Vanessa W. Grande (Autor)

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

https://cuvillier.de/de/shop/publications/7091

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

2. Einleitung

2.1. Supramolekulare Chemie: Definition, Entstehung

In den vergangenen Jahren hat das Interesse an der Synthese neuartiger Verbindungen zum Aufbau supramolekularer Strukturen immer mehr an Bedeutung gewonnen. Als supramolekulare Chemie bezeichnet man die Selbstorganisation oder Assemblierung, sowie die Wirt-Gast-Chemie von Molekülen zu Überstrukturen – den sogenannten Suprastrukturen.

Die Anfänge der supramolekularen Chemie etablierten sich in den 60er Jahren durch die Entdeckung des 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-dien (später: Dibenzo-[18]Krone-6 ***1***) als Nebenprodukt bei der Synthese von ***2*** durch CHARLES PEDERSEN.[I] Abbildung 1 zeigt die entsprechende Reaktionsgleichung für die von PEDERSEN durchgeführte Synthese.

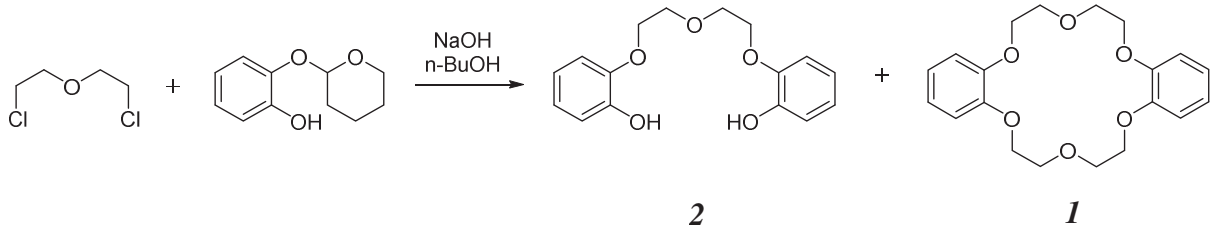


Abbildung 1: Synthese des acyclischen Phenolderivats ***2*** mit Dibenzo-[18]Krone-6 ***1*** als Nebenprodukt nach PEDERSEN.

Durch die Zickzackform der Kohlenstoffatome und der daraus resultierenden Assoziation einer Krone gab PEDERSEN dieser neuen Verbindungsklasse den Namen Kronenether. Die faserartigen Kristalle, der von ihm synthetisierten Verbindung, waren schlecht löslich in Methanol, lösten sich jedoch nach Zugabe von NaOH vollständig auf.[1] In seinem Nobelvortrag 1987 erklärte PEDERSEN dieses damalige Phänomen wie folgt*:*

„It seemed clear to me now that the sodium ion had fallen into the hole in the center of the molecule and was held there by the electrostatic attraction between its positive charge and the negative dipolar charge on the six oxygen atoms symmetrically arranged around it in the polyether ring“[II]

[I] CHARLES JOHN PEDERSEN: geb. 3.10.1904 in Busan (Südkorea), † 26.10.1989 in Salem (New Jersey), Chemiker und Nobelpreisträger (1987).

[II] Zitat Nobelvortrag 1987: C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed*. **1988**, *27*, 1021-1027.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

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).

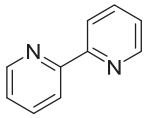
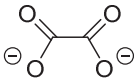
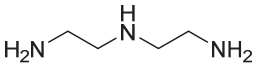
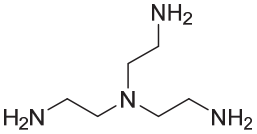
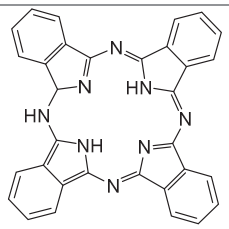
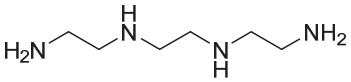
[IV] DONALD JAMES CRAM geb. 22.04.1919 in Chester (USA), † 17.06.2002 in Palm Desert (Kalifornien), Chemiker und Nobelpreisträger (1987)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

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 mehrzähnigen Liganden. Bei einzähnigen Liganden bindet nur ein Donor mit einem freien Elektronenpaar zum Metall, bei mehrzähnigen binden mehrere Donoren mit mehreren Elektronenpaaren eines Liganden an ein Zentralatom. Einige bekannte Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht einiger mehrzähniger Liganden.

Zähnigkeit	Ligand	Struktur
Zweizähnig	Ethylendiamin (en)	
	Bipyridin (bipy)	
	Oxalat (ox)	
Dreizähnig	Diethylentriamin (dien)	
	Tris (2-aminoethyl)amin (tren)	
Vierzähnig	Phthalocyanin (pc)	
	Triethylen-tetraamin (trien)	

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Generell ist es natürlich auch möglich, dass der Ligand über *N*- und *O*-Donoren verfügt. Zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise EDTA (Ethylendiamin-tetraacetat), Aminoalkohole und Schiff-Basen.

2.3.1. Aminoalkohole

Aminoalkohole verfügen über Hydroxy- und primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppen. Zu den bekanntesten Aminoalkoholen zählen Mono-, Di- und Triethanolamin, sowie Mono-, Di- und Triisopropanolamin. Aminoalkohole als Liganden finden ein breites Anwendungsspektrum in der Koordinationschemie. POWELL *et al.* publizierte eine Vielzahl neuer Koordinationskomplexe unter Verwendung von Aminoalkoholen.[8a-e] Ausgehend von trinuklearem $[Fe_3O(O_2CPh)_6(H_2O)_3] \cdot (O_2Ph)$ und Yb-Nitrat oder Triflat Salzen konnten $Fe^{III}Yb^{III}$-Komplexe unter Verwendung verschiedener Aminoalkohole dargestellt werden. Abbildung 2 zeigt die Variierung der verwendeten Liganden, dabei spielt vor allem die Einführung eines chiralen Zentrums eine bedeutende Rolle.

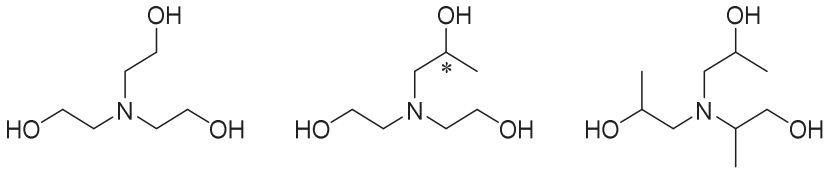


Abbildung 2: Links: Triethanolamin ($teaH_3$); Mitte: 1-[N,N-bis-(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-propanol (Me-$teaH_3$); Rechts: Triisopropanolamin ($tipH_3$).[8a]

Mit Triethanolamin konnte unter Verwendung von Ytterbiumtriflat ein Fe_3Yb_2 und unter Verwendung von Ytterbiumnitrat ein octanuklearer Fe_5Yb_3 Komplex dargestellt werden. Durch Austausch von $teaH_3$ durch den chiralen Liganden Me-$teaH_3$ konnten unter Verwendung von Ytterbiumnitrat die Komplexe Fe_4Yb_2 und unter Verwendung des Triflats Fe_3Yb_2 dargestellt werden. Durch weitere Variation der Fe^{III}-Quelle konnte mit Fe^{III}-Triflat und Ytterbiumtriflat ein Fe_4Yb_2 Komplex erhalten werden. Unter Verwendung der entsprechenden Nitrate wurde ein $Fe_{10}Yb_{10}$ Komplex erhalten. Weiterhin konnte durch Substitution des $teaH_3$ durch $tipH_3$ ein dinuklearer Fe_2 Komplex dargestellt werden.[8a] Eine Übersicht dieser Synthesewege ist in Abbildung 3 aufgezeigt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

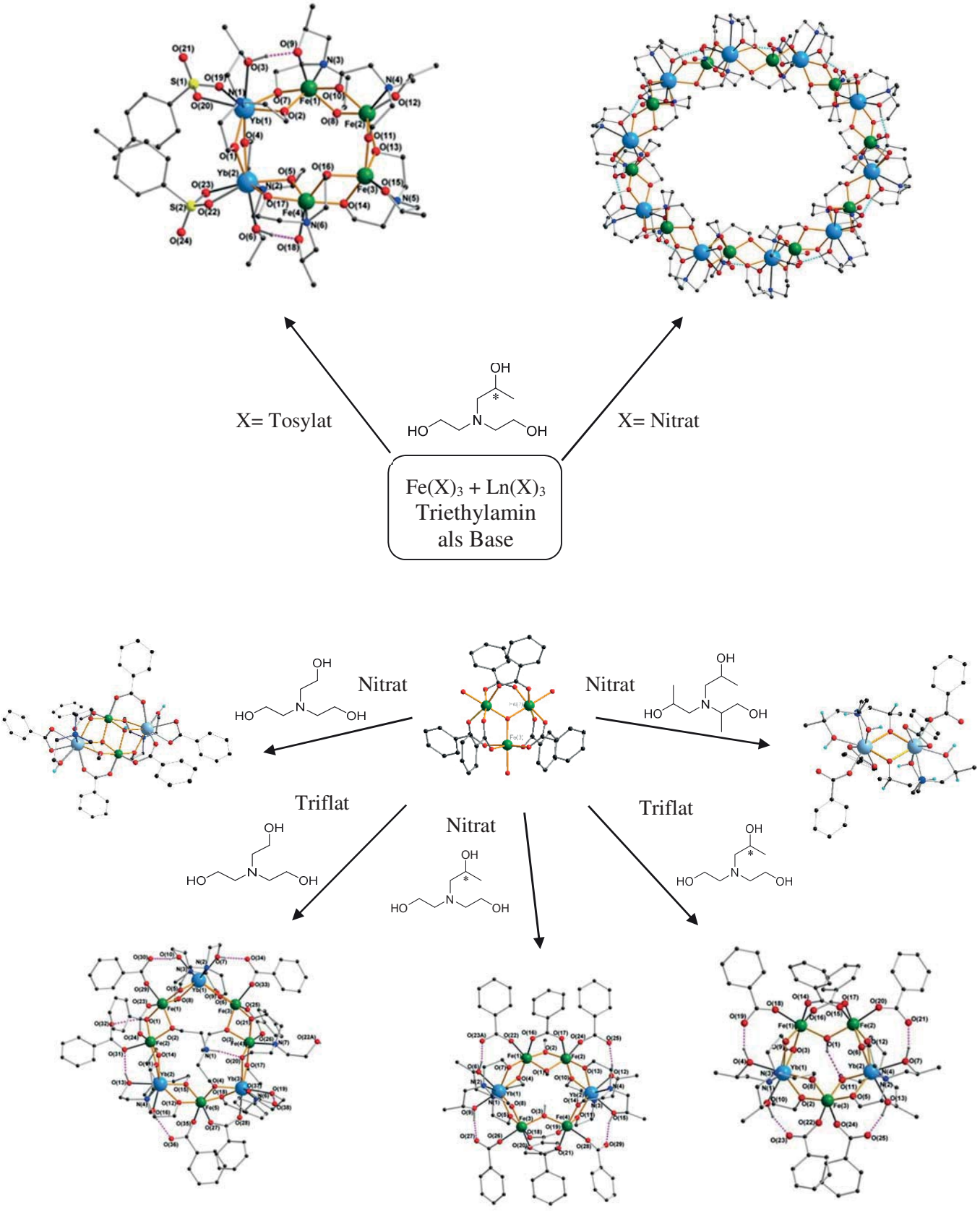
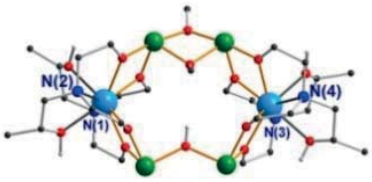
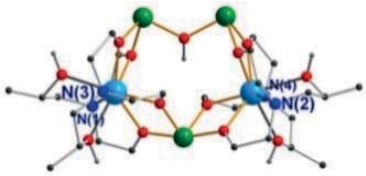
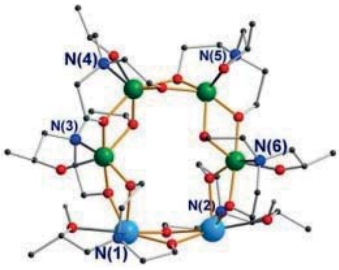
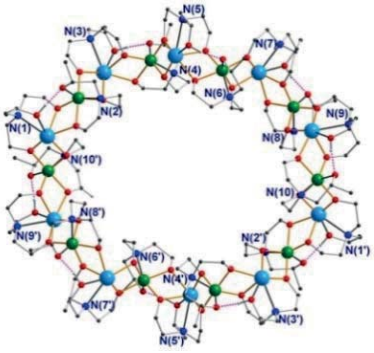


Abbildung 3: Synthesewege der verschiedenen $Fe^{III}Yb^{III}$ Komplexe.[8a]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Weiterhin konnte POWELL *et al.* zeigen, dass die Chiralität des Liganden wichtig für die Stabilität verschiedener Koordinationsverbindungen ist. Die in Tabelle 2 aufgezeigten Komplexe wurden alle mit racemischem Me-teaH$_3$ als Ligand dargestellt, wobei nicht immer eine perfekte Trennung der Enantiomeren stattgefunden hat. Nur bei $Fe_{10}Ln_{10}$ findet eine vollständige Trennung der Enantiomeren statt, wobei eine Seite nur aus S-Enantiomeren und die andere Seite nur aus R-Enantiomeren des Liganden aufgebaut ist.

Tabelle 2: Übersicht einiger dargestellter Verbindungen mittels Me-teaH$_3$ und die erhaltenen Enantiomerenverteilungen.[8a]

Verbindung	Ligand	Enantiomer(e)
	1 2 3 4	55% R / 45% S R S S
	1 2 3 4	62% S / 38% R 50% S / 50% S 62% R / 38% S S
	1 2 3 4 5 6	S S S 64% R / 36% S R S
	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10	R R S S R R S S R R

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2.3.2. Schiff-Basen

Schiff'sche Basen können durch die Umsetzung eines Carbonyls (Aldehyd oder Keton) mit einem primären Amin in einer nucleophilen Additionsreaktion erhalten werden. Eine mögliche Koordination der funktionellen Gruppen der Schiff-Basen mit einem Metall kann über ein freies Elektronenpaar des Stickstoffatoms, und je nach Funktionalisierung über beispielsweise ein freies Elektronenpaar eines Sauerstoffatoms oder eines Schwefelatoms stattfinden. Wie die Aminoalkohole finden auch Schiff-Basen als Liganden Anwendung in der Koordinationschemie. Dabei konnten POWELL *et al.* unter anderem die Koordinationskomplexe Co_2Dy_2 und Co_2Y_2 unter Verwendung einer Schiff-Base darstellen. Die Schiff-Base, die ausgehend von *o*-Vanillin und 2-Aminophenol synthetisiert wurde, besitzt zwei *Pockets*, die mit Metallen oder Lanthanoiden bestückt werden können (Abbildung 4).[9, 10]

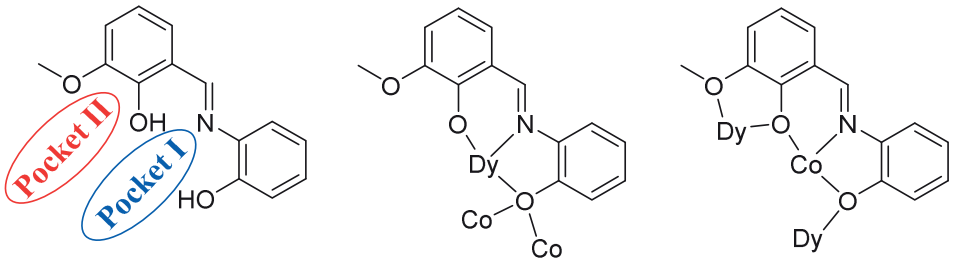


Abbildung 4: Schiff-Base mit zwei *Pockets* (links) und mögliche Koordination mit Metallen und Lanthanoiden (Mitte und rechts).[9]

POWELL *et al.* publizierte ein weiteres Beispiel mit Schiff-Basen als Liganden in der Koordinationschemie.[11] Dabei konnte ein dinuklearer Fe^{III}-Komplex in einer Eintopfsynthese ohne vorherige separate Synthese der Schiff-Base mit *o*-Vanillin und 3-Amino-1-propanol dargestellt werden.

Weiterhin wurde ein $(Cu_3Dy_3)_2$ Komplex in einer zweistufigen Synthese dargestellt.[12] Dabei wurde in einer Vorstufe mit 2-Hydroxy-3-(hydroxymethyl)-5-methyl-Benzaldehyde, Propylendiamin und $Cu(OAc)_2$ der Schiff-Basen-Komplex $CuL \cdot H_2O$ erhalten, der dann in einem weiteren Schritt mit den Ln-Nitraten (Ln = Gd, Tb, Dy) zu den entsprechenden hexanuklearen Komplexen umgesetzt werden konnte. Abbildung 5 zeigt die Struktur des Schiff-Base-Komplexes $CuL \cdot H_2O$, sowie die des hexanuklearen $(Cu_3Dy_3)_2$ Komplexes. Die Struktur der dargestellten Verbindung erinnert hier an einen Propeller (Abbildung 5).[12]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

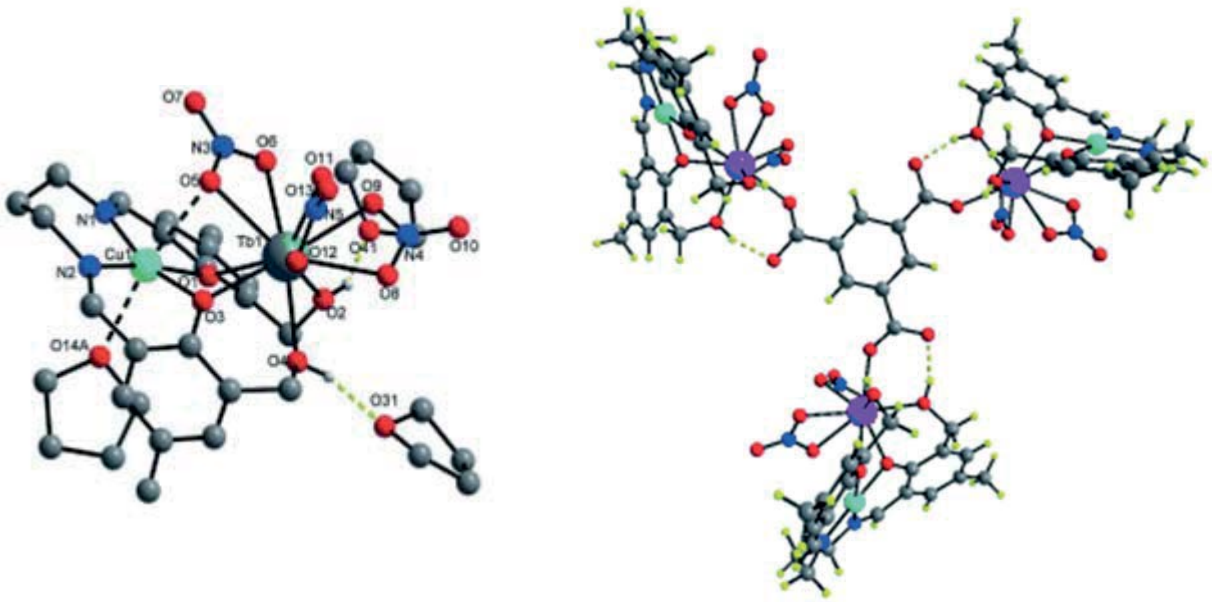


Abbildung 5: Struktur des Schiff-Basen-Komplex CuL · H_2O (links) und des $(Cu_3Dy_3)_2$ Komplexes (rechts).[12]

2.3.3. Catechole

Die Synthese von funktionalisierten Catechol-basierten Koordinationskomplexen wurde bereits mehrfach publiziert. Dabei konnte COUCOUVANIS *et al.* mehrere Catechole und mittels dieser eine Vielzahl verschiedener Komplexe darstellen.[13a-d] Die Synthese der Liganden umfasst ausgehend von Veratrol zunächst eine vierstufige Synthese der entsprechenden Schiff-Basen. Dabei konnte COUCOUVANIS *et al.* einige Schiff-Basen-Derivate darstellen (Abbildung 6).

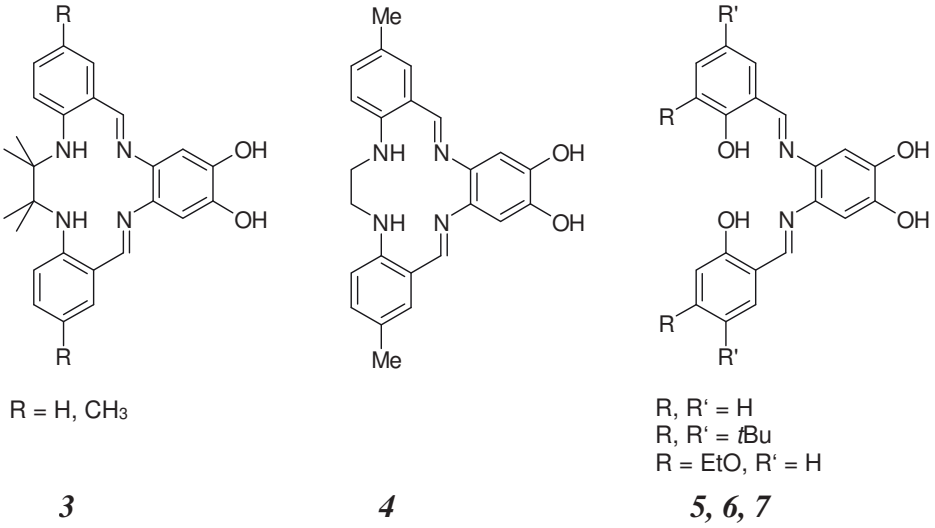


Abbildung 6: Übersicht der Catecholderivate H_2EtC ***3***, $H_2TAD(OH)_2$ ***4*** und $H_2(R_2R'_2SALPHEN(OH)_2)$ ***5***.[13a-d]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Mittels der Schiff-Basen ***3*** und ***4*** konnten die entsprechenden Ni^{2+} und Co^{2+}-Komplexe dargestellt werden. Außerdem konnten mit ***4*** Komplexe der Form $M[M'(TAD\text{-}(O)_2)]_2^{2-}$ mit $M = Mo_2\text{-}(\mu\text{-}S)_2(O)_2]^{2+}$, VO^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} und $M' = Co^{2+}$, Ni^{2+} erhalten werden. Weiterhin konnte COUCOUVANIS mit ***5***, ***6*** und ***7*** Komplexe der Form $[Mo_2O_5(M(R_2R'_2SALPHEN(O_2))_2]^{2-}$ darstellen.[13a-d]

2.4. Calixarene

2.4.1. Allgemeines

Bereits im Jahr 1872 beschäftigte sich der deutsche Chemiker ADOLF VON BAEYER[V] mit der Synthese zwischen Aldehyden einschließlich Formaldehyd und Phenolen. Eine Charakterisierung der erhaltenen „kittartigen Substanz“, wie sie von BAEYER beschrieben wurde, konnte zu diesem Zeitpunkt nicht stattfinden. Später fand L. BAEKELAND[VI] heraus, dass diese Reaktionsprodukte polymerisiert werden können. Er vermarktete diese später unter dem Namen *Bakelit*,[14] dem ersten kommerziell erhältlichen Kunststoff.[15] Motiviert durch den Erfolg von *Bakelit* fanden die österreichischen Chemiker A. ZINKE[VII] und E. ZIEGLER[VIII] im Jahr 1944 beim Härtungsprozess von Phenol-Formaldehyd-Harzen[16] einen nicht identifizierbaren hochschmelzenden Feststoff. Später konnte JOHN CORNFORTH zeigen, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt aus *para-tert*-Butylphenol und Formaldehyd um eine tetramere zyklische Verbindung handelt.[17] In den frühen 70er Jahren auf der Suche nach molekularen *Baskets* wurde DAVID GUTSCHE auf diese zyklischen Verbindungen aufmerksam. Er suchte nach leicht zugänglichen Verbindungen, die eine Korb-ähnliche Struktur aufweisen. Die damals bereits bekannten Cyclodextrine sind nur durch Isolierung über natürliche Quellen zugänglich. Die über die Laborsynthese leicht zugänglichen Kronenether hingegen weisen zwar

[V] JOHANN FRIEDRICH WILHELM ADOLF VON BAEYER geb. 31.10.1835 in Berlin, † 20.08.1917 in Starnberg (Bayern), Chemiker und Nobelpreisträger (1905).

[VI] LEO HENDRIK BAEKELAND geb. 14.11.1863 in Gent (Belgien), † 23.02.1944 in New York, Chemiker und Erfinder des Kunststoffes *Bakelit.*

[VII] ALOIS ZINKE geb. 1882 in Bärnbach (Steiermark), † 1963 in Graz, Chemiker.

[VIII] ERICH ZIEGLER geb. 1912 in Marburg, † 1993 in Graz, Chemiker.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

eine zyklische, aber eher scheibenförmige Struktur auf. Die durch ZINKE erhaltenen Verbindungen erfüllten hingegen all diese Kriterien, womit der Durchbruch der Calixarenchemie stattgefunden hatte.

2.4.2. Struktur, Nomenklatur und Synthese

Als Calixarene bezeichnet man zyklische Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit *para* substituierten Phenolen. Der Name wurde 1975 durch GUTSCHE aufgrund der kelchartigen Gestalt (*calix* = Kelch, griechisch, *aren* aufgrund der aromatischen Einheiten) vergeben.[18] Abbildung 7 zeigt zur Verdeutlichung den Vergleich der Struktur eines Calixarens mit einem Kelch.

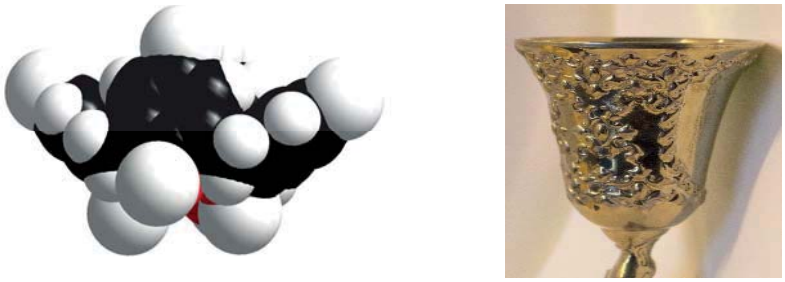


Abbildung 7: Vergleich der Struktur eines Calixarens mit einem Kelch.

Calixarene können aus vier oder mehreren Phenoleinheiten bestehen. Die Anzahl der Phenoleinheiten findet sich im entsprechenden Namen in der eckigen Klammer zwischen *Calix* und *aren* wieder. Von GUTSCHE wurde bezüglich der Nomenklatur der Calixarene eine eigene systematische Nummerierung der einzelnen Kohlenstoffatome empfohlen.

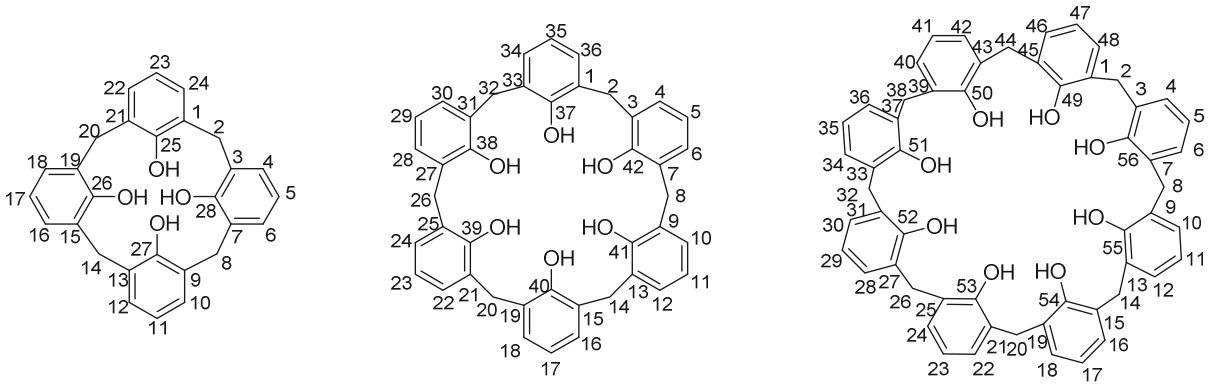


Abbildung 8: Nummerierung der Kohlenstoffatome der Calix[*n*]arene mit *n* = 4, 6 und 8.[17]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.