ga(2)-O(3B)	1.963(10)
Ga(2)-O(1B)	1.973(11)
Ga(2)-O(2)	1.983(10)
Ga(2)-O(1A)	2.050(10)
Ga(3)-O(3)	1.903(4)
Ga(3)-O(2)	1.913(10)
Ga(3)-O(6B)	1.926(10)
Ga(3)-O(6A)	1.932(10)
Ga(3)-O(8A)	1.942(10)
Ga(3)-O(8B)	2.034(11)
O(3)-Ga(3)#3	1.903(4)
C(1A)-O(1A)	1.290(15)
C(1A)-C(2A)	1.39(2)
C(1A)-C(9A)	1.47(2)
C(2A)-C(3A)	1.40(2)
C(3A)-O(3A)	1.310(18)
C(3A)-C(4A)	1.53(2)
C(4A)-O(4A)	1.374(17)
C(4A)-C(5A)	1.55(2)
O(4A)-C(21A)	1.422(18)
C(5A)-O(5A)	1.406(16)
C(5A)-C(6A)	1.52(2)
O(5A)-C(25A)	1.423(18)
C(6A)-O(6A)	1.293(17)
C(6A)-C(7A)	1.38(2)
C(7A)-C(8A)	1.37(2)
C(8A)-O(8A)	1.277(19)
C(8A)-C(15A)	1.53(2)
C(9A)-C(10A)	1.37(2)
C(9A)-C(14A)	1.39(2)
C(10A)-C(11A)	1.37(2)
C(11A)-C(12A)	1.45(3)
C(12A)-C(13A)	1.42(2)
C(12A)-Br(1A)	1.842(18)
C(13A)-C(14A)	1.45(2)
C(15A)-C(20A)	1.40(2)
C(15A)-C(16A)	1.43(2)
C(16A)-C(17A)	1.39(3)
C(17A)-C(18A)	1.38(3)
C(18A)-C(19A)	1.37(3)
C(18A)-Br(2A)	1.86(2)
C(19A)-C(20A)	1.41(2)
C(21A)-O(22A)	1.410(19)
C(21A)-C(25A)	1.50(2)
C(21A)-C(24A)	1.54(2)
O(22A)-C(23A)	1.43(2)
C(25A)-O(26A)	1.422(19)
C(25A)-C(28A)	1.55(2)
O(26A)-C(27A)	1.39(2)
C(1B)-O(1B)	1.278(17)
C(1B)-C(2B)	1.41(2)
C(1B)-C(9B)	1.44(2)
C(2B)-C(3B)	1.38(2)
C(3B)-O(3B)	1.292(19)
C(3B)-C(4B)	1.55(2)
C(4B)-O(4B)	1.463(17)
C(4B)-C(5B)	1.61(2)
O(4B)-C(21B)	1.443(18)
C(5B)-O(5B)	1.400(16)
C(5B)-C(6B)	1.49(2)

O(5B)-C(25B)	1.384(18)
C(6B)-O(6B)	1.308(17)
C(6B)-C(7B)	1.42(2)
C(7B)-C(8B)	1.38(2)
C(8B)-O(8B)	1.257(19)
C(8B)-C(15B)	1.51(2)
C(9B)-C(10B)	1.36(2)
C(9B)-C(14B)	1.40(2)
C(10B)-C(11B)	1.38(2)
C(11B)-C(12B)	1.42(3)
C(12B)-C(13B)	1.39(3)
C(12B)-Br(1B)	1.82(2)
C(13B)-C(14B)	1.44(2)
C(15B)-C(16B)	1.3900
C(15B)-C(20B)	1.3900
C(16B)-C(17B)	1.3900
C(17B)-C(18B)	1.3900
C(18B)-C(19B)	1.3900
C(18B)-Br(2B)	1.881(16)
C(19B)-C(20B)	1.3900
C(21B)-O(22B)	1.400(19)
C(21B)-C(24B)	1.46(2)
C(21B)-C(25B)	1.61(2)
O(22B)-C(23B)	1.43(2)
C(25B)-O(26B)	1.416(19)
C(25B)-C(28B)	1.51(2)
O(26B)-C(27B)	1.39(2)
O(100)-N(100)	1.54(6)
N(100)-O(100)#4	1.54(6)
N(100)-O(100)#5	1.54(6)
O(1)#1-Ga(1)-O(1)	94.8(6)
O(1)#1-Ga(1)-O(1)#2	119.9(6)
O(1)-Ga(1)-O(1)#2	114.8(5)
O(1)#1-Ga(1)-O(1)#3	114.8(5)
O(1)-Ga(1)-O(1)#3	119.9(6)
O(1)#2-Ga(1)-O(1)#3	94.8(6)
O(1)-Ga(2)-O(3A)	91.4(4)
O(1)-Ga(2)-O(3B)	173.4(4)
O(3A)-Ga(2)-O(3B)	91.8(4)
O(1)-Ga(2)-O(1B)	86.7(4)
O(3A)-Ga(2)-O(1B)	178.0(5)
O(3B)-Ga(2)-O(1B)	90.1(4)
O(1)-Ga(2)-O(2)	95.4(4)
O(3A)-Ga(2)-O(2)	89.1(4)
O(3B)-Ga(2)-O(2)	90.4(4)
O(1B)-Ga(2)-O(2)	91.7(4)
O(1)-Ga(2)-O(1A)	91.5(4)
O(3A)-Ga(2)-O(1A)	85.4(4)
O(3B)-Ga(2)-O(1A)	83.0(4)
O(1B)-Ga(2)-O(1A)	94.1(4)
O(2)-Ga(2)-O(1A)	171.3(4)
O(3)-Ga(3)-O(2)	96.7(5)
O(3)-Ga(3)-O(6B)	88.6(3)
O(2)-Ga(3)-O(6B)	93.4(4)
O(3)-Ga(3)-O(6A)	172.8(5)
O(2)-Ga(3)-O(6A)	90.3(4)
O(6B)-Ga(3)-O(6A)	89.6(4)
O(3)-Ga(3)-O(8A)	90.0(3)
O(2)-Ga(3)-O(8A)	93.3(4)
O(6B)-Ga(3)-O(8A)	173.3(4)
O(6A)-Ga(3)-O(8A)	91.1(4)
O(3)-Ga(3)-O(8B)	87.9(5)
O(2)-Ga(3)-O(8B)	175.3(4)
O(6B)-Ga(3)-O(8B)	87.3(4)
O(6A)-Ga(3)-O(8B)	85.0(4)
O(8A)-Ga(3)-O(8B)	86.1(4)
Ga(2)-O(1)-Ga(1)	134.6(5)
Ga(3)-O(2)-Ga(2)	134.0(5)
Ga(3)#3-O(3)-Ga(3)	146.4(8)

O(1A)-C(1A)-C(2A)	123.5(14)
O(1A)-C(1A)-C(9A)	117.2(13)
C(2A)-C(1A)-C(9A)	119.0(12)
C(1A)-O(1A)-Ga(2)	123.9(9)
C(1A)-C(2A)-C(3A)	123.5(14)
O(3A)-C(3A)-C(2A)	124.2(14)
O(3A)-C(3A)-C(4A)	114.2(13)
C(2A)-C(3A)-C(4A)	121.5(14)
C(3A)-O(3A)-Ga(2)	124.4(9)
O(4A)-C(4A)-C(3A)	110.5(13)
O(4A)-C(4A)-C(5A)	106.8(12)
C(3A)-C(4A)-C(5A)	112.2(13)
C(4A)-O(4A)-C(21A)	114.4(12)
O(5A)-C(5A)-C(6A)	109.0(12)
O(5A)-C(5A)-C(4A)	108.1(12)
C(6A)-C(5A)-C(4A)	112.6(12)
C(5A)-O(5A)-C(25A)	111.8(11)
O(6A)-C(6A)-C(7A)	125.9(14)
O(6A)-C(6A)-C(5A)	114.2(13)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	119.9(13)
C(6A)-O(6A)-Ga(3)	126.5(9)
C(8A)-C(7A)-C(6A)	123.2(16)
O(8A)-C(8A)-C(7A)	125.9(14)
O(8A)-C(8A)-C(15A)	114.0(13)
C(7A)-C(8A)-C(15A)	120.0(15)
C(8A)-O(8A)-Ga(3)	127.0(9)
C(10A)-C(9A)-C(14A)	119.6(14)
C(10A)-C(9A)-C(1A)	123.9(14)
C(14A)-C(9A)-C(1A)	116.5(13)
C(11A)-C(10A)-C(9A)	123.8(16)
C(10A)-C(11A)-C(12A)	118.5(16)
C(13A)-C(12A)-C(11A)	119.3(16)
C(13A)-C(12A)-Br(1A)	120.1(14)
C(11A)-C(12A)-Br(1A)	120.6(13)
C(12A)-C(13A)-C(14A)	118.6(16)
C(9A)-C(14A)-C(13A)	119.8(15)
C(20A)-C(15A)-C(16A)	119.2(15)
C(20A)-C(15A)-C(8A)	118.8(13)
C(16A)-C(15A)-C(8A)	122.0(15)
C(17A)-C(16A)-C(15A)	117.6(18)
C(18A)-C(17A)-C(16A)	123(2)
C(19A)-C(18A)-C(17A)	120.3(19)
C(19A)-C(18A)-Br(2A)	120.7(16)
C(17A)-C(18A)-Br(2A)	118.4(17)
C(18A)-C(19A)-C(20A)	119.1(18)
C(15A)-C(20A)-C(19A)	121.0(17)
O(22A)-C(21A)-O(4A)	109.7(12)
O(22A)-C(21A)-C(25A)	106.4(14)
O(4A)-C(21A)-C(25A)	110.1(12)
O(22A)-C(21A)-C(24A)	112.6(13)
O(4A)-C(21A)-C(24A)	105.9(14)
C(25A)-C(21A)-C(24A)	112.2(14)
C(21A)-O(22A)-C(23A)	117.1(16)
O(26A)-C(25A)-O(5A)	110.9(13)
O(26A)-C(25A)-C(21A)	107.7(14)
O(5A)-C(25A)-C(21A)	111.0(12)
O(26A)-C(25A)-C(28A)	111.8(14)
O(5A)-C(25A)-C(28A)	103.4(13)
C(21A)-C(25A)-C(28A)	112.0(14)
C(27A)-O(26A)-C(25A)	117.7(15)
O(1B)-C(1B)-C(2B)	122.7(14)
O(1B)-C(1B)-C(9B)	115.3(12)
C(2B)-C(1B)-C(9B)	121.9(14)
C(1B)-O(1B)-Ga(2)	130.4(9)
C(3B)-C(2B)-C(1B)	122.3(14)
O(3B)-C(3B)-C(2B)	130.2(14)
O(3B)-C(3B)-C(4B)	108.7(14)
C(2B)-C(3B)-C(4B)	121.1(14)
C(3B)-O(3B)-Ga(2)	124.1(9)
O(4B)-C(4B)-C(3B)	106.7(12)

O(4B)-C(4B)-C(5B)	104.4(12)
C(3B)-C(4B)-C(5B)	111.0(12)
C(21B)-O(4B)-C(4B)	114.8(11)
O(5B)-C(5B)-C(6B)	113.1(13)
O(5B)-C(5B)-C(4B)	106.1(11)
C(6B)-C(5B)-C(4B)	110.5(12)
C(25B)-O(5B)-C(5B)	114.1(12)
O(6B)-C(6B)-C(7B)	124.2(14)
O(6B)-C(6B)-C(5B)	113.9(13)
C(7B)-C(6B)-C(5B)	121.6(14)
C(6B)-O(6B)-Ga(3)	125.9(10)
C(8B)-C(7B)-C(6B)	121.1(15)
O(8B)-C(8B)-C(7B)	127.5(15)
O(8B)-C(8B)-C(15B)	115.0(14)
C(7B)-C(8B)-C(15B)	116.9(16)
C(8B)-O(8B)-Ga(3)	124.3(10)
C(10B)-C(9B)-C(14B)	119.3(14)
C(10B)-C(9B)-C(1B)	120.0(13)
C(14B)-C(9B)-C(1B)	120.4(14)
C(9B)-C(10B)-C(11B)	122.6(15)
C(10B)-C(11B)-C(12B)	121.5(18)
C(13B)-C(12B)-C(11B)	115.7(18)
C(13B)-C(12B)-Br(1B)	120.8(16)
C(11B)-C(12B)-Br(1B)	123.4(16)
C(12B)-C(13B)-C(14B)	122.7(17)
C(9B)-C(14B)-C(13B)	118.1(16)
C(16B)-C(15B)-C(20B)	120.0
C(16B)-C(15B)-C(8B)	117.4(15)
C(20B)-C(15B)-C(8B)	122.5(15)
C(15B)-C(16B)-C(17B)	120.0
C(16B)-C(17B)-C(18B)	120.0
C(19B)-C(18B)-C(17B)	120.0
C(19B)-C(18B)-Br(2B)	115.8(16)
C(17B)-C(18B)-Br(2B)	123.9(16)
C(18B)-C(19B)-C(20B)	120.0
C(19B)-C(20B)-C(15B)	120.0
O(22B)-C(21B)-O(4B)	107.9(13)
O(22B)-C(21B)-C(24B)	114.4(14)
O(4B)-C(21B)-C(24B)	107.8(14)
O(22B)-C(21B)-C(25B)	102.3(13)
O(4B)-C(21B)-C(25B)	109.1(12)
C(24B)-C(21B)-C(25B)	115.1(14)
C(21B)-O(22B)-C(23B)	115.5(15)
O(5B)-C(25B)-O(26B)	111.6(13)
O(5B)-C(25B)-C(28B)	107.5(13)
O(26B)-C(25B)-C(28B)	112.8(14)
O(5B)-C(25B)-C(21B)	112.2(12)
O(26B)-C(25B)-C(21B)	101.9(13)
C(28B)-C(25B)-C(21B)	110.8(14)
C(27B)-O(26B)-C(25B)	113.4(15)
O(100)-N(100)-O(100)#4	109(6)
O(100)-N(100)-O(100)#5	109(6)
O(100)#4-N(100)-O(100)#5	109(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x+1,y,-z+2 #2 -x+1,-y+3,z #3 x,-y+3,-z+2
 #4 y-1,-z+2,-x+1 #5 -z+1,x+1,-y+2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for FRO3445. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ga(1)	76(2)	72(2)	68(2)	0	0	0
Ga(2)	76(1)	73(1)	65(1)	-3(1)	-5(1)	-1(1)
Ga(3)	78(1)	74(1)	65(1)	-4(1)	-1(1)	0(1)
O(1)	88(6)	68(5)	73(6)	7(5)	4(5)	1(5)
O(2)	98(7)	76(6)	67(5)	-11(5)	-14(5)	2(5)
O(3)	69(8)	107(10)	62(7)	0(8)	0	0
C(1A)	87(10)	69(8)	70(8)	-25(7)	-18(8)	3(8)
O(1A)	74(6)	77(6)	78(6)	-7(5)	-11(5)	-1(5)
C(2A)	82(10)	72(9)	80(10)	-16(7)	0(8)	-12(8)
C(3A)	76(9)	84(10)	70(9)	3(8)	-3(8)	10(8)
O(3A)	82(6)	107(7)	52(5)	-9(5)	1(5)	13(6)
C(4A)	94(11)	78(10)	72(9)	-10(8)	-1(8)	-9(8)
O(4A)	110(8)	69(6)	79(7)	-22(5)	3(6)	1(6)
C(5A)	78(9)	60(8)	75(9)	1(7)	-1(7)	-14(7)
O(5A)	89(7)	72(6)	85(7)	-17(5)	6(5)	-9(5)
C(6A)	83(9)	62(8)	78(10)	-7(7)	-20(8)	-13(7)
O(6A)	80(6)	85(7)	68(6)	6(5)	1(5)	-5(5)
C(7A)	101(12)	86(10)	70(10)	-5(8)	-11(8)	-3(9)
C(8A)	64(8)	111(13)	57(8)	4(8)	-9(7)	0(8)
O(8A)	87(7)	65(6)	82(6)	-7(5)	-2(5)	2(5)
C(9A)	79(9)	78(9)	49(7)	-3(7)	-2(6)	7(8)
C(10A)	96(11)	101(12)	76(10)	-16(9)	2(9)	-19(9)
C(11A)	133(16)	114(13)	49(8)	-14(8)	12(9)	8(12)
C(12A)	96(12)	102(12)	85(11)	-16(9)	3(9)	14(10)
C(13A)	102(12)	97(11)	88(11)	9(9)	12(10)	-8(10)
C(14A)	95(11)	108(12)	66(9)	8(9)	-11(8)	-5(10)
Br(1A)	153(2)	161(2)	75(1)	-6(1)	23(1)	-20(2)
C(15A)	89(10)	67(8)	85(10)	20(8)	2(8)	-2(8)
C(16A)	145(17)	91(12)	80(11)	20(9)	18(11)	12(11)
C(17A)	125(16)	115(15)	119(16)	37(14)	16(13)	-2(13)
C(18A)	107(14)	131(17)	95(13)	3(12)	31(11)	17(12)
C(19A)	125(15)	106(14)	70(10)	8(9)	4(10)	18(11)
C(20A)	88(10)	108(12)	53(8)	9(8)	2(7)	5(9)
Br(2A)	181(3)	189(3)	93(1)	48(2)	40(2)	74(2)
C(21A)	104(12)	53(8)	89(11)	-6(7)	-11(9)	4(8)
O(22A)	107(9)	71(6)	114(9)	0(6)	-16(7)	4(6)
C(23A)	90(13)	113(15)	170(20)	-12(14)	-27(13)	11(11)
C(24A)	107(13)	74(10)	131(15)	-36(10)	4(12)	6(9)
C(25A)	86(11)	86(10)	78(10)	-12(8)	-13(8)	-5(8)
O(26A)	97(8)	94(7)	100(8)	-20(6)	-17(7)	-1(6)
C(27A)	81(12)	160(20)	137(17)	-43(15)	-31(12)	8(12)
C(28A)	123(14)	56(9)	142(16)	-25(9)	4(13)	-20(9)
C(1B)	86(10)	86(10)	57(8)	-6(7)	-12(7)	6(8)
O(1B)	79(6)	95(7)	72(6)	-7(6)	-8(5)	0(5)
C(2B)	77(9)	74(9)	68(8)	1(7)	0(7)	-3(8)
C(3B)	77(9)	94(11)	68(8)	-5(8)	-4(7)	11(9)
O(3B)	81(6)	68(6)	83(6)	-5(5)	3(5)	-6(5)
C(4B)	89(10)	76(9)	69(9)	2(8)	-13(8)	-6(8)
O(4B)	91(7)	99(7)	57(5)	9(5)	-22(5)	-9(6)
C(5B)	87(10)	83(10)	63(8)	15(8)	-14(7)	-7(8)
O(5B)	85(6)	110(8)	62(5)	7(6)	-21(5)	-9(6)
C(6B)	80(10)	97(11)	67(9)	-1(8)	-2(8)	-7(8)
O(6B)	79(6)	70(6)	78(6)	-14(5)	-6(5)	3(5)
C(7B)	94(11)	102(12)	78(10)	7(9)	-18(8)	-14(10)
C(8B)	92(11)	107(12)	75(10)	13(9)	16(9)	-23(9)
O(8B)	105(7)	87(7)	58(5)	3(5)	0(5)	-1(6)
C(9B)	93(10)	67(8)	72(9)	0(7)	4(8)	0(8)
C(10B)	103(11)	55(7)	72(9)	-5(7)	5(8)	-6(7)
C(11B)	120(14)	104(13)	90(12)	-3(10)	-5(10)	-3(11)

ANHANG

C(12B)	88(12)	118(15)	119(15)	-2(13)	14(11)	-14(11)
C(13B)	144(16)	50(8)	115(14)	11(8)	24(12)	-26(9)
C(14B)	102(12)	107(13)	78(10)	20(9)	14(9)	-15(10)
Br(1B)	160(2)	82(1)	175(2)	-23(1)	13(2)	-17(1)
C(15B)	114(10)	134(10)	118(10)	5(8)	-7(8)	-15(8)
C(16B)	184(15)	192(15)	193(15)	5(10)	-4(10)	-23(10)
C(17B)	227(19)	230(19)	235(19)	10(10)	-1(10)	-16(10)
C(18B)	250(20)	260(20)	260(20)	8(10)	2(10)	-19(10)
C(19B)	158(13)	175(13)	167(13)	3(10)	-15(9)	-24(9)
C(20B)	125(11)	149(11)	130(11)	7(9)	8(9)	-13(9)
Br(2B)	318(6)	491(8)	392(8)	54(6)	-34(5)	-281(6)
C(21B)	101(12)	93(11)	70(9)	6(9)	-14(9)	2(9)
O(22B)	101(8)	107(9)	79(7)	-11(6)	-1(6)	7(7)
C(23B)	144(19)	137(17)	82(12)	-17(12)	6(12)	-3(14)
C(24B)	106(13)	134(15)	63(9)	10(10)	-13(8)	1(11)
C(25B)	71(9)	89(11)	79(10)	9(8)	-12(8)	-1(8)
O(26B)	93(8)	95(8)	90(7)	10(6)	-18(6)	10(6)
C(27B)	94(13)	160(20)	119(15)	-19(15)	-16(12)	27(14)
C(28B)	102(12)	140(16)	77(10)	5(10)	-38(9)	-15(12)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for FRO3445.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	4758	14240	9697	92
H(2)	3773	14740	9929	96
H(3)	2515	15000	10000	96
H(2A)	4253	13566	8158	93
H(4A)	3983	13031	9184	98
H(5A)	3201	13352	8660	85
H(7A)	3163	13065	9832	103
H(10A)	4368	13866	7507	109
H(11A)	4697	14018	6806	119
H(13A)	5733	14720	7475	115
H(14A)	5298	14635	8175	108
H(16A)	3214	12770	10479	127
H(17A)	3221	12506	11236	143
H(19A)	2952	13765	11732	120
H(20A)	2931	14055	10977	100
H(23A)	4538	12533	9025	186
H(23B)	4556	12084	8715	186
H(23C)	4520	12039	9257	186
H(24A)	3679	12351	7871	156
H(24B)	3743	11882	8141	156
H(24C)	4171	12210	8059	156
H(27A)	2438	12697	8591	190
H(27B)	2381	12507	8082	190
H(27C)	2490	13036	8166	190
H(28A)	2729	12075	8982	161
H(28B)	3234	11890	9076	161
H(28C)	2999	11807	8590	161
H(2B)	3681	15706	8392	88
H(4B)	3260	14612	8015	94
H(5B)	2735	15394	8395	93
H(7B)	2060	14461	8530	110
H(10B)	4304	15892	9731	92
H(11B)	4422	16632	9976	125
H(13B)	4287	17084	8672	123
H(14B)	4132	16318	8427	115
H(16B)	1999	13538	9650	228
H(17B)	1367	13045	9690	277
H(19B)	671	13864	8807	200
H(20B)	1304	14358	8767	161
H(23D)	3526	14339	7099	182
H(23E)	3705	14851	7163	182
H(23F)	3474	14699	6692	182
H(24D)	3441	15604	6994	152
H(24E)	3023	15899	7185	152
H(24F)	2946	15553	6769	152
H(27D)	1795	15907	7710	189
H(27E)	2078	16069	8148	189
H(27F)	1927	15547	8099	189
H(28D)	2264	14834	7059	159
H(28E)	2082	15347	7013	159
H(28F)	1856	15008	7377	159

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danken.

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Markus Albrecht, der es mir ermöglicht hat, diese Arbeit unter idealen Bedingungen durchzuführen und die im Rahmen der Dissertation erzielten Ergebnisse auf Tagungen im In- und Ausland vorzustellen. Seine stetige Gesprächsbereitschaft und sein beständiges Interesse am Fortschreiten der Arbeit war für mich gleichermaßen Ansporn und Herausforderung.

Herrn Prof. Dr. D. Enders danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die Unterstützung bei der CD-Spektroskopie bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. G. Raabe.

Herzlich danken möchte ich Dr. R. Fröhlich vom Institut für Organische Chemie der Universität Münster für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Allen Mitarbeitern der Serviceabteilungen und der Werkstatt sei für ihre fachkundige und vor allem freundliche Unterstützung gedankt, speziell

Herrn Dr. Runsink und Frau Müller (NMR-Spektroskopie), Frau Schellenberg, Frau Küpper und Frau Dittmer (IR-Spektroskopie und MS-Spektrometrie) und Frau Schleep (Elementaranalyse).

Herrn Dr. Weis vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) und Herrn Dr. Felder vom Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn danke ich für die Aufnahmen der ESI-Massenspektren.

Frau Zhang, Herrn Adlung sowie Frau Prof. Dr. Wickleder von der Universität Siegen danke ich ganz herzlich für die praktische Unterstützung bei den Fluoreszenzmessungen.

Frau Jagielski und Frau Prof. Dr. Landfester von der Universität Ulm möchte ich für die Herstellung der Polymere und Herrn Prof. Dr. J.-C. Bünzli vom Institut für molekulare und biologische Chemie in Lausanne für die Bestimmung der Quantenausbeuten danken

Ebenso möchte ich mich bei Dr. Christine Beuck, Simone Peters und Matthias Bahr für die Aufnahme der UV- und Fluoreszenzmessungen bedanken sowie bei Desiree Gilliam und Toni Rantannen für die Durchführung der HPLC-Messungen

Mein besonderer Dank gilt allen Azubildenden und Studenten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben; insbesondere Felixine Siegmund und Björn Dreindl.

Allen Mitgliedern des gesamten Arbeitskreises sei herzlich für das angenehme Arbeitsklima und die freundliche Unterstützung gedankt. Besonders bei Dr. Patrick Storz, Dr. Rainer Nolting und Marita deGroot möchte ich mich für die Eingliederung in Aachen bedanken. Sie haben mir den Start sehr erleichtert und auch während der Promotion für ausreichend Abwechslung gesorgt.

Ein spezieller Dank geht an Herrn Dr. Michael Meske für seine zahlreichen Gespräche und die Dekoration des Labors.

An dieser Stelle sei auch Dr. Cornelia Herriger, Miriam Baumert, Simone Peters und Michael Wessel für die konstruktive Durchsicht meiner Arbeit gedankt.

Ich danke allen meinen Freunden für die tolle Aufnahme hier in Aachen, die zahlreichen Aktivitäten und Gespräche, die auch mal nichts mit Chemie zu tun hatten, und für ihre Begleitung durch die Promotion. Wir hatten eine Menge Spaß und eine unvergessliche Zeit.

CURRICULUM VITAE

Name Sabrina Dehn
Geburtstag 24-03-1978
Geburtstort Essen
Familiestand ledig

Schulzeit

August 1984 – März 1988 Schwanenbuschgrundschule Essen
April 1988 – Juni 1988 Gemeinschaftsgrundschule Alpen
August 1988 – Juli 1997 Lise-Meitner-Gymnasium Geldern
Juli 1997 Abitur

Akademische Laufbahn

Oktober 1997 – März 2002 Chemiestudium an der Westfälische Wilhelms
Universität Münster
Oktober 1999 Vordiplom
Mai – Juni 2001 Forschungsprojekt in der Gruppe von Prof. Dr. K.
Elsevier, Universität Amsterdam, NL
Oktober 2001 – März 2002 Diplomarbeit in der Gruppe von HD Dr. M. Tamm,
Institut für Anorganische Chemie, WWU
Titel: *Synthese und Koordinationschemie von
Cycloheptatrienyl-Liganden*
März 2002 Diplom
April 2002 – Mai 2003 Forschungsprojekt in der Gruppe von Prof. Dr. F.E.
Hahn, Institut für Anorganische Chemie der WWU
Titel: *Synthese und Anwendung von Tc-Komplexen*
Januar 2004 – Februar 2007 Doktorarbeit in der Gruppe von Prof. Dr.
M. Albrecht, RWTH Aachen
Title: *Enantiomerenreine β -Diketonate für
lumineszierende helicat-artige Komplexe*
Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2007