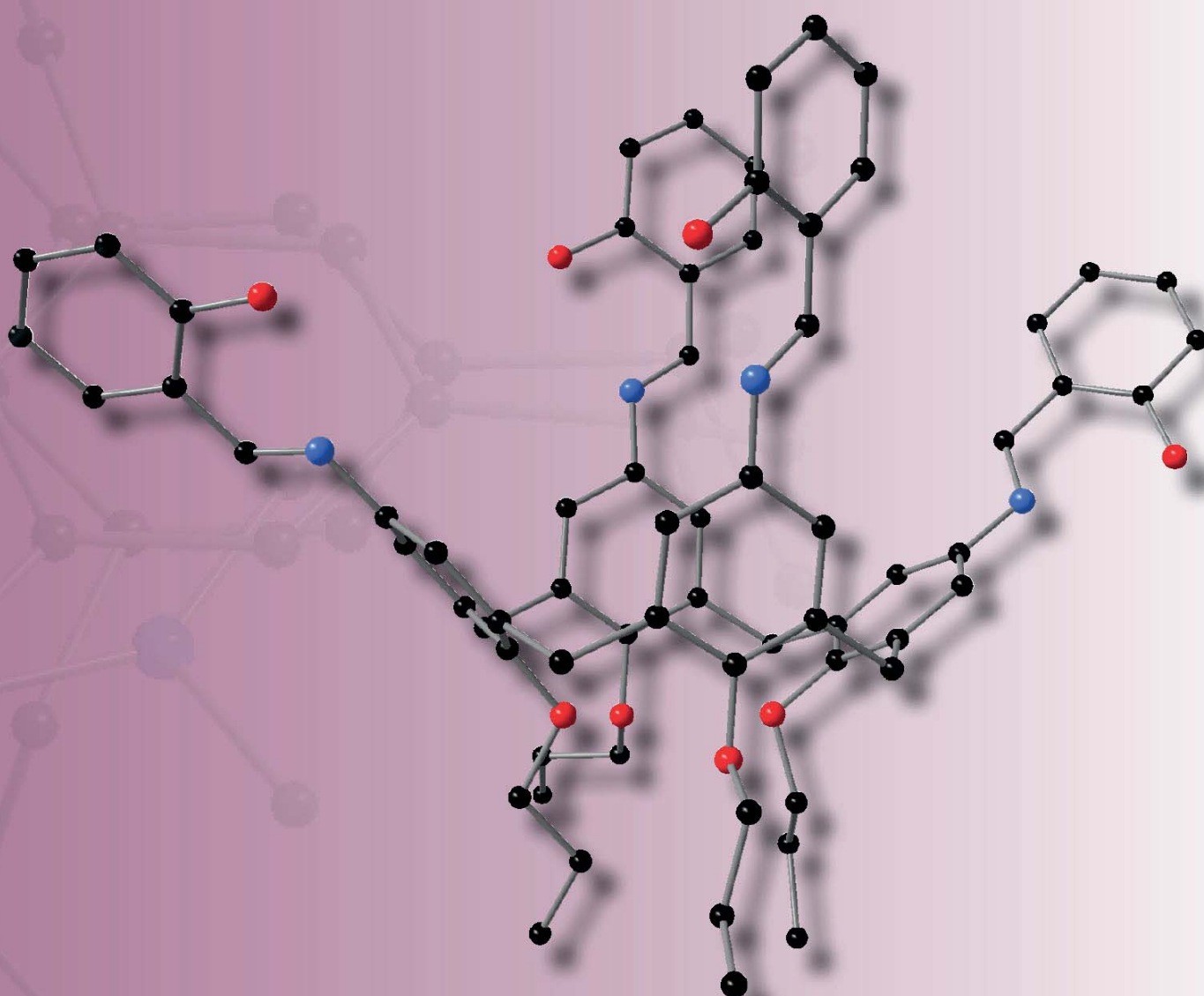


Vanessa W. Grande

Design und Synthese neuartiger organischer Liganden zur gezielten Darstel- lung von 3d/4f-Koordinationsverbindungen



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Design und Synthese neuerartiger organischer Liganden zur gezielten
Darstellung von 3d/4f-Koordinationsverbindungen





**Design und Synthese neuerartiger organischer Liganden zur gezielten
Darstellung von 3d/4f-Koordinationsverbindungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Diplom-Chemikerin Vanessa Wera Grande

aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. Peter Roesky

Referent: Prof. Dr. Annie Powell

Korreferent: Prof. Dr. Mario Ruben

Tag der mündlichen Prüfung: 16.07.2015



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2015

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2015

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2015

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9114-9

eISBN 978-3-7369-8114-0



FÜR MEINE ELTERN

„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker; Er steht auch vor den
Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.“

Marie Curie (1867 bis 1934), Physikerin und Chemikerin, 1903 Nobelpreis Physik, 1911 Chemie.



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. August 2012 bis zum 3. Juni 2015 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Annie Powell durchgeführt.

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie Zitate kenntlich gemacht zu haben. Die Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität eingereicht.



Inhaltsverzeichnis

1. Kurzzusammenfassung.....	1
2. Einleitung.....	3
2.1. Supramolekulare Chemie: Definition, Entstehung	3
2.2. Koordinationschemie.....	4
2.3. O- und N-Donoren in der Koordinationschemie	5
2.3.1. Aminoalkohole	6
2.3.2. Schiff-Basen	9
2.3.3. Catechole	10
2.4. Calixarene.....	11
2.4.1. Allgemeines.....	11
2.4.2. Struktur, Nomenklatur und Synthese	12
2.4.3. Calixarene als Liganden für die Koordinationschemie	14
3. Ziel der Arbeit	21
4. Hauptteil.....	23
4.1. Synthesestrategien der Liganden	23
4.1.1. Syntheserouten der Aminoalkohole	23
4.1.2. Syntheserouten der Schiff-Basen	25
4.1.3. Syntheserouten der Catechole	27
4.1.4. Syntheserouten der Calix[4]arene	28
4.1.1.1. Synthese des <i>cone p-tert</i> -Butylcalix[4]aren	29
4.1.1.2. Syntheseroute des <i>cone</i> 5,11,17,23-Tetraformyl-25,26,27,28-tetra- <i>n</i> -propoxy- calix[4]aren	29
4.1.1.3. Syntheseroute des <i>cone</i> -5,11,17,23-Tetraamino-25,26,27,28-tetra- <i>n</i> -pro- poxycalix[4]aren.....	31
4.1.1.4. Synthese der Calix[4]aren Schiff-Basen.....	33
4.1.1.5. Weitere Reaktionen	40



4.1.4.	Syntheserouten der größeren Calixarene.....	41
4.1.4.1.	Synthese der Calix[8]arene.....	42
4.2.	Synthese der Koordinationsverbindungen.....	47
4.2.1.	Allgemeines.....	47
4.2.2.	[Mn ^{III} ₄ Tb ^{III} ₄ (OH) ₄ (Lig) ₄ (CO ₃) ₂ (DMF) ₆ (H ₂ O) ₆]	49
4.2.3.	[Fe ^{III} ₁₆ (O ₂ CPh) ₁₆ (OMe) ₃₂] · 9 H ₂ O	50
4.2.4.	Ln ^{III} Co ^{II} ₈ (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Er)	53
5.	Zusammenfassung.....	63
6.	Ausblick.....	67
7.	Experimenteller Teil	69
7.1.	Materialien und Vorgehensweisen	69
7.1.1.	Präparative Verfahren, Reagenzien und Lösungsmittel	69
7.1.2.	Analytische Methoden.....	70
7.1.3.	Weitere Laborgeräte	73
7.2.	Synthesevorschriften und analytische Daten	73
7.2.1.	Synthese der Aminoalkohole	73
7.2.2.	Synthese der Schiff-Basen	75
7.2.3.	Synthese der Catechol Derivate	77
7.2.4.	Synthese der Calix[4]arene	79
7.2.5.	Synthese der Calix[6]- und Calix[8]arene.....	93
7.2.6.	Synthese der Koordinationskomplexe.....	99
7.3.	Kristallographische Daten	101
7.3.1.	Cone-5,11,17,23-Tetrakis(ethanol)-imido-25,26,27,28-tetra- <i>n</i> -propoxy-calix[4]aren (17).....	101
7.3.2.	Cone-5,11,17,23-Tetrakis(salicyl)-imido-25,26,27,28-tetra- <i>n</i> -propoxy-calix[4]aren (18).....	103
7.3.3.	Cone-5,11,17,23-Tetrakis(di-tert-butyl-hydroxybenzyl)-imido-25,26,27,28-tetra- <i>n</i> -propoxy-calix[4]aren (20)	105



7.3.4.	5,11,17,23,29,35,41,47-Octaformyl-49,50,51,52,53,54,55,56-octa- <i>n</i> -propoxy-calix[8]aren (29).....	107
7.3.5.	[Mn ^{III} ₄ Tb ^{III} ₄ (OH) ₄ (Lig) ₄ (CO ₃) ₂ (DMF) ₆ (H ₂ O) ₆] (32).....	109
7.3.6.	[Fe ^{III} ₁₆ (O ₂ CPh) ₁₆ (OMe) ₃₂] · 9 H ₂ O (33)	111
7.3.7.	(NHEt ₃) ₃ [DyCo(II) ₈ (μ ₃ -OH) ₈ (μ ₄ -OHO) ₂ (H ₄ Lig) ₂ (DMF) ₈] · 12DMF (34-38) .	113
8.	Abkürzungsverzeichnis	117
9.	Literaturverzeichnis.....	123
10.	Anhang.....	135
10.1.	Curriculum Vitae	135
10.2.	Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	136
10.3.	Danksagung	137





1. Kurzzusammenfassung

In der geschichtlichen Entwicklung der Koordinationschemie wurde ersichtlich, dass Struktur und Aufbau der organischen Liganden essenziell für die selbstorganisierte Synthese von neuartigen Koordinationsverbindungen ist. Durch die Verwendung von mehrzähligen *O*- und *N*-Donoren können, zusätzlich zu Chelateffekten der Liganden, Verbrückungen zwischen einzelnen Metallionen erzeugt werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in erster Linie mit der Darstellung von neuartigen Liganden, die vor allem in der Zukunft eine wichtige Wahl zum Aufbau von 3d/4f-Koordinationsclustern darstellen sollen. Dabei sollte es durch die Struktur des Liganden möglich sein die kooperativen Effekte und die elektronischen Strukturen, sowie die magnetischen Phänomene von 3d/4f-Koordinationsclustern, aufzuklären.

Zu diesen Zwecken wurden verschiedene funktionalisierte Aminoalkohole und zahlreiche neue Schiff-Basen dargestellt. Dazu zählen ein Aminoalkohol-Derivat mit zwei chiralen Zentren, sowie ein mit Diethanol funktionalisiertes Pyridinderivat. Es wurden weiterhin verschiedene aromatische Schiff-Basen, sowie eine Catechol-basierte Schiff-Base dargestellt. Zudem konnten aus bereits bekannten Intermediaten vier neue Calix[4]aren- und eine Calix[8]aren-basierte Schiff-Base dargestellt werden. Die Syntheserouten der Calix[4]- und Calix[8]arene beinhalten weiterhin die Darstellung neuartiger Di-, Tri- und Octaformylcalixarene, sowie die Darstellung eines neuen Octa(hydroxymethyl)calix[8]arens.

In einigen ersten Versuchen konnten einige Calixaren-basierte Liganden zum Aufbau von homometallischen Koordinationsclustern und 3d/4f-Koordinationsverbindungen getestet werden. Dabei konnte eine zyklische $\text{Fe}^{\text{III}}_{16}$ -Verbindung erhalten werden, bei der das verwendete Calixaren nicht in der resultierenden Struktur des Komplexes zu finden ist, sondern die zyklische Struktur des Reaktionsproduktes über einen vermutlichen Templateffekt gesteuert wird. Zudem gelang erstmals die Synthese von Koordinationskomplexen mit einzigartigen Topologien unter Verwendung von Calix[8]arenen. Es konnten Sandwichverbindungen der Form $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}_8$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$) erhalten werden, in denen das Lanthanoid von zwei Ligand- Co^{II}_4 -Einheiten umgeben wird. Mit diesen Komplexen wurden erste magnetische Messungen durchgeführt.





Mit diesen Erkenntnissen wurde ein Meilenstein für die Anfänge dieses neuen Bereichs der Chemie gesetzt. JEAN-MARIE LEHN^{III} und DONALD CRAM^{IV} führten darauf die Begriffe Wirt-Gast-Chemie bzw. supramolekulare Chemie ein. Dabei stellt der Kronenether das Wirtmolekül und das Natriumion den Gast dar. Die Bindungsverhältnisse in solchen Verbindungen können nicht mit den kovalent ausgebildeten Bindungen organischer Moleküle verglichen werden. Diese Wirt-Gast-Moleküle bestehen aus zwei oder mehreren Molekülen oder Ionen, die durch elektrostatische Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Zu diesen Wechselwirkungen zählen Wasserstoffbrückenbindungen, Ionenpaarbindungen, Säure-Base-Wechselwirkungen, Metall-Ligand-Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen.^[2] In den vergangenen Jahren wurden auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie eine Vielzahl neuer Verbindungsklassen synthetisiert. Zu den größten Vertretern zählen hier Kronenether,^[3a-f] Cryptanden,^[4] Cyclodextrine,^[5a-e] Pillararene,^[6a-g] sowie Resorcinarene und Calixarene.^[7a-e] Diese Verbindungsklassen finden heute ein breites Anwendungsspektrum in den Bereichen Medizin, Pharmazie, Forschung und Technik.

2.2. Koordinationschemie

Die Komplexchemie (lateinisch: *complexum*, umarmend, umgeben) oder Koordinationschemie beschäftigt sich mit Verbindungen, die aus einem oder mehreren Zentralteilchen und Liganden aufgebaut sind. Die Zentralteilchen sind meist Übergangsmetalle oder Lanthanoide, da diese aufgrund ihrer freien *d*- bzw. *f*-Orbitale in der Lage sind mit Liganden Reaktionen einzugehen. Bei den Liganden werden zwischen anionischen, kationischen, neutralen und organischen Liganden unterschieden. Die Ansprüche eines organischen Liganden bestehen im Vorhandensein eines gebundenen Atoms, welches freie Elektronenpaare zur Verfügung stellen kann. Beispielsweise werden die Elemente Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel diesen Ansprüchen gerecht. Bei der Verwendung von organischen Liganden in der Koordinationschemie werden vor allem funktionalisierte Moleküle mit Hydroxygruppen, Aminen oder Thiolen verwendet. Abhängig vom verwendeten Metall, Übergangsmetall oder Lanthanoid, können verschiedene Koordinationsumgebungen erzeugt werden.

^{III} JEAN-MARIE PIERRE LEHN: geb. 30.09.1939 in Rosheim (Frankreich), Chemiker und Nobelpreisträger (1987).

^{IV} DONALD JAMES CRAM geb. 22.04.1919 in Chester (USA), † 17.06.2002 in Palm Desert (Kalifornien), Chemiker und Nobelpreisträger (1987)



2.3. O- und N-Donoren in der Koordinationschemie

In der Koordinationschemie werden häufig organische Liganden zum Einsatz gebracht, die über Sauerstoff- oder Stickstoffatome verfügen. Aufgrund der freien Elektronenpaare im gebundenen Zustand können diese koordinative Bindungen zu Metallen ausbilden. Sauerstoff liegt im gebundenen Zustand meist zweibindig, Stickstoff meist dreibindig vor. Man unterscheidet zwischen ein- und mehrzähligen Liganden. Bei einzähligen Liganden bindet nur ein Donor mit einem freien Elektronenpaar zum Metall, bei mehrzähligen binden mehrere Donoren mit mehreren Elektronenpaaren eines Liganden an ein Zentralatom. Einige bekannte Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht einiger mehrzähliger Liganden.

Zähligkeit	Ligand	Struktur
Zweizählig	Ethylendiamin (en)	
	Bipyridin (bipy)	
	Oxalat (ox)	
Dreizählig	Diethylentriamin (dien)	
	Tris (2-aminoethyl)amin (tren)	
Vierzählig	Phthalocyanin (pc)	
	Triethylen-tetraamin (trien)	