

Koordinationsverbindungen neuartiger C_2 - und
 C_3 -symmetrischer Liganden mit Ti(IV), Fe(III), Y(III) und Zr(IV)
für die Anwendung als Radiopharmaka

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen
University zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

David Sommer, M. Sc.

aus

Grevenbroich

Berichter: Frau Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Iris m. Oppel
Herr Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Markus Albrecht

Tag der mündlichen Prüfung: 24. November 2023

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar.

Abstract

The present dissertation, entitled „Coordination Complexes of novel C_2 - and C_3 -symmetric ligands with Ti(IV), Fe(III), Y(III) and Zr(IV) for application as radiopharmaceuticals”, focuses on the development and characterization of innovative chelators featuring catechol groups, designed to selectively form coordination complexes, particularly with Ti(IV) and Zr(IV). The C_2 -symmetric ligands are based on dipicolinic acid or chelidamic acid, incorporating flexible linkers with imine groups for binding to the catechol functions. Their selective reactions with Fe(III) and Y(III) for the formation of coordination dimers is discussed. Additionally, discrete complexes resulting from reactions with various Zr(IV) salts are described in detail. A critical examination of the possibilities and limitations of employing these ligands, especially in the medical context as radiopharmaceuticals for PET scans, leads to ligand optimization towards C_3 -symmetric imine ligands based on TREN.

Subsequent experiments elucidate, how these ligands can react with titanium compounds into monometallic, cationic, or heterobimetallic titanium complexes. A discussion on the stability of the imine bond under physiological conditions ultimately leads to the conceptualization of a final ligand model based on amine groups instead of imine groups. It is demonstrated that their reaction with Ti(IV) precursors can be controlled by adequate basicity, enabling the selective formation of either monometallic titanium coordination compounds or heterobimetallic Ti-Ca-complexes, which could be promising radiopharmaceuticals for PET scan after ^{45}Ti -labeling.

Consideration of additional functional groups for potential binding to biomolecules for specific tissue targeting is also addressed.

In summary, this work encompasses a comprehensive discussion of eight newly developed chelators and two ligands already known in the literature, along with their new coordination complexes with Fe(III), Y(III), Zr(IV) and primarily Ti(IV), including the presentation of 25 new crystal structures.

Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Koordinationsverbindungen neuartiger C_2 - und C_3 -symmetrischer Liganden mit Ti(IV), Fe(III), Y(III) und Zr(IV) für die Anwendung als Radiopharmaka“ widmet sich der Entwicklung und Charakterisierung innovativer Chelatoren, welche über terminale Catecholgruppen verfügen und sich gezielt mit insbesondere Ti(IV) und Zr(IV) zu Koordinationsverbindungen umsetzen lassen. Die C_2 -symmetrischen Liganden sind auf Grundlage von Dipicolinsäure beziehungsweise Chelidamsäure konzipiert und weisen flexible Linker mit Imin-Gruppen zur Bindung an die Catecholfunktionen auf. Mit ihnen wird die selektive Umsetzung mit Fe(III) und Y(III) zu Koordinationsdimeren erörtert. Des Weiteren werden diskrete Komplexe als Produkte ihrer Reaktionen mit verschiedenen Zr(IV)-Salze detailliert beschrieben. Die kritische Auseinandersetzung hinsichtlich der Möglichkeiten und Limitierungen des Einsatzes der Liganden, insbesondere für die Verwendung im medizinischen Kontext als Radiopharmaka im PET-Scan, führt zur Optimierung der Liganden in Richtung C_3 -symmetrischer Imin-Liganden auf Basis von TREN.

In nachfolgenden Experimenten wird dargelegt, wie sie zu monometallische, kationische oder heterobimetallische Titankomplexe umgesetzt werden können. Die Diskussion über die Stabilität der iminischen Bindung unter physiologischen Bedingungen führt schließlich zur Konzeption eines finalen Ligandenmodells auf Basis von Chelatoren mit aminischen statt der Imin-Gruppen. Es wird gezeigt, dass es möglich sein wird, ihre Umsetzung mit Ti(IV)-Präkursoren durch eine ausreichende Basizität so zu steuern, dass selektiv entweder monometallische Ti-Koordinationsverbindungen oder heterobimetallische Ti-Ca-Komplexe entstehen, die nach ^{45}Ti -Markierung als vielsprechende Radiopharmaka im PET-Scan geeignet sein könnten. Eine Berücksichtigung weiterer funktioneller Gruppen für eine potenzielle Bindung an Biomoleküle zur spezifischen Zielgewebsadresse erfolgt ebenso.

Zusammenfassend umfasst diese Arbeit die ausführliche Diskussion über acht neu entwickelte Chelatoren sowie zwei bereits in der Literatur bekannte Liganden und ihren neuen Koordinationsverbindungen mit Fe(III), Y(III), Zr(IV) und vor allem Ti(IV), einschließlich der Vorstellung 25 neuen Kristallstrukturen.

Für Jana

Die mit dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurden in dem Zeitraum Oktober 2020 bis August 2023 im Arbeitskreis „Supramolekulare Koordinationschemie und Funktionsmaterialien“ unter der Leitung von Prof. Dr. Iris. M. Oppel am Institut für Anorganische Chemie (IAC) der RWTH Aachen University erzielt.

Posterbeitrag:

Synthesis of novel ligands for the coordination of titanium, scandium, yttrium, and zirconium for medical use as radiopharmaceuticals and theragnostics,

D. Sommer, R. Mittelstedt, E. Temur, N. Schmit, I. M. Oppel

SupraChem 2022, Mainz, Deutschland, **2022**.

Einige der Resultate dieser Dissertation wurden zuvor im Rahmen von Forschungsprojekten und Bachelorarbeiten beschrieben:

Bernd Willem Schoofs: „Darstellung eines C_2 -symmetrischen Liganden zur Komplexierung von Ti(IV)-Ionen“, Forschungsbericht, April 2021.

Philippe Schumacher: „Koordinationsverbindungen neuartiger, chelatisierender Liganden mit Übergangsmetallen“, Bachelorarbeit, September 2021.

Rik Mittelstedt: „Darstellung eines C_2 -symmetrischen Liganden zur Komplexierung von Ti(IV)-Ionen“, Bachelorarbeit, Januar 2022.

Nathalie Schmit: „Umsetzung neuartiger C_2 -symmetrischer Liganden zur Komplexierung von Zr(IV)-Ionen“, Bachelorarbeit, Juni 2022.

Rik Mittelstedt: „Koordinationsverbindungen neuartiger C_2 -symmetrischer Liganden mit Ti(IV)-Ionen“, Forschungsarbeit, Juli 2022.

Eren Temur: „Darstellung und Charakterisierung von Koordinationsverbindungen ausgewählter Metalle mit dem Liganden e-CIDA“ Forschungsbericht, August 2022.

Maximilian Hofmeister, „Umsetzung neuartiger C_2 -symmetrischer Liganden zur Komplexierung dreiwertiger Metallkationen“, Bachelorarbeit, September 2022.

Maximilian Hofmeister, „C₂-symmetrische propylenverbrückte Liganden zur Anwendung im PET-Scan“, Forschungsarbeit, Februar 2023.

Ben Justus Ebel, „Synthesis and characterisation of novel ligands for titanium(IV) coordination“, Forschungsarbeit, März 2023.

Lukas Gruszien, “Synthesis of new TREN-based ligands for the coordination of Ti(IV) used on PET scans”, Forschungsarbeit, August 2023.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis.....	VII
Schemataverzeichnis	XII
Verbindungsverzeichnis	XV
Abkürzungsverzeichnis.....	XVII
1 Einleitung	19
1.1 Supramolekulare Chemie in der medizinischen Anwendung	19
1.2 Positronen-Emissions-Tomographie (PET)	20
1.3 Radionuklide und Tracer	22
1.4 Chelatoren für ⁴⁵ Ti für die Anwendung im PET-Scan	25
1.5 Chelatoren-Konzepte zum Start der eigenen Forschung	27
2 Aufgabenstellung.....	30
3 Ergebnisse und Diskussion	31
3.1 Dicolin- und Chelidamsäurebasierte Liganden.....	31
3.1.1 Synthese und Charakterisierung	31
3.1.2 Koordinationsverbindungen der Liganden e-(H ₄)CIDA, p-(H ₄)CIDA, e-(H ₄)CICA und p-(H ₄)CICA - allgemein	45
3.1.3 Fe(III)-Komplexe	48
3.1.4 Zr(IV)-Komplexe	53
3.1.5 Y(III)-Komplexe	75
3.1.6 Ti(IV)-Komplexe	83
3.1.7 Zwischenfazit	89
3.2 TREN-basierte Liganden	90
3.2.1 Synthese und Charakterisierung	90
3.2.2 Mono- und heterobimetallische Ti(IV)-Koordinationsverbindung der Trisimin- Liganden	100
3.2.2.1 Koordinationsverbindung mit (H ₆)Cl _m TREN	100
3.2.2.2 Koordinationsverbindung mit (H ₆)Br ₃ Cl _m TREN	114

3.2.2.3	Koordinationsverbindungen mit $(H_3)Br_3Me_3Cl_mTREN$	120
3.2.3	Mono- und heterobimetallische Koordinationsverbindungen mit der Trisamin-Liganden.....	Ti(IV) 125
3.2.3.1	Koordinationsverbindungen mit $(H_9)CA_mTREN$	125
3.2.3.2	Koordinationsverbindungen mit $(H_9)Br_3CA_mTREN$	143
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	157
5	Experimenteller Teil.....	167
5.1	Analytische Methoden.....	167
5.1.2	Massenspektrometrie.....	167
5.1.3	REM-EDX.....	167
5.1.4	Einkristalldiffraktometrie.....	168
5.2	Synthesen.....	169
5.2.1	Verwendete Chemikalien.....	169
5.2.2	Biscatechol-Liganden auf Basis von Dipicolin- bzw. Chelidamsäure.....	169
5.2.3	Triscatechol-Liganden auf Basis von TREN.....	176
5.2.4	Koordinationsversuche mit Biscatechol-Liganden auf Basis von Dipicolin- bzw. Chelidamsäure.....	181
5.2.5	Koordinationsversuche mit Triscatecholimin-Liganden auf Basis von TREN.....	184
5.2.6	Koordinationsversuche mit Triscatecholamin-Liganden auf Basis von TREN.....	189
6	Literaturverzeichnis.....	200
7	Anhang.....	204
7.1	NMR-Spektren.....	204
7.2	Kristallographische Daten.....	222
7.3	Ergänzende Daten zu den vorgestellten Verbindungen.....	234
7.4	EDX-Messungen.....	241
7.5	ESI-Massenspektrometrie.....	244
	Danksagung.....	259
	Curriculum Vitae.....	261
	Eidesstattliche Erklärung.....	262

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Schematische Darstellung eines β^+ -Zerfalls und Annihilation.....	21
Abbildung 1-2: Zusammenstellung verschiedener möglicher Erkennungsereignisse (PET)..	21
Abbildung 1-3: Klinisches Beispiel für die integrierte PET/MRT-Hybridbildgebung.	22
Abbildung 1-4: Chelatoren auf Basis von Salen- und Salan-Liganden.....	26
Abbildung 1-5: Chelator Dipicloninsäure. Kristallstruktur von [(salen)Ti(dipic)].....	26
Abbildung 3-1: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von <i>e</i> -(H_4)CIDA (6e).....	32
Abbildung 3-2: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von <i>p</i> -(H_4)CIDA (6p).	34
Abbildung 3-3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren <i>e</i> -(H_4)CIDA (6e), <i>e</i> -(H_4)CICA (11e), <i>p</i> -(H_4)CIDA (6p), <i>p</i> -(H_4)CICA (11p).....	36
Abbildung 3-4: Farben der Lösungen verschiedene Ligande auf Basis von DA und CA.....	38
Abbildung 3-5: Kristallstruktur von 4e · HCl.	39
Abbildung 3-6: Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von 4e · HCl.	40
Abbildung 3-7: schwache Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von 4e · HCl.	41
Abbildung 3-8: Kristallstruktur von 11e	42
Abbildung 3-9: Bindungswinkel in der Catecholimingruppe in der Kristallstruktur von 11e	42
Abbildung 3-10: Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von 11e	43
Abbildung 3-11: schwache Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von 11e	44
Abbildung 3-12: Kristallstruktur von 14 · 4 H_2O · 4 DMF.....	48
Abbildung 3-13: Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von 14 · 4 H_2O · 4 DMF.....	49
Abbildung 3-14: Koordinationsumgebung von Fe(III) in Verbindung 14 · 4 H_2O · 4 DMF.....	51
Abbildung 3-15: Kristallstruktur von 19 · 3 H_2O · 3 DMF.	54
Abbildung 3-16: Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von 19 · 3 H_2O · 3 DMF.	56
Abbildung 3-17: Koordinationsumgebung von Zr(IV) in 19 · 3 H_2O · 3 DMF.....	57
Abbildung 3-18: Ideale Polyeder für die Koordinationszahl KoZ = 8.	57
Abbildung 3-19: Donoratome der Koordinationsumgebung an Zr(IV) in 19 · 3 H_2O · 3 DMF.	58
Abbildung 3-20: Kristallstruktur von 20 · 2 H_2O · DMF.	59
Abbildung 3-21: Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von 20 · 2 H_2O · DMF.	60
Abbildung 3-22: Koordinationsumgebung von Zr(IV) in 20 · 2 H_2O · DMF.....	61
Abbildung 3-23: Donoratome der Koordinationsumgebung an Zr(IV) in 20 · 2 H_2O · DMF....	62
Abbildung 3-24: Kristallstrukturen von 21 ^{DMSO} · H_2O · 7 DMSO und 21 ^{DMF} · 5 DMF.....	63
Abbildung 3-25: Wasserstoffbrücken in 21 ^{DMSO} · H_2O · 7 DMSO und 21 ^{DMF} · 5 DMF.....	65
Abbildung 3-26: Koordinationsumgebungen in 21 ^{DMSO} · H_2O · 7 DMSO und 21 ^{DMF} · 5 DMF..	65
Abbildung 3-27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Umsetzung von 6p bzw. 11p mit $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (18)..	67

Abbildung 3-28: aromatischen Signale der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Umsetzung von 6p bzw. 11p mit $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (18)	68
Abbildung 3-29: Kristallstruktur von 22 · 3 DMF	70
Abbildung 3-30: Wasserstoffbrücken in 22 · 3 DMF	71
Abbildung 3-31: Koordinationsumgebungen von Zr(IV) in 22 · 3 DMF.	71
Abbildung 3-32: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 10p · H_2SO_4	72
Abbildung 3-33: Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von 10p · H_2SO_4	73
Abbildung 3-34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Umsetzung von 6p bzw. 11p mit $\text{Y}(\text{AcO})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (23)...75	
Abbildung 3-35: Kristallstrukturen von 24 ^{DMF} · 4 DMF	77
Abbildung 3-36: Asymmetrische Einheit von Verbindung 24 ^{DMF} · 4 DMF.	78
Abbildung 3-37: Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von 24 ^{DMF} · 4 DMF.	78
Abbildung 3-38: Koordinationsumgebungen von Y(III) und $\text{Y}_2(\text{ca}^{2-})_2$ -Strukturmotiv in 24 ^{DMF} · 4 DMF	79
Abbildung 3-40: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Umsetzungen 6p mit $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (23) vs. TiCl_4 (27)..84	
Abbildung 3-41: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Umsetzung von 11p , 6p , 11e bzw. 6e mit TiCl_4 (27)	86
Abbildung 3-42: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Umsetzung von 6p mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (30) und den Alkalicarbonaten.....	87
Abbildung 3-43: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren Triscatecholimin-Liganden $(\text{H}_3)\text{Br}_3\text{Me}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (51), $(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (49) und $(\text{H}_6)\text{Cl}_m\text{TREN}$ (44).	92
Abbildung 3-44: Kristallstruktur von 44	94
Abbildung 3-45: Catecholgruppen in der Kristallstruktur von 44	94
Abbildung 3-46: Kristallstruktur von F	95
Abbildung 3-47: Catecholgruppen in der Kristallstruktur von 49	95
Abbildung 3-48: Kristallstruktur von 51	96
Abbildung 3-49: Endständige Gruppen der Ligandenarm in der Kristallstruktur von 51	96
Abbildung 3-50: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Liganden $[(\text{H}_9)\text{Br}_3\text{Me}_3\text{CA}_m\text{TREN}]\text{Cl}_3$ (52 · 3 HCl), $[(\text{H}_{12})\text{Br}_3\text{CA}_m\text{TREN}]\text{Cl}_3$ (50 · 3 HCl) und $[(\text{H}_{12})\text{CA}_m\text{REN}]\text{Cl}_3$ (45 · 3 HCl).	97
Abbildung 3-51: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Reaktionen von $(\text{H}_6)\text{Cl}_m\text{TREN}$ (44) mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (30) und verschiedene Metallchloride	100
Abbildung 3-52: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Reaktionen von $(\text{H}_6)\text{Cl}_m\text{TREN}$ (44) mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (30) und $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (57) bzw. $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (55).	102
Abbildung 3-53: Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\text{44}(\text{dmsO})] \cdot \text{DMSO}$	104
Abbildung 3-54: Koordinationsumgebung: Ti(IV)-Kation in $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\text{44}(\text{dmsO})] \cdot \text{DMSO}$	105
Abbildung 3-55: Koordinationsumgebung: Ca(II)-Kation in $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\text{44}(\text{dmsO})] \cdot \text{DMSO}$	105
Abbildung 3-56: Vergleich zweier kristallographische Lösungen $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\text{44}(\text{dmsO})] \cdot \text{DMSO}$ vs. $[\text{Ti}(\text{c-Cl})(\text{H}_3)\text{44}] \cdot 2 \text{DMSO}$	106
Abbildung 3-57: Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\text{44}]_2[\text{MnCl}_4] \cdot 4 \text{DMSO}$	108

Abbildung 3-58: Packung im Kristall von $[\text{Ti}(\text{H}_3\mathbf{44})_2[\text{MnCl}_4] \cdot 4 \text{ DMSO}$	108
Abbildung 3-59: Koordinationsumgebung: Ti(IV)-Kation in $[\text{Ti}(\text{H}_3\mathbf{44})_2[\text{MnCl}_4] \cdot 4 \text{ DMSO}$	109
Abbildung 3-60: Koordinationsumgebung: Mn(II)-Kation in $[\text{Ti}(\text{H}_3\mathbf{44})_2[\text{MnCl}_4] \cdot 2 \text{ DMSO}$	110
Abbildung 3-61: Kristallstruktur von $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}\}_2] \cdot 2 \text{ DMSO}$ (61).	110
Abbildung 3-62: Schematische Darstellung des Liganden $(\text{H}_6)\text{-Ltren}^0$ und das formale Monomer im Dimer der Kristallstruktur von $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}\}_2] \cdot 2 \text{ DMSO}$ (61).....	111
Abbildung 3-63: $\pi\text{-}\pi$ -Stapelwechselwirkung in $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}\}_2] \cdot 2 \text{ DMSO}$ (61). ...	112
Abbildung 3-64: Koordinationsumgebung: Ti(IV)-Kationen $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}\}_2]$	112
Abbildung 3-65: Koordinationsumgebung: Zn(II)-Kationen $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}\}_2]$	113
Abbildung 3-66: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Reaktionen von $(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (49) mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (30) und verschiedenen Metallchloriden.	114
Abbildung 3-67: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Reaktion von $(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (49) mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (30) und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (55).	115
Abbildung 3-68: reziprokes Raumdiagramm von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{49}(\text{dmsO})] \cdot \text{DMSO}$	117
Abbildung 3-69: Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{49}(\text{dmsO})] \cdot \text{DMSO}$	117
Abbildung 3-70: Koordinationsumgebung: Ti(IV)-Kation in $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{49}(\text{dmsO})] \cdot \text{DMSO}$	118
Abbildung 3-71: Koordinationsumgebung: Ca(II)-Kation in $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{49}(\text{dmsO})] \cdot \text{DMSO}$	118
Abbildung 3-72: Kristallstruktur von $[(\text{c-Mn})\mathbf{51}]$	120
Abbildung 3-73: Koordinationsumgebung: Mn(III)-Kation in $[(\text{c-Mn}^{3+})\mathbf{51}]$	123
Abbildung 3-74: Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}] \cdot 3 \text{ DMSO}$	126
Abbildung 3-75: Koordinationsumgebungen: Ti(IV) und Ca(II) in $[[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}] \cdot 3 \text{ DMSO}$	127
Abbildung 3-76: Koordinationsumgebungen: Ti(IV) und Ca(II) in $[[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}] \cdot 3 \text{ DMSO}$. B Blickrichtung entlang kristallographischer c-Achse.	127
Abbildung 3-77: Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}][\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}] \cdot 6 \text{ DMSO}$	128
Abbildung 3-79: Asymmetrische Einheit von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}][\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}] \cdot 6 \text{ DMSO}$	129
Abbildung 3-79: Koordinationsumgebung: Ti(IV) und Na(I) in $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ bzw. $[\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}]^-$..	130
Abbildung 3-80: Koordinationsumgebung: Ti(IV) und Na(I) in $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ bzw. $[\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}]^-$ Blickrichtung entlang kristallographischer c-Achse.	130
Abbildung 3-81: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Reaktionen von 45 $\cdot 3 \text{ HCl}$ mit diverser Ti-Verbindungen und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (55)	132
Abbildung 3-82: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Reaktionen von 45 $\cdot 3 \text{ HCl}$ $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (29), $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (55) und NEt_3	133
Abbildung 3-83: asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_x)\mathbf{45}]^{x-2} \cdot n \text{ DMSO}$	135
Abbildung 3-84: Packung entlang der kristallographischen Achsen: $[\text{Ti}(\text{H}_x)\mathbf{45}]^{x-2} \cdot n \text{ DMSO}$. 135	
Abbildung 3-85: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Reaktionen von 45 $\cdot 3 \text{ HCl}$ mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (30) und diversere Metallchloride in Gegenwart von Cs_2CO_3 (42).....	136

Abbildung 3-86: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Reaktion von 45 · 3 HCl mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (30), $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (55) sowie Cs_2CO_3 (42) oder NEt_3	137
Abbildung 3-87: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Reaktion von 45 · 3 HCl mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (30) sowie diverser Calciumsalze.....	139
Abbildung 3-88: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums: Reaktion: 45 · 3 HCl, $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (30) mit CaH_2 (72).139	
Abbildung 3-89: Kristallstruktur und asymm. Einheit von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}] \cdot \text{DMSO}$	141
Abbildung 3-90: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Reaktionen von 50 · 3 HCl mit Ti(IV)-Verbindungen ...	143
Abbildung 3-91: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Reaktion von 50 · 3 HCl mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (29).	144
Abbildung 3-92: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Reaktionen von 50 · 3 HCl mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (29) sowie diverser Calciumsalze.	146
Abbildung 3-93: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{50}]$	147
Abbildung 3-94: Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_2)\mathbf{50}] \cdot 5 \text{MeOH}$	149
Abbildung 3-95: Koordinationsumgebung: Ti(IV)-Kation in $[\text{Ti}(\text{H}_2)\mathbf{50}] \cdot 5 \text{MeOH}$	150
Abbildung 3-96: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Reaktionen von 50 · 3 HCl mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (29) diverser Zinksalze	150
Abbildung 3-97: Kristallstruktur von $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{DMSO}$	151
Abbildung 3-98: asymmetrische Einheit von $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{DMSO}$	152
Abbildung 3-99: Koordinationsumgebung: Ti(IV)-Kation in $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{DMSO}$	152
Abbildung 3-100: Koordinationsumgebung der Zn(II)-Kationen in $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 3 \text{DMSO}$. .	153
Abbildung 3-101: schwache Wechselwirkungen in $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{DMSO}$	153
Abbildung 3-102: Kristallstruktur von $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{DMSO}$ in P-1.....	154
Abbildung 3-103: asymmetrischen Einheit von $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{DMSO}$ in P-1.....	155
Abbildung 4-1: Kristallstruktur von 14 · 4 H_2O · 4 DMF und von 24 ^{DMF} · H_2O · 2 DMF.....	158
Abbildung 4-2: Kristallstruktur von 19 · 3 H_2O · 3 DMF und von 20 · 2 H_2O · DMF	158
Abbildung 4-3: Kristallstruktur von 21 ^{DMSO} · H_2O · 7 DMSO und von 22 · 3 DMF.....	158
Abbildung 4-4: Kristallstrukturen von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}(\text{dmsO})] \cdot \text{DMSO}$ und von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]_2[\text{MnCl}_4] \cdot 2 \text{DMSO}$	161
Abbildung 4-5: Kristallstrukturen von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{49}(\text{dmsO})] \cdot \text{DMSO}$ und von $[(\text{c-Mn})\mathbf{51}]$	162
Abbildung 4-6: Kristallstrukture von $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}\}_2] (\mathbf{61}) \cdot 2 \text{DMSO}$	162
Abbildung 4-7: Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}] \cdot 3 \text{DMSO}$ und von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}][\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}] \cdot 6 \text{DMSO}$	163
Abbildung 4-8: Darstellung der (a) Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_x)\mathbf{45}]^{x-2} \cdot n \text{DMSO}$ und (b) Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_2)\mathbf{50}] \cdot 5 \text{MeOH}$	163
Abbildung 4-9: Kristallstruktur von $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{DMSO}$ in $P2_1/c$	164

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Halbwertszeiten und β^+ -Emissionsenergie metallischer Radionuklide und ^{18}F	24
Tabelle 3-1: Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum von $e\text{-(H}_4\text{)CIDA}$ (6e).....	33
Tabelle 3-2: Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum von $p\text{-(H}_4\text{)CIDA}$ (6p).....	34
Tabelle 3-3: Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum von $e\text{-(H}_4\text{)CICA}$ (11e).....	37
Tabelle 3-4: Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum von $p\text{-(H}_4\text{)CICA}$ (11p).....	37
Tabelle 3-5: ESI-MS-Signale von $e\text{-(H}_4\text{)CIDA}$ (6e), $p\text{-(H}_4\text{)CIDA}$ (6p) sowie $e\text{-(H}_4\text{)CICA}$ (11e) und $p\text{-(H}_4\text{)CICA}$ (11p).....	38
Tabelle 3-6: Gitterkonstanten der Elementarzelle von 4e · HCl.....	39
Tabelle 3-7: Liste der Wasserstoffbrücken in 4e · HCl.	40
Tabelle 3-8: Liste der schwachen Wechselwirkungen in 4e · HCl.	41
Tabelle 3-9: Gitterkonstanten der Elementarzelle von 11e	42
Tabelle 3-10: Bindungsanstände: Catecholimingruppen in der Kristallstruktur von 11e	42
Tabelle 3-11: Liste der Wasserstoffbrücken in 11e	43
Tabelle 3-12: Gitterkonstanten der Elementarzelle von 14	48
Tabelle 3-13: Ladungsbilanz für Verbindung 14 · 4 H ₂ O · 4 DMF.	49
Tabelle 3-14: Liste der Wasserstoffbrücken in 14 · 4 H ₂ O · 4 DMF.....	50
Tabelle 3-15: Werte des Koordinationspolyeders von Verbindung 14 · 4 H ₂ O · 4 DMF.	51
Tabelle 3-16: ESI-MS nachgewiesene Fe-((H _x)-e-CIDA)-Spezies.....	51
Tabelle 3-17: ESI-Massenspektrometrie nachgewiesene Zr-(Ligand ₂)-Spezies.....	53
Tabelle 3-18: Gitterkonstanten der Elementarzelle von 19 · 3 H ₂ O · 3 DMF.....	54
Tabelle 3-19: Ladungsbilanz für Verbindung 19 · 3 H ₂ O · 3 DMF.....	55
Tabelle 3-20: Liste der Wasserstoffbrücken in 19 · 3 H ₂ O · 3 DMF.	56
Tabelle 3-21: Bindungsabstände für die Koordination an Zr(IV) in 19 · 3 H ₂ O · 3 DMF.	57
Tabelle 3-22: Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Zr(IV) in 19 · 3 H ₂ O · 3 DMF und idealer Polyederwinkel für die Koordinationszahl KoZ = 8.	58
Tabelle 3-23: Gitterkonstanten der Elementarzelle von 20 · 2 H ₂ O · DMF.	59
Tabelle 3-24: Ladungsbilanz für Verbindung 20 · 2 H ₂ O · DMF.....	59
Tabelle 3-25: Liste der Wasserstoffbrücken in 20 · 2 H ₂ O · DMF.	60
Tabelle 3-26: Bindungsabstände für die Koordination an Zr(IV) in 20 · 2 H ₂ O · DMF.....	61
Tabelle 3-27: Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Zr(IV) in 20 · 2 H ₂ O · DMF und idealer Polyederwinkel für die Koordinationszahl KoZ = 8.	62
Tabelle 3-28: Gitterkonstanten von 21 ^{DMSO} · H ₂ O · 7 DMSO und 21 ^{DMF} · 5 DMF.	63
Tabelle 3-29: Ladungsbilanz für Verbindung 21	64
Tabelle 3-30: Bindungsabstände für die Koordination an Zr(IV) in 21	65

Tabelle 3-31: Gitterkonstanten von $[\text{Zr}(\text{SO}_4)(\text{H}_3)\text{-}p\text{-ciCA}]_2$ (22) · 3 DMF.....	70
Tabelle 3-32: Bindungsabstände für die Koordination an Zr(IV) in 22 · 3 DMF.	71
Tabelle 3-33: Gitterkonstanten der Elementarzelle von 10p · H_2SO_4	72
Tabelle 3-34: Gitterkonstanten von 24 ^{DMF} · 4 DMF und 24 ^{DMSO} · 4 DMSO.....	77
Tabelle 3-35: Ladungsbilanz für Verbindung 24	78
Tabelle 3-36: Liste der Wasserstoffbrücken in 24 ^{DMF} · 4 DMF.....	79
Tabelle 3-37: Bindungsabstände für die Koordination an Y(III) in 24 ^{DMF} · 4 DMF.....	79
Tabelle 3-38: ESI-MS-Signale der Verbindung 24	81
Tabelle 3-39: Übersicht: Lösungsmittel, Ti(IV)-Präkursoren und Basen für das Screening von Umsetzungen der Liganden e-(H ₄)CIDA, p-(H ₄)CIDA, e-(H ₄)CICA und p-(H ₄)CICA.....	83
Tabelle 3-40: Zuordnung der Signale in den ¹ H-NMR-Spektren von (H ₆)Br ₃ Cl _m TREN (49) bzw. (H ₃)Br ₃ Me ₃ Cl _m TREN (51).....	93
Tabelle 3-41: Gitterkonstanten der Elementarzelle von F	94
Tabelle 3-42: Bindungsabstände Catecholgruppen in der Kristallstruktur von 44	94
Tabelle 3-43: Gitterkonstanten der Elementarzelle von 49	95
Tabelle 3-44: Bindungsabstände Catecholgruppen in der Kristallstruktur von 49	95
Tabelle 3-45: Gitterkonstanten der Elementarzelle von 51	96
Tabelle 3-46: Bindungsabstände d. term. Gruppen in der Kristallstruktur von 51	96
Tabellen 3-47: Zuordnung der NMR-Signale von [(H ₉)Br ₃ Me ₃ CA _m TREN]Cl ₃ (52 · 3 HCl), [(H ₁₂)Br ₃ CA _m TREN]Cl ₃ (50 · 3 HCl) und [(H ₁₂)CA _m TREN]Cl ₃ (45 · 3 HCl).	98
Tabelle 3-48: Zuordnung der NMR- Signale [Ti(H ₃) 44] ⁺ und [Ti(c-Ca) 44].	103
Tabelle 3-49: Gitterkonstanten der Elementarzelle von [Ti(c-Ca) 44 (dmsO)] · DMSO.	104
Tabelle 3-50: Ladungsbilanz für Verbindung [Ti(c-Ca) 44 (dmsO)] · DMSO.	104
Tabelle 3-51: Ti-O-Bindungsabstände in [Ti(c-Ca) 44 (dmsO)] · DMSO.	105
Tabelle 3-52: Ca-O- und Ca-N-Bindungsabstände in [Ti(c-Ca) 44 (dmsO)] · DMSO.	105
Tabelle 3-53: Flächenwinkel der Koordination um Ca(II) in [Ti(c-Ca) 44 (dmsO)] · DMSO und idealer Polyederwinkel für die KoZ acht.....	106
Tabelle 3-54: Güterfaktoren für die beiden kristallographische Lösungen [Ti(c-Ca) 44 (dmsO)] · DMSO vs. [Ti(c-Cl)(H ₃) 44] · 2 DMSO. IAM und NoSpherA2	107
Tabelle 3-55: Gitterkonstanten der Elementarzelle von [Ti(H ₃) 44] ₂ [MnCl ₄] · 4 DMSO.	108
Tabelle 3-56: Ladungsbilanz für Verbindung [Ti(H ₃) 44] ₂ [MnCl ₄] · 4 DMSO.	108
Tabelle 3-57: Liste der Wasserstoffbrücken in [Ti(H ₃) 44] ₂ [MnCl ₄] · 4 DMSO.....	109
Tabelle 3-58: Ti-O-Bindungsabstände in [Ti(H ₃) 44] ₂ [MnCl ₄] · 4 DMSO.....	109
Tabelle 3-59: Mn-Cl-Bindungsabstände und -winkel in [Ti(H ₃) 44] ₂ [MnCl ₄] · 4 DMSO.....	110
Tabelle 3-60: Gitterkonstanten von [{Ti(ca)(c-Zn)(H ₂)-Ltren}] ₂ · 2 DMSO (61).....	110
Tabelle 3-61: Ladungsbilanz für Verbindung [{Ti(ca)(c-Zn)(H ₂)-Ltren}] ₂ · 2 DMSO (61).	111
Tabelle 3-62: Ti-O-Bindungsabstände in [{Ti(ca)(c-Zn)(H ₂)-Ltren}] ₂ · 2 DMSO (61).	112

Tabelle 3-63: Zn-N-/Zn-O-Bindungsabstände in $\{[Ti(ca)(c-Zn)(H_2)-Ltren]_2\} \cdot 2$ DMSO (61). 113	113
Tabelle 3-64: Zuordnung der Signale des 1H -NMR-Spektrums von $[Ti(c-Ca)\mathbf{49}]$. 116	116
Tabelle 3-65: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $[Ti(c-Ca)\mathbf{49}(dmsO)] \cdot DMSO$. 117	117
Tabelle 3-66: Ti-O-Bindungsabstände in $[Ti(c-Ca)\mathbf{49}(dmsO)] \cdot DMSO$. 118	118
Tabelle 3-67: Ca-O- und Ca-N-Bindungsabstände in $[Ti(c-Ca)\mathbf{49}(dmsO)] \cdot DMSO$. 118	118
Tabelle 3-68: ESI-MS-Signale nachgewiesene Spezies nach der Umsetzung von 49 . 119	119
Tabelle 3-69: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $[(c-Mn)\mathbf{51}]$. 120	120
Tabelle 3-70: Mittels EDX bestimmte elementare Zusammensetzung von $[(c-Mn)\mathbf{51}]$. 121	121
Tabelle 3-71: Güterfaktoren der kristallographische Lösungen von $[(c-Mn)\mathbf{51}]$ vs. $[(c-Ti^{4+})\mathbf{51}]^+[(c-Mn^{2+})\mathbf{51}]^-$. IAM: independent atom modell. 121	121
Tabelle 3-72: ESI-MS-Signale nachgewiesener Spezies nach der Umsetzung von 51 . 122	122
Tabelle 3-73: Werte des Koordinationspolyeders von Mn(III) in Verbindung $[(c-Mn^{3+})\mathbf{51}]$. 123	123
Tabelle 3-74: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $[Ti(c-Ca)\mathbf{45}] \cdot 3$ DMSO. 126	126
Tabelle 3-75: Ti-O-, Ca-O- und Ca-N-Bindungsabstände in $[Ti(c-Ca)\mathbf{45}] \cdot 3$ DMSO. 127	127
Tabelle 3-76: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $[Ti(H_3)\mathbf{45}][Ti(c-Na)\mathbf{45}] \cdot 6$ DMSO. 128	128
Tabelle 3-77: Ladungsbilanz für Verbindung $[Ti(H_3)\mathbf{45}][Ti(c-Na)\mathbf{45}] \cdot 6$ DMSO. 129	129
Tabelle 3-78: Liste der Wasserstoffbrücken in $[Ti(H_3)\mathbf{45}][Ti(c-Na)\mathbf{45}] \cdot 6$ DMSO. 129	129
Tabelle 3-79: Ti-O-, Na-O-/Na-N-Bindungsabstände in $[Ti(H_3)\mathbf{45}][Ti(c-Na)\mathbf{45}] \cdot 6$ DMSO. 129	129
Tabelle 3-80: Ionenradien diverser Kationen. 131	131
Tabelle 3-81: ESI-MS-Signale nachgewiesener Spezies der Umsetzung von 45 $\cdot 3$ HCl. 133	133
Tabelle 3-82: Zuordnung der Signale in den 1H -NMR-Spektren von $[Ti\mathbf{45}]^{2-}$. 134	134
Tabelle 3-83: Gitterkonstanten der Elementarzelle der Verbindung $[Ti(H_x)\mathbf{45}]^{x-2} \cdot n$ DMSO. 134	134
Tabelle 3-84: Zuordnung der Signale in den 1H -NMR-Spektren von $[Ti\mathbf{45}]$. 140	140
Tabelle 3-85: Übersicht über die Kristallisationsbedingungen von $[Ti(c-Ca)\mathbf{45}]$. 141	141
Tabelle 3-86: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $[Ti(c-Ca)\mathbf{45}] \cdot 3$ DMSO. 141	141
Tabelle 3-87: Zuordnung der Signale in den 1H -NMR-Spektren von $[Ti(H_3)\mathbf{50}]^+$. 145	145
Tabelle 3-88: ESI-MS nachgewiesener Spezies der Umsetzung von Ligand 50 $\cdot 3$ HCl. 145	145
Tabelle 3-89: Zuordnung der Signale in den 1H -NMR-Spektren von $[Ti(c-Ca)\mathbf{50}]$. 148	148
Tabelle 3-90: ESI-MS nachgewiesener Spezies der Umsetzung von Ligand 50 $\cdot 3$ HCl. 148	148
Tabelle 3-91: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $[Ti(H_2)\mathbf{50}] \cdot 5$ MeOH. 149	149
Tabelle 3-92: Ti-O-Bindungsabstände in $[Ti(H_2)\mathbf{50}] \cdot 5$ MeOH. 150	150
Tabelle 3-93: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $\{[Ti(Zn\mathbf{50})]_2\} \cdot 6$ DMSO. 151	151
Tabelle 3-94: Ti-O-Bindungsabstände in $\{[Ti(Zn\mathbf{50})]_2\} \cdot 6$ DMSO. 152	152
Tabelle 3-95: Zn-N. und Zn-O-Bindungsabstände in $\{[Ti(Zn\mathbf{50})]_2\} \cdot 6$ DMSO. 153	153
Tabelle 3-96: Liste der Wasserstoffbrücken in $\{[Ti(Zn\mathbf{50})]_2\} \cdot 6$ DMSO. 154	154
Tabelle 3-97: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $\{[Ti(Zn\mathbf{50})]_2\} \cdot 6$ DMSO in P1. 154	154

Tabelle 5-1: Ansatzgrößen div. MCl_n der Umsetzungen mit Ligand $(H_6)Cl_mTREN$ (44) und $TiO(acac)_2$ (30).....	184
Tabelle 5-2: Ansatzgrößen div. MCl_n für die <i>in situ</i> Reduktion nach Umsetzungen mit Ligand $(H_6)Cl_mTREN$ (44) und $TiO(acac)_2$ (30).....	186
Tabelle 5-3: ESI-MS-Signale nachgewiesener Spezies der Umsetzung von Ligand 49	187
Tabelle 5-4: Ansatzgrößen div. MCl_n der Umsetzungen mit Ligand 49 und $TiO(acac)_2$ (30) und NEt_3	187
Tabelle 5-5: Ansatzgrößen div. MCl_n der Umsetzungen mit Ligand 51 und $TiO(acac)_2$ (30) und NEt_3	188
Tabelle 5-6: Ansatzgrößen div. MCl_n der Umsetzungen mit Ligand 45 · 3 HCl und $TiO(acac)_2$ (30) und NEt_3	189
Tabelle 5-7: Ansatzgrößen div. MCl_n der Umsetzungen mit Ligand 45 · 3 HCl und $TiO(acac)_2$ (30) und Cs_2CO_3 (42).	190
Tabelle 5-8: Ansatzgrößen div. MX_2 für die Umsetzungen mit Ligand 45 · 3 HCl und $TiO(acac)_2$ (30).....	191
Tabelle 5-9: Ansatzgrößen div. CaX_2 für die Umsetzungen mit Ligand 45 · 3 HCl und $TiO(acac)_2$ (30).....	192
Tabelle 5-10: Ansatzgrößen div. TiX_4 für die Umsetzungen mit Ligand 50 · 3 HCl und $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ (55).	193
Tabelle 5-11: ESI-MS-Signale nachgewiesener Spezies der Umsetzung von Ligand 45 · 3 HCl mit verschiedenen Ti-Präkursoren, $CaCl_2 \cdot 4 H_2O$ (55) und NEt_3	193
Tabelle 5-12: Ansatzgrößen div. TiX_4 für die Umsetzungen mit Ligand 50 · 3 HCl.....	195
Tabelle 5-13: ESI-MS-Signale nachgewiesener Spezies der Umsetzung von Ligand 50 · 3 HCl mit $Ti-(iPrO)_2(acac)_2$ (29).	195
Tabelle 5-14: Ansatzgrößen div. MX_2 für die Umsetzungen mit Ligand 50 · 3 HCl und $Ti(iPrO)_2(acac)_2$ (28).	197
Tabelle 5-15: Ansatzgrößen div. CaX_2 für die Umsetzungen mit Ligand 50 · 3 HCl und $Ti(iPrO)_2(acac)_2$ (28).	198
Tabelle 5-16: ESI-MS-Signale nachgewiesener Spezies der Umsetzung von Ligand 50 · 3 HCl mit $Ti-(iPrO)_2(acac)_2$ (29) und zehn Äq. $Ca(OH)_2$ (73).	198
Tabelle 5-17: Ansatzgrößen verschiedener $Ca(OH)_2$ -Konzentrationen für die Umsetzungen mit Ligand 50 · 3 HCl und $Ti(iPrO)_2(acac)_2$ (28).	199

Tabelle A 1: Liste der Wasserstoffbrücken in 21 · H ₂ O · 7 DMSO.....	234
Tabelle A 2: Liste der Wasserstoffbrücken in 21 · 5 DMF.....	235
Tabelle A 3: Vergleich der beobachtete Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Zr(IV) in 21 ^{DMSO} · H ₂ O · 7 DMSO.....	236
Tabelle A 4: Vergleich der beobachtete Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Zr(IV) in 21 ^{DMF} · 5 DMF.....	236
Tabelle A 5: Vergleich der beobachtete Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Zr(IV) in 21 · 5 DMF.....	236
Tabelle A 6: Wasserstoffbrücken in 22 · 3 DMF.....	237
Tabelle A 7: Wasserstoffbrücken am Sulfation Nr. 1 von 10p · H ₂ SO ₄	238
Tabelle A 8: Wasserstoffbrücken am Sulfation Nr. 2 von 10p · H ₂ SO ₄	239
Tabelle A 9: Vergleich der beobachtete Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Y(III) in 24 ^{DMF} · H ₂ O · 2 DMF.....	240
Tabelle A 10: Vergleich der beobachtete Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Ca(II) in [Ti(c-Ca) 49 (dmsO)] · 2 DMSO.....	240
Tabelle A 11: Ti-O-Abstände und Zn-N-/Zn-O-Abstände in [{Ti(Zn 50)} ₂] · 6 DMSO [in P1].	240

Schemataverzeichnis

Schema 1-1: Chelatoren DTPA und Phytat .	25
Schema 1-2: schematische Darstellung des [(salan) ⁴⁵ Ti(CA-PSMA)]-Komplex	27
Schema 1-3: Darstellung literaturbekannter Chelator für ^{nat} Ti(IV)	28
Schema 1-4: Initiale Liganden-Konzepte dieser Arbeit. Liganden-Generation 1 und 2	28
Schema 3-1: Darstellung der Liganden e-(H ₄)CIDA bzw. p-(H ₄)CIDA.	31
Schema 3-2: Darstellung der Liganden e-(H ₄)CICA bzw. p-(H ₄)CICA.	35
Schema 3-3: Temperaturabhängige Tautomerisierung der Liganden 6e , 6p , 11e und 11p .	38
Schema 3-4: Strukturpostulate von monomeren Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung [M ³⁺ ((H ₂)-e-ciDA)]	46
Schema 3-5: Strukturpostulate: monomere Komplexes der Zusammensetzung [Zr(acac)((H ₂)-e-ciDA)] ⁺ und monomere Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung [M ³⁺ ((H ₂)-e-ciCA)] ⁺	46
Schema 3-6: Darstellung von 14 .	48
Schema 3-7: Strukturpostulat: dimerer Komplexes [(Fe ³⁺ ((H ₁)-e-ciCA)] ₂ ²⁻ .	52
Schema 3-8: Darstellung von 19 .	54
Schema 3-9: Darstellung von 20 .	58
Schema 3-10: Darstellung von 21 in DMSO oder DMF	62
Schema 3-11: Darstellung von 22 in DMSO oder DMF	70
Schema 3-12: Vorschlag für einen für die Koordination von Zr(IV) optimierten Liganden	74
Schema 3-13: Strukturpostulat anhand ¹ H-NMR-Spektren: Ti-Komplexe.	76
Schema 3-14: Darstellung von 24 in DMSO oder DMF	77
Schema 3-15: Strukturpostulat anhand für das Produkt der Umsetzung von 11p mit 23 .	80
Schema 3-16: Darstellung von 24 · H ₂ O · 2 DMF	81
Schema 3-17: Strukturpostulat: Reaktionsprodukte der Umsetzungen der Liganden 6e , 6p , 11e bzw. 11p mit TiCl ₄ .	86
Schema 3-18: Darstellung von (H ₆)Cl _m TREN (44) und [(H ₁₂)CA _m TREN]Cl ₃ (45 · 3 HCl).	90
Schema 3-19: Synthese von (H ₆)Cl _m TREN (44) bzw. [(H ₁₂)CA _m TREN]Cl ₃ (45 · 3 HCl).	91
Schema 3-20: Darstellung von 5-Bromo-2,3-dihydroxyaldehyde (48).	91
Schema 3-21: Darstellung der Liganden (H ₆)Br ₃ Cl _m TREN (49) bzw. [(H ₁₂)Br ₃ CA _m TREN]Cl ₃ (50 · 3 HCl) und (H ₃)Br ₃ Me ₃ Cl _m TREN (51) bzw. [(H ₉)Br ₃ Me ₃ CA _m TREN]Cl ₃ (52 · 3 HCl).	91
Schema 3-22: Strukturpostulate: der beiden Verbindungen [Ti(H ₃) 44] ⁺ und [Ti(c-Ca) 44].	103
Schema 3-23: Strukturpostulat des Produktes [Ti(c-Ca) 49]	116
Schema 3-24: Mögliche mit ESI-MS detektierbare Komplexe	122
Schema 3-25: Reaktionsschema der <i>in situ</i> Reduktion von [Ti(c-Ca) 44].	125

Schema 3-26: Reaktionsschema der <i>in situ</i> Reduktion von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]^+$	126
Schema 3-27: Strukturpostulat für den Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$	138
Schema 4-1: Darstellung der neuen Liganden <i>e</i> -(H ₄)CIDA (6e), <i>p</i> -(H ₄)CIDA (6p), <i>e</i> -(H ₄)CICA (11e) und <i>p</i> -(H ₄)CICA (11p).....	157
Schema 4-2: allgemeines Strukturpostulat Ti-Komplexe.....	159
Schema 4-3: Liganden (H ₆)Cl _m TREN (44) und [(H ₁₂)CA _m TREN]Cl ₃ (45 · 3 HCl).....	160
Schema 4-4: Liganden (H ₆)Br ₃ Cl _m TREN (49) und [(H ₁₂)Br ₃ CA _m TREN]Cl ₃ (50 · 3 HCl), sowie (H ₃)Br ₃ Me ₃ Cl _m TREN (51) und [(H ₉)CA _m TREN]Cl ₃ (52 · 3 HCl).....	160
Schema 4-5: Strukturpostulate: d $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]^+$ und $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}]$	161
Schema 4-6: Optimierungsmöglichkeit der Liganden für die Anwendung im PET-Scan ...	166

Verbindungsverzeichnis

1		Dipicolinsäure
2		Dipicolinsäuredimethylester
3e		Ethylendiamin
3p		Propylendiamin
4e		<i>e</i> -(H ₄)DA
4p		<i>p</i> -(H ₄)DA
5		2,3-Dihydroxybenzaldehyd
6e	<i>Ligand</i>	<i>e</i> -(H ₄)CIDA
6p	<i>Ligand</i>	<i>p</i> -(H ₄)CIDA
7		Chelidamsäure
8		Chelidamsäuredimethylester
9		4-Methoxydipicolinsäuredimethylester
10e		<i>e</i> -(H ₄)CA
10p		<i>p</i> -(H ₄)CA
11e	<i>Ligand</i>	<i>e</i> -(H ₄)CICA
11p	<i>Ligand</i>	<i>p</i> -(H ₄)CICA
12		FeCl ₂ · 4 H ₂ O
13		FeCl ₃ · 6 H ₂ O
14		[{FeCl((H ₂)- <i>e</i> -ciDA)} ₂]
15		ZrCl ₄
16		Zr(acac) ₄
17		Zr(OEt) ₄
18		Zr(SO ₄) ₂ · 4 H ₂ O
19		[Zr((H ₂)- <i>p</i> -ciDA) ₂]
20		[Zr((H ₂)- <i>p</i> -ciCA) ₂]
21		[Zr(SO ₄)((H ₃)- <i>p</i> -ciDA) ₂]
22		[Zr(SO ₄)((H ₃)- <i>p</i> -ciCA) ₂]
23		Y(AcO) ₃ · x H ₂ O
24		[{Y((H ₄)- <i>p</i> -ciDA)(ca)} ₂](AcO) ₂
25	<i>hypoth.</i>	[{Y((H ₄)- <i>p</i> -ciCA)(ca)} ₂](AcO) ₂
26		Ti(OEt) ₄
27		TiCl ₄
28		Ti(^{<i>i</i>} PrO) ₄
29		Ti(^{<i>i</i>} PrO) ₂ (acac) ₂
30		TiO(acac) ₂
31		TiO(SO ₄) · 4 H ₂ O
32		Ti(OMe) ₄
33		(NH ₄) ₂ [Ti(OH) ₂ (lac) ₂]

34		NEt_3
35		$(\text{NH}_4)_3(\text{PO}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
36		$\text{Na}(\text{HCOO})$
37		$\text{Na}(\text{AcO})$
38		Li_2CO_3
39		Na_2CO_3
40		K_2CO_3
41		Rb_2CO_3
42		Cs_2CO_3
43		Tri(2-aminoethyl)amin (TREN)
44	<i>Ligand</i>	$(\text{H}_6)\text{Cl}_m\text{TREN}$
45	<i>Ligand</i>	$(\text{H}_6)\text{CA}_m\text{TREN}$
46		NaBH_4
47		5-Bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyd
48		5-Bromo-2.3-dihydroxybenzaldehyd
49	<i>Ligand</i>	$(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$
50	<i>Ligand</i>	$(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{CA}_m\text{TREN}$
51	<i>Ligand</i>	$(\text{H}_3)\text{Br}_3\text{Me}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$
52	<i>Ligand</i>	$(\text{H}_9)\text{Br}_3\text{Me}_3\text{CA}_m\text{TREN}$
53		$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
54		MgI_2
55		$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
56		ZnCl_2
57		$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
58		$\text{YCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$
59		$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
60		$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
61		$[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})((\text{H}_2)\text{-Ltren})\}_2] \cdot 2 \text{DMSO}$
62		NaCl
63		$\text{Mg}(\text{HCOO})_2$
64		$\text{Mg}(\text{AcO})_2$
65		$\text{Zn}(\text{iPrO})_2$
66		$\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
67		$\text{Zn}(\text{HCOO})_2$
68		ZnCO_3
69		CaCO_3
70		$\text{Ca}(\text{HCOO})_2$
71		$\text{Ca}(\text{AcO})_2$
72		CaH_2
73		$\text{Ca}(\text{OH})_2$

Abkürzungsverzeichnis

A		Akzeptor einer Wasserstoffbrücke
acac ⁻	<i>Anion</i>	Actelyacetonat
AcO ⁻	<i>Anion</i>	Acetat
<i>b</i>		Breites NMR-Signal
ca ²⁻	<i>Anion</i>	Phenolat des 2.3.Dihydroxyaldehyds
CA		Chelidamsäure(basis)
CA-PSMA		PSMA funktionalisierte Chelidamsäure
CICA		Biscatecholiminchelidamsäurediamid
CIDA		Biscatecholimindipicolinsäurediamid
COSY		correlation spectroscopy
CT		Computer-Tomographie
<i>d</i>	<i>NMR</i>	Dublett
<i>dd</i>	<i>NMR</i>	Dublett vom Dublett
<i>d</i>		Abstand
D		Donor einer Wasserstoffbrücke
DA		Dipicolinsäure(basis)
DCM		Dichlormethan
DFO		Desferrioxamin
Dipic	<i>Anion</i>	Dicarboxylat der Dipicolinsäure
DMF		Dimethylformamid
DMSO		Dimethylsulfoxid
DOD		Dodekaeder
DOSY		Diffusionsgeordnete NMR-Spektroskopie
DTPA		Diethylentriaminpentaessigsäure
EDX		energie dispersive Röntgenanalyse
EMT-6		syngenes Brustkarzinommodell
ESI-MS		Elektrospray Ionisations-Massenspektrometrie
EtOAc		Ethylacetat
EtOH		Ethanol
Et ₂ O		Diethylether
¹⁸ F ₂ DG		(¹⁸ F)-2-Fluor-2-desoxy-D-glucose
HAS		Humanserumalbumin
HMBC		Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HT-29		menschliche kolorektale Adenokarzinom-Zelllinie
IAM		independent atom modell
ⁱ PrOH		Isopropanol
KoZ		Koordinationszahl
L, L _x ⁿ⁻		Ligand (der Nr. x und Ladung n-)

lac^{2-}	<i>Anion</i>	Lactat
LM		Lösungsmittel
(H ₂)-Ltren		Zersetzungsprodukt von (H ₆)Cl _m Tren (einf. part.)
<i>m</i>	<i>NMR</i>	Multiplett
MeCN		Acetonitril
MeOH		Methanol
MRT		Magnet-Resonanz-Tomographie
NEt ₃		Triethylamin
NMP		<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR		Kernspinresonanzspektroskopie
NOESY		Nuclear Overhauser and Exchange Spectroscopy
NoSpherA2	<i>kristallogr.</i>	Quantumchem. nicht-sphärische Verfeinerungsmodell
O ^{äq}		Äquatorial koordinierende Sauerstoffatome
OMe		Methoxygruppe
o.n.		über Nacht
PET		Positronen-Emissions-Tomographie
ppm	<i>Einheit</i>	parts per million
PSMA		Prostata-spezifisches Membranantigen
QAP		Quadratisches Antiprisma
<i>s</i>	<i>NMR</i>	Singulett
SCXRD		Einkristall-Röntgendiffraktometrie
SP ^{X,Y}		Schwerpunkt zwischen Atom X und Atom Y
TREN		Tri(2-aminoethyl)amin
<i>t</i>	<i>NMR</i>	Triplett
<i>tt</i>	<i>NMR</i>	Triplett vom Triplett
ν		Neutrino
ZÜTP		Zweifach überkapptes, trigonales Prisma
φ		Diederwinkel zweier Ebenen koordinierender Atome und Schwerpunkten zweier Atome
χ		Diederwinkel zweier Ebenen koordinierender Atome
\sphericalangle		Winkel
[M-H]		Masse weniger einem Proton
[M+H]		Masse zusätzlich einem Proton
†	<i>Markierung</i>	ESI-MS Analytik mit Kalibrierungsfehler

1 Einleitung

1.1 Supramolekulare Chemie in der medizinischen Anwendung

Der Ausgangspunkt der heutigen Koordinationschemie sind die Arbeiten von Alfred Werner in den 1880er Jahren und seinem im Jahr 1892 erschienenen Titel „*Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen*“.^[1] Werner revolutionierte das Verständnis des Zusammenspiels von Metallzentren und einem oder mehreren koordinativ gebundenen Liganden, prägte den Begriff der Koordinationszahl und gilt daher als Begründer der modernen Komplexchemie. Für seine Arbeiten erhielt er 1913 den Nobelpreis der Chemie.^[1, 2]

Charles J. Pedersen erforschte den Einfluss von Cavitäten und Hohlräumen in Molekülen auf die Einlagerung anderer Atome oder Moleküle in diese und entwickelte 1967 Kronether, die als cyclische Moleküle selektiv Metallatome in die Mitte ihres Rings binden können.^[3] Nach der Entdeckung von Kronenethern gelang es Donald J. Cram, Moleküle der Fähigkeit zu synthetisieren, bestimmte Atome und Moleküle zu binden und dadurch chemische Reaktionen auszulösen.^[4] Jean-Marie Lehn entwickelte fundamentale Konzepte und formulierte die Terminologie und den Begriff der supramolekularen Chemie als „*Chemie über das Molekül hinaus*“. Im Zentrum seines Interesses standen insbesondere nichtkovalente, inter- und intramolekulare Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken, van-der-Waals-Kräfte oder elektrostatische Anziehung.^[5] Schwache Wechselwirkungen ermöglichen durch molekulare Erkennung höhere Aggregate mit häufig zusätzlichen Eigenschaften, die erst durch die Aggregation möglich werden.^[6, 7] Cram, Lehn und Pedersen wurden 1987 mit einem gemeinsamen Nobelpreis der Chemie ausgezeichnet. Die Basis für die Interpretation der Aggregation lieferte Paul Ehrlich bereits 1906 mit der Entdeckung von Rezeptoren, die selektiv an Boten- oder Arzneistoffe nach dem ‚Schlüssel-Schloss-Prinzip‘ binden können, welches 1894 von Emil Fischer formuliert wurde.^[8-11]

Supramolekulare Chemie bietet die Möglichkeit einer breiten und interdisziplinären Anwendung, etwa in Materialwissenschaften, organischen Synthesen oder der Entwicklung supramolekularer Strukturen durch z.B. mechanische Verschränkung, die spezielle Eigenschaften haben. Ben Feringa, Jean-Pierre Sauvage und Fraser Stoddart erhielten 2016 für die Entwicklung dieser sogenannten ‚molekularen Maschinen‘ den Nobelpreis der Chemie.^[12-14]

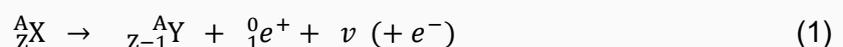
Die Schnittmenge von supramolekularer Chemie und Medizin führt zum Forschungsgebiet der supramolekularen Medizin. In einem breiteren Kontext beschäftigt sie sich mit der Entwicklung diagnostischer und therapeutischer Wirkstoffe zur Diagnose, Behandlung und Prävention von

Krankheiten unter Ausnutzung von Konzepten der supramolekularen Chemie. Unterschiedliche Strategien ermöglichen einerseits thermodynamisch stabile Wirkstoffe und andererseits dynamische, adaptive Materialien mit räumlich-zeitlichen Reaktionseigenschaften. Die speziellen Eigenschaften supramolekularer Materialien lassen die Anwendung in den Bereichen Arzneimittelabgabe, Krankheitsdiagnose und Bildgebung sowie regenerativer Medizin zu. David K. Smith erklärte die supramolekulare Medizin in Anlehnung an Lehn zur „Medizin über das Molekül hinaus“.^[15, 16]

1.2 Positronen-Emissions-Tomographie (PET)

Bildgebende Verfahren liefern einen wichtigen Beitrag in der medizinischen Diagnostik. Sie liefern Erkenntnisse über innere Organe und Gewebestrukturen von Patienten ohne invasive Eingriffe. Besonders in der Onkologie, Kardiologie und Neurologie sind sie meist das Mittel der Wahl. Bildgebende Verfahren unterscheiden sich in ihrer Messmethode oder Art der Bilderzeugung. Die Computertomographie (CT) basiert beispielsweise auf Röntgenstrahlung, während Sonographie mit Hilfe von Ultraschall funktioniert.^[17]

Die Positronen-Emissions-Tomographie (PET) ist ein nuklearmedizinisches Bildgebungsverfahren, bei dem Radionuklide zum Einsatz kommen, um ein optisches Bild zu erzeugen (PET-Scan). Seit ihrer Erfindung 1975 von Phelps und Hoffmann ist sie eines der wirksamsten Werkzeuge für die Diagnostik von Tumoren. Abseits der Onkologie wird PET in der Neuropsychologie (bspw. bei Demenz oder Epilepsie) oder Kardiologie (bspw. bei koronarer Herzerkrankung) angewendet.^[17, 18] PET-Scans basieren auf dem β^+ -Zerfall von radioaktiven Nukliden in Wirkstoffen (sog. Radiopharmaka), die Patienten in Kleinstdosen picomolarer Mengen appliziert werden, um die Strahlenbelastung auf ein Minimum zu reduzieren. Der β -Zerfall beschreibt im Allgemeinen die Imitierung eines β -Teilchens durch ein Nuklid, also entweder eines Elektrons (e^-) oder eines Positrons (e^+), unter Emission einer prozessspezifischen Energie. Isotope mit einem Protonenüberschuss werden durch β^+ -Zerfall stabilisiert, bei dem ein Proton in ein Neutron übergeht. Die allgemeine Reaktionsgleichung (1) dieser Nuklearreaktion beschreibt den Zerfall des Mutternuklids (X) in das Tochternuklid (Y), einem Positron (e^+) und einem Neutrino (ν) (und einem freien Elektron):



Zusätzlich kann bei diesem Prozess ein Elektron durch interne Konversion in das Kontinuum geschleudert werden, um eine Ladungsänderung zum Mutternuklid zu verhindern.

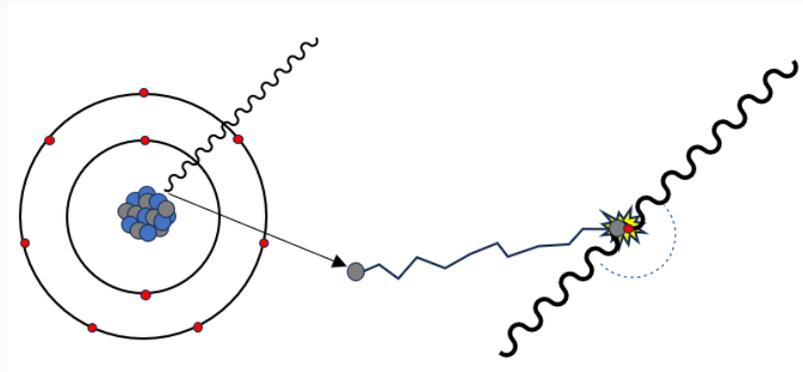


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung eines β^+ -Zerfalls und der anschließenden Annihilation.^[17, 18]

Die freigesetzten Positronen treffen auf Elektronen aus der unmittelbaren Umgebung, wodurch die sogenannte Annihilation ausgelöst wird. Dabei handelt es sich um eine unelastische Kollision unter Umwandlung in zwei γ -Photonen einer definierten Energie von 511 eV, die sich in entgegengesetzte Richtungen bewegen, der Vernichtungsstrahlung (Abbildung 1-1). Weil die beiden Photonen genau in entgegengesetzte Richtungen geschleudert werden, kann diese Strahlung von einem ringförmigen Detektor (Tomograph), in den der Patient platziert wird, gemessen und ihr Ursprungsort computertechnisch kalkuliert werden.^[17, 18]

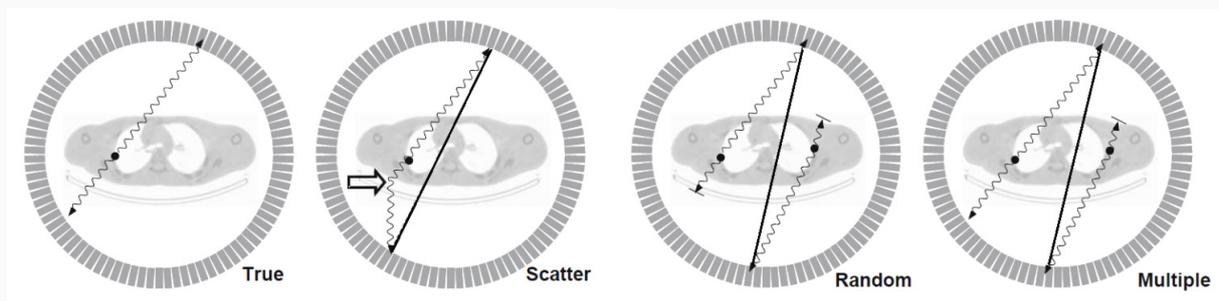


Abbildung 1-2: Zusammenstellung verschiedener möglicher Erkennungsereignisse. True: Erkennung einer Vernichtungsstrahlung mit Nullimpuls ohne Photonenstreuung. Scatter: Erkennung einer Vernichtungsstrahlung mit Photonenstreuung, die zu einer falschen Antwortlinie führt (fette Linie). Random: Erkennung von zwei verschiedenen Ereignissen, die als eines gezählt werden und zu einer falschen Antwort führen (fette Linie). Multiple: Mehrfachdetektion von 3 Photonen, die zu mehreren möglichen Antwortlinien führt.^[17]

Die räumliche Auflösung von PET-Scans wird grundsätzlich durch die Laufstrecke des Positrons begrenzt, da die Positionsemission nicht am Ort des β^+ -Zerfalls, sondern am Ort der Annihilation ausgeht. Die Photonen können auf ihrem Weg zum Detektor gestreut werden, wodurch die Auflösung ebenfalls verringert wird. Ein Detektionsereignis tritt per Definition nur dann auf, wenn zwei Photonen innerhalb eines ausgewählten Energiefensters in einem vordefinierten Zeitrahmen, dem sogenannten Koinzidenzfenster, detektiert werden. Das Erkennungsereignis wird nur als solches gezählt, wenn die Antwortlinie innerhalb des Akzeptanzwinkels des Tomographen liegt. (Abbildung 1-2) Werden also Photonen aus natürlichen Zerfallsprozessen detektiert, weichen diese vom Koinzidenzfenster ab und werden computertechnisch aus dem finalen Bild ausgeschlossen. PET-Ringdetektoren sind meistens

aus mehreren Kristallen aufgebaut, die die Photonen-Signale über Photomultiplier oder Halbleiterbausteine auslesen und elektronisch weiterverarbeiten.^[17]

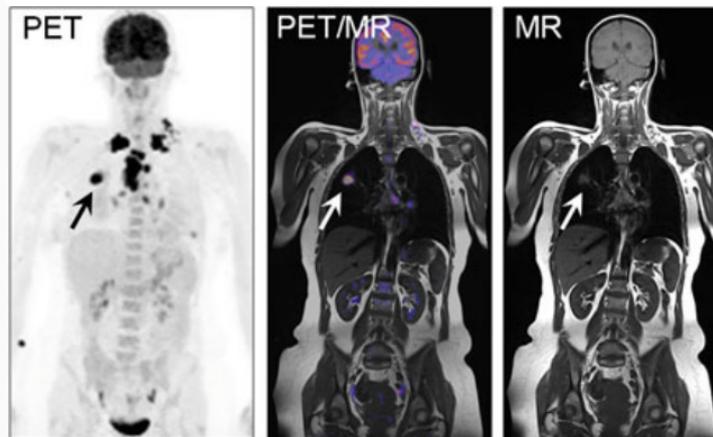


Abbildung 1-3: Klinisches Beispiel für die integrierte Ganzkörper-PET/MRT-Hybridbildgebung. PET: Radionuklid angereicherte Läsionen und Bronchiolkarzinom (Pfeil). PET/MR: Überlagerung der PET-Daten mit MRT-Daten (MR).^[18]

Die mit den Annihilationsprozessen erzeugten Bilder heben die anatomischen Bereiche hervor, an denen sich die Radionuklide zum Zeitpunkt des β^+ -Zerfalls angereichert haben, nicht aber die vollständige Anatomie des Patienten. Um eine eindeutige Lokalisierung im Körper des Patienten zu gewährleisten, wird der PET-Scan standardmäßig mit weiteren Bildgebungsverfahren, z.B. CT oder Magnetresonanztomographie (MRT), kombiniert. Die Verbindung zweier Methoden zu einem Hybridsystem wird als multimodale Bildgebung bezeichnet. Ein Beispiel der Kombination von PET/MRT ist in Abbildung 1-3 gezeigt.^[18]

1.3 Radionuklide und Tracer

Die Radiopharmaka, die für den PET-Scan verwendet und den Patienten meist intravenös verabreicht werden, werden als Tracer oder Diagnostikum bezeichnet. Tracer sind i.d.R. aus zwei Komponenten zusammengesetzt, dem Radionuklid und einem Trägermolekül (Carrier), mit dem das Radionuklid kovalent oder koordinativ verbunden ist. Carrier sind Moleküle, die sich in Tumorzellen gezielt anreichern lassen, weil sie entweder am gesteigerten Metabolismus des Tumors teilnehmen oder/und designt sind, um spezifisch an Oberflächenproteinen der Tumore mittels molekularer Erkennung („Schlüssel-Schloss-Prinzip“) angelagert zu werden.

Das derzeit in der Klinik am häufigsten verwendete Diagnostikum ist ^{18}F -Fluordesoxyglukose (^{18}F FDG). Dabei handelt es sich um ein Glucose-Derivat, welches sich in allen Zellen anreichert, die einen gesteigerten Metabolismus aufweisen, so auch in Tumorzellen einiger Tumorarten.

Die Erkennung von langsam wachsenden Tumoren gestaltet sich in der Regel als schwierig, weil ihr Metabolismus nicht so sehr beschleunigt ist und daher keine wesentlich erhöhte ^{18}F -Anreicherung bewirkt. ^{18}F -PET-Scans sind daher z.B. bei Prostatakrebs kontraindiziert.^[19-22]

Daher werden Alternativen für die Diagnose solcher Karzinome benötigt. Das Interesse der aktuellen Forschung liegt auf der Verwendung von Radionukliden von Metallen. Ihre Kationen können in schnellen Koordinationsexperimenten mit Chelatoren umgesetzt werden, welche die Carrier für die Anwendung darstellen. Das für andere Tumorarten favorisierte ^{18}F -Nuklid muss hingegen in aufwendigeren und auch zeitintensiveren organischen Synthesen und mit der Bildung von kovalenten Bindungen in mögliche Carrier eingebracht werden. Mit einer Halbwertszeit von 109.8 min kann daher die Verwendung von ^{18}F nicht immer in Frage kommen.^[23, 24]

Die Eignung anderer Radionukliden für die Verwendung im PET-Scan hängt von einigen Faktoren ab. Die Halbwertszeit des Isotops bestimmt die Länge der Behandlung und Tauglichkeit für eine bestimmte Anwendung. Sie darf nicht zu kurz sein, damit die Applizierung und Untersuchung möglich ist. Eine längere Halbwertszeit geht mit längeren Krankenhausaufenthalten in Isolation einher. Geeignete Nuklide sollten über die Dauer der Diagnosen und ihrer Vorbereitung irreversibel an ihren Carrier gebunden werden können, damit die Zielgewebsadressierung zuverlässig ist. Der radioaktive Zerfall sollte im Wesentlichen durch die Emission von β^+ -Strahlung bei geringer Positronenenergie charakterisiert sein, um eine zu hohe Strahlenbelastung für die Patienten zu verhindern und damit die Bildauflösung hinreichend gut ist. Das gesamte Radiopharmakon sollte unter physiologischen Bedingungen, also bei *in vivo* Umgebungsbedingungen (insb. pH-Wert), inert sein. Nach der Untersuchung sollte das Pharmakon in einem geeigneten Zeitraum über den systemischen Stoffwechsel ausgeschieden werden können.

Die Verwendung von ^{68}Ga und ^{68}Cu als Radionuklide für die Anwendung im PET-Scan wird bereits erforscht. Aufgrund der geringen Halbwertszeit von 68 min von ^{68}Ga ist die Herstellung am Untersuchungsort obligatorisch. Durch $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ -Generatoren kann auf die kostspielige Generierung mit Zyklotronen verzichtet werden. Dennoch bleibt das Zeitfenster von Generierung, über chemische Umsetzung, Aufreinigung und Applikation in die Patienten klein, sodass längere Untersuchungen nicht immer gelingen. Die hohe Positronen-Energie führt außerdem zu schlechteren Bildauflösungen gegenüber z.B. ^{18}F . Dagegen bietet ^{64}Cu mit einer Halbwertszeit von knapp 13 Stunden eine bessere Möglichkeit für lange Untersuchungen oder Beobachtung von Prozessen längerer Kinetik. Allerdings ist die Generierung von ^{64}Cu teuer und geeignete Chelatoren, die alle Bedingungen erfüllen, sind nicht bekannt. Außerdem ist die relative β^+ -Ausbeute gering.^[25]

Der Einsatz einer Vielzahl weiterer Radionuklide für die Verwendung im PET-Scan wird derzeit erforscht. In präklinischen Studien hat ^{529}Mn mit einer langen Halbwertszeit von 5.6 Tagen bereits erste Erwähnung gefunden, weil es mit einer kleinen Emissionsenergie (0.57 MeV) eine gute Bildauflösung zulässt. Ein wesentlicher Nachteil des Isotops ist die zusätzliche

Emission von hochenergetischen Gammastrahlen, was für den Patienten ein dosimetrisches Problem darstellt.^[26] ⁵⁵Co wird in präklinischen Studien behandelt, eignet sich aber wegen einer längeren Halbwertszeit von 17.5 Stunden eher für Beobachtung von Vektoren länger *in-vivo*-Halbwertszeit wie Peptide und Proteine.^[27] Die Halbwertszeit von ⁴⁴Sc ist mit 4.04 Stunden optimal für die klinische Handhabung. Die Zerfallsprozesse über β^+ -Emission von 94% sind außergewöhnlich geeignet. Mit einer hohen Emissionsenergie von 2.63 MeV ist aber die Bildauflösung im PET-Scan deutlich schlechter als für andere Nuklide. Dennoch ist ⁴⁴Sc Bestandteil von präklinischen Forschungen.^[25] Für ⁸⁶Y sind bereits erste vielversprechende Studien bekannt, die zeigen, dass dieses Isotop für die Anwendung im PET-Scan geeignet ist. Mit einer Halbwertszeit von 14.7 h ist es aber ebenfalls eher für Beobachtung längerer Kinetik interessant. Außerdem ist die Bildauflösung durch die hohe Emissionsenergie von 4.21 MeV bedeutend schlechter als für andere Nuklide.^[25] Die Isotope ^{132/135}La werden in präklinischen und klinischen Studien untersucht. Die Halbwertszeit von ¹³⁵La von 18.9 h ist Stunden nicht unbedingt für die Diagnostik in der Onkologie geeignet und passende Chelatoren für eine *in vivo* Stabilität sind noch nicht gefunden. Die primäre Emissionsenergie von ¹³²La ist mit 3.67 MeV zu hoch für eine gute Bildauflösung.^[28] ⁸⁹Zr ist bereits Bestandteil der klinischen Praxis und wird wegen seiner Halbwertszeit von 78.4 Stunden besonders für die Beobachtung von Langzeitkinetiken favorisiert.^[28] In Tabelle 1-1 sind die Halbwertszeiten und primären β^+ -Emissionsenergien einiger Metallisotope aktueller Forschung mit den Werten von ¹⁸F zum Vergleich gegenübergestellt.

Tabelle 1-1: Halbwertszeiten und β^+ -Emissionsenergie einiger metallischer Radionuklide und von ¹⁸F.^[25, 29]

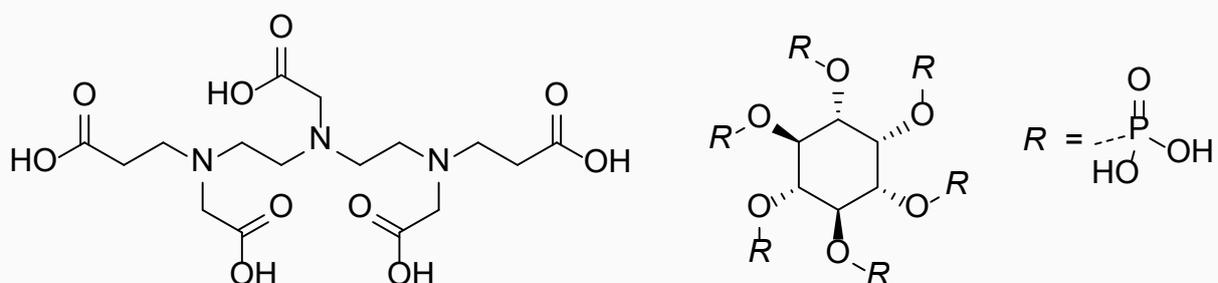
Isotop	Halbwertszeit	Anteil [%] β^+ -Zerfall	Primäre Emissionsenergie $E_{\max}(\beta^+)$
¹⁸ F	1.82 h	100	0.63 MeV
⁴⁴ Sc	4.04 h	94	2.63 MeV
⁴⁵ Ti	3.09 h	85	1.04 MeV
^{52g} Mn	5.6 d	97	0.57 MeV
⁵⁵ Co	17.5 h	100	2.43 MeV
⁶⁴ Cu	12.7 h	62	653 keV
		38	$E_{\max}(\beta^-) = 580 \text{ keV}$
⁶⁸ Ga	1.14 h	89	1.89 MeV
⁸⁶ Y	14.7 h	100	4.21 MeV
⁸⁹ Zr	78.4 h	23	1.81 keV
¹³² La	4.59 h	42	3.67 MeV
¹³⁵ La	18.9 h	100	1.21 MeV

Ein weiterer viel versprechender Kandidat ist das Nuklid ⁴⁵Ti. Mit einer Halbwertszeit von 3.09 Stunden ist es langlebiger als das bereits etablierte ¹⁸F und ist damit prädestiniert für die Anwendung in einem Diagnostikum der Onkologie. ⁴⁵Ti zerfällt mit einer hohen Rate an β^+ -Strahlung (85 %) und nur einer geringfügigen Emission von γ -Strahlung (< 1%) und ist daher für den Einsatz im lebenden Organismus geeignet. Darüber hinaus besitzt es eine nur geringfügig höhere Emissionsenergie (1.04 MeV) als ¹⁸F und liefert dadurch eine gute

Bildqualität. Für die Darstellung von ^{45}Ti sind zwei Syntheserouten etabliert. ^{45}Ti wird üblicherweise durch Protonenbeschuss eines ^{45}Sc -Targets auf medizinischen Standardzyklotronen in der Kernreaktion $^{45}\text{Sc}(p,n)^{45}\text{Ti}$ bei etwa 13 bis 14.5 MeV generiert. Alternativ ist die Herstellung von ^{45}Ti über den Beschuss des ^{45}Sc -Targets mit Deuteronen und der Kernreaktion $^{45}\text{Sc}(d,2n)^{45}\text{Ti}$ möglich.^[30, 31] Da bereits Scandium als Reinisotop ^{45}Sc vorliegt, sind weitere Kernreaktion ausgeschlossen, sodass nach Generierung nur ^{45}Ti auf einer Sc-Matrix vorliegt. Die beiden Metalle lassen sich leicht voneinander separieren, wenn im Anschluss an die Generierung die Matrix zunächst mit 6M – 12 M HCl und Additiven zur Reaktion gebracht wird und $^{45}\text{TiCl}_4$ und ScCl_3 erhalten werden. Derzeit ist die Festphasenextraktion aus der sauren Lösung auf einem Kationen- oder Anionenaustauscherharz die vorherrschende Methode, um $^{45}\text{TiCl}_4$ von ScCl_3 zu trennen. Angesichts der jüngsten Fortschritte und der Verfügbarkeit der Automatisierung besteht ein starkes Bestreben, fortschrittliche chemische Trenntechniken zu implementieren, die mit der Mikro- und Millifluidik kompatibel sind. Eine dieser Techniken ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion. Im Anschluss an den Separationsprozess wird $^{45}\text{TiCl}_4$ erhalten und kann entweder direkt mit geeigneten Chelatoren zum Tracer umgesetzt werden oder zunächst in intermediate Koordinationsverbindung wie $^{45}\text{TiCl}_2(\text{guaiacolato})_2$ oder $^{45}\text{Ti}(\text{nOctO})_4$ überführt werden, um diese später mit dem finalen Chelator zur Reaktion zu bringen und das Diagnostikum herzustellen.^[31-33]

1.4 Chelatoren für ^{45}Ti für die Anwendung im PET-Scan

Die ^{45}Ti -Nuklide werden in Form von reaktiven Verbindungen nach ihrer Generierung und Separierung erhalten, die empfindlich gegenüber der Hydrolyse zum chemisch nicht mehr verwertbarem Titandioxid sind. Für die Anwendung als Radionuklid im wässrigem Medium organischer Lebewesen muss daher eine zuverlässig stabile Koordination durch einen geeigneten Chelator realisiert werden. Bereits in den 1980er Jahren starteten ISHIWATA et al. erste Versuche mit Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) und Phytat (Schema 1-1).^[34]



Schema 1-1: Chelatoren DTPA (links) und Phytat (rechts).

Im Tierversuch an Ratten konnte keine lokale Anreicherung der Komplexe $[^{45}\text{Ti}(\text{DTPA})]$ oder $[^{45}\text{Ti}(\text{phytato})]$ beobachtet werden. Stattdessen wurde die Verteilung des Testmaterials in Blut, Milz, Leber und Lunge festgestellt. In ergänzenden Studien der gleichen Gruppe zu $^{45}\text{TiOCl}_2$, $[^{45}\text{TiO}(\text{phytato})]$, $[^{45}\text{TiO}(\text{DTPA})]$, $[^{45}\text{TiO}(\text{citrat})]$ und ^{45}TiO -Humanserumalbumin (HAS) konnte gezeigt werden, dass $^{45}\text{TiOCl}_2$ und $[^{45}\text{TiO}(\text{phytato})]$ vermutlich wegen Kolloidbildung in der Leber angereichert wurden. Dagegen verblieben $[^{45}\text{TiO}(\text{DTPA})]$, $[^{45}\text{TiO}(\text{citrat})]$ und $[^{45}\text{TiO}(\text{HAS})]$ im Blutserum. Als Ursache hierfür wurde die Trans-Chelatisierung mit Transferrin aus dem Serum angenommen, weil ^{45}Ti -Transferrin äußerst stabil bleibt (>99%). In *in vivo* Studien an Mäusen mit EMT-6-Tumoren (Mammakarzinom) konnte eine gesteigerte Aufnahme in das Tumorgewebe im Vergleich zu Nicht-Zielgeweben gezeigt werden. ^[35, 36]

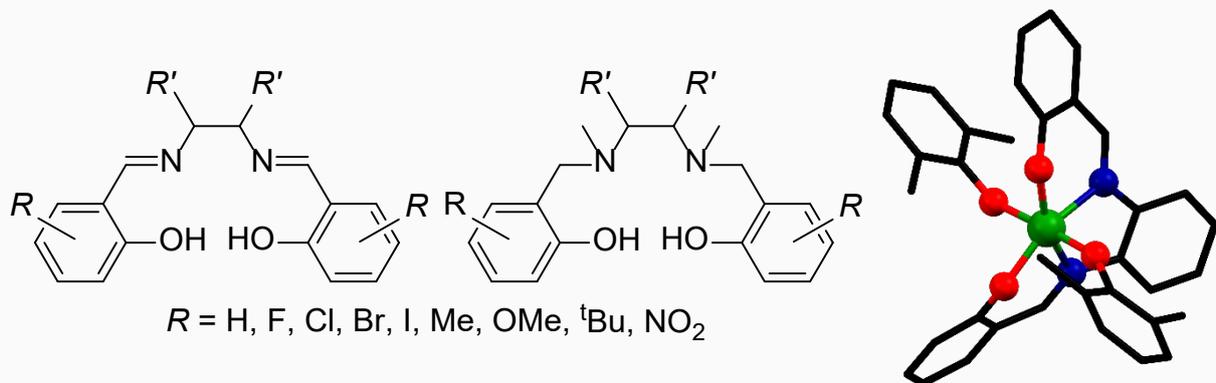


Abbildung 1-4: Chelatoren auf Basis von Salen- (links) und Salan-Liganden (Mitte). Kristallstruktur des zytotoxischen Komplexes $[\text{Ti}(\text{salen})(\text{OArMe}_2)_2]$ (rechts).^[37-40]

trans-Titan(IV)-Komplexe auf Basis von Salan- oder Salen-Liganden haben aufgrund ihrer Zytotoxizität in Zelllinienexperimenten ein Potential für den Einsatz als Antikrebsmittel gezeigt, das sogar das Potential von Cisplatin übertraf (Abbildung 1-4).^[37-40] In weiteren *in vivo* Versuchen in Mäusen konnte dieses Potential bestätigt werden, weil ein signifikant geringer Wachstum der Tumore gezeigt wurde.^[41-43] Die Möglichkeit der Nutzung von Ti-Salan- und Ti-Salen-Derivaten für Theranostik, der Kombination aus Diagnostik und Therapie, erkannten auch SEVERIN et al., die in ihren Studien eines der Derivate $[(\text{Salan})\text{Ti}(\text{dipic})]$ mit ^{45}Ti markierten. Der Komplex $[(\text{Salan})^{45}\text{Ti}(\text{dipic})]$ wurde schrittweise durch Koordination erst durch das Salan dann durch Dicipolinsäure (H_2dipic) synthetisiert und zeigte eine hohe radiochemische Reinheit (Abbildung 1-5).^[44, 45]

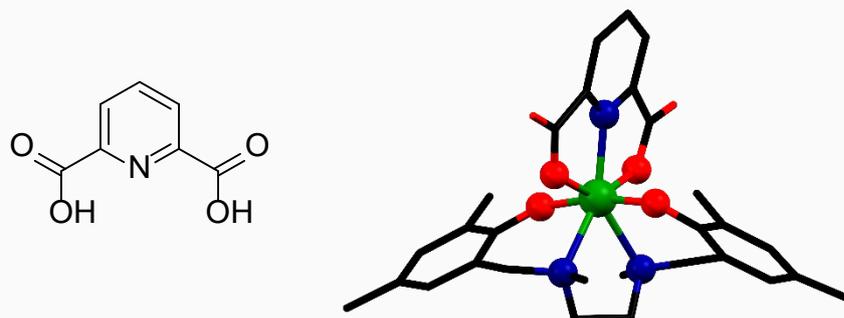
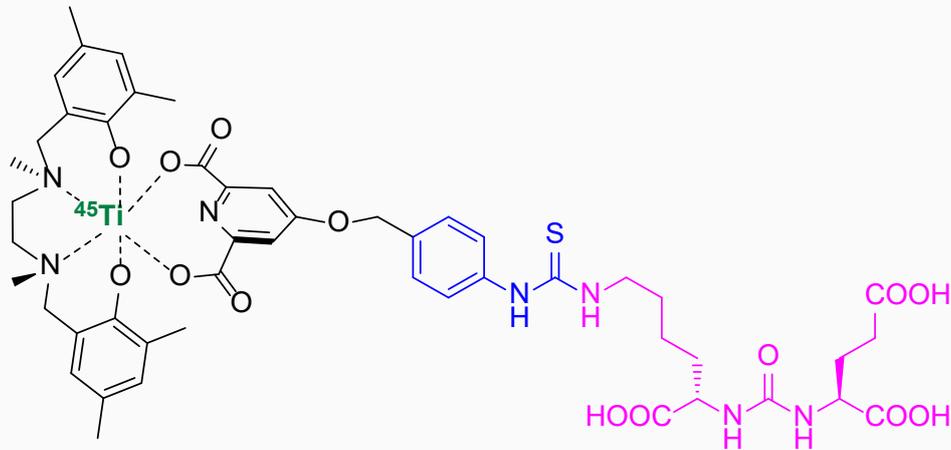


Abbildung 1-5: Chelator Dicipolinsäure (H_2dipic) (links). Kristallstruktur von $[(\text{salen})\text{Ti}(\text{dipic})]$ (rechts).^[41, 44, 45]

An Mäusen mit HT-29-Tumoren (Adenokarzinom) wurde mittels Bildgebung die *ex vivo* Bioverteilung beobachtet. Eine signifikante Tumoraufnahme blieb aus, während die Leber- und Darmaufnahme verstärkt war. Ursache war eine schlechte Tumorspezifität des $[(\text{Salan})^{45}\text{Ti}(\text{dipic})]$ -Komplexes, sodass eine Anreicherung im Tumor ausblieb.^[44, 45]

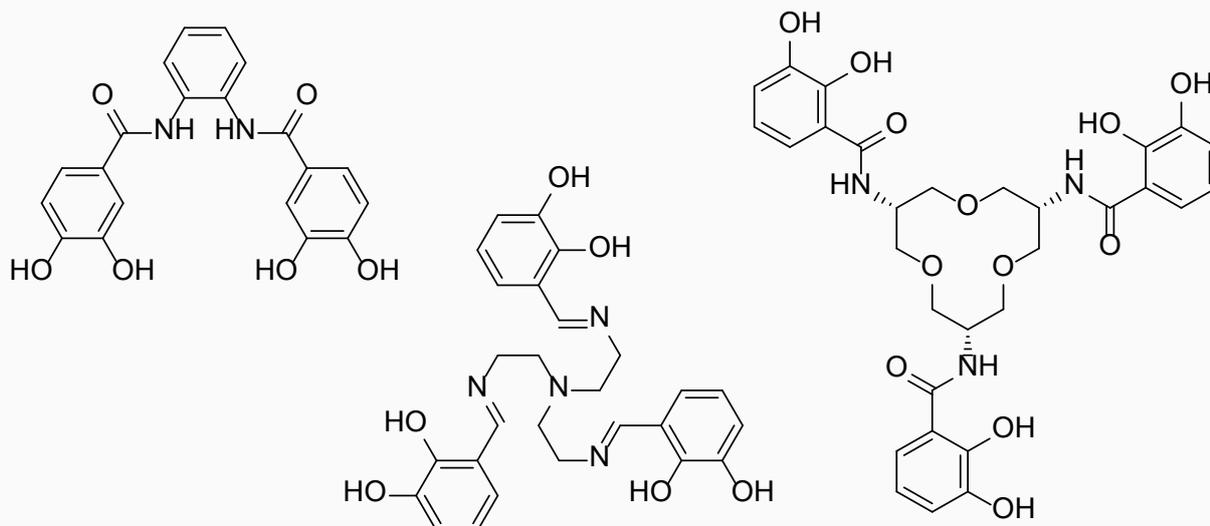


Schema 1-2: schematische Darstellung des $[(\text{salan})^{45}\text{Ti}(\text{CA-PSMA})]$ -Komplex von Søbørg-Pedersen.^[46]

Um eine spezifische Tumoradressierung zu erreichen, hat SØBORG-PEDERSEN den dipic-Liganden gegen den Liganden CA-PSMA ausgetauscht. Dabei handelt es sich um ein Derivat der Chelidamsäure (CA), bei dem das Prostata-Spezifisches-Membran-Antigen (PSMA, Magenta) über einen Linker (blau) verbunden ist. Bei PSMA handelt es sich um das bekannte Pharmakophor Glu-urea-Lys, welches eine hohe spezifische Wechselwirkung mit der Proteinoberfläche des Tumors durch molekulare Erkennung (Zn-Urea-Koordination, Wasserstoffbrücken) bewirken sollte (Schema 1-2). Der $[(\text{salan})^{45}\text{Ti}(\text{CA-PSMA})]$ Komplex konnte in quantitativ guter Ausbeute erhalten werden und zeigte auch in *in vitro* Versuchen eine Anreicherung an der Tumoroberfläche. In *in vivo* Experimenten an Mäusen konnte die Anreicherung in Leber und Gallenblase nicht aber im ausreichenden Maße am Tumor beobachtet werden. Ursächlich waren Austauschprozesse im Blutserum. Der CA-PSMA-Ligand wurde mit Citrat ausgetauscht. Außerdem wurde die Transmetallierung mit Fe(III) festgestellt.^[46]

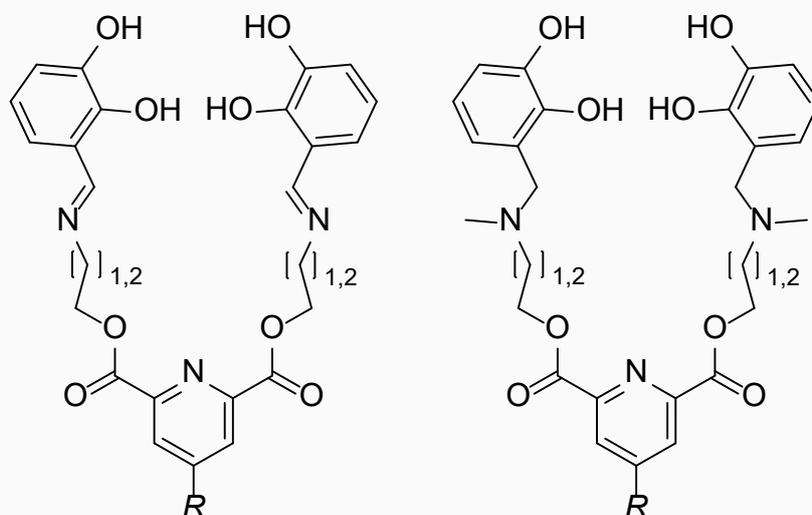
1.5 Chelatoren-Konzepte zum Start der eigenen Forschung

Weil die Salen- und Salan-Liganden bereits gute Ergebnisse in *in vitro* Versuchen gezeigt haben und die Idee von SØBORG-PEDERSEN, den CA-PSMA Liganden für die Zielgewebsadressierung zu nutzen, vielsprechend ist, könnte die Kombination der Bindungskonzepte beider Liganden in einem einzigen unimolekularen Chelator zielführend sein, um eine deutlich höhere *in vivo* Stabilität zu erzielen.



Schema 1-3: Darstellung literaturbekannter Chelator für $^{nat}\text{Ti(IV)}$: (a) Bsp. für einen C_2 -symmetrischen Liganden v. M. Albrecht. (b) Bsp. Für einen C_3 -symmetrischem Ligand v. M. Albrecht (c) Enterobactin.^[47-51]

Darüber hinaus ist bekannt, dass eine stabile Koordination von Ti(IV) über 1,2-Diole oder Catechole möglich ist. Die Koordination terminaler Catecholgruppen C_2 - und C_3 -symmetrischer Liganden ist bereits breit erforscht und führte zuvor in vielen Beispielen zu interessanten supramolekularen Strukturen (Schema 1-3 (a-b)). M. ALBRECHT et al. gelang es beispielsweise über die geschickte Wahl und die Geometrie des Ligandenrückgrats spezielle Strukturen auf Basis der Koordination von Ti(IV) zu synthetisieren. Diese weisen entweder eine spezifische Funktion auf oder ihre geometrische Gestalt wird durch die Konstitution des Liganden selbst vorgeben. Es gelang chemisch schaltbare, helicale Schalter oder Helicate mit peripherer Funktionalisierung darzustellen.^[48, 50, 52-56] Ti(IV) bildet auch starke Komplexe mit typischen Fe(III) -Chelatoren wie Siderophoren oder Desferrioxamin (DFO) (Schema 1-3 (c)). Die Koordination von Ti(IV) übertrifft in diesen speziellen Fällen sogar Fe(III) hinsichtlich der Größe der Bildungskonstanten. Im Fall von Enterobactin gelingt sogar die kinetische Verdrängung von Fe(III) durch Ti(IV) .^[51, 57, 58]



Schema 1-4: Initiale Liganden-Konzepte dieser Arbeit. Liganden-Generation 1 (links). Liganden-Generation 2 (rechts) ($R = \text{H}, \text{OMe}$).

Als initiale Liganden-Konzeption für diese Arbeit wurde daher die Kombination von Salan- und Dipicolinsäure-Funktionalität auf der einen Seite und die Einführung von 1.2-Catecholgruppen statt Salicylgruppen für eine höhere Zähigkeit auf der anderen Seite in einem unimolekularen Chelator gewählt. In orientierenden Experimenten wurde daher versucht, einige Prototypen von Liganden zu entwickeln und geeignete organische Synthesen zu finden, die sowohl Dipicolinsäure als auch Chelidamsäure als Basis des Ligandenrückgrats zulassen. Dabei wurden terminale Catecholimin- oder Catecholamin-Gruppen mit Ethylenol- oder Propylenol-Linkern über eine Veresterung mit der jeweiligen Ligandenbasis verbunden (Schema 1-4).^[59-61]

Für die Verwendung von asymmetrischen Amin-Alkoholen als Startsubstanzen der Linker, war es notwendig, Schutzgruppen in die Synthese einzuführen. Die präparative Aufarbeitung der Benzylgeschützten Ligandenvorstufen mittels Säulenchromatographie ist teilweise nicht gelungen und die anschließende Entschützung über Standardmethoden führte teilweise zum Bruch der Estergruppen. Deshalb wurden in einem zweiten Schritt die Linker durch symmetrische Diamine ersetzt, die sich für die weitere schutzgruppenfreie Synthese zu deutlich stabileren Amiden statt Ester als zielführend erwiesen haben und Startpunkt dieser Arbeit sind.

2 Aufgabenstellung

Das Radionuklid ^{45}Ti ist ein vielversprechendes Isotop für die Nutzung der medizinischen Bildgebung (PET-Scan) von Tumoren, die keinen beschleunigten Stoffwechsel haben. Bisher existiert kein geeigneter Chelator zur Bildung eines Radiopharmakophors, welches eine ausreichende *in vivo* Stabilität zeigt. Um diese zu erzielen, sollen mit dieser Arbeit unimolekular-mehrzählige Liganden auf Basis bekannter Chelatoren stabiler $^{\text{nat}}\text{Ti}$ -Koordination und Konzepten der supramolekularen Chemie entwickelt werden.

Die Liganden sollen geeignet sein, weitestgehend selektive $^{\text{nat}}\text{Ti(IV)}$ -Komplexe auszubilden, welche möglichst polar und minimal raumfüllend sind. Idealerweise sollen die Chelatoren auch geeignet sein, Zr(IV) stabil und selektiv zu koordinieren. Für eine Zielgewebsadressierung im PET-Scan sollen die Liganden so funktionalisiert sein, dass eine breite Auswahl an Biomolekülen an diese gekoppelt werden können.

Das initiale Liganden-Konzept soll auf Dipicolinsäure und Chelidamsäure als C_2 -symmetrische Bausteine für die Liganden-Basis von Biscatechol-Liganden beruhen. Mit geeigneten, flexiblen molekularen Linkern sollen diese mit 2,3-Dihydroxybenzylgruppen verbunden werden. Als alternative Liganden-Basis soll Tris(2-aminoethyl)amin (TREN) als C_3 -symmetrische Baugruppe verwendet werden, um Triscatechol-Liganden herzustellen. Sollten ein oder mehrere Chelatoren identifiziert werden, die stabile Koordination von Ti(IV) ermöglichen, sollen diese ggf. weiter funktionalisiert werden.

Die Charakterisierung aller Chelatoren und ihrer Koordinationsverbindungen soll möglichst in Lösung und in Festphase erfolgen. Wesentliche Analysenmethoden für Lösungen sollen 1D- und 2D-NMR-Methoden sein. Für die Analytik von Feststoffen kommen Kristallstrukturanalyse (SCXRD) für geeignete Einkristalle und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) in Frage. Zusätzlich sollen die Chelatoren und ihre Komplexe anhand von massenspektrometrischen Untersuchungen beschrieben werden.

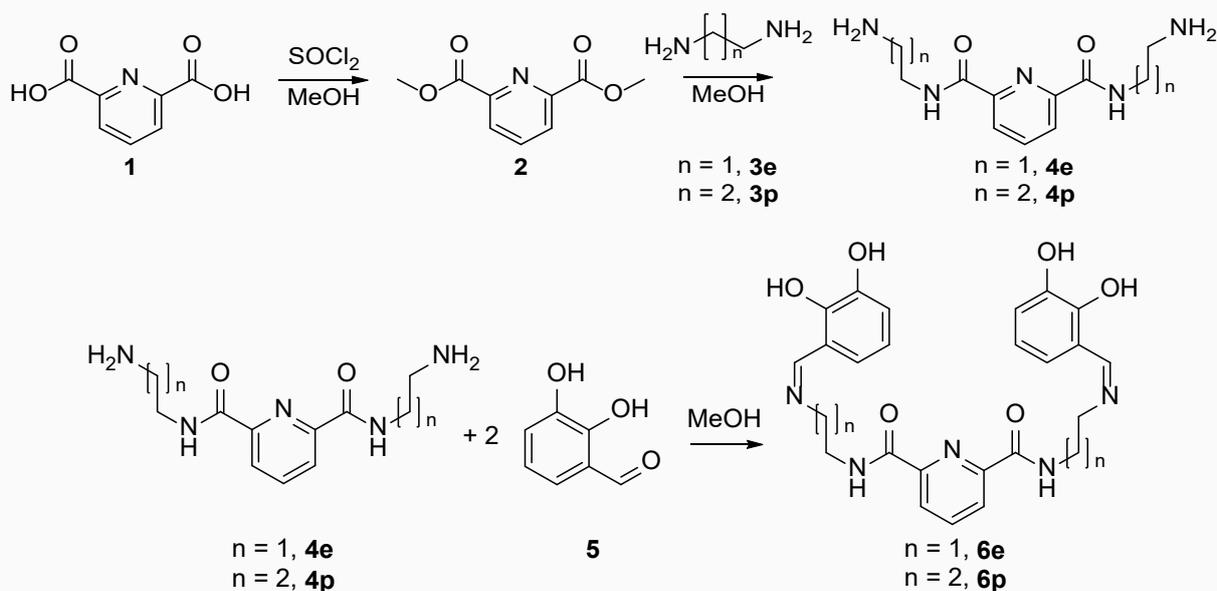
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Dipicolin- und Chelidamsäurebasierte Liganden

Im Folgenden werden die Synthese und Charakterisierung von vier neuen C_2 -symmetrischen Biscatecholliganden auf Basis von Dipicolinsäurediamiden (**DA**) oder Chelidamsäurediamiden (**CA**) vorgestellt, die mittels Ethylen- oder Propylenlinkern an endständige 2,3-Catecholimino-Gruppen (**CI**) verbrückt sind. Insbesondere werden die Gemeinsamkeiten und Unterschiede in der Synthese herausgearbeitet. Für eine vereinfachte Diskussion werden den beschriebenen Liganden Kurzbezeichnungen zugeordnet, anhand derer der Aufbau des Liganden direkt abzulesen sein wird. Die beiden Dipicolinsäure-basierten Liganden werden in Abhängigkeit der Linkergruppe im Fall der Ethylen-Gruppe (**Ethylen-verbrücktes Biscatecholimin-dipicolinsäurediamid**) e -(H_4)CIDA und für die Verknüpfung durch Propylengruppen (**Propylen-verbrücktes Biscatecholimin-dipicolinsäurediamid**) p -(H_4)CIDA genannt. Die Chelidamsäure-basierten Liganden heißen entsprechend e -(H_4)CICA und p -(H_4)CICA. Im Anschluss werden Umsetzungen dieser vier Liganden zum Aufbau von Koordinationsverbindungen mit Ti(IV), Fe(III), Y(III) und Zr(IV) beschrieben.

3.1.1 Synthese und Charakterisierung

Die Darstellung der Dipicolinsäure- bzw. Chelidamsäure-basierten Liganden erfolgt über eine Abfolge von drei bis vier einfachen Reaktionen ausgehend von der jeweiligen Basis.



Schema 3-1: Darstellung der Liganden e -(H_4)CIDA bzw. p -(H_4)CIDA.

Die beiden Dipicolinsäure-basierten Liganden werden erhalten, wenn zunächst zu Dipicolinsäure (**1**) in Methanol zehn Vol% Thionylchlorid hinzugegeben werden. Diese literaturbekannte Synthese^[61] führt zum Dipicolinsäuredimethylester (**2**), der im Folgenden nach einer optimierten Variante gemäß Literatur^[62-65] mit einem Überschuss Ethylendiamin (**3e**) bzw. Propylendiamin (**3p**) zur jeweiligen Ligandenvorstufe *e*-(H₄)DA (**4e**) bzw. *p*-(H₄)DA (**4p**) umgesetzt wird. Nach jeweils SCHIFF-Basen-analogen Reaktionen mit 2,3-Dihydroxybenzaldehyd (**5**) werden die Liganden *e*-(H₄)CIDA (**6e**) bzw. *p*-(H₄)CIDA (**6p**) als gelb-orange Feststoffe erhalten (Schema 3-1).

Die mit dieser Arbeit erfassten spektroskopischen Daten der Ligandenvorstufen **2**, **4e** bzw. **4p** weisen eine gute Überstimmung zur Literatur auf und zeigen den Erfolg der Synthese. Die Liganden *e*-(H₄)CIDA (**6e**) bzw. *p*-(H₄)CIDA (**6p**) sind bisher nicht in der Literatur beschrieben und werden deshalb im Folgenden vollständig charakterisiert.

In Abbildung 3-1 ist das ¹H-NMR-Spektrum von Ligand **6e** ausschnittsweise dargestellt. Die zugeordneten Signale sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Es ist ein einfacher Hauptsignalsatz erkennbar, der durch die symmetrische Konformation des Liganden in Lösung bedingt wird. Daneben werden weitere wenig intensive Signale beobachtet, die wahrscheinlich auf Isomere oder mesomere Grenzstrukturen des C₂-symmetrischen Liganden zurückzuführen sind. Eine Isomerisierung, etwa durch intramolekularer Protonenübertragung in den Catecholimino-Gruppen unter Ausbildung von Chinonaminen oder isomere Umlagerungen innerhalb der Amidgruppen, sind grundsätzlich möglich.^[52, 66-68] Die Zuordnung für den Hauptsignalsatz erfolgt anhand der chemischen Verschiebung und Multiziplicität und mit Hilfe von 2D-Methoden. Das Restprotonensignal von DMSO bei 2.50 ppm ist in Abbildung 3-1 mit einem * markiert.

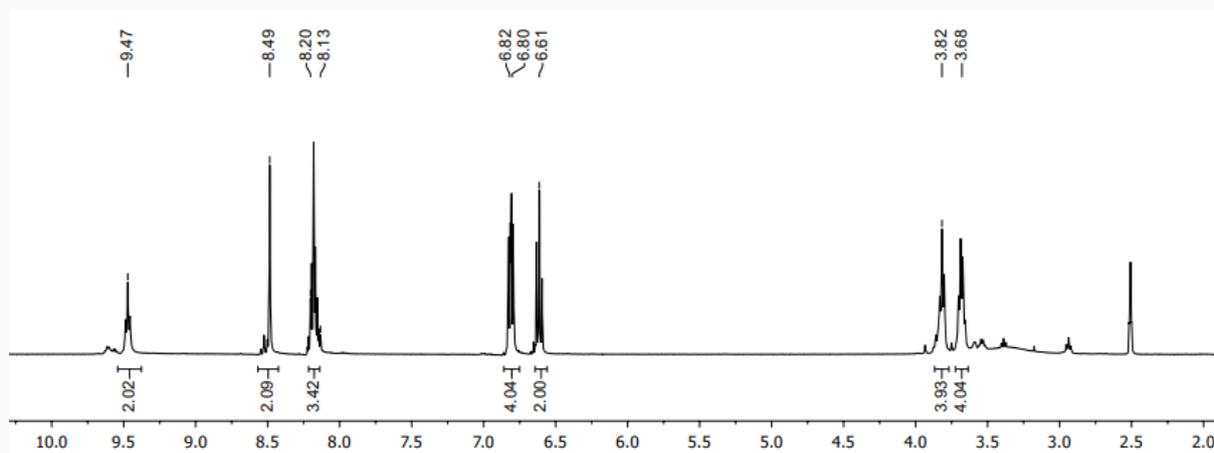
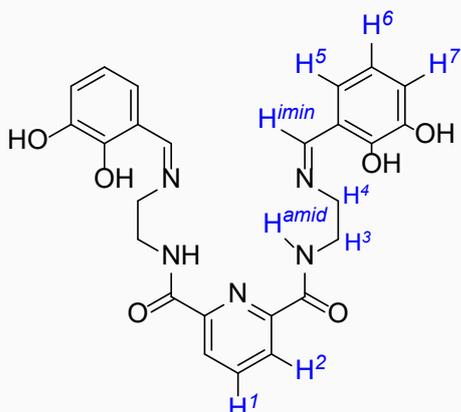


Abbildung 3-1: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, DMSO-d₆) von *e*-(H₄)CIDA (**6e**).

Tabelle 3-1: Zuordnung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum von *e*-(H₄)CIDA (**6e**).



δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	Zuordnung
9.47	2	<i>t</i>	6.0	H ^{amid}
8.49	2	<i>s</i>		H ^{imin}
8.20 – 8.13	3	<i>m</i>		H ¹ , H ²
6.82/ 6.80	4	<i>dd</i>	5.9, 1.5	H ⁷
		<i>dd</i>	6.0, 1.5	H ⁵
6.61	2	<i>dd</i>	5.9, 6.0	H ⁶
3.82	4	<i>m</i>		H ⁴
3.68	4	<i>m</i>		H ³

Im Tieffeld werden die Signale der Amidprotonen bei 9.47 ppm (Triplet) und iminischen Gruppen bei 8.49 ppm zugeordnet. Die beiden Signale der Pyridingruppe H¹ und H² überlagern bei 8.20 ppm bis 8.13 ppm. Die beiden Dubletts vom Dublett bei 6.82 ppm und 6.80 ppm werden durch die Atome H⁵ und H⁷ der Catecholgruppen erzeugt, während das dritte aromatische Wasserstoffatom H⁶ dem Pseudotriplett bei 6.61 ppm zugewiesen wird. Die eindeutige Zuordnung kann anhand des ¹H-¹H-HMBC-Spektrums (Abbildung A 1) vorgenommen werden. Hier kann eine Kopplung zwischen den iminischen Protonen H^{imin} und H⁵ festgestellt werden. Zusätzlich wird eine Kopplung von H⁵ mit dem Signal bei 3.82 ppm gefunden, weshalb dieses Signal durch H⁴ erzeugt wird. Die Unterscheidung der Signale für die Methylengruppen im Ethylenlinker kann zudem mittels des ¹H-¹H-COSY-NMR-Spektrums (Abbildung A 2) mit Kopplungssignal für die Protonen H³ (3.68 ppm) mit dem Signal der Amidgruppen getroffen werden. Die beiden phenolischen Protonen der Catecholgruppen tauschen zu schnell aus und können im Spektrum nicht identifiziert werden.

Ein Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums von Ligand **6p** wird in Abbildung 3-2 gezeigt. Die Zuordnung der Signale erfolgt in Tabelle 3-2. Wie für **6e** lässt sich auch für *p*-(H₄)CIDA ein einfacher Hauptsignalsatz des C₂-symmetrischen Liganden feststellen. Daneben werden weitere wenig intensive Signale gefunden, die abermals von isomeren oder mesomeren Grenzstrukturen erzeugt werden könnten. Die Zuordnung für den Hauptsignalsatz erfolgt anhand des Vergleichs von chemischen Verschiebungen, der Multiziplicität und zur Hilfenahme der spektroskopischen Daten von Ligand **6e**. Das Restprotonensignal von DMSO bei 2.50 ppm ist in Abbildung 3-2 mit einem * markiert.

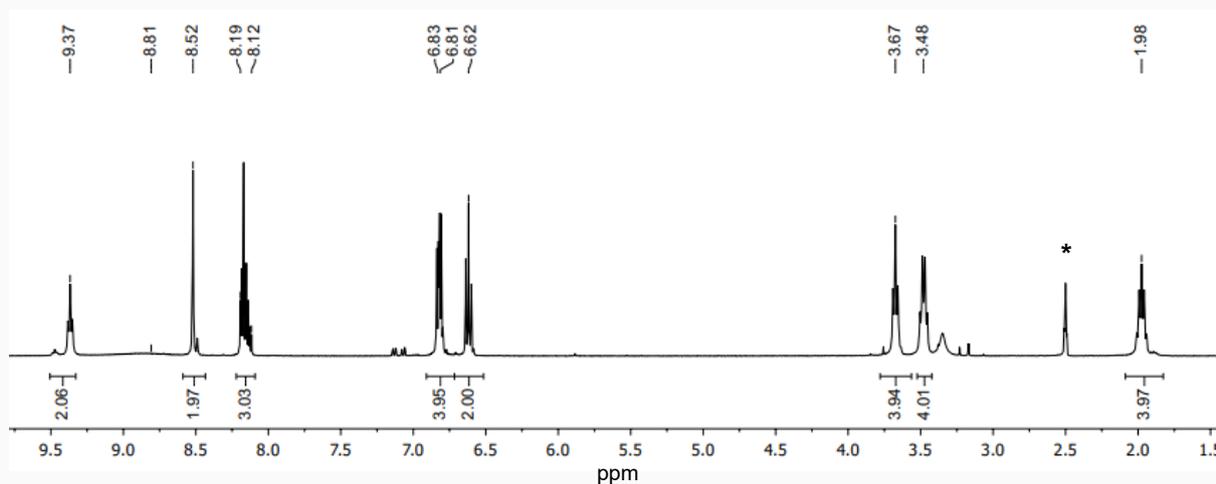


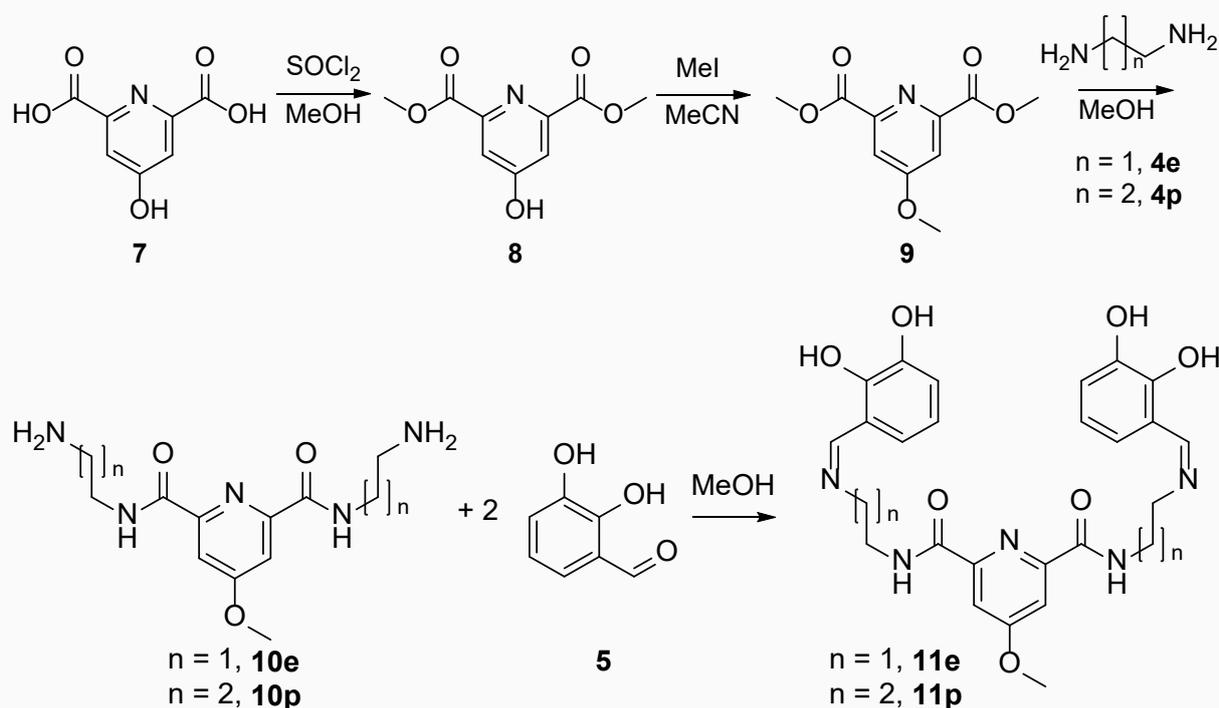
Abbildung 3-2: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, DMSO-d_6) von $p\text{-(H}_4\text{)CIDA}$ (**6p**).

Tabelle 3-2: Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $p\text{-(H}_4\text{)CIDA}$ (**6p**).

δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	Zuordnung
9.37	2	<i>t</i>	6.1	H^{amid}
8.52	2	<i>s</i>		H^{imin}
8.19 – 8.12	3	<i>m</i>		H^1, H^2
6.83, 6.81	4	<i>dd</i>	5.5, 1.6	H^8
		<i>dd</i>	5.5, 1.6	H^6
6.62	2	<i>dd</i>	5.5, 5.5	H^7
3.67	4	<i>t</i>	7.8	H^5
3.48	4	<i>m</i>	6.6, 6.1	H^3
1.98	4	<i>tt</i>	7.8, 6.6	H^4

Die zu dem ethylen-verbrückten Liganden **6e** analogen Signalgruppen der amidischen und iminischen Protonen (H^{amid} 9.37 ppm Triplett, H^{imin} 8.52 ppm Singulett), der Pyridingruppe (H^1 und H^2 , überlagert von 8.19 ppm bis 8.12 ppm), sowie der Protonen der Catecholeinheiten (H^8 6.83 ppm, H^7 6.62 ppm und H^6 6.81 ppm je Dubletts vom Dublett) können direkt anhand der nur wenig hierzu verschobenen Signale von **6e** zugeordnet werden. Die drei Signale für die Methyleneinheiten der Propylenlinkern werden mit Verschiebung um etwa 0.15 ppm bis 0.2 ppm gen Hochfeld gegenüber den gleichen Signalen der Ethylenlinker gefunden. Das Triplett bei 3.67 ppm wird H^5 zugeteilt, während ein Pseudoquartett (dt) für H^3 , den Protonen der Methylengruppen in α -Position der Amidgruppen, bei 3.48 ppm liegt. Ein Pseudoquintett (tt) bei 1.98 ppm wird durch die Protonen der zu **6e** zusätzliche Methylengruppe (H^4) erhalten. Die eindeutige Zuordnung kann außerdem durch $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ -Spektroskopie (Abbildung A 3) bestätigt werden.

Die Synthesen (Schema 3-2) der beiden Liganden *e*-(H₄)CICA (**11e**) und *p*-(H₄)CICA (**11p**) auf Basis von Chelidamsäure verlaufen im Wesentlichen gleich zu den Synthesen von **6e** und **6p**. Ausgehend von Chelidamsäure (**7**) wird zunächst durch die Umsetzung mit Thionylchlorid in Methanol und der intermediären Überführung in das analoge Carbonsäurechlorid der Chelidamsäuredimethylester (**8**) hergestellt. In einem zur Synthese von **6e** und **6p** zusätzlichen Schritt wird mittels WILLIAMSON-Ethersynthese in der 4-Position des Pyridinrings die Hydroxygruppe zur Methoxygruppe überführt, indem **8** in Acetonitril mit Methyljodid zur Reaktion gebracht wird. Das Produkt dieses Schritts ist 4-Methoxydipicolinsäuredimethylester (**9**).



Schema 3-2: Darstellung der Liganden *e*-(H₄)CICA bzw. *p*-(H₄)CICA.

Die Kondensationsreaktion von **9** mit Ethylendiamin (**4e**) bzw. Propylendiamin (**4p**) liefert die beiden Ligandenvorstufen *e*-(H₄)CA (**10e**) bzw. *p*-(H₄)CA (**10p**). Nach den anschließenden SCHIFF-Basen-analogen Reaktionen mit 2,3-Dihydroxybenzaldehyd (**5**) werden die Liganden *e*-(H₄)CICA (**11e**) bzw. *p*-(H₄)CICA (**11p**) erhalten.

Die spektroskopischen Daten der Ligandenvorstufen **8** und **9** stimmen mit der Literatur gut überein. Die weiteren Ligandenpräkursoren **10e** und **10p** sind nicht literaturbekannt. Der Erfolg der Synthese wird mit dieser Arbeit anhand von NMR-Spektroskopie sowie Elektronenspray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) gezeigt (Kapitel 7.5). Auch die neuen Liganden *e*-(H₄)CICA (**11e**) bzw. *p*-(H₄)CICA (**11p**) finden bislang keine Erwähnung in der Literatur und werden deshalb im Folgenden vollständig charakterisiert.

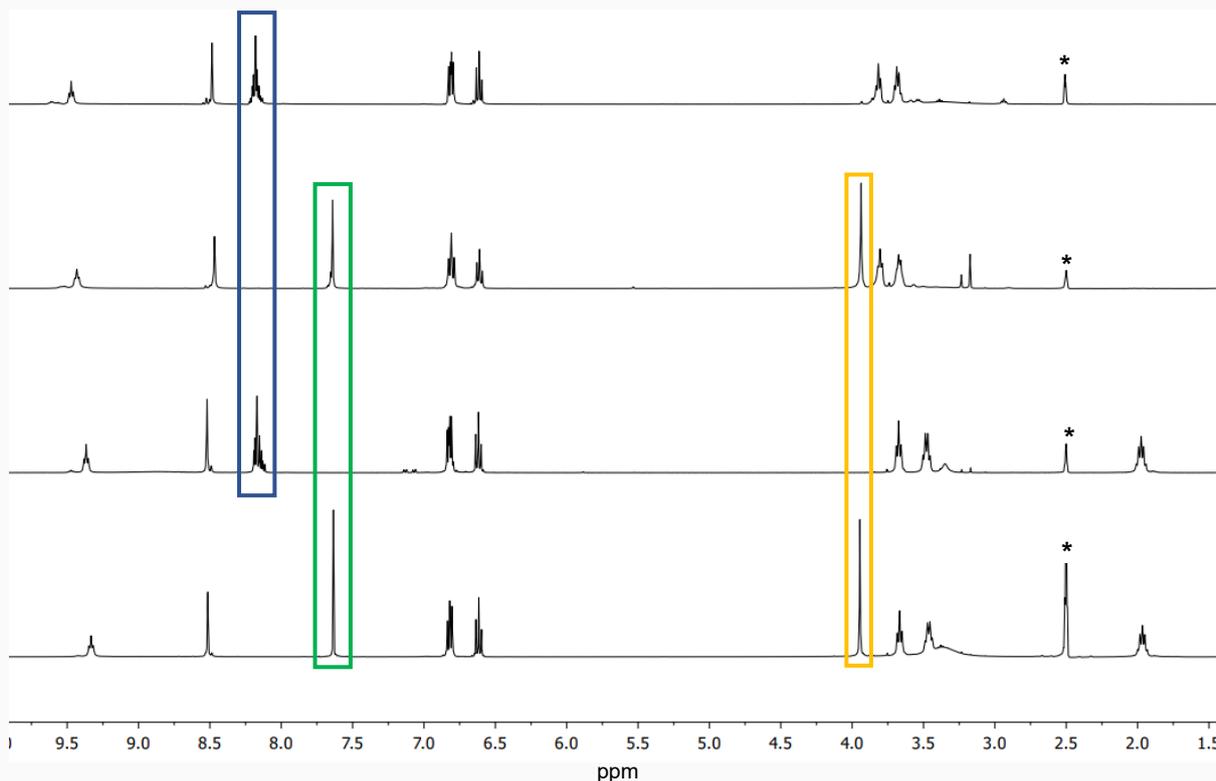


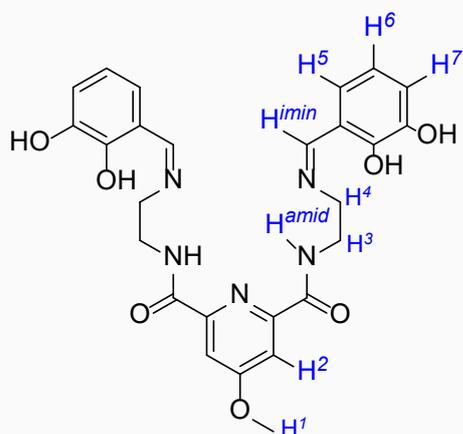
Abbildung 3-3: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) zum Vergleich der Liganden auf DA- und CA-Basis. [von oben nach unten:] $e\text{-(H}_4\text{)CIDA}$ (**6e**), $e\text{-(H}_4\text{)CICA}$ (**11e**), $p\text{-(H}_4\text{)CIDA}$ (**6p**), $p\text{-(H}_4\text{)CICA}$ (**11p**).

In Abbildung 3-3 werden die ^1H -NMR-Spektren der Liganden **11e** und **11p** den bekannten Spektren von $e\text{-(H}_4\text{)CIDA}$ (**6e**) und $p\text{-(H}_4\text{)CIDA}$ (**6p**) gegenübergestellt. In den Tabelle 3-3 und Tabelle 3-4 werden die Signale den beiden Chelidamsäure-basierten Spezies zugeordnet. Hierfür werden die analogen Signale für die beiden Liganden auf Basis der Dipicolinsäure zur Hilfe genommen. Diejenigen, die sich hiervon unterscheiden, werden anhand der chemischen Verschiebung und den erwarteten Signalintegralen den neuen funktionellen Gruppen zugewiesen. Die Restprotonensignale des Lösungsmittels DMSO sind mit * markiert.

Die Triplets für die Protonen der Amidgruppen finden sich im Tieffeld bei 9.43 ppm für **11e** bzw. und 9.33 ppm für **11p** wieder. Die iminischen Wasserstoffatome liefern Singulets bei 8.47 ppm (**11e**) bzw. 8.51 ppm (**11p**). Die Signale der aromatischen Protonen der Catecholeinheiten liegen bei 6.83 – 6.79 ppm (H^5 und H^7 , überlagert) und 6.61 ppm (H^6) für **11e**. Mit leichter Verschiebung hierzu spalten die analogen Signale für **11p** als drei Dubletts vom Dublett bei 6.83 ppm (H^8), 6.81 ppm (H^6) und 6.62 ppm (H^7) auf. Die Signale der Linker liegen für $e\text{-(H}_4\text{)CICA}$ mit einer Ethylengruppe bei 3.80 ppm (H^4) und 3.67 ppm (H^3) und für $p\text{-(H}_4\text{)CICA}$ und einer Propyleneinheit bei 3.67 ppm (H^5), 3.47 ppm (H^3) und 1.97 ppm (H^4) bei den fast gleichen Werten wie für **6e** bzw. **6p**. Durch die Substitution mit einer Methoxyfunktion der 4-Position in den Pyridinringen liegen die weiteren Signale für **11e** und **11p** verändert vor. Während für die Dipicolinsäure-basierten Liganden alle pyridinischen Signale bei 8.20 - 8.12 ppm überlagern (Abbildung 3-3, blauer Kasten), werden für die Chelidamsäure-basierten Liganden Singulets für die Protonen im Pyridinring (je H^2 , Abbildung 3-3, grüner

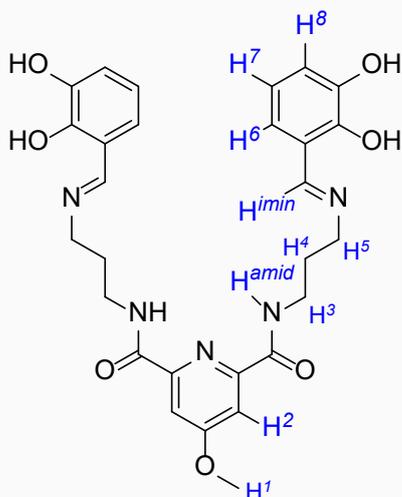
Kasten) bei 7.64 ppm (**11e**) bzw. 7.63 ppm (**11p**) und für die Methoxygruppen (je H¹, Abbildung 3-3, oranger Kasten) bei 3.94 ppm (**11e**) und 3.95 ppm (**11p**) festgestellt. Die sauren Protonen der phenolischen OH-Gruppen werden jeweils in DMSO nicht gefunden.

Tabelle 3-3: Zuordnung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum von *e*-(H₄)CICA (**11e**).



δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	Zuordnung
9.43	2	<i>t</i>	5.9	H ^{amid}
8.47	2	<i>s</i>		H ^{imin}
7.64	2	<i>s</i>		H ²
6.83 – 6.79	4	<i>m</i>		H ⁷ , H ⁵
6.61	2	<i>dd</i>	(7.8)	H ⁶
3.94	3	<i>s</i>		H ¹
3.80	4	<i>m</i>		H ⁴
3.67	4	<i>m</i>		H ³

Tabelle 3-4: Zuordnung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum von *p*-(H₄)CICA (**11p**).



δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	Zuordnung
9.33	2	<i>t</i>	6.3	H ^{amid}
8.51	2	<i>s</i>		H ^{imin}
7.63	2	<i>s</i>		H ²
6.83	2	<i>dd</i>	6.3, 1.6	H ⁸
6.81	2	<i>dd</i>	6.3, 1.6	H ⁶
6.62	2	<i>dd</i>	6.3, 6.3	H ⁷
3.95	3	<i>s</i>		H ¹
3.67	4	<i>t</i>	6.8	H ⁵
3.47	4	<i>dt</i>	6.8, 6.3	H ³
1.97	4	<i>tt</i>	6.8, 6.5	H ⁴

Für alle der vier neuen Liganden *e*-(H₄)CIDA (**6e**), *p*-(H₄)CIDA (**6p**) sowie *e*-(H₄)CICA (**11e**) und *p*-(H₄)CICA (**11p**) können mit massenspektrometrischen Methoden Signale mit Werten erhalten werden, die eine gute Übereinstimmung zu den theoretischen Werten zeigen, die für die jeweiligen Spezies kalkuliert werden. In Tabelle 3-5 wird eine Auswahl mit ESI-MS gemessenen Werten den theoretischen gegenübergestellt. Beispielsweise werden für **6e** und **11p** die Spezies [H**6e**]⁺ bzw. [H**11p**]⁺ gefunden. Außerdem kann [Na**11e**]⁺ zugeordnet werden. Für **6p** wird die einfach deprotonierte Spezies *p*-(H³)-CIDA⁻ festgestellt.

Tabelle 3-5: Auswahl von mit ESI-MS gemessener Signale von Spezies, die auf die Liganden *e*-(H₄)CIDA (**6e**), *p*-(H₄)CIDA (**6p**) sowie *e*-(H₄)CICA (**11e**) und *p*-(H₄)CICA (**11p**) zurückzuführen sind (Abbildung A 50 ff).

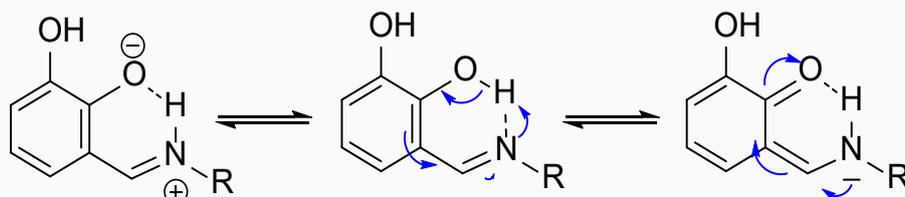
Ligand	Spezies	m/z ber.	m/z gef.
6e: <i>e</i> -(H ₄)CIDA	[H(<i>e</i> -(H ₄)CIDA)] ⁺	492.1877	492.1883
6p: <i>p</i> -(H ₄)CIDA	[Na(<i>p</i> -(H ₄)CIDA)] ⁺	544.1797	544.1803
11e: <i>e</i> -(H ₄)CICA	[<i>e</i> -(H ₃)CICA] ⁻	518.2166	518.2045
11p: <i>p</i> -(H ₄)CICA	[H(<i>p</i> -(H ₄)CICA)] ⁺	550.2281	550.2297

In Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel werden für die vier Liganden gelbe bis orange Lösungen erhalten. In einigen Lösungsmitteln wird abhängig der Temperatur nach einiger Zeit ein Farbwechsel hinzu rot-braunen Lösungen festgestellt. Bei kühler und dunkler Lagerung werden gelben Lösungen beobachtet. Durch energetische Anregung, etwa durch erhöhte Temperatur oder UV-Einstrahlung, wird der Farbwechsel beschleunigt (Abbildung 3-4).



Abbildung 3-4: Farbverschiedenheit ausgewählter Lösungen von [von links nach rechts] *e*-(H₄)CIDA (**6e**) in Dioxan bzw. DMSO, *e*-(H₄)CICA (**11e**) in DMSO bzw. Aceton und *p*-(H₄)CICA (**11e**) in DMSO bzw. Aceton.

Ursächlich für die Färbung des Liganden ist das System der konjugierten Doppelbindung in den endständigen Catecholimin-Gruppen der Liganden. Diese sind durch Wasserstoffbrücken stabilisiert, die durch die freien Elektronenpaare der iminischen Stickstoffatome mit den Protonen der *ortho*-ständigen Phenolgruppen ausgebildet werden können. Durch energetische Anregung können intramolekulare Protonenübertragungen vom phenolischen Sauerstoff zum iminischen Stickstoff bei gleichzeitiger Umlagerung der π-Elektronen erreicht werden (Schema 3-3).



Schema 3-3: Temperaturabhängige Tautomerisierung der Liganden **6e**, **6p**, **11e** und **11p**. Endständigen Catecholimin-Gruppen: Zwitterionisch (links), Catecholimin (mittig) und Chinonamin (rechts).^[52, 66, 67]

In den so erzielten Chinonaminen liegen die Elektronen in unterschiedlichen Systematiken vor, so dass eine Anregung in einem anderen UV/VIS-Bereich und damit eine andere Farbe vorliegt. Der zwitterionische Zustand kann als mesomere Grenzform verstanden werden, bei

der ein Sauerstoffatom deprotoniert und das iminische Stickstoffatom protoniert vorliegt.^[52, 66, 67]

Es konnten geeignete Einkristalle des Hydrochlorids der Ligandenvorstufe *e*-(H₄)DA (**4e**) · HCl, erhalten werden, die für eine röntgenographische Strukturuntersuchung herangezogen werden. **4e** · HCl kristallisiert nach einem Tag aus einem konzentrierten Gel mit einem Gemisch aus *n*-Butanol und DCM bei Lagerung unter verminderten Druck als farblose Plättchen in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n*. Die Gitterparameter der Elementarzelle sind Tabelle 3-6 aufgeführt.

Tabelle 3-6: Gitterkonstanten der Elementarzelle von **4e** · HCl

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
7.1869(4)	10.662(2)	18.802(4)	92.85(3)	1440.5(23)	4	1

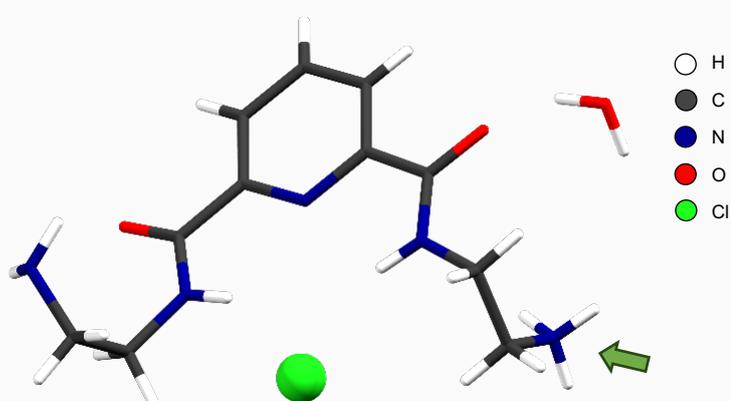


Abbildung 3-5: Kristallstruktur von **4e** · HCl.

Die asymmetrische Einheit wird durch ein Molekül des Hydrochlorids und einem kokristallisierenden Wassermolekül gebildet (Abbildung 3-5). Das Molekül **4e** liegt als Ammoniumverbindung vor, bei der eine der endständigen NH₂-Gruppen des Ethylenlinkers protoniert ist (Abbildung 3-5, grüner Pfeil). Für den Ladungsausgleich ist ein Chlorid als Anion vorhanden. Dieses ist beidseitig über Wasserstoffbrücken mit den Amidprotonen an die Pyridinamidgruppe fixiert (Abbildung 3-6, Tabelle 3-7). Die Position des Chlorids, die hier belegt wird, wird in der Diskussion von weiteren Kristallstrukturen von Verbindungen dieser Ligandengruppe als *Pyridintasche des Liganden* oder kurz *Pyridintasche* bezeichnet.

Für die Ausbildung und Stabilisierung der Kristallstruktur werden sieben verschiedene Wasserstoffbrücken eingegangen.^[69, 70] In Tabelle 3-7 werden diese aufgelistet. Das Chloridanion Cl⁻ bildet mit den Amidprotonen H^{2A} und H^{6A} zwei Wasserstoffbrücken aus und liegt damit in der Pyridintasche. Die beiden weiteren *p*-Orbitale des Chlorids sind außerdem in die Richtung eines der Protonen am kokristallisierenden Wassermolekül (H³¹) und zusätzlich in Richtung eines der drei Ammoniumprotonen (H^{6B31}) eines symmetrieäquivalenten Moleküls

ausgerichtet, sodass Cl¹ insgesamt vier H-Brücken einget. Das carbonylische Sauerstoffatom O^{6A''} der Amidgruppe des Molekülarms, welches die endständige Ammoniumgruppe aufweist, bildet zudem zwei Wasserstoffbrücken aus. Diese liegen mit einem Proton des Wassermoleküls (H³²) und mit einem aminischen Proton (H^{2B1}) des zweiten Ligandenarms eines weiteren symmetrieäquivalenten Moleküls vor. Zusätzlich wird eine Wasserstoffbrücke zwischen dem aminischen N^{2B} und einem Ammonium-Proton H^{6B2'} eines symmetrieäquivalenten Moleküls ausgebildet.

Tabelle 3-7: Liste der Wasserstoffbrücken in **4e** · HCl.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	∠ D-H...A [°]
N ^{6A}	H ^{6A}	Cl ¹	0.860(2)	2.527(3)	144.9(5)
N ^{2A}	H ^{2A}	Cl ¹	0.860(2)	2.522(7)	145.5(3)
N ^{6B''}	H ^{6B3''}	Cl ^{1'}	0.890(2)	2.288(3)	163.3(5)
O ³	H ³¹	Cl ^{1'}	0.957(1)	2.330(5)	166.8(2)
O ³	H ³²	O ^{6A''}	0.955(1)	2.148(1)	154.0(4)
N ^{2B}	H ^{2B1}	O ^{6A'}	0.929(7)	2.144(3)	166.5(8)
N ^{6B'}	H ^{6B2'}	N ^{2B}	0.890(2)	1.959(2)	156.0(9)

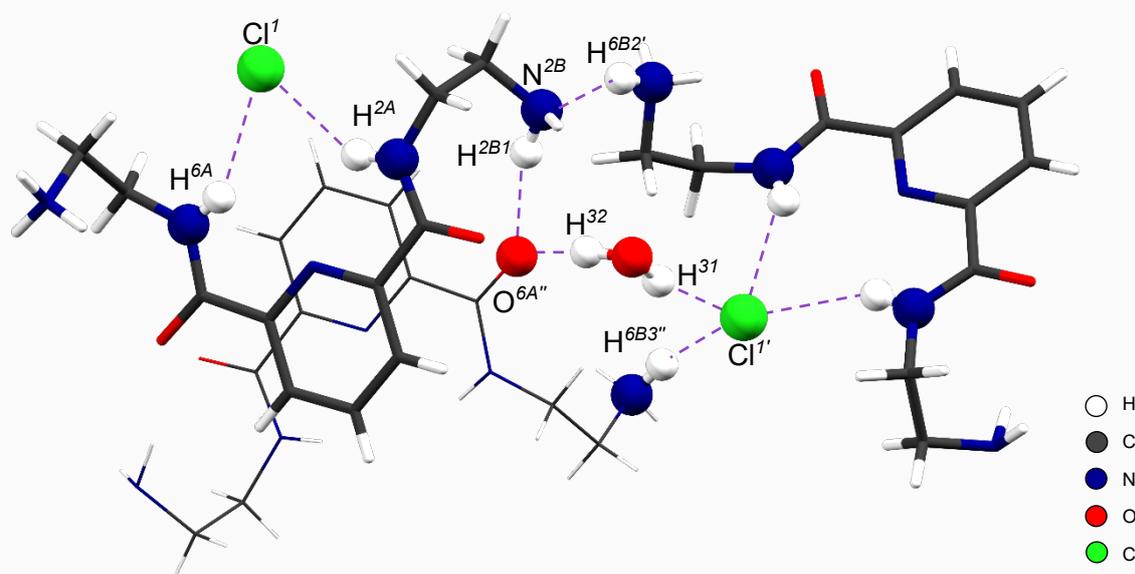


Abbildung 3-6: Darstellung der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **4e** · HCl. Abgebildet sind zwei Moleküle **4e** · HCl mit einem zusätzlichen Wassermolekül und einem dritten Molekül **H4e⁺** (im Drahtmodell). Darstellung des Wasserstoffbrücken durch lila gestrichelte Linien und Kugeln für die Wasserstoffatome, Donoren und Akzeptoren der jeweiligen Wasserstoffbrücken.

Die Kristallstruktur von **4e** · HCl wird zu den Wasserstoffbrücken durch weitere schwache Wechselwirkungen stabilisiert (Abbildung 3-7).^[71, 72] Die Abstände der Atome, die an diesen Wechselwirkungen beteiligt sind, werden mit Tabelle 3-8 aufgelistet. Durch die Ausbildung von π - π -Stapelwechselwirkungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Atomen der Dipicolinsäurediamid-Basen zweier symmetrisch äquivalenter Moleküle ordnen sich die

Pyridinringe planar zueinander an. In dieser Anordnung stehen sich mit einem Abstand von 3.315(8) Å die Atome N¹ und C6¹ in einem π-π-stacking gegenüber. Für die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen O^{6A} und C^{2A'} (3.258(19) Å) und zwischen N^{6A} und C^{3'} (3.351(6) Å) werden innerhalb der vorliegenden Genauigkeit die gleichen Abstände festgestellt.

Tabelle 3-8: Liste der π-π-Stapelwechselwirkungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in **4e** · HCl.

Atom (δ-)	Atom (δ+)	A(δ-)...A(δ+) [Å]
N ¹	C ^{6'}	3.315(8)
O ^{6A}	C ^{2A'}	3.258(19)
N ^{6A}	C ^{3'}	3.351(6)

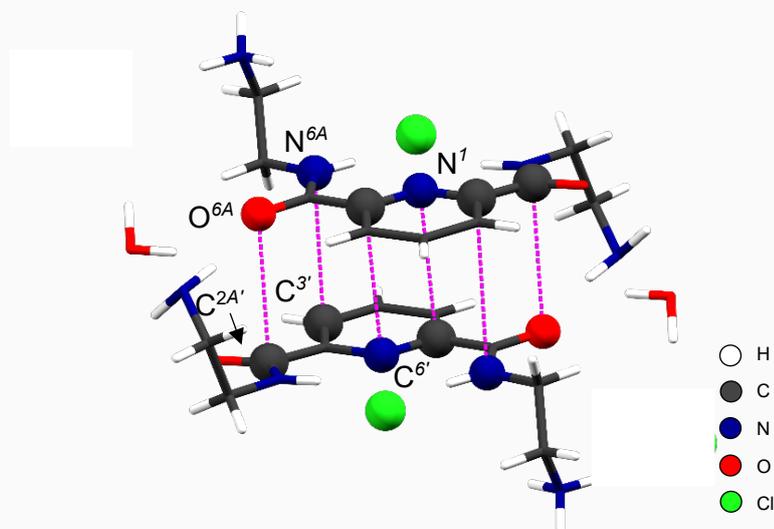


Abbildung 3-7: Darstellung der π-π-Stapelwechselwirkungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **4e** · HCl. Abgebildet sind zwei asymmetrische Einheiten. Darstellung der Wechselwirkungen mit gestrichelte Linien (Magenta).

Die beschriebenen schwachen Wechselwirkungen in **4e** · HCl zeigen, dass das Ligandenrückgrat von Ligand **e**-(H₄)CIDA dabei behilflich sein könnte, auch Koordinationsverbindungen des Liganden **6e** zu stabilisieren oder deren Kristallisation zu begünstigen. Ein Übertragung der gezeigten Wechselwirkungen auf die anderen drei Liganden **6p**, **11e** und **11p** ist ebenfalls denkbar.

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer Lösung von **e**-(H₄)CICA (**11e**) in Acetonitril können stäbchenförmige Einkristalle des Liganden erhalten werden, die geeignet für eine röntgenographische Strukturaufklärung waren. **11e** kristallisiert in der Raumgruppe *P*2₁/*n* mit vier Molekülen und den in Tabelle 3-9 angeben Gitterparameter aus. Die Kristallstruktur von **11e** ist in Abbildung 3-8 gezeigt.

Tabelle 3-9: Gitterkonstanten der Elementarzelle von **11e**.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
5.0962(10)	10.028(2)	46.844(9)	91.13(3)	2393.4(8)	4	1

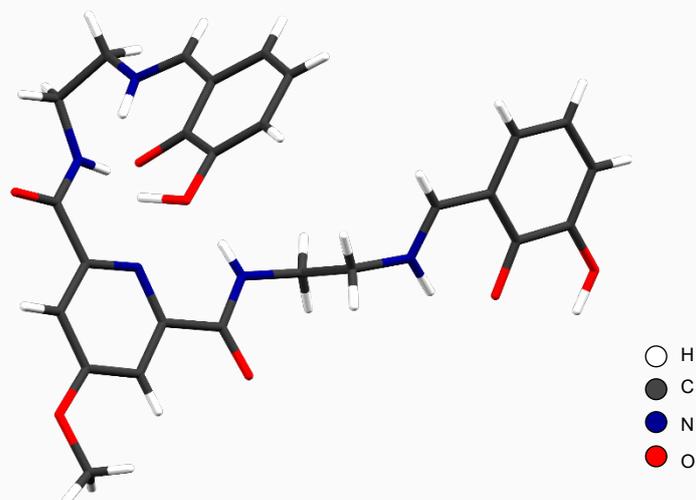


Abbildung 3-8: Kristallstruktur von **11e**.

Auffällig ist die starke Verdrehung die Ligandenarme. Diese resultiert aus den stabilisierenden Wechselwirkungen in der Kristallstruktur und zeigt grundsätzlich die hohe Flexibilität der vier Liganden. Insbesondere liegen die iminischen Stickstoffatome protoniert vor. Die Sauerstoffstoffe in 2-Position in den beiden Catecholgruppen sind jeweils entsprechend deprotoniert, sodass der Ligand insgesamt ladungsneutral ohne Gegenionen kristallisieren kann (Tabelle 3-10, Abbildung 3-9). Dass intramolekulare Protonenumlagerungen für die gezeigte Liganden möglich sind, konnte zuvor anhand von NMR-Analytik und weniger intensiven Signalsätzen in den ¹H-NMR-Spektren gezeigt werden. In Abbildung 3-9 ist exemplarisch die Catecholimino-Gruppe eines Ligandenarms gezeigt und in Tabelle 3-10 werden Bindungslängen zwischen ausgewählten Atomen beider Catecholimino-Gruppen angegeben, die zeigen, dass die Liganden in der Kristallstruktur zwitterionisch vorliegen.

Tabelle 3-10: Bindungsanstände in den Catecholimino-Gruppen in der Kristallstruktur von **11e**.

d(Atom-Atom) [Å]		d(Atom-Atom) [Å]	
C ²¹ - N ^{2B}	1.458(7)	C ⁶¹ - N ^{6B}	1.453(6)
N ^{2B} - C ²²	1.303(6)	N ^{6B} - C ⁶²	1.287(6)
C ²² - C ²³	1.401(7)	C ⁶² - C ⁶³	1.427(7)
N ^{2B} - H ^{2B}	0.913(4)	N ^{6B} - H ^{6B}	1.039(5)
C ²⁴ - O ²⁴	1.298(5)	C ⁶⁴ - O ⁶⁴	1.295(6)
C ²⁵ - O ²⁵	1.365(5)	C ⁶⁵ - O ⁶⁵	1.363(6)

Abbildung 3-9: Bindungswinkel in der Catecholimino-Gruppe (exemplarisch Ligandenarme mit Imin-Stickstoff N^{2B}) in der Kristallstruktur von **11e**.

Mit einer geringen Abweichung vom idealen Winkel von 120° liegt zwischen C^{22} und N^{2B} (bzw. C^{62} und N^{6B}) eine sp^2 -Hybridisierung vor. Dazu korreliert der jeweilige Bindungsabstand von $1.303(6)$ Å (bzw. $1.287(6)$ Å). Die Protonen H^{2B} und H^{6B} lassen sich frei jeweils mit Bindung zum iminischen Stickstoff verfeinern. Die Sauerstoffprotonen in 2-Position der Catecholgruppen O^{24} und O^{64} sind gleichzeitig nicht protoniert und binden mit einem signifikant kleineren Abstand von $1.298(5)$ Å (bzw. $1.295(6)$ Å) an die Kohlenstoffatome der Catecholringe als die Sauerstoffatome in 3-Position ($C^{25} - O^{25}$ bzw. $C^{65} - O^{65}$).

Der zwitterionische Zustand in den endständigen Gruppen wird durch Wasserstoffbrücken zwischen den phenolatischen Sauerstoffatomen O^{24} bzw. O^{64} und den Protonen der Iminiumgruppen H^{2B} und H^{6B} stabilisiert. Gleichzeitig wird die Position in der Pyridintasche erneut belegt. Durch zwei weitere Wasserstoffbrücken, ausgehend von symmetrieäquivalenten Amidprotonen $H^{2A'}$ und $H^{6A'}$, wird das Sauerstoffatom O^{24} einer der phenolatischen Gruppen in der Ligandentasche fixiert. Hierdurch ergibt sich einerseits eine enge Stapelung der Liganden in der Packung im Kristall, andererseits lässt sich so die starke Verdrehung der Ligandenarme zueinander erklären. Die Wasserstoffbrücken sind Abbildung 3-10 dargestellt und ihre Werte in Tabelle 3-11 eingetragen.

Tabelle 3-11: Liste der Wasserstoffbrücken in **11e**.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	\angle D-H...A [°]
N^{2B}	H^{2B}	O^{24}	0.913(4)	1.859(3)	138.1(3)
N^{6B}	H^{6B}	O^{64}	1.039(5)	1.744(2)	134.8(4)
$N^{2A'}$	$H^{2A'}$	O^{24}	0.821(6)	2.267(4)	142.0(7)
$N^{6A'}$	$H^{6A'}$	O^{24}	0.826(6)	2.357(3)	159.6(4)

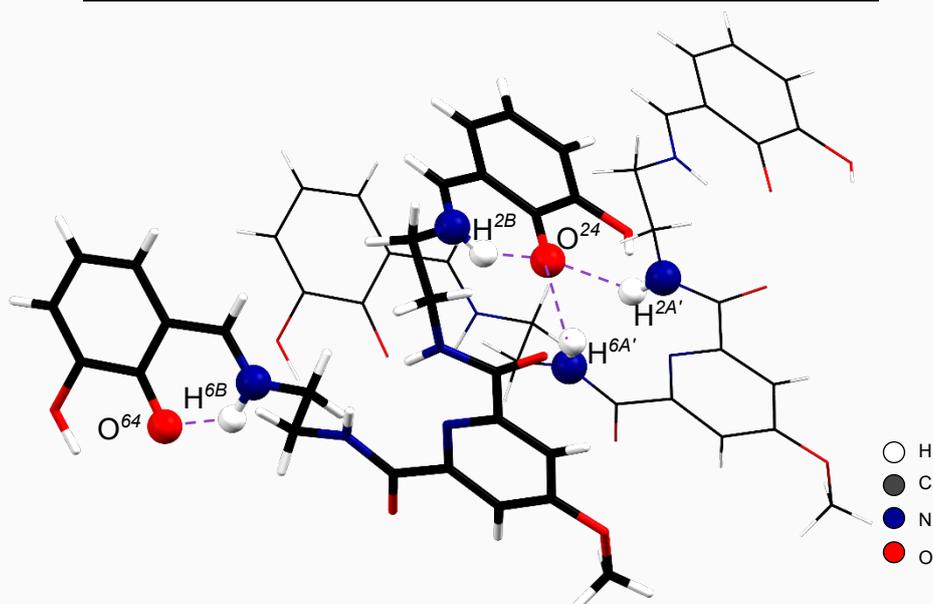


Abbildung 3-10: Darstellung der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **11e**. Abgebildet ist ein Moleküle **11e** mit einem zusätzlichen symmetrieäquivalenten Molekül im Drahtmodell. Darstellung des Wasserstoffbrücken durch lila gestrichelte Linien und Kugeln für die Wasserstoffatome, Donoren und Akzeptoren der jeweiligen Wasserstoffbrücken.

Außer mit Wasserstoffbrücken wird die Struktur von **11e** auch durch weitere schwache Wechselwirkungen, etwa durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder π - π -Stacking, stabilisiert. Abbildung 3-11 zeigt exemplarisch einige dieser schwachen Wechselwirkungen. Auf eine ausführliche Diskussion wird an dieser Stelle verzichtet.

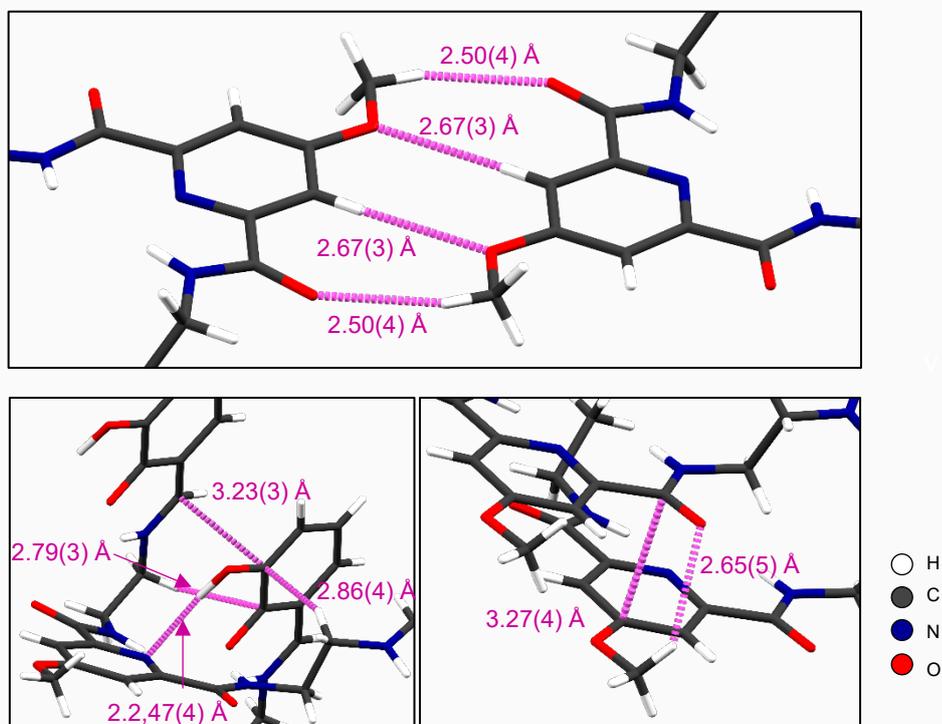


Abbildung 3-11: Darstellung der π - π -Stapelwechselwirkungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **11e**. Darstellung der Wechselwirkungen mit gestrichelte Linien (Magenta).

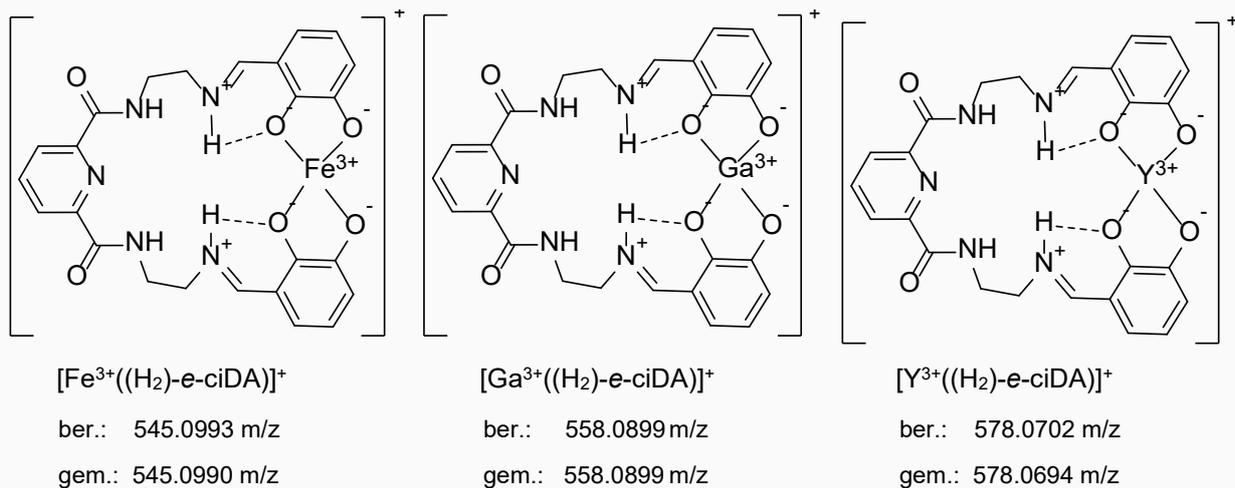
Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den Umsetzungen der vier neuen Liganden auf Basis von Dipiclonlinsäure und Chelidamsäure mit ausgewählten Metallkationen gezeigt, bei denen einige der bereits gezeigten möglichen Wechselwirkungen und Bindungen eine größere Rolle spielen werden.

3.1.2 Koordinationsverbindungen der Liganden *e*-(H₄)CIDA, *p*-(H₄)CIDA, *e*-(H₄)CICA und *p*-(H₄)CICA - allgemein

Nach der erfolgreichen Synthese der vier neuen Liganden wurde ein breites Screening ihrer Umsetzung mit verschiedenen Metallverbindungen durchgeführt, um die Koordinationschemie der Liganden kennenzulernen. Neben der Reaktion mit den für den PET-Scan relevanten Sc(III)-, Ga(III)-, Ti(IV)- und Zr(IV)-Kationen wurden auch Umsetzungen mit Fe(II) und Fe(III) und Y(III) getestet.

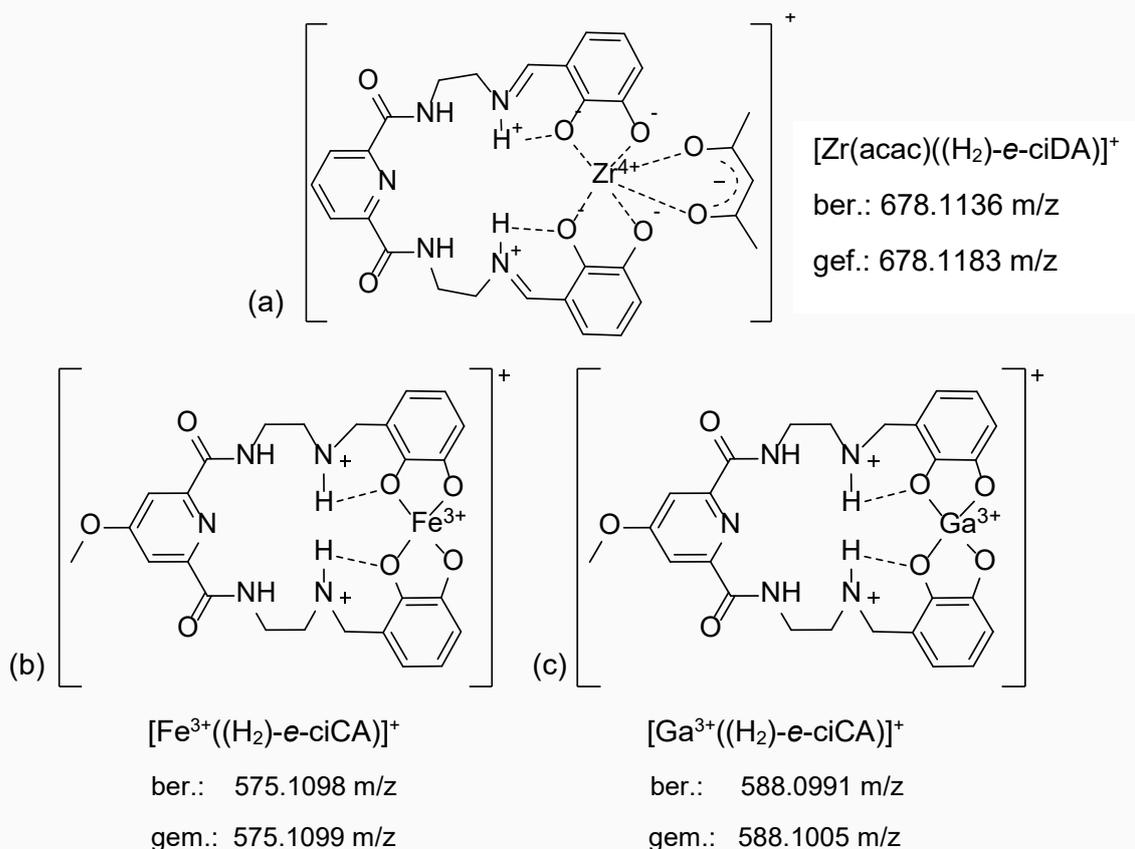
Hierbei wurde zunächst die äquimolare Umsetzung eines Metallpräkursors mit je einer der vier Liganden in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (DMSO, DMF, NMP, Methanol etc.) für die Suche nach selektiven Umsetzungen anhand von NMR-Experimenten und ergänzenden massenspektroskopischen Untersuchung durchgeführt. Für die Verdeutlichung, wie einer der vier neuen Liganden in einer Koordinationsverbindung vorliegt, wird im Folgenden ihre Notation in Komplexen so gewählt, dass die an der Koordination beteiligten Gruppen des Liganden mit Minuskeln verwendet werden. Koordinieren etwa die Catecholgruppen von **6e**, so wird der entsprechende Ligand in der Kurzschreibweise mit *e*-ciDA verwendet. Sind darüber hinaus noch saure Protonen am Liganden gebunden, so werden diese zur Abgrenzung für die Notation der freien Liganden, vor dem Buchstaben *e* bzw. *p*, der für die Linkergruppe steht, also z.B. (H_x)-*e*-ciDA, angeben.

Nach der Umsetzung von *e*-(H₄)CIDA (**6e**) an Luft mit FeCl₂ · 4H₂O, FeCl₃ · 6 H₂O, Fe(acac)₃, Ga(acac)₃, bzw. YCl₃ · 6 H₂O in DMSO, DMF oder NMP können mittels ESI-MS Signale festgestellt werden, deren *m/z*-Werte theoretischen Werten von Koordinationsverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[M^{3+}((H_2)\text{-}e\text{-CIDA})_x]^+$ in sehr guter Übereinstimmung entsprechen. Hierbei zeigt jeweils das Pattern der Signale klar, dass einwertige Ionen detektiert werden, so dass es sich hierbei um die Monomere dieser allgemeinen Zusammensetzung handeln muss. Für die jeweiligen Werte sind je Signal noch zwei saure Protonen nötig, um so eine einfach positive Ladung zu erzielen. Die zugeordneten Spezies werden mit Schema 3-4 aufgelistet und deren Strukturpostulate dargestellt.



Schema 3-4: Strukturpostulate von monomeren Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{M}^{3+}((\text{H}_2)\text{-e-ciDA})]^+$, die mittels ESI-MS nach der Umsetzung mit e-(H₄)CIDA mit Fe²⁺ oder Fe³⁺, Ga³⁺ bzw. Y³⁺ zu-

Nach der Umsetzung von Zr(acac)₄ mit **6e** kann mittels ESI-MS ein Signal mit 678.1183 m/z dem theoretischen Wert von 678.1136 m/z für die Koordinationsverbindung $[\text{Zr}(\text{acac})((\text{H}_2)\text{-e-ciDA})]^+$ festgestellt werden. Ein Strukturpostulat für eine mögliche Zusammensetzung ist in Schema 3-5 abgebildet.



Schema 3-5: (a) Strukturpostulat eines monomeren Komplexes der Zusammensetzung $[\text{Zr}(\text{acac})((\text{H}_2)\text{-e-ciDA})]^+$, der nach der Umsetzung mit e-(H₄)CIDA mit Zr(acac)₄ erhalten wird und (b+c) von monomeren Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{M}^{3+}((\text{H}_2)\text{-e-ciCA})]^+$ nach der Umsetzung mit e-(H₄)CICA mit Fe²⁺ oder Fe³⁺ bzw. Ga³⁺ (Abbildung A 61 ff).

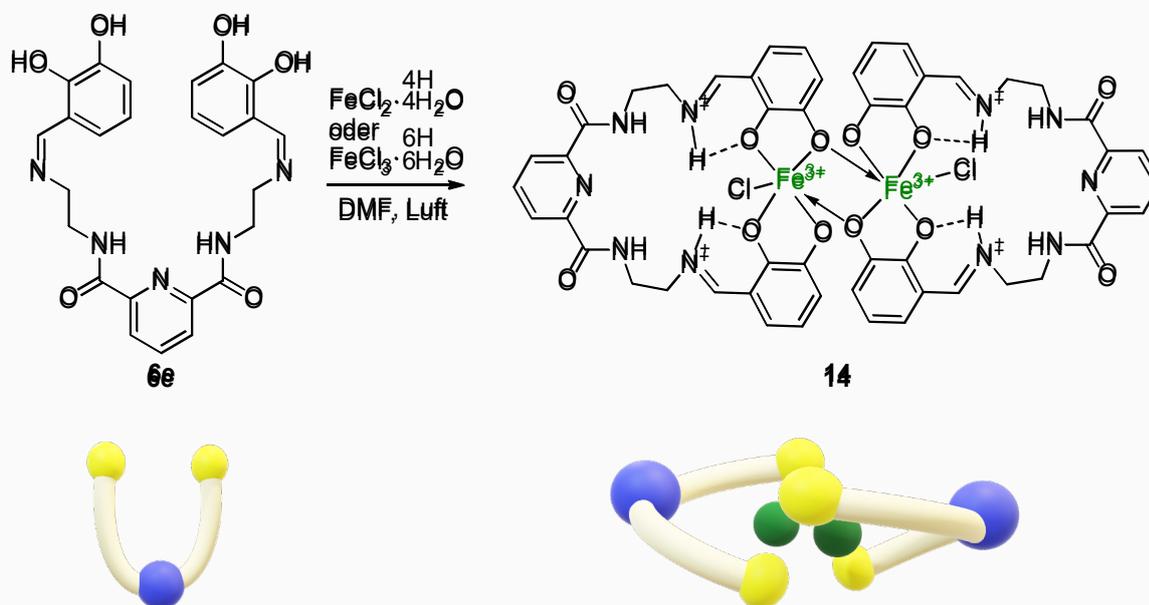
Wird $e\text{-(H}_4\text{)CICA (11e)}$ mit den Eisenpräkursoren $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ oder Fe(acac)_3 bzw. den Galliumsalzen Ga(acac)_3 oder GaI_3 umgesetzt, werden mittels ESI-MS Signale erhalten, deren Werte in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten für mögliche, analoge Koordinationsverbindungen aus Schema 3-5 (b + c) entsprechen.

Die zugeordneten Signale sprechen dafür, dass eine Umsetzung der ethylen-verbrückten Liganden mit Fe(III) , Ga(III) , Y(III) und Zr(IV) zu monomeren Komplexen schnell verläuft, was außerdem mit den spontanen Farbwechseln der Lösungen der Liganden korreliert, wenn die jeweiligen Metallverbindungen zugesetzt werden.

Im Folgenden werden selektive Umsetzungen der vier Liganden mit Eisen-, Zirkonium- und Yttriumsalzen vorgestellt, die reproduzierbar zu Komplexen geführt haben, die mittels ESI-MS, NMR-Methoden und Einkristalldiffraktometrie (SCXRD) untersucht wurden.

3.1.3 Fe(III)-Komplexe

Die Reaktion von *e*-(H₄)CIDA (**6e**) mit FeCl₂ · 4 H₂O (**12**) oder FeCl₃ · 6 H₂O (**13**) in DMF an Luft führt zur Koordinationsverbindung [{FeCl((H₂)-*e*-ciDA)}₂] (**14**) · 4 H₂O · 4 DMF (Schema 3-6).



Schema 3-6: Darstellung von **14**.

Nach fünf Tagen werden nach der Umsetzung mit **12** schwarze prismatische Einkristalle der Verbindung **14** · 4 H₂O · 4 DMF in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit zwei Molekülen pro Elementarzelle mit denen in Tabelle 3-12 angegebenen Gitterparametern erhalten. Die gleiche Verbindung kristallisiert nach sieben Tagen ebenfalls als blockförmige, schwarze Einkristalle aus, wenn **13** als Präkursor verwendet wird.

Tabelle 3-12: Gitterkonstanten der Elementarzelle von **14**.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
10.065(2)	13.932(3)	24.311(5)	92.85(3)	3404.6(12)	2	½

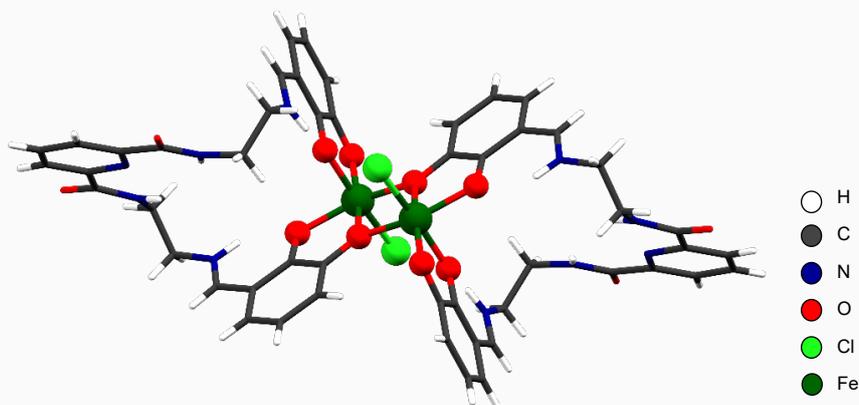


Abbildung 3-12: Kristallstruktur von **14** · 4 H₂O · 4 DMF. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fe-Kerne und koordinierenden Atome als Kugeln und die kokristallisierenden Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt.

Bei **13** handelt es sich um ein Fe^{3+} -Ligand-Dimer, bei dem jeweils die Catecholsauerstoffatome vollständig deprotoniert sind und an ein Eisenkation koordinieren. Je ein Sauerstoffatom pro Ligand koordiniert außerdem verbrückend an den zweiten Eisenkern. Die Koordination wird durch die Protonierung der iminischen Stickstoffatomen unter Ausbildung von Iminiumspezies und dadurch von Wasserstoffbrücken zum phenolatischen Sauerstoff in 2-Position stabilisiert. Außerdem koordiniert pro Metallzentrum ein Chloridanion, sodass jeweils eine Koordinationszahl sechs erreicht wird. Die pyridinischen Gruppe nimmt nicht an der Koordination teil. Es kokristallisieren dazu noch insgesamt vier Wasser- und vier DMF-Moleküle.

Tabelle 3-13: Ladungsbilanz für Verbindung **14** · 4 H₂O · 4 DMF.

(H ₂)-e-ciDA ²⁻	2 x 2-
Cl ⁻	2 x 1-
Fe ³⁺	2 x 3+
± 0	

Die asymmetrische Einheit wird durch das Monomer von **14** mit je zwei Wasser- und DMF-Molekülen gebildet. Die beiden Monomere lassen sich durch ein Inversionszentrum, das zwischen den Fe-Kationen liegt, ineinander überführen. Die Liganden sind insgesamt durch die je vier Phenolateinheiten und zwei Iminiumgruppen zwitterionisch und weisen für sich eine Ladung von 2- auf. Zur Ladungsbilanz (Tabelle 3-13) tragen die Chloridanionen eine Ladung von 1- bei. Insgesamt ergibt sich die Ladungsneutralität nur durch die Oxidationsstufe +III für die Eisenkationen. Bei der Umsetzung mit **12** wurden also die Fe^{2+} -Kationen vermutlich durch Luftsauerstoff oxidiert.

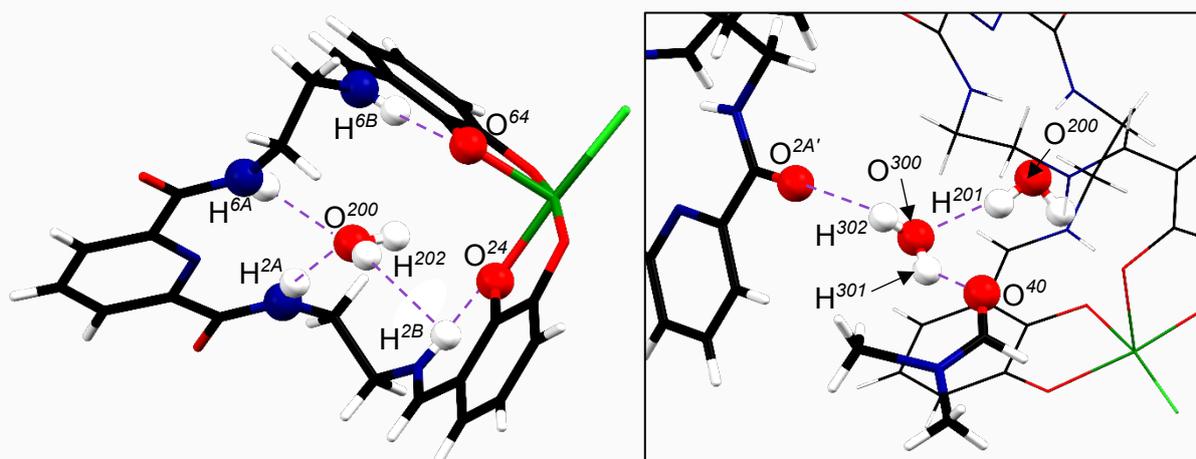


Abbildung 3-13: Darstellung der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **14** · 4 H₂O · 4 DMF. Abgebildet sind (links) die asymmetrische Einheit mit einem in die Pyridintasche eingelagerten Wassermolekül und (rechts) die Wasserstoffbrücken, an denen das zweiten Wassermolekül beteiligt ist. Darstellung des Wasserstoffbrücken durch lila gestrichelte Linien und Kugeln für die Wasserstoffatome und Akzeptoren der jeweiligen Wasserstoffbrücken.

In **14** · 4 H₂O · 4 DMF werden sieben verschiedene Wasserstoffbrücken beobachtet, die für Faltung der Ligandenarme und die Stabilisierung der Struktur verantwortlich sind (Abbildung 3-13, Tabelle 3-14). Die beiden amidischen Gruppen fixieren über die Protonen H^{2A} und H^{6A} eines der kokristallisierten Wassermoleküle (O²⁰⁰) mittels Wasserstoffbrücken in die Pyridintasche des Liganden. Gleichzeitig wird die Koordination durch die Catecholgruppen stabilisiert, in dem jeweils von den NH⁺-Funktionen (H^{2B}, H^{6B}) der Iminiumgruppen Wasserstoffbrücken zu den phenolischen Sauerstoffatomen in 2-Position (O²⁴, O⁶⁴) ausgebildet werden. Die in der Pyridintasche liegenden Wassermoleküle bilden zwei Wasserstoffbrücken einerseits zu einem der Catecholsauerstoffatom (O²⁴) aus, wodurch vermutlich die Faltung der Ligandenarme stabilisiert wird, und andererseits zu dem zweiten Wassermolekül (O³⁰⁰) aus. Das zweiten Wassermolekül richtet zwei Wasserstoffbrücken zu einem der beiden kokristallisierten DMF-Molekülen (O⁴⁰) und dem amidischen Sauerstoff O^{2A'} eines symmetrieäquivalenten Moleküls aus.

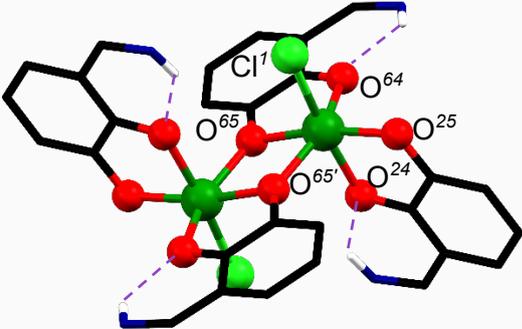
Tabelle 3-14: Liste der Wasserstoffbrücken in **14** · 4 H₂O · 4 DMF.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	∠ D-H...A [°]
N ^{6A}	H ^{6A}	O ²⁰⁰	0.860(1)	2.235(1)	142.1(1)
N ^{2A}	H ^{2A}	O ²⁰⁰	0.860(1)	2.098(3)	161.8(6)
N ^{2B}	H ^{2B}	O ²⁴	0.860(1)	1.922(4)	134.8(1)
N ^{6B}	H ^{6B}	O ⁶⁴	0.860(1)	2.103(8)	130.5(1)
O ²⁰⁰	H ²⁰¹	O ³⁰⁰	0.902(1)	1.864(4)	162.1(4)
O ²⁰⁰	H ²⁰²	O ²⁴	0.901(1)	2.244(6)	146.6(3)
O ³⁰⁰	H ³⁰¹	O ⁴⁰	0.903(1)	2.050(5)	142.0(8)
O ³⁰⁰	H ³⁰²	O ^{2A'}	0.899(1)	1.911(3)	156.4(8)

Die beiden Fe(III)-Kerne werden von je einem Liganden (H₂)-e-ciDA²⁻ vierfach chelatisierend koordiniert. Dabei binden die vier phenolatischen Sauerstoffatome O²⁴, O²⁵, O⁶⁴ und O⁶⁵. Das Sauerstoffatom O⁶⁵ des jeweils anderen Monomers koordiniert verbrückend. Die Koordinationsumgebung an den Eisenatomen wird durch ein Chloridanion komplettiert, sodass insgesamt je eine Koordinationszahl von sechs erreicht wird. Das Koordinationspolyeder lässt sich anhand der Werte von Bindungslängen und -winkeln als ein verzerrtes Oktaeder beschreiben (Abbildung 3-14, Tabelle 3-15). Zieht man den Vergleich ausgehend von der Besetzung in einem idealen Oktaeder mit Cl¹ und O²⁴ auf den axialen Positionen und den übrigen Sauerstoffatomen auf den äquatorialen Positionen (O^{äq}), stellt man fest, dass die Bindungswinkel Cl¹-Fe¹-O^{äq} jeweils größer als 90° sind. Die entsprechenden Winkel O²⁴-Fe¹-O^{äq} sind kleiner als 90°. Die Verzerrung ergibt sich also einerseits aus den

unterschiedlichen Bindungslängen. Andererseits ist auch durch die Bisswinkel der Catecholate (79.2(4)° und 78.7(9)°) eine ideale Koordinationsgeometrie eines Oktaeders nicht möglich.

Tabelle 3-15: Bindungslängen und Winkel des Koordinationspolyeders von Verbindung **14** · 4 H₂O · 4 DMF.



d	[Å]	∠	[°]
Fe ¹ – Cl ¹	2.348(2)	Cl ¹ – Fe ¹ – O ⁶⁴	97.6(7)
Fe ¹ – O ²⁴	2.056(5)	Cl ¹ – Fe ¹ – O ²⁵	92.9(4)
Fe ¹ – O ²⁵	1.954(6)	Cl ¹ – Fe ¹ – O ⁶⁵	99.1(5)
Fe ¹ – O ⁶⁴	2.041(5)	Cl ¹ – Fe ¹ – O ^{65'}	93.5(4)
Fe ¹ – O ⁶⁵	2.044(5)	O ²⁴ – Fe ¹ – O ⁶⁴	87.7(8)
Fe ¹ – O ^{65'}	2.017(9)	O ²⁴ – Fe ¹ – O ^{65'}	87.5(2)
		O ²⁴ – Fe ¹ – O ⁶⁵	88.0(8)
		O ²⁴ – Fe ¹ – O ²⁵	79.2(4)
		O ⁶⁴ – Fe ¹ – O ⁶⁵	78.7(9)
		O ⁶⁵ – Fe ¹ – O ^{65'}	72.8(4)
		Cl ¹ – Fe ¹ – O ²⁴	172.8(7)
		O ⁶⁴ – Fe ¹ – O ^{65'}	151.4(7)
		O ²⁴ – Fe ¹ – O ⁶⁵	104.9(8)

Abbildung 3-14: Koordinationsumgebung von Fe(III) in Verbindung **14** · 4 H₂O · 4 DMF.

Tabelle 3-16: Übersicht von mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesene Fe-((H_x)-e-CIDA)-Spezies nach der Umsetzung von **6e** mit verschiedenen Fe-Präkursoren (Abbildung A 57 ff).

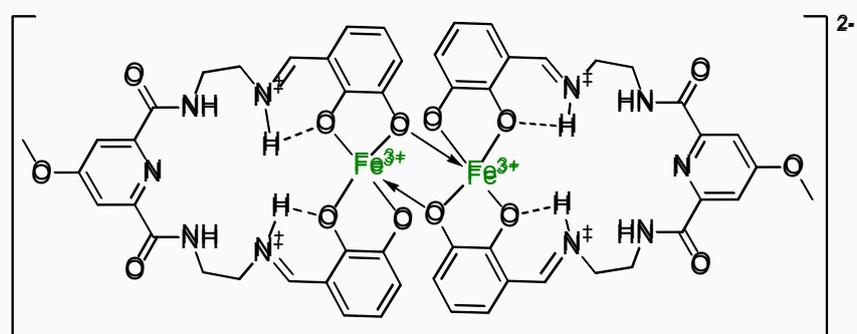
Spezies	LM	m/z theo.	m/z gem.
[Fe ^{+III} ((H ₂)-e-ciDA)] ⁺	DMF	545.0993	545.0990
	DMSO		545.0989
	NMP		545.0977
[Fe ^{+III} ((H ₂)-e-ciDA)] ⁺ · DMSO	DMSO	623.1132	623.1136
[H[Fe ^{+III} ((H ₂)-e-ciDA)Cl]] ⁺	DMF	581.5760	581.5608
[Fe ^{+III} ((H ₂)-e-ciDA)] ⁺ · NMP	NMP	644.1677	644.1664
[Fe ^{+III} ((H)-e-ciDA)Cl] ⁻		579.0613	579.0628
[Fe ^{+III} ((H)-e-ciDA)Cl] ⁻ · H ₂ O		597.0719	597.0729

Zudem wurde die Reaktionslösung der Umsetzung zu **14** vor der Kristallisation mittels ESI-Massenspektrometrie (Abbildung A 62 ff) untersucht. Eine Übersicht von mit ESI-MS gefundenen Spezies wird in Tabelle 3-16 aufgelistet. Nach der Reaktion in DMF lässt sich die Spezies [Fe³⁺((H₂)-e-ciDA)]⁺ bei 545.0990 m/z dem theoretischen von 545.0993 m/z zuordnen. Die Umsetzung in NMP und DMSO führt vermutlich zu den gleichen Koordinationsdimeren, denn es lassen sich die gleichen Signale wiederfinden. Dazu lassen sich auch Signale mit Lösungsmitteladdukten und nach der Umsetzung in NMP sogar die vollständigen Monomere

samt Chloridanionen als Spezies $[\text{FeCl}((\text{H})\text{-e-ciDA})]^-$ ($m/z = 579.0628$) mit guter Übereinstimmung zum erwarteten Wert ($m/z = 579.0613$) zuordnen.

Im ESI-Massenspektrum, das für die Kristalle gemessen wird, können die dimeren Spezies $[\text{H}\{\{\text{Fe}(\text{H}_1)\text{-e-ciDA}\}_2\}]^+$ (ber.: 1089.1912 m/z , gem: 1089.1885 m/z) sowie $[\text{H}\{\{\text{Fe}(\text{H}_0)\text{-e-ciDA}\}_2\}]^+ \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (ber.: 1123.1977 m/z , gem: 1123.1480 m/z) zugeordnet werden.

Die analogen Reaktionen des Liganden $\text{e}-(\text{H}_4)\text{CICA}$ (**11e**) der drei Eisenpräkursoren $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Fe}(\text{acac})_3$ führen zum spontanen Farbwechsel der orangen Lösung des Liganden zu tiefschwarzen Lösungen. Mittels ESI-MS lassen sich die strukturisomorphen Monomere $[\text{Fe}^{3+}((\text{H}_2)\text{-e-ciCA})]^+$ (ber.: 575.1098 m/z , gem: 575.1109 m/z) unabhängig davon nachweisen, welcher der drei Präkursoren verwendet wurde.



Schema 3-7: Strukturpostulat eines dimeren Komplexes der Zusammensetzung $[\{\text{Fe}^{3+}((\text{H}_1)\text{-e-ciCA})\}_2]^{2-}$.

Nach Reaktion von **11e** mit $\text{Fe}(\text{acac})_3$ kann außerdem auch ein Signal beobachtet werden, das womöglich die Bildung eines zu **14** isomorphen Dimers anzeigt. Mit dem Signal für die Spezies $[\text{H}\{\{\text{Fe}^{3+}((\text{H}_1)\text{-e-ciCA})\}_2\}]^+$ (ber.: 1149.2124 m/z , gem: 1149.21057 m/z) wird daher das Strukturpostulat in Schema 3-7 formuliert (Abbildung A 62). Einkristalle dieser Verbindung konnte aber im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich womöglich isomorphe Komplexe mit den Umsetzungen der ethylen-verbrückten Liganden erzielen lassen und dass die Substitution am Pyridinring wahrscheinlich keinen großen Einfluss auf das Koordinationsverhalten der Liganden hat.

3.1.4 Zr(IV)-Komplexe

Werden die vier Liganden **6e**, **6p**, **11e** und **11p** mit ZrCl_4 (**15**), $\text{Zr}(\text{acac})_4$ (**16**), $\text{Zr}(\text{OEt})_4$ (**17**) oder $\text{Zr}(\text{SO}_4) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**18**) in verschiedenen organischen Lösungsmitteln oder Wasser umgesetzt, beobachtet man mittels ESI-Massenspektrometrie Signale, deren Werte Hinweise darauf geben, dass Koordinationsverbindungen mit zwei Liganden pro Zr-Kation entstehen (Tabelle 3-17).

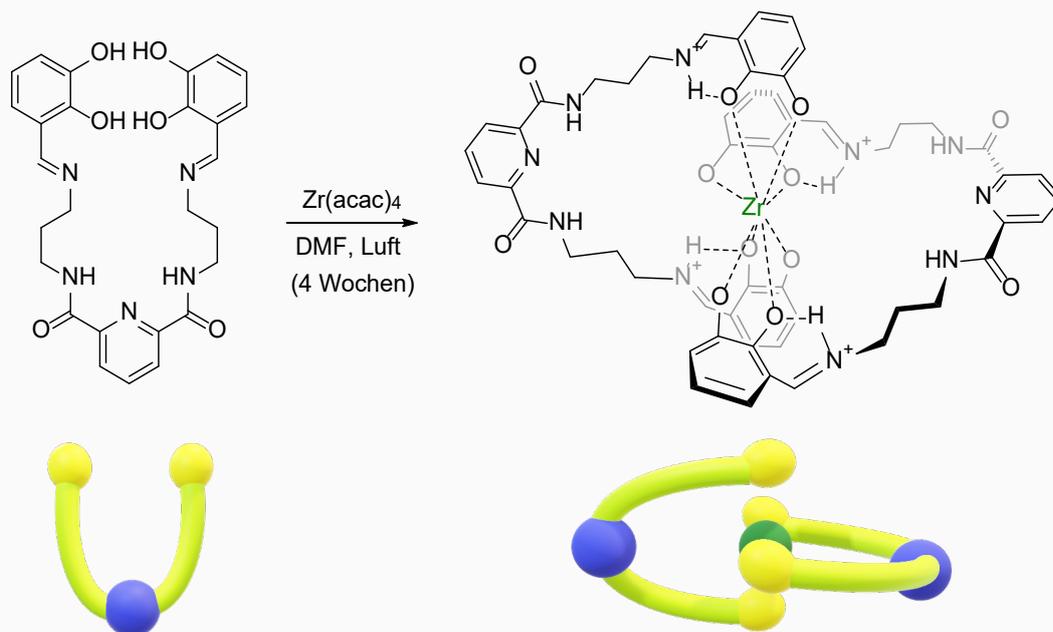
Tabelle 3-17: Übersicht von mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesene Zr-(Ligand₂)-Spezies nach der Umsetzung von **6e**, **6p** und **11p** mit verschiedenen Zr-Präkursoren.

Spezies	m/z ber.	m/z gem.
$[\text{Zr}((\text{H}_2)\text{-e-ciDA})_2]^+$	1069.2417	1069.2494
$\text{H}[\text{Zr}((\text{H}_2)\text{-p-ciDA})_2]^+$	1125.3043	1125.3062
$\text{H}[\text{Zr}((\text{H}_2)\text{-p-ciCA})_2]^+$	1185.3254	1185.3255
$\text{H}[\text{ZrSO}_4((\text{H}_3)\text{-p-ciDA})_2] \cdot \text{HSO}_4^-$	1319.2244	1319.2197
$\text{H}[\text{ZrSO}_4((\text{H}_3)\text{-p-ciCA})_2]^+$	1283.2928	1283.2931
$\text{H}[\text{ZrSO}_4((\text{H}_1)\text{-p-ciCA})_2]^-$	1281.2782	1281.2762
$[\text{ZrSO}_4((\text{H}_3)\text{-p-ciCA})_2] \cdot \text{HSO}_4^-$	1379.2456	1379.2438

Nach etwa der Reaktion von **6e** mit **15**, **16** oder **17** in DMSO, Chloroform oder Wasser werden Signale für ein Verbindung der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{H}[\text{Zr}((\text{H}_2)\text{-e-ciDA})_2]]^+$ (gem. 1069.2478 m/z, ber. 1069.2417 m/z) erhalten. Ein Signal für eine analoge Verbindung $[\text{H}[\text{Zr}((\text{H}_2)\text{-p-ciCA})_2]]^+$ (ber. 1185.3254 m/z, gem. 1185.3255 m/z) ausgehend von **11p** statt **6e** wird erhalten, wenn $p\text{-(H}_4\text{)CICA}$ mit **18** in DMF oder DMSO umgesetzt wird. Außerdem werden Signale für vergleichbare Komplexe der Zusammensetzung $\text{H}[\text{ZrSO}_4((\text{H}_3)\text{-p-ciDA})_2]^+$ bzw. $\text{H}[\text{ZrSO}_4((\text{H}_3)\text{-p-ciCA})_2]^+$ festgestellt, wenn die beiden Liganden **6p** bzw. **11p** mit **18** in DMF oder DMSO zur Reaktion gebracht werden. Dass die Umsetzung mit Zr-Kationen zu Koordinationsverbindungen mit zwei Liganden pro Metallkern führen, entspricht der Erwartung, da für Zr(IV) größere Koordinationszahlen als sechs bevorzugt sind (Abbildung A 67 ff)

Die Umsetzung von $p\text{-(H}_4\text{)CIDA}$ (**6e**) mit $\text{Zr}(\text{acac})_4$ (**16**) in DMF führt innerhalb von vier Wochen zu orangefarbenen Prismen der Verbindung $[\text{Zr}((\text{H}_2)\text{-p-ciDA})_2]$ (**19**) $\cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{DMF}$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Moleküle je Elementarzelle. Die Gitterparameter der Zelle sind in Tabelle 3-18 eingetragen.

In **19** binden zwei Liganden $(\text{H}_2)\text{-p-CIDA}^{2-}$ an ein Zr(IV) -Kation. Dabei koordinieren je Ligand die vier deprotonierten Sauerstoffatome der Catecholgruppen. Die Pyridingruppen koordinieren nicht, fixieren aber über Wasserstoffbrücken zwei der drei kokristallisierenden Wassermoleküle in die Pyridintasche des Liganden ebenso, wie es auch schon in der Kristallstruktur von Verbindung **14** · 4 H_2O · 4 DMF beobachtet wurde. Gleichmaßen sind alle vier Imin-Gruppen protoniert und liegen somit als Iminium vor (Abbildung 3-15 und Schema 3-8). Bei **19** handelt es sich um eine Verbindung, die zur vor mittels ESI-MS (ber. 1125.3043 m/z , gem. 1125.3062 m/z) zugeordnet werden konnte.



Schema 3-8: Darstellung von **19**.

Tabelle 3-18: Gitterkonstanten der Elementarzelle von **19** · 3 H_2O · 3 DMF.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Z'
13.595(3)	15.438(3)	16.790(3)	80.36(3)	69.66(3) ^o	88.65(3)	3255.2(1)	2	1

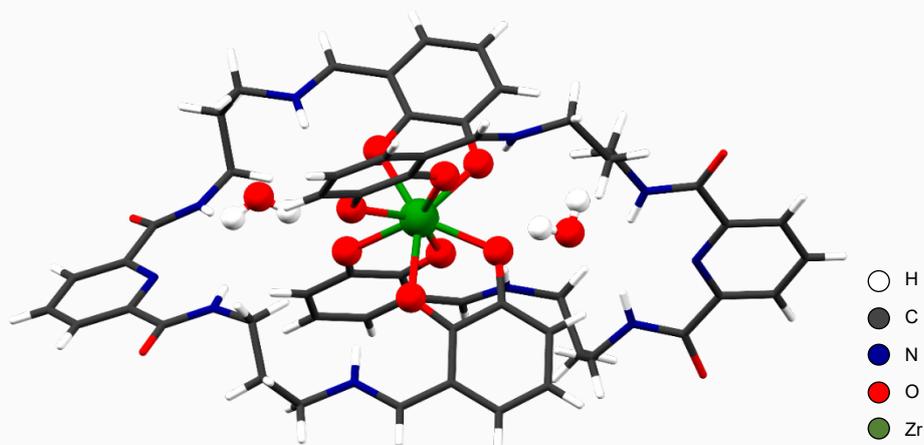


Abbildung 3-15: Kristallstruktur von **19** · 3 H_2O · 3 DMF. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind der Zr-Kern, die in die Pyridintasche eingelagerten Wassermoleküle und koordinierenden Atome als Kugeln und die weiteren kokristallisierenden Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt.

Die asymmetrische Einheit wird durch den gesamten Komplex, den zwei in die Pyridintasche eingelagerten Wassermolekülen, sowie einem weiteren Wasser- und drei DMF-Molekülen gebildet (Abbildung 3-15).

Die Ladungsneutralität von $\mathbf{19} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} \cdot 3 \text{ DMF}$ wird bereits durch die $4+$ geladenen Zirkoniumkationen und die beiden Liganden mit einer Formalladung von je $2-$ erreicht. Die Formalladung der zwitterionischen Liganden ergibt sich durch vier phenolatischen Einheiten an den koordinierenden Catecholgruppen und den je zwei Iminiumfunktionen in den Ligandenarmen (Tabelle 3-19).

Tabelle 3-19: Ladungsbilanz für Verbindung $\mathbf{19} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} \cdot 3 \text{ DMF}$.

$(\text{H}_2)\text{-}p\text{-ciDA}^{2-}$	$2 \times 2-$
Zr^{4+}	$1 \times 4+$
± 0	

Die unterschiedliche Faltung der Ligandenarme für die beiden Liganden $(\text{H}_2)\text{-ciDA}^{2-}$ ergibt sich durch die Ausbildung verschiedenen Wasserstoffbrücken pro Komplexhälfte (Abbildung 3-16). Dadurch liegt der vollständige Komplex in der asymmetrischen Einheit mit zwölf verschiedenen Wasserstoffbrücken vor, die Tabelle 3-20 entnommen werden können. Wie auch für das Fe^{3+} -Dimer $\mathbf{14}$ (Kap. 3.1.3) werden zwischen den Protonen der Iminiumgruppen ($\text{H}^{12\text{B}}$, $\text{H}^{16\text{B}}$, $\text{H}^{22\text{B}}$ und $\text{H}^{26\text{B}}$) und den jeweiligen phenolischen Sauerstoffatomen (O^{125} , O^{165} , O^{225} und O^{265}) in der 2-Position des benachbarten Catecholats Wasserstoffbrücken ausgebildet, wodurch die Koordination stabilisiert wird.

Die beiden Wassermoleküle in den beiden Pyridintaschen sind nicht gleich orientiert. In einer der beiden Molekülhälften (Abbildung 3-16, links) wird das Wassermolekül (mit O^{200}) mit einer Wasserstoffbrücke nur einer Amidgruppe ($\text{H}^{22\text{A}}$) in der Pyridintasche des Liganden gehalten. Gleichzeitig werden über H^{201} des gleichen Wassermoleküls zwei Wasserstoffbrücken zu den beiden Sauerstoffatomen in 3-Position der beiden Catecholgruppen (O^{126} , O^{166}) des anderen Liganden eingegangen. Zudem wechselwirken kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle, ein DMF-Molekül über $\text{O}^{2\text{L}}$ und H^{202} und ein Wassermolekül über H^{301} an $\text{O}^{26\text{A}}$, über Wasserstoffbrücken mit dieser Molekülhälfte (Tabelle 3-20).

In der zweiten Molekülhälfte liegt ebenfalls ein Wassermolekül (mit O^{100}), jedoch mit einer anderen Orientierung in der Pyridintasche des Liganden. Es wird über zwei Wasserstoffbrücken der sauren Protonen der Amid- ($\text{H}^{12\text{A}}$) und Iminium-Gruppe ($\text{H}^{12\text{B}}$) desselben Ligandenarms fixiert. Gleichzeitig geht es, im Gegensatz zu dem ersten Wassermolekül in der anderen Pyridintasche, nur eine weitere Wasserstoffbrücke (über H^{101}) mit einem Sauerstoffatom (O^{266}) in der 3-Position einer Catecholgruppe des anderen Liganden

ein. Mit der unterschiedlichen Orientierung der beiden Wassermoleküle in den Pyridintaschen und damit unterschiedlichen Wasserstoffbrücken, die diese eingehen, lassen sich auch die verschiedenen Faltungen der Ligandenarme der beiden Molekülhälften erklären.

Tabelle 3-20: Liste der Wasserstoffbrücken in $\mathbf{19} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{DMF}$.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	\angle D-H...A [°]
N ^{12A}	H ^{12A}	O ¹⁰⁰	0.860(1)	2.154(5)	152.2(1)
N ^{12B}	H ^{12B}	O ¹⁰⁰	0.860(1)	2.412(6)	135.7(6)
N ^{12B}	H ^{12B}	O ¹²⁵	0.860(1)	2.056(2)	131.8(4)
N ^{16B}	H ^{16B}	O ¹⁶⁵	0.860(1)	1.885(5)	137.2(6)
O ¹⁰⁰	H ¹⁰¹	O ²⁶⁶	0.842(1)	2.209(3)	162.9(7)
N ^{22A}	H ^{22A}	O ²⁰⁰	0.860(1)	2.030(4)	150.9(7)
N ^{22B}	H ^{22B}	O ²²⁵	0.860(1)	2.060(5)	132.2(1)
N ^{26B}	H ^{26B}	O ²⁶⁵	0.860(1)	1.897(1)	137.8(7)
O ²⁰⁰	H ²⁰¹	O ¹²⁶	0.844(1)	2.305(1)	142.0(3)
O ²⁰⁰	H ²⁰¹	O ¹⁶⁶	0.844(1)	2.026(1)	143.1(3)
O ²⁰⁰	H ²⁰²	O ^{2L}	0.842(1)	2.055(1)	152.0(4)
O ³⁰⁰	H ³⁰¹	O ^{26A}	0.843(1)	1.880(7)	153.2(1)

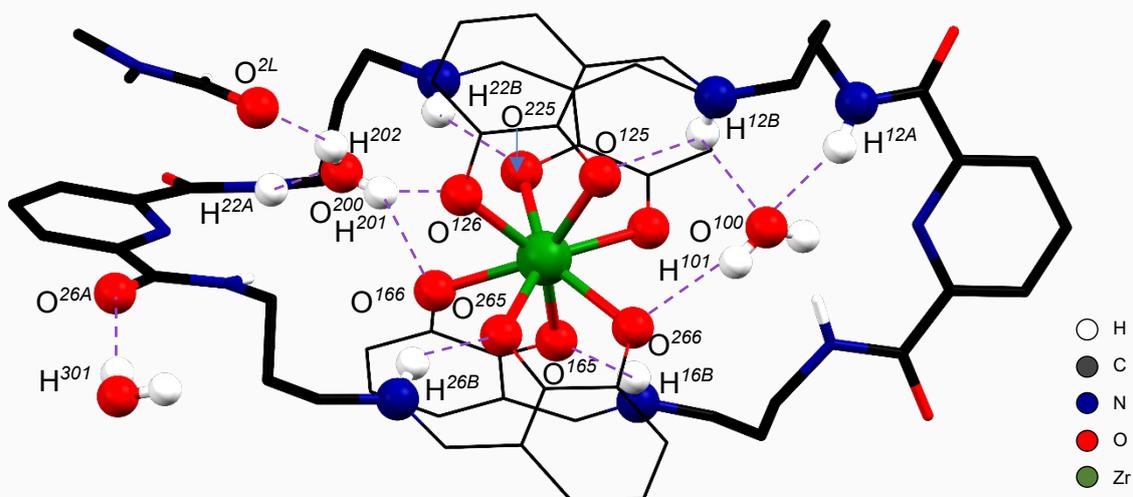
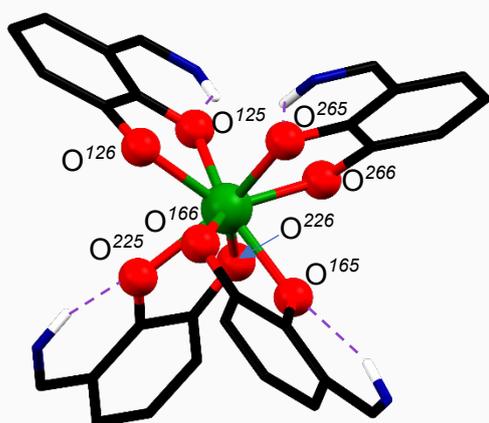


Abbildung 3-16: Darstellung der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von $\mathbf{19} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{DMF}$. Darstellung der Wasserstoffbrücken durch lila gestrichelte Linien und Kugeln für die beteiligten Atom der jeweiligen Wasserstoffbrücken. Die Catecholgruppen sind für eine bessere Übersichtlichkeit im Drahtmodell gezeigt, die übrigen Wasserstoffatome und kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle ohne Wasserstoffbrücke-Beteiligung sind nicht abgebildet.

Das Zirkoniumkation wird achtfach durch alle Sauerstoffatome der Catecholgruppen der beide Liganden chelatisierend koordiniert. Abbildung 3-17 zeigt die Koordinationsumgebung um Zr(IV). In Tabelle 3-21 werden die Bindungsabstände aufgelistet. Die Geometrie der Koordinationsumgebung um Zr(IV) wird im Folgenden ausführlich mit den idealen Polyeder für die Koordinationszahl acht verglichen. Dazu werden die bindenden Atome entsprechend nummeriert.

Tabelle 3-21: Bindungsabstände für die Koordination an Zr(IV) in $\mathbf{19} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{DMF}$. Die Zuordnung der Liganden O^{NR} erfolgt für die Bestimmung des Koordinationspolyeder für die nachstehende Methode.



d	[Å]	Zuordnung (O^{NR}) Geometriebest.
Zr ^I - O ¹²⁵	2.228(7)	6
Zr ^I - O ¹²⁶	2.121(7)	4
Zr ^I - O ¹⁶⁵	2.188(7)	5
Zr ^I - O ¹⁶⁶	2.182(9)	3
Zr ^I - O ²²⁵	2.215(8)	8
Zr ^I - O ²²⁶	2.200(7)	2
Zr ^I - O ²⁶⁵	2.240(7)	7
Zr ^I - O ²⁶⁶	2.173(7)	1

Abbildung 3-17: Koordinationsumgebung von Zr(IV) in $\mathbf{19} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{DMF}$.

Die Dieder χ , die zwischen den Ebenen der Atome 1-5-7 und 5-7-3, den Ebenen der Atome 2-8-6 und 8-6-4, den Ebenen der Atome 1-6-7 und 6-7-4 sowie den Ebenen der Atome 2-5-8 und 5-8-3 aufgespannt werden, werden mit den Winkeln, die in den drei möglichen idealen Polyedern vorliegen, verglichen. Diese sind das Dodekaeder (DOD), das quadratische Antiprisma (QAP) oder das zweifach überkappte, trigonale Prisma (ZÜTP) (Abbildung 3-18). Im Folgenden soll die abkürzende Benennung 1(57)3 für den Winkel zwischen den Ebenen der Atome 1-5-7 und 5-7-3 usw. stehen. Ergänzend wird der Winkel φ bestimmt, der zwischen den Ebenen der Atome bzw. Schwerpunkte 1-2-SP^{7,8} und 7-8-SP^{1,2} liegt und mit den Idealwerten verglichen. SP^{X,Y} steht hierbei für den mittels des Programms *Mercury*^[73] berechneten Schwerpunkt zwischen den Atomen X und Y. Hierzu werden mit Abbildung 3-18 und Abbildung 3-19 und Tabelle 3-22 die bindenden Atome der Liganden durchnummeriert. Dabei werden die Atome so ausgerichtet, dass die Koordinationsumgebung möglichst nahe an eines drei idealen Polyedern heranreicht. Die entsprechenden Winkel für die idealen Polyeder sind in Tabelle 3-22 angegeben.^[74]

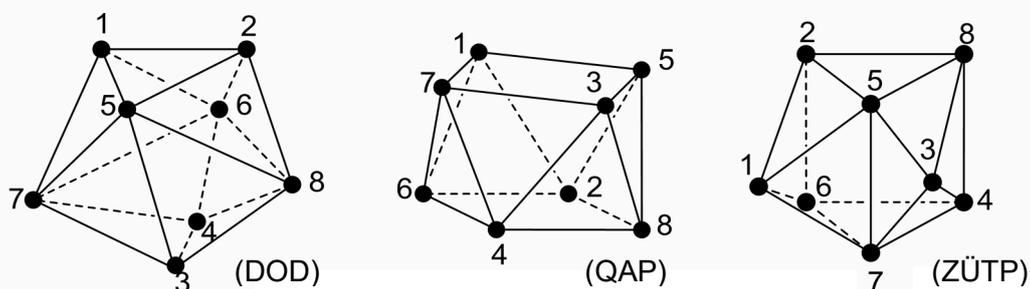
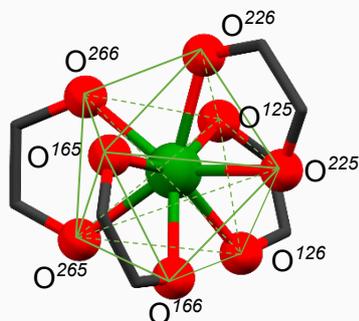


Abbildung 3-18: Ideale Polyeder für die Koordinationszahl KoZ = 8. Das Dodekaeder (DOD), das quadratische Antiprisma (QAP) und das zweifach überkappte trigonale Prisma (ÜTP) mit Nummerierung der Ecken.^[74]

Für alle bestimmten Winkel wird die geringste Abweichung zu dem entsprechenden Winkel für ein ideales Dodekaeder ermittelt. Dabei liegen zwei Winkel (2(68)4 und 2(58)3) in etwa zwischen den erwarteten Winkeln für ideale Dodekaeder und zweifach überkappte trigonale Prismen. Die Winkel 1(57)3 und φ weichen am wenigsten von den Winkeln für ein DOD ab.

Insgesamt kann also die Koordinationsumgebung an Zr(IV) als verzerrte Übergangsgeometrie zwischen einem DOD und einem ZÜTP beschrieben werden.

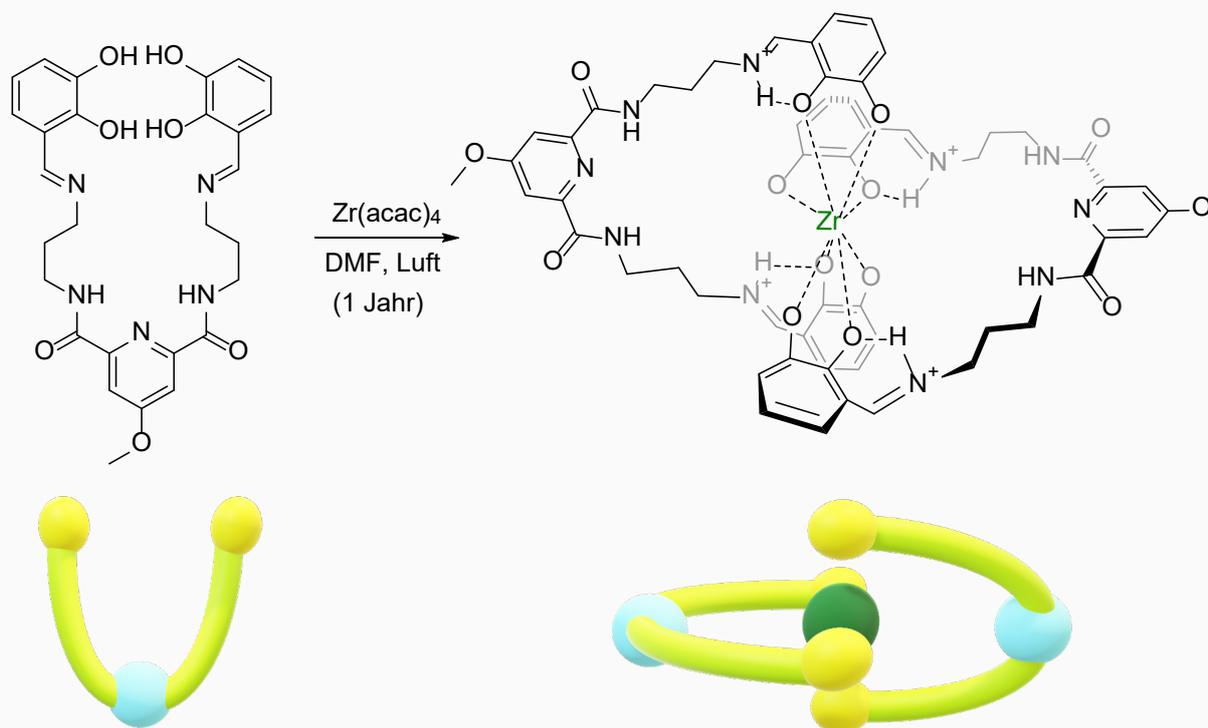
Tabelle 3-22: Vergleich der beobachteten Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Zr(IV) in $19 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} \cdot 3 \text{ DMF}$ und idealer Polyederwinkel für die Koordinationszahl $\text{KoZ} = 8$.^[74]



Winkel	Werte ideales Polyeder			Beobachtete Werte	
	DOD [°]	QAP[°]	ZÜTP[°]	Ebenen	\angle [°]
1(57)3	29.5	0.0	21.8	$\text{O}^{266}(\text{O}^{165}\text{O}^{265})\text{O}^{166}$	30.1
2(68)4	29.5	52.4	48.2	$\text{O}^{226}(\text{O}^{125}\text{O}^{225})\text{O}^{126}$	38.8
2(58)3	29.5	52.4	48.2	$\text{O}^{226}(\text{O}^{165}\text{O}^{225})\text{O}^{166}$	37.1
1(67)4	29.5	0.0	0.0	$\text{O}^{266}(\text{O}^{125}\text{O}^{265})\text{O}^{126}$	33.0
φ	0.0	24.5	14.1	-	1.9

Abbildung 3-19: Ausrichtung der Donoratome der koordinativen Bindungen für die Bestimmung der Koordinationsumgebung an Zr(IV) in $19 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} \cdot 3 \text{ DMF}$.

Die analoge Umsetzung von *p*-(H₄)CICA (**11p**) mit Zr(acac)₄ in DMF führt nach etwa einem Jahr zu orange-roten, stäbchenförmigen Kristallen der zur Koordinationsverbindung **19** strukturisomorphen Verbindung [Zr((H₂)-*p*-ciCA)₂] (**20**) · 2 H₂O · DMF (Schema 3-9).



Schema 3-9: Darstellung von **20**.

Die Kristalle liegen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen je Elementarzelle und den Gitterparametern vor, die in Tabelle 3-23 eingetragen sind. Die Kristallstruktur wird in Abbildung 3-20 gezeigt.

Tabelle 3-23: Gitterkonstanten der Elementarzelle von **20** · 2 H₂O · DMF.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Z'
14.339(3)	15.281(3)	16.192(3)	111.38(3)	102.26(3)	105.97(3)	2974.1(13)	2	1

In Verbindung **20** binden, wie in **19**, zwei Liganden (H₂)-p-CICA²⁻ chelatisierend an ein Zr(IV)-Kation über die vier deprotonierten Sauerstoffatome der Catecholgruppen. Die Pyridingruppen sind nicht an der Koordination beteiligt, bilden aber über die Amidgruppe Wasserstoffbrücken aus, wodurch die beiden kokristallisierenden Wassermoleküle in den Pyridintaschen der Liganden lokalisiert werden. Die gleiche Einlagerung konnte auch schon für die Kristallstrukturen des Eisendimers **14** · 4 H₂O · 4 DMF und **19** · 3 H₂O · 3 DMF festgestellt werden. Die vier Imin-Gruppen beider Liganden liegen erneut vollständig protoniert als Iminium vor. Der Komplex **20** konnte zuvor schon mit ESI-MS (1185.3255 m/z) in Lösung identifiziert werden.

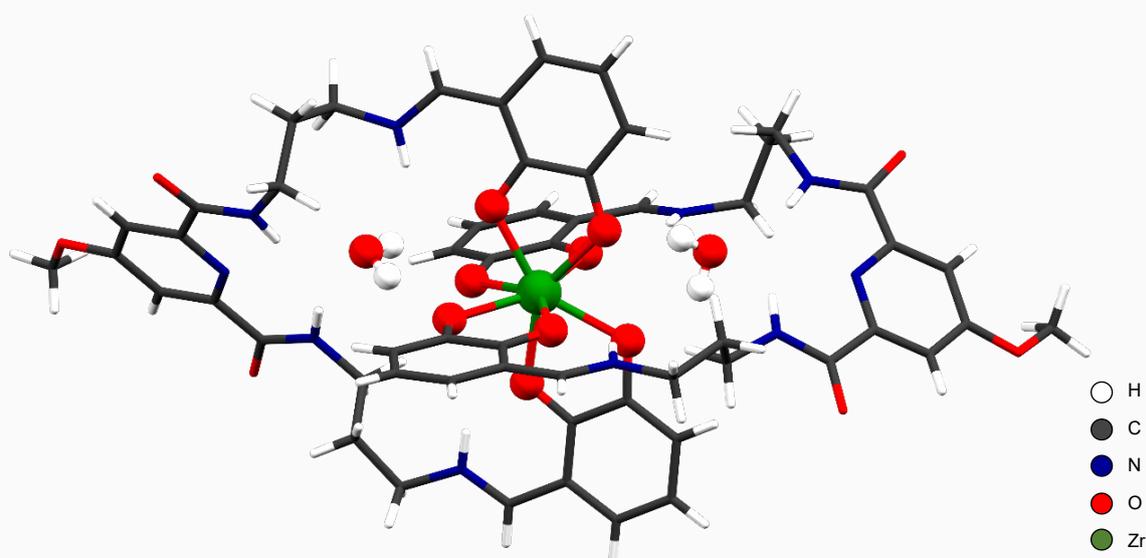


Abbildung 3-20: Kristallstruktur von **20** · 2 H₂O · DMF. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Zr-Kern, die in die Pyridintasche eingelagerten Wassermoleküle und koordinierenden Atome als Kugeln und das weitere kokristallisierenden Lösungsmittelmolekül nicht dargestellt.

Zur Ladungsneutralität von **20** · 2 H₂O · DMF tragen die 4+ geladenen Zirkoniumkationen und die beiden Liganden mit einer Formalladung von je 2- bei. Dabei liegen die zwitterionischen Liganden mit vier phenolatischen Einheiten an den koordinierenden Catecholgruppen und den je zwei Iminiumfunktionen in den Ligandenarmen vor (Tabelle 3-24).

Tabelle 3-24: Ladungsbilanz für Verbindung **20** · 2 H₂O · DMF.

(H ₂)-p-ciCA ²⁻	2 x 2-
Zr ⁴⁺	1 x 4+
± 0	

Die Arme der beiden Liganden (H_2)- ciCA^{2-} sind erneut nicht gleich gefaltet. Ursächlich ist die unterschiedliche Ausrichtung der kokristallisierten Wassermoleküle in den Pyridintaschen. Es ergeben sich hierdurch sechs verschiedene Wasserstoffbrücken pro Komplexhälfte (Abbildung 3-21). Die asymmetrische Einheit beinhaltet somit zwölf verschiedene Wasserstoffbrücken, die in Tabelle 3-25 aufgeführt sind.

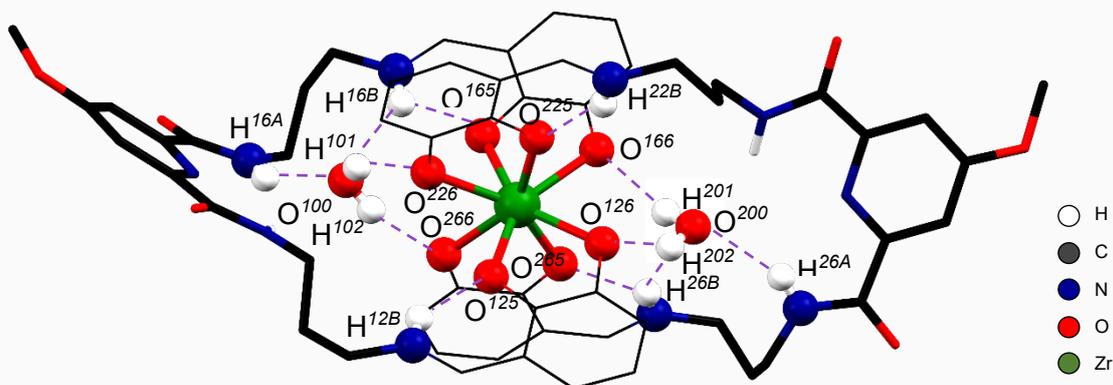


Abbildung 3-21: Darstellung der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **20** · 2 H_2O · DMF. Darstellung der Wasserstoffbrücken durch lila gestrichelte Linien und Kugeln für die beteiligten Atom der jeweiligen Wasserstoffbrücken. Die Catecholgruppen sind für eine bessere Übersichtlichkeit im Drahtmodell gezeigt, die übrigen Wasserstoffatome und kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle ohne Wasserstoffbrücke-Beteiligung sind nicht abgebildet.

Tabelle 3-25: Liste der Wasserstoffbrücken in **20** · 2 H_2O · DMF.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	\angle D-H...A [°]
$\text{N}^{12\text{B}}$	$\text{H}^{12\text{B}}$	O^{125}	0.860(1)	1.939(2)	135.2(1)
$\text{N}^{16\text{B}}$	$\text{H}^{16\text{B}}$	O^{165}	0.860(1)	2.110(7)	129.4(6)
$\text{N}^{16\text{A}}$	$\text{H}^{16\text{A}}$	O^{100}	0.860(1)	2.064(8)	141.4(0)
$\text{N}^{16\text{B}}$	$\text{H}^{16\text{B}}$	O^{100}	0.860(1)	2.427(6)	142.7(9)
O^{100}	H^{101}	O^{226}	0.843(1)	2.000(5)	139.8(4)
O^{100}	H^{102}	O^{266}	0.842(1)	1.844(9)	161.8(2)
$\text{N}^{22\text{B}}$	$\text{H}^{22\text{B}}$	O^{225}	0.860(1)	2.128(9)	129.3(7)
$\text{N}^{26\text{B}}$	$\text{H}^{26\text{B}}$	O^{265}	0.860(1)	1.838(7)	138.9(9)
$\text{N}^{26\text{A}}$	$\text{H}^{26\text{A}}$	O^{200}	0.860(1)	2.121(1)	142.6(4)
$\text{N}^{26\text{B}}$	$\text{H}^{26\text{B}}$	O^{200}	0.860(1)	2.315(5)	142.3(1)
O^{200}	H^{201}	O^{166}	0.845(1)	2.060(1)	135.4(3)
O^{200}	H^{201}	O^{126}	0.859(1)	1.817(3)	164.4(5)

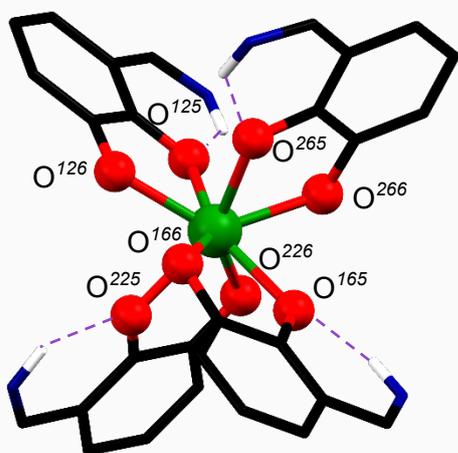
Wie auch für das Fe^{3+} -Dimer **14** (Kap. 3.1.3) und das Isomorph **19** sind zwischen den Protonen der Iminiumgruppen ($\text{H}^{12\text{B}}$, $\text{H}^{16\text{B}}$, $\text{H}^{22\text{B}}$ und $\text{H}^{26\text{B}}$) und den jeweiligen phenolischen Sauerstoffatomen (O^{125} , O^{165} , O^{225} und O^{265}) in der 2-Position des Catecholats Wasserstoffbrücken ausgebildet. Die beiden Wassermoleküle in den beiden Pyridintaschen sind nicht gleich orientiert. In einer der beiden Molekülhälften (Abbildung 3-21, links) wird das

Wassermolekül (mit O¹⁰⁰) mit je zwei Wasserstoffbrücken über eine der beiden Amidgruppen (H^{16A}) und der Iminiumeinheit (H^{16B}) des gleichen Ligandenarms in der Pyridintasche des Liganden gehalten. Gleichzeitig werden über die beiden Protonen (H¹⁰¹ bzw. H¹²¹) des gleichen Wassermoleküls zwei Wasserstoffbrücken zu den beiden Sauerstoffatomen in 3-Position der beiden Catecholgruppen (O²²⁶ bzw. O²⁶⁶) des anderen Liganden eingegangen.

In der zweiten Molekülhälfte werden über die analogen Gruppen und Akzeptoratome ebenfalls Wasserstoffbrücken ausgebildet. Allerdings ergibt sich wegen einer anderen Faltung der Ligandenarme eine leicht andere Orientierung des in die zweite Pyridintasche eingelagerten Wassermoleküls. Dadurch sind die Abstände und Winkel für die analogen Wasserstoffbrücken (Abbildung 3-21, alle 3-25) etwas unterschiedlich.

Die Koordination am Zirkoniumkation erfolgt durch alle Sauerstoffatome der Catecholgruppen der beiden Liganden. Sie binden dazu paarweise chelatisierend. In Abbildung 3-22 ist die Koordinationsumgebung um Zr(IV) gezeigt und in Tabelle 3-26 sind die Bindungsabstände festgehalten. Die Geometrie der Koordinationsumgebung um Zr(IV) wird mit der für Verbindung **19** · 3 H₂O · 3 DMF gezeigten Methodik mit den idealen Polyeder für die Koordinationszahl acht verglichen.

Tabelle 3-26: Bindungsabstände für die Koordination an Zr(IV) in **20** · 2 H₂O · DMF. Die Zuordnung der Liganden O^{Nr} erfolgt für die Bestimmung des Koordinationspolyeder für die nachstehende Methode.

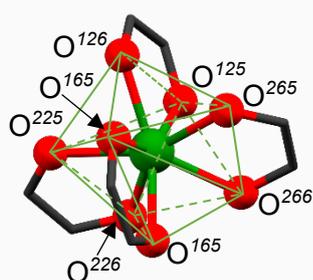


d	[Å]	Zuordnung (O ^{Nr}) Geometriebest.
Zr ¹ - O ¹²⁵	2.208(3)	6
Zr ¹ - O ¹²⁶	2.209(3)	1
Zr ¹ - O ¹⁶⁵	2.233(3)	3
Zr ¹ - O ¹⁶⁶	2.210(3)	5
Zr ¹ - O ²²⁵	2.229(4)	7
Zr ¹ - O ²²⁶	2.177(4)	4
Zr ¹ - O ²⁶⁵	2.208(3)	2
Zr ¹ - O ²⁶⁶	2.234(3)	8

Abbildung 3-22: Koordinationsumgebung von Zr(IV) in **20** · 2 H₂O · DMF.

Die betrachteten Winkel zwischen den Ebenen der ausgewählten Sauerstoffatome weichen stark von allen Winkeln für die idealen Koordinationspolyeder für acht ab (Tabelle 3-27). Insbesondere der Winkel 1(57)3 ist fast doppelt so groß wie der ideale Winkel. Drei Winkel liegen am ehesten im Bereich für ein quadratisches Antiprisma. Winkel 1(67)4 ist in etwa so groß wie der Winkel für ein Dodekaeder. Insgesamt ist die Koordinationsumgebung am Zr-Kation stark verzerrt, sodass sie als eine Geometrie zwischen den idealen Polyedern DOD und QAP aufgefasst werden kann.^[74]

Tabelle 3-27: Vergleich der beobachteten Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Zr(IV) in **20** · 2 H₂O · DMF und idealer Polyederwinkel für die Koordinationszahl KoZ = 8.^[74]



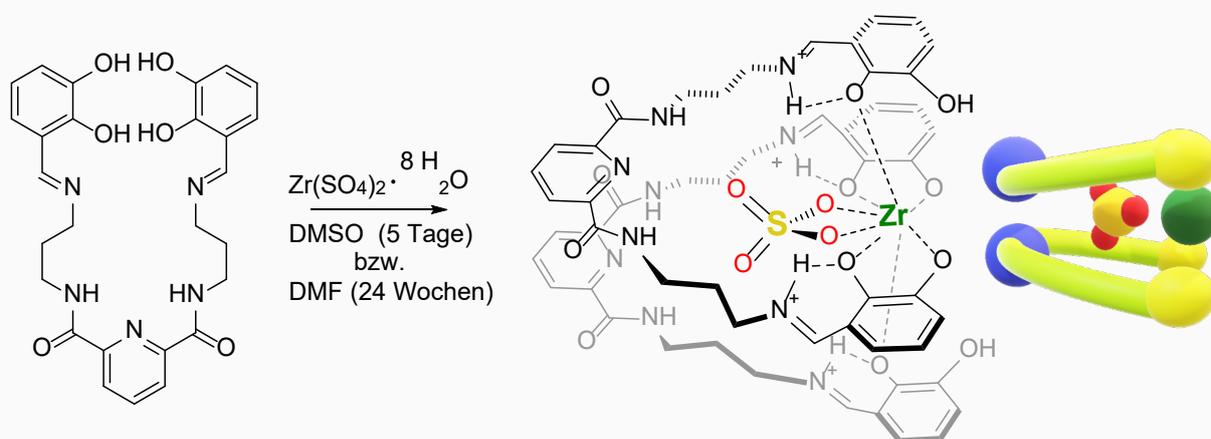
	Werte ideales Polyeder			Beobachtete Werte	
Winkel	DOD [°]	QAP[°]	ZÜTP[°]	Ebenen	δ [°]
1(57)3	29.5	0.0	21.8	O ¹²⁶ (O ¹⁶⁶ O ²²⁵)O ¹⁶⁵	58.4(3)
2(68)4	29.5	52.4	48.2	O ²⁶⁵ (O ¹²⁵ O ²⁶⁶)O ²²⁶	61.3(7)
2(58)3	29.5	52.4	48.2	O ²⁶⁵ (O ¹²⁵ O ²⁶⁶)O ¹⁶⁵	71.9(3)
1(67)4	29.5	0.0	0.0	O ¹²⁶ (O ¹²⁵ O ²⁵⁵)O ²²⁶	26.2(4)
φ	0.0	24.5	14.1	-	30.1(3)

Abbildung 3-23: Ausrichtung der Donoratome der koordinativen Bindungen für die Bestimmung der Koordinationsumgebung an Zr(IV) in **20** · 2 H₂O · DMF.

Obwohl **19** und **20** isomorph sind und die Liganden der beiden Koordinationsverbindungen sich dabei nur um die Substitution am Pyridinring unterscheiden, ist eine deutliche Verzerrung der Koordinationsumgebung am Zr-Kation zueinander zu beobachten. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Faltung der jeweiligen Ligandenarme, die sich aus der unterschiedlichen Packung im Kristall ergibt. Dieser Unterschied zeigt aber auch die hohe Flexibilität der Liganden.

Wird Ligand *p*-(H₄)CIDA (**6p**) mit dem alternativen Metallpräkursor Zr(SO₄) · 4 H₂O (**18**) in DMSO umgesetzt, werden innerhalb von fünf Tagen orange-gelbe Prismen der Koordinationsverbindung [Zr(SO₄)((H₃)-*p*-ciDA)₂] (**21**^{DMSO}) · H₂O · 7 DMSO erhalten, die für eine röntgenographische Strukturaufklärung genutzt werden können. Die Kristalle liegen in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit vier Molekülen und den Gitterparametern vor, die in Tabelle 3-28 angegeben sind.

Die analoge Umsetzung in DMF führt zu Kristallen der Verbindung [Zr(SO₄)((H₃)-*p*-ciDA)₂] (**21**^{DMF}) · 5 DMF (Schema 3-10). Diese sind gelb und kristallisieren nach einem halben Jahr in der orthorhombischen Raumgruppe *P*na2₁ mit ebenfalls vier Molekülen in der Zelle. Die Gitterparameter sind in Tabelle 3-28 eingetragen.



Schema 3-10: Darstellung von **21** in DMSO oder DMF.

Tabelle 3-28: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $\mathbf{21}^{\text{DMSO}} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 7 \text{ DMSO}$ und $\mathbf{21}^{\text{DMF}} \cdot 5 \text{ DMF}$.

Lösungsmittel	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
DMSO	<i>P2₁/c</i>	21.048(4)	15.242(3)	25.120(5)	93.13(3)	8076.8(3)	4	1
DMF	<i>Pna2₁</i>	35.970(7)	14.063(3)	14.679(3)	90	7425.3(2)	4	1

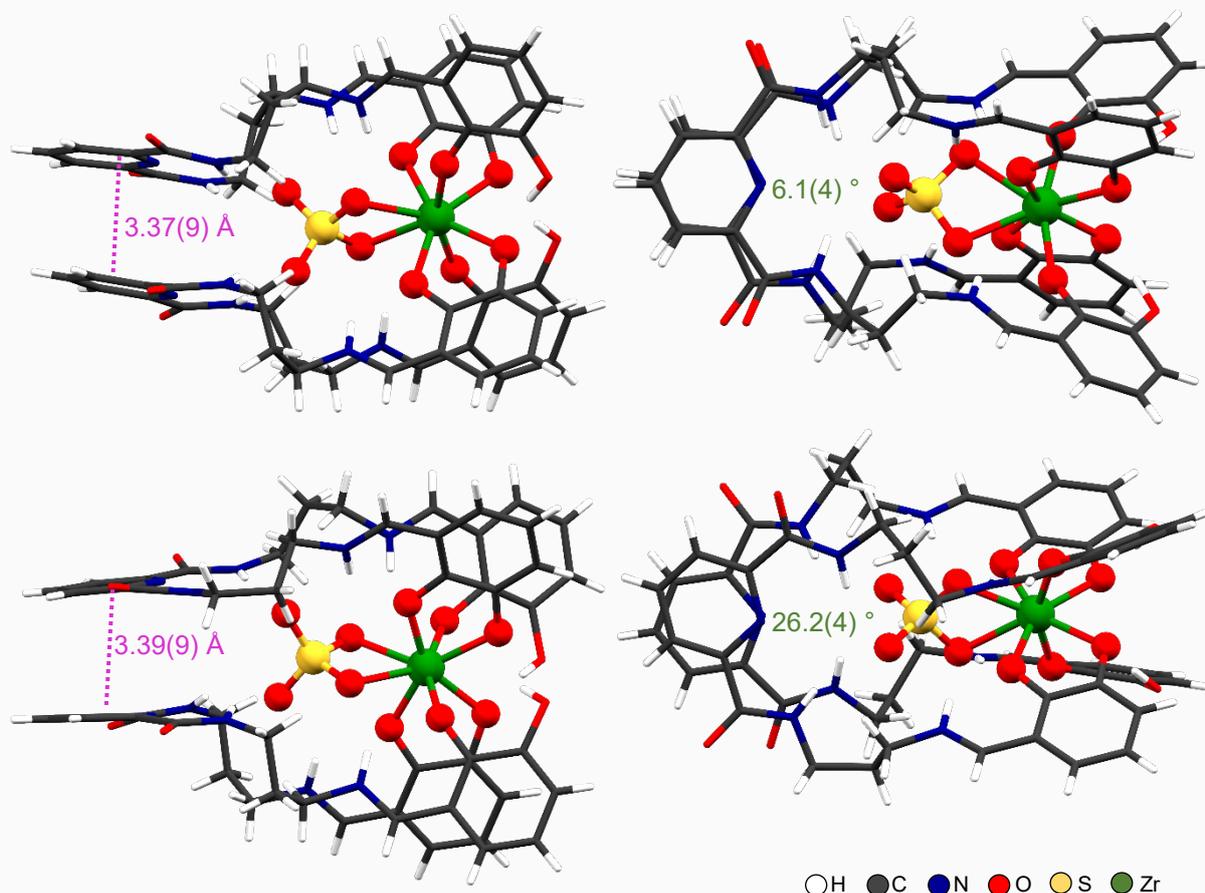


Abbildung 3-24: oben: Kristallstrukturen von $\mathbf{21}^{\text{DMSO}} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 7 \text{ DMSO}$ in Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts). Unten: Kristallstruktur von $\mathbf{21}^{\text{DMF}} \cdot 5 \text{ DMF}$ in Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Zr-Kern, das zwischen den Pyridintaschen eingelagerte Sulfat-Anion und die koordinierenden Atome als Kugeln und weitere kokristallisierenden Lösungsmittelmolekül nicht dargestellt. In Magenta sind π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den Pyridinringe dargestellt. Die Werte in grün geben die Winkel der Verdrehung der Pyridinringe gegeneinander an.

Bei **21** handelt es sich, wie schon für **19** und **20**, um eine Koordinationsverbindung zweier Liganden **6p** in der Form $(\text{H}_3)\text{-}p\text{-ciDA}^-$ und einem Zr-Kationen, welches zusätzlich von einem Sulfat-Anion chelatisierend koordiniert wird. Die Liganden $(\text{H}_3)\text{-}p\text{-ciDA}^-$ binden jeweils mit drei Sauerstoffatomen an den Zr-Kern, wobei jeweils eine Catecholgruppe chelatisierend und das zweite Catechol nur über das Sauerstoffatom in der 2-Position bindet. In Abbildung 3-24 werden die Kristallstrukturen aus beiden Lösungsmitteln gezeigt. Jeweils bildet das komplette Molekül die asymmetrische Einheit.

Die Anordnung der Liganden $(\text{H}_3)\text{-}p\text{-ciDA}$ erfolgt wegen stabilisierenden, schwachen Wechselwirkungen „sandwichartig“. Die Pyridinringe der beiden Liganden liegen aufgrund von π - π -Stapelwechselwirkungen^[72] mit Abständen von 3.37(9) Å (aus DMSO) bzw.

3.39(9) Å (aus DMF) leicht versetzt übereinander und zwei Sauerstoffatome des Sulfats koordinieren, während die beiden nicht koordinierenden Sauerstoffatome mittels Wasserstoffbrücken in den bereits bekannten Positionen der beiden Pyridintaschen eingelagert sind. Die Propyleneinheiten der Ligandenarmen sind aufgrund unterschiedlicher Packungen im Kristall für die beiden verwendeten Lösungsmittel unterschiedlich gefaltet und orientiert. Dadurch sind die Komplexe insgesamt etwas zueinander verdrillt. Die Verdrillung wird insbesondere an der Stellung der Pyridinringe der beiden Liganden **6p** deutlich. In der Struktur aus DMSO liegen diese mit $6.1(4)^\circ$ annähernd parallel übereinander, während der Wert für die Struktur aus DMF mit $26.2(4)^\circ$ deutlich größer ist.

Die Liganden weisen noch drei azide Protonen auf. Die iminischen Stickstoffatome sind erneut vollständig protoniert und bilden deshalb Iminium-Spezies aus. Pro Ligand liegt noch ein weiteres azides Proton an einem der beiden Catecholsauerstoffatome in 3-Position. Die übrigen phenolatischen Sauerstoffatome sind deprotoniert, sodass die Liganden formal eine einfach negative Ladung haben. Das Sulfat-Anion ist zweifach negativ geladen. Der Zirkoniumkern weist die Oxidationsstufe +IV auf, sodass so die Ladungsneutralität (Tabelle 3-29) erzielt wird.

Tabelle 3-29: Ladungsbilanz für Verbindung **21**.

$(H_3)\text{-}p\text{-ciDA}^{2-}$	2 x 1 -
SO_4^{2-}	1 x 2 -
Zr^{4+}	1 x 4+
± 0	

In den beiden Kristallstrukturen von **21** werden wie für die bereits diskutierten Verbindungen der Dipicolin- und Chelidamsäure-basierten Liganden stabilisierende Wasserstoffbrücken ausgebildet, die insbesondere für die sandwichartige Organisation des Komplexes ursächlich sind. In den Tabelle A 1 und Tabelle A 2 (Anhang) werden die Werte für Abstände und Winkel angegeben. Beiden Kristallstrukturen gemeinsam sind, wie in **14**, **19** und **20**, dass die Iminiumgruppen in beiden Fällen jeweils Wasserstoffbrücken zu den Catecholsauerstoffatomen in 2-Position eingehen. Dazu wird für jede Iminiumgruppen eine zweite Wasserstoffbrücke zu einem der Sauerstoffatome des Sulfatanions beobachtet. Hierbei sind die iminischen Protonen der chelatisierend koordinierenden Ligandenarme an einer Wasserstoffbrücke zu einem der nicht-bindenden Sauerstoffatome des Sulfats beteiligt.

Für die Iminiumgruppen der Ligandenarme, bei denen nur der phenolatische Sauerstoff in 2-Position ans Zr-Kation bindet, wird je eine Wasserstoffbrücke in Richtung der koordinierenden Sauerstoffatome des Sulfats festgestellt. Die protonierten, nicht koordinierenden Sauerstoffatome der Catecholate in 3-Position bilden über Kreuz über ihre

aziden Protonen jeweils Wasserstoffbrücken in Richtung des koordinierenden Sauerstoffatoms in 3-Position des anderen Liganden aus.

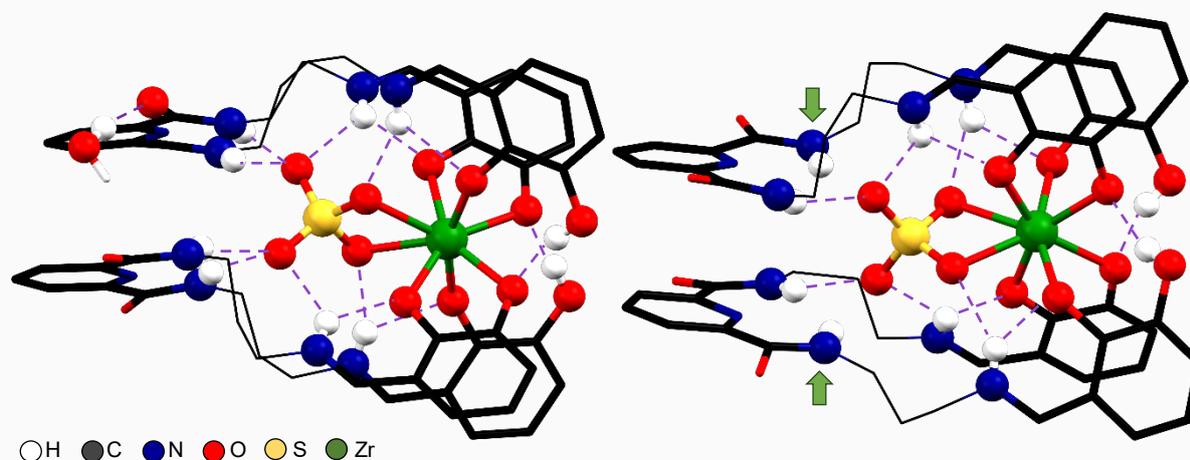


Abbildung 3-25: Darstellung der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von $21^{\text{DMSO}} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 7 \text{DMSO}$ (links) und $21^{\text{DMF}} \cdot 5 \text{DMF}$ (rechts). Darstellung der Wasserstoffbrücken durch lila gestrichelte Linien und Kugeln für die beteiligten Atom der jeweiligen Wasserstoffbrücken. Die Propylenlinkern sind für eine bessere Übersichtlichkeit im Drahtmodell gezeigt, die übrigen Wasserstoffatome und kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

In der Struktur aus DMSO werden die nicht-bindenden Sulfatsauerstoffatome zusätzlich über je zwei Protonen der Amidprotonen jedes Liganden in die Pyridintaschen fixiert. Des Weiteren wird das kokristallisierten Wassermolekül an einem der amidischen Sauerstoffatomen mit einer Wasserstoffbrücke ausgerichtet. Bei der Struktur aus DMF sorgt die stärkere Verdrehung des Komplexes dafür, dass nur eine der beiden amidischen Gruppen pro Ligand eine Wasserstoffbrücke mit je einem nicht-bindenden Sulfatsauerstoffatom einget (Abbildung 3-25, grüne Pfeile)

Tabelle 3-30: Bindungsabstände für die Koordination an Zr(IV) in **21**.

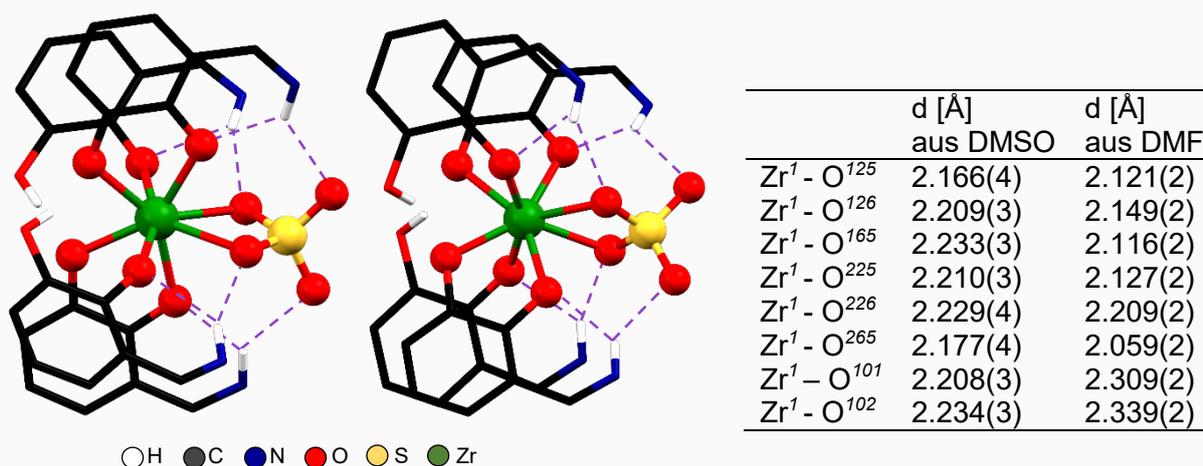


Abbildung 3-26: Koordinationsumgebungen in $21^{\text{DMSO}} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 7 \text{DMSO}$ (links) und $21^{\text{DMF}} \cdot 5 \text{DMF}$ (rechts).

In Verbindung **21** ist die Koordinationszahl am Zr-Kation acht. Es bindet pro Ligand eine Catecholgruppe chelatisierend (O¹²⁵, O¹²⁶ und O²²⁵ und O²²⁶) und die zweite nur über ein Sauerstoffatom (O¹⁶⁵ bzw. O²⁶⁵). Das Sulfation bindet über zwei Sauerstoffatome (O¹⁰¹, O¹⁰²)

an den Zr-Kern. In Abbildung 3-26 sind die beiden Koordinationsumgebungen der Strukturen aus DMSO und DMF zum Vergleich abgebildet.

Tabelle 30 können die Bindungsabstände entnommen werden. Nach der gleichen Methode wie für die Verbindungen **19** und **20** können die Koordinationsgeometrien an den Zr-Kationen in den beiden Strukturen mit idealen Polyedern für die Koordinationszahl acht verglichen werden.

Die entsprechenden Winkel, zwischen den hierfür zu bestimmenden Ebenen, können Tabelle A 3 und Tabelle A 4 im Anhang entnommen werden. Die Winkel zwischen diesen Ebenen unterscheiden sich, abhängig aus welchem Lösungsmittel die Struktur erhalten wurde, teilweise deutlich. So kann die Umgebung von Zr-Kern für **21** aus DMSO als stark verzerrt zwischen den Geometrien eines Dodekaeders und einem zweifach überkappten trigonalen Prisma beschrieben werden. Für die Kristalle aus DMF ist das Koordinationspolyeder am Zr-Kation ein Dodekaeder mit leichter Verzerrung. Die Verzerrungen an sich lassen sich durch die kleinen Bisswinkel der Catecholate und insbesondere des chelatisierende Sulfats erklären. Insgesamt zeigt sich erneut die hohe Flexibilität der eingesetzten Liganden.

Mittels ESI-MS wird nach der Umsetzung von *p*-(H₄)-CIDA (**6p**) mit ZrSO₄ · 4 H₂O (**18**) ein Signal für eine Spezies H[Zr((H₂)-*p*-ciDA)₂]⁺ (ber. 1125.3048 m/z, gem. 1125.3062 m/z) beobachtet, deren Zusammensetzung H**19**⁺ entspricht, also der Verbindung, die mit der Umsetzung mit Zr(acac)₄ mit Ligand **6p** auskristallisiert ist. Diese Spezies könnte also bei der Umsetzung mit **18** in Lösung ein Nebenprodukt oder Intermediat für die Bildung von Koordinationsverbindung **21** sein. Die sandwichartige Struktur von **21** mit eingelagertem Sulfat konnte mit einem Signal im ESI-MS der Spezies H[ZrSO₄((H₃)-*p*-ciDA)₂]·HSO₄⁻ (ber. 1319.2244m/z, gem. 1319.2197m/z) detektiert werden. Für die analoge Reaktion von *p*-(H₄)-CICA (**11p**) mit **18** wird dagegen mit ESI-MS ein Signal erhalten, dass der Spezies H[Zr(SO₄)((H₃)-*p*-ciCA)₂]⁺ (ber. 1283.2933 m/z, gef. 1283.2931 m/z) entspricht. Hierbei handelt es sich um das einfach protonierte Isomorph zu Verbindung **21**, also dem analogen sandwichartigen Komplex von zwei Liganden **11p** mit einem Zr-Kation und einem in die doppelte Pyridintasche eingelagerte Sulfatanion. Dass diese Verbindung bei dieser Umsetzung entsteht, zeigen zwei weitere Signale, die mit ESI-MS beobachtet werden und den Spezies H[Zr(SO₄)((H₁)-*p*-ciCA)]⁻ (ber. 1281.2782 m/z, gem. 1281.2762 m/z) und außerdem ([Zr(SO₄)(H₃)-*p*-ciCA]HSO₄)⁻ (ber. 1379.2456 m/z, gem. 1379.2438 m/z) zugeordnet werden können. Vermutlich erfolgt also die analoge Umsetzung des Zr-Kations mit den beiden Liganden **6p** und **11p** als (ZrSO₄)²⁺.

Die Reaktion der beiden Liganden **6p** und **11p** mit $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**18**) wurde weiter mit NMR-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 3-27 sind Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der beiden Liganden (schwarz) den Spektren (blau) gegenübergestellt, die für die äquimolare Umsetzung dieser Liganden bei 35°C für 10 min mit **18** erhalten werden. Die vollständigen Spektren können im Anhang (Abbildung A 4) eingesehen werden

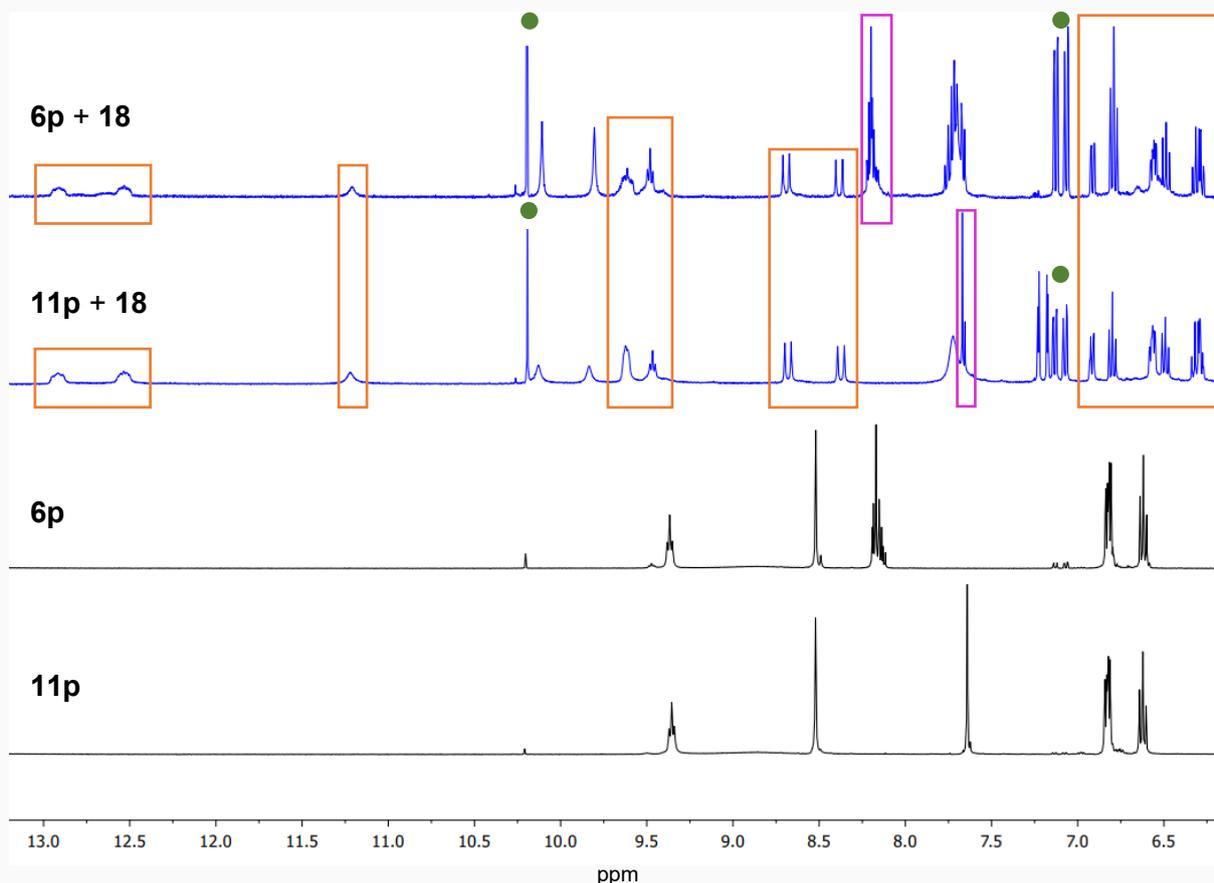


Abbildung 3-27: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) von (oben nach unten) den Umsetzungen von **6p** mit $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**18**), **11p** mit $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**18**) und den beiden Liganden **6p** und **11p**. Die mit grünen Punkt markierten Signale werden durch das Zerfallsprodukt 2,3-Dihydroxybenzaldehyd (**5**) erzeugt.

In beiden Fällen werden **6p** und **11p** vollständig umgesetzt, da keine Signale der freien Liganden nach der Reaktion beobachtet werden. Alle Signalgruppen, die für die beiden Verbindungen bekannt sind, spalten nach der Umsetzung mit **18** zu einem doppelten Signalsatz auf, was den Erwartungen ausgehend von der Kristallstruktur von **21** entspricht. Demnach werden für die Signale der Liganden zwei Signalsätze erwartet, da die beiden Arme eines Ligand wegen der andersgearteten Koordination (chelatisierend vs. einfach gebunden) an das Zr-Kation unterschieden werden können. Die Catecholgruppe eines Arms koordiniert mit beiden Sauerstoffatomen, während die andere Seite des Liganden nur mit dem Sauerstoffatom der 2-Position an den Zr-Kern bindet. Entsprechend ergeben sich zwei unterschiedliche chemische Umgebungen und folglich unterschiedliche Signale. Auffällig ist, dass für die beiden Umsetzungen einige gleiche Signale (Abbildung 3-27, orange Kästen) beobachtet werden können. Aufgrund der unterschiedlichen Substitution der Pyridingruppe

der beiden Liganden werden erwartungsgemäß unterschiedliche Signale für die beteiligten Protonen festgestellt (Abbildung 3-27, magentafarbene Kästen). Deren chemische Verschiebung unterscheidet sich kaum (-0.03 ppm) von den Werten für den freien Liganden. Da die Pyridingruppe in **21** nicht an der Koordination teilnehmen, entspricht auch dies der Erwartung. Anhand der chemischen Verschiebungen und den bestimmten Integralen können einige der Signale aus der Umsetzung von **6p** und **18** Protonen der Kristallstrukturen von **21** zugeordnet werden. Die Protonen der beiden unterschiedlichen Catecholgruppen erzeugen je drei Signale von 6.95 ppm bis 6.25 ppm. Zwei Dubletts der CH^{imin}-Gruppen liegen mit *J*-Kopplungskonstanten von 14.8 Hz und 15.6 Hz bei 8.70 ppm und 8.39 ppm. Die beiden Werte für die *J*-Kopplungskonstanten entsprechen Werten, die für eine ³*J*-Kopplung (NH⁺=CH^{imin}) zwischen dem CH^{imin} und einem NH⁺-Iminiumproton sprechen könnten.^[75, 76] Im 2D-Experiment können intensive Kopplungen jeweils eines dieser Signale mit den Multipletts bei 12.92 ppm und 12.54 ppm beobachtet werden, sodass diese beiden Signale den NH⁺-Iminiumfunktionen zugeteilt werden. Die Signale bei 9.62 ppm und 9.49 ppm werden durch die Amidprotonen erzeugt. Ein Signal für die aziden Protonen der OH-Gruppen der nur einfach koordinierenden Catechololat wird bei 11.22 ppm erhalten.

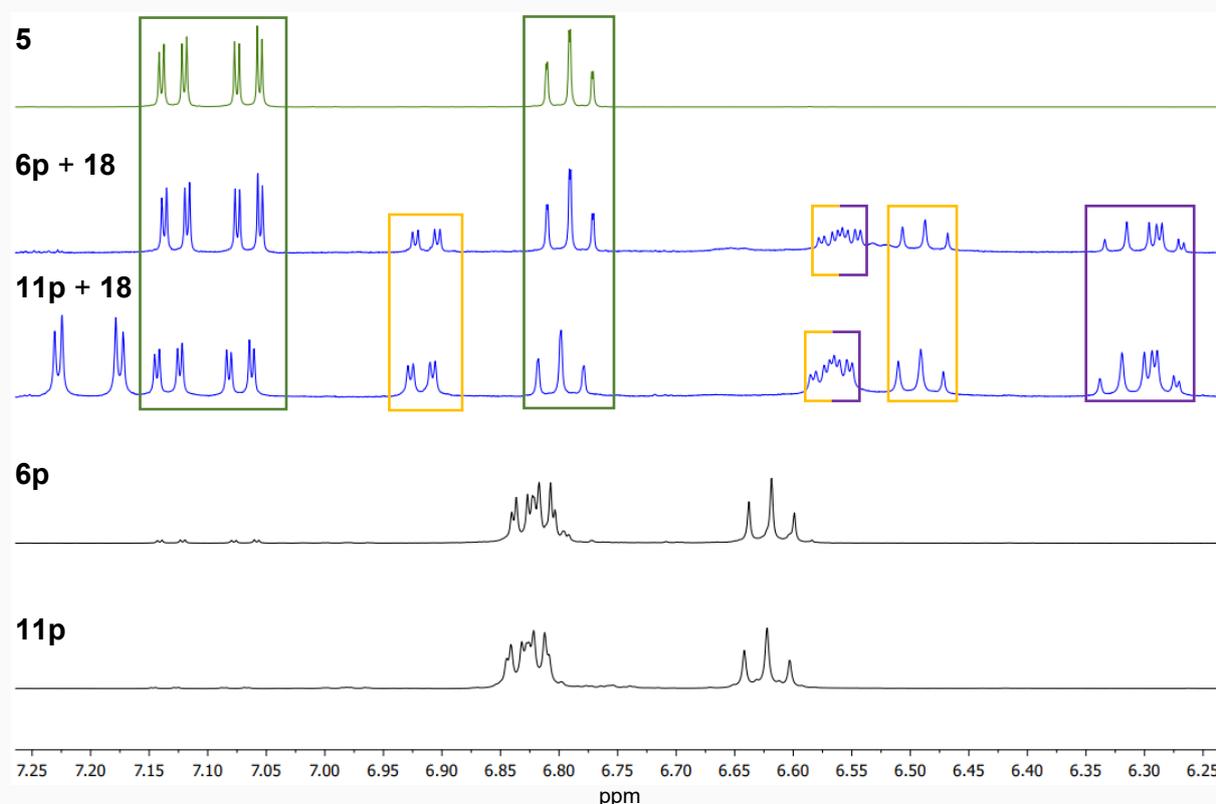
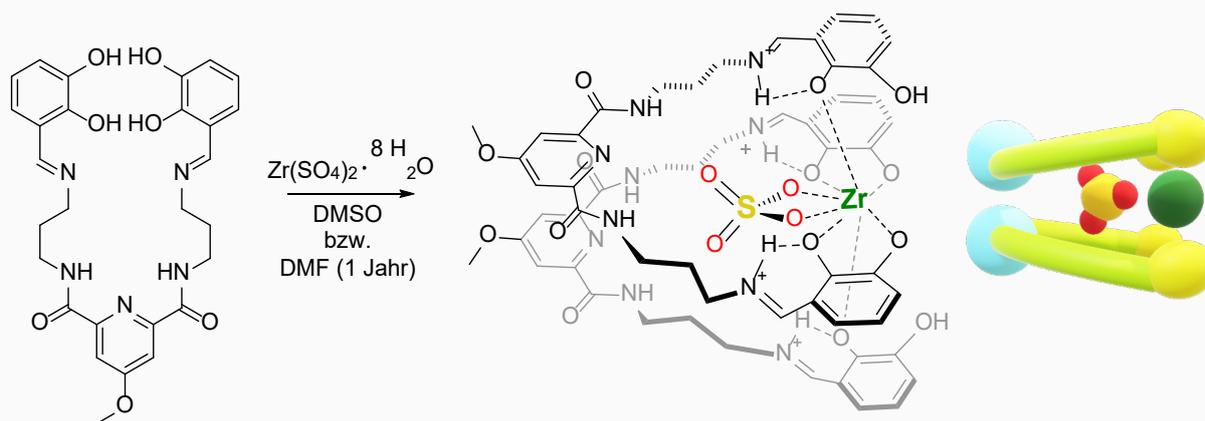


Abbildung 3-28: Ausschnitt der aromatischen Signale der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d₆) von (oben nach unten) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd (**5**), den Umsetzung von **6p** mit Zr(SO₄)₂ · 4 H₂O, **11p** mit Zr(SO₄)₂ · 4 H₂O und den beiden Liganden **6p** und **11p**.

Die genannten Signale werden auch erhalten, wenn statt Ligand **6p** die Chelidamsäurebasierte Variante **11p** mit **18** umgesetzt wird. Die Integrale dieser Signale korrelieren also mit der zu **21** isomorphen Verbindung $[\text{Zr}(\text{SO}_4)(\text{H}_3)\text{-}p\text{-ciCA}]_2$ (**22**). Zusammen mit den massenspektrometrischen Ergebnissen kann also die Darstellung der Verbindung **22** postuliert werden. Neben den diskutierten Signalen für die Verbindungen **21** und **22** werden bei den beiden Umsetzungen von **6p** bzw. **11p** mit **18** weitere Signale erhalten, die von weiteren Verbindungen erzeugt werden. Intensive Signale (grüne Markierung) bei 10.12 ppm, 7.13 ppm und 7.07 ppm sind beiden Umsetzungen gemeinsam. Diese Signale können den Signalen von 2.3-Dihydroxybenzaldehyd (**5**) zugeordnet werden. In Abbildung 3-28 ist der Bereich für die aromatischen Signale und zusätzlich das ^1H -NMR-Spektrum von **5** ausschnittsweise gezeigt. Die übrigen Signale sind entsprechend der Zuordnung mit 2D-Methoden zu den unterschiedlichen Catecholatgruppen eines Liganden farblich (lila vs. orange) markiert. Mittels Signalintegration lässt sich feststellen, dass etwa 50% der beiden eingesetzten Liganden in einer Retro-SCHIFF'schen Reaktion zersetzt werden. Selbst nach Anpassung der Stöchiometrie für beide Umsetzungen entsprechend der Zusammensetzung in der Kristallstruktur von **21**, also mit nur 0.5 Äquivalenten des Metallpräkursors im Verhältnis zum Liganden, konnte die Zersetzung der Liganden in einem vergleichbaren Ausmaß beobachtet werden. Weitere Signale, die in den Abbildungen Abbildung 3-27 und Abbildung 3-28 festgestellt werden, können daher von den jeweiligen weiteren Zersetzungsprodukten der Liganden der Retro-SCHIFF'schen Reaktion neben **5**, also $(\text{H}_x)\text{-}p\text{-CA}$ (**4p**) und $(\text{H}_y)\text{-}p\text{-DA}$ (**10p**), oder ihren Koordinationsverbindungen mit Zr erzeugt werden. Auf eine ausführliche Untersuchung wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Die stöchiometrische Umsetzung von $p\text{-}(\text{H}_4)\text{CICA}$ mit $\text{ZrSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in DMF führt nach etwa einem Jahr zu orangen blockförmigen Kristallen der Verbindung $[\text{Zr}(\text{SO}_4)(\text{H}_3)\text{-}p\text{-ciCA}]_2$ (**22**) \cdot 3 DMF in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und vier Molekülen in der Elementarzelle, deren Gitterparameter in Tabelle 3-31 aufgelistet sind. Bei **22** \cdot 3 DMF handelt es sich um das Isomorph zu **21** mit **11p** statt **6p** als Liganden. In **22** wird wie in **21** eine sandwichartige Anordnung der Liganden am Zr-Kation mit in einer $\kappa^3\text{O}$ -Koordination je Ligand erhalten, bei der die Pyridingruppen übereinander liegen und in die doppelte Pyridintasche ein Sulfatanion einlagert ist, das zudem an das Zr-Kation zweifach koordiniert. Die Kristallstruktur von **22** \cdot 3 DMF ist in Abbildung 3-29 gezeigt.



Schema 3-11: Darstellung von **22** in DMSO oder DMF.

Tabelle 3-31: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $[\text{Zr}(\text{SO}_4)(\text{H}_3\text{-}p\text{-ciCA})_2] (\mathbf{22}) \cdot 3 \text{ DMF}$.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
23.188(5)	12.609(3)	23.544(5)	93.47(3)	6871.0(2)	4	1

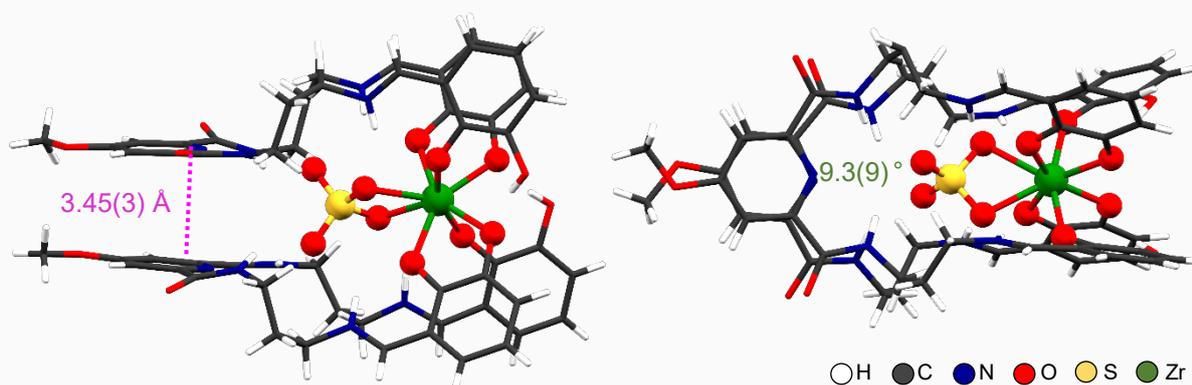


Abbildung 3-29: Kristallstruktur von $\mathbf{22} \cdot 3 \text{ DMF}$ in Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Zr-Kern, das zwischen den Pyridintaschen eingelagerte Sulfat-Anion und die koordinierenden Atome als Kugeln und die kokristallisierenden Lösungsmittelmolekül nicht dargestellt. In Magenta sind π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den Pyridinringe dargestellt. Die Werte in grün geben die Torsionswinkel der Pyridinringe zueinander an.

Wie für die isomorphe Struktur **21** wird für **22** eine Anordnung der Liganden beobachtet wird, bei der durch eine π - π -Stapelwechselwirkung (3.45(3) Å) die Pyridinringe übereinander orientiert sind. Sie sind dabei um 9.3(9)° gegeneinander verdreht. Die Struktur wird wie für **21** von einigen Wasserstoffbrücken zwischen den amidischen und iminischen Protonen und dem Sulfatanion und der Catecholgruppe stabilisiert. In Abbildung 3-30 werden diese dargestellt. Eine ausführliche Auflistung ist in Tabelle A 6 eingetragen (Anhang).

Die amidischen Gruppen bilden paarweise je Ligand **11p** über ihren Protonen ($\text{H}^{12\text{A}}$, $\text{H}^{16\text{A}}$ und $\text{H}^{22\text{A}}$, $\text{H}^{26\text{A}}$) zu den beiden Sauerstoffatomen des Sulfatanions aus, die nicht koordinieren (O^{104} und O^{103}). Außerdem werden für die Stabilisierung der Koordination ausgehend von allen Iminiumprotonen ($\text{H}^{12\text{B}}$, $\text{H}^{16\text{B}}$, $\text{H}^{22\text{B}}$, $\text{H}^{62\text{B}}$) Wasserstoffbrücken zu den phenolatischen Sauerstoffatomen (O^{125} , O^{165} , O^{225} , O^{265}) in 2-Position der Catecholgruppen ausgebildet.

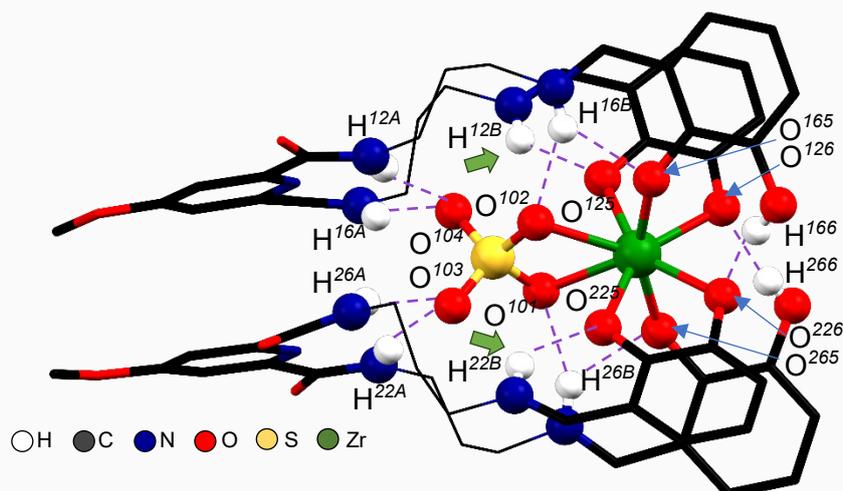


Abbildung 3-30: Darstellung der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **22** · 3 DMF. Darstellung der Wasserstoffbrücken durch lila gestrichelte Linien und Kugeln für die beteiligten Atom der jeweiligen Wasserstoffbrücken. Die Propylenlinkern sind für eine bessere Übersichtlichkeit im Drahtmodell gezeigt, die übrigen Wasserstoffatome und kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

Anders als bei der isomorphen Strukturen mit Ligand **6p** aus DMSO und DMF (vgl.

Abbildung 3-25) nehmen darüber hinaus nur zwei statt vier Iminiumprotonen (H^{12B} , H^{22B} ; Abbildung 3-30: grüne Pfeile) zusätzlich an einer Wasserstoffbrücke zu einem der koordinierenden Sauerstoffatome des Sulfats (O^{101} , O^{102}) teil. Wie auch schon in **21** koordiniert je Ligand eine Phenolgruppe in 3-Position eines Ligandenarm (O^{166} , O^{266}) nicht an das Zr-Kation. Die sauren Protonen dieser Gruppe sind über Kreuz in Wasserstoffbrücken in Richtung der Sauerstoffatome in 3-Position des jeweiligen anderen Liganden **11p** ausgerichtet.

Tabelle 3-32: Bindungsabstände für die Koordination an Zr(IV) in **22** · 3 DMF.

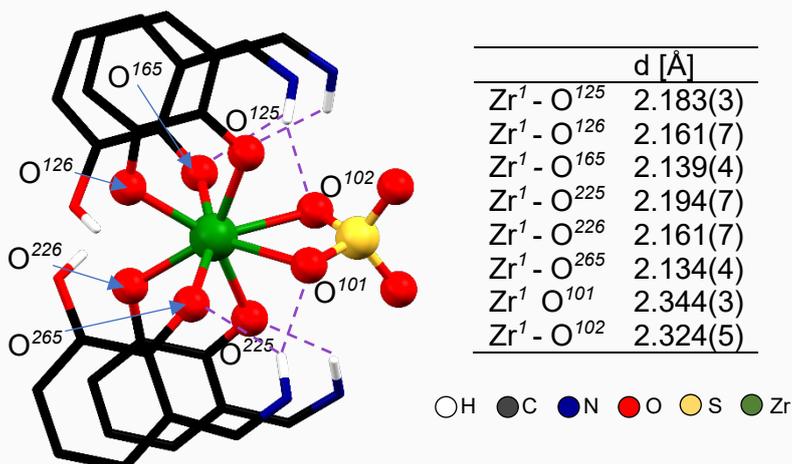


Abbildung 3-31: Koordinationsumgebungen von Zr(IV) in **22** · 3 DMF.

Wie in **21** wird in der Koordinationsverbindung **22** am Zr-Kationen eine Koordinationszahl von acht mit dem gleichen Donoratomen erhalten. Die Liganden **11p** koordinieren je in einer k^3O -Koordination und mit einem Catecholatzweifach und dem jeweils anderen Catecholatzur

über ein Sauerstoffatom. Außerdem binden zwei Sauerstoffatome des Sulfats an das Zr-Kation (Abbildung 3-31).

Mit der bekannten Methode zur Beschreibung des Koordinationpolyeders, werden die Flächenwinkel mit deutlichen Abweichungen zu den Winkeln, die für ideale Koordinationpolyeder für die Koordinationszahl acht erwartet werden, verglichen (Anhang, Tabelle A 5). Ursächlich sind die kleinen Bisswinkel der Catecholate (72.5° , 71.9°) und des Sulfats (59.9°), das deshalb auch mit deutlich längeren Abständen als die übrigen Donoratomen an den Zr-Kern binden (Tabelle 3-32). Die Geometrie kann daher nur als stark verzerrt zu den idealen Koordinationsumgebungen beschrieben werden.

Neben Verbindung **22** · 3 DMF sind nach etwa einem Jahr aus der gleichen Umsetzung von *p*-(H₄)CICA mit ZrSO₄ · 4 H₂O in DMSO orangefarbene Kristalle der Verbindung ((H₆)-*p*-CA)SO₄ (**10p** · H₂SO₄) erhalten worden, die für eine Strukturaufklärung mittels SCXRD geeignet waren. Dabei handelt es sich um das Dihydrogensulfat von *p*-(H₄)CA, welches neben 2,3-Dihydroxybenzaldehyd in der Retro-SCHIFF'schen Reaktion von **11p** als Zersetzungsprodukt entsteht. **10p** · H₂SO₄ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit acht Molekülen pro Elementarzelle und zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit mit den Gitterparametern, die in Tabelle 3-33 angegeben werden. In Abbildung 3-32 ist die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **10p** · H₂SO₄ gezeigt. Es liegt eine mehrfache Fehlordnung von größeren Teilen der Struktur vor. Für eine bessere Übersichtlichkeit ist nur eine mögliche Ordnung gezeigt.

Tabelle 3-33: Gitterkonstanten der Elementarzelle von **10p** · H₂SO₄.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
10.742(2)	10.419(2)	37.761(8)	90	95.80(3)	4204.7(8)	8	2

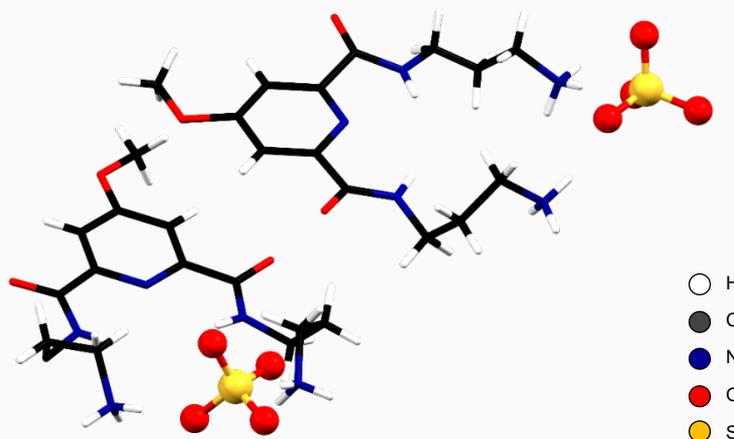


Abbildung 3-32: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **10p** · H₂SO₄.

Die asymmetrische Einheit von **10p** · H₂SO₄ besteht aus zwei Molekülen, die zueinander verdreht gepackt sind. Dabei liegen die beiden zusätzlichen sauren Protonen an den

endständigen Aminogruppen vor, sodass diese als NH_3^+ -Gruppen gleich mehrere Wasserstoffbrücken (Abbildung 3-33) zu den SO_4^{2-} -Anionen eingehen.

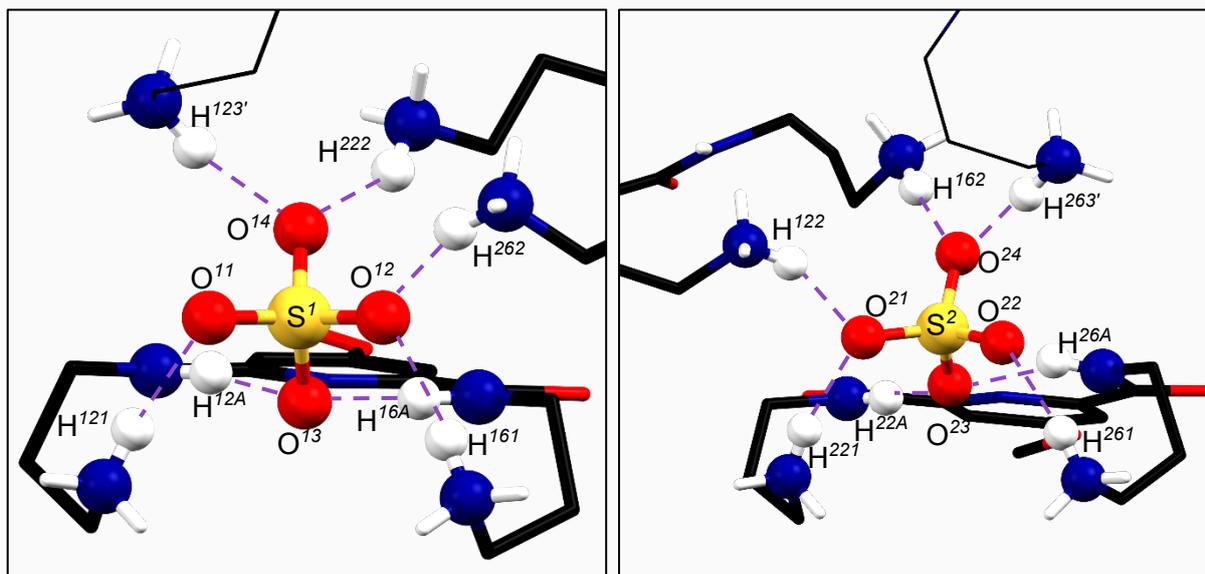
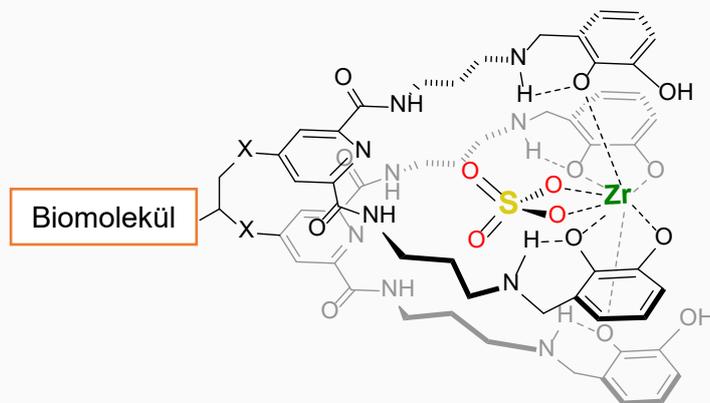


Abbildung 3-33: Darstellung der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von $10\mathbf{p} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Darstellung der Wasserstoffbrücken durch lila gestrichelte Linien und Kugeln für die beteiligten Atome der jeweiligen Wasserstoffbrücken. Symmetrieäquivalente Moleküle sind Drahtmodell dargestellt.

Dabei wechselwirkt jedes Molekül $\text{H}_210\mathbf{p}^+$ mit jeder NH_3^+ -Gruppe über je eine Wasserstoffbrücke (H^{121} , H^{161} bzw. H^{221} , H^{261}) an ein Sauerstoffatom der Sulfationen (O^{11} , O^{12} bzw. O^{21} , O^{22}). Darüber hinaus wird jeweils ein weiteres Sauerstoffatom (O^{13} bzw. O^{23}) der SO_4^{2-} -Ionen durch Wasserstoffbrücken in die Pyridintasche des jeweils gleichen Moleküls über die amidischen Protonen (H^{12A} , H^{16A} bzw. H^{22A} , H^{26A}) fixiert. Das jeweils vierte Sulfatsauerstoffatom (O^{14} , O^{24}) wechselwirkt auch in Wasserstoffbrücken, die von NH_3^+ -Gruppen von symmetrieäquivalenten Molekülen ausgehen. Außerdem wird durch die Ausbildung weiterer Wasserstoffbrücken ausgehend von den NH_3^+ -Gruppen des anderen Moleküls der gleichen asymmetrischen Einheit die Struktur weiter stabilisiert. Eine vollständige Angabe zu Winkeln und Abständen der stabilisierenden Wasserstoffbrücken findet sich mit den Tabelle A 7 und Tabelle A 8 im Anhang.

Dass die Kristalle von $10\mathbf{p} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ auskristallisieren, korreliert mit den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen, die gezeigt haben, dass größere Anteile der eingesetzten Liganden in einer Retro-SCHIFF'schen Reaktion in Gegenwart von Lewis-sauren Metallkationen wie Zr(IV) in einer wässrigen Umgebung zerfallen. Die Übertragung der Ergebnisse für die Dipicolin-basierten Liganden auf die Chelidamsäure-basierten Liganden konnte in den Fällen der Umsetzung mit Zr(acac)_4 und $\text{Zr(SO}_4)_2$ anhand von ESI-MS, NMR-Experimenten und ausgewählten Einkristallstrukturen gezeigt werden. Für die Anwendung als mögliche Pharmakophore muss eine in vivo-Stabilität der Liganden noch gezeigt werden. Im Rahmen der Arbeit wurde hierauf verzichtet. Eine Anpassung der Liganden wird aber wahrscheinlich nötig sein, da sich die Liganden auch insbesondere gegenüber säulenchromatischer

Aufreinigung mit Silica-basierten Säulenmaterial als labil gezeigt haben. Mittels NMR-Experimenten konnten in diesen Fall der Zerfall in Retro-SCHIFF'schen Reaktionen gezeigt werden. Für die Anwendung der Komplexierung von etwa ^{89}Zr könnten modifizierte Liganden, die auf dieser Arbeit beruhen, aber interessant sein. Die Labilität der Liganden liegt in der Verwendung von Imin-basierten Gruppen. Die Reduktion hinzu den analogen Catecholaminliganden könnte geeignet sein, um eine in vivo-Stabilität zu erzielen. Da in den gezeigten Experimenten stets Ein-Metall-zwei-Liganden-Komplexe resultierten, könnte es zielführend sein, zwei Chelidamsäure-basierte Liganden mit einem geeigneten ditopen Spacer-Molekül zu verbinden. In Schema 3-12 wird ein Konzept für einen solchen Liganden und eine mögliche Koordination vorgestellt.



Schema 3-12: Vorschlag für einen für die Koordination von Zr(IV) optimierten Liganden (X = O, NH).

Da die Verwendung der Liganden aus dem vorgestellten Ligandensystem für die Koordination von ^{89}Zr möglich sein könnte, wurde auch die Koordinationschemie für Y(III), für das wie für Zr(IV) höhere Koordinationszahlen typisch sind, untersucht. Weil das Isotop ^{86}Y auch unter Emission eines Positrons zerfällt, könnte es auch für PET-Anwendungen geeignet sein. Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Umsetzung der Liganden auf Basis von Dipicolinsäure und Chelidamsäure mit Y(III) vorgestellt.

3.1.5 Y(III)-Komplexe

Die Reaktion der dargestellten Liganden wurde zunächst anhand von äquimolaren Umsetzungen mit verschiedenen Yttriumsalzen mit ESI-MS und NMR-Spektroskopie getestet. Die Reaktion der Propylen-verbrückten Liganden **6p** und **11p** mit $Y(\text{AcO})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (**23**) in DMSO-d_6 führt zu selektiven Umsetzungen, die mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beschrieben werden können (Abbildung 3-34). Die vollständigen Spektren sind in Abbildung A 5 gezeigt.

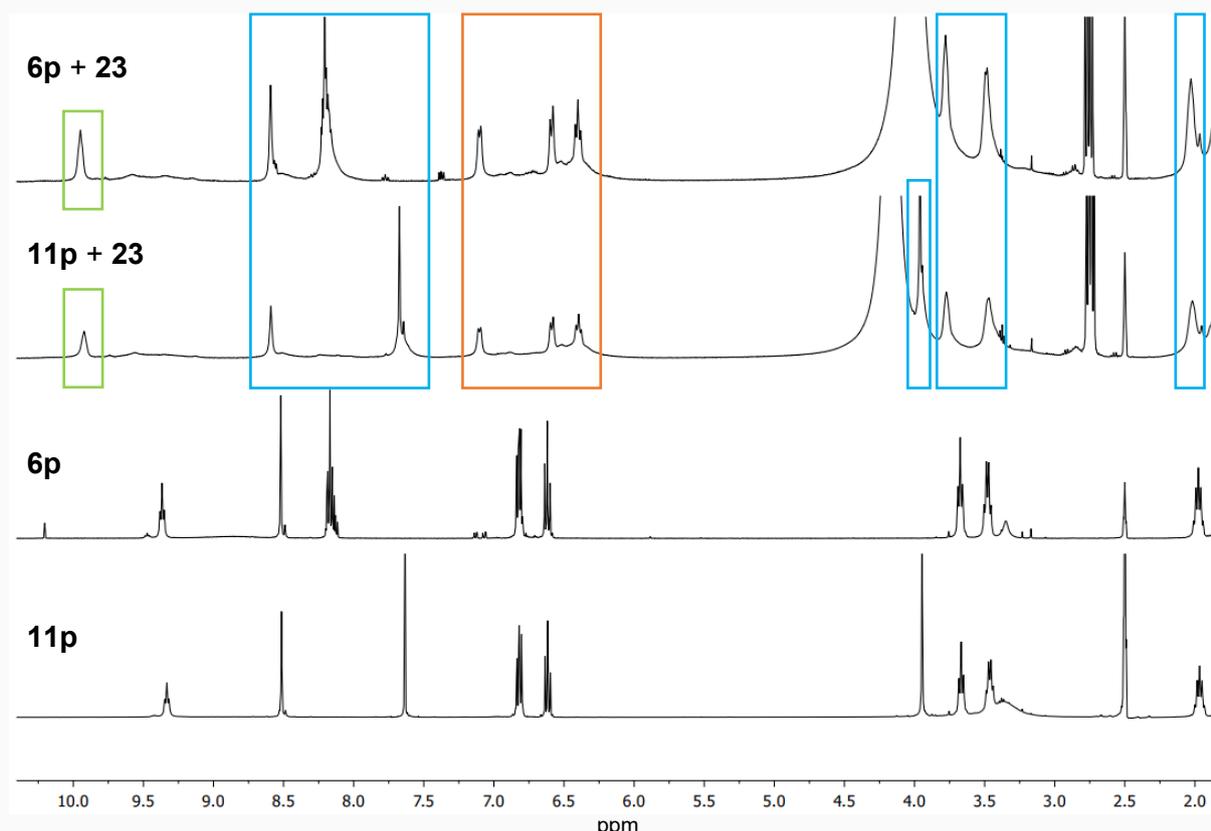
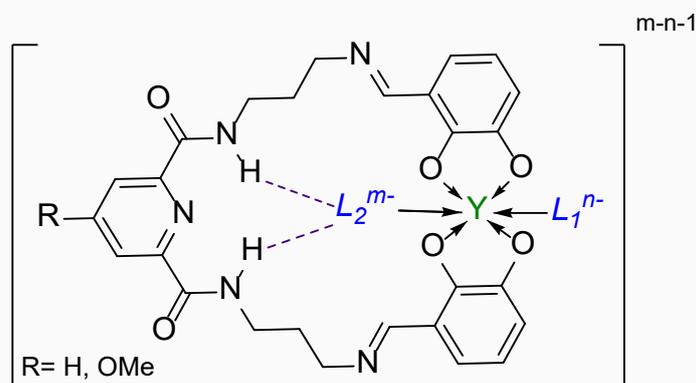


Abbildung 3-34: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) von (oben nach unten) den Umsetzung von **6p** mit $Y(\text{AcO})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (**23**), **11p** mit $Y(\text{AcO})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (**23**) und den beiden Liganden **6p** und **11p**.

Werden die Liganden **6p** und **11p** mit $Y(\text{AcO})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (**23**) in bei 35°C für 10min DMSO-d_6 umgesetzt, kann für die Signale der aromatischen Protonen der Catecholgruppen eine neue Aufspaltung in einem einfachen Signalsatz beobachtet werden (orange). Die neue Signale für die Reaktion von **6p** liegen bei 7.10 ppm (d , $J = 7.1$ Hz, 2H), 6.59 ppm (d , $J = 7.7$ Hz, 2H) und 6.40 ppm (dd , $J = 7.7, 7.1$ Hz, 2H). Das Signal der amidischen Protonen (grün) shiftet deutlich gen Tieffeld um circa 0.5 ppm und liegt bei 9.95 ppm. Die übrigen Signale (blau) der iminischen Protonen (8.59 ppm, +0.07 ppm), Pyridingruppe (8.20 ppm, +0.03 ppm) und der drei Methyleneinheiten der Propylenlinker (3.78 ppm, +0.05 ppm), (3.49 ppm, +0.01 ppm) und (2.03 ppm, +0.05 ppm) shiften kaum. Die analogen Signale für die Umsetzung von **11p** mit **23** werden bei den gleichen chemischen Verschiebungen festgestellt. Darüber hinaus liegen die Signale (blau) der Pyridinprotonen bei 7.67 ppm (+0.04 ppm) und der Methoxygruppe bei 3.96 ppm (+0.01) ppm.

In beiden Fällen werden einfache Signalsätze erhalten. Die Signale der Amid- und Catecholprotonen verschieben durch die Umsetzung mit **23** deutlich, während alle übrigen Signale nahezu unverändert bleiben. Diese einfachen Signalsätze zeigen also an, dass die Koordination für beide Liganden gleich ist und dabei die C_2 -Symmetrie des Liganden erhalten bleibt. Das Fehlen charakteristischer Signale für Iminiumgruppen deutet im Gegensatz zu den Umsetzungen mit Zr(IV) (und Fe(III)) daraufhin, dass hier zunächst die Protonierung der iminischen Stickstoffatome ausbleibt. Für die Umsetzung mit $Zr(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ konnten die Bildung der Iminiumspezies im 1H -NMR-Spektrum daran erkannt werden, dass das CH^{imin} -Signal zu Dubletts mit typischen Werte der J -Kopplung aufspaltet und zusätzlich Multipletts im Tieffeld für die NH^+ -Protonen gefunden werden. Diese Beobachtungen lassen sich für die Umsetzung der beide Liganden mit **23** nicht machen.

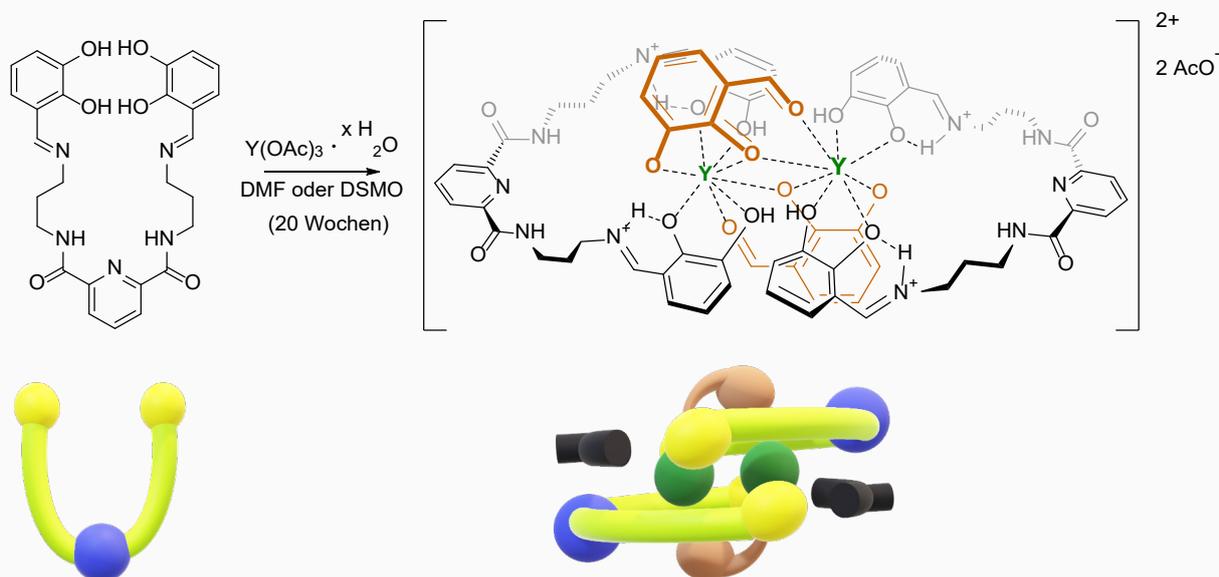
Da Yttriumkationen meist mit Koordinationszahlen größer als sechs vorliegen, kann davon ausgegangen werden, dass die gebildeten Komplexe weitere Coliganden (L_1^{n-} , L_2^{m-} , ...) aufweisen. Der deutlichen Shift der Amid-Signale könnte Hinweis auf eine erneute Ausbildung von Wasserstoffbrücken geben, die zur Fixierung kleiner Moleküle in die Pyridintasche ausgebildet sein könnten. Die neue Aufspaltung der Signale der Catecholgruppe zeigt die Koordination über ihre Sauerstoffatome an. Die Koordination der Pyridin-N-Atome kann ausgeschlossen werden, weil sich die chemische Verschiebung der Signale der Pyridinprotonen kaum ändert. Mit den getroffenen Interpretationen der Ergebnisse der NMR-Untersuchung wird eine Strukturpostulat für die beiden Komplexe formuliert, die durch die Reaktion der Liganden **6p** und **11p** mit **23** entstanden sein könnten (Schema 3-13).



Schema 3-13: Strukturpostulat anhand von 1H -NMR-Spektren für die in der Umsetzung von **6p** bzw. **11p** mit **23** erhaltenen Komplexe.

Nach der 1:1-Umsetzung von Ligand p -(H_4)CIDA (**6p**) und $Y(AcO)_3$ (**23**) in DMF werden nach etwa zwanzig Wochen gelbe-orange Prismen des Koordinationsdimers $[Y((H_4)\text{-}p\text{-ciDA})(ca)]_2(AcO)_2$ (**24^{DMF}**) \cdot 4 DMF in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle erhalten. Aus DMSO werden Kristalle der Verbindung $[Y((H_4)\text{-}p\text{-ciDA})(ca)]_2(AcO)_2$ (**24^{DMSO}**) \cdot 4 DMSO nach 22 Wochen gefunden, für die mittels SCXRD zwar eine Strukturaufklärung möglich ist, die Qualität der erhaltenen Kristalle aber

nicht für eine ausführlichen Vergleich mit der Struktur aus DMF genügt. Im Folgenden werden daher nur die Ergebnisse für die Kristalle aus DMF diskutiert (Schema 3-15). Die Gitterparameter der beiden Elementarzellen sind in Tabelle 3-34 angeben.



Schema 3-14: Darstellung von **24** in DMSO oder DMF (braun: Coligand ca^{2-} , schwarz: Acetat).

Tabelle 3-34: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $24^{DMF} \cdot 4 DMF$ und $24^{DMSO} \cdot 4 DMSO$.

Lösungsm.	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
DMF	$P2_1/c$	13.080(3)	21.272(4)	16.952(3)	112.69(3)	4351.5(17)	2	$\frac{1}{2}$
DMSO	$P2_1/c$	12.345(6)	21.312(4)	17.014(3)	109.9(9)	4209.0(16)	2	$\frac{1}{2}$

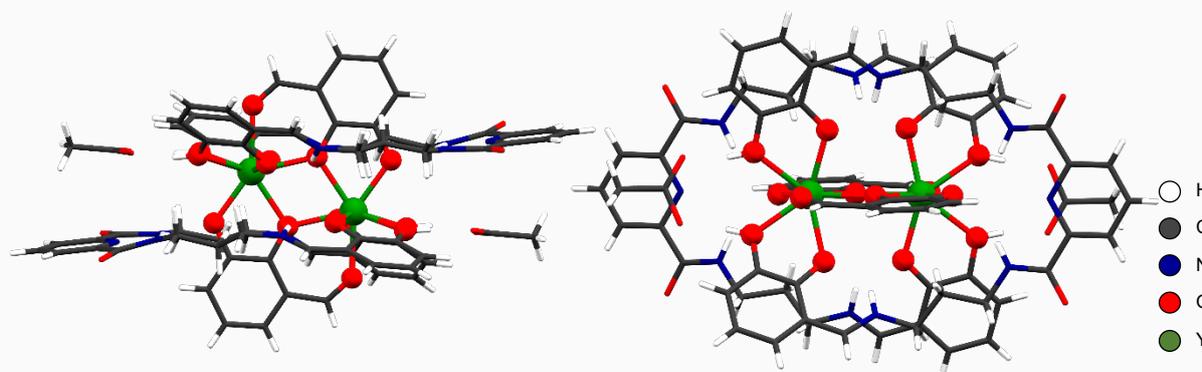


Abbildung 3-35: Kristallstrukturen von $24^{DMF} \cdot 4 DMF$ in Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Y-Kerne und die koordinierenden Atome als Kugeln und weitere kokristallisierenden Lösungsmittelmolekül nicht dargestellt.

In Abbildung 3-35 ist die Kristallstruktur von $[Y_2((H_4)-p\text{-ciDA})(ca)]_2(OAc)_2 \cdot 4 DMF$ (24^{DMF}) gezeigt. Verbindung **24** ist ein Dimer, bei dem jeweils ein Yttriumkation in einer κ^4O -Koordination eines Liganden **6p** vorliegt. Die beiden Y-Kerne werden verbrückend durch zwei weitere Coliganden (ca^{2-} , Schema 3-14: Darstellung in braun) koordiniert, bei dem jeweils ein Sauerstoff einfach an eines der beiden Y-Kationen bindet und ein drittes Sauerstoffatom, an beide Kationen gleichzeitig koordiniert. Bei dem Coliganden ca^{2-} handelt es sich um das zweifach deprotonierte Phenolat des 2,3-Dihydroxybenzaldehyds (**5**), dass bei der Umsetzung entstanden ist. Der so gebildete dimere, catenierte Komplex wird stabilisiert, indem durch

Wasserstoffbrücken über die nicht deprotonierten Sauerstoffatome der 3-Positionen beider Catecholgruppen je Ligand ein Acetatanion wechselwirkt. Die beiden Liganden **6p** sind mit Inversionszentrum, das zwischen den beiden Y-Kernen liegt, symmetrieäquivalent und dabei versetzt antiparallel zueinander angeordnet. Die Acetatanionen liegen jeweils unter- bzw. oberhalb des Pyridinrings des anderen Liganden.

Die Liganden **6p** sind erneut zwitterionisch, da alle iminischen Stickstoffatome protoniert sind, sodass sich Iminium-Funktionen bilden. Alle Sauerstoffatome in 2-Position des Catecholgruppen sind deprotoniert. Die asymmetrische Einheit der Verbindung besteht, abgesehen von kokristallisierenden Lösungsmitteln, aus dem nach außen ladungsneutralen Liganden $(H_4)\text{-}p\text{-ciDA}^{\pm 0}$, der an ein Y(III)-Kern koordiniert, einem ca^{2-} -Coliganden und einem Acetatanion (Abbildung 3-36). Die Ladung ist somit ausgeglichen und wird in Tabelle 3-35 bilanziert.

Tabelle 3-35: Ladungsbilanz für Verbindung **24**.

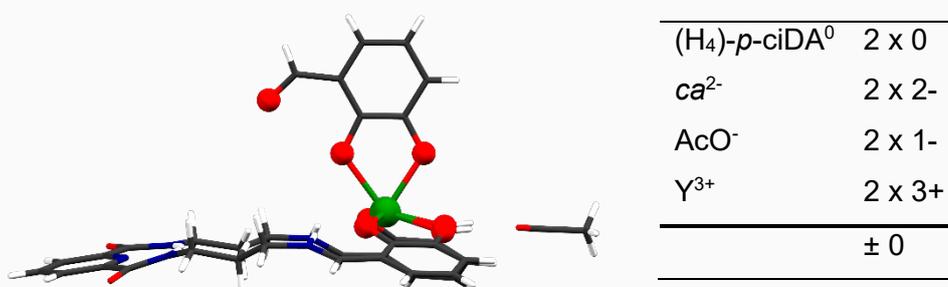


Abbildung 3-36: Asymmetrische Einheit von Verbindung **24**^{DMF} · 4 DMF. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die kokristallisierten Lösungsmittel nicht dargestellt.

Auch in **24**^{DMF} werden abermals Wasserstoffbrücken für die Stabilisierung des Komplexes beobachtet. Insgesamt tragen sechs verschiedene Wasserstoffbrücken pro asymmetrischer Einheit dazu bei (Abbildung 3-37). Die entsprechenden Winkel und Abstände können Tabelle 3-36 entnommen werden.

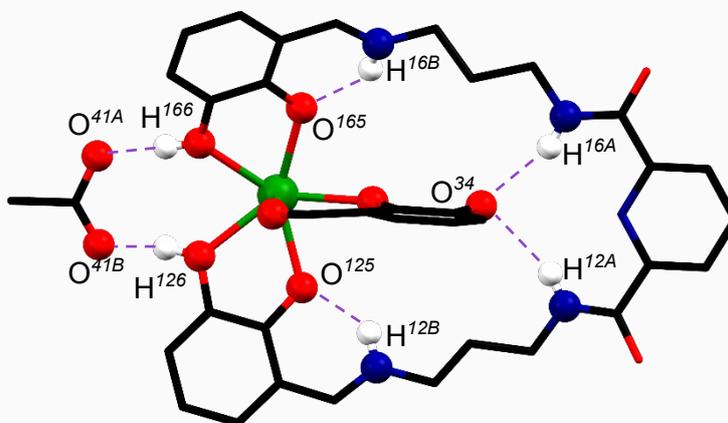


Abbildung 3-37: Darstellung der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **24**^{DMF} · 4 DMF. Darstellung der Wasserstoffbrücken durch lila gestrichelte Linien und Kugeln für die beteiligten Atom der jeweiligen Wasserstoffbrücken. Die kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

Wie in allen gezeigten Koordinationsverbindungen der Dipicolinsäure- und Chelidamsäurebasierten Liganden dieser Arbeit, werden zwischen den sauren Protonen (H^{12B} , H^{16B}) der Iminiumgruppen und den Sauerstoffatom der Catecholate in 2-Position (O^{125} , O^{165}) Wasserstoffbrücken gebildet. Außerdem hat 24^{DMF} mit diesen anderen Koordinationsverbindungen gemeinsam, dass Wasserstoffbrückenakzeptoren in die Pyridintaschen durch ebensolche fixiert werden. Erneut sind die amidischen Protonen H^{12A} und H^{16A} beteiligt, welche die zur Aldehydgruppe *para*-ständigen Sauerstoffatome O^{34} der Coliganden ca^{2-} Wasserstoffbrücken eingehen. Außerdem sind zwischen den Protonen H^{126} und H^{166} der beiden Phenolgruppen der Catechol-3-Positionen des Liganden und den beiden Sauerstoffatomen des Acetations (O^{41A} , O^{41B}) Wasserstoffbrücken ausgebildet.

Tabelle 3-36: Liste der Wasserstoffbrücken in $24^{DMF} \cdot 4 DMF$.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	\angle D-H...A [°]
N^{12B}	H^{12B}	O^{125}	0.860(1)	2.347(6)	157.2(8)
N^{16B}	H^{16B}	O^{165}	0.860(1)	2.363(6)	157.3(5)
N^{12A}	H^{12A}	O^{34}	0.860(1)	1.972(7)	135.0(9)
N^{16A}	H^{16A}	O^{34}	0.860(1)	1.950(6)	136.3(8)
O^{126}	H^{126}	O^{41A}	0.842(1)	1.650(7)	169.1(7)
O^{166}	H^{166}	O^{41B}	0.844(1)	1.598(4)	166.6(5)

Der Coligand ca^{2-} wurde nicht bei der Umsetzung vorgelegt, sodass dieser in einer Retro-SCHIFF'schen Reaktion des Liganden entstanden sein muss, wie bereits für die Umsetzung des gleichen Liganden mit $Zr(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ anhand von 1H -NMR-Spektren diskutiert wurde. Die Kristallstruktur von $24^{DMF} \cdot 2 H_2O \cdot DMF$ zeigt also erneut die Labilität der Liganden in Gegenwart von LEWIS-Säuren und Wasser.

Tabelle 3-37: Bindungsabstände für die Koordination an Y(III) in $24^{DMF} \cdot 4 DMF$.

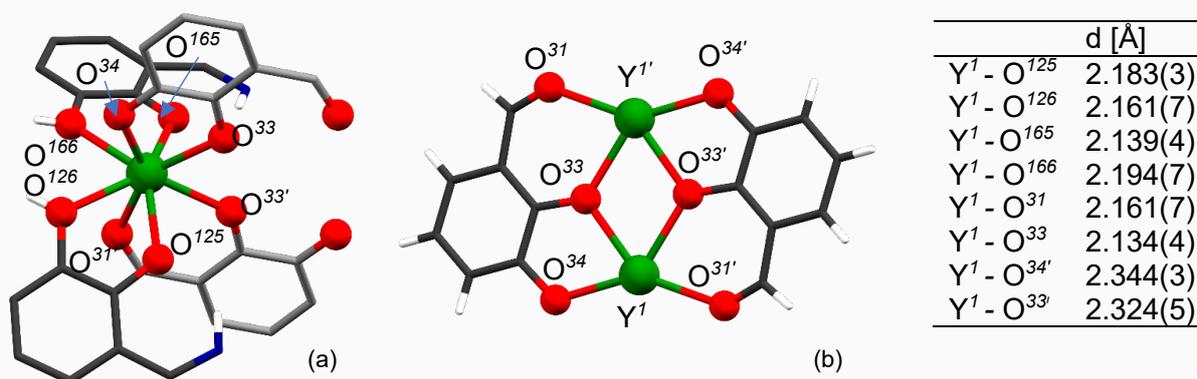


Abbildung 3-38: (a) Koordinationsumgebungen von Y(III) in $24^{DMF} \cdot 4 DMF$. Die Kohlenstoffatome der ca^{2-} -Coliganden sind in grau dargestellt. (b) $Y_2(ca^{2-})_2$ -Strukturmotiv in $24^{DMF} \cdot 4 DMF$.

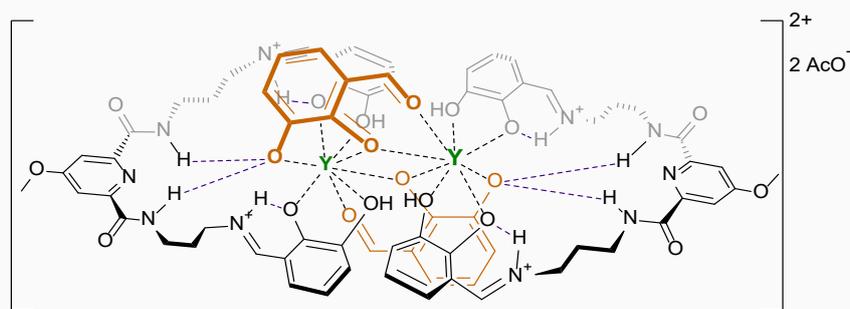
Die Coliganden ca^{2-} koordinieren die Y-Kationen verbrückend und liegen mit den Metallkationen ein und derselben Ebene. Die Sauerstoffatome der aldehydischen Gruppe (O^{31}) binden an ein Y-Kation, während die phenolatischen Sauerstoffatome (O^{34}) in 3-Position

der Catecholate an das jeweils andere Kation koordinieren. Die Sauerstoffatome der 2-Position (O³³) verbrücken beide Kerne. Die Koordinationsumgebung an den Y-Kernen ist in Abbildung 3-38 gezeigt. Zusätzlich zu den ca^{2-} -Liganden binden je Metallkation ein Ligand (H₄)-*p*-ciCA in einer κ^4O -Koordination, also mit allen Catecholsauerstoffatomen.

Zur Bestimmung der vorliegenden Geometrie in der Koordinationsumgebung der Y-Kerne werden, wie für die Komplexe mit Zirkonium, die Winkel, die zwischen den Flächen liegen, die von je drei der koordinierenden Atomen aufgespannt werden, mit den Erwartungswerten für ideale Polyeder der Koordinationszahl acht verglichen (Tabelle A 9). Die bestimmten Werte der Flächenwinkel liegen in drei Fällen am ehesten im Bereich für ein quadratisches Antiprisma und in zwei Fällen eher im Bereich der Werte für ein Dodekaeder, wobei teilweise große Abweichungen festzustellen sind. Daher liegt in **24** eine starke Verzerrung der Geometrie vor, die zwischen denen eines quadratischen Antiprismas und einem Dodekaeder liegt.

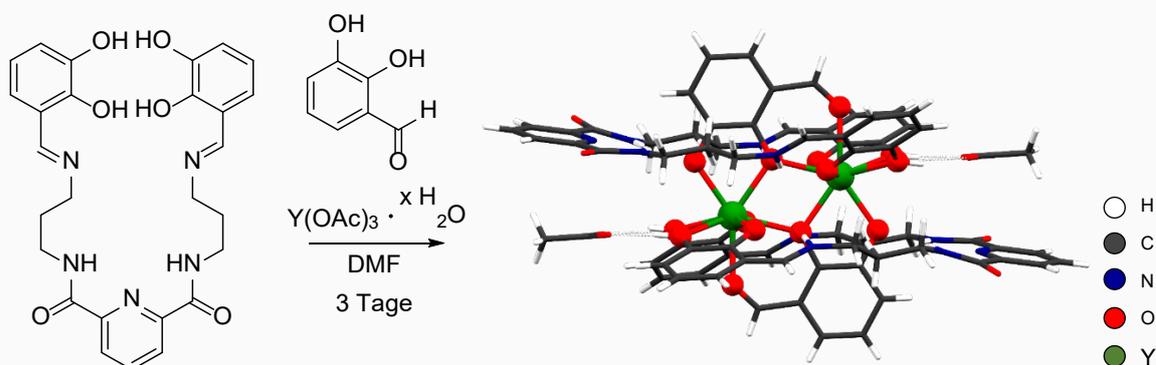
In Teilen stimmt die Kristallstruktur von **24**^{DMF} · 4 DMF mit den Erwartung gemäß Strukturpostulat überein, das anhand der ¹H-NMR-Spektren der Umsetzungen von **6p** und **11p** mit **23** in DMSO-*d*₆ erstellt wurde. Die Koordination am Yttriumkern erfolgt symmetrisch, wie vorhergesagt, über die vier Catecholsauerstoffatome, was mit dem einfachen Signalsatz im ¹H-NMR-Spektrum korreliert. In die Pyridintasche ist eines der Sauerstoffatome des Coliganden ca^{2-} über Ausbildung von Wasserstoffbrücken der amidischen Protonen fixiert, wie es anhand des deutlichen Shifts ihrer Signale erwartet wurde. Einzig die Existenz der Iminium-Kationen konnte mittels NMR-Analytik nicht vorhergesagt werden. Die Ausbildung der Iminiumgruppen zur Stabilisierung der Koordination korreliert allerdings mit den Befunden für alle Strukturen, die bei den Umsetzung mit Fe(III) und Zr(IV) festgestellt wurden.

Da die ¹H-NMR-Spektren für die Reaktion beider Propylen-verbrückter Liganden mit **23** für ihre analogen Gruppen identisch sind, kann die Existenz isomorpher Strukturen für die Reaktion beider Liganden mit Y(III) erwartet werden. Daher wird ein Strukturpostulat für das Produkt der Reaktion von **11p** mit **23** gemäß Schema 3-15 aufgestellt. Diese Struktur weist, abgesehen von der Substitution am Pyridinring mit einer Methoxygruppe in 4-Position, die gleiche Konnektivität auf wie die Verbindung **24** und wird daher mit $[\{Y((H_4)-p-ciCA)(ca)\}_2](AcO)_2$ (**25**) bezeichnet.



Schema 3-15: Strukturpostulat anhand von Verbindung **25** für das Produkt der Umsetzung von **11p** mit **23**.

Die Kristallstruktur von **24** · 4 DMF und die vorhandenen ca^{2+} -Coliganden zeigen erneut, dass die verwendeten Liganden in Anwesenheit von Wasser und Lewisäuren empfindlich gegenüber der Retro-SCHIFF'schen Reaktion sind, bei der sich das 2.3-Dihydroxyaldehyd (**5**) und die Ligandenvorstufe(n) (H_4)**4p** (und womöglich auch (H_4)**10p**) zurückbilden. Da sich zunächst in den 1H -NMR-Spektren im Gegensatz zu den Umsetzungen mit $Zr(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ hierfür keine Anhaltspunkte ergeben haben, scheint die Rückreaktion in diesem Fall langsam zu verlaufen, womit sich auch die Kristallisationszeit von zwanzig Wochen erklären ließe. Daher wurde die Umsetzung von Ligand **6p** mit **23** in Gegenwart von 2.3-Dihydroxybenzaldehyd (**5**) in DMF und DMSO wiederholt. Binnen drei Tagen werden aus DMF Kristalle von **24** · 4 DMF erhalten, die mittels SCXRD messbar waren (Schema 3-17).



Schema 3-16: Darstellung von **24** · H_2O · 2 DMF mit äquimolarer Umsetzung von **6p**, **23** und **5**.

Demnach kann die Geschwindigkeit der Kristallisation von Verbindung **24** durch die Konzentration von **5** gesteuert werden. Der vermeintlich langsame Verlauf der Zersetzung der Liganden in der Retro-SCHIFF'schen Reaktion führt zu einer verlängerten Kristallisationszeit, sofern **5** nicht schon bei der Reaktion zugesetzt wird. Mittels ESI-MS konnten zwei Signale zugeordnet werden, die eng mit den theoretischen erwarteten Signal für den Komplex **24** übereinstimmen. In Tabelle 3-38 werden die theoretischen und beobachteten Werte gegenübergestellt (Abbildung A 71).

Tabelle 3-38: Übersicht von mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesene Spezies der Verbindung **24** nach der Umsetzung von **6p** mit **23**.

Spezies	m/z ber.	m/z gem.
$[{Y}((H_3)\text{-}p\text{-ciDA})(ca)]_2 \cdot AcO^- \cdot AcOH \cdot H_2O \cdot MeOH \cdot DMF$	1728.3762	1728.3513
$[{Y}((H_4)\text{-}p\text{-ciDA})(ca)]_2^{2+} \cdot AcO^- \cdot AcOH \cdot H_2O \cdot MeOH \cdot DMF$	1730.3908	1730.4093

Alle bisher gezeigten Verbindungen, die in der Umsetzung der vier dargestellten Liganden erhalten wurden, haben Gemeinsamkeiten, die für ihre Stabilisierung wichtig zu sein scheinen. Stets werden über die amidischen Gruppen der zentralen Pyridinamidgruppe Wasserstoffbrücken ausgebildet, sodass Akzeptoratome kleiner Moleküle in die Pyridintasche der Liganden fixiert werden. Auch in den beiden Kristallstrukturen des Hydrochlorids der Ligandenvorstufe **4e** · HCl oder dem Zersetzungsprodukt der Retro-SCHIFF'schen Reaktion von *p*-(H₄)CICA, das als **10p** · H₂SO₄ auskristallisiert ist, kann diese Beobachtung gemacht werden.

Ein Koordination der Pyridingruppe an die Metallkationen in den Koordinationsverbindungen, die vorgestellt wurden sind, kann offenbar deshalb nicht erfolgen, weil durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücken die Koordination sterisch verhindert wird.

Die Bindung der Liganden an die Metallkationen erfolgt zuverlässig über die Catecholsauerstoffatome. In allen Fällen sind dabei die Sauerstoffatome in der 2-Position beider Catecholgruppen je Ligand deprotoniert und binden an die Metalle. Die sauren Protonen sind dafür an die iminischen Stickstoffatome migriert, sodass in allen gezeigten Strukturen beide Gruppen als Iminiumspezies unter Ausbildung einer Wasserstoffbrücke an die inneren Sauerstoffatome des Catecholats ihres Ligandenarms vorliegen.

Für das zweite Sauerstoffatom der Catecholgruppen werden über die verschiedenen Verbindungen deutlich unterschiedliche Beobachtungen gemacht. Im Eisendimer **14** bindet je eines dieser Sauerstoffatome einfach an ein Fe(III)-Kation, während das zweite 3-positionierte Sauerstoffatom verbrückend an den zweiten Fe(III)-Kern bindet. In den Verbindungen **19** und **20** binden alle Sauerstoffatome der Catecholgruppen an die Zr-Kationen. In den sandwichartigen Zr-Komplexen **21** und **22** liegt eine unsymmetrische Koordination der Liganden vor, bei der pro Ligand ein Catecholat doppelt koordiniert und das zweite nur einfach, wobei die nicht bindenden Sauerstoffatome protoniert vorliegen und über ihre Protonen eine Wasserstoffbrücke zum zweiten Liganden ausbilden. Im dimeren Y-Komplex **24** sind die beiden äußeren Sauerstoffatome der Catecholgruppen protoniert und nehmen so an zwei Wasserstoffbrücken zu einem Acetation teil.

Es ist also schwer, eine Vorhersage über die Konnektivität der Liganden in potenziellen Komplexen anderer Metalle zu treffen, auch wenn es gewisse Gemeinsamkeiten zwischen den gezeigten Strukturen gibt. Die vorgestellten Liganden wurden auch in Reaktionen mit verschiedenen Ti(IV)-Präkursoren umgesetzt. Im Folgenden Kapitel werden die Ergebnisse hierzu vorgestellt und das Wissen aus den Umsetzungen mit Fe(III), Zr(IV) und Y(III) hierauf übertragen.

3.1.6 Ti(IV)-Komplexe

In Rahmen eines umfassenden Screenings wurden einige einfache Titan-Verbindungen mit den vier vorgestellten Liganden umgesetzt. Die gewählten Titan-Präkursoren könnten nach geeigneter Umsetzung von $^{45}\text{TiCl}_4$, wie es vom Zyklotron erhalten wird, als mögliche ^{45}Ti -gelabelte Variante zugänglich sein. Dabei wurden die Umsetzungen mit gängigen organischen Lösungsmitteln getestet und insbesondere in DMSO-d_6 wurde die Selektivität der Umsetzung mittels NMR-Methoden, aber auch ESI-MS, überprüft.

Tabelle 3-39: Übersicht der Lösungsmittel, Ti(IV)-Präkursoren und Basen, die für das Screening von Umsetzungen der Liganden *e*-(H_4)CIDA, *p*-(H_4)CIDA, *e*-(H_4)CICA und *p*-(H_4)CICA verwendet wurden.

Lösungsmittel	Präkursoren	Basen
MeOH	$\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (26)	NEt_3 (34)
EtOH	TiCl_4 (27)	$(\text{NH}_4)_3(\text{PO}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (35)
<i>i</i> PrOH	$\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ (28)	$\text{Na}(\text{HCOO})$ (36)
MeCN	$\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (29)	$\text{Na}(\text{AcO})$ (37)
DMSO	$\text{TiO}(\text{acac})_2$ (30)	Li_2CO_3 (38)
NMP	$\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (31)	Na_2CO_3 (39)
DMF	$\text{Ti}(\text{OMe})$ (32)	K_2CO_3 (40)
CHCl_3	$(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{lac})_2]$ (33)	Rb_2CO_3 (41)
Aceton		Cs_2CO_3 (42)
DCM		



Abbildung 3-39: links: Lösung des Liganden *e*-(H_4)-CIDA (**6e**). rechts: Umsetzung mit von **6e** mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$.

Darüber hinaus wurde versucht, die Selektivität zu verbessern und die Stabilität der Liganden hinsichtlich ihrer Anfälligkeit für die Zersetzung durch die Retro-SCHIFF'sche Reaktion durch den Einsatz einiger Basen zu prüfen. Alle verwendeten Lösungsmittel, Ti(IV)-Verbindungen und Basen sind Tabelle 3-39 aufgelistet. Durch den Einsatz von NMR-Methoden kann gezeigt werden, dass die meisten Umsetzungen der Liganden mit verschiedenen Ti(IV)-Verbindungen nicht selektiv sind. Insbesondere mit den Signalen der Catecholgruppen, die oft als sich überlappende Signale beobachtet werden, wird jedoch deutlich, dass die Umsetzung des Liganden vollständig ist. Die Reaktionen verlaufen bereits bei Raumtemperatur mit den meisten Präkursoren spontan ab, wie es an dem spontanen Farbumschlag der Lösungen der Liganden (gelb bis orange) hin zu blutrot erkennbar ist (Abbildung 3-39). Im Folgenden werden die ^1H -NMR-Spektren ausgewählter Reaktionen gezeigt, die reproduzierbare Ergebnisse liefern und anhand derer Strukturpostulate für die Produkte möglich sind.

Abbildung 3-40 zeigt Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der Umsetzungen von Ligand *p*-(H_4)CIDA **6p** mit TiCl_4 (**27**) mit Base NEt_3 und ohne Base in DMSO-d_6 . Zum Vergleich sind auch die ^1H -NMR-Spektren der Umsetzung von **6p** mit $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und des freien Liganden gezeigt. Die Spektren sind im Anhang vollständig abgebildet (Abbildung A 6).

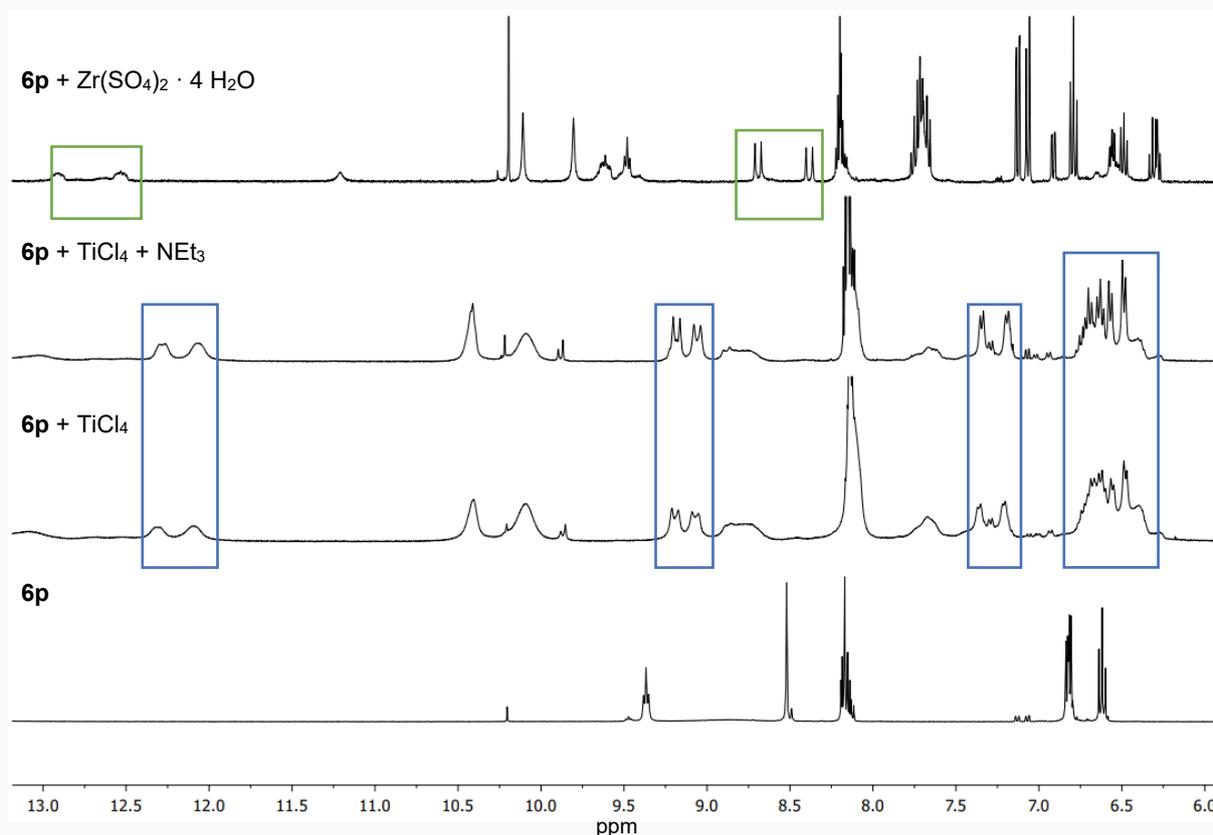


Abbildung 3-40: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) (oben nach unten) der Umsetzung von **6p** mit $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**23**), **6p** mit TiCl_4 (**27**) und Triethylamin (**34**), **6p** mit TiCl_4 (**27**) und des Liganden **6p**.

Anhand charakteristischer Signale des Liganden wird deutlich, dass er bei äquimolarer Umsetzung vollständig reagiert. Unabhängig davon, ob die Base NEt_3 bei der Reaktion zugesetzt wird, werden die gleichen Spektren erhalten, die anzeigen, dass die gleiche Koordinationsverbindung als Hauptprodukt der Umsetzung entstanden ist. Im Spektrum ist eine Aufspaltung der Signale in einen doppelten Signalsatz zu erkennen (blaue Kästen). Dies weist drauf hin, dass die Koordination der Liganden am Ti(IV) -Kation nicht symmetrisch ist. Die Aufspaltung dieser Signale erinnert stark an die Aufspaltung der Signale für die Zr-Komplexe **21** und **22** (vgl. Abbildung 3-37 ff), weil im zweifachen Signalsatz zusätzlich auch zwei breite Signale im Tieffeld bei 12.26 ppm und 12.04 ppm beobachtet werden. Mittels 2D-NMR-Methoden (Abbildung A 7 f) können Kopplung dieser beiden Signale mit den beiden Dubletts bei 9.18 ppm bzw 9.05 ppm festgestellt werden. Diese beiden Dubletts spalten mit 2J -Kopplungskonstanten von 14.8 Hz und 15.9 Hz auf, die im Bereich literaturbekannter Werte für CH^{imin} -Gruppen von Iminiumspezies ($\text{CH}=\text{NH}^+$) liegen.^[75, 76] Beide Dubletts weisen je ein weiteres Kreuzkopplungssignal im ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Spektrum mit einem Signal bei 3.83 ppm bzw. 4.13 ppm auf, mit dem auch die beiden Signale im Tieffeld ein Kreuzsignal erzeugen. Im DOSY-NMR-Spektrum (Abbildung A 9) gibt es keine Hinweise auf eine Zersetzung des Liganden. Die beiden Hälften des doppelten Signalsatzes liegen mit einem 1:1-Integralverhältnis vor. Insgesamt sprechen diese Ergebnisse dafür, dass eine unsymmetrische Koordination des Liganden an Ti(IV) vorliegt, bei der sich wie in allen anderen

Komplexen der Liganden Iminiumspezies ausgebildet haben. Die beiden Signale der Iminiumgruppen CH^{imin} (9.18 ppm bzw. 9.05 ppm) sind gegenüber den gleichen Signalen des Zr-Komplexes **21** (Abbildung 3-40, oben, grüne Kästen) deutlich tieffeldverschoben. Die NH^+ -Signale (12.26 ppm bzw. 12.04 ppm) liegen im Vergleich hochfeldverschoben vor. In **21** sind die sauren Protonen der Iminiumgruppen an mehreren Wasserstoffbrücken insbesondere auch zum Sulfat-Coliganden beteiligt. Die Hochfeldverschiebung gegenüber dem hier vorliegenden Ti-Komplex wäre plausibel, wenn sie hier nur je eine Wasserstoffbrücke zur benachbarten Catecholgruppe eingegangen werden würde. Die deutliche Verschiebung der CH^{imin} -Signale im Ti-Komplex zu Werten höherer chemischer Verschiebung, die auch für die Signale der Catecholprotonen (7.4 – 6.3 ppm) vorliegt, zeigt eine höhere Entschirmung als im Zr-Komplex **21** an. Dies könnte der Fall sein, wenn die Sauerstoffatome der 3-Positionen der Catecholgruppe im Ti-Komplex verbrückend an ein zweites Ti-Kation koordinieren, sich also ein Dimer bildet, wie es im Fe-Dimer **14** beobachtet wurde. In **21** liegt keine verbrückende Koordination vor. Für die verbrückende Koordination im Ti-Komplex wie in **14** könnte auch sprechen, dass der gleiche Signalsatz bei Zusatz von NEt_3 als Base erhalten wird, weil für eine solche Verbrückung ohnehin eine Deprotonation der Sauerstoffatome wahrscheinlich ist. Außerdem sind die Kationenradien von Ti^{4+} (74.5 pm) und Fe^{3+} (69 pm ls / 78.5 pm hs), sowie die bevorzugte Koordinationsgeometrie der Kationen vergleichbar.^[77, 78]

Die Signale der Pyridingruppe sind kaum verschoben. Ein Koordination der Pyridingruppe kann daher ausgeschlossen werden. Die Signale der Amidprotonen shiften gen Tieffeld, wie es bereits für die Umsetzung mit Zr(IV) und Y(III) beobachtet wurde. Vermutlich bilden die amidischen Gruppen erneut Wasserstoffbrücken aus, was mit den Erwartungen, die mit den bekannten Strukturen resultieren, korrelieren würde.

In Abbildung 3-41 sind Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der analogen Umsetzungen der anderen drei Liganden **6e**, **11e** und **11p** mit TiCl_4 (**27**) dem bekannten Spektrum der Umsetzung von **6p** mit **27** gegenübergestellt. Für die Reaktion aller vier Liganden mit **27** werden die gleichen doppelten Signalsätze erhalten (blaue Kästen). Die Signale der Ethylen-verbrückten Liganden sind leicht gegen die gleichen Signale der Propylen-verbrückten Liganden verschoben. Jeweils werden Dubletts für die CH^{imin} -Signale zwischen 9.2 ppm – 8.6 ppm festgestellt. Die NH^+ -Signale liegen jeweils als breite Signale bei chemischen Verschiebung von 12.3 ppm – 11.6 ppm vor.

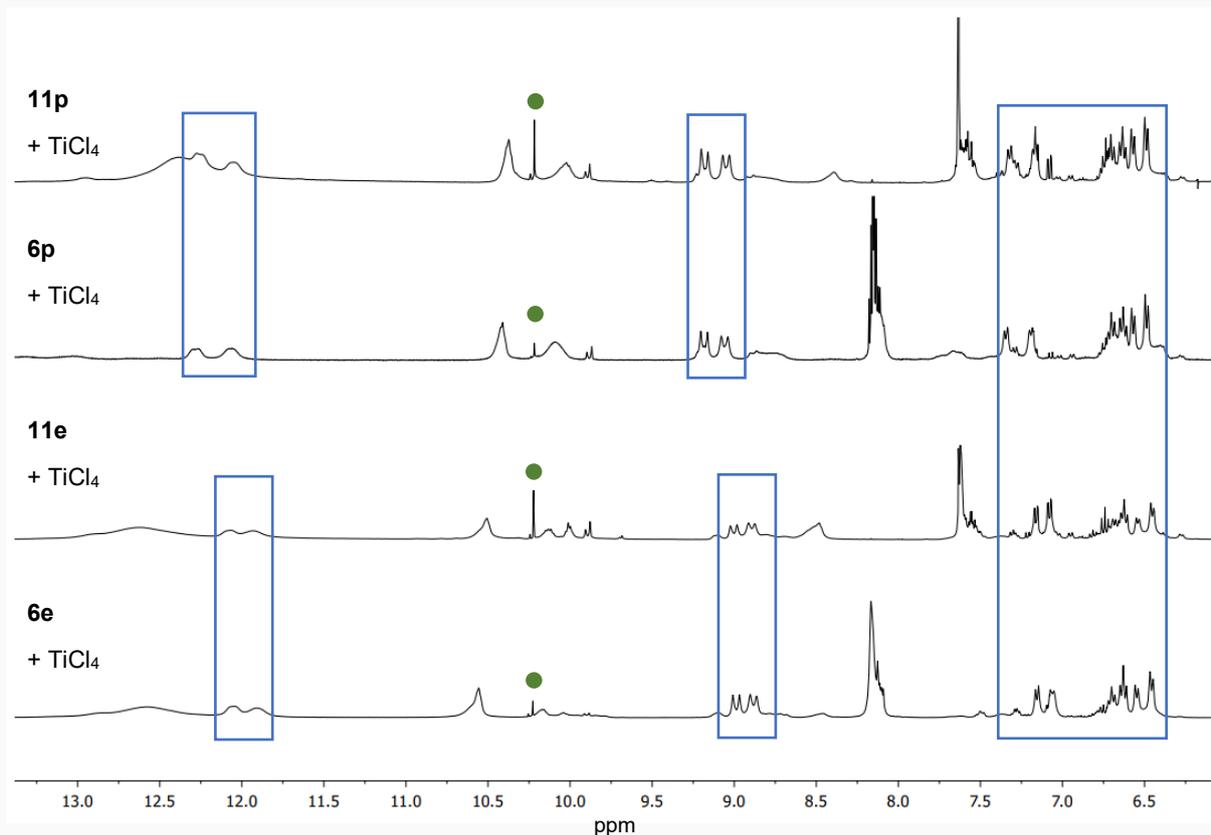
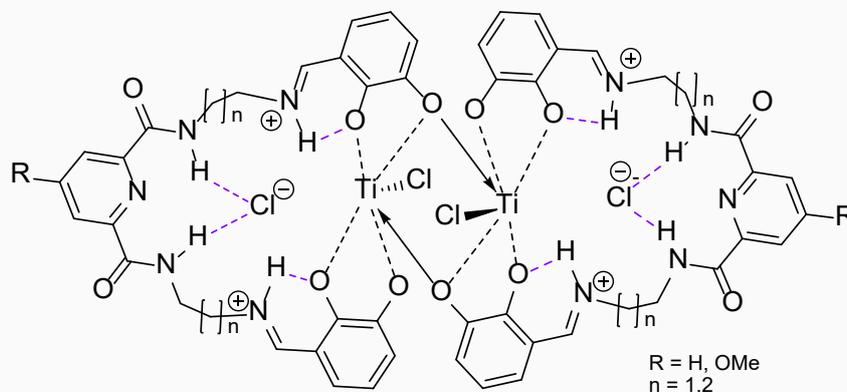


Abbildung 3-41: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) (oben nach unten) der Umsetzung von **11p** mit TiCl_4 (**27**), **6p** mit TiCl_4 (**27**), **11e** mit TiCl_4 (**27**) und **6e** mit TiCl_4 (**27**).

Insbesondere für die Umsetzung von Ligand e-(H_4)CICA (**6e**) kann der doppelte Signalsatz der Catecholprotonen deutlich erkannt werden, weil die Überlagerung mit weniger intensiven Signalen von möglichen Nebenprodukten am geringsten ausfällt. Die Zersetzung der Liganden kann teilweise anhand des charakteristischen Signals von 2,3-Dihydroxybenzaldehyds (**5**) bei 10.12 ppm (grüne Markierung) festgestellt werden.

Da in den Reaktionen aller vier vorgestellter Liganden die gleichen Signalsätze für das Hauptprodukt der Umsetzung beobachtet werden, kann davon ausgegangen werden, dass die Koordinationsmodi in diesen vier Fällen abgesehen von geringen Abweichung gleich ausfallen.



Schema 3-17: Allgemeines Strukturpostulat der Reaktionsprodukt der Umsetzungen der Liganden **6e**, **6p**, **11e** bzw. **11p** mit TiCl_4 .

In Schema 3-17 wird mit einem allgemeinen Strukturpostulat die Konstitution der möglichen Umsetzungsprodukte mit TiCl_4 anhand der Interpretation der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vorgeschlagen. Die Koordinationszahl sechs wird am häufigsten für Koordinationsverbindungen von Ti(IV) beobachtet.^[79] Diese wäre mit diesem Postulat erfüllt. Zusätzlich ergäbe sich die Ladungsneutralität, wenn neben den nur in der Imingruppen protonierten Dipicolinsäure- bzw. Chelidamsäure-basierten Liganden, z.B. $(\text{H}_2)\text{-}p\text{-ciDA}^{2-}$, ein Chloridion je Ti-Kation koordiniert und ein zweites in die Pyridintasche per Wasserstoffbrücken eingelagert wäre. Bisher war die massenspektrometrische Bestätigung des Postulats mittels ESI-MS nicht möglich.

Wird die äquimolare Reaktion von $p\text{-(H}_4\text{)CIDA}$ (**6p**) mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) in Anwesenheit der Alkalicarbonate $M_2\text{CO}_3$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) in DMSO-d_6 durchgeführt, werden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhalten, die in Ausschnitt in Abbildung 3-42 zu sehen sind. Gezeigt sind die Signale der aromatischen Protonen, amidischen und iminischen Gruppen. Die Spektren werden den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Liganden **6p** und der Umsetzung von **30** und **6p** ohne zusätzliche Base zum Vergleich gegenübergestellt. Die vollständigen Spektren hängen dieser Arbeit an (Abbildung A 10).

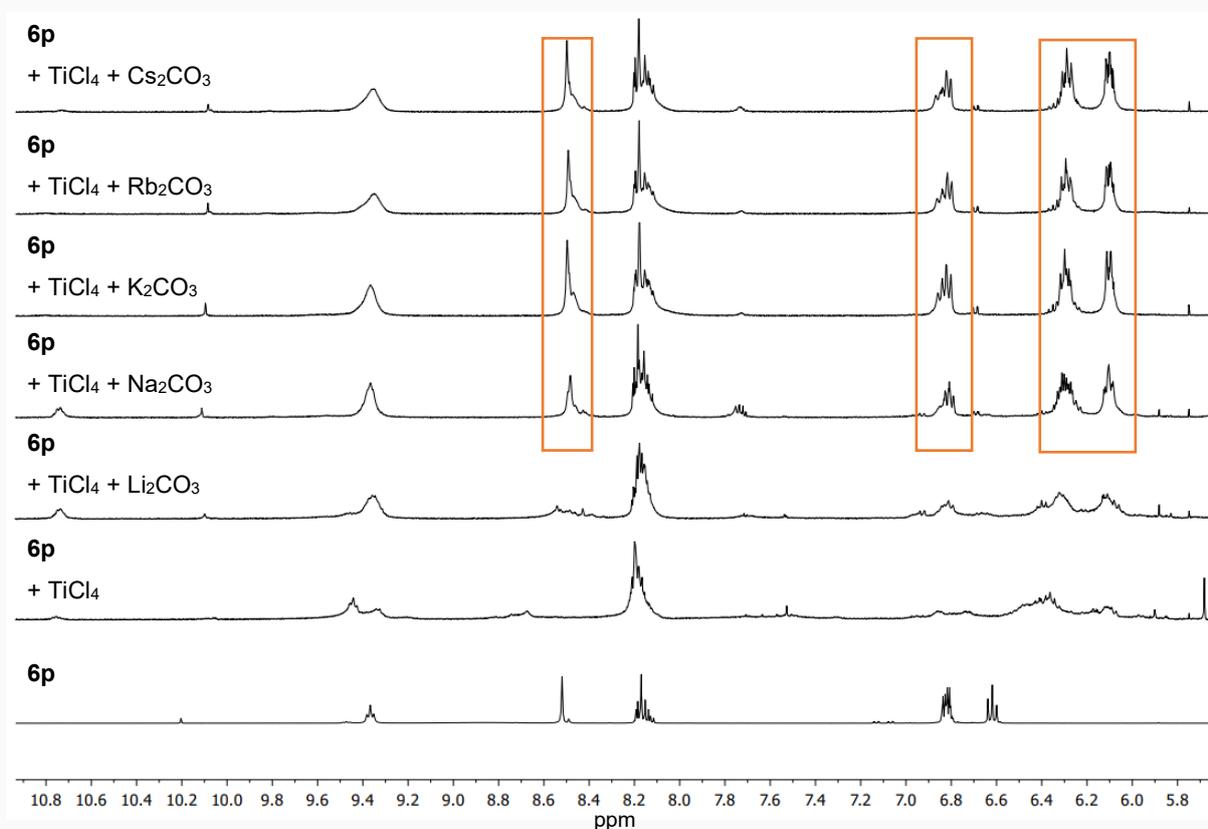


Abbildung 3-42: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) (oben nach unten) der Umsetzung von **6p** mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) und Cs_2CO_3 , **6p** mit **30** und Rb_2CO_3 , **6p** mit **30** und K_2CO_3 , **6p** mit **30** und Na_2CO_3 , **6p** mit **30** und Li_2CO_3 , **6p** mit **30** (ohne Base) und Ligand **6p**.

In den dargestellten Spektren der Umsetzungen von **30** mit **6p** kann in allen Fällen die vollständige Reaktion des Liganden festgestellt werden, da die Signale von freiem **6p** nach der Umsetzung nicht mehr vorliegen. Ohne zusätzliche Base werden wenig intensive Signale aller Gruppen des Liganden erhalten, die sich überlagern, sodass eine selektive Reaktion ausgeschlossen werden kann. Wird Li_2CO_3 als Base zugesetzt, ist die Umsetzung ebenfalls nicht selektiv. Werden die anderen Alkalicarbonate als Base verwendet, wird ein Hauptprodukt beobachtet (oranger Kasten). Dabei spalten die Signale der Catecholgruppe mit anderen Verschiebungen als für den freien Liganden auf. Die übrigen Signale (Pyridingruppe, Amid, Imin) liegen bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung wie vor der Reaktion. Im Gegensatz zu den vorgestellten Umsetzungen mit TiCl_4 werden für diese Reaktionen keine Iminiumsignale festgestellt.

Dass der Kationenradius des eingesetzten Alkalicarbonats einen Einfluss auf die Koordinationschemie zu haben scheint, könnte bedeuten, dass eine zusätzliche Koordination des Alkalimetalls stattfindet, die im Fall von Lithium ungünstig ist und ab der Kationengröße von Natrium (oder größer) günstig für eine symmetrische hetero-bimetallische Verbindung sein könnte. Da keine Iminiumkationen gebildet werden, wäre eine Koordination über die Imin-Stickstoffatome möglich.

Im zeitlichen Rahmen der Promotion wurden keine Einkristalle von Koordinationsverbindungen der bisher vorgestellten Liganden mit Ti(IV) -Kationen erhalten.

3.1.7 Zwischenfazit

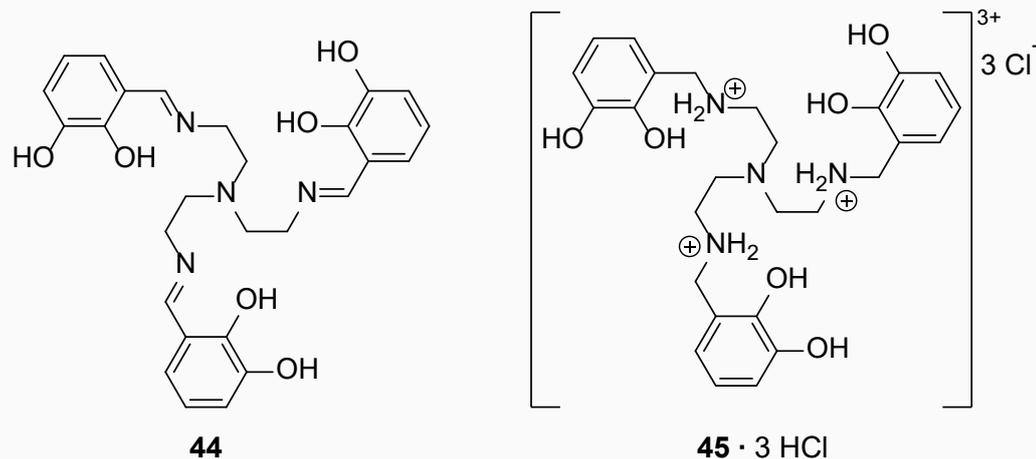
Die Koordinationschemie der neuen Liganden *e*-(H₄)CIDA, *p*-(H₄)CIDA, *e*-(H₄)CICA und *p*-(H₄)CICA wurde anhand von Fe(III)-, Zr(IV) und Y(III)-Verbindungen diskutiert, deren Strukturaufklärung anhand von massenspektroskopischen Methoden, NMR-Analytik und Einkristalldiffraktometrie gelungen ist. Die stabilisierenden Wechselwirkungen, die allen Verbindungen gemeinsam sind, wurden ausführlich diskutiert. Dazu zählen insbesondere die Ausbildung von Wasserstoffbrücken über sich gebildete Iminiumspezies und die amidischen Gruppen. Mit diesen werden kleinere Moleküle in die Ligandentasche eingelagert, die sich zwischen der Koordinationsumgebung des Metalls, den verbrückenden Linkern und der Pyridingruppe bildet. Die Koordination an den Metallkationen erfolgt stets über die Catecholsauerstoffatome. Wie sich eine Struktur im Einzelnen mit diesen Liganden konstituiert, hängt scheinbar stark davon ab, ob und welche Coliganden während der Reaktion vorliegen. Die rasche Bildung von zunächst Monomeren der allgemeinen Zusammensetzung $[M^{n+}(Hx)-e/p-CIDA]^{-(4-x)+n}$ bzw. $[M^{n+}(Hx)-e/p-CICA]^{-(4-x)+n}$ konnte anhand NMR-Experimenten und ESI-MS gezeigt werden. Welche Verbindung sich aus diesen Monomeren bilden, kann aber anhand dieser Methoden nicht final vorhergesagt werden. Die Charakterisierung von Ti(IV)-Komplexen dieser Liganden ist bisher nur in Teilen gelungen. Für die Umsetzung mit TiCl₄ konnte ein Strukturpostulat formiert werden.

Da die Liganden eine (zu) große Flexibilität aufweisen, ist eine selektive Umsetzung zur Ausbildung von Ti-Verbindungen, die für den Einsatz im PET-Scan geeignet sein könnte, eher unwahrscheinlich. Für eine selektive Koordination an Ti(IV) wurde daher ein zweites Ligandensystem entwickelt, welches auf Basis von Triscatecholaten eine κ⁶O-Koordination an Ti-Kation ermöglichen soll. Durch die Einführung einer dritten Catecholatgruppe wird die Ladungssituation pro Ligand und Ti-Kation um -2 verändert. Außerdem muss ein neues Liganden-Rückgrat verwendet werden, damit nach Einführung eines weiteren Ligandenarms noch eine weitere Funktionalität zur Anbindung an ein Biomolekül vorhanden ist. Daher wurde Tris(2-aminoethyl)amin (TREN, **43**) verwendet, um in eine neue Klasse von Liganden zur Koordination von Ti(IV) zu entwickeln. Die Ergebnisse der Ti(IV)-Koordinationschemie dieser neuen Liganden werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

3.2 TREN-basierte Liganden

3.2.1 Synthese und Charakterisierung

Im Folgenden werden die Synthese und die Charakterisierung von zwei literaturbekannten C_3 -symmetrischen Triscatecholliganden auf Basis eines TREN-Rückgrats^[21-26] und in Anschluss einige ihrer neuen Koordinationsverbindungen mit Ti(IV) vorgestellt. Bei den beiden Liganden handelt es sich um Triscatechol(2-iminoethyl)amine (**44**) und das aminische Derivat Triscatechol(2-aminoethyl)amine (**45**). Der Benennung für die Dipicolinsäure- und Chelidamsäure-basierte Liganden folgend, werden diese TREN-basierten Liganden mit $(H_6)Cl_mTREN$ (**44**) und $(H_9)CA_mTREN$ (**45**) bezeichnet. Die Umsetzung von **45** erfolgt in allen folgenden Reaktionen als Trihydrochlorid $[(H_{12})CA_mTREN]Cl_3$ (**45** · 3 HCl). Die Verbindungen **44** und **45** · 3 HCl sind Schema 3-18 dargestellt.

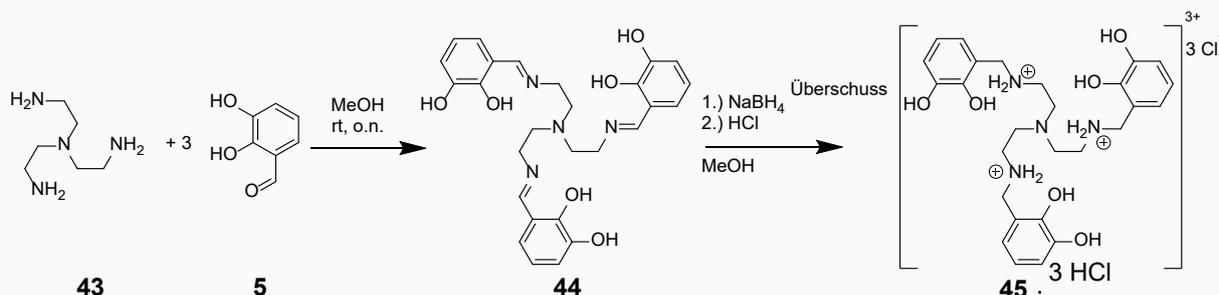


Schema 3-18: Darstellung der Liganden $(H_6)Cl_mTREN$ (**44**) und $[(H_{12})CA_mTREN]Cl_3$ (**45** · 3 HCl).

Unter den neuen Koordinationsverbindungen sind einzelne hetero-bimetallische Komplexe, für deren Benennung eine Notation gewählt wird, die deutlich machen wird, welches Metallkation wie durch die Liganden koordiniert wird. Liegt Titan in einer κ^6O -Koordination der vollständig deprotonierten Catecholgruppen vor, wird die gewöhnliche Notation, z.B. $[Ti**44**]²⁻$, gewählt. Liegt ein zweites Metall M^{n+} in der κ^3O - κ^4N -TREN-Cavität vor, wird für eine vereinfachte Diskussion die Schreibweise $[Ti(c-M)**44**]ⁿ⁺²⁻$ verwendet. Liegen noch saure Ammonium-Protonen zusätzlich am Komplex vor, wird ihre Anzahl zur Verdeutlichung vor der Nummer des Liganden notiert, also z.B. $[Ti(H_3)**45**]⁺$ für $[Ti(H_6)\text{-ca}_m\text{tren}]⁺$ (drei saure Ammoniumprotonen).

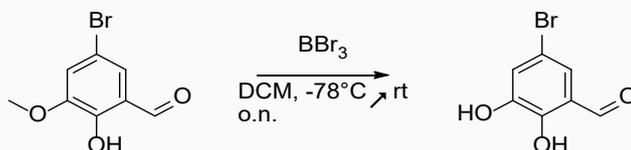
Die beiden Liganden **44** und **45** wurden in orientierenden Reaktionen mit verschiedenen Ti(IV)-Präkursoren umgesetzt. In einem breiten Screening wurden Bedingungen für eine hohe Selektivität und Reproduzierbarkeit dieser Umsetzungen gesucht. Für eine Strukturaufklärung mittels SCXRD müssen die dargestellten Ti-Komplexe durch Ausgleich der theoretisch

zweifach negativen Ladung von Titan-Triscatechol-Verbindungen ladungsneutral vorliegen. Hierfür und für die verbesserte Stabilität wurde versucht, verschiedene zweiwertige Metallkationen M^{2+} in die TREN-Cavität einzulagern oder mittels geeignetem Protonierungsgrad des TREN-Rückgrats eine Ladungsneutralität für die Kristallisation zu erzielen. Die Synthese von $(H_6)Cl_mTREN$ (**44**) erfolgt nach leicht modifizierter Vorschrift^[80] von AGUIARI et al. Mit der Reaktion von **44** mit $NaBH_4$ (**46**) und anschließender Ansäuerung mit Salzsäure kann $[(H_{12})CA_mTREN]Cl_3$ (**45** · 3 HCl) als beiger, luftstabiler Feststoff aus unpolaren Lösungsmitteln ausgefällt werden (Schema 3-19).



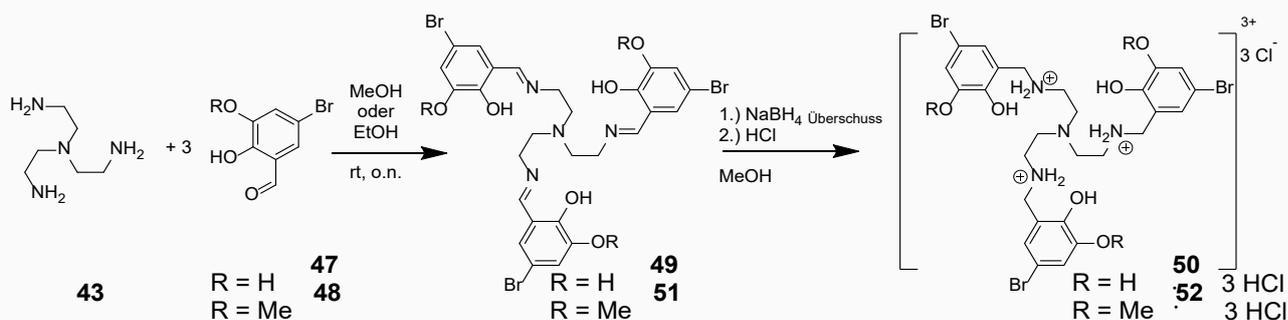
Schema 3-19: Darstellung der Liganden $(H_6)Cl_mTREN$ (**44**) bzw. $[(H_{12})CA_mTREN]Cl_3$ (**45** · 3 HCl).

Für die spätere Adressierung von Zielgeweben in der medizinischen Anwendung im PET-Scan werden die Liganden **44** und **45** zusätzlich modifiziert, indem in die Catecholgruppen mittels 5-Bromo-Substitution eine weitere funktionelle Gruppe eingeführt wurde. Diese zusätzliche funktionelle Einheit könnte später verwendet werden, um die Liganden für Zielgewebsadressierung an ein Träger-Molekül zu binden.



Schema 3-20: Darstellung von 5-Bromo-2,3-dihydroxyaldehyde (**48**).

Ausgehend vom 5-Bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (**47**) wird hierfür nach einer literaturbekannten Synthese^[81] zunächst das 5-Bromo-2,3-dihydroxyaldehyde (**48**) hergestellt (Schema 3-20). Anschließend wird **48** in einer SCHIFF'schen Reaktion mit TREN (**43**) umgesetzt.



Schema 3-21: Darstellung der Liganden $(H_6)Br_3Cl_mTREN$ (**49**) bzw. $[(H_{12})Br_3CA_mTREN]Cl_3$ (**50** · 3 HCl) und $(H_3)Br_3Me_3Cl_mTREN$ (**51**) bzw. $[(H_9)Br_3Me_3CA_mTREN]Cl_3$ (**52** · 3 HCl).

Der neue Ligand $(H_6)Br_3Cl_mTREN$ (**49**) wird so als gelber Feststoff mit einer NMR-Reinheit über 99% als 5-Bromo-Derivat von **44** erhalten. Durch Reduktion von **49** mit $NaBH_4$ und anschließender Reaktion mit Salzsäure wird das Trihydrochlorid $[(H_{12})Br_3CA_mTREN]Cl_3$ (**50** · 3 HCl) als 5-Bromo-Derivat von **45** dargestellt, welches ebenfalls noch nicht literaturbekannt ist. (Schema 3-21).

Um eine Variation der Ladungsverhältnisse in möglichen Ti(IV)-Komplexen zu ermöglichen, wurden außerdem neben Catecholgruppen auch 3-Methoxy-Salicylgruppen-Varianten dieser Liganden ausgehend von **47** in analogen Synthesen synthetisiert. Die dargestellten Liganden sind ebenfalls noch nicht literaturbekannt und werden mit $(H_3)Br_3Me_3Cl_mTREN$ (**51**) bzw. $[(H_9)Br_3Me_3CA_mTREN]Cl_3$ (**52** · 3 HCl) benannt. Im Folgenden erfolgt zunächst die vollständige Charakterisierung der Liganden.

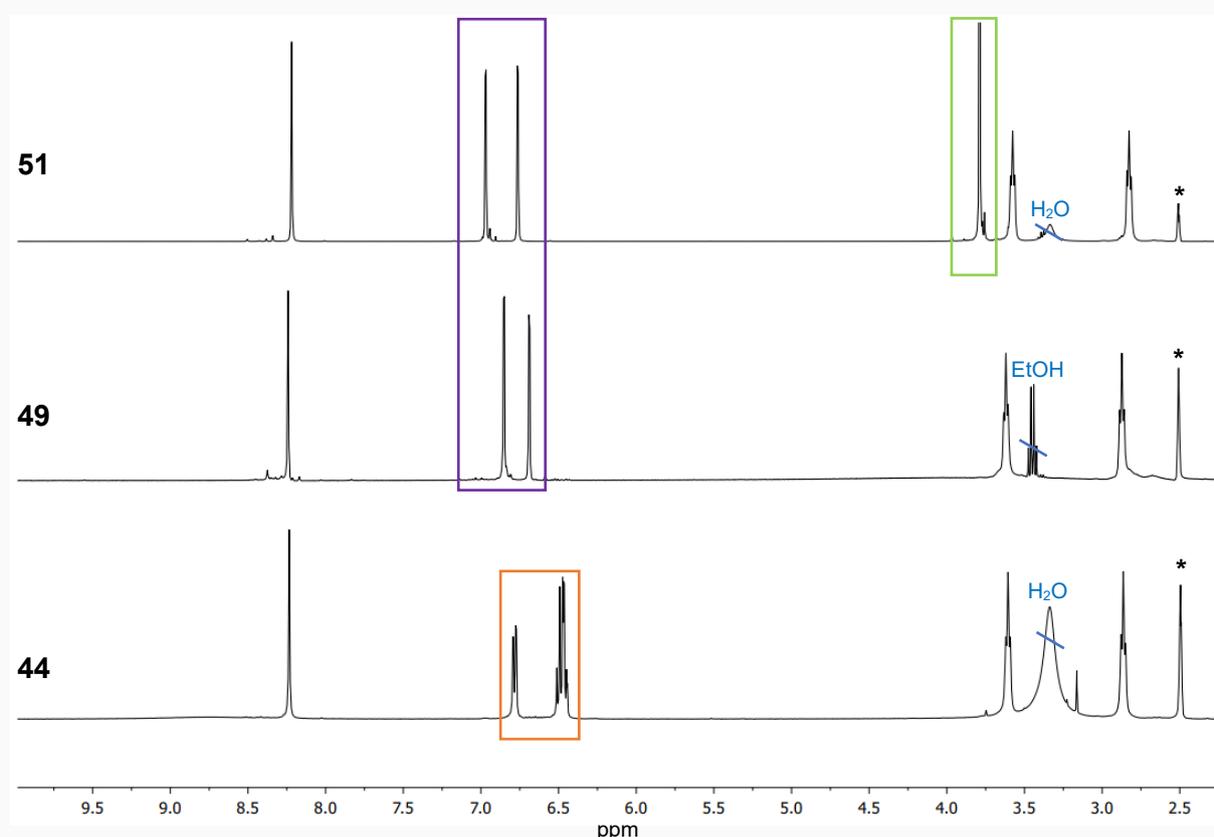


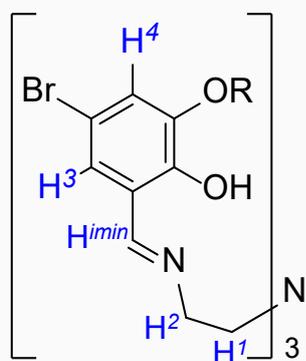
Abbildung 3-43: Ausschnitte der 1H -NMR-Spektren (400 MHz, $DMSO-d_6$) der Liganden mit einem TREN-Rückgrat. [von oben nach unten:] $(H_3)Br_3Me_3Cl_mTREN$ (**51**), $(H_6)Br_3Cl_mTREN$ (**49**) und $(H_6)Cl_mTREN$ (**44**).

In Abbildung 3-43 sind die 1H -NMR-Spektren der drei Catecholimin-Liganden **44**, **49** und **51** ausschnittsweise dargestellt. Jeweils sind einfache Signalsätze der Liganden erkennbar, die aufgrund der C_3 -symmetrische Konformation in Lösung erzeugt werden. Die spektroskopischen Daten für **44** stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[80] Die Zuordnung für die Signalsätze der beiden Derivate **49** und **51** erfolgt anhand der chemischen Verschiebung und Multiziplität, mit Hilfe von 2D-Methoden und mit dem Vergleich mit dem Spektrum von **44**. Die zugeordneten Signale von **49** und **51** sind in Tabelle 3-40 aufgelistet.

Die Restprotonensignale von DMSO bei 2.50 ppm sind jeweils mit einem * markiert. Die vollständigen Spektren sind im Anhang in Abbildung A 11 gezeigt. Für die iminischen Protonen werden Singulets bei 8.24 ppm (**49**) bzw. 8.21 ppm (**51**) zugeordnet. Die aromatischen Protonen erzeugen jeweils zwei Dubletts im Bereich von 6.96 ppm bis 6.69 ppm (lila Kasten). Durch die 5-Substitution mit Brom wird ein Signal weniger im Vergleich mit dem Spektrum von **44** (oranger Kasten) erhalten. Die Methoxygruppen von Ligand **51** erzeugen ein Singulett bei 3.78 ppm (grüner Kasten). Die beiden Triplets im Bereich von 3.62 ppm bis 2.82 ppm können den Ethylgruppen des TREN-Rückgrats zugeordnet werden. Jeweils ist das Signal mit der stärksten Hochfeldverschiebung das Signal der Methylengruppen, die neben dem zentralen Stickstoffatom liegen. Die Signale der OH-Gruppen werden als sehr breit beobachtet.

Tabelle 3-40: Zuordnung der Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**49**) bzw. $(\text{H}_3)\text{Br}_3\text{Me}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**51**).

Zuordn.	$(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (49)				$(\text{H}_3)\text{Br}_3\text{Me}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (51)			
	δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]
OH	13.90, 8.79	3+3	<i>b, b</i>		13.91	3	<i>b</i>	
H ^{imin}	8.24	3	<i>s</i>		8.21	3	<i>s</i>	
H ⁴	6.85	3	<i>d</i>	2.4	6.96	3	<i>d</i>	2.2
H ³	6.69	3	<i>d</i>	2.4	6.75	3	<i>d</i>	2.2
CH ₃					3.78	9	<i>s</i>	
H ²	3.62	6	<i>t</i>	5.9	3.57	6	<i>t</i>	5.6
H ¹	2.87	6	<i>t</i>	5.9	2.82	6	<i>t</i>	5.6



Von allen drei Catecholimin-Liganden **44**, **49** und **51** konnten Einkristalle erhalten werden, die für röntgenographische Untersuchungen geeignet waren. Durch langsames Verdampfen aus einer Lösung von DMSO- d_6 können Kristalle von **44** reproduziert werden. Sie kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen pro asymmetrischer Einheit. Die Gitterparameter weichen nur wenig von denen von ALBRECHT et al. ^[50] beschriebenen Werten ab und werden in Tabelle 3-41 aufgelistet. Die Kristallstruktur von **44** ist in Abbildung 3-44 zu sehen.

Tabelle 3-41: Gitterkonstanten der Elementarzelle von **44**.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
10.533(2)	11.941(2)	19.913(4)	90.74(3)	2505.3(9)	4	1

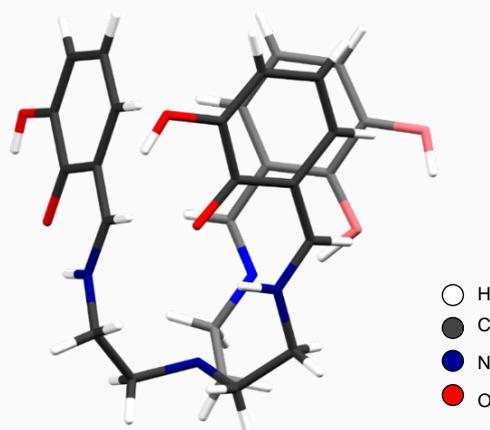


Abbildung 3-44: Kristallstruktur von **44**.

In der Kristallstruktur von **44** nimmt das Molekül eine pokalartige Orientierung an, die durch die sp^3 -Hybridisierung des zentralen Stickstoffatoms vorgegeben ist. Diese könnte eine geeignete Vororganisation für die gewünschte Koordination auch in Lösungen bedeuten. Wie bereits für die Liganden auf Basis von Dipicolin- und Chelidamsäure beobachtet (vgl. Schema 3-3 und Abbildung 3-45), liegen die endständigen Catecholimingruppen in unterschiedlichen Isomeren vor. Die sauren Protonen lassen sich frei verfeinern. Anhand geeigneter Bindungsabstände und -winkel können zwei Gruppen als zwitterionisches Phenolat-Iminium-Spezies und die dritte als Catecholimin identifiziert werden. Die ermittelten Bindungsabstände sind in Tabelle 3-42 angegeben.

Tabelle 3-42: Bindungsabstände in den endständigen Gruppen der Ligandenarme in der Kristallstruktur von **44**.

d(Atom-Atom) [Å]	d(Atom-Atom) [Å]	d(Atom-Atom) [Å]
C ¹³ - N ¹² 1.289(2)	C ²³ - N ²² 1.280(2)	C ³³ - N ³² 1.299(2)
C ¹³ - C ¹⁴ 1.418(3)	C ²³ - C ²⁴ 1.455(3)	C ³³ - C ³⁴ 1.424(3)
N ¹² - H ¹² 0.882(2)	N ²² - H ²⁵ 1.598(2)	N ³² - H ³² 0.900(2)
C ¹⁵ - O ¹⁵ 1.299(3)	C ²⁵ - O ²⁵ 1.355(3)	C ³⁵ - O ³⁵ 1.293(2)
O ¹⁵ - H ¹² 1.862(2)	O ²⁵ - H ²⁵ 1.005(3)	O ³⁵ - H ³² 1.799(2)

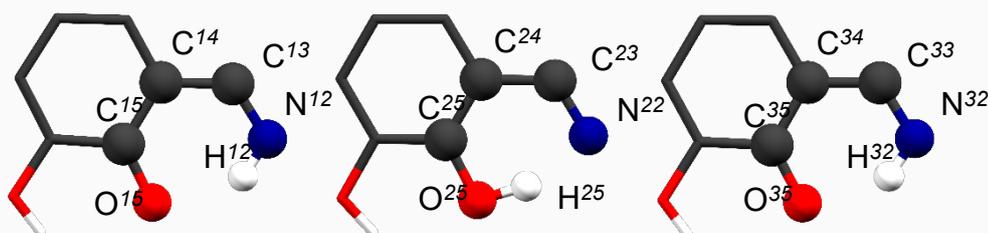


Abbildung 3-45: Catecholgruppen in der Kristallstruktur von **44**.

Durch langsames Verdampfen aus Essigsäure werden Kristalle von Ligand **49** in der monokline Raumgruppen $P2_1/n$ und vier Molekülen pro Zelle erhalten. Die Gitterparameter der Elementarzelle sind in Tabelle 3-43 festgehalten. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3-46 gezeigt.

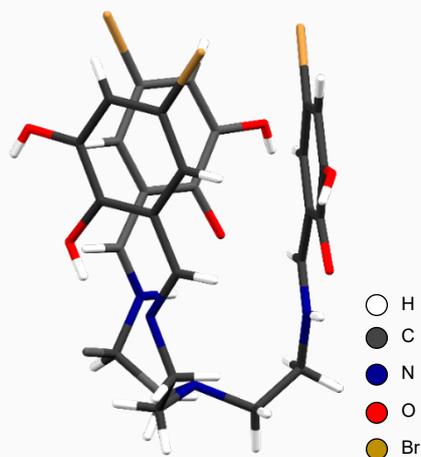


Abbildung 3-46: Kristallstruktur von **49**.

Tabelle 3-43: Gitterkonstanten der Elementarzelle von **49**.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
9.111(2)	22.785(5)	14.055(3)	93.00(3)	2913.6(10)	4	1

Wie Ligand **44** nimmt Verbindung **49** im Kristall eine pokalartigen Anordnung an. Erneut liegen die Catecholgruppen in unterschiedlichen Konstitutionen vor. Anhand von Bindungswinkeln und Abständen kann festgestellt werden, dass erneut zwei Ligandenarme zwitterionisch und der dritte Ligandenarm als Catecholimin (Tabelle 3-44, Abbildung 3-47) vorliegen.

Tabelle 3-44: Bindungsabstände in den endständigen Gruppen der Ligandenarme in der Kristallstruktur von **49**.

d(Atom-Atom) [Å]	d(Atom-Atom) [Å]	d(Atom-Atom) [Å]			
C ¹³ - N ¹²	1.294(9)	C ²³ - N ²²	1.292(9)	C ³³ - N ³²	1.281(7)
C ¹³ - C ¹⁴	1.434(9)	C ²³ - C ²⁴	1.428(9)	C ³³ - C ³⁴	1.434(8)
N ¹² - H ¹⁵	1.853(7)	N ²² - H ²²	0.860(5)	N ³² - H ³²	0.860(5)
C ¹⁵ - O ¹⁵	1.343(7)	C ²⁵ - O ²⁵	1.322(7)	C ³⁵ - O ³⁵	1.335(8)
O ¹⁵ - H ¹⁵	0.843(5)	O ²⁵ - H ²²	1.883(6)	O ³⁵ - H ³²	1.868(6)

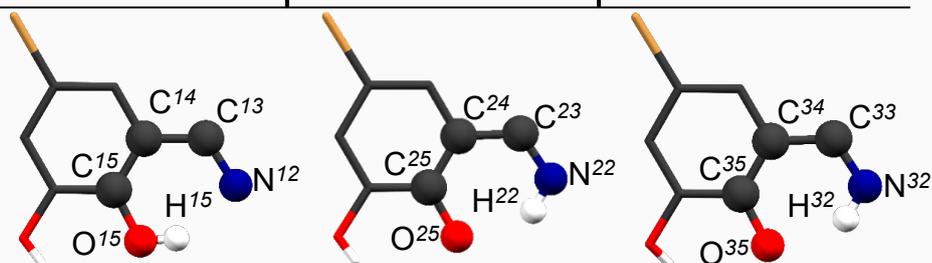


Abbildung 3-47: Catecholgruppen in der Kristallstruktur von **49**.

Ligand **52** kristallisiert aus einem Et₂O/ MeOH-Gemisch innerhalb weniger Stunden in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den in Tabelle 3-45 angegebenen Gitterparametern und zwei Molekülen pro Elementarzelle aus. Die Kristallstruktur von **51** ist Abbildung 3-48 dargestellt.

Tabelle 3-45: Gitterkonstanten der Elementarzelle von **51**.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Z'
11.344(2)	13.015(3)	13.169(3)	110.91(3)	110.12(3)	102.65(3)	1570.4(7)	2	1

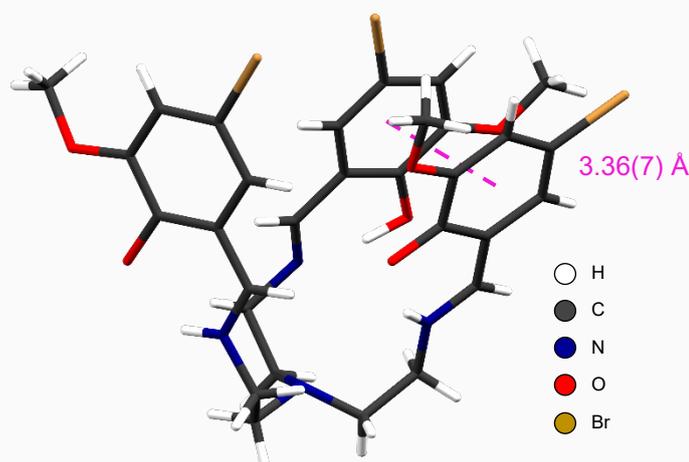


Abbildung 3-48: Kristallstruktur von **51**.

Mit der Kristallstruktur von **51** kann der dritte Catecholimin-Ligand auf Basis des TREN-Rückgrats beschrieben werden, bei dem die räumliche Orientierung der Ligandenarme zu einer pokalartigen Anordnung des Moleküls führen.

Tabelle 3-46: Bindungsabstände in den endständigen Gruppen der Ligandenarme in der Kristallstruktur von **51**.

d(Atom-Atom) [Å]	d(Atom-Atom) [Å]	d(Atom-Atom) [Å]
C ¹³ - N ¹² 1.281(9)	C ²³ - N ²² 1.268(7)	C ³³ - N ³² 1.292(9)
C ¹³ - C ¹⁴ 1.469(9)	C ²³ - C ²⁴ 1.456(8)	C ³³ - C ³⁴ 1.418(7)
N ¹² - H ¹⁵ 1.736(7)	N ²² - H ²⁵ 0.860(2)	N ³² - H ³² 0.804(6)
C ¹⁵ - O ¹⁵ 1.338(8)	C ²⁵ - O ²⁵ 1.357(6)	C ³⁵ - O ³⁵ 1.276(5)
O ¹⁵ - H ¹⁵ 0.846(6)	O ²⁵ - H ²⁵ 1.870(6)	O ³⁵ - H ³² 1.947(6)

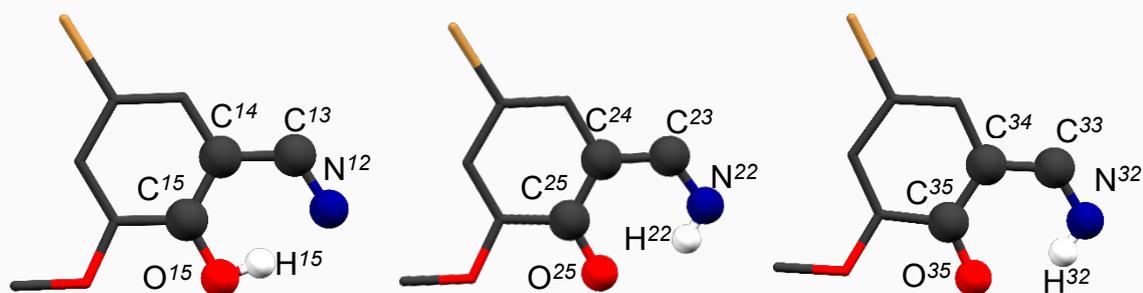


Abbildung 3-49: Endständige Gruppen der Ligandenarme in der Kristallstruktur von **51**.

Mit Hilfe der Analyse von Bindungswinkeln- und Abstände ausgewählter Atome der endständigen Gruppen, kann festgehalten werden, dass in der Kristallstruktur eine Gruppe als Phenolimin-Funktion und die übrigen Ligandenarme zwitterionisch existieren (Tabelle 3-46, Abbildung 3-49). Eine zusätzliche Stabilisierung der Kristallstruktur liegt durch eine π - π -Stapelwechselwirkung zwischen zweien der Ligandenarme mit einem Abstand von 3.36(7)Å vor.^[72]

Den Kristallstrukturen der drei iminischen Triscatechol-Liganden ist gemeinsam, dass in allen Ligandenarmen Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffatomen der 2-Positionen der aromatischen Gruppen und den iminischen Stickstoffatomen ausgebildet werden. Liegt der Arm dabei zwitterionisch vor, ist das phenolatische Sauerstoffatom Akzeptor und das iminische Stickstoffatom protoniert als Iminiumspezies. In den anderen Ligendarmen ist das Sauerstoffatom protoniert, während der iminische Stickstoff Wasserstoffbrückenakzeptor ist.

Abbildung 3-50 zeigt ausschnittsweise die ¹H-NMR-Spektren der Trihydrochloride der drei Catecholamin-Liganden **45** · 3 HCl, **50** · 3 HCl und **52** · 3 HCl. Für alle drei Verbindungen werden einfache Signalsätze mit zum Teil breiten Signalen erhalten. Für **45** · HCl sind bisher keine NMR-Daten bekannt. Die Restprotonensignale von DMSO bei 2.50 ppm sind jeweils mit einem * markiert. Die vollständigen Spektren sind im Anhang in Abbildung A 12 gezeigt.

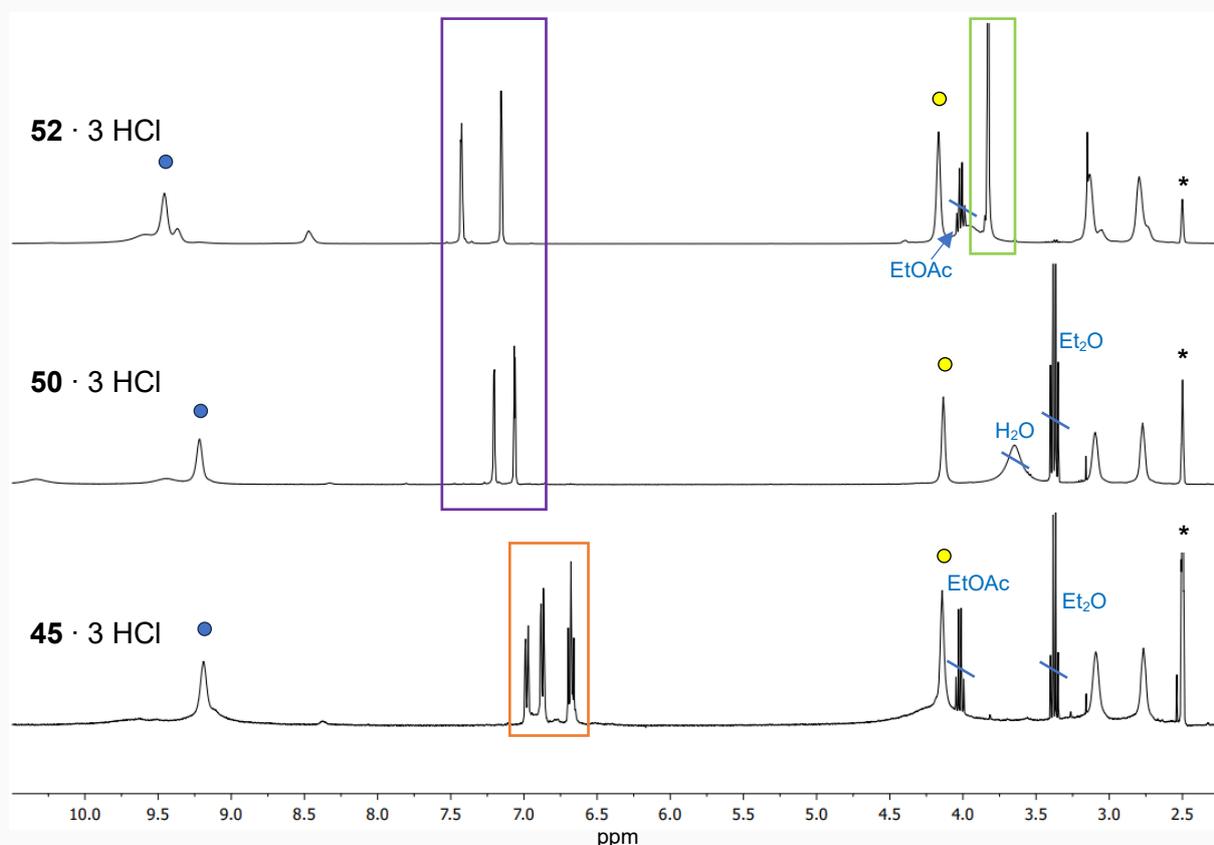
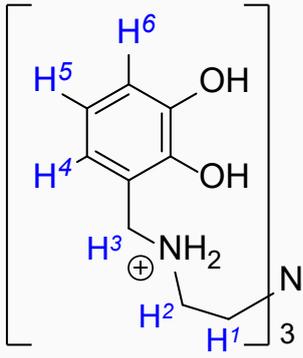


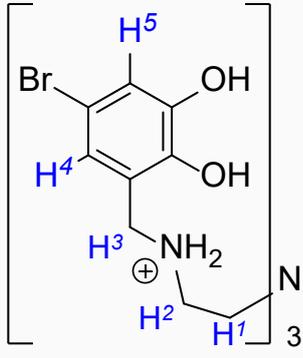
Abbildung 3-50: Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d₆) der Liganden mit einem TREN-Rückgrat. [von oben nach unten:] [(H₉)Br₃Me₃CA_mTREN]Cl₃ (**52** · 3 HCl), [(H₁₂)Br₃CA_mTREN]Cl₃ (**50** · 3 HCl) und [(H₁₂)CA_mTREN]Cl₃ (**45** · 3 HCl).

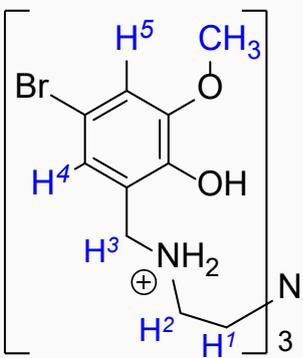
Die Zuordnung der Signale aller drei Liganden erfolgt anhand der chemischen Verschiebung und Multiziplität. Außerdem wurden 2D-Methoden angewendet (Tabellen 3-47).

Präparativ werden die Hydrochloride der Liganden aus unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether (Et₂O) oder Ethylacetat (EtOAc) ausgefällt. Daher werden die Liganden als Addukte der jeweiligen Trihydrochloride mit diesen Lösungsmitteln erhalten, die auch bei vermindertem Druck nicht entfernt werden können. Die entsprechenden Signale dieser Lösungsmittel werden auch in den ¹H-NMR-Spektren der freien Liganden wiedergefunden.

Tabellen 3-47: Zuordnung der Signale in den ¹H-NMR-Spektren von (a) [(H₉)Br₃Me₃CA_mTREN)]Cl₃ (**52** · 3 HCl), (b) [(H₁₂)Br₃CA_mTREN)]Cl₃ (**50** · 3 HCl) und (c) [(H₁₂)CA_mTREN)]Cl₃ (**45** · 3 HCl).

(a)		δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	Zuordn.
		9.60, 9.12	3+3	<i>b, b</i>		OH, OH
		9.16	6	<i>s</i>		NH ₂ ⁺
		6.98	3	<i>dd</i>	7.7, 1.6	H ⁶
		6.88	3	<i>dd</i>	7.8, 1.6	H ⁴
		6.68	3	<i>dd</i>	7.8, 7.7	H ⁵
		4.14	6	<i>s</i>		H ³
		3.09	6	<i>b</i>		H ²
		2.77	6	<i>b</i>		H ¹

(b)		δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	Zuordn.
		10.32, 9.45	3+3	<i>s, s</i>		OH, OH
		9.22	6	<i>s</i>		NH ₂ ⁺
		7.21	3	<i>d</i>	2.4	H ⁵
		7.07	3	<i>d</i>	2.4	H ⁴
		4.14	6	<i>s</i>		H ³
		3.10	6	<i>b</i>		H ²
		2.78	6	<i>b</i>		H ¹

(c)		δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	Zuordn.
		9.37	3	<i>b</i>		OH
		9.46	6	<i>s</i>		NH ₂ ⁺
		7.43	3	<i>d</i>	2.3	H ⁵
		7.15	3	<i>d</i>	2.3	H ⁴
		4.17	6	<i>s</i>		H ³
		3.83	9	<i>s</i>		CH ₃
		3.62	6	<i>t</i>		H ²
		2.87	6	<i>t</i>		H ¹

In den ¹H-NMR-Spektren können die sauren Ammonium-Protonen der Liganden als charakteristische Signale mit Tieffeldverschiebung im Bereich von 9.6 ppm bis 8.9 ppm zugeordnet werden (blaue Markierung). Die Signale der Catecholgruppen shiften im Vergleich

zu den iminischen Liganden Richtung Tieffeld. Die Signale der beiden 5-Bromo-Catechol-Liganden **50** · 3 HCl und **52** · 3 HCl spalten erneut als zwei Dubletts auf (lila Kasten). Die anlogenen Signale von **45** · 3 HCl werden als drei Dubletts von Dubletts beobachtet. Die Methylengruppen, die durch die Reduktion der CH^{imin}-Funktionen erhalten werden, erzeugen breite Singulets bei etwa 4.1 ppm (gelbe Markierung). Die im Verhältnis zu den Imin-Liganden verbreiterten Signalen der TREN-Einheit liegen bei 3.14 ppm bis 3.09 ppm bzw. 2.80 ppm bis 2.77 ppm. Die deutliche Verbreiterung aller Methylengruppen des TREN-Ligandenrückgrats weist auf eine erhöhte Flexibilität dieser Gruppen im Vergleich zu den iminischen Derivaten hin.

Die Koordinationschemie dieses Ligandensystem wurde zunächst anhand der Liganden **44** und **45** · 3 HCl in Umsetzungen verschiedener Ti-Verbindungen und Metallsalzen zweiwertiger Kationen getestet und optimiert. Anschließend wurden die selektivsten und vielversprechendsten Umsetzungen auf die anderen TREN-basierten Liganden übertragen. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Umsetzungen von Ligand **44** gezeigt. Mit diesen wurden geeignete Metallkationen gefunden, für die eine Einlagerung in die TREN-Cavität der Liganden möglich ist, sodass ladungsneutrale Komplexe erzielt werden.

3.2.2 Mono- und heterobimetallische Ti(IV)-Koordinationsverbindung der Trisimin-Liganden

3.2.2.1 Koordinationsverbindung mit $(H_6)Cl_mTREN$

Zunächst wurde die 1:1-Umsetzung über 10 min bei 130 °C von Ligand **44** mit der luftstabilen Titan-Verbindungen $TiO(acac)_2$ (**30**) in $DMSO-d_6$ untersucht. In einem zweiten Schritt wurde die gleiche Umsetzung in Anwesenheit von verschiedenen Metallchloriden (und auch MgI_2) wiederholt. Dabei wurde versucht, das Kation des Metallchlorids in die Cavität der TREN-Tasche einzulagern. In Abbildung 3-51 sind die 1H -NMR-Spektren dieser Reaktionen gezeigt und dem Spektrum des freien Liganden (schwarz) gegenübergestellt. Die vollständigen Spektren sind in Abbildung A 13 dargestellt.

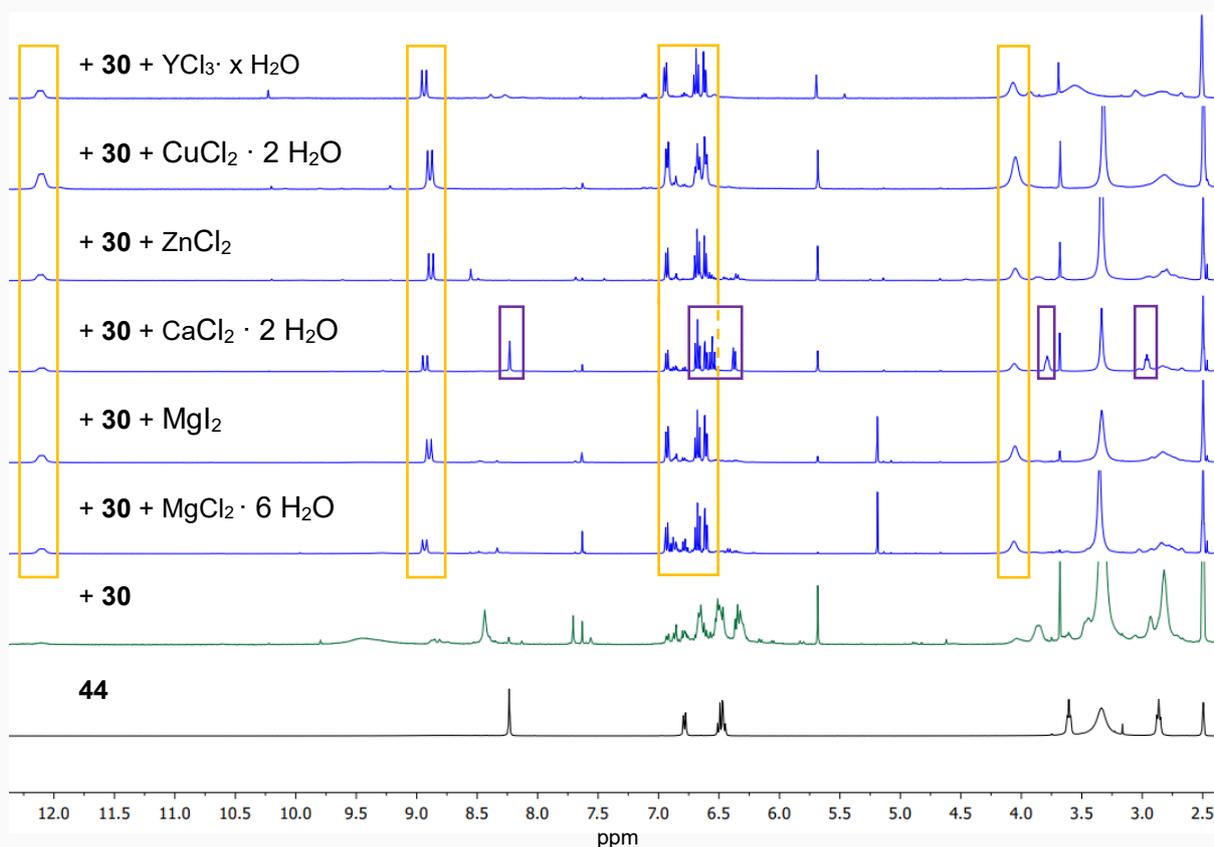


Abbildung 3-51: Ausschnitte der 1H -NMR-Spektren (400 MHz, $DMSO-d_6$) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $(H_6)Cl_mTREN$ (**44**) mit $TiO(acac)_2$ (**30**) und $YCl_3 \cdot x H_2O$ (**58**), **44** mit **30** und $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ (**57**), **44** mit **30** und $ZnCl_2$ (**56**), **44** mit **30** und $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ (**55**), **44** mit **30** und MgI_2 (**54**), **44** mit **30** und $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ (**53**), **44** mit **30** (grün), sowie von Ligand **44** (schwarz).

Für die Umsetzungen mit **30** ohne jedes weiteres Metallsalz (grün) werden viele sich überlagernde Signale erhalten, die zeigen, dass die Reaktion nicht selektiv ist. Werden die Verbindungen $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ (**53**), MgI_2 (**54**), $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ (**55**), $ZnCl_2$ (**56**), $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ (**57**) bzw. $YCl_3 \cdot x H_2O$ (**58**) bei der Umsetzung von Ligand **44** und **30** in äquimolaren Mengen zugesetzt, werden die übrigen Spektren (blau) erhalten. In allen Spektren wird ein einfacher

Signalsatz beobachtet, anhand dessen ersichtlich wird, dass der Ligand in allen Umsetzungen vollständig umgesetzt wurde. Die Signale des freien Liganden liegen nicht mehr vor. Dass der neue Signalsatz ein einfacher ist, zeigt, dass die C_3 -Symmetrie des Liganden in den gebildeten Koordinationsverbindungen erhalten bleibt.

Für die Umsetzung mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) wird der gleiche Signalsatz wie für die übrigen Reaktionen mit einem zweitem Metallsalz festgestellt. Hinzukommt ein zweiter Signalsatz einer weiteren Koordinationsverbindung mit einer vergleichbaren Intensität. Anhand der einzelnen Signalintensitäten, Multiplizitäten und ihrer Anzahl wird auch für diese zweite Verbindung die C_3 -Symmetrie erwartet. Die Tatsache, dass die Umsetzung des Liganden **44** mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) ohne Zugabe eines zweiten Metallsalzes nicht zu dem gleichen Signalsatz einer C_3 -symmetrischen Verbindung führt, legt nahe, dass die zusätzlichen Metallkationen einen Templateffekt für die erhöhte Symmetrie während der Reaktion hat.

Die charakteristischen Signale des Signalsatzes, der allen Umsetzungen mit einem zweiten Metallsalz gemeinsam ist, sind in Abbildung 3-51 mit orangefarbenen Kästen gekennzeichnet. Die Signale des zweiten zusätzlichen Signalsatzes der Reaktion in Anwesenheit von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) ist mit violetten Rahmen markiert.

Für eine ausführliche Diskussion der Signale der Verbindung, die in allen Reaktionen mit **30** und einem zweiten Metallsalz festgestellt werden, wird stellvertretend das ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **44**, **30** und $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**57**) dem Spektrum der analogen Umsetzung mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) in Abbildung 3-52 zum Vergleich gegenübergestellt.

Weil das Spektrum der Koordinationsverbindung, die in allen gezeigten Reaktion erhalten wurde (oranger Kästen), trotz der Anwesenheit von Cu^{2+} -Kationen aus **57** gut aufgelöst ist, kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei diesem Komplex um eine hetero-bimetallische Koordinationsverbindung handelt. Würden die Cu^{2+} -Kationen in die TREN-Tasche eingelagert sein, würde aufgrund des vorliegenden Paramagnetismus eine Signalverbreiterung erwartet werden. Die vorliegende Koordinationsverbindung muss also Ti(IV) enthalten, da alle Signale des freien Liganden nicht mehr vorhanden sind. Das Signal der CH^{imin} -Gruppe spaltet als Dublett bei 8.91(2) ppm mit einer J -Kopplungskonstante von 14.7(2) Hz auf. Die Kopplungskonstanten sind damit von einer typischen Größenordnung für Iminium-Spezies, wie sie bereits für die Iminium-Gruppen von Koordinationsverbindungen der Dipicolin- und Chelidamsäure-basierten Liganden bestimmt wurden. Mit Hilfe des ^1H - ^1H -COSY-Spektrums (Abbildung A 14) werden die Multipletts bei etwa 12.01 ppm den sauren Protonen (NH^+) der Iminiumgruppen, sowie das breite Signal bei circa 4.1 ppm der benachbarten Methylengruppe der TREN-Basis zugeordnet. Die Signale der aromatischen Protonen spalten je als Dubletts von Dublett bei etwa 6.93 ppm, 6.68 ppm und 6.62 ppm auf. Das zweite Signale der

Ethylengruppe liegt bei 2.8 ppm. Beide Signale der TREN-Gruppe sind stark verbreitert, was auf eine größere Flexibilität hinweist.

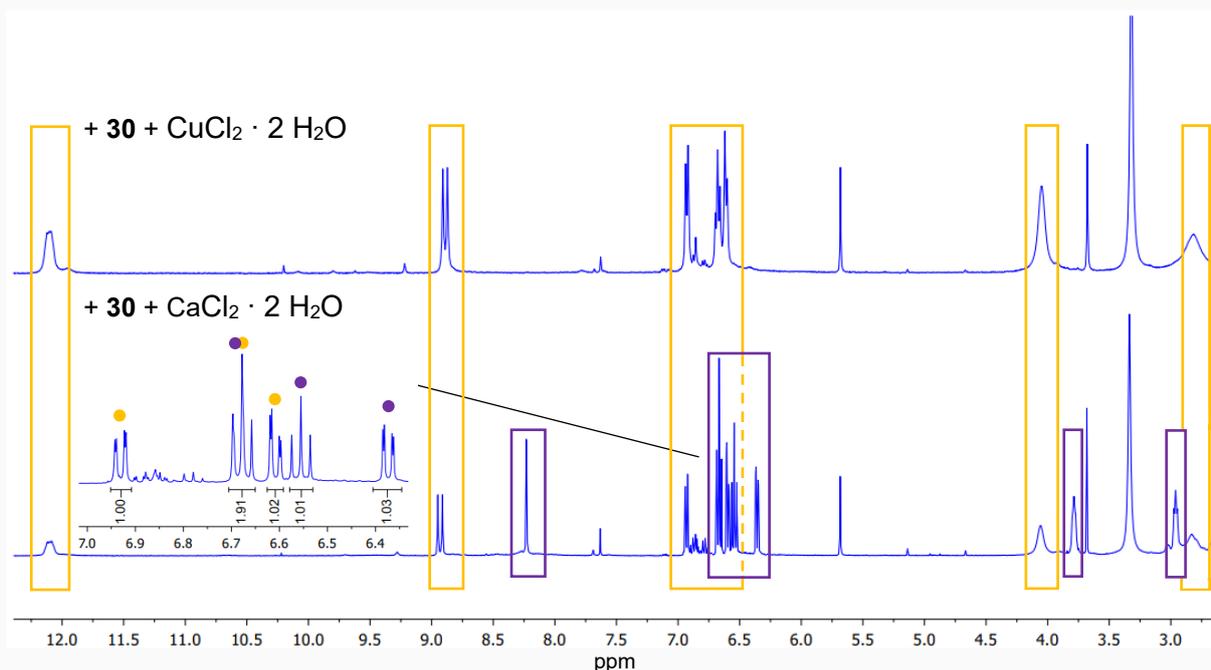
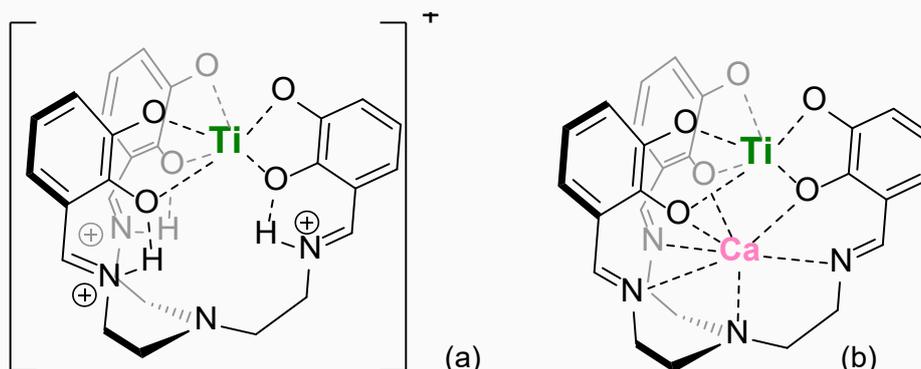


Abbildung 3-52: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) der Reaktionen des Liganden $(\text{H}_6)\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**44**) mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) und $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**57**) (oben), sowie **44** mit **30** und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) (unten).

Die zweite Spezies, die bei der Umsetzung mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) entsteht, weist ein einfaches Singulett für die iminischen Protonen bei 8.24 ppm auf. Ein saures Proton am Stickstoffatom der Iminfunktion liegt für diese Verbindung nicht vor. Sowohl die Signale der aromatischen Protonen als auch das Signal der zum iminischen Stickstoff benachbarte Methylengruppe sind gegenüber dem ersten Signalsatz hochfeldverschoben. Die Dubletts (von Dubletts) der aromatischen Protonen können bei 6.69 ppm, 6.56 ppm und 6.38 ppm gefunden werden. Zwei Signale aus beiden Signalsätzen überlagern dabei, wie in der Vergrößerung um 6.68 ppm klar wird. Die beiden Signale der Ethylengruppe der TREN-Basis spalten je als Triplets mit einer J -Kopplung von 5.3 Hz bei 3.79 ppm und 2.97 ppm auf. Dass diese beiden Signale im Vergleich zu den analogen Signalen des anderen Satzes scharf aufspalten, deutet auf eine verringerte Flexibilität etwa durch die Einlagerung eines Calciumkations in die TREN-Cavität hin.

In Tabelle 3-48 sind die zugeordneten Signale beider Spezies eingetragen. Mit Schema 3-22 werden Strukturpostulate für beide Komplexe formuliert. Die Verbindung, die allen Umsetzungen gemeinsam ist, wird als kationischer $\kappa^6\text{O-Ti(IV)}$ -Trisiminiumkomplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\text{44}]^+$ postuliert, bei dem wie bei den vorgestellten Koordinationsverbindungen der C_2 -symmetrischen Liganden jeweils pro Catecholgruppe ein Iminium-Kation die Koordination über eine Wasserstoffbrücke stabilisiert (Schema 3-22 (a)). Für die zweite Spezies, die mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhalten wird, wird die Einlagerung des Ca^{2+} -Kations in die TREN-Tasche durch

eine $\kappa^3\text{O}-\kappa^4\text{N}$ -Koordination erwartet, sodass Komplex $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}]$ gebildet wurde (Schema 3-22 (b)).



Schema 3-22: Strukturpostulate der beiden Verbindungen, die in der Umsetzung von Ligand **44** mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) erhalten werden. (a) $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]^+$ und (b) $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}]$.

Tabelle 3-48: Zuordnung der Signale in den ^1H -NMR-Spektren von (a) $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]^+$ (stellv. aus der Umsetzung mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) und (b) $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}]$.

Chemical Shift δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	Zuordn.
12.16	3	<i>m</i>		NH^+
8.94	3	<i>d</i>	14.8	H^{imin}
6.94	3	<i>dd</i>	7.8, 1.4	H^5
6.68	3	<i>dd</i>	7.8, 7.6	H^4
6.61	3	<i>dd</i>	7.6, 1.4	H^3
3.09	6	<i>b</i>		H^2
2.77	6	<i>b</i>		H^1

Chemical Shift δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	Zuordn.
8.24	3	<i>s</i>		H^{imin}
6.69	3	<i>d</i>	7.8	H^5
6.56	3	<i>dd</i>	7.8, 7.6	H^4
6.38	3	<i>s</i>	7.6, 1.4	H^3
3.79	6	<i>m</i>		H^2
2.97	6	<i>t</i>	5.7	H^1

Wird die Probe der Umsetzung mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ massenspektrometrisch mittels ESI-MS untersucht, wird ein Signal für die Verbindung $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]^+$ in akzeptabler Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert (ber. 551.1405 m/z , gef. 551.1228 m/z) zugeordnet. Zusätzlich wird ein Signal für die Spezies $[\text{Ti}(\text{H}_1)\mathbf{44}]^+$ (ber. 549.1249 m/z , gef. 549.1259 m/z) erhalten (Abbildung A 77 f.).

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels DMSO-d_6 nach der Reaktion von Ligand **44**, $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden orange-gelbe Prismen der Verbindung $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}(\text{dmsO})] \cdot \text{DMSO}$ erhalten. Die Kristalle liegen in der monoklinen Raumgruppe

$P2_1/n$ und vier Moleküle in der Elementarzelle vor. Die Gitterparameter werden in Tabelle 3-49 angegeben. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3-53 gezeigt.

Tabelle 3-49: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}(\text{dms})] \cdot \text{DMSO}$.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
13.649(3)	14.766(3)	17.200(3)	105.80(3)	3335.5(12)	4	1

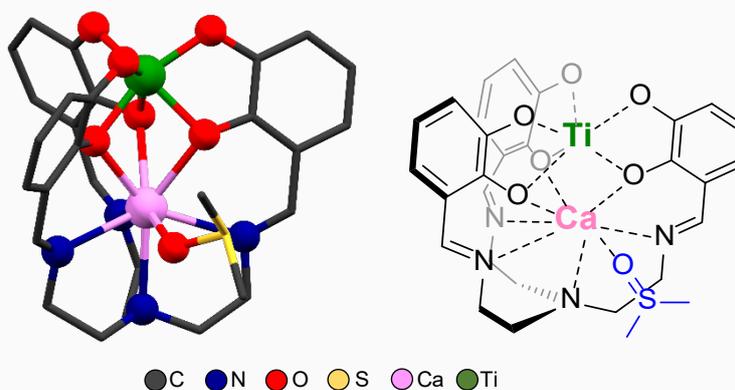


Abbildung 3-53: Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}(\text{dms})] \cdot \text{DMSO}$. Zwecks besserer Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und das cokrystallisierte DMSO-Molekül nicht und das koordinierende DMSO-Molekül blau dargestellt.

Bei Verbindung $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}]$ handelt es sich um einen hetero-bimetallischen Komplex, bei dem ein $\text{Ti}(\text{IV})$ -Kation durch alle Sauerstoffatome der Catecholgruppen von $\mathbf{44}$ koordiniert wird und zusätzlich ein Calciumkation mit einer $\kappa^3\text{O}-\kappa^4\text{N}$ -Koordination in die Cavität der TREN-Tasche des Liganden eingelagert ist. Zusätzlich koordiniert ein Molekül DMSO an das Calcium-Kation. Die asymmetrische Einheit wird durch den ganzen Komplex und einem weiteren cokrystallisierten DMSO-Molekül gebildet.

Tabelle 3-50: Ladungsbilanz für Verbindung $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}(\text{dms})] \cdot \text{DMSO}$.

cimtren^0	6-
Ti^{4+}	4+
Ca^{2+}	2+
	± 0

Die Ladungsneutralität liegt durch die vollständige Deprotonierung des Liganden mit einer Formalladung von 6- und den beiden koordinierten Kationen $\text{Ti}(\text{IV})$ und $\text{Ca}(\text{II})$ in $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}(\text{dms})] \cdot \text{DMSO}$ vor (Tabelle 3-50).

Der Abstand zwischen dem $\text{Ti}(\text{IV})$ - und $\text{Ca}(\text{II})$ -Kation beträgt 3.265(2) Å. Das Titankation wird sechsfach durch alle Sauerstoffatome des Liganden koordiniert. Dabei binden die Sauerstoffatome (O^{x5}) in 2-Position der Catecholgruppe mit jeweils leicht längerem Bindungsabstand im Vergleich zu der Bindung der Sauerstoffatome (O^{x6}) der gleichen Gruppe in 3-Position. Die Bindungsabstände sind in Tabelle 3-51 festgehalten. Die Koordinationsumgebung am Titankation ist in Abbildung 3-54 gezeigt.

Tabelle 3-51: Ti-O-Bindungsabstände in [Ti(c-Ca)44(dmsc)] · DMSO.

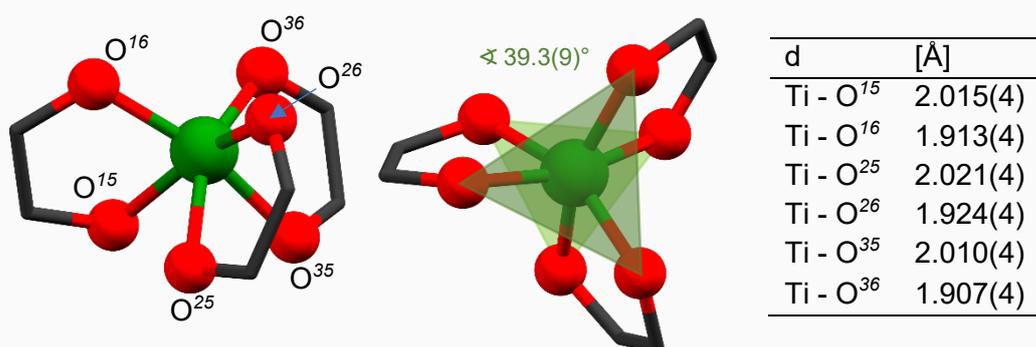


Abbildung 3-54: Koordinationsumgebung am Ti(IV)-Kation in [Ti(c-Ca)44(dmsc)] · DMSO. Links: Seitenansicht. Mitte: Aufsicht.

Die Koordinationsgeometrie am Ti-Kation ist trigonal antiprismatisch. Die inneren und äußeren Sauerstoffatome liegen jeweils in den trigonalen Flächen. Diese sind mit einem Winkel von 2.7(5)° fast planar zueinander ausgerichtet und um 39.3(9)° verdreht. Diese Verzerrung ergibt sich aus den kleinen Bisswinkeln der Catechol-Einheiten von etwa 79.0(6)°.

Tabelle 3-52: Ca-O- und Ca-N-Bindungsabstände in [Ti(c-Ca)44(dmsc)] · DMSO.

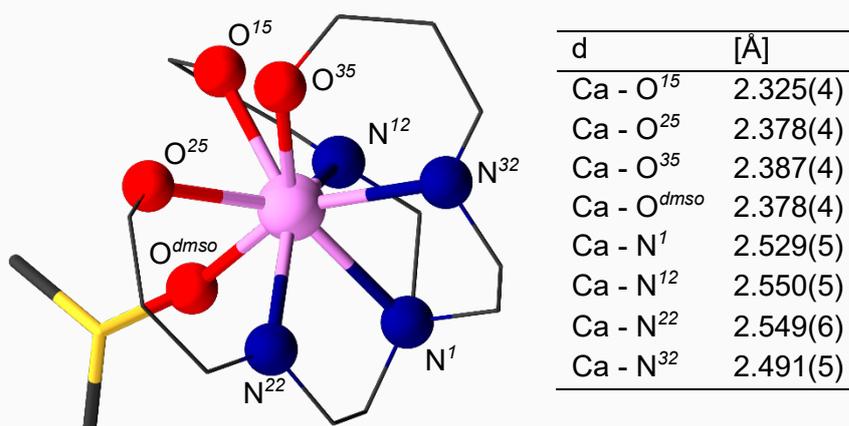


Abbildung 3-55: Koordinationsumgebung am Ca(II)-Kation in [Ti(c-Ca)44(dmsc)] · DMSO.

Das Ca-Kation wird von den drei inneren Sauerstoffatomen, allen Stickstoffatomen der TREN-Basis, sowie einem Sauerstoffatom eines DMSO-Moleküls koordiniert. Es liegt also mit der Koordinationszahl acht vor. Die Koordinationsumgebung am Ca-Kation wird in Abbildung 3-55 dargestellt. Die Ca-O- und Ca-N-Bindungsabstände können Tabelle 3-52 entnommen werden. Die Ca-O-Abstände sind im Vergleich zu den Ca-N-Abstände verkürzt.

Mit der in Kapitel 3.1.4 gezeigten Methode werden die Winkel zwischen den Flächen je dreier Atome der Koordinationsumgebung mit den Flächenwinkel für ideale Koordinationspolyeder der Koordinationszahl acht verglichen. Die idealen und gemessenen Winkel χ und ϕ werden in Tabelle 3-53 angegeben.

Tabelle 3-53: Vergleich der beobachteten Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Ca(II) in $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}(\text{dms})] \cdot \text{DMSO}$ und idealer Polyederwinkel für die Koordinationszahl acht.^[74]

Winkel	Werte ideales Polyeder			Beobachtete Werte	
	DOD [°]	QAP [°]	ZÜTP [°]	Ebenen	\angle [°]
1(57)3	29.5	0.0	21.8	$N^1(N^{32}N^{22})O^{25}$	51.8(1)
2(68)4	29.5	52.4	48.2	$O^{dms}(N^{12}O^{35})O^{15}$	23.8(1)
2(58)3	29.5	52.4	48.2	$O^{dms}(N^{32}O^{35})O^{25}$	68.3(3)
1(67)4	29.5	0.0	0.0	$N^1(N^{12}N^{22})O^{15}$	50.8(2)
φ	0.0	24.5	14.1	-	14.0(1)

Insgesamt liegt eine deutliche Verzerrung der Koordinationsgeometrie im Vergleich zu den idealen Polyedern vor. Drei Winkel weichen stark von den idealen Winkeln ab. Diese Verzerrung resultiert aus der geringen Flexibilität der TREN-Gruppe einerseits und andererseits aus den unterschiedlichen Bindungsabständen für die Ca-N- und Ca-O-Bindungen.

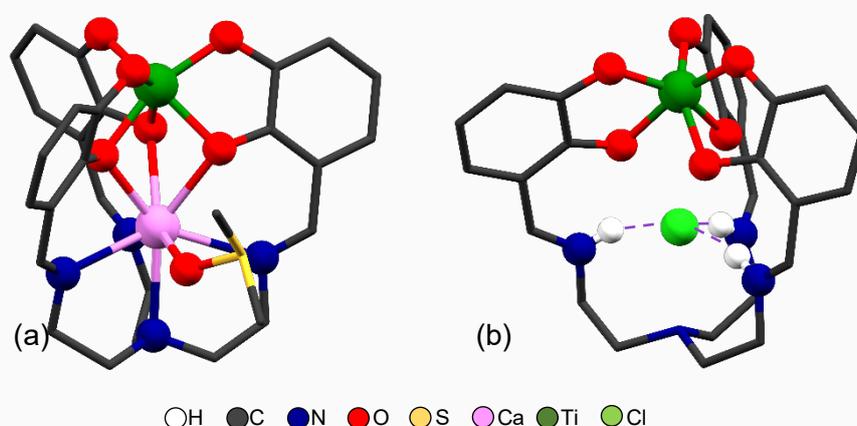


Abbildung 3-56: Vergleich der beiden möglichen kristallographischen Lösungen der gemessenen Diffraktion des Kristalls von Verbindung (a) $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}(\text{dms})] \cdot \text{DMSO}$ vs. (b) der hypothetischen Kristallstruktur von Verbindung $[\text{Ti}(\text{c-Cl})(\text{H}_3)\mathbf{44}] \cdot 2 \text{DMSO}$. links: Darstellung der Wasserstoffbrücken in violett. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die übrigen Wasserstoffatome und kokristallisierenden DMSO-Moleküle.

Eine alternative kristallographische Lösung für den eben vorgestellten Datensatz, der nach der Diffraktion des gemessenen Kristalls von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}(\text{dms})] \cdot \text{DMSO}$ erhalten wurde, wäre das hypothetische Molekül der Verbindung $[\text{Ti}(\text{c-Cl})(\text{H}_3)\mathbf{44}] \cdot 2 \text{DMSO}$. Dabei würde es sich um einen Trisiminium-Komplex handeln, der bereits mittels NMR-Methoden und ESI-MS nachgewiesen wurde, bei dem zusätzlich statt des Ca-Kations ein Chlorid-Anion in die TREN-Cavität eingelagert wäre. Hierzu könnte das Chloridanion drei Wasserstoffbrücken zu den Protonen der Iminium-Gruppen eingehen (Abbildung 3-56).

Auch diese Lösung würde zu einem ladungsneutralen Komplex führen, in dem der Ligand als Trisiminiumspezies und den sechs deprotonierten Sauerstoffatomen formal 3- geladen wäre. Das Titankation trüge eine positive Ladung von +4 bei, sodass mit einem eingelagerten Chlorid-Anion die Verbindung neutralgeladen wäre. Die Elektronenanzahl von Cl^- und Ca^{2+} unterscheiden sich nicht. Allerdings kann anhand ausgewählter kristallographischer Güteparameter klar gemacht werden, dass es sich um den Ti-Ca-Komplex handeln muss (Tabelle 3-54).

Tabelle 3-54: Vergleich ausgewählter Güterfaktoren für die beiden kristallographische Lösungen der gemessenen Diffraktion des Kristalls von Verbindung (Ca) [Ti(c-Ca)**44**(dmsO)] · DMSO vs. (Cl) der möglichen Lösungen der hypothetischen Verbindung [Ti(c-Cl)(H₃)**44**] · 2 DMSO. IAM: independent atom modell, NoSpherA2: non-sphärische Refinement-Methode^{[82], [83, 84]}

Parameter	IAM (Ca)	IAM (Cl)	NoSpherA2 (Ca)	NoSpherA2 (Cl)
R ₁	3.69	4.79	3.09	4.62
wR2	10.11	13.99	7.88	13.64
Max. Restdichte	0.427	1.367	0.360	1.487
Min. Restdichte	-0.457	-0.629	-0.388	-0.519
RMS Restdichte	0.068	0.084	0.064	0.086

Aber auch chemisch ist die Einlagerung eines Anions in die TREN-Gruppe unwahrscheinlich. Das zentrale Stickstoffatom liegt mit sp₃-Hybridisierung vor und wegen der fixierten Geometrie des Liganden, kann das freie Elektronenpaar nur in die Richtung des eingelagerten Ca²⁺ orientiert sein. Wäre ein Anion statt einem Kation eingelagert, würde eine elektrostatische Abstoßung mit dem freien Elektronenpaar auftreten.

ALBRECHT et al. haben einen vergleichbaren Komplex Na[Ga(c-Na)**44**] beschrieben, bei dem statt dem Ti-Kation ein Ga-Kation in der κ⁶O-Koordination der Catecholgruppen des Liganden gebunden und ein Natriumkation in die TREN-Tasche eingelagert wurde.^[53] Daher wurde versucht, weitere geeignete Metallkationen Mⁿ⁺ in einem [Ti(c-Mⁿ⁺)**44**]ⁿ⁻² Komplex einzulagern. Um einen möglichen Ladungsausgleich ohne weitere Kationen und Anionen zu erzielen, wurden neben den bereits erwähnten Kationen (Mg²⁺ aus **53**, Zn²⁺ aus **56**, Cu²⁺ aus **57**) auch Chloride weiterer zweiwertiger Kationen (MnCl₂ · 4 H₂O (**59**), CoCl₂ · 6 H₂O (**60**) und FeCl₂ · 4 H₂O (**12**) in analogen Reaktion mit Ligand **44** und TiO(acac)₂ (**30**) in DMSO umgesetzt. Wegen den paramagnetischen Eigenschaften der Salze **58**, **59** und **12** waren keine NMR-Experimenten möglich.

Wird nach der Umsetzung von Ligand **44**, TiO(acac)₂ (**30**) und **59** über 10 min und 130°C in DMSO das Lösungsmittel langsam verdampft, werden schwach beugende Prismen erhalten, die in Abhängigkeit ihrer räumlichen Orientierung orange oder grün sind. Sie kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe P2₁/m. Die Kristalle der Verbindung [Ti(H₃)**44**]₂[MnCl₄] · 4 DMSO liegen mit zwei Molekülen in der Elementarzelle vor (Abbildung 3-57). Die Gitterparameter sind in Tabelle 3-55 angegeben.

Tabelle 3-55: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $[\text{Ti}(\text{H}_3\mathbf{44})_2][\text{MnCl}_4] \cdot 4 \text{ DMSO}$.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
9.970(2)	31.877(6)	11.597(2)	98.98(3)	3640.5(13)	2	½

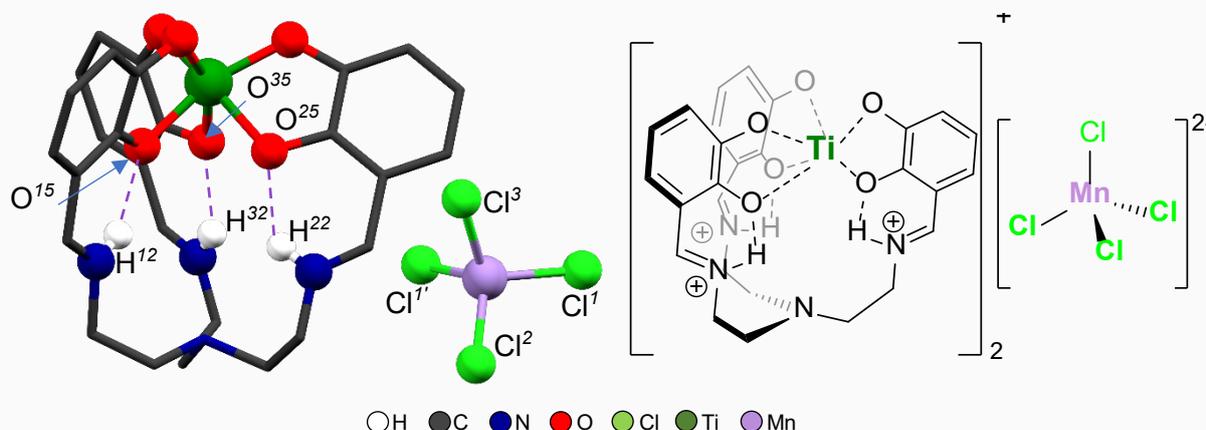


Abbildung 3-57: Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_3\mathbf{44})_2][\text{MnCl}_4] \cdot 4 \text{ DMSO}$. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und kokristallisierte DMSO-Moleküle nicht dargestellt. Wasserstoffbrücken sind als violette, gestrichelte Linien gezeigt.

Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Ti(IV)-Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3\mathbf{44})]^+$ des Liganden **44**, bei dem allen iminischen Stickstoffatome protoniert als Iminium vorliegen, zwei kokristallisierten DMSO-Molekülen und einem „ MnCl_4 “-Fragment. Das vierte Chloratom vom Anion MnCl_4^{2-} wird über die Spiegelung an der m-Ebene, auf welcher der Mn(II)-Kern und die beiden anderen Chloratome liegen, symmetrierzeugt. In Abbildung 3-58 ist die Packung im Kristall in Blickrichtung der a-Achse dargestellt.

Tabelle 3-56: Ladungsbilanz für Verbindung $[\text{Ti}(\text{H}_3\mathbf{44})_2][\text{MnCl}_4] \cdot 4 \text{ DMSO}$.

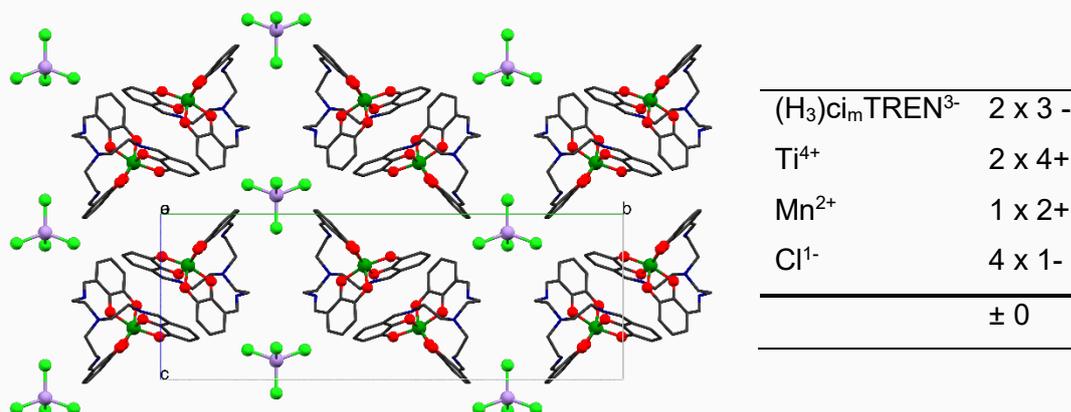


Abbildung 3-58: Packung im Kristall der Verbindung $[\text{Ti}(\text{H}_3\mathbf{44})_2][\text{MnCl}_4] \cdot 4 \text{ DMSO}$ in Blickrichtung der a-Achse. Darstellung ohne kokristallisierte DMSO für eine bessere Übersichtlichkeit.

Die $\kappa^6\text{O}$ -Koordination am Ti-Kation über alle deprotonierten Catecholsauerstoffatome und die Stabilisierung über drei Iminium-Spezies führt zu dem kationischen Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3\mathbf{44})]^+$ und entspricht dem Strukturpostulat, das für alle analogen Umsetzungen zuvor über ¹H-NMR-Methoden formuliert wurde. Vier Moleküle des Komplexes $[\text{Ti}(\text{H}_3\mathbf{44})]^+$ liegen in der

Elementarzelle vor. Das MnCl_4^{2-} -Anion liegt zweimal vor und sorgt so für die neutrale Ladung (Tabelle 3-56).

Die Koordinationsumgebung am Ti-Kation wird durch drei Wasserstoffbrücken ausgehend von den Iminiumgruppen ($\text{N}^{\text{x}2}$, $\text{H}^{\text{x}2}$), bei denen jeweils das innere Sauerstoffatom ($\text{O}^{\text{x}5}$) der Catecholgruppen (2-Position) die Akzeptoren sind, stabilisiert. Die Abstände und Winkel innerhalb dieser Wasserstoffbrücken, werden in Tabelle 3-57 angegeben (vgl. Abbildung 3-57).

Tabelle 3-57: Liste der Wasserstoffbrücken in $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]_2[\text{MnCl}_4] \cdot 4 \text{ DMSO}$.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	\sphericalangle D-H...A [°]
N ¹²	H ¹²	O ²⁵	0.860(1)	1.989(3)	137.4(1)
N ²²	H ²²	O ²⁵	0.860(1)	1.915(2)	137.3(2)
N ³²	H ³²	O ³⁵	0.860(1)	1.970(3)	136.1(2)

Die Ti-O-Abstände sind für die inneren Sauerstoffatome (2-Positionen) etwas länger als für die äußeren Ti-O-Abstände (3-Positionen, Tabelle 3-58). In Abbildung 3-59 ist das Koordinationspolyeder am Ti-Kation gezeigt. Die inneren und äußeren Sauerstoffatome ordnen sich in zwei Ebene mit einem Winkel von $1.4(4)^\circ$ planar zueinander an. Die trigonalen Flächen, die durch die inneren bzw. äußeren Sauerstoffatome aufgespannt werden, sind um $42.3(5)^\circ$ zu einander verdreht. Ursächlich für diese Geometrie sind die kleinen Bisswinkel ($79.6(7)^\circ$) der Catecholgruppen. Wie für die Verbindung $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}(\text{dmsO})] \cdot \text{DMSO}$ kann hier die Koordinationsumgebung am Ti-Kation als verzerrt trigonales Antiprisma beschrieben werden.

Tabelle 3-58: Ti-O-Bindungsabstände in $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]_2[\text{MnCl}_4] \cdot 4 \text{ DMSO}$.

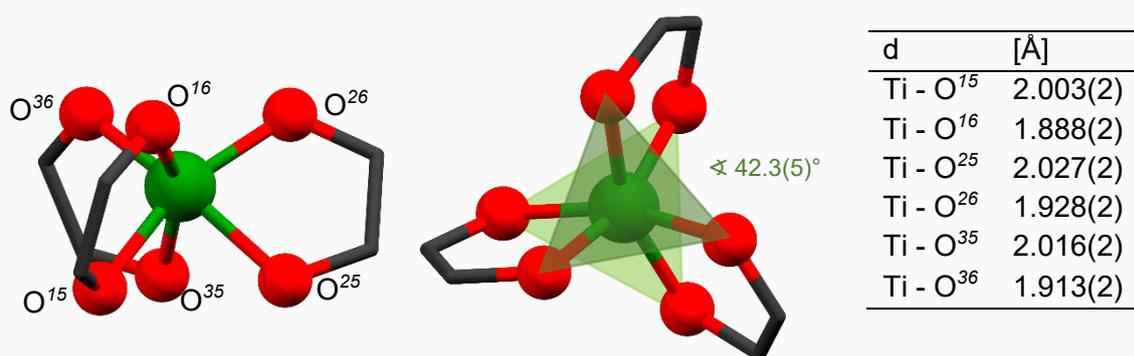
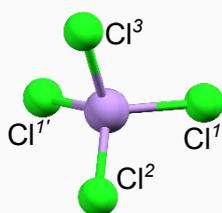


Abbildung 3-59: : Koordinationsumgebung am Ti(IV)-Kation in $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]_2[\text{MnCl}_4] \cdot 4 \text{ DMSO}$. Links: Seitenansicht. Mitte: Aufsicht.

Die Koordinationsumgebung am anionischen Komplex $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ ist ein leicht verzerrtes Tetraeder (Abbildung 3-60). Die leichte Verzerrung ergibt sich aus geringfügigen Unterschieden in Mn-Cl-Bindungsabständen und den Bindungswinkeln, die in Tabelle 3-59 aufgelistet sind.

Tabelle 3-59: Mn-Cl-Bindungsabstände und -winkel in $[\text{Ti}(\text{H}_3\mathbf{44})_2[\text{MnCl}_4] \cdot 4 \text{ DMSO}]$.



d	[Å]	\angle	[°]
Mn - Cl ¹	2.291(1)	Cl ¹ - Mn - Cl ^{1'}	118.4(9)
Mn - Cl ²	2.381(2)	Cl ¹ - Mn - Cl ²	105.2(5)
Mn - Cl ³	2.278(9)	Cl ¹ - Mn - Cl ³	108.7(8)
Mn - Cl ^{1'}	2.291(1)	Cl ² - Mn - Cl ³	110.5(9)
		Cl ^{1'} - Mn - Cl ²	108.6(4)
		Cl ^{1'} - Mn - Cl ³	108.7(9)

Abbildung 3-60: Koordinationsumgebung am Mn(II)-Kation in $[\text{Ti}(\text{H}_3\mathbf{44})_2[\text{MnCl}_4] \cdot 2 \text{ DMSO}]$.

Anhand einer EDX-Messung (Abbildung A 47) kann die elementare Zusammensetzung von $[\text{Ti}(\text{H}_3\mathbf{44})_2[\text{MnCl}_4] \cdot 4 \text{ DMSO}]$ qualitativ bestätigt werden.

Nach etwa 3 Wochen und langsamen Verdampfen des Lösungsmittels werden nach der Umsetzung von ZnCl_2 (**56**) mit Ligand **44** und $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) sehr kleine, schwach beugende Kristalle erhalten, für die mittels SCXRD eine Strukturaufklärung möglich ist. Die orangen Kristalle der Verbindung $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})((\text{H}_2)\text{-Ltren})\}_2] \cdot 2 \text{ DMSO}$ (**61**) liegen mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und zwei Molekülen in der Elementarzelle vor. Allerdings war eine Lösung der Struktur nur möglich, indem der Symmetrieabstieg von $P2_1/c$ auf $P2_1$ vorgenommen und gleichzeitig ein Zwillingsgesetz (Inversion) angewendet wurde. Ursache ist wahrscheinlich eine Fehlordnung der Lösungsmittelmoleküle. Die angegebenen Gitterparameter von **61** entsprechen deshalb der Lösung in $P2_1$ (Tabelle 3-60). Die Kristallstruktur von **61** ist in Abbildung 3-61 zusammen mit einer schematischen Darstellung gezeigt.

Tabelle 3-60: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})((\text{H}_2)\text{-Ltren})\}_2] \cdot 2 \text{ DMSO}$ (**61**)

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
11.417(2)	18.763(4)	14.416(3)	104.86(3)	2984.81	2	1

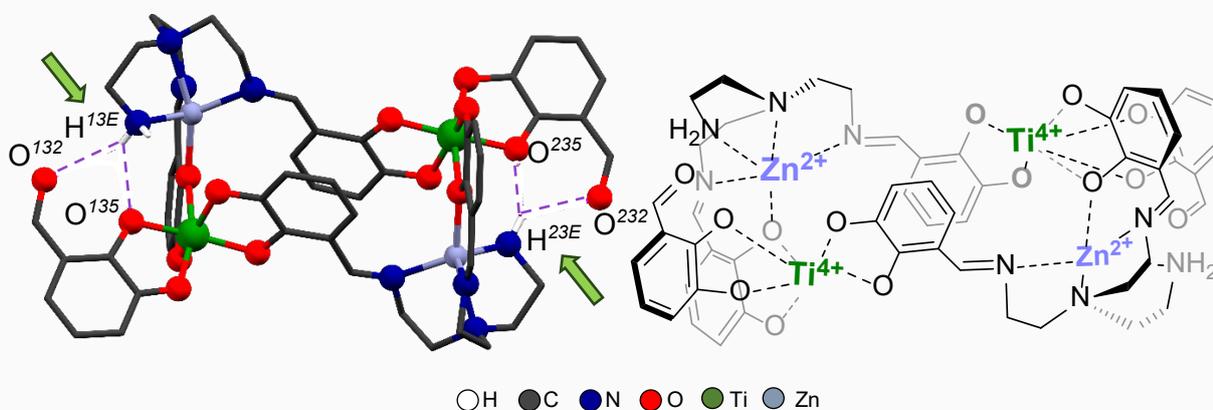


Abbildung 3-61: Kristallstruktur von $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})((\text{H}_2)\text{-Ltren})\}_2] \cdot 2 \text{ DMSO}$ (**61**). Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und kokristallisierte DMSO-Moleküle nicht dargestellt. Wasserstoffbrücken sind als violette, gestrichelte Linien gezeichnet.

Bei **61** handelt es sich um einen dimeren Komplex des Liganden $(H_2)\text{-Ltren}^{4-}$, der sich durch die partielle (einfache) Retro-SCHIFFSche Reaktion von Ligand **44** gebildet hat (grüne Pfeile). Dabei liegt je ein Zn(II) -Kation in der TREN-Cavität der Liganden, die sich nunmehr aus zwei iminischen, der zentralen und einer endständigen aminischen N-Funktionalität zusammensetzt. Je ein Ligandenarm pro Ligand koordiniert über beide Sauerstoffatome der Catecholgruppe an je ein Ti(IV) -Kation. Ein Ligandenarm koordiniert dabei über das innere Sauerstoffatom verbrückend an das Zn - und das Ti -Kation der gemeinsamen Komplexhälfte. Der zweite Ligandenarm des gleichen Monomers ist durch Drehung der C-C^{aryl} -Bindung die Catecholgruppe zum zweiten Ti -Kern hin so verdreht, dass diese jenen koordinieren kann. Darüber hinaus bindet pro Ti -Kation die phenolatische Spezies des 2.3-Dihydroxybenzaldehyds ca^{2-} als Coligand, welches das zweite Zersetzungsprodukt der Retro-SCHIFFSchen Reaktion darstellt. Die asymmetrische Einheit wird durch das vollständige Dimer und zwei kokristallisierte DMSO -Moleküle gebildet. Zur Verdeutlichung der Zusammensetzung von **61** sind die Gestalt des Liganden $(H_6)\text{-Ltren}^0$ und eine Molekülhälfte (das formale Monomer) des Dimers in Abbildung 3-62 dargestellt.

Tabelle 3-61: Ladungsbilanz für Verbindung $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}\}_2] \cdot 2 \text{DMSO}$ (**61**).

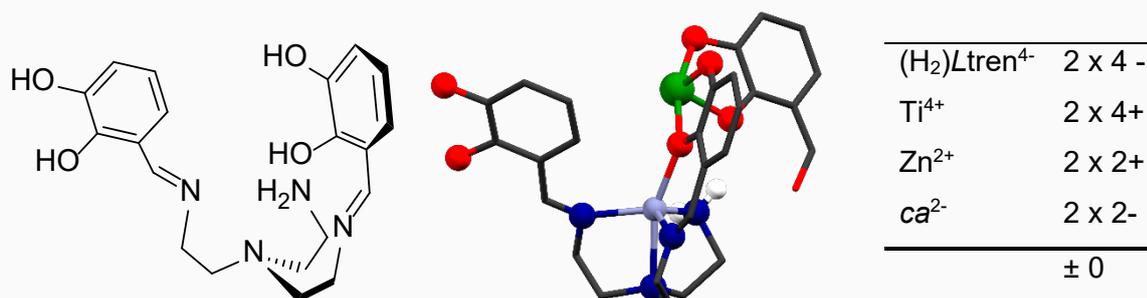


Abbildung 3-62: Schematische Darstellung des Liganden $(H_6)\text{-Ltren}^0$ und das formale Monomer im Dimer der Kristallstruktur von $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}\}_2] \cdot 2 \text{DMSO}$ (**61**).

Die Ladungsbilanz für $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}\}_2] \cdot 2 \text{DMSO}$ (**61**) ist in Tabelle 3-61 dargestellt. Die OH-Gruppen der Catecholeinheiten des Ligand $(H_2)\text{-Ltren}^{4-}$ sind vollständig deprotoniert, sodass der Ligand eine formale Ladung von 4- besitzt. Coligand ca^{2-} ist vollständig deprotoniert und damit zweifach negativ geladen. Die Ti(IV) - und Zn(II) -Kationen gleichen insgesamt die Ladung aus.

Zur Stabilisierung der Koordination ist je eine Wasserstoffbrücke zwischen der aminischen TREN-Funktion (N^{132} , H^{13E} bzw. N^{232} , H^{23E}) und den Sauerstoffatomen der 2-Position des Coligand ca^{2-} (O^{135} bzw. O^{235}) mit Abständen von 2.203(13) Å ausgebildet (Abbildung 3-61, violette Linien). Dazu liegen die aldehydischen Sauerstoffatome mit Abständen von 2.514 (13) Å zum gleichen aminischen Proton in schwachen Wasserstoffbrücken vor (Abbildung 3-61, magentafarbene Linien). Zusätzlich wird die Struktur von **61** stabilisiert, indem sich π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den beiden Catecholgruppen ausbilden, die jeweils

zum anderen Ti-Kation verdreht sind (Abbildung 3-63). Diese liegen mit einem mittleren Abstand von 3.44(4) Å parallel zueinander.

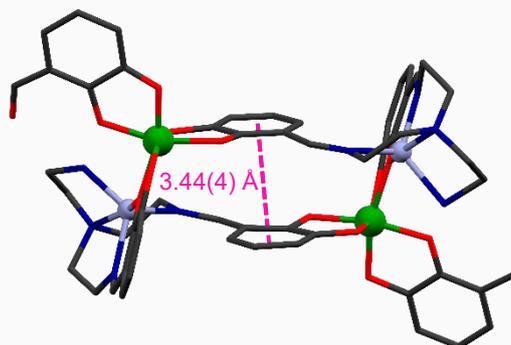


Abbildung 3-63: Darstellung der π - π -Stapelwechselwirkung in $[[\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}]_2] \cdot 2 \text{ DMSO}$ (**61**) (magentafarbene gestrichelte Linie).

In Abbildung 3-64 ist exemplarisch die Koordinationsumgebung am Ti^1 dargestellt. Die Bindungslängen der Ti-O-Bindungen sind in Tabelle 3-62 zusammengestellt. Die Koordinationspolyeder der beiden Ti-Kationen sind erneut trigonal antiprismatisch. Die Sauerstoffdonoren der 2-Positionen bzw. 3-Positionen der jeweiligen Catecholgruppen liegen dabei jeweils auf zwei Ebenen, die mit Winkeln von 2.4(4) bzw. 5.4(4) fast zueinander planar stehen. Die Ti-O-Bindungsabstände sind in Tabelle 3-62 eingetragen und sind annähernd gleich lang. Die Anordnung der Donoratome als trigonales Antiprisma resultiert abermals aus den kleinen Bisswinkel ($79.38(24)^\circ$ bzw. $79.4(4)^\circ$) der Catecholgruppen.

Tabelle 3-62: Ti-O-Bindungsabstände in $[[\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}]_2] \cdot 2 \text{ DMSO}$ (**61**). Die Donoratome der Coliganden ca^{2-} sind mit * gekennzeichnet.

d	[Å]	d	[Å]
$\text{Ti}^1 - \text{O}^{115}$	2.078(2)	$\text{Ti}^2 - \text{O}^{215}$	2.089(3)
$\text{Ti}^1 - \text{O}^{116}$	1.855(2)	$\text{Ti}^2 - \text{O}^{216}$	1.974(2)
$\text{Ti}^1 - \text{O}^{225}$	1.949(3)	$\text{Ti}^2 - \text{O}^{125}$	1.982(2)
$\text{Ti}^1 - \text{O}^{226}$	1.891(3)	$\text{Ti}^2 - \text{O}^{126}$	1.974(3)
$\text{Ti}^1 - \text{O}^{135^*}$	1.984(3)	$\text{Ti}^2 - \text{O}^{235^*}$	1.933(3)
$\text{Ti}^1 - \text{O}^{136^*}$	1.974(2)	$\text{Ti}^2 - \text{O}^{236^*}$	1.949(3)

Abbildung 3-64: Koordinationsumgebung an den Ti(IV)-Kationen in $[[\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}]_2] \cdot 2 \text{ DMSO}$ (**61**). Exemplarisch für Ti^1 Links: Seitenansicht. Mitte: Aufsicht.

In Tabelle 3-63 sind die Zn-N- und Zn-O-Bindungswinkel festgehalten. In Abbildung 3-65 ist die Koordinationsumgebung an den Zn-Kationen exemplarisch für Zn^2 gezeigt. Die Bindungslängen der Zn-O- und Zn-N-Bindungen sind etwa gleich und bewegen sich in der Größenordnung von 2.12(11) Å. Die beiden Abstände zu den zentralen Stickstoffatomen N^{x0}

sind erwartungsgemäß jeweils etwas länger als die übrigen Bindungen des gleichen Zn-Kations.

Tabelle 3-63: Zn-N- und Zn-O-Bindungsabstände in $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}\}_2] \cdot 2 \text{ DMSO}$ (**61**).

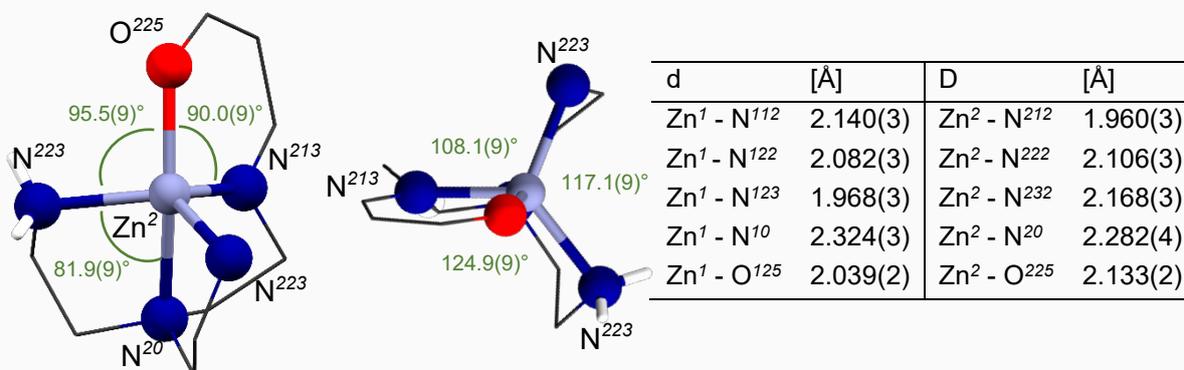


Abbildung 3-65: Koordinationsumgebung an den Zn(II)-Kationen in $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}\}_2] \cdot 2 \text{ DMSO}$ (**61**). Exemplarisch für Zn². Links: Seitenansicht. Mitte: Aufsicht. In Grün: Ausgewählte Bindungswinkel.

Zusammen mit den angegebenen Bindungswinkeln kann festgestellt werden, dass die Polyeder um die Zn-Kerne als leicht verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden können.

Die Kristallstruktur von **61** zeigt erneut die Schwachstelle der iminischen Liganden. Diese können womöglich auch unter physiologischen Bedingungen in der Anwendung des PET-Scans in Anwesenheit von Wasser als Lösungsmittel in Blut und Serum und von Lewissäuren zu Stabilitätsproblemen führen. Die iminische Bindung ist also auch für die TREN-basierten Liganden anfällig gegenüber der Retro-SCHIFF'schen Reaktion, um eine Stabilität bis zur Adressierung eines Zielgewebes sicherzustellen. Die Ursache, wann es zu einem Bruch der iminischen Bindung kommt, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht final geklärt werden.

3.2.2.2 Koordinationsverbindung mit $(H_6)Br_3Cl_mTREN$

Die Übertragung der Ergebnisse der Umsetzung von Ligand **44** mit $TiO(acac)_2$ (**30**) in Anwesenheit weiterer Kationen (insbesondere Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} und Y^{3+}) wurde dennoch auch für die beiden weiteren iminischen Liganden $(H_6)Br_3Cl_mTREN$ (**49**) und $(H_3)Br_3Me_3Cl_mTREN$ (**51**) versucht.

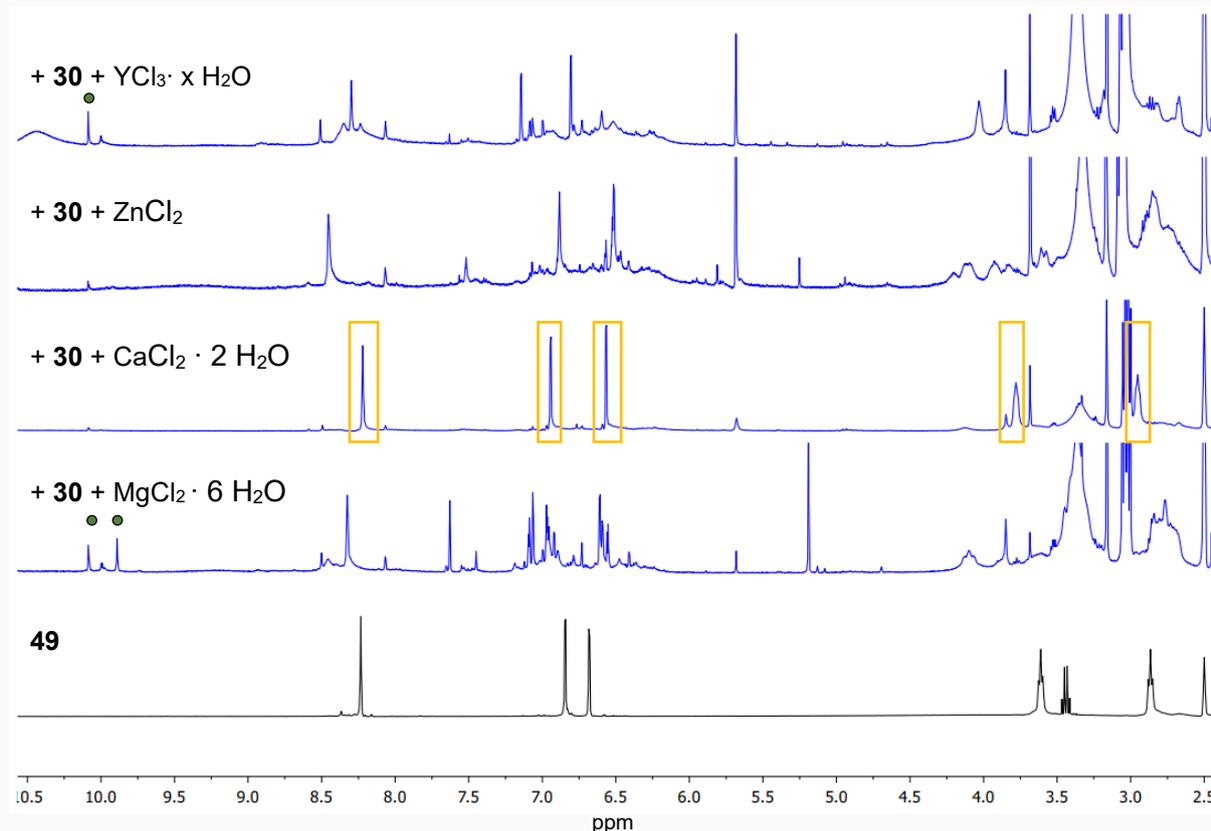


Abbildung 3-66: Ausschnitte der 1H -NMR-Spektren (400 MHz, $DMSO-d_6$) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $(H_6)Br_3Cl_mTREN$ (**49**) mit $TiO(acac)_2$ (**30**) und $YCl_3 \cdot x H_2O$ (**58**), **44** mit **30** und $ZnCl_2 \cdot 2 H_2O$ (**56**), **44** mit **30** und $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ (**55**), **44** mit **30** und $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ (**53**), sowie von Ligand **44** (schwarz).

In Abbildung 3-66 sind die 1H -NMR-Spektren der Umsetzungen von Ligand $(H_6)Br_3Cl_mTREN$ (**49**) mit $TiO(acac)$ (**30**) in $DMSO-d_6$ über 10 min bei $130^\circ C$ und in Anwesenheit von $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ (**53**), $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ (**55**), $ZnCl_2$ (**56**) bzw. $YCl_3 \cdot x H_2O$ (**58**) und je zusätzlich NEt_3 (**34**) als Base gegenübergestellt. Die vollständigen Spektren sind im Anhang (Abbildung A 15) dargestellt. In allen Spektren der Reaktionsgemische kann festgestellt werden, dass die Umsetzung des Liganden vollständig war. Im Gegensatz zu den Reaktionen des Liganden **44** werden keine charakteristischen Signale erhalten, die auf die Entstehung von Iminium-Spezies hindeuten würden (Dubletts mit typischen Kopplungskonstanten). In Anwesenheit von $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ (**53**) scheinen sich mehrere dominante Spezies oder eine Verbindung ohne höhere Symmetrie zu bilden, da mehrere tieffeldverschobene Signale beobachtet werden, deren chemische Verschiebung für iminische und aromatischen Protonen typisch sind. Die drei übrigen Reaktion scheinen je ein Hauptprodukt aufzuweisen, da jeweils

ein dominanter, einfacher Signalsatz erhalten wird, der darauf hindeutet, dass sich jeweils C₃-symmetrische Verbindungen gebildet haben könnten. Dass zwei unterschiedliche Koordinationsverbindungen entstehen, zeigen die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für die tieffeldverschobenen Signale der iminischen Gruppen (8.6 – 8.0 ppm) und aromatischen Protonen (7.4 – 6.4 ppm). Die Spektren der Umsetzungen in Gegenwart von ZnCl₂ (**56**) bzw. YCl₃ · x H₂O (**58**) weisen zudem noch weniger intensive Signale weiterer Verbindungen auf, die sich in diesen Bereich überlagern. In einigen Umsetzungen werden charakteristische Signale für 2,3-Dihydroxyaldehyd (grüne Markierung) erhalten, welche die partielle Zersetzung des Liganden anzeigen.

Dagegen ist die Umsetzung mit CaCl₂ · 2 H₂O (**55**) selektiv, weil nur ein einziger einfacher Signalsatz erhalten wird, der sich in allen Signalen von dem freien Liganden unterscheidet (Abbildung 3-66, orange Kästen). In Abbildung 3-67 ist dieser neue Signalsatz in Vergrößerung gezeigt. Das Restprotonensignal des Lösungsmittels ist mit einem * markiert.

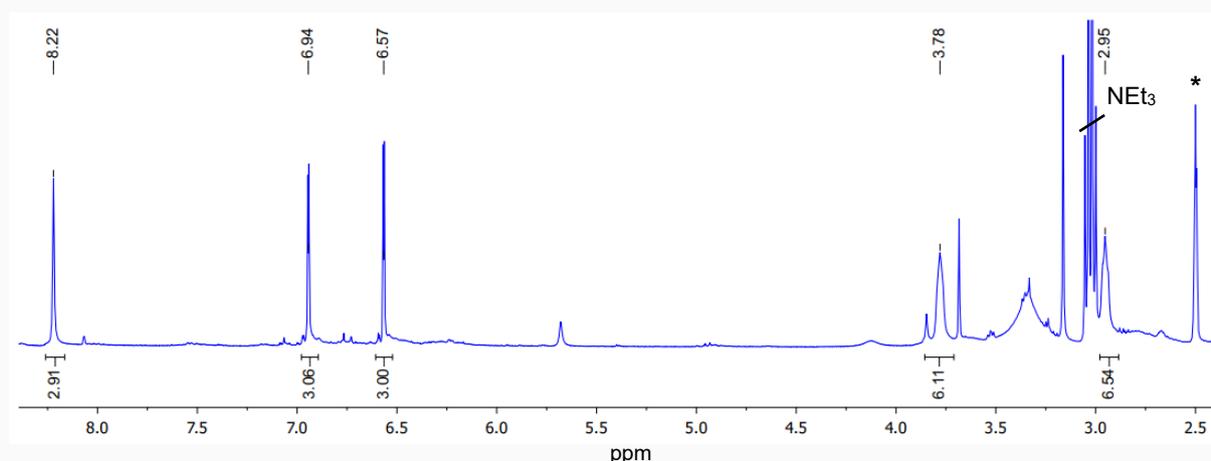
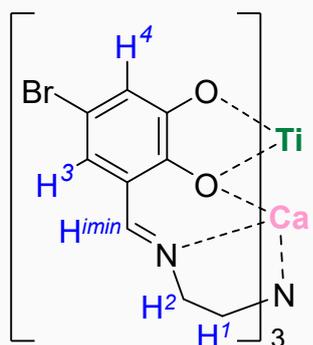


Abbildung 3-67: Ausschnitte des ¹H-NMR-Spektrums (400 MHz, DMSO-d₆) der Reaktionen des Liganden (H₆)Br₃Cl_mTREN (**49**) mit TiO(acac)₂ (**30**) und CaCl₂ · 2 H₂O (**55**).

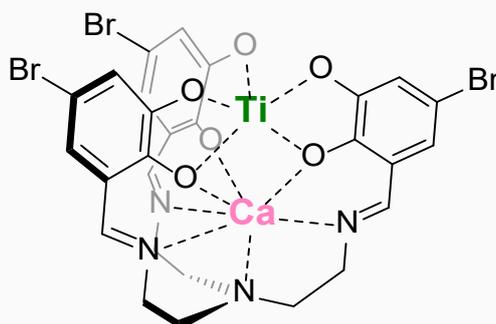
Bei einer chemischen Verschiebung von 8.22 ppm liegt ein Singulett, welches der iminischen Gruppe H^{imin} zugeordnet wird. Die beiden Dubletts mit einer *J*-Kopplungskonstante von 2.2 Hz bei 6.94 ppm und 6.57 ppm werden durch die aromatischen Protonen der Catecholgruppen erzeugt. Die beiden breiten Signale bei 3.78 ppm und 2.95 ppm können für die beiden unterschiedlichen Methylenheiten der Ethylenlinker im TREN-Rückgrat gefunden werden. Alle zugeordneten Signale sind in Tabelle 3-64 eingetragen und werden für die Formulierung eines Strukturpostulats des Reaktionsprodukts (Schema 3-23) verwendet.

Tabelle 3-64: Zuordnung der Signale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{49}]$.



δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	Zuordn.
8.22	3	s		H^{imin}
6.94	3	d	2.2	H^4
6.57	3	d	2.2	H^3
3.78	6	b		H^2
2.95	6	b		H^1

Da die chemischen Verschiebungen insbesondere für die Signale des Methylengruppen H^{imin} , H^2 und H^1 fast identisch mit den analogen Signalen von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}]$ sind und die Verschiebung der Protonensignale der Catecholgruppen deutlich zu den Signalen des freien Liganden ausfallen, kann davon ausgegangen werden, dass das Reaktionsprodukt der Komplex $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{49}]$ ist. Dabei würde es sich um einen heterobimetallischen Koordinationsverbindung handeln, bei der $\text{Ti}(\text{IV})$ in einer κ^6 -Koordination der Catecholsauerstoffatome und ein $\text{Ca}(\text{II})$ -Kation in der $\kappa^3\text{O}-\kappa^4\text{N}$ -Cavität der TREN-Tasche vorliegt (Schema 3-23).



Schema 3-23: Strukturpostulat des Produktes $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{49}]$ der Umsetzung von Ligand **49** mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**).

Nach etwa einem Tag bilden sich bei der Umsetzung von Ligand **49** mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) sowie $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) Einkristalle der Verbindung $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{49}(\text{dms})] \cdot \text{DMSO}$, die für eine röntgenographische Strukturaufklärung geeignet sind. Die Kristalle sind mehrfach meroedrisch verzwilligt (Abbildung 3-68). Sie liegen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem monoklinen Winkel von $\beta = 90.00(3)^\circ$ und mit den Gitterparametern vor, die in Tabelle 3-65 angegeben sind. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3-69 dargestellt.

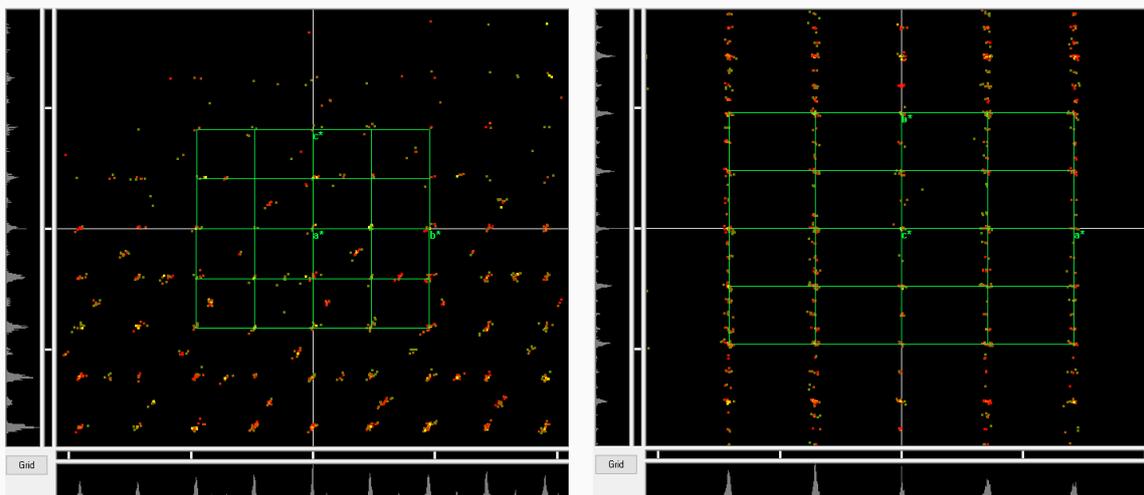


Abbildung 3-68: Darstellung des reziproken Raumdiagramms der Ebenen (v. links) senkrecht a bzw. c.^[85]

Tabelle 3-65: Gitterkonstanten der Elementarzelle von [Ti(c-Ca)**49**(dmsu)] · DMSO.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
21.545(4)	14.486(3)	25.034(5)	90.00(3)	7813.26	8	2

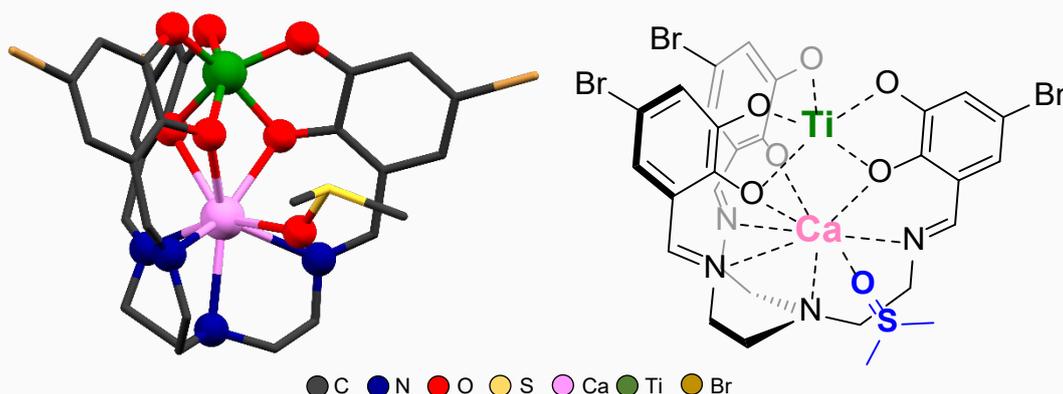


Abbildung 3-69: Kristallstruktur von [Ti(c-Ca)**49**(dmsu)] · DMSO. Für eine besserer Übersichtlichkeit ist auf Darstellung der Wasserstoffatome und kokristallisierte DMSO-Moleküle verzichtet. Das koordinierende DMSO-Molekül ist in der schematischen Abbildung blau dargestellt.

Bei [Ti(c-Ca)**49**(dmsu)] handelt es sich um den analogen Komplex zu [Ti(c-Ca)**44**(dmsu)] mit Ligand **49**³⁻, der im Wesentlichen das in Schema gezeigte Strukturpostulat erfüllt, dass mittels ¹H-NMR-Daten formuliert wurde. Zusätzlich zu dieser Struktur liegt ein Molekül DMSO je Komplex zusätzlich am Ca-Kation als Coligand koordiniert vor. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen des Komplexes [Ti(c-Ca)**49**(dmsu)] und zusätzlich weiteren kokristallisierten mehrfach fehlgeordneten DMSO-Molekülen. Zur Bestimmung ihrer Anzahl, wurde die Restelektronendichte mit Hilfe der *Squeeze*-Funktion in *Platon*^[86] während des Verfeinerungsprozesses kalkuliert. Die Restelektronendichte der gesamten Zelle nach Verfeinerung aller übrigen Atome beträgt 280 Elektronen auf einem Volumen von 880 Å³. Diese kann mit acht Molekülen kokristallisierten DMSO pro Zelle erklärt werden, sodass zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit liegen.

Die Ti-Ca-Abstände betragen 3.267(7) Å bzw. 3.265(7) und sind damit innerhalb des Fehlers genau so lang wie für Verbindung [Ti(c-Ca)**44**(dmsO)]. Das Titankation liegt in einer $\kappa^6\text{O}$ -Koordination aller Sauerstoffatome der Catecholgruppe vor. Dabei binden die Sauerstoffatome (O^{x5}) in 2-Position der Catecholgruppe als verbrückende Donoren mit jeweils leicht längerem Bindungsabstand. Die Ti-O-Bindungsabstände sind in Tabelle 3-66 eingetragen. Die Koordinationsumgebung an den Titankationen ist in Abbildung 3-70 stellvertretend für Ti^1 dargestellt. Die Koordinationsgeometrie der Ti-Kationen ist wie in allen gezeigten Strukturen der TREN-basierten Liganden trigonal antiprismatisch. Die inneren und äußeren Sauerstoffatome liegen jeweils in zueinander planaren trigonalen Flächen. Die Winkel zwischen den Flächen betragen $1.4(7)^\circ$ bzw. $0.7(6)^\circ$. Die trigonale antiprismatische Geometrie resultiert aus den Torsionen dieser Flächen um $39(2)^\circ$ bzw. $41(3)^\circ$ und den kleinen Bisswinkeln der Catecholgruppen von $79.4(3)^\circ$ bzw. $78.9(7)^\circ$.

Tabelle 3-66: Ti-O-Bindungsabstände in [Ti(c-Ca)**49**(dmsO)] · DMSO. Darstellung exemplarisch für Ti^1 .

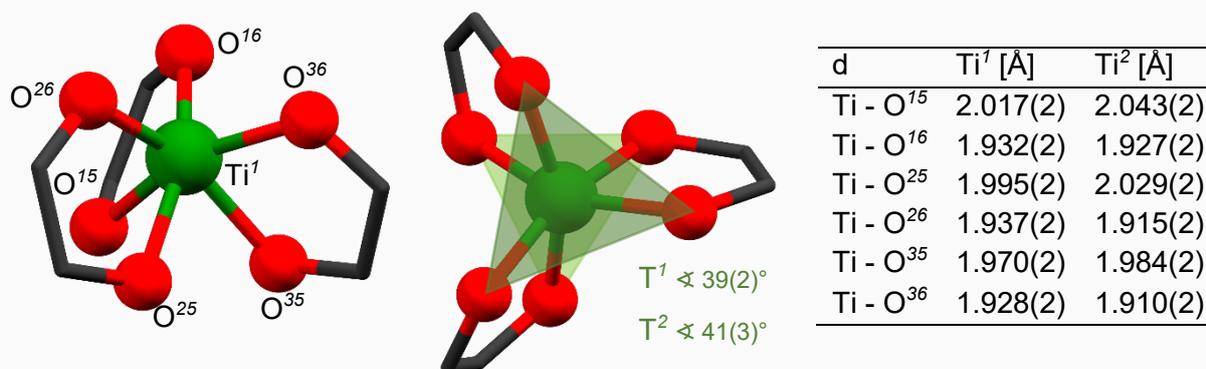


Abbildung 3-70: Koordinationsumgebung am Ti(IV)-Kation exemplarisch für Ti^1 in [Ti(c-Ca)**49**(dmsO)] · DMSO. Links: Seitenansicht. Mitte: Aufsicht.

Die Ca-Kationen sind analog zur Verbindung [Ti(c-Ca)**44**(dmsO)] · DMSO in die TREN-Taschen der Liganden eingelagert. Die $\kappa^3\text{O}-\kappa^4\text{N}$ -Koordinations erfolgt über die drei inneren Sauerstoffatome und alle Stickstoffatome der TREN-Basis. Zusätzlich koordiniert ein DMSO-Molekül über sein Sauerstoffatom als Coligand.

Tabelle 3-67: Ca-O- und Ca-N-Bindungsabstände in [Ti(c-Ca)**49**(dmsO)] · DMSO.

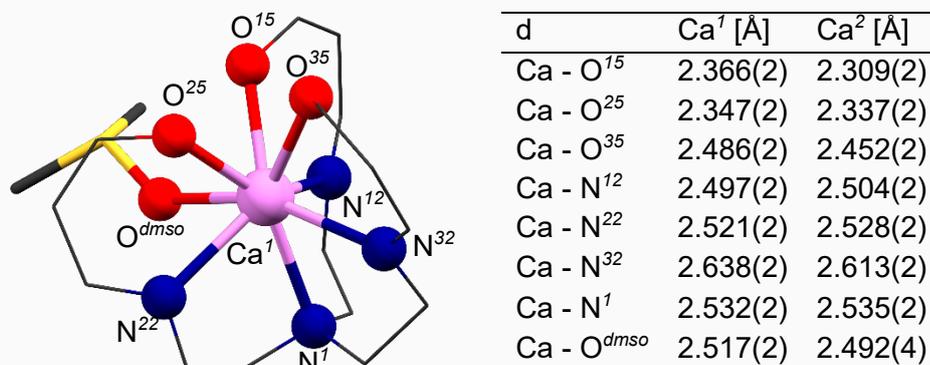


Abbildung 3-71: Koordinationsumgebung der Ca(II)-Kation am Beispiel von Ca^1 in [Ti(c-Ca)**49**(dmsO)] · DMSO.

Insgesamt wird also eine Koordinationszahl von acht erreicht. Die Koordinationsumgebung am Ca-Kation wird in Abbildung 3-71 dargestellt. Die Ca-O- und Ca-N-Bindungsabstände sind in Tabelle 3-67 festgehalten. Die Ca-O-Abstände der Sauerstoffatome des Liganden sind im Vergleich zu den Ca-N-Abstände verkürzt.

Mit der in Kapitel 3.1.4 gezeigten Methode können die Winkel zwischen den Flächen je dreier Atome der Koordinationsumgebung mit den idealen Flächenwinkeln für ideale Koordinationspolyeder der Koordinationszahl acht abgeglichen werden. Die idealen und gemessenen Winkel χ und φ sind in Tabelle A 10 eingetragen. Insgesamt liegt eine deutliche Verzerrung der Koordinationsgeometrie im Vergleich zu den idealen Polyedern vor. Alle Winkel weichen deutlich von den Winkeln idealer Polyeder ab. Die geringe Flexibilität der TREN-Gruppe sorgt also für eine starke Verzerrung der Geometrie, weil zudem auch unterschiedliche Bindungsabstände für die Ca-N- und Ca-O-Bindungen vorliegen.

Mit den beiden analogen Komplexen [Ti(c-Ca)**44**(dmsO)] und [Ti(c-Ca)**49**(dmsO)] sind zwei Verbindungen erhalten worden, die als neutrale Verbindung zügig aus DMSO auskristallisieren. Beide lassen sich aber mit ESI-MS nicht nachweisen, da mit dieser Methode nur geladene und leicht ionisierbare Verbindungen detektiert werden können.

Tabelle 3-68: Übersicht von mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesene Spezies nach der Umsetzung von Ligand **49** mit TiO(acac)₂ (**30**) und MgCl₂ · 6 H₂O (**53**), CaCl₂ · 2 H₂O (**55**), YCl₃ · x H₂O (**58**) bzw. MnCl₂ · 4 H₂O (**59**).

Zweiter Metallpräkursor	Spezies	Signal
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	[Ti(H ₃) 49] ⁺	ber. 786.8700 m/z 786.8719
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	[Ti(H ₃) 49] ⁺	786.8734
YCl ₃ · x H ₂ O	[Ti(H ₃) 49] ⁺	786.8742
MnCl ₂ · 4 H ₂ O	[H[Ti(c-Mn ²⁺) 49] ⁺ · H ₂ O	ber. 857.8085 m/z 857.8030

Stattdessen kann der monometallische Komplex des dreifach protonierten Liganden (Trisiminium-Spezies) [Ti(H₃)**49**]⁺ anhand von ESI-MS-Signalen für die Umsetzung in Anwesenheit von MgCl₂ · 6 H₂O, CaCl₂ · 2 H₂O und YCl₃ · x H₂O zugeordnet werden. [Ti(H₃)**49**]⁺ ist das Analogon zum Komplex [Ti(H₃)**44**]⁺. Dieser wurde als Hauptprodukt für die Umsetzungen des unsubstituierten Liganden in fast allen Umsetzungen von TiO(acac)₂ und einer zweiten Metallsorte anhand von NMR-Methoden identifiziert. Die Umsetzung mit MnCl₂ · 4 H₂O führt außerdem zu einem Signal der bimetallischen Spezies [H[Ti(c-Mn²⁺)**49**]⁺ · H₂O. Alle zugeordneten Signale sind in Tabelle 3-68 eingetragen (Abbildung A 79 ff). Von diesem Komplex konnten aber keine Einkristalle im Rahmen der Arbeit erhalten werden. Die NMR-Spektren waren aufgrund der extremen Signalbreite (> 20 ppm) aufgrund des gebundenen paramagnetischen Metalls nicht auswertbar.

3.2.2.3 Koordinationsverbindungen mit (H₃)Br₃Me₃Cl_mTREN

Die Umsetzung mit TiO(acac)₂ in Gegenwart der gleichen Metallverbindungen, die auch schon mit den beiden anderen iminischen Liganden zur Reaktion gebracht wurden, wurden auch mit Liganden (H₃)Br₃Me₃Cl_mTREN (**51**) durchgeführt. Die Reaktion von **51**, TiO(acac)₂ und MnCl₂ · 4 H₂O (**59**) in DMSO-d₆ bei 130 °C über 10 min liefert nach zehn Tagen grüne Einkristalle der Verbindung [(c-Mn)(Br₃MeO₃Cl_mtren)] (kurz: [(c-Mn)**51**]). Diese Koordinationsverbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den angegebenen Gitterparametern und zwei Molekülen pro Elementarzelle aus (Tabelle 3-69).

Tabelle 3-69: Gitterkonstanten der Elementarzelle von [(c-Mn)**51**].

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Z'
11.816(2)	12.457(3)	12.900(3)	104.15(3)	104.73(3)	113.29(3)	1554.4(6)	2	1

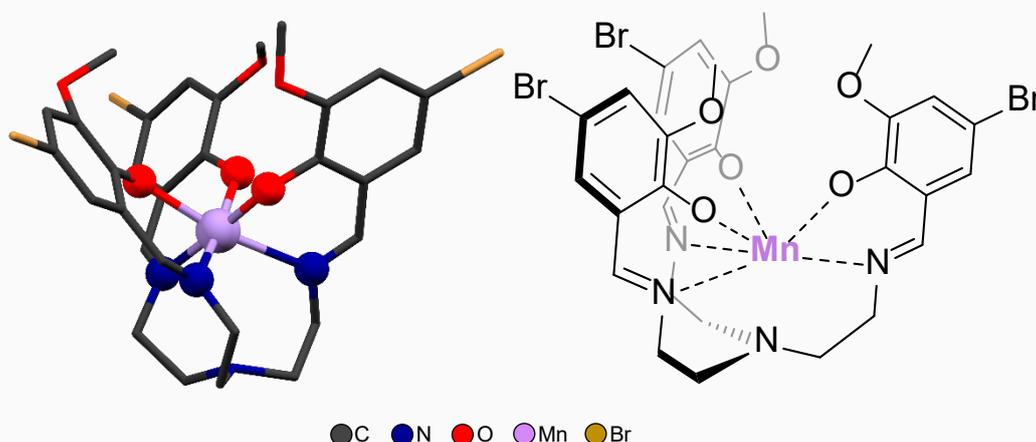


Abbildung 3-72: Kristallstruktur von [(c-Mn)**51**]. Für eine besserer Übersichtlichkeit ist auf Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Die Kristallstruktur von [(c-Mn)**51**] weist keine Ti(IV)-Kationen auf (Abbildung 3-72). Stattdessen ist lediglich ein Mn(III)-Kation in der Cavität der TREN-Tasche koordiniert. Im Gegensatz zu den eingelagerten Ca(II)- bzw. Zn(II)-Kernen der bereits vorgestellten Strukturen wird das Mn(III)-Kation auch nur über die drei äußeren, nicht aber durch das zentrale Stickstoffatom koordiniert. Die κO^6 -Koordination eines Ti-Kations über die Catechol-analogen Sauerstoffatome der Methoxy-Hydroxy-Gruppen des Liganden ist vermutlich nicht bevorzugt, weil die Sauerstoffatome der Methoxygruppen im Verhältnis zu den Catecholaten zu weich sind und harte Donoren für die Koordination von Ti(IV) besser geeignet sind.

Die asymmetrische Einheit der Kristalle besteht aus dem kompletten Komplex. Da im Verfeinerungsprozess keine weiteren Anionen oder Kationen gefunden werden, müsste aus Gründen der Ladungsneutralität davon ausgegangen werden, dass das gebundene Kation ein Mn(III)-Kern ist. Die Oxidation der Mn(II)-Kationen an Luft könnte ursächlich sein. Die

qualitative Untersuchung der elementaren Zusammensetzung der Kristalle mittels REM-EDX lieferte die gemittelten Werte, die in Tabelle 3-70 festgehalten sind (vgl. Abbildung A 48).

Tabelle 3-70: Mittels REM-EDX bestimmte gemittelte elementare Zusammensetzung der Kristalle von [(c-Mn)51].

Element	Atoms. %
C K	68.6(22)
O K	19.4(15)
Ti K	0.6(2)
Mn K	1.9(6)
Br K	4.2

Dass mittels EDX beide eingesetzten Metallsorten (Ti und Mn) detektiert werden, könnte an der Messmethodik liegen, bei der lediglich die Oberfläche der Kristalle abgerastert und angeregt wird. Da in der Reaktionsmischung, aus der die Kristalle erhalten wurden, auch beide Metallsorten vorgelegt waren, kann eine Detektion von Titan durch oberflächliche Anhaftung erklärt werden. Auch wenn die durchgeführte Messung nicht quantitativ war, lassen sich die Ergebnisse als grober Richtwert über die elementare Zusammensetzung verstehen. Titan wurde über alle Messungen mit einem Faktor von etwa einem Drittel im Verhältnis zu Mangan detektiert.

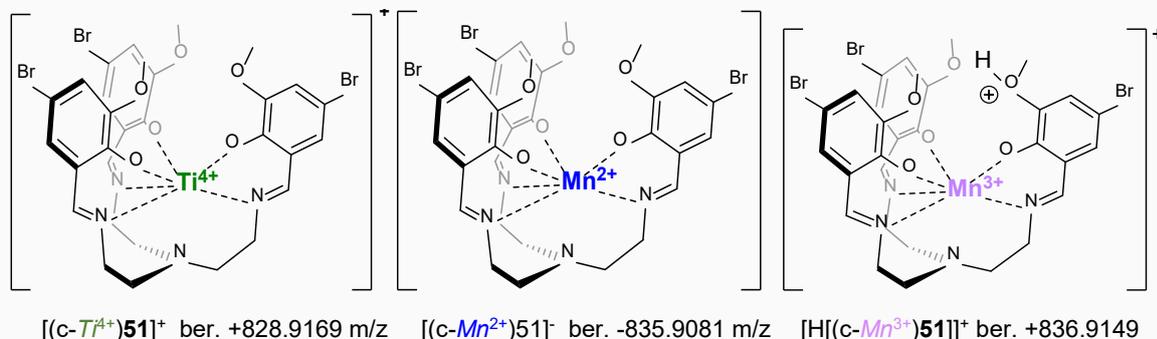
Eine weitere Erklärung könnte sein, dass die kristallographische Lösung nicht korrekt ist und dass statt [(c-Mn)51] eine Verbindung der Zusammensetzung [(c-Ti⁴⁺)51]⁺[(c-Mn²⁺)51]⁻ in der Raumgruppe *P*1, also ohne Inversionszentrum, vorläge. Mit einer solchen Zusammensetzung wäre es möglich, dass sich mit Ti(IV) statt Mn(III) ein kationischer und entsprechend mit Mn(II) statt Mn(III) ein anionischer Komplex bildet, die gemeinsam für eine Ladungsneutralität sorgen würden.

Einige ausgewählte kristallographische Güterfaktoren beider möglichen Verfeinerungen sind in Tabelle 3-71 gegenübergestellt. Die Werte liegen jeweils sehr nah beieinander und sind für die Lösung als Verbindung [(c-Ti⁴⁺)51]⁺[(c-Mn²⁺)51]⁻ sogar teils ein wenig besser.

Tabelle 3-71: Vergleich ausgewählter Güterfaktoren für die beiden kristallographischen Lösungen der gemessenen Diffraktion des Kristalls von Verbindung [(c-Mn)51] vs. der möglichen Lösungen der hypothetischen Verbindung [(c-Ti⁴⁺)51]⁺[(c-Mn²⁺)51]⁻. IAM: independent atom model

Parameter	IAM	IAM
	[(c-Mn)51]	[(c-Ti ⁴⁺)51] ⁺ [(c-Mn ²⁺)51] ⁻
R1	5.39	5.19
wR2	13.94	13.77
GooF	0.950	0.941

Da eine eindeutige Festlegung anhand REM-EDX und SCXRD nicht möglich ist, wurde versucht sich mit massenspektrometrischen Untersuchungen der Lösung der Fragestellung zu nähern, welche kristallographische Lösung die korrekte ist. Schema 3-24 zeigt drei mögliche Spezies, die mit ESI-MS detektiert werden können.



Schema 3-24: Mögliche Komplexe, die für die Reaktionslösung mittels ESI-MS detektierbar sein könnte.

Für die Lösung, aus der die Kristalle erhalten wurden, wurde ein ESI-MS-Experiment nach mehreren Wochen durchgeführt. Zusätzlich wurde die Umsetzung wiederholt und zügig eine ESI-MS durchgeführt (binnen Stunden). Außerdem wurde die Reaktion insofern variiert, dass jeweils nur eine der beiden Metallsalz-Verbindungen ($TiO(acac)_2$ (**30**)) bzw. $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ (**59**) vorgelegt und ebenfalls ein ESI-MS-Experiment durchgeführt wurde. In Tabelle 3-72 werden die zugeordneten Signale aufgelistet, die sich für die Einzelexperiment zuordnen lassen.

Tabelle 3-72: Übersicht von mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesene Spezies nach der Umsetzung von Ligand **51** mit $TiO(acac)_2$ (**30**) und $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ (**59**) bzw. **51** mit **30** bzw. **51** mit **59**. (Abbildung A 83 bis 85)

Experiment	zugeordnete Signale
+ $TiO(acac)_2$ + $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ (n. Kristallisation)	$[(c-Ti^{4+})51]^+$ +828.9218 m/z
	$[(c-Mn^{2+})51]^-$ -835.9049 m/z
	$[H[(c-Mn^{3+})51]]^+$ +836.9187 m/z
+ $TiO(acac)_2$ + $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ (n. wenigen Stunden)	$[(c-Ti^{4+})51]^+$ +828.9218 m/z
	$[(c-Mn^{2+})51]^-$ -835.9049 m/z (deutlich geringe Intensität)
	$[H[(c-Mn^{3+})51]]^+$ +836.9187 m/z (deutlich geringe Intensität)
+ $TiO(acac)_2$	$[(c-Ti^{4+})51]^+$ +828.9182 m/z
+ $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$	$[(c-Mn^{2+})51]^-$ -835.9007 m/z $[H[(c-Mn^{3+})51]]^+$ +836.9184 m/z

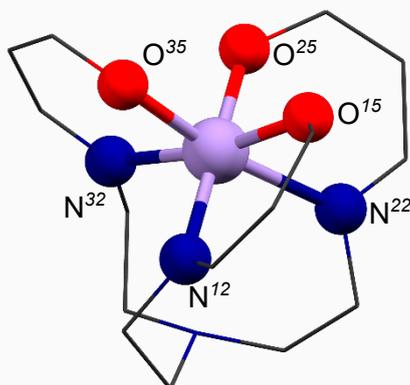
Zur Überprüfung, ob die getroffene Zuordnung zulässig ist, wurden die Isotopenpattern der jeweiligen Signale mit den simulierten Signalen abgeglichen. Die zugordneten Signale stimmen sehr gut mit den simulierten Pattern überein (Abbildung A 83 ff).

Es ist festzustellen, dass nach der Kristallisation der grünen Prismen sowohl der kationische Ti-Komplex $[(c-Ti^{4+})51]^+$, der anionische Komplex $[(c-Mn^{2+})51]^-$, als auch die einfach protonierte Spezies $[H[(c-Mn^{3+})51]]^+$ mit intensiven Signalen detektiert werden. Wird das ESI-MS-Experiment zügig nach der Umsetzung von **51**, **30** und **59** durchgeführt, werden ebenfalls Signale dieser drei Komplexe beobachtet, allerdings sind die Signale der beiden

Mn-Komplexe von deutlich geringerer Intensität als bei dem Experiment nach einigen Wochen. Für die Reaktionen, in denen nur jeweils eines der beiden Metallsalze verwendet wurde, werden die Signale der drei Komplexe entsprechend der eingesetzten Metallsorte mit hohen Intensitäten erhalten.

Mit diesen Ergebnissen kann keine der beiden kristallographischen Lösungen ausgeschlossen werden und eine Beurteilung mittels NMR-Methoden ist nicht möglich, da die Spektren, die nach den Reaktion in Anwesenheit **59** erhalten werden, wegen des Paramagnetismus von Mn^{2+}/Mn^{3+} nicht auswertbar sind. Daher wurden die erhaltenen Proben der einzelnen Experimente erneut durch langsames Verdampfen zur Kristallisation gebracht. Es wurden erneut grüne Kristalle aus dem Reaktionsgemisch erhalten, dem nur $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ (**59**) zugegeben wurde. Die Kristalle haben besser gebeugt und lagen mit den identischen Gitterparametern wie die Kristalle vor, die zuvor auch in Gegenwart von Ti(IV)-Kationen erhalten wurden. Anhand nun deutlich besserer Messdaten kann die chirale Raumgruppe *P1* mittels des statistischen Wertes $\langle |E^2 - 1| \rangle$ von 0.989 (erwartet: 0.968 für zentrosymmetrische Raumgruppen) ausgeschlossen und stattdessen die Verbindung als $[(c-Mn^{3+})\mathbf{51}]$ bestätigt werden (Kapitel 7.2).

Tabelle 3-73: Bindungslängen und Winkel des Koordinationspolyeders von Mn(III) in Verbindung $[(c-Mn^{3+})\mathbf{51}]$.



d	[Å]	α	[°]
Mn - O ¹⁵	1.915(5)	O ²⁵ - Mn - O ¹⁵	89.2(2)
Mn - O ²⁵	1.909(5)	O ²⁵ - Mn - N ²²	88.6(2)
Mn - O ³⁵	2.113(5)	O ²⁵ - Mn - N ³²	169.2(2)
Mn - N ¹²	2.341(7)	O ²⁵ - Mn - O ³⁵	88.1(2)
Mn - N ²²	2.078(6)	O ²⁵ - Mn - N ¹²	80.3(2)
Mn - N ³²	2.083(6)		

Abbildung 3-73: Koordinationsumgebung der Mn(III)-Kation in $[(c-Mn^{3+})\mathbf{51}]$.

Die Koordinationsumgebung der Mn(III)-Kationen ist in Abbildung 3-73 dargestellt. In Tabelle 3-73 werden die Mn-O- und Mn-N-Bindungslängen und einige ausgewählte Bindungswinkel aufgelistet. Die kürzeste Bindung geht das Kation zu O²⁵ mit 1.909(5) Å ein. Die längste Bindung von 2.341(7) Å liegt mit N¹² vor. Die Bindungswinkel weichen von den idealen Winkel für eine oktaedrische Koordination ab. Insgesamt kann das Koordinationspolyeder von Mn(III) aber als verzerrt oktaedrisch beschreiben werden.

Die Kristallstruktur von $[(c-Mn^{3+})\mathbf{51}]$ entspricht im Wesentlichen der Struktur von Verbindung $[(c-Mn^{3+})MeO_3Cl_m\text{tren}]$, die bereits literaturbekannt ist.^[87] Bei diesem Komplexe handelt es sich um die gleiche Koordinationsverbindung, jedoch ohne die 5-Bromo-Substitution der Phenolgruppen des Liganden. Dieses Produkt wurde u.a. in der Umsetzung von $Mn(\text{AcO})_2$ mit dem entsprechenden Liganden $(H_3)MeO_3Cl_m\text{TREN}$ erhalten.^[87]

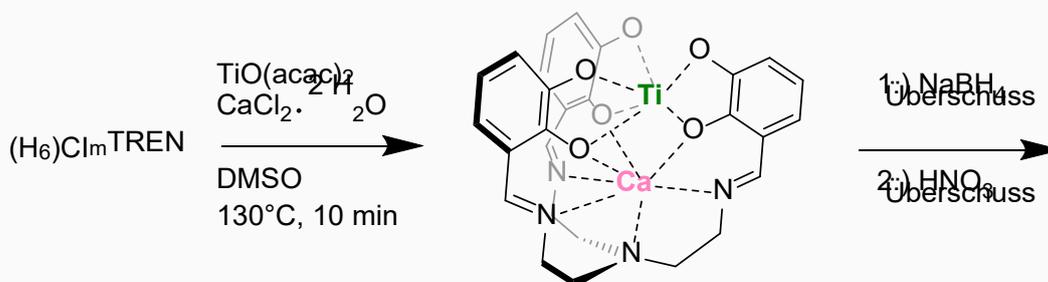
Die vorgestellten ESI-MS-Experimente haben gezeigt, dass es auch möglich ist Ti(IV) mit Ligand **51** zu koordinieren. Eine Kristallisation einer Verbindung, in der $[(c-Ti)\mathbf{51}]^+$ als Kation vorliegt, war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Sie könnte möglich werden, wenn geeignete Anionen gefunden werden. Auf eine weitergehende Untersuchung, ob die Verbindung $[(c-Ti)\mathbf{51}]^+$ oder die anderen vorgestellten Ti(IV)-Komplexe der iminischen Liganden auf Basis von TREN für die Weiterentwicklung in Richtung des Einsatz für den PET-Scan geeignet wäre, wurde verzichtet. Stattdessen wurde versucht, die Koordinationschemie der gezeigten Verbindungen auf die analogen aminischen Liganden (H₉)CAmTREN (**45**) und (H₉)Br₃CAmTREN (**50**) zu übertragen, da für diese eine deutlich verbesserte *in-vivo*-Stabilität erwartet wird. Im nachfolgenden Kapitel werden daher die Ergebnisse dieses Ansatzes präsentiert.

3.2.3 Mono- und heterobimetallische Koordinationsverbindungen mit Ti(IV) der Trisamin-Liganden

Um die Stabilität der Ti-Komplexe für *in vivo* Bedingungen ausreichend zu erhöhen und eine Zersetzung in Retro-SCHIFF'schen Reaktionen auszuschließen, wurden die Liganden **44** und **49** wie in Kapitel 3.3 gezeigt, zu den analogen Trihydrochloriden der aminischen Derivaten **45** · 3 HCl, und **50** · 3 HCl umgesetzt. Diese reduzierten Liganden wurden im Anschluss mit verschiedenen Ti-Präkursoren, sowie für den Ladungsausgleich und die strukturelle Aufklärung mit verschiedenen zusätzlichen Metallsalzen zur Reaktion gebracht. Zusätzlich wurde auch die *in situ* Reduktion der beiden vorgestellten Ti-Komplexe $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]^+$ und $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}]$ untersucht.

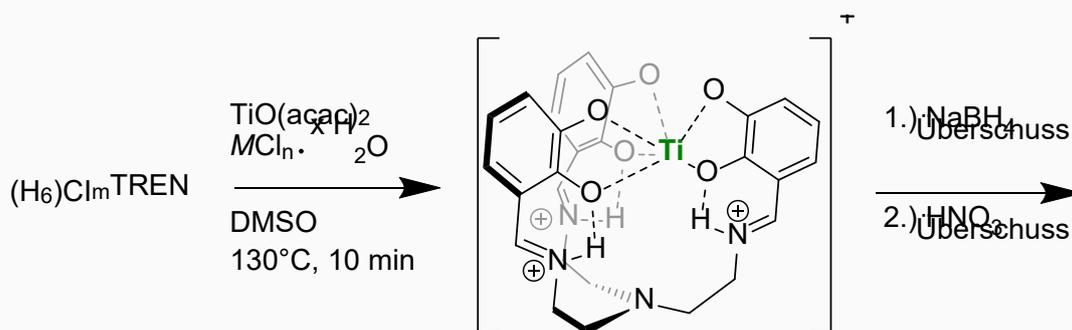
3.2.3.1 Koordinationsverbindungen mit $(\text{H}_9)\text{CA}_m\text{TREN}$

Dem Reaktionsgemisch von Ligand $(\text{H}_6)\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**44**), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) und zusätzlich $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**), dessen Umsetzung zur anschließenden Kristallisation von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}(\text{dmsO})] \cdot \text{DMSO}$ führen würde, wurde direkt nach der Reaktionszeit von zehn Minuten drei Äquivalente NaBH_4 zugesetzt und dann bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit einem Tropfen konzentrierter HNO_3 angesäuert (Schema 3-25).



Schema 3-25: Reaktionsschema der *in situ* Reduktion von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}]$.

Wenn Ligand **44**, mit **30** und dann statt mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**53**), ZnCl_2 (**56**) oder $\text{YCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (**58**) in DMSO-d_6 umgesetzt wird, wird zunächst mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Methoden die selektive Bildung des kationischen Komplexes $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]^+$ festgestellt. Die Reaktion von $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ führte zur Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]_2[\text{MnCl}_4]$. Die *in situ* Reduktion wurde auch für diese Reaktionsgemische analog mit NaBH_4 und einer Reaktionszeit von 16 Stunden durchgeführt. Anschließend wurde die Ansäuerung mit einem Tropfen konzentrierter HNO_3 vorgenommen (Schema 3-26).



Schema 3-26: Reaktionsschema der *in situ* Reduktion von $[Ti(H_3)44]^+$ (u.a. $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Y^{3+}$).

Aus der *in situ* Reduktionsmischung, der zuvor $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ (**55**) zugesetzt wurde, werden nach vier Tagen gelbe Prismen der Koordinationsverbindung $Ti(c-Ca)45 \cdot 3 DMSO$ erhalten. Die Kristalle liegen in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ und sechs Molekülen in der Elementarzelle mit den Gitterparametern vor, die in Tabelle 3-74 eingetragen sind. Die Kristallstruktur von $[Ti(c-Ca)45] \cdot 3 DMSO$ ist in Abbildung 3-74 gezeigt.

Tabelle 3-74: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $[Ti(c-Ca)45] \cdot 3 DMSO$.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Z'
16.113(2)	16.113(2)	24.915(5)	90.00	90.00	120.00	5602.0(2)	6	$\frac{1}{3}$

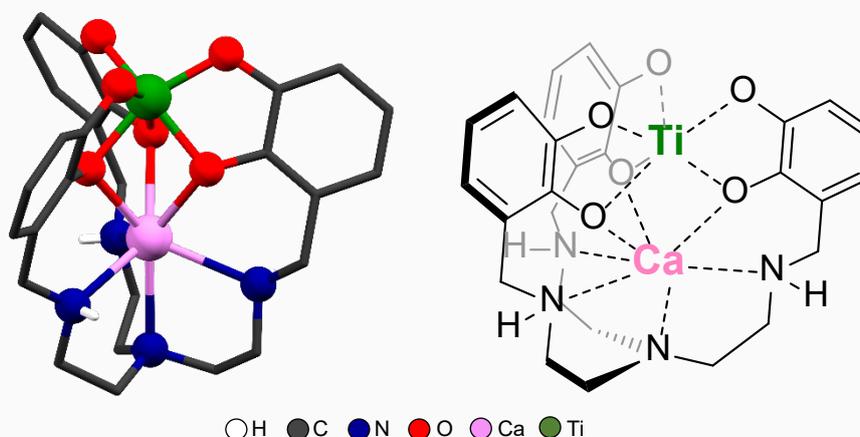


Abbildung 3-74: Kristallstruktur von $[Ti(c-Ca)45] \cdot 3 DMSO$. Für eine besserer Übersichtlichkeit ist auf die Darstellung der Wasserstoffatome und kokristallisierte DMSO-Moleküle verzichtet.

Bei $[Ti(c-Ca)45] \cdot 3 DMSO$ handelt es sich um den zu $[Ti(c-Ca)44(dms)]$ entsprechenden Komplex des aminischen Liganden **45**. Das $Ti(IV)$ -Kation liegt erneut in der κ^6O -Koordination der deprotonierten Sauerstoffatome der Catecholgruppe vor. Das $Ca(II)$ -Kation ist über die inneren Sauerstoffatome und alle aminischen Stickstoffatome in der TREN-Tasche gebunden. Die asymmetrische Einheit wird durch ein Drittel des Moleküls und dem kokristallisierten DMSO-Molekül gebildet. Der Ligand **45** ist formal sechsfach negativ geladen, sodass sich die Ladungsneutralität wie erwartet durch die Koordination der beiden Kationen $Ti(IV)$ und $Ca(II)$ ergibt. Wegen der hohen Symmetrie, die sich durch die Raumgruppe des Kristalls ergibt, liegen die beiden Kationen gemeinsam mit dem zentralen Stickstoffatom auf der dreizähligen

Drehachse des Moleküls. Der Ti-Ca-Abstand ist mit 3.266(6) Å innerhalb der Messgenauigkeit genau so lang wie im analogen Komplex des iminischen Liganden **44**.

Die Geometrie am Ti-Kation liegt erneut trigonal antiprismatisch vor. Die Ti-O-Bindungsabstände sind fast gleich lang. Die inneren bzw. äußeren Sauerstoffatome liegen symmetriebedingt auf zwei gleichseitigen um 45.6(7)° verdrehten Dreiecksflächen, die mit einem Abstand von 2.267 Å parallel zueinander liegen. Die Kantenlängen der gleichseitigen Dreiecke betragen außen 2.931 Å und innen 2.541 Å (Tabelle 3-75, Abbildung 3-75)

Tabelle 3-75: Ti-O-, Ca-O- und Ca-N-Bindungsabstände in [Ti(c-Ca)**45**] · 3 DMSO.

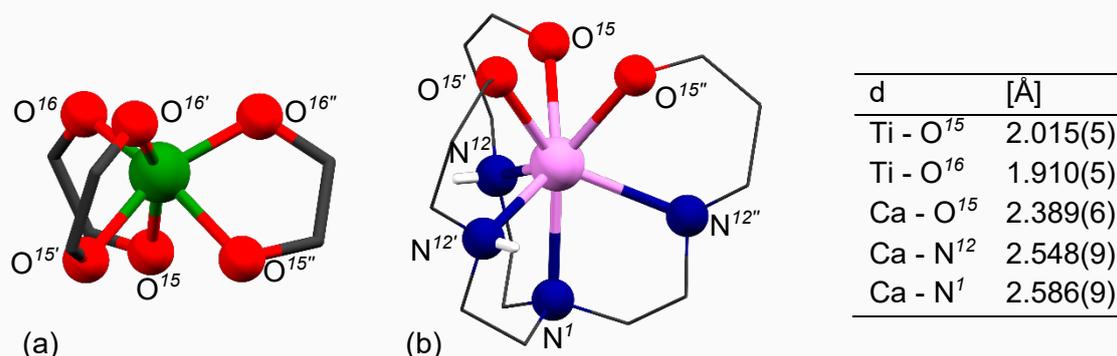


Abbildung 3-75: Koordinationsumgebung (a) der Ti(IV)-Kationen und (b) der Ca(II)-Kationen in [[Ti(c-Ca)**45**] · 3 DMSO.

Das Ca(II)-Kation ist durch die drei inneren Sauerstoffatome der Catecholgruppen und alle aminischen Stickstoffatome gebunden und hat daher eine Koordinationszahl von sieben (Abbildung 3-76). Die äußeren Stickstoffatome des TREN-Rückgrats liegen ebenfalls symmetriebedingt auf einer Fläche, die ein gleichseitiges Dreieck der Kantenlänge 4.143 Å darstellt. Der Abstand dieser Ebene zu der Ebene der inneren Sauerstoffatome beträgt 2.763 Å. Der Torsionswinkel beider Dreiecksflächen ist 16.2(5)°. Das Koordinationspolyeder am Ca(II)-Kation kann damit als leicht verzerrtes konisches Prisma beschrieben werden, dass einfach überkappt ist (zentrales N-Atom).

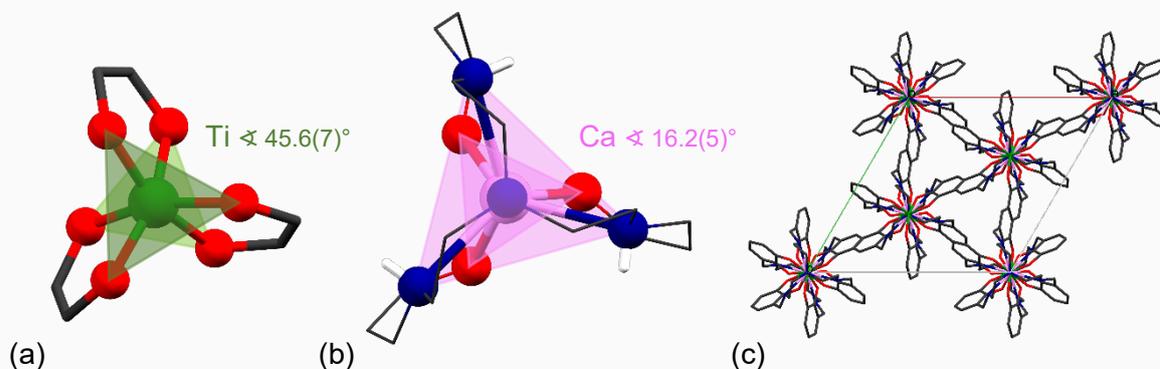


Abbildung 3-76: Darstellung der (a) Koordinationsumgebung am Ti-Kation, (b) der Koordinationsumgebung am Ca-Kation (von unten) und (c) der Packung der Kristallstruktur (ohne DMSO-Moleküle) in [[Ti(c-Ca)**45**] · 3 DMSO. Blickrichtung jeweils entlang der kristallographischen c-Achse.

Die Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}] \cdot 3 \text{ DMSO}$ zeigt, dass sich die C_3 -Symmetrie des Liganden auf Koordinationsverbindungen übertragen lässt. Die aminische Bindung bietet gegenüber der iminischen Bindung eine erhöhte Flexibilität, sodass in dieser Verbindung keine Verzerrung des Liganden nötig ist und eine hohe Symmetrie der koordinierenden Atome besteht. Die Koordinationssphäre ist bereits vollständig besetzt, sodass im Gegensatz zum analogen Komplex $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}(\text{dmsO})]$ kein DMSO-Molekül als zusätzlicher Coligand gebunden wird.

Die *in situ* Reduktion des Ansatz, bei dem $\text{YCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ statt $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ bei der vorherigen Bildung des iminischen Komplexes $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]^+$ verwendet wurden, führte binnen Tagen zur Kristallisation der Verbindung $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}][\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}] \cdot 6 \text{ DMSO}$. Die orangen Prismen der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ liegen mit den Gitterparametern vor, die in Tabelle 3-76 angegeben sind. Die Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}][\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}] \cdot 6 \text{ DMSO}$ ist in Abbildung 3-77 dargestellt.

Tabelle 3-76: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}][\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}] \cdot 6 \text{ DMSO}$.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Z'
15.762(2)	15.762(2)	26.520(5)	90.00	90.00	120.00	5705.9(2)	3	$\frac{1}{3}$

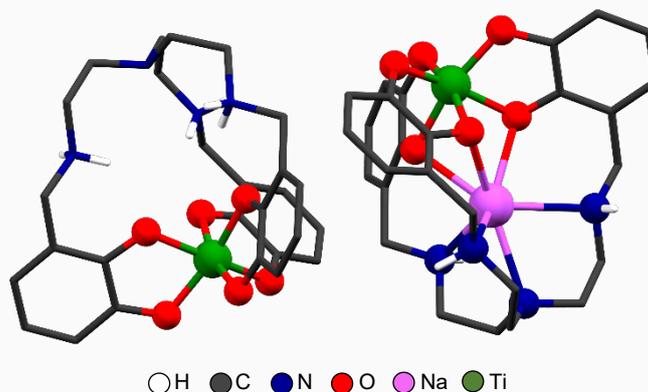


Abbildung 3-77: Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}][\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}] \cdot 6 \text{ DMSO}$. Für eine besserer Übersichtlichkeit ist auf die Darstellung der (nicht-aminischen) Wasserstoffatome und kokristallisierte DMSO-Moleküle verzichtet.

Bei Verbindung $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}][\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}]$ handelt es sich um die Zusammensetzung des kationischen Komplexes $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ mit einer einfach positiven Ladung und einer einfach negativen geladen heterobimetallischen Koordinationsverbindung $[\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}]^-$. Überraschenderweise handelt sich dabei um das Analogon der Verbindung $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}]$, bei dem statt einem $\text{Ca}(\text{II})$ -Kation ein $\text{Na}(\text{I})$ -Kation in die TREN-Gruppe koordiniert wird. Der kationische Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ weist drei Ammoniumgruppen durch Protonierung der äußeren Stickstoffatome des TREN-Rückgrats auf, sodass kein weiteres Metallkation eingelagert ist. Die detaillierte Ladungsbilanz beider Komplexe ist in Tabelle 3-77 aufgestellt. Die asymmetrische Einheit besteht aus je einem Drittel der beiden Komplexe und zwei kokristallisierten DMSO-Molekülen, die über die Wasserstoffbrücken an die sauren

NH-Protonen der aminischen Funktion bzw. Ammonium-Gruppe wechselwirken (Abbildung 3-78).

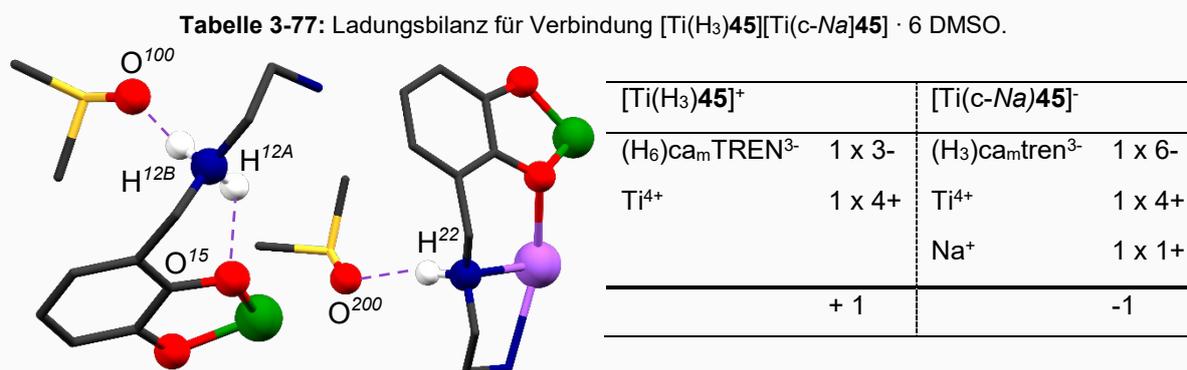


Abbildung 3-78: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}][\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}] \cdot 6 \text{ DMSO}$. Darstellung der Wasserstoffbrücken mit violetten, gestrichelten Linien. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die beiden dargestellten Molekül-Dritteln einzeln und daher nicht in ihrer originalen Orientierung zueinander abgebildet.

Alle aminischen Protonen beider Komplexe bilden Wasserstoffbrücken zur Stabilisierung der Struktur aus (Tabelle 3-78). In $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ ist $\text{H}^{12\text{A}}$ so orientiert, dass eine Wasserstoffbrücke zum inneren Sauerstoffatom O^{15} der Catecholgruppen ausgebildet wird. Die beiden kokristallisierten DMSO-Moleküle wechselwirken jeweils über ihre Sauerstoffatome (O^{100} bzw. O^{200}) an die beiden übrigen sauren Proton $\text{H}^{12\text{B}}$ und H^{22} , sodass pro Molekül je drei DMSO-Moleküle angelagert werden.

Tabelle 3-78: Liste der Wasserstoffbrücken in $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}][\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}] \cdot 6 \text{ DMSO}$.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	\sphericalangle D-H...A [°]
N^{12}	$\text{H}^{12\text{A}}$	O^{15}	0.890(1)	1.827(2)	169.3(3)
N^{12}	$\text{H}^{12\text{B}}$	O^{100}	0.890(1)	2.085(1)	132.1(3)
N^{22}	H^{22}	O^{200}	0.980(1)	2.051(3)	170.4(2)

Die Koordinationsumgebung der Ti(IV)-Kationen und der Na(I)-Kerne sind in Abbildung 3-79 gegenübergestellt. Die jeweiligen Bindungslängen können Tabelle 3-79 entnommen werden. Die Ti-O-Bindungen des monometallischen Komplexes sind leicht verkürzt zu den gleichen Bindungen des heterobimetallischen. Die Na-N-Bindungen sind deutlich länger und auch um etwa 0.1 Å länger als die gleiche Ca-N-Bindung der Verbindung $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}]$.

Tabelle 3-79: Ti-O-, Na-O- und Na-N-Bindungsabstände in $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}][\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}] \cdot 6 \text{ DMSO}$.

$[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]$	[Å]	$[\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}]^+$	[Å]
Ti - O^{15}	1.985(1)	Ti - O^{25}	1.992(1)
Ti - O^{16}	1.946(1)	Ti - O^{26}	1.910(1)
		Ca - O^{25}	2.474(2)
		Ca - N^{22}	2.636(2)
		Ca - N^2	2.601(3)

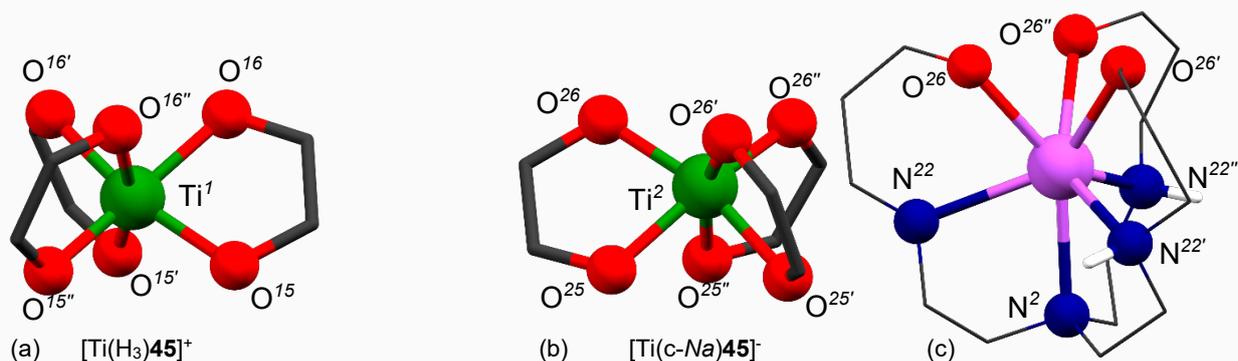


Abbildung 3-79: Koordinationsumgebung (a) der Ti(IV)-Kationen in $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$, (b) der Ti(IV)-Kationen in $[\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}]^-$ und der Na(I)-Kationen in $[\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}]^-$ in $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}][\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}] \cdot 6 \text{ DMSO}$.

Die beiden Komplexe liegen auf einer gemeinsamen dreizähligen Achse. Sie besitzen unterschiedliche Drehrichtungen (Abbildung 3-80). Die Drehrichtungen werden bestimmt, indem von oben, d.h. aus Richtung der Ti-Koordinationsumgebung („Ti-Seite“), auf die C₃-Achse der Verbindungen geblickt wird. Mit der *Rechte-Hand-Regel* kann der kationische Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ als rechtsdrehend, also sein Δ -Isomer, identifiziert werden.

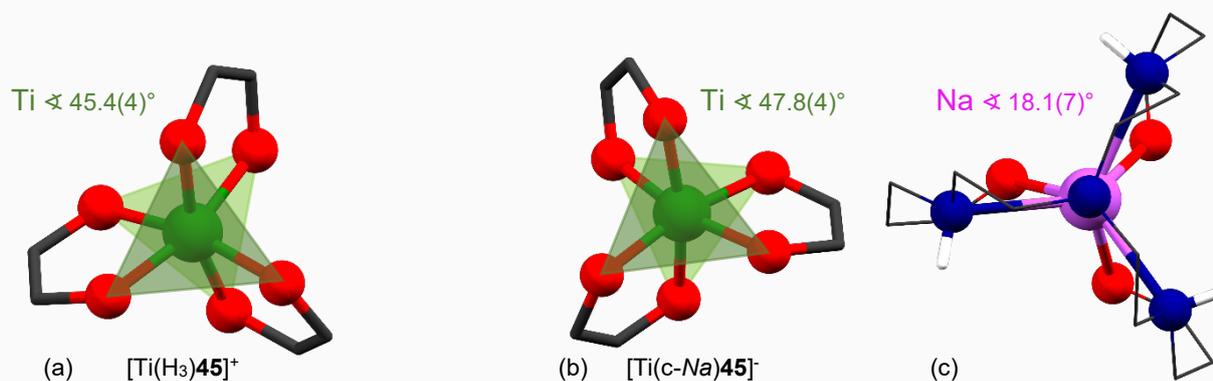


Abbildung 3-80: Darstellung der (a) Koordinationsumgebung am Ti-Kation in $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ (von oben), (b) der Koordinationsumgebung am Ti-Kation (von oben) und der Koordinationsumgebung am Na-Kation (von unten) in $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}][\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}] \cdot 6 \text{ DMSO}$. Blickrichtung jeweils entlang der kristallographischen c-Achse.

Dagegen ist der anionische Komplex $[\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}]^-$ linksdrehend, also sein Λ -Isomer. Die helicale Chiralität des Kristalls und damit auch die Raumgruppe $R\bar{3}$ ergeben sich, weil die beiden einzelnen Moleküle entlang der C₃-Achse so angeordnet sind, dass die jeweiligen Ti-Seiten der Komplexe mit einem Ti¹-Ti²-Abstand von 7.480(6) Å zueinander ausgerichtet sind. Dadurch dass einer der Komplex zum anderen um 180° verdreht liegt, bleibt der Drehsinn in einer intermolekularen Betrachtung entlang der Achse fortgesetzt.

Dass statt Y(III)-Kationen die Na(I)-Kationen in die Cavität der TREN-Tasche eingelagert wurden, wurde mittels EDX-Messung der Kristalle bestätigt (Abbildung A 49). Die Na⁺-Kationen lagen zu den Y(III)-Kationen in der Reaktionsmischung vor, weil in der *in situ* Reduktion NaBH₄ als Reduktionsmittel eingesetzt wurde. Auch mit Hilfe von ESI-MS kann ein Hinweis auf die Einlagerung der Na⁺-Kationen gefunden werden. Das Signal der Spezies $[\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}]^-$ (ber. 577.1548 m/z, gef. 577.1389 m/z) kann zugeordnet werden.

Zusätzlich lassen sich Signale des monometallischen Ti-Komplexes $[\text{Ti}(\text{H}_1)\mathbf{45}]^+$ (ber. 555.1344 m/z, gef. 555.1573 m/z) detektierten (Abbildung A 90 f).

Die Vermutung liegt nahe, dass sich nur solche Kationen in die TREN-Gruppe eines Ti-Komplexes einlagern lassen, die einen geeigneten Ionenradius haben. Diese Abhängigkeit könnte auch der Grund sein, warum in den Umsetzungen der iminischen Liganden nur Ca(II) in die Ligandentasche gebunden werden konnte, da die TREN-Tasche eine vergleichbare Größe hat. Ca(II)-Kationen (114 pm) und Na(I)-Kationen (116 pm) haben fast den gleichen Radius. Die weiteren zweiwertigen Kationen, die versucht wurden, in die TREN-Taschen der iminischen Kationen einzulagern, haben einen deutlich kleineren Radius. Die Ionenradien der bereits getesteten Kationen und einiger weiteren ausgewählten Kationen sind in Tabelle 3-80 eingetragen.

Tabelle 3-80: Ionenradien von Kationen, die mit den TREN-basierten Liganden umgesetzt wurden. °: Einlagerung in TREN-Tasche bereits nachgewiesen. (**fett**): Ähnliche Ionenradien wie Ca^{2+} und Na^+ .^[78]

Element	Ion KoZ,	r_{effektiv} [pm]	r_{Kristall} [pm]
Na^c	Na⁺ 6 / 8	102 / 118	116
Mg	Mg ²⁺ 6 / 8	72 / 89	86
Ca^c	Ca²⁺ 6 / 8	100 / 112	114
Mn	Mn ²⁺ 6 ^{ls} , 6 ^{hs} / 8	67 / 83 / 96	81 / 97
Fe	Fe ²⁺ 6 ^{ls} , 6 ^{hs} / 8	61 / 78 / 92	75 / 92
Cu	Cu ²⁺ 6	73	87
Zn	Zn ²⁺ 6 / 8	74 / 90	88
Y	Y ³⁺ 6 / 8	90 / 102	104
La	La³⁺ 6 / 8	103 / 116	117
Nd^c	Nd³⁺ 6 / 8	98 / 112	112
Yb	Yb³⁺ 6 / 8	102 / 114	116

Zur Bestätigung wurde mit der äquimolare Umsetzung des iminischen Ligand $(\text{H}_6)\text{Cl}_m\text{TREN}$ **44** mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) und $\text{NdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ein Hinweis darauf gefunden, dass diese Annahme zutreffen könnte. Nd(III) hat mit 112 pm einen etwas kleineren Ionenradius als Ca(II). Im ESI-MS-Experiment werden gleich mehrere Signale identifiziert, die mit den theoretischen Werten der Komplexe $[\text{Ti}(\text{c-Nd})\mathbf{44}]^+$ (ber. 690.0248 m/z, gef. 690.0293 m/z) und $[\text{Ti}(\text{c-Nd})\mathbf{44}]^+ \cdot \text{DMSO-d}_6$ (ber. 774.0763 m/z gef. 774.07416 m/z) in guter Übereinstimmung stehen (Abbildung A 92).

Die ¹H-NMR-Spektren der direkte Umsetzung des Trihydrochlorids **45** · 3 HCl des aminischen Liganden $(\text{H}_9)\text{CA}_m\text{TREN}$ mit verschiedenen Ti(IV)-Präkursoren und $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) und neun Äquivalenten NEt_3 als zusätzliche Base in DMSO-d_6 sind in Abbildung 3-81 zum Vergleich dem Spektrum des freien Liganden (schwarz) gegenübergestellt. Die vollständigen Spektren sind in Abbildung A 16 abgebildet.

Die Umsetzungen der Ti-Präkursoren $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (**26**) und $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ (**32**) und **55** führen zu wenig intensiven Signalen einer oder mehrerer unbekannter Koordinationsverbindungen. Ein größerer Anteil des Liganden scheint nicht umgesetzt zu werden. Für die Reaktion der übrigen Titanverbindungen werden neue intensive Signale eines einfachen Signalsatzes festgestellt, die anzeigen, dass ein neuer Ti-Komplex als Hauptprodukt unter Erhaltung der C_3 -Symmetrie entsteht (Abbildung 3-81, oranger Kästen).

Die Umsetzung von $(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{lac})_2]$ (**33**) bzw. $\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**31**) ist unvollständig. Bei $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (**26**), $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ (**32**), **33** und **31** handelt es sich um stabile Ti-Verbindungen. Ihre Stabilität besteht darin, dass sie Koordinationsoligomeren darstellen oder chelatisierende bindende Liganden (Lactat, lac^{2-}) aufweisen. Die Reaktionen von $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**), $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ (**28**) und $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) sind selektiv und vollständig. Der Komplex, der jeweils als einziges Produkt dieser Umsetzungen entsteht, ist immer der Gleiche.

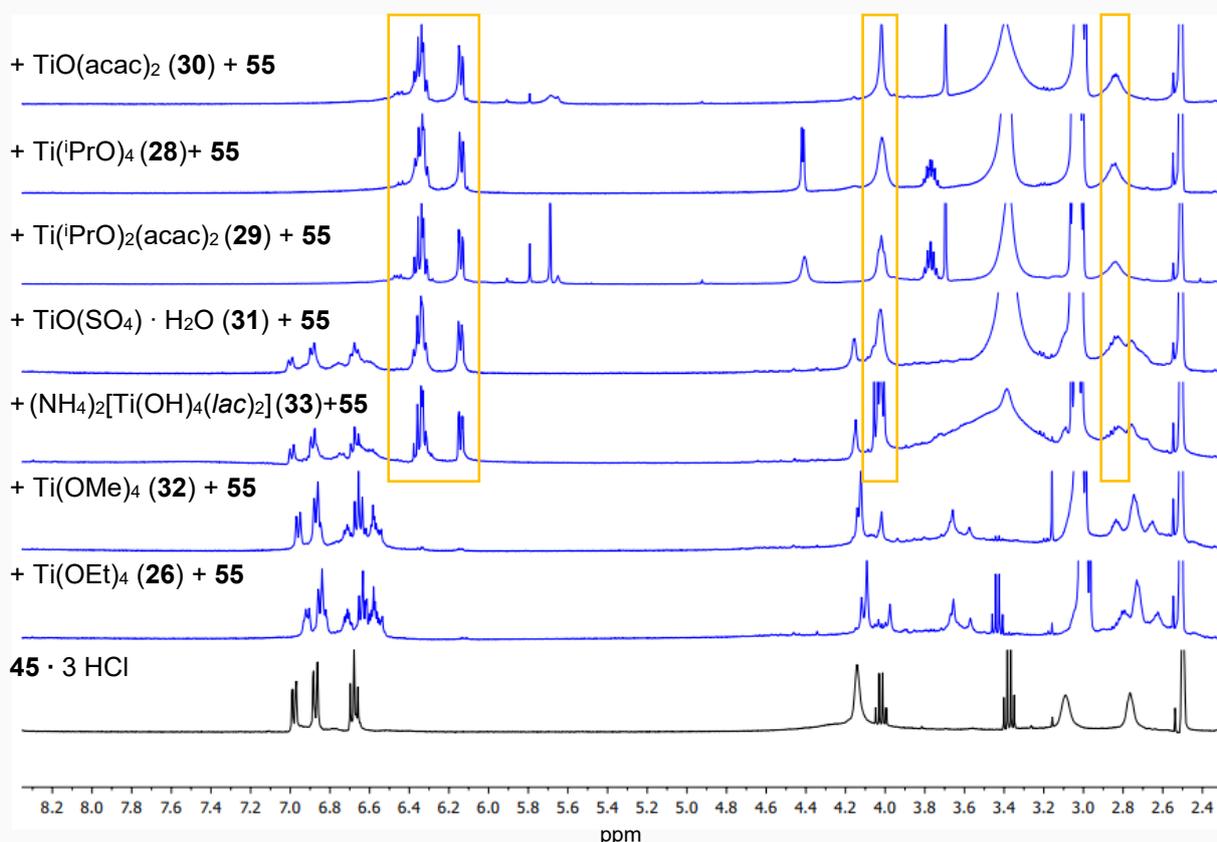


Abbildung 3-81: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden **45** \cdot 3 HCl mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) sowie $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**), von **45** \cdot 3 HCl mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ (**28**) und **55**, **45** \cdot 3 HCl mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) und **55**, von **45** \cdot 3 HCl mit $\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**31**) und **55**, von **45** \cdot 3 HCl mit $(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{lac})_2]$ (**33**) und **55**, von **45** \cdot 3 HCl mit $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ (**32**) und **55**, von **45** \cdot 3 HCl mit $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (**26**) und **55** sowie von Ligand **45** \cdot 3 HCl (schwarz).

In den ESI-MS-Experimenten der fünf Proben mit oranger Markierung werden Signale beobachtet, deren m/z -Werte dem berechneten Wert der Spezies $[\text{Ti}(\text{H}_4)\text{camTREN}]^+$ entsprechen. Dabei handelt es sich um den Ti-Komplex des Liganden **45** mit einer Ammoniumgruppe, also $[\text{Ti}(\text{H})\mathbf{45}]^+$. Nach der Umsetzung von $\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**31**) kann

zusätzlich das Signal des einfach Hydrochlorids dieses Komplexes, also $[\text{Ti}(\text{H})\mathbf{45}]^- \cdot \text{HCl}$, festgestellt werden.

Zusätzlich werden nach allen Umsetzungen unabhängig vom verwendeten Ti-Präkursor ESI-MS-Signale identifiziert, die nah an dem Wert für das MeOH-Addukt des einfachen Ti-Komplexes des sechsfach deprotonierten Liganden, also $[\text{Ti}\mathbf{45}]^{2-} \cdot \text{MeOH}$, liegen. Da die Signale für alle Proben um etwa 0.07(2) m/z vom berechneten Wert abweichen, ist die Zuordnung zu hinterfragen. Es könnte ein systematischer Messfehler z.B. durch einen Kalibrierungsfehler aufgetreten sein. Dieser Fehler wird in den nachfolgenden ESI-MS-Analysen auch beobachtet. Leider ist die Systematik dieses Fehlers erst in der Betrachtung der finalen Phase dieser Arbeit bemerkt wurden, sodass im zeitlichen Rahmen eine Wiederholung der Messungen nicht mehr möglich war. Alle betroffenen Messungen werden mit Tabellen im Anhang dokumentiert und dort mit † markiert (Abbildung A 93 ff.). Tabelle 3-81 fasst die zugeordnet ESI-MS-Signale zusammen.

Tabelle 3-81: Übersicht von mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesene Spezies nach der Umsetzung von Ligand $\mathbf{45} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit verschiedenen Ti-Präkursoren, $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**55**) und NEt_3 . (Messung in MeOH).†

Präkursor	Spezies	m/z	Signal m/z
$\text{TiO}(\text{acac})_2$ (30)	$[\text{Ti}\mathbf{45}]^{2-}$	ber. 293.0959	293.1641
	$[\text{Ti}(\text{H})\mathbf{45}]^-$	ber. 555.1728	555.1781
$\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ (28)	$[\text{Ti}\mathbf{45}]^{2-}$		293.1618
	$[\text{Ti}(\text{H})\mathbf{45}]^-$		555.1465
$\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (29)	$[\text{Ti}\mathbf{45}]^{2-}$		293.1589
	$[\text{Ti}(\text{H})\mathbf{45}]^-$		555.1734
$(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{lac})_2]$ (33)	$[\text{Ti}\mathbf{45}]^{2-}$		293.1612
	$[\text{Ti}(\text{H})\mathbf{45}]^-$		555.1671
$\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (31)	$[\text{Ti}\mathbf{45}]^{2-}$		293.1652
	$[\text{Ti}(\text{H})\mathbf{45}]^-$		555.1498
	$[\text{Ti}(\text{H})\mathbf{45}]^- \cdot \text{HCl}$	ber. 591.1495	591.1163

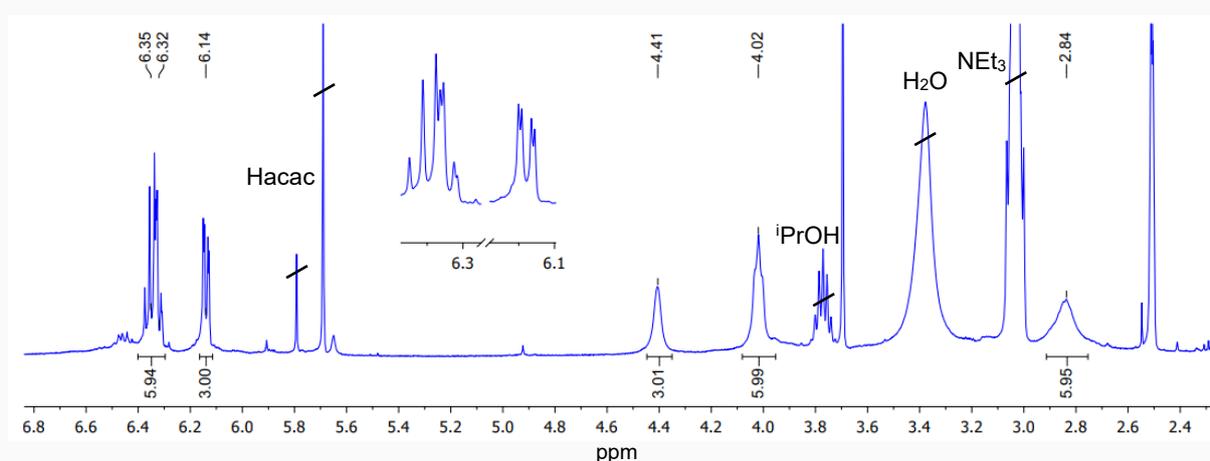
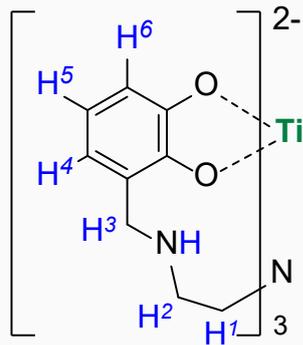


Abbildung 3-82: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, DMSO-d_6) der Reaktionen des Liganden $\mathbf{45} \cdot 3 \text{ HCl}$ $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**), $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**55**) und 9 Äq. NEt_3 .

In Abbildung 3-82 ist stellvertretend das Spektrum der besten Auflösung der Umsetzung von Ligand $\mathbf{45} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) und $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**55**) und neun Äquivalenten NEt_3

über 10 min und bei 130 °C vergrößert. Die Zuordnung der Signale ist anhand von chemischer Verschiebungen, Multiplizitäten und mit Hilfe des ^1H - ^1H -NOESY-Spektrums (Abbildung A 17) möglich und erfolgt in Tabelle 3-82. Eines der Signale (3.38 ppm) der TREN-Gruppe ist durch das intensive Wassersignal überdeckt. Es kann aber mit deutlichen Kreuzsignalen in 2D-Spektren identifiziert werden. Das Produkt der Umsetzung wird mit diesem Spektrum und den Ergebnissen der ESI-MS-Ergebnisse als anionischer Komplex $[\text{Ti45}]^{2-}$ postuliert.

Tabelle 3-82: Zuordnung der Signale in den ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ti45}]^{2-}$. Das mit * gekennzeichnete Signal liegt unter dem Wassersignal.

	δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	Zuordn.
	6.35	3	<i>dd</i>	7.6, 7.3	H^5
	6.32	3	<i>dd</i>	7.6, 1.8	H^4
	6.14	3	<i>dd</i>	7.3, 1.8	H^6
	4.41	3	<i>b</i>		NH
	4.02	3	<i>bt</i>	6.0	H^3
	3.09*	6	<i>b</i>		H^2
	2.77	6	<i>b</i>		H^1

Nach etwa drei Wochen bildeten sich aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) und $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) und neun Äquivalenten NEt_3 orange stäbchenförmige Kristalle. Die Kristalle beugen schlecht, sodass die mittels Einkristalldiffraktometrie erhaltenen Daten nur für eine grundlegende Konnektivitätsaufklärung dienen können.

Die Daten genügen für die Identifizierung der Verbindung als monometallischen Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_x)\mathbf{45}]^{x-2}$ und legen nahe, dass wahrscheinlich drei fehlgeordnete DMSO-Moleküle pro asymmetrische Einheit cokrystallisieren. Die auskristallisierte Verbindung wird für die weitere Diskussion mit $[\text{Ti}(\text{H}_x)\mathbf{45}]^{x-2} \cdot n \text{DMSO}$ bezeichnet.

Abbildung 3-83 zeigt die asymmetrische Einheit der besten Lösung, die mit diesen Daten möglich ist und nur eine Orientierung, die für die DMSO-Moleküle bestimmbar ist. Die DMSO-Moleküle sind etwa um 50% fehlgeordnet. Diese Lösung enthält fünfzig Nicht-H-Atome.

Tabelle 3-83: wahrscheinlichste Gitterkonstanten der Elementarzelle der Verbindung $[\text{Ti}(\text{H}_x)\mathbf{45}]^{x-2} \cdot n \text{DMSO}$.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
28.555(6)	16.468(3)	20.394(4)	90.01(3)	9589.6(6)	8	1

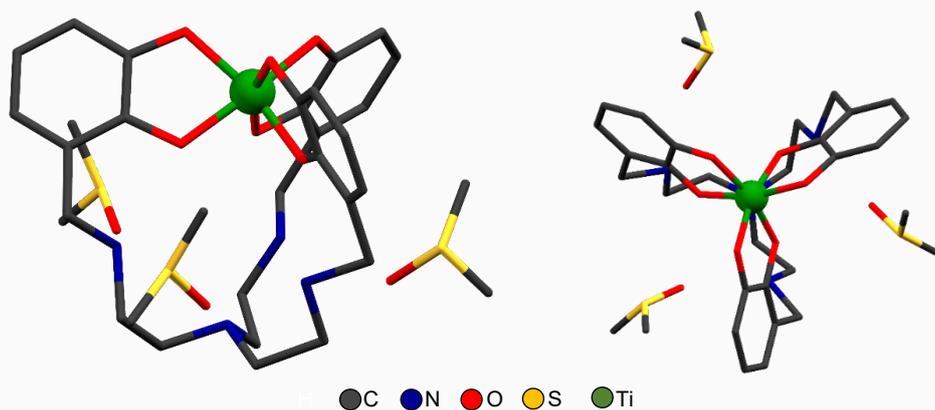


Abbildung 3-83: asymmetrische Einheit der besten Lösung der Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_x)\mathbf{45}]^{x-2} \cdot n \text{DMSO}$. (links) seitliche Ansicht, (rechts) Aufsicht von Ti-Seite.

Die eindeutige Bestimmung der Raumgruppe und damit den korrekten Gitterparameter ist aufgrund der Datenlagen nicht möglich. Die wahrscheinlichste Raumgruppe ist die monokline Raumgruppe $C2/c$. Die Gitterparameter, die sich mit dieser Raumgruppe ergeben würden, sind in Tabelle 3-83 angegeben. Das Volumen der Zelle korrelierte nicht mit dem Gesamtvolumen der Nicht-H-Atome (18 \AA^3 -Faustregel). Die Differenz von etwa 1490 \AA^3 müsste bei $Z = 8$, nach dieser Regeln von acht weiteren Nicht-H-Atomen besetzt werden. Dieses unbesetzte Volumen wird in den Abbildungen der Packung entlang der kristallographischen Achsen deutlich (Abbildung 3-84).

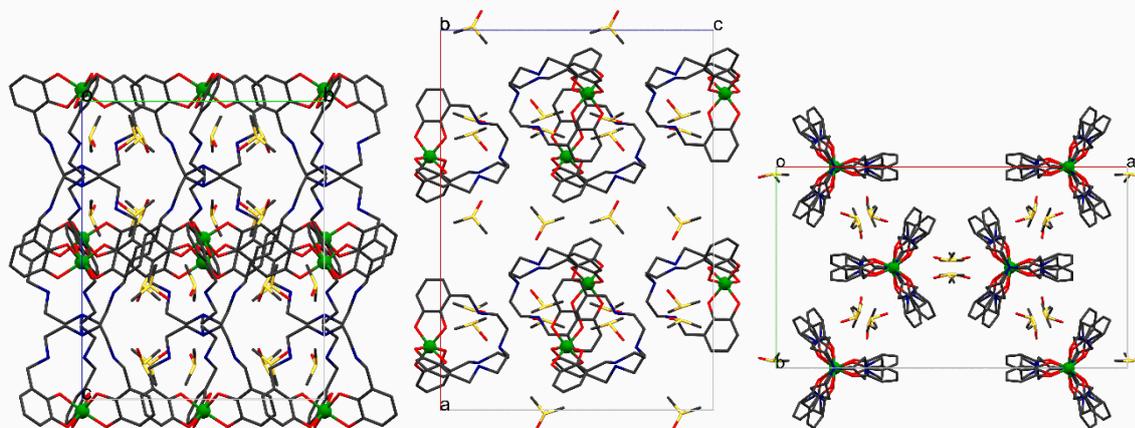


Abbildung 3-84: Abbildungen der Packung entlang der kristallographischen Achsen $[\text{Ti}(\text{H}_x)\mathbf{45}]^{x-2} \cdot n \text{DMSO}$.

Da die Daten nicht ausreichen (Daten-Auflösung ca. 1.2 \AA), um die Anzahl der sauren Amin-Protonen diskutieren zu können, ist es nicht klar, ob diese Gruppen als Amin- oder Ammoniumgruppen vorliegen. Darum ist auch nicht klar, ob weitere Kationen oder Anionen vorliegen, die z.B. durch Fehlordnung oder Teilbesetzungen nicht identifiziert werden können. Das Restvolumen könnte von weiteren DMSO-Molekülen oder weiteren (symmetriebedingt) teil- oder fehlbesetzten Kationen oder Anion (Ca^{2+} , Cl^- , HNEt_3^+ etc.) belegt werden.

Mit Hilfe eines EDX-Experiments könnte die Zusammensetzung aufgeklärt werden. Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit konnte dieses nicht mehr durchgeführt werden. Die

Konnektivitätsaufklärung für den Ti-Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_x\mathbf{45})^{x-2}]$ kann als zuverlässig angesehen werden. Die Daten sind außerdem ausreichend, um die Belegung der TREN-Tasche durch ein zweites Atom ausschließen zu können.

In Abbildung 3-85 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktion des Liganden $\mathbf{45} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**), sowie einem weiteren Metallchlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**57**), $\text{YCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ (**58**), $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**53**), ZnCl_2 (**56**), und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**55**)) in Gegenwart von 4.5 Äquivalenten Cs_2CO_3 (**42**) als alternative Base den Spektren der Reaktionen des gleichen Liganden mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**), sowie NaCl (**62**) bzw. $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**55**, grün) mit neu Äquivalenten NEt_3 gegenübergestellt. Zum Vergleich ist auch das Spektrum des freien Liganden abgebildet. Die vollständigen Spektren sind in Abbildung 3-18 gezeigt.

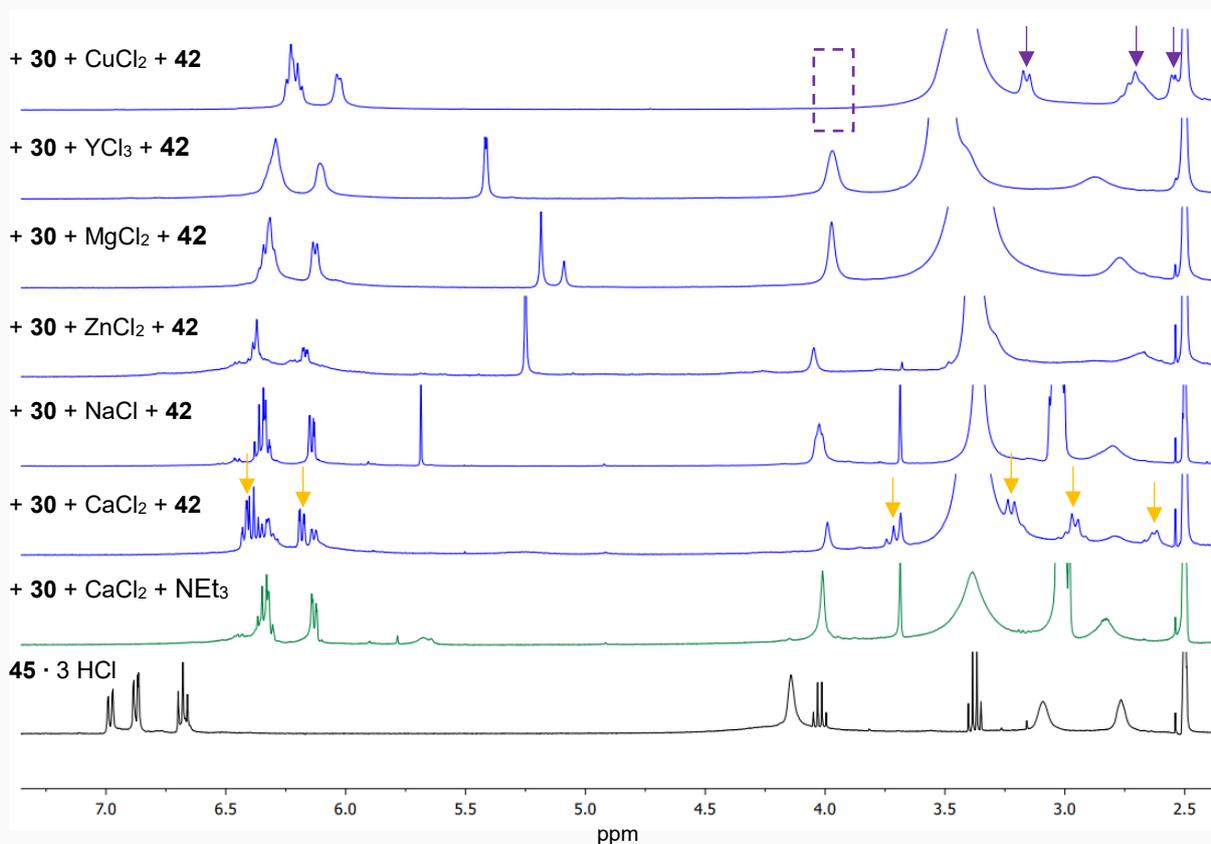


Abbildung 3-85: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $\mathbf{45} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**), $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**57**) sowie Cs_2CO_3 (**42**), von $\mathbf{45} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **30**, $\text{YCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ (**58**) sowie **42**, $\mathbf{45} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **30**, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**53**) sowie **42**, von $\mathbf{45} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **30**, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**56**) sowie **42**, von $\mathbf{45} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **30**, NaCl (**62**) sowie NEt_3 , von $\mathbf{45} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **30** und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**55**) sowie **42**, von $\mathbf{45} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**55**) sowie NEt_3 (grün), sowie von Ligand $\mathbf{45} \cdot 3 \text{ HCl}$ (schwarz).

Die Umsetzungen wurde mit Cs_2CO_3 (**42**) als alternative starke Base durchgeführt, weil die Vermutung nahe lag, dass für den Einbau eines zweiten Kation in die TREN-Tasche eine andere, stärkere Base als NEt_3 notwendig sein könnte. Die Umsetzungen wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit zu früheren Versuchsreihen bei 130°C durchgeführt. Weil der Siedepunkt von NEt_3 (89.3°C) niedriger ist, könnte ein größerer Anteil verdampft sein, bevor eine Reaktion als Base stattfinden konnte.

In fast allen Spektren der Umsetzungen mit Cs_2CO_3 als Base wird unabhängig vom verwendeten Metallchlorid der gleiche Signalsatz festgestellt, der zuvor auch für die Reaktion in Gegenwart von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und mit NEt_3 (grün) erhalten wurde. Auch die Kombination von NaCl (**62**) und NEt_3 führt zu dem gleichen Spektrum. Es ist wahrscheinlich, dass in allen Umsetzungen der monometallische Ti-Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_x)\mathbf{45}]^{x-2}$ entsteht.

Eine erste Ausnahme ist die Reaktion von $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, weil hier ein charakteristisches Signal, welches nach allen anderen Umsetzungen bei etwa 4.0 ppm liegt, nicht vorhanden ist (violetter Kasten, gestrichelt). Die übrigen Signale der Methylengruppe der TREN-Gruppe spalten außerdem zu neuen Signalen (lila Pfeile) auf. Eine Einlagerung des Cu(II) -Kations kann aber ausgeschlossen werden, da ansonsten wegen des Paramagnetismus des Kations diese Auflösung des Spektrums nicht möglich wäre. Das Produkt dieser Reaktion konnte nicht identifiziert werden.

Zusätzlich zu dem Signalsatz, der für alle Reaktionen der übrigen Metallchloride beobachtet wird, liegt in der Umsetzung von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) ein zweiter Signalsatz vor (orange Pfeile). Die Signale der Catecholprotonen shiften im Vergleich leicht gen Tieffeld. Die übrigen Signale der TREN-Gruppe spalten zu neuen hochfeldverschobeneren Multipletts auf.

Abbildung 3-86 zeigt die Vergrößerungen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Reaktionen mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) den zugesetzten Basen Cs_2CO_3 (blau) bzw. NEt_3 (grün).

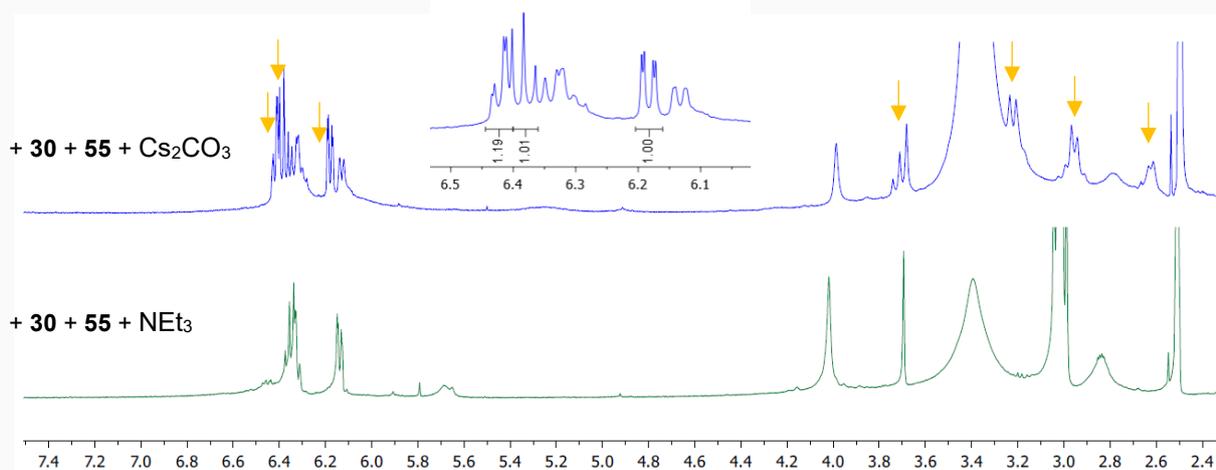
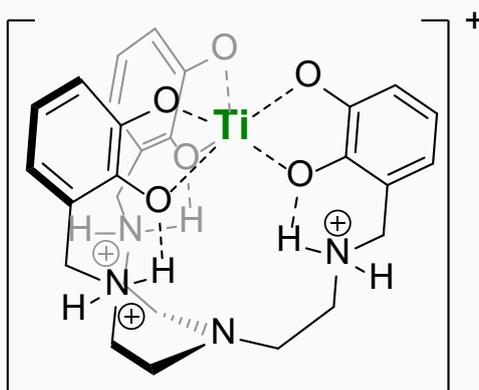


Abbildung 3-86: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $\mathbf{45} \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**), $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) sowie Cs_2CO_3 (**42**) (blau), von $\mathbf{45} \cdot 3 \text{HCl}$ mit **55** sowie NEt_3 (grün).

Der zweite Signalsatz der Reaktion in Gegenwart von Cs_2CO_3 zeigt, dass eine Einlagerung der Ca(II) -Kationen ausgehend vom aminischen Liganden (*ex situ* Reduktion) mit einer ausreichenden Basizität möglich ist. Denn besonders die Signale der TREN-Gruppe liegen bei deutlich anderen chemischen Verschiebungen und sind weniger breit als die gleichen Signale der bereits identifizierten Spezies $[\text{Ti}(\text{H}_x)\mathbf{45}]^{x-2}$. Durch die Einlagerung eines zweiten Kations in die Cavität der TREN-Basis würde die Flexibilität abnehmen, sodass weniger breite Signale zu erwarten sind. Offenbar hat der Wechsel zu Cs_2CO_3 als Base zu einer stärkere Basizität bei

den gewählten Reaktionsbedingungen im Vergleich zur Verwendung von NEt_3 geführt. Die Deprotonierung der TREN-N-Atome ist ausgehend vom Trihydrochlorid des Liganden teilweise möglich, sodass eine Einlagerung zu gewissem Anteil möglich wird. Dass Cs(I)- statt Ca(II)-Kationen eingelagert wurden, ist unwahrscheinlich, weil der Ionenradius der Cs(I)-Kationen mit 181 pm deutlich größer ist.^[78]

Zur Überprüfung, ob sich mit der Basizität des Reaktionsgemischs die Einlagerung eines zweiten Kation steuern lässt, wurden Umsetzungen verschiedener weiterer Mg-, Zn- und Ca-Salze durchgeführt. Dabei wurden statt einer weiteren zusätzlichen Base Salze ausgewählt, deren Anionen bereits als Base fungieren können. Die Stöchiometrie der jeweiligen Reaktion wurde jeweils individuell so angepasst, dass die Menge des Mg-, Zn- oder Ca-Salzes sechs Basenäquivalenten liefert, um die OH-Protonen und die sauren NH_2^+ -Protonen des Trihydrochlorid **45** · 3 HCl zu deprotonieren. Für die Vergleichbarkeit wurden die Reaktionen weiter mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ durchgeführt.



Schema 3-27: Strukturpostulat für den Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$

Die Reaktion der getesteten Mg-Salze $\text{Mg}(\text{HCOO})_2$ (**63**) und $\text{Mg}(\text{AcO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**64**) und Zn-Salze $\text{Zn}(\text{iPrO})_4$ (**65**), $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**66**), $\text{Zn}(\text{HCOO})_2$ (**67**) und ZnCO_3 (**68**) führte ebenfalls ausschließlich zur Verbindung $[\text{Ti}(\text{H}_x)\mathbf{45}]^{x-2}$. Liegt eine vollständige Protonierung der äußeren Stickstoffatome mit drei Ammoniumgruppen vor, handelt es sich um den Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$. Dieser wird mit Schema 3-27 postuliert. Wird die Umsetzung der jeweiligen Metallchloride ohne weitere Base durchgeführt, ist die Umsetzung unvollständig (Abbildung A 19 f).

Die Signale der Catechol-Gruppen der ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösungen (DMSO-d_6 , 130°C , 10 min) weiterer Ca-Salze ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**), CaCO_3 (**69**), $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (**70**), $\text{Ca}(\text{AcO})_2$ (**71**), CaH_2 (**72**), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**)) mit Ligand **45** · 3 HCl und $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) sind in Abbildung 3-87 gezeigt. Die vollständigen Spektren sind in Abbildung A 21 dargestellt.

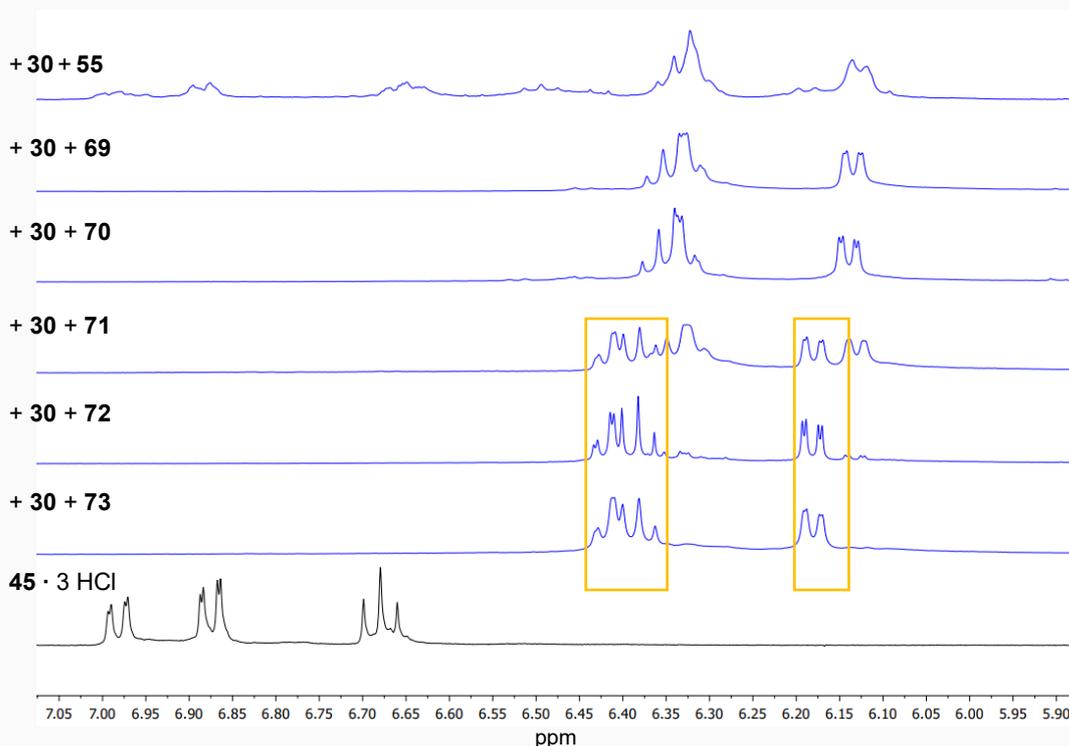


Abbildung 3-87: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) sowie $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**), von $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **30** sowie CaCO_3 (**69**), von $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **30** sowie $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (**70**), von $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **30** sowie $\text{Ca}(\text{AcO})_2$ (**71**), $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **30** sowie CaH_2 (**72**), von $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **30** sowie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**), sowie von Ligand $45 \cdot 3 \text{HCl}$ (schwarz).

Die beiden Umsetzungen mit CaCO_3 (**69**) und $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (**70**) führen zu dem bekannten Signalsatz der monometallischen $\text{Ti}(\text{IV})$ -Verbindung $[\text{Ti}(\text{H}_x)\mathbf{45}]^{x-2}$. Die Umsetzung des Liganden mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) ist ohne weitere Base, wie für die anderen Metallchloride unvollständig. Die Reaktion mit $\text{Ca}(\text{AcO})_2$ (**71**) führt zu einem Gemisch des monometallischen und des zweiten Produkts, das wahrscheinlich der bimetallische Komplex $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}]$ ist. Die beiden Umsetzungen der starken Basen CaH_2 (**72**) und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**) führen fast ausschließlich zu dem zweiten Signalsatz. Insgesamt liegt ein Trend vor. Mit steigender Basenstärke der eingesetzten Calciumsalze wird eher das zweite Produkt gebildet. Die Umsetzung mit CaCO_3 (**69**) korreliert nicht mit diesem Trend. Ursächlich könnte die geringe Löslichkeit und damit Verfügbarkeit von **69** in DMSO sein.

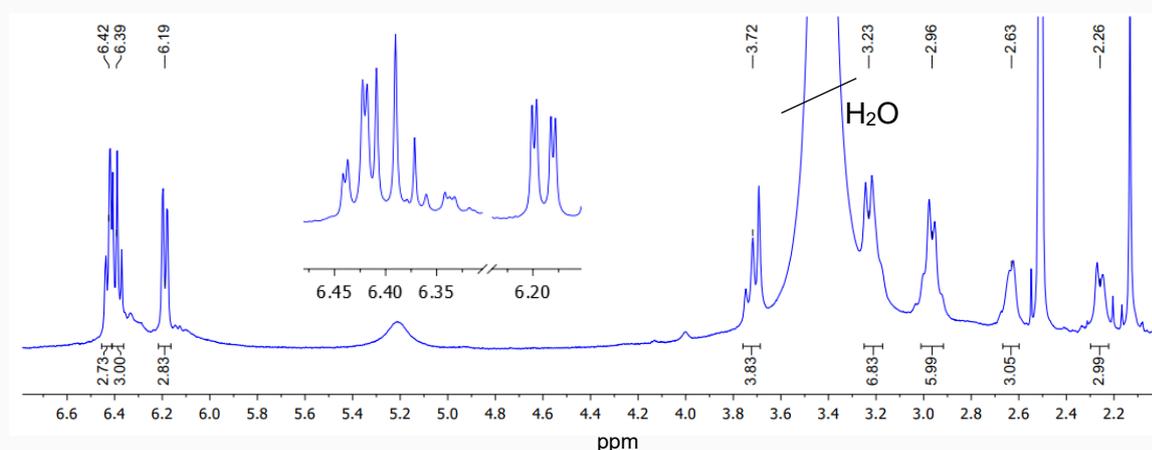
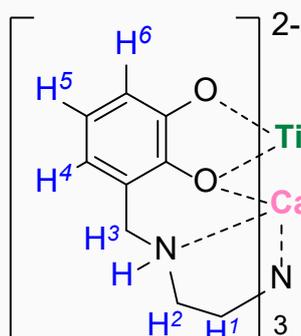


Abbildung 3-88: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (400 MHz, DMSO-d_6) der Umsetzung von Ligand $45 \cdot 3 \text{HCl}$ und $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) in Anwesenheit mit CaH_2 (**72**).

In Abbildung 3-88 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung von Ligand **45** · 3 HCl und $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) in Anwesenheit von CaH_2 (**72**) exemplarisch in Vergrößerung dargestellt.

Die Zuordnung der Signale ist mit Hilfe von 2D-NMR-Methoden (Abbildung A 22) möglich. Die Gruppe der aromatischen Protonen der Catecholat-Gruppen werden als Dubletts von Dubletts bei 6.42 ppm ($J = 7.6, 1.8$ Hz), 6.39 ppm ($J = 7.6, 7.4$ Hz) und 6.19 ppm ($J = 7.4, 1.8$ Hz) identifiziert. Alle Signale der TREN-Gruppe, der äußeren Methylengruppen und der NH-Protonen werden in fünf sich überlagernden Gruppen von Multipletts erhalten. Dabei ergeben sich die Intergrale der Signale und ihre Anzahl, weil die Protonen der Methylengruppe jeweils diastereotop sind. Diese Tatsache beweist die Einlagerung der $\text{Ca}(\text{II})$ -Kationen in die TREN-Tasche. Durch ihre Koordination nimmt die Flexibilität des Liganden so weit ab, dass die chemischen Umgebungen der einzelnen Protonen (diastereotop) fixiert sind und die Signale nun schärfer aufspalten als die analogen Signale des monometallischen Komplexes $[\text{Ti}(\text{H}_3\text{45})^+]$. In Tabelle 3-84 werden alle zugeordnete Signale festgehalten. Die paarweise diastereotopen Methylene protonen werden mit z.B. H^3 und $\text{H}^{3'}$ usw. benannt.

Tabelle 3-84: Zuordnung der Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{Ti45}]$.



δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	Zuordn.
6.42	3	<i>dd</i>	7.6, 1.8	H^4
6.39	3	<i>dd</i>	7.6, 7.4	H^5
6.19	3	<i>dd</i>	7.4, 1.8	H^6
3.71	3	<i>t</i>	11.9	H^3
3.23	3 + 3	<i>m</i>		$\text{H}^{3'} + \text{NH}$
2.96	3 + 3	<i>m</i>		$\text{H}^2 + \text{H}^1$
2.63	3	<i>m</i>		$\text{H}^{2'}$
2.77	3	<i>m</i>		$\text{H}^{1'}$

Der Komplex $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\text{45}]$ ist also das Produkt der Reaktion mit den $\text{Ca}(\text{II})$ -Salzen, die starke Basen darstellen. Kristalle von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\text{45}] \cdot 3$ DMSO konnte zuvor in einer zweiten Syntheseroute der *in situ* Reduktion der Umsetzung des iminischen Liganden **44** mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit NaBH_4 erhalten werden (vgl. Abbildung 3-74).

Einige vorgestellte Umsetzungen der Liganden **45** · 3 HCl mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ und verschiedenen Kombinationen von Ca -Salzen und Basen, haben ebenfalls zur Kristallisation von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\text{45}] \cdot 3$ DMSO geführt. In Tabelle 3-85 ist eine Übersicht dieser Reaktionen. Die Größe und Anzahl der Kristalle und die Kristallisationsgeschwindigkeit war in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen unterschiedlich.

Tabelle 3-85: Übersicht über die Kristallisationsbedingungen von [Ti(c-Ca)45].

Nr.	Syntheseroute	Kristallisationsdauer
1	2.5 Äq. CaH ₂	1 Tag
2	2.5 Äq Ca(OH) ₂	1 Tag
3	1 Äq CaCl ₂ · 2 H ₂ O + 9 NEt ₃	14 Tage
4	1 Äq CaCl ₂ · 2 H ₂ O + 4.5 Äq Cs ₂ CO ₃	2 Tage

Exemplarisch sind für den Abgleich in Tabelle 3-86 die Gitterparameter der Kristalle der Umsetzung Nr. 1 eingetragen. Die Kristallstruktur, die mit Bedingungen Nr. 1 erhalten wurde, ist in

Abbildung 3-89 gezeigt.

Tabelle 3-86: Gitterkonstanten der Elementarzelle von [Ti(c-Ca)45] · 3 DMSO.

Synthese	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Z'
Nr. 1	16.195(2)	16.195(2)	24.863(5)	90.00	90.00	120.00	5647.1(5)	6	1/3

In der gleichen Abbildung ist außerdem auch die asymmetrische Einheit, die durch ein Drittel des Komplexes gebildet wird, dargestellt. In dieser Darstellung sind die Wasserstoffatome der Ethyleneinheit der TREN-Basis und der äußeren Methylengruppe neben dem Catecholat gezeigt. Durch Einfärbung je eines Protons pro Methyleneinheit (hellgrau), werden die unterschiedlichen chemischen Umgebungen deutlich, die dazu führen, dass die Protonen diastereotop sind und daher auch separate Signale im ¹H-NMR-Spektrum erzeugen.

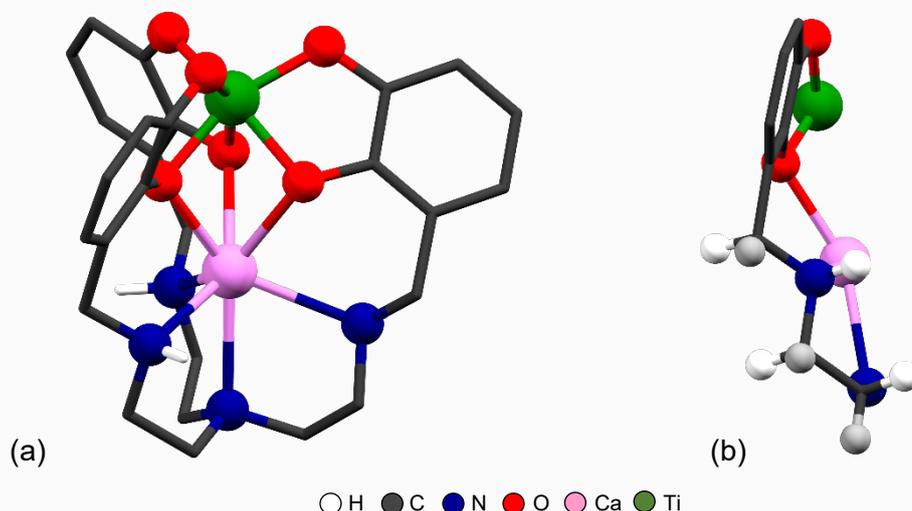


Abbildung 3-89: (a) Kristallstruktur von [Ti(c-Ca)45] · DMSO. (b) Asymmetrische Einheit in [Ti(c-Ca)45] · DMSO mit hellgrauer Unterscheidung der diastereotopen Protonen der Ligandearme. Darstellung jeweils ohne kokristallisierte DMSO-Moleküle.

Insgesamt wird die Einlagerung von Calciumkationen in die TREN-Tasche durch Zugabe von starken Basen begünstigt. Die Basenstärke von NEt₃ ist für eine spontane Reaktion bei den gewählten Bedingungen (130°C, 10min, DMSO-d₆) zu gering. In den NMR-Experimenten direkt nach Umsetzung mit NEt₃, wird zunächst nur der kationische monometallische Komplex

$[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ beobachtet. Wird die Reaktion zur Aktivierung über 120°C erwärmt, entweicht wahrscheinlich zu viel NEt_3 bevor es als Base reagieren kann.

Die Verwendung der stark basischen Calciumsalze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ca}(\text{H}_2)$ bietet den Vorteil, dass keine zusätzliche Base notwendig ist. Die vollständige und selektive Umsetzung von Ligand $\mathbf{45} \cdot 3 \text{HCl}$ gelingt mit einer breiten Auswahl an Ti(IV)-Präkursoren. Dabei ist die Reaktion umso vollständiger, je weniger stabil die verwendeten Ti(IV)-Verbindungen sind. Insbesondere $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ und $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ sind bestens geeignet, um eine vollständige und sofortige Reaktion des Liganden zu bewirken, da diese durch ihre Anionen zusätzlich Base ins Reaktionsgleichgewicht einbringen.

Die Steuerung, ob die Reaktion selektiv zum kationischen monometallischen Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ oder zur neutralen heterobimetallischen Verbindung $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}]$ führt, kann über die Wahl der eingesetzten zusätzlichen Metallverbindungen und Basen erfolgen. Mit der *in situ* Reduktion von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]^+$ und NaBH_4 war die Einlagerung von Natrium statt Calcium in die TREN-Tasche möglich. Der so gebildete anionische heterobimetallische Komplex könnte Basis einer Reihe interessanter Kristallstrukturen bilden. Die Kombinationen von kationischen und anionischen Ti-Komplexen könnte eine neue Bibliothek kristallographisch interessanter Verbindungen ermöglichen. Dazu könnten neben dem kationischen monometallische Komplex auch kationische heterobimetallische Varianten möglich sein, wenn dreiwertige Metallkationen in die TREN-Cavität eingelagert werden könnten. Eine Auswahl von geeigneten Metallkationen (z.B. La^{3+} , Bi^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+}) könnte über den Ionenradius erfolgen. Im Hinblick auf die Anwendung für den PET-Scan sind die mit dieser Arbeit identifizierten Verbindungen $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$, $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}]$ und $[\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}]^-$ geeignete Kandidaten für die Optimierung hinsichtlich der weiteren Funktionalisierung, um eine Anbindungsstelle an Biomoleküle zu ermöglichen.

3.2.3.2 Koordinationsverbindungen mit (H₉)Br₃CA_mTREN

Für die Überprüfung, ob mit den Reaktionsbedingungen, die mit Ligand **45** · 3 HCl selektiv zu Ti(IV)-Komplexen geführt haben, eine Übertagung auf den 5-Bromo-substituierten Liganden möglich ist, wurden die vorgestellten Experimente mit **50** · 3 HCl durchgeführt. In einem ersten Schritt wurde die Reaktion mit verschiedenen Ti-Präkursoren ohne weitere Metallsalze oder Basen getestet, um die selektive Koordination der Ti(IV)-Aktionen über der Catecholgruppen zu bestätigen. Die ¹H-NMR-Spektren der Reaktionsgemische (120°C, 10 min, DMSO-d₆) von Ligand **49** · 3 HCl und den Titanverbindungen (TiCl₄ (**27**), Ti(ⁱPrO)₄ (**28**), Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ (**29**), TiO(acac)₂ (**30**), TiOSO₄ · 4 H₂O (**31**), Ti(OMe)₄ (**32**) und Ti(OEt)₄ (**26**)) sind in Abbildung 3-90 mit dem Spektrum des freien Liganden und der Reaktion von TiCl₄ (**27**) und zusätzlich NEt₃ gegenübergestellt. Die vollständigen Spektren sind im Anhang abgebildet. (Abbildung A 23).

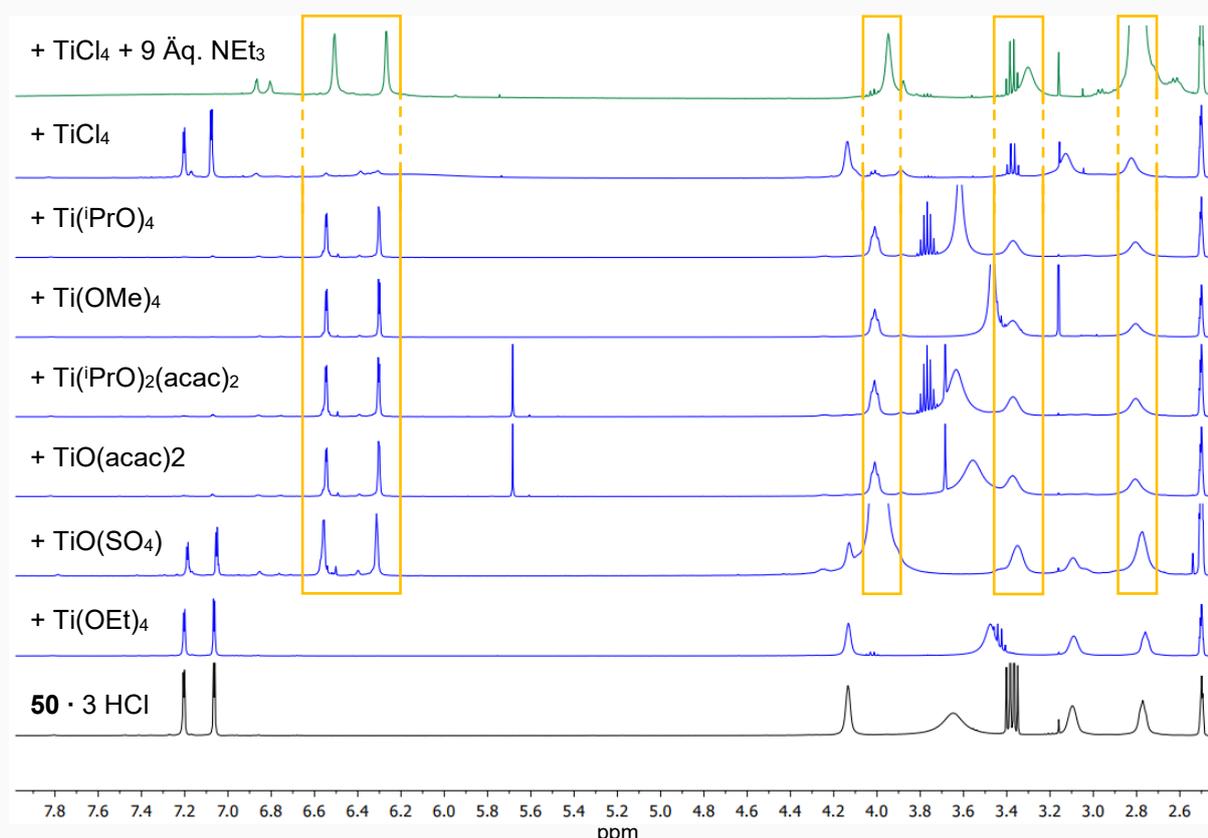


Abbildung 3-90: Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d₆) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden **50** · 3 HCl mit TiCl₄ (**27**) und 9 Äq. NEt₃ (grün), von **50** · 3 HCl mit TiCl₄ (**27**), von **50** · 3 HCl mit Ti(ⁱPrO)₄ (**28**), von **50** · 3 HCl mit Ti(OMe)₄ (**32**), von **50** · 3 HCl mit Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ (**29**), von **50** · 3 HCl mit TiO(acac)₂ (**30**), von **50** · 3 HCl mit Ti(OEt)₄ (**26**), sowie von Ligand **50** · 3 HCl (schwarz).

Die Umsetzungen des Liganden **50** · 3 HCl aller getesteten Ti(IV)-Verbindungen außer Ti(OEt)₄ (**26**) und TiCl₄ (**27**) (keine Reaktion) führt zu einem neuen einfachen Signalsatz eines C₃-symmetrischen Ti(IV)-Komplexes (orange Kästen). Die Reaktion von TiOSO₄ · 4 H₂O (**31**) ist unvollständig. Es werden noch Signale des freien Liganden beobachtet. Werden der

Reaktion von TiCl_4 (**27**) neun Äquivalente NEt_3 zugesetzt (grün), verläuft sie auch vollständig in Richtung des Ti(IV)-Komplexes. Eine Umsetzung von $^{45}\text{TiCl}_4$, als erstes Produkt der Kernreaktion für die Generierung der für den PET-Scan benötigten ^{45}Ti -Nuklide, wird also auch ohne Überführung in eine Zwischenstufe, z.B. $^{45}\text{Ti}(\text{iPrO})_4$, möglich sein. Für die weitere Optimierung und Charakterisierung innerhalb dieser Arbeit wurden allerdings alle weiteren Umsetzungen mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) durchgeführt. **29** zeigte eine instantane Reaktion mit dem gelösten Liganden bereits bei Raumtemperatur anhand eines sofortigen Farbumschlags (Orange-gelb zu Tiefrot). Es könnte in einer späteren Anwendung notwendig sein, dass die Koordinationsreaktionen bei milden Bedingungen funktionieren, um z.B. die Denaturierung von Biomolekülen zu verhindern, die als Carrier verwendet werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktion von **29** mit dem Liganden **50** · 3 HCl ist in Abbildung 3-91 gezeigt. Das Restprotonensignal des Lösungsmittel ist mit * markiert.

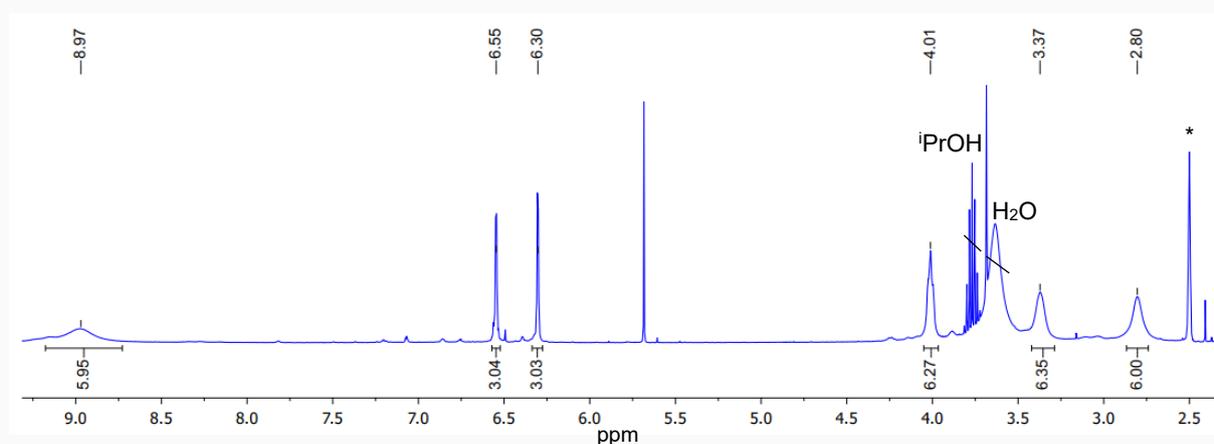
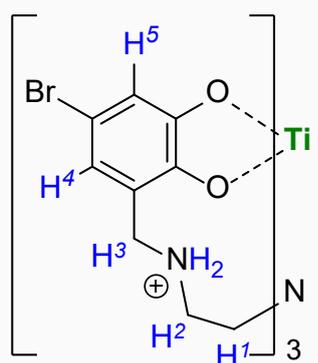


Abbildung 3-91: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (400 MHz, DMSO-d_6) der Reaktion des Liganden **50** · 3 HCl mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**).

Die Zuordnung der Signale ist mit Hilfe der ^1H - ^1H -COSY- und ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Spektren möglich (Abbildung A 24 und Abbildung A 25). Die beiden Dubletts bei 6.55 ppm und 6.30 ppm und einer J -Kopplungskonstanten von 2.2 Hz werden durch die aromatischen Protonen der Catecholeinheiten erzeugt. Die äußeren Methylengruppen neben den Catecholaten werden dem verbreiterten Triplett bei 4.01 ppm zugeordnet. Die beiden breiten Signale bei 3.37 ppm und 2.80 ppm werden für die Protonen der TREN-Gruppe beobachtet. Die deutliche Verbreiterung zeigt, dass im Titan-Komplex wie für den freien Liganden und wie für den analogen Komplex des unsubstituierten Liganden **45** eine größere Flexibilität besteht. Ein sehr breites Signal bei 8.97 ppm wird anhand von 2D-Methoden als das Signal der sauren NH_2^+ -Protonen identifiziert. Bei der dargestellten Ti(IV)-Koordinationsverbindung handelt es sich folglich um den kationischen monometallischen Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$. $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$ ist das Analogon zur Verbindung $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ des unsubstituierten Liganden. Die zugeordneten Signale sind in Tabelle 3-87 eingetragen.

Tabelle 3-87: Zuordnung der Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$.

	δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	Zuordn.
	8.97	6	<i>b</i>		NH_2^+
	6.39	3	<i>d</i>	2.2	H^5
	6.19	3	<i>d</i>	2.2	H^4
	3.71	6	<i>b</i>		H^3
	3.23	6	<i>b</i>		H^2
	2.96	6	<i>b</i>		H^1

Die Bildung des monometallischen Ti-Komplexes $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$ lässt sich auch mittels ESI-MS zeigen. Es werden gleich mehrere verschiedene Spezies identifiziert, deren gemessene Werte gut mit den theoretischen Werten übereinstimmen. Die zugeordneten Signale werden in Tabelle 3-88 angegeben (Abbildung A 98).

Tabelle 3-88: Übersicht von mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesene Spezies nach der Umsetzung von Ligand $\mathbf{50} \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{Ti-}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**).[†]

Spezies	ber. m/z	gef. m/z
$[\text{Ti}(\text{H})\mathbf{50}]^+$	790.9023	790.8702
$[[\text{Ti}(\text{H}_2)\mathbf{50}] \cdot \text{Cl}]^+$	828.8769	828.8399
$[[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+ \cdot 2 \text{Cl}]^+$	862.8552	862.8026

Mit dem Ziel der Generierung eines heterobimetallischen Ti-Komplexes, bei dem ein weiteres zweiwertiges Kation in die TREN-Tasche eingelagert wird, wurden der Reaktion von Ligand $\mathbf{50} \cdot 3 \text{HCl}$ verschieden $\text{Mg}(\text{II})$ -, $\text{Zn}(\text{II})$ - und $\text{Ca}(\text{II})$ -Salze zugesetzt. Die jeweiligen Chloride wurden je in Gegenwart von zusätzlichen Basen (NEt_3 oder NH_3) umgesetzt.

In Anwesenheit der $\text{Mg}(\text{II})$ -Salze $\text{Mg}(\text{HCOO})_2$ (**63**), $\text{Mg}(\text{AcO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**64**) bzw. MgCl_2 mit neun Äquivalenten NEt_3 wird in allen Fällen lediglich der bereits bekannte, kationische, monometallische Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$ als einziges Produkt anhand von $^1\text{H-NMR}$ - (Abbildung A 26) und ESI-MS-Experimenten identifiziert.

Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionen von Ligand $\mathbf{50} \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) und weiteren Ca -Salze ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**), CaCO_3 (**69**), $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (**70**), $\text{Ca}(\text{AcO})_2$ (**71**), CaH_2 (**72**), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**)) sind in Abbildung 3-92 zusammen mit dem Spektrum der Umsetzung des Liganden mit (nur **29** ohne jedes $\text{Ca}(\text{II})$ -Salz und dem Spektrum des freien Liganden abgebildet. Die vollständigen Spektren sind im Anhang dokumentiert (Abbildung A 27).

Die Umsetzungen in Gegenwart von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) mit neun Äquivalenten NEt_3 , CaCO_3 (**69**) und $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (**70**) führen ausschließlich zum monometallischen Ti-Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$, wie auch die Reaktion ohne jede weitere $\text{Ca}(\text{II})$ -Salze.

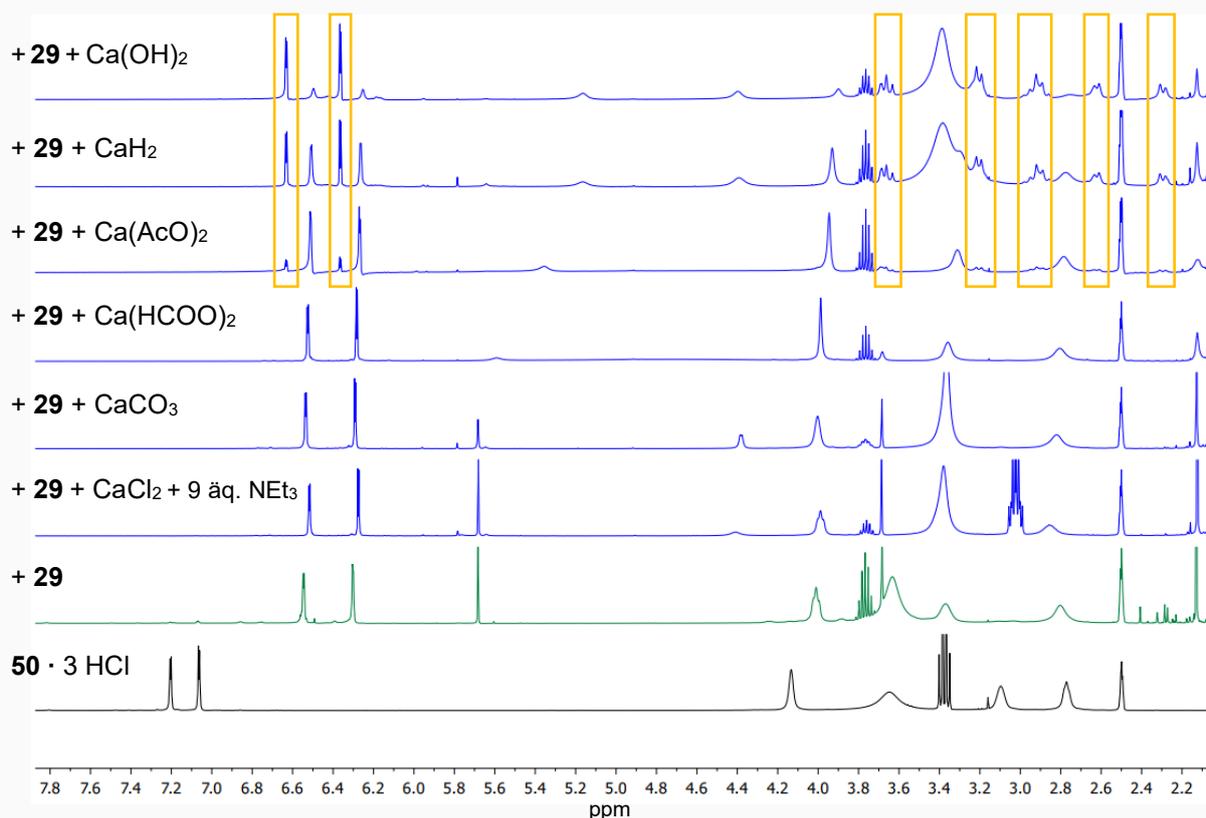


Abbildung 3-92: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) sowie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**), von $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **29** sowie CaH_2 (**72**), von $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **29** sowie $\text{Ca}(\text{AcO})_2$ (**71**), von $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **29** sowie $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (**70**), $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **29** sowie CaCO_3 (**69**), von $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **29** sowie $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) und 9 Äq. NEt_3 , $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit (nur) **29** (grün) und von Ligand $45 \cdot 3 \text{HCl}$ (schwarz).

Für die Reaktionen, bei denen $\text{Ca}(\text{AcO})_2$ (**71**), CaH_2 (**72**) bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**) zugesetzt wurde, wird ein zweiter zusätzlicher Signalsatz beobachtet. Mit **71** ist der Anteil dieses Signalsatzes bei etwa 30%. Die Umsetzung mit **72** führt zu einem höheren Anteil von fast 50%. Die Reaktion in Gegenwart von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**) führt mit einer Dominanz von gut 75% zu der Verbindung, die diesen neuen Signalsatz erzeugt.

Für diesen wird eine Tieffeldverschiebung der Dubletts der aromatischen Protonen beobachtet. Die übrigen Signale spalten zu insgesamt fünf Gruppen sich überlagernder Multipletts auf. Entsprechend der Erwartung, die sich aus den analogen Umsetzungen des unsubstituierten Liganden $45 \cdot 3 \text{HCl}$ ergeben, wird der neue Signalsatz nur für die Reaktionen in Anwesenheit der $\text{Ca}(\text{II})$ -Salze, die selbst eine moderat starke oder starke Base darstellen, beobachtet. Wie für die Umsetzung des unsubstituierten Liganden fällt die Reaktion mit CaCO_3 vermutlich aus Gründen der schlechten Löslichkeit aus diesem Trend. CaH_2 stellt die stärkste Base dar, kann aber auch mit anderen anwesenden Molekülen, z.B. Acetylaceton, als Reduktionsmittel reagieren. Der zweite Signalsatz weist, wie bei der analogen Reaktion des unsubstituierten Liganden, eine Aufspaltung der Signale der diastereotopen Protonen aller Methylengruppen der Ligandenarme auf (vgl. Abbildung 3-88). Daher wird der zweite Signalsatz von dem heterobimetallischen Komplex $[\text{Ti}(\text{c-Ca})50]$ erzeugt, bei dem zusätzlich ein $\text{Ca}(\text{II})$ -Kation in der TREN-Gruppe koordiniert wird.

Die Umsetzung mit 2.5 Äquivalenten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verläuft nicht vollselektiv zu $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{50}]$. Etwa 25% des eingesetzten Liganden liegen nach der Reaktion im kationischen monometallischen Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$ vor. Ob eine vollständige Selektivität möglich ist, wurde anhand einer Konzentrationsreihe überprüft (Abbildung A 28). Selbst beim Einsatz von zehn Äquivalenten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ werden noch 17% $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$ erhalten. Vermutlich wird die Selektivität der Reaktion zu $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{50}]$ durch die Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in DMSO-d_6 limitiert.^[88]

Das Reaktionsgemisch der Umsetzung mit zehn Äquivalenten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurde bei 70 °C getrocknet, bis nur noch ein Feststoff als Rückstand verblieb. Dieser wurde erneut in frischem DMSO-d_6 gelöst. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{50}]$ ist in Abbildung 3-93 dargestellt. Das Restprotonensignal ist mit * markiert.

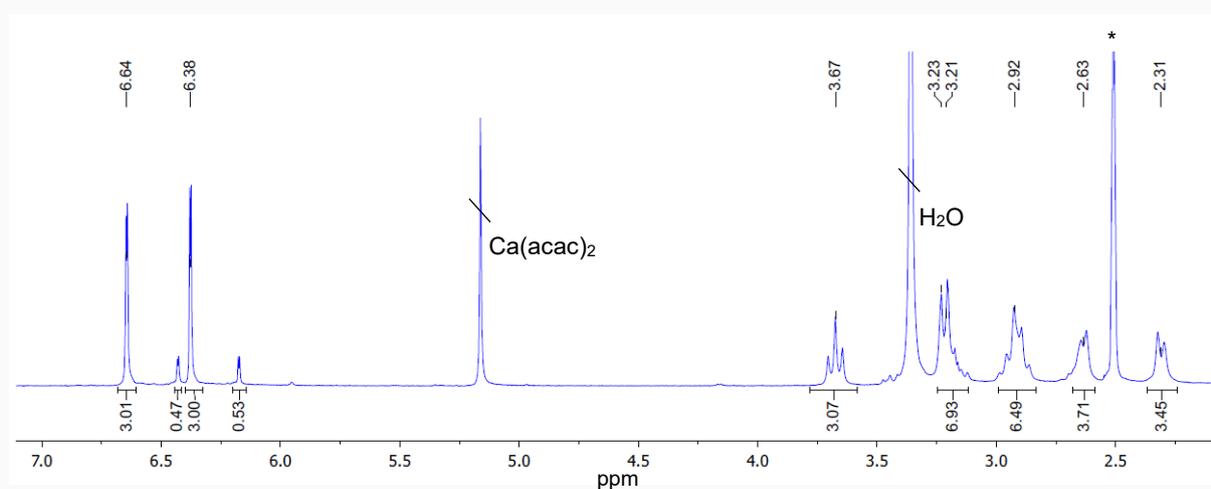


Abbildung 3-93: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, DMSO-d_6) von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{50}]$ als Hauptprodukt (80%) der Reaktion des Liganden $\mathbf{50} \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) und zehn Äq. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**).

Die Zuordnung der Signale erfolgt anhand von 2D-Methoden und mit Hilfe der Zuordnung des Signalsatzes von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}]$. Die beiden Dubletts bei 6.64 ppm und 6.38 ppm (je $J = 2.2 \text{ Hz}$) können den Protonen der Catecholgruppen zugeordnet werden. Alle weiteren Protonen spalten wegen der Diastereotopie durch die Einlagerung des $\text{Ca}(\text{II})$ -Kations als Einzelsignale auf. Die Protonen der Methylengruppe zwischen der Catecholgruppe und dem äußeren Stickstoffatom der TREN-Einheit erzeugen zwei Triplets bei 3.67 ppm ($J = 12.2 \text{ Hz}$) und 3.23 ppm. Das zweite Signal überlagert allerdings mit dem Signal der NH-Protonen (3.21 ppm). Das Multiplett bei 2.92 ppm wird je zur Hälfte den Protonen der beiden Methyleneinheiten innerhalb des Ethylengruppe des TREN-Rückgrats zugeordnet. Die jeweils diastereotropen Protonen der Ethylengruppe erzeugen die Multiplett bei 2.63 ppm und 2.31 ppm. Die zugeordneten Signale sind in Tabelle 3-89 festgehalten. Die paarweise diastereotropen Methylenprotonen werden mit z.B. H^3 und $\text{H}^{3'}$ usw. benannt.

Tabelle 3-89: Zuordnung der Signale in den ¹H-NMR-Spektren von [Ti(c-Ca)**50**].

	δ [ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]	Zuordn.
	6.64	3	<i>d</i>	2.2	H ⁴
	6.38	3	<i>d</i>	2.2	H ⁵
	3.66	3	<i>t</i>	12.2	H ³
	3.19	3+3	<i>m</i>		H ^{3'} , NH
	2.90	3+3	<i>m</i>		H ² , H ¹
	2.62	3	<i>m</i>		H ^{2'}
	2.30	3	<i>m</i>		H ^{1'}

Die NMR-Experimente anderer Ti-Präkursoren mit **50** · 3 HCl und verschiedenen Calciumsalzen, haben zu den gleichen Ergebnissen geführt, wie die eben vorgestellten. Die Darstellung des heterobimetallichen Komplexes [Ti(c-Ca)**50**] gelingt immer dann, wenn besonders basische Calciumsalze eingesetzt werden. Die jeweiligen ¹H-NMR-Spektren sind im Anhang (Abbildung A 31 ff) dokumentiert.

Auch mit massenspektrometrischen Methoden kann die Bildung des heterobimetallichen Komplexes [Ti(c-Ca)**50**] gezeigt werden. Mittels ESI-MS werden aber auch Signale, die der monometallischen Verbindung [Ti(H₃)**50**]⁺ zugeordnet werden können, beobachtet. Dies entspricht der Erwartung, weil auch mit dem ¹H-NMR-Spektrum beide Spezies nachgewiesen werden. In Tabelle 3-90 sind die zugeordneten Signale eingetragen und mit den theoretischen Werte verglichen (Abbildung A 99).

Tabelle 3-90: Übersicht von mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesene Spezies nach der Umsetzung von Ligand **50** · 3 HCl mit Ti-(iPrO)₂(acac)₂ (**29**) und zehn Äq. Ca(OH)₂ (**73**).[†]

Spezies	ber. m/z	gef. m/z
[Ti(H) 50] ⁺	790.9023	790.8720
[[Ti(H ₂) 50] ⁺ · Cl ⁻]	826.8790	826.7713
[[Ti(c-Ca) 50] ⁺ · Cl ⁻]	864.8259	864.7149

Die Kristallstruktur von [Ti(c-Ca)**45**] konnte nicht im zeitlichen Rahmen der Arbeit erhalten werden. Insgesamt gelingt aber die Übertragung der Reaktivität des Liganden **45** · 3 HCl auf das 5-Bromo-substituierten Derivat **50** · 3 HCl. Alle Reaktionen und Charakterisierungen erfolgten bisher in DMSO als Lösungsmittel. Die Variation des Lösungsmittels konnte zum Ende der Forschung nur noch in einzelnen Versuchen geprüft werden. Die Löslichkeit des Liganden **50** · 3 HCl ist im Experimententeil dokumentiert. Die Reaktion von **50** · 3 HCl mit Ti(iPrO)₂(acac)₂ (**29**) und verschiedenen Ca-Salzen in H₂O, MeOH oder EtOH führt binnen Sekunden zu größeren Anteilen zum Niederschlag des monometallischen Komplexes [Ti(H₃)**45**]⁺, der anschließend mittels ¹H-NMR-Methoden und ESI-MS identifiziert werden kann.

Wird das Filtrat der Reaktion von **50** · 3 HCl, Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ (**29**) und CaCl₂ · 2 H₂O und neun Äquivalenten NEt₃ in MeOH bei -18 °C gelagert, werden schwach beugende, orange Kristalle der monometallischen Koordinationsverbindung [Ti(H₂)**50**] · 5 MeOH der monoklinen Raumgruppe P2₁/n erhalten. Die Strukturaufklärung ist mit Einkristallröntgendiffraktometrie möglich. Die Gitterparameter von [Ti(H₂)**50**] · 5 MeOH sind in Tabelle 3-91 eingetragen. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3-94 dargestellt.

Tabelle 3-91: Gitterkonstanten der Elementarzelle von [Ti(H₂)**50**] · 5 MeOH.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
8.860(2)	25.575(5)	17.045(4)	95.99(3)	3976.7(14)	4	1

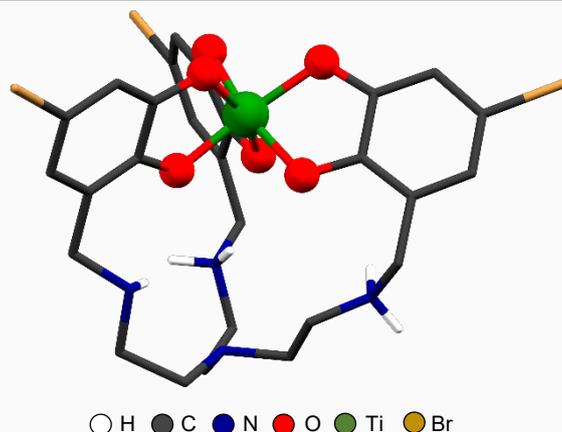


Abbildung 3-94: Kristallstruktur von [Ti(H₂)**50**] · 5 MeOH. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind nur die aminischen Protonen und die kokristallisierenden MeOH-Moleküle nicht gezeigt.

Bei [Ti(H₂)**50**] · 5 MeOH handelt es sich um den monometallischen neutralen Ti-Komplex, bei dem das Ti(IV)-Kation in einer κ⁶O-Koordination der Catecholgruppe vorliegt. Die TREN-Tasche ist nicht belegt. Die Ladungsneutralität ist ohne jedes Gegenion bereits dadurch erreicht, dass die Protonierung der äußeren Stickstoffatome der TREN-Gruppe unsymmetrisch ist. Es liegt eine Aminfunktion (links) neben zwei Ammoniumgruppen vor. Der Ligand liegt damit formal mit einer Ladung von -4 vor. Das Ti-Kation hat die Oxidationsstufe +IV. Insgesamt liegt der gesamte Komplex in der asymmetrischen Einheit mit fünf MeOH-Molekülen vor. Drei davon liegen wohl geordnet vor und lassen sich frei verfeinern. Die beiden weiteren Moleküle sind stark fehlgeordnet und füllen das Restvolumen von 744 Å³ mit einer Restelektronendichte von 144 Elektronen aus. Für den finalen Datensatz kann mit der *Squeeze*-Funktion von *Platon*^[86] das Vorhandensein zwei weiterer MeOH-Moleküle für diese Restelektronendichte bestätigt werden.

Die Koordinationsumgebung am Ti(IV)-Kation ist Abbildung 3-95 dargestellt. Die Ti-O-Bindungsabstände sind annähernd gleich groß und sind in Tabelle 3-92 angegeben. Die Koordinationszahl von Ti(IV) ist wie für alle Strukturen der TREN-basierten Liganden sechs. Durch die kleinen Bisswinkel der Catecholate von etwa 80.2(7)° liegt das Koordinationspolyeder trigonal antiprismatisch vor. Die beiden trigonalen Flächen, die durch

die inneren bzw. äußeren Sauerstoffatome aufgespannt werden, sind um 41.6(3)° verdreht und mit einem Diederwinkel von 1.0(6)° fast planar zueinander.

Tabelle 3-92: Ti-O-Bindungsabstände in $[\text{Ti}(\text{H}_2)\mathbf{50}] \cdot 5 \text{ MeOH}$.

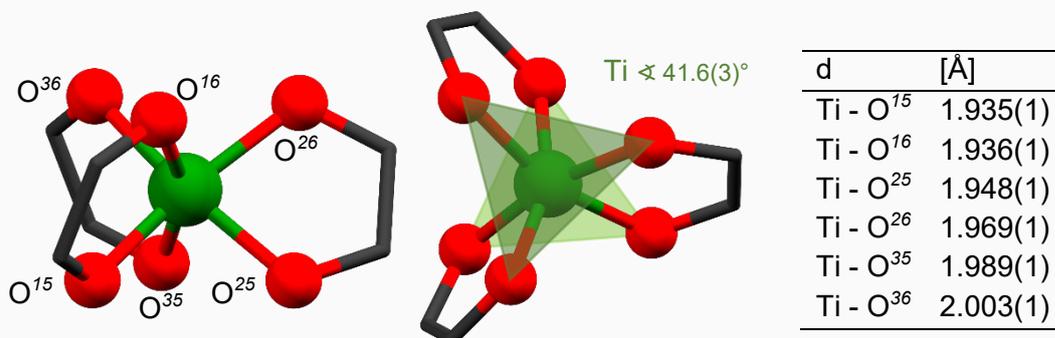


Abbildung 3-95: Koordinationsumgebung am Ti(IV)-Kation in $[\text{Ti}(\text{H}_2)\mathbf{50}] \cdot 5 \text{ MeOH}$.

Nach den Reaktionen von Ligand $\mathbf{50} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) und weiteren Zn-Salzen (ZnCl_2 (**56**), ZnCO_3 (**68**), $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**66**), $\text{Zn}(\text{HCOO})_2$ (**67**), $\text{Zn}(\text{iPrO})_2$ (**65**)) werden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhalten, die in Abbildung 3-96 zusammen mit dem Spektrum der Umsetzung des Liganden mit **29** ohne jedes Zn(II)-Salz und dem Spektrum des freien Liganden gezeigt sind. Die vollständigen Spektren sind im Anhang dargestellt (Abbildung A 35 **Error! Reference source not found.**).

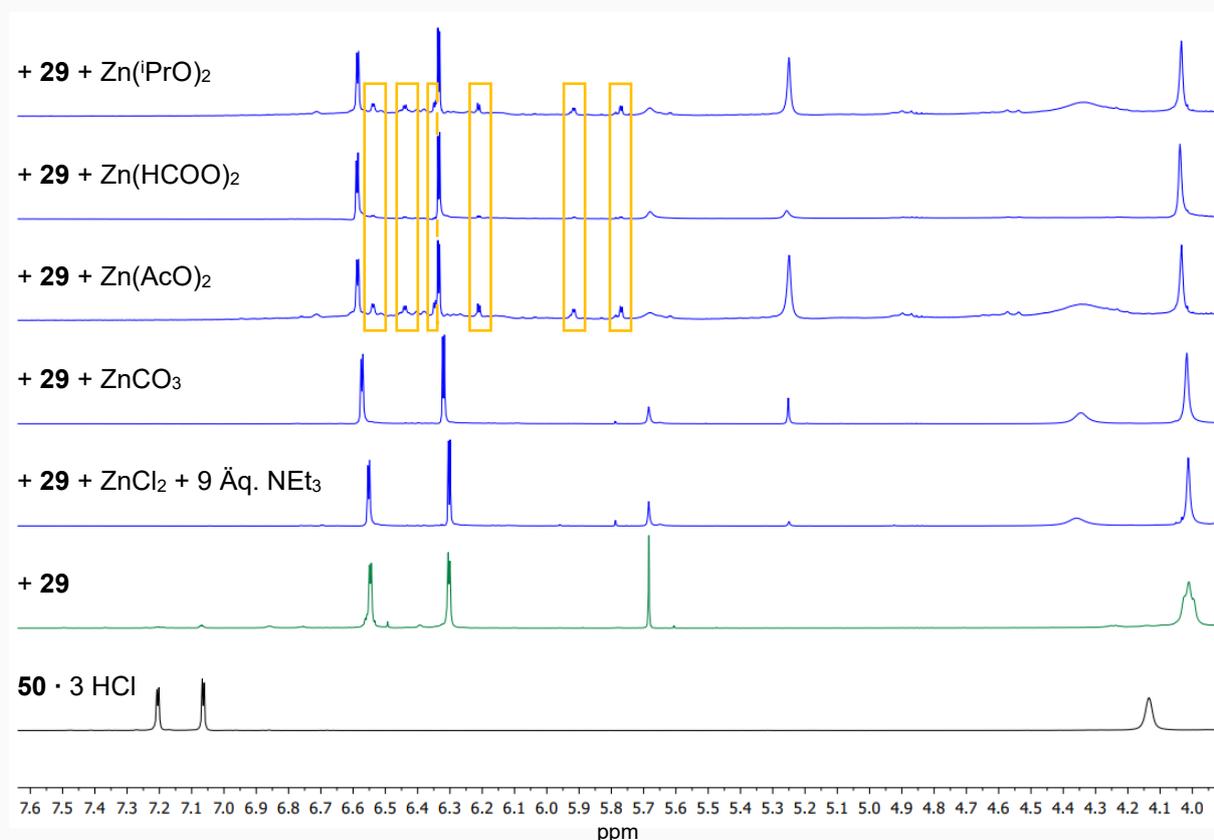


Abbildung 3-96: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $\mathbf{50} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) sowie $\text{Zn}(\text{iPrO})_2$ (**65**), von $\mathbf{50} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **29** sowie $\text{Zn}(\text{HCOO})_2$ (**67**), von $\mathbf{50} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **29** sowie $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**66**), von $\mathbf{50} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **29** sowie ZnCO_3 (**68**), von $\mathbf{50} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **29** sowie ZnCl_2 (**73**) und 9 Äq. NEt_3 , $\mathbf{50} \cdot 3 \text{ HCl}$ mit (nur) **29** (grün) und von Ligand **45** $\cdot 3 \text{ HCl}$ (schwarz).

In allen durchgeführten Reaktionen des Liganden **50** · 3 HCl mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) und weiteren Zn-Salzen wird der gleiche Signalsatz beobachtet, der auch ohne jedes Zn-Salz erhalten wird und vom monometallischen Ti-Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$ erzeugt wird. Dieser Komplex ist Hauptprodukt aller Umsetzungen. Für die Reaktion von $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**66**), $\text{Zn}(\text{HCOO})_2$ (**67**) und $\text{Zn}(\text{iPrO})_2$ (**65**) werden im Bereich, in denen die Signale der aromatischen Protonen erwartet werden, zusätzliche wenig intensive Signale festgestellt. Diese sechs Dubletts bei 6.54 ppm, 6.35 ppm (je $J = 2.5 \text{ Hz}$), sowie 6.44 ppm, 6.21 ppm (je $J = 2.7 \text{ Hz}$) und 5.92 ppm, 5.77 ppm (je $J = 2.3 \text{ Hz}$) besitzen annähernd gleich große Integrale und paarweise gleiche J -Kopplungskonstanten. Die Daten dieses dreifachen Signalsatzes weisen darauf hin, dass sich neben dem Hauptprodukt ein Nebenprodukt gebildet hat, in dem die C_3 -Symmetrie des Ligand überwunden ist und jeder Ligandenarm einen anderen Koordinationsmodus aufweist. Die weiteren Signale z.B. des TREN-Rückgrats, können wegen der zu geringen Intensität nicht identifiziert werden.

Binnen zwei Monaten kristallisieren sowohl aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung in Gegenwart von $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**66**) als auch $\text{Zn}(\text{HCOO})_2$ (**67**) orange Stäbchen der Koordinationsverbindung $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{ DMSO}$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterparametern sind in Tabelle 3-93 festgehalten. Die Kristallstruktur von $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 3 \text{ DMSO}$ ist in Abbildung 3-97 dargestellt.

Tabelle 3-93: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{ DMSO}$.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Z'
10.715(2)	25.210(5)	15.454(3)	93.02(3)	4168.7(14)	2	1/2

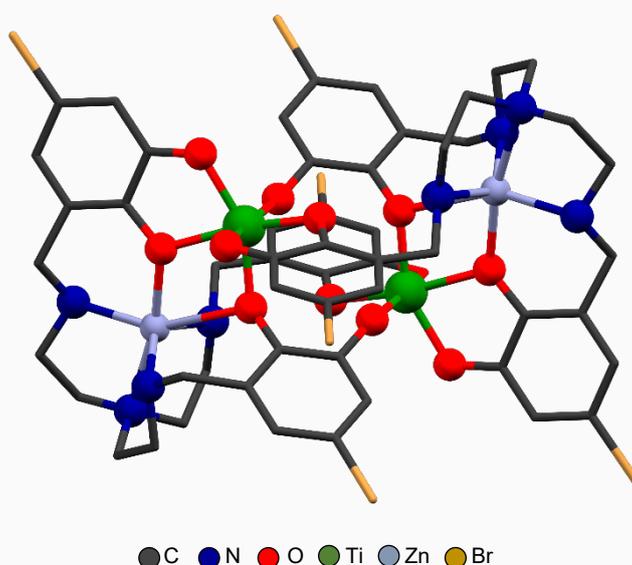


Abbildung 3-97: Kristallstruktur von $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{ DMSO}$.

Die Verbindung $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2]$ ist ein Koordinationsdimer, bei dem je ein Zn(II)-Kation durch eine $\kappa^2\text{O}-\kappa^4\text{N}$ -Koordination in die TREN-Tasche des Liganden **50** eingelagert ist. Die $\kappa^3\text{O}$ -Koordination des gleichen Liganden an ein Ti(IV)-Kern stellt einen neuen

Koordinationsmodus von **50** dar. Die drei übrigen Sauerstoffatome binden verbrückend an das symmetrieäquivalente Ti(IV)-Kation, in dem je ein Ligandenarm zweifach und ein Zweiter einfach koordiniert. Für eine bessere Übersichtlichkeit wird die asymmetrische Einheit, die vom halben Komplex und drei kokristallisierten DMSO-Molekülen gebildet wird, in Abbildung 3-98 abgebildet.

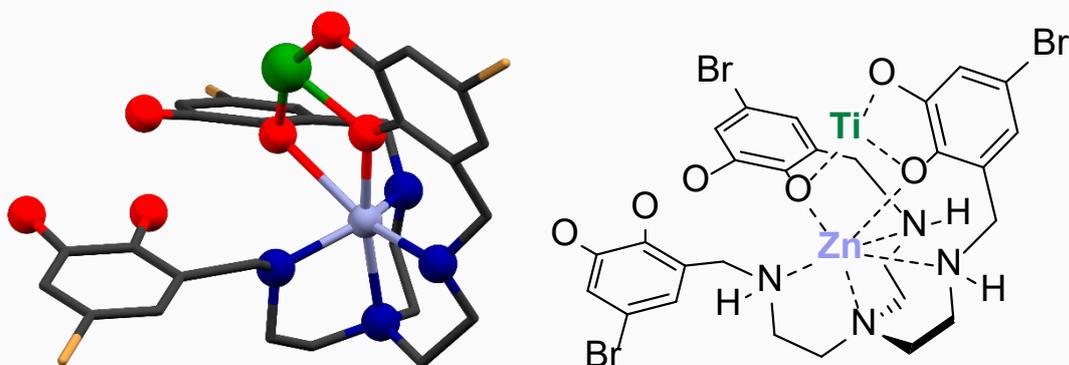


Abbildung 3-98: Darstellung der asymmetrischen Einheit von $[\{Ti(Zn50)\}_2] \cdot 6 DMSO$.

Mit diesem Koordinationszustand liegen die drei Arme des Liganden mit drei unterschiedlichen chemischen Umgebungen vor. Dies korreliert mit dem NMR-Experiment, bei dem ein zweiter, dreifacher Signalsatz erhalten wurde. Die Einlagerung des Zn-Kations mit einem Ionenradius von 88 pm bewirkt wahrscheinlich, dass zwei Catecholgruppen in die *trans*-Orientierung zum Ti(IV)-Kation des gleichen Monomers drehen, wodurch die Dimerisierung begünstigt wird. Eine ähnliche Struktur wurde bereits mit der Umsetzung des iminischen unsubstituierten Liganden **44** erhalten ($[Ti(ca)(c-Zn)((H_2-Ltren)_2)]$ (**61**)) auskristallisiert wurden ist. Die Ladungsneutralität von $[\{Ti(Zn50)\}_2] \cdot 6 DMSO$ wird durch vollständige Deprotonierung der OH-Gruppen des Liganden der Formalladung von 6- und der Koordination der beiden Metallkationen Ti(IV) und Zn(II) erreicht (Tabelle 3-94). Der Ti-Zn-Abstand im Monomer beträgt 3.496(1) Å.

Tabelle 3-94: Ti-O-Bindungsabstände in $[\{Ti(Zn50)\}_2] \cdot 6 DMSO$.

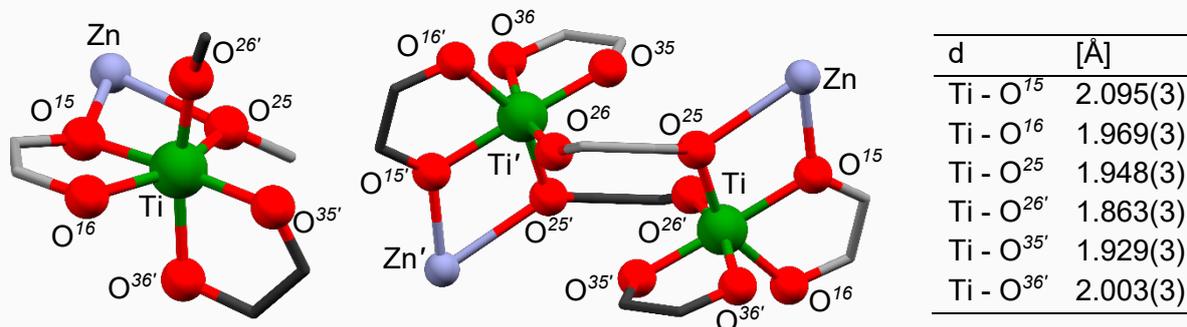


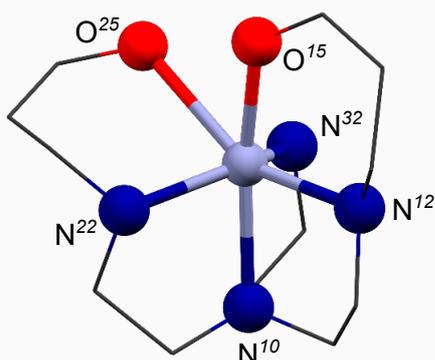
Abbildung 3-99: Koordinationsumgebung am Ti(IV)-Kation in $[\{Ti(Zn50)\}_2] \cdot 6 DMSO$. Die Kohlenstoffatome eines Liganden sind für eine einfache Unterscheidung in grau dargestellt.

Die Ti-O-Bindungsabstände sind in Tabelle 3-94 zusammengefasst und in Abbildung 3-99 dargestellt. Die einzelnen Bindungen sind signifikant unterschiedlich lang. Die längste Bindung ist 0.232 Å länger als die kürzeste Bindung. Die Koordinationsumgebung an den Ti-Kationen ist verzerrt oktaedrisch, da zwei Catecholate zweifach mit kleinen Bisswinkeln von etwa

77.8(7)° an die Kerne koordinieren und weil leicht unterschiedliche Ti-O-Abstände der inneren und äußeren Sauerstoffatome vorliegen.

Die Koordinationsumgebung der Zn-Kationen ist in Abbildung 3-100 dargestellt. Die Zn-N- und Zn-O-Abstände sind in Tabelle 3-95 eingetragen. Die Zn-Kationen werden durch die vier Stickstoffatome und zwei Sauerstoffatome eines Liganden **50** gebunden, sodass sich eine Koordinationszahl von sechs ergibt.

Tabelle 3-95: Zn-N- und Zn-O-Bindungsabstände in $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{ DMSO}$.



d	[Å]	\sphericalangle	[°]
Zn - O ¹⁵	2.095(3)	O ¹⁵ - Zn - N ¹⁰	169.5(1)
Zn - O ²⁵	1.969(3)	N ¹² - Zn - N ²²	114.6(2)
Zn - N ¹²	1.948(3)	N ¹² - Zn - N ³²	132.6(2)
Zn - N ²²	1.863(3)	N ²² - Zn - N ³²	103.9(2)
Zn - N ³²	1.929(3)	O ²⁵ - Zn - N ²²	77.8(2)
Zn - N ¹⁰	2.003(3)	O ²⁵ - Zn - O ¹⁵	64.3(2)

Abbildung 3-100: Koordinationsumgebung der Zn(II)-Kationen in $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 3 \text{ DMSO}$.

Die drei äußeren Stickstoffatome N^{x2} der TREN-Basis liegen fast in einer Ebene mit dem Zn-Kation. Die N-Zn-N-Winkelsumme der äquatorialen N-Atomen entspricht 351.1(2)°. Darunter liegt axial das zentrale Stickstoffatom N¹⁰ der TREN-Gruppe. Axial mit leichter seitlicher Neigung befindet sich eines der koordinierenden Sauerstoffatome (O¹⁵). Das Zweite (O²⁵) liegt verkappt zwischen einer axialen und äquatorialen Koordinationsstelle. Das Koordinationspolymer kann insgesamt als einfach überkappte und leicht verzerrte, trigonale Bipyramide beschreiben werden.

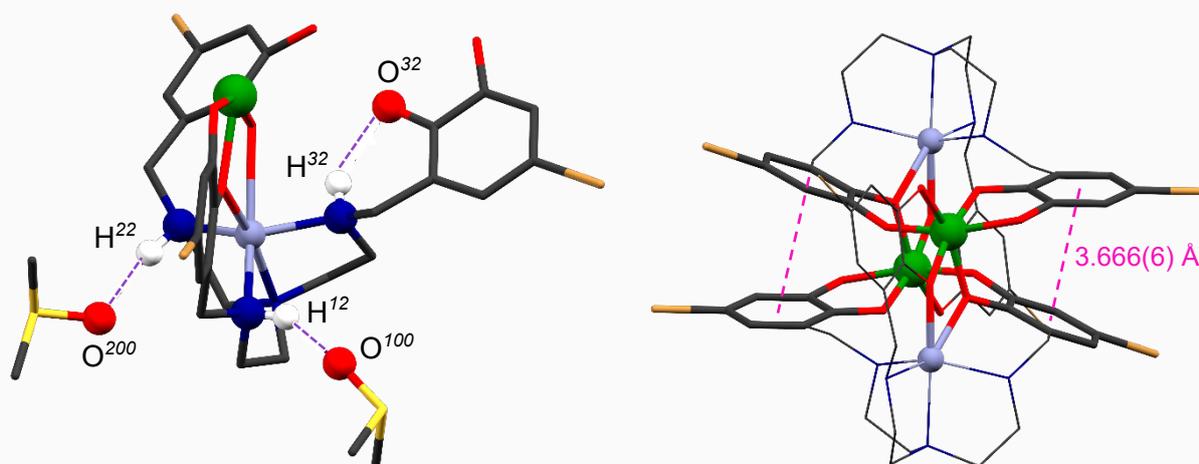


Abbildung 3-101: Darstellung (a) der Wasserstoffbrücken in $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{ DMSO}$ (in Violett). (b) der π - π -Stapelwechselwirkung in $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{ DMSO}$ (in Magenta).

Die Koordination des Liganden an die Ti(IV)- und Z(II)-Kationen wird durch zusätzliche schwache Wechselwirkungen stabilisiert (Abbildung 3-101). Die aminischen Protonen bilden jeweils Wasserstoffbrücken aus. Eine intramolekulare Wasserstoffbrücke liegt zwischen der

Amin-Einheit (N³², H³²) und dem inneren Catecholsauerstoffatom (O³²) des Ligandenarms, der über beide Sauerstoffatome an das symmetrieäquivalente Ti-Kation koordiniert. Zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken werden von den übrigen Amingruppen (N¹², H¹² bzw. N²², H²²) zu kokristallisierte DMSO-Moleküle (O¹⁰⁰ bzw. O²⁰⁰) ausgebildet. Außerdem existiert eine schwache π - π -Stapelwechselwirkung zwischen den zwei Catecholgruppen, die verbrückend zwischen den Ti-Kernen binden.^[72]

Tabelle 3-96: Liste der Wasserstoffbrücken in $\{[Ti(Zn50)]_2\} \cdot 6 \text{ DMSO}$.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	\sphericalangle D-H...A [°]
N ¹²	H ¹²	O ¹⁰⁰	0.980(1)	1.928(6)	167.8(8)
N ²²	H ²²	O ²⁰⁰	0.980(1)	1.992(6)	148.8(7)
N ³²	H ³²	O ³²	0.870(1)	2.105(5)	133.2(9)

Nach der Umsetzung des Liganden **50** · 3 HCl und Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ (**29**) in Gegenwart des alternativen Zn-Salzes Zn(ⁱPrO)₂ werden ebenfalls im Zeitraum von zwei Monaten orange Kristalle erhalten, deren Farbe und Form sich von den Kristallen von $\{[Ti(Zn50)]_2\} \cdot 6 \text{ DMSO}$ unterscheiden. Die orangen, plättchenförmigen Kristalle der Verbindung $\{[Ti(Zn50)]_2\} \cdot 6 \text{ DMSO}$ liegen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ vor. Die Gitterparameter sind in Tabelle 3-97 aufgeführt. Die Kristallstruktur von $\{[Ti(Zn50)]_2\} \cdot 6 \text{ DMSO}$ ist in Abbildung 3-102 gezeigt.

Tabelle 3-97: Gitterkonstanten der Elementarzelle von $\{[Ti(Zn50)]_2\} \cdot 6 \text{ DMSO}$ in $P\bar{1}$.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Z'
13.155(3)	13.234(3)	13.427(3)	63.58(3)	81.17(3)	85.35(3)	2068.3(9)	1	½

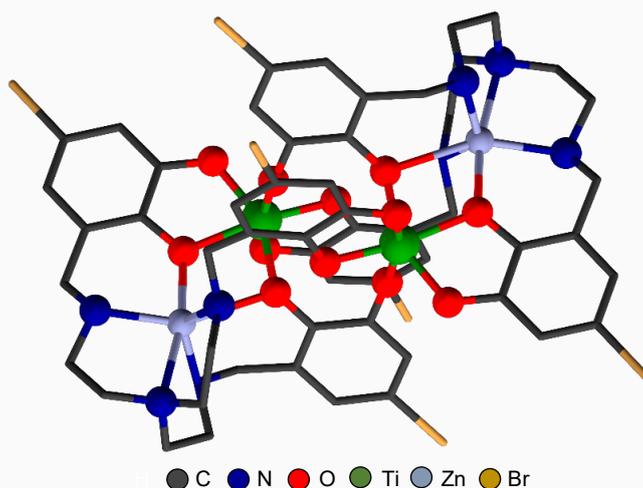


Abbildung 3-102: Kristallstruktur von $\{[Ti(Zn50)]_2\} \cdot 6 \text{ DMSO}$ in $P\bar{1}$. Darstellung ohne Protonen und kokristallisierte DMSO-Moleküle.

Bei $\{[Ti(Zn50)]_2\} \cdot 6 \text{ DMSO}$ in $P\bar{1}$ handelt es sich um eine zweite Phase des bereits vorgestellten Koordinationsdimers $\{[Ti(Zn50)]_2\}$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem

halben Komplex und drei DMSO-Molekülen und wird in Abbildung 3-103 dargestellt. Die andere Raumgruppe bewirkt nur leichte Veränderungen in den Bindungswinkeln und -abständen, sowie schwachen stabilisierenden Wechselwirkungen. Daher wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Diskussion verzichtet. Alle Werte werden aber im Anhang (Abbildung A 46 und Tabelle A 11) angegeben.

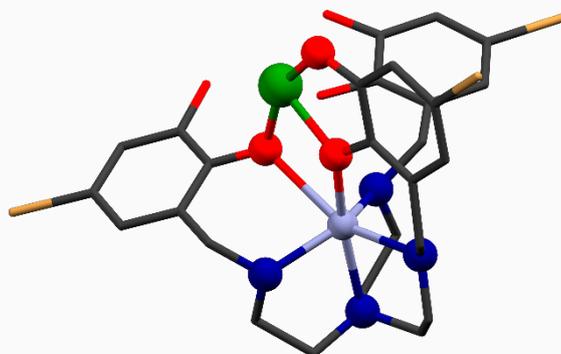


Abbildung 3-103: Darstellung der asymmetrischen Einheit der Verbindung in $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{ DMSO}$ in $P\bar{1}$. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die Protonen und DMSO-Moleküle nicht abgebildet.

Mit $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{ DMSO}$ ist eine zweite heterobimetallische Koordinationsverbindung erhalten worden. Ob diese direktes Nebenprodukt der Umsetzung von Ligand **50** · 3 HCl mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) und weiteren Zn-Salzen ist oder ob diese sich erst in einer Folgereaktion durch Umorganisation und Einlagerung der Zn(II)-Kations des C_3 -symmetrischen monometallischen Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$ ergibt, konnte im zeitlichen Rahmen der Arbeit nicht geklärt werden.

Der monometallische Ti-Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$ lässt sich aus der direkten Umsetzung des Trihydrochlorid des Liganden (**50** · 3 HCl) mit verschiedenen Ti-Präkursoren darstellen. Für diese Reaktion steht eine breite Auswahl an Ti-Verbindungen zur Auswahl, die sogar teilweise ohne Schutzgasbedingungen verwendet werden können. Insbesondere $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ (**28**) und $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) scheinen besonders geeignet zu sein, da deren Reaktionen bei milden Bedingungen (Raumtemperatur) ohne jede weitere Base möglich waren und spontan verliefen. Andere Ti-Verbindungen wie $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**), $\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**31**), $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ (**32**) und $(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{lac})_2]$ können auch zu $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$ umgesetzt werden, bedürfen aber dafür einer thermischen Aktivierung oder den Einsatz von zusätzlichen Basen. Die Umsetzung von TiCl_4 zu $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$ ist auch möglich, wenn ebenfalls eine zusätzliche Base verwendet wird, sodass eine Automatisierung für die Bereitung von Pharmakophore auf Basis von $^{45}\text{TiCl}_4$ direkt nach der Generierung am Zyklotron realisierbar sein sollte.

Darüber hinaus ist es auch gelungen, den heterobimetallischen Ti-Ca-Komplex $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{50}]$ darzustellen, bei dem eine Calciumkation in die Cavität der TREN-Tasche eingelagert ist. Dafür werden dem Reaktionsgemisch von Ligand und Ti(IV)-Präkursor zusätzlich

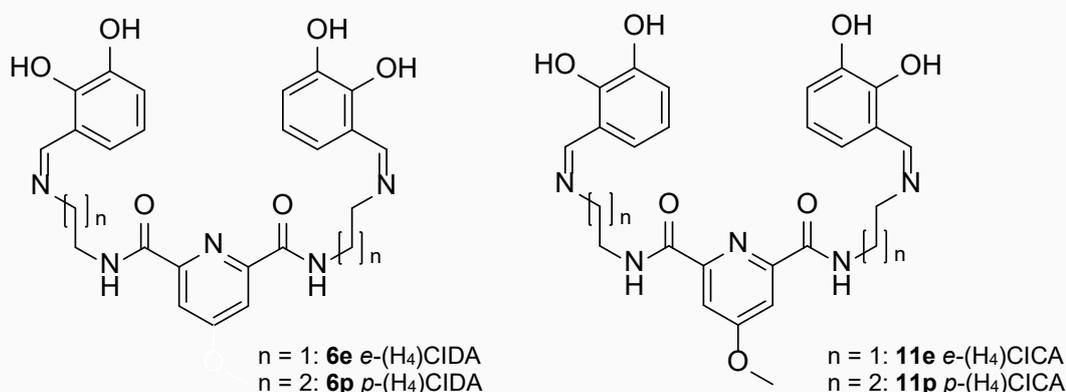
Calciumsalze zugesetzt, die stark oder moderat basisch sind. Alternativ kann die für die Einlagerung der Calciumkationen nötige Basizität auch durch starke Basen wie Cs_2CO_3 erreicht werden.

Als zweite heterobimetallische Verbindung eines Ti-Komplexes wurde $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2]$ identifiziert. Der Koordinationsdimer wird als $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{ DMSO}$ auskristallisiert, nachdem verschiedene basische bis moderat basische Zn(II)-Salze mit Liganden ($\mathbf{50} \cdot 3 \text{ HCl}$) und $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) umgesetzt werden. Als Hauptprodukt dieser Reaktionen wird zunächst ebenfalls der monometallische Ti-Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$ anhand von NMR-Methoden nachgewiesen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Mit dieser Arbeit wurden unimolekulare Chelatoren für die Koordination von vorwiegend Ti(IV)-Kationen und zusätzlich für Zr(IV)-Kernen gesucht, die auch für die Verwendung im PET-Scan mit den entsprechenden Radionukliden $^{45}\text{Ti(IV)}$ und $^{89}\text{Zr(IV)}$ geeignet wären.

Aufbauend auf die Literatur wurden zunächst komplett neuartige Liganden synthetisiert. Die Liganden basieren auf Dipicolinsäure bzw. Chelidamsäure. Sie sind so konstruiert, dass sie zweimal über einen flexiblen Ethylen- bzw. Propylenlinker an Catecholgruppen angebunden sind. Die so erhaltenen Chelatoren *e*-(H₄)CIDA (**6e**), *p*-(H₄)CIDA (**6p**), *e*-(H₄)CICA (**11e**) und *p*-(H₄)CICA (**11p**) sollten in der Lage sein, Metallkationen entweder über sechs Sauerstoffatome oder vier Sauerstoff- und zwei Stickstoffatome fest zu binden (Schema 4-1).



Schema 4-1: Darstellung der neuen Liganden *e*-(H₄)CIDA (**6e**), *p*-(H₄)CIDA (**6p**), *e*-(H₄)CICA (**11e**) und *p*-(H₄)CICA (**11p**).

Die Liganden wurden synthetisiert und in Koordinationsexperimenten umgesetzt. Ihre Beschreibung ist mit NMR-Analytik in 1D- und 2D-Methoden, sowie durch Massenspektrometrie gelungen. Zusätzlich konnte Ligand *e*-(H₄)CICA mit Einkristallröntgendiffraktometrie charakterisiert werden.

Die Reaktion dieser neuen Liganden mit verschiedenen Fe(II)/Fe(III)-, Zr(IV)- und Y(III)-Salzen in DMSO oder DMF führt zu neuen Koordinationsverbindungen, die, sofern möglich, anhand von massenspektrometrischen und NMR-Methoden, sowie SCXRD charakterisiert wurden. Die Umsetzungen von *e*-(H₄)CIDA (**6p**) mit Fe(II)Cl₂ · 4 H₂O bzw. Fe(III)Cl₃ · 6 H₂O in DMF führen zum Koordinationsdimer $[\{\text{FeCl}((\text{H}_2)\text{-e-ciDA})\}_2]$ (**14**), während die Reaktion von *p*-(H₄)CIDA (**6p**) mit Y(AcO)₃ in DMF oder DMSO in der Koordinationsverbindung $[\{\text{Y}((\text{H}_4)\text{-p-ciDA})(\text{ca})\}_2](\text{AcO})_2$ (**24**) resultiert (Abbildung 4-1).

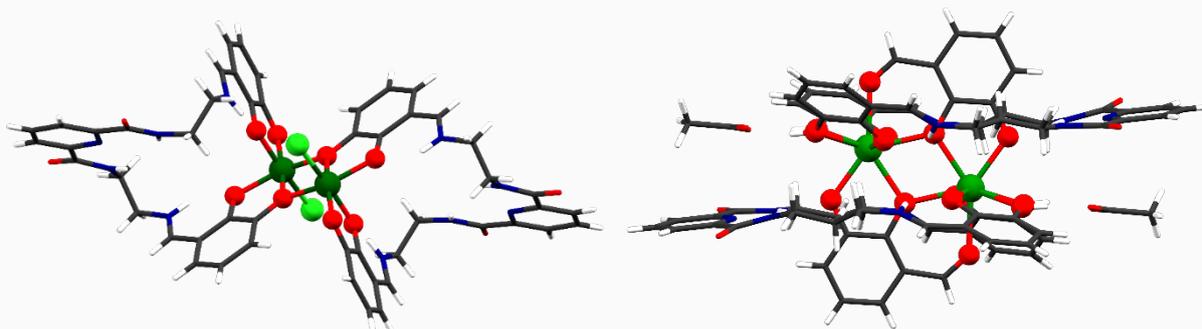


Abbildung 4-1: Kristallstruktur von **14** · 4 H₂O · 4 DMF (links). Kristallstruktur von **24**^{DMF} · H₂O · 2 DMF (rechts). Darstellung ohne kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle.

Die Reaktionen von Zr(acac)₄ mit den Liganden *p*-(H₄)CIDA (**6p**) bzw. *p*-(H₄)CICA (**11p**) in DMF führen zu den beiden zueinander analogen Verbindungen [Zr((H₂)-*p*-ciDA)₂] (**19**) bzw. [Zr((H₂)-*p*-ciCA)₂] (**20**) mit zwei Liganden pro Metallkation (Abbildung 4-2).

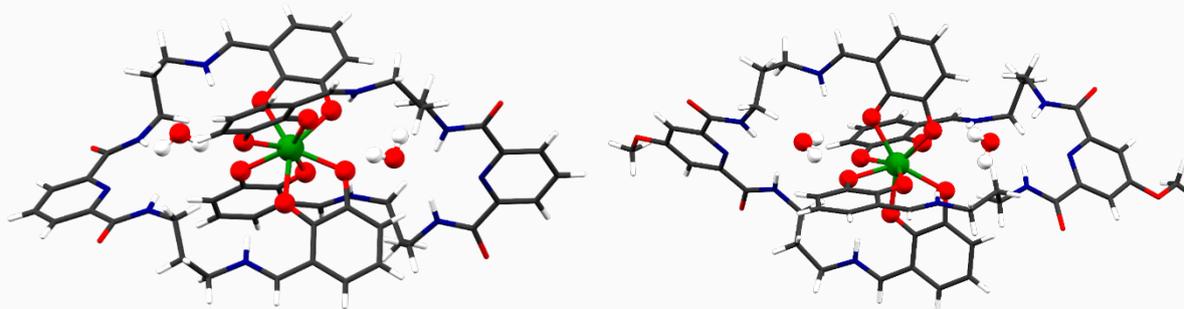


Abbildung 4-2: Kristallstruktur von **19** · 3 H₂O · 3 DMF (links). Kristallstruktur von **20** · 2 H₂O · DMF (rechts). Darstellung ohne kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle.

Mit dem alternativen Zr-Präkursor Zr(SO₄)₂ · 4 H₂O werden in den Umsetzungen von *p*-(H₄)CIDA (**6p**) bzw. *p*-(H₄)CICA (**11p**) die strukturisomorphen Koordinationsverbindungen [Zr(SO₄)((H₃)-*p*-ciDA)₂] (**21**^{DMSO}) · H₂O · 7 DMSO, [Zr(SO₄)((H₃)-*p*-ciDA)₂] (**21**^{DMF}) · 5 DMF bzw. [Zr(SO₄)(H₃)-*p*-ciCA)₂] (**22**) · 3 DMF auskristallisiert (Abbildung 4-3).

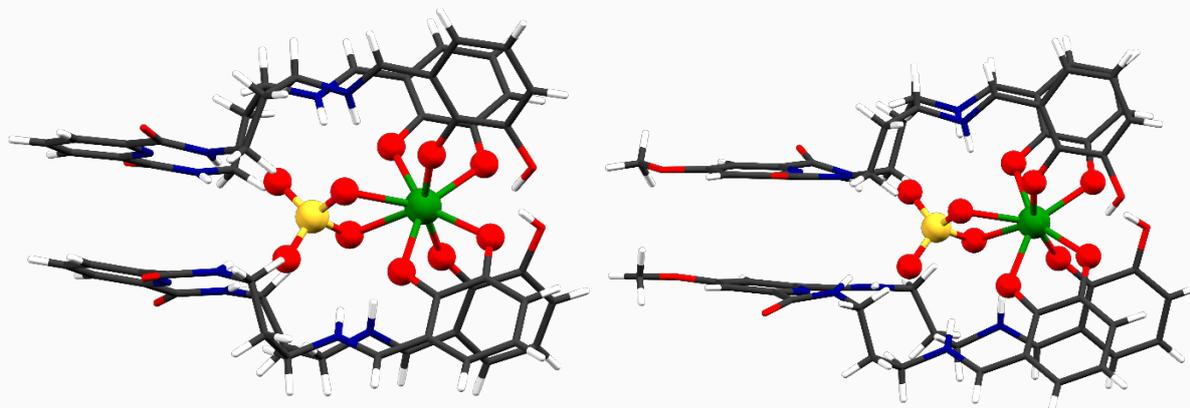


Abbildung 4-3: Kristallstruktur von **21**^{DMSO} · H₂O · 7 DMSO (links). Kristallstruktur von **22** · 3 DMF (rechts). Darstellung ohne kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle.

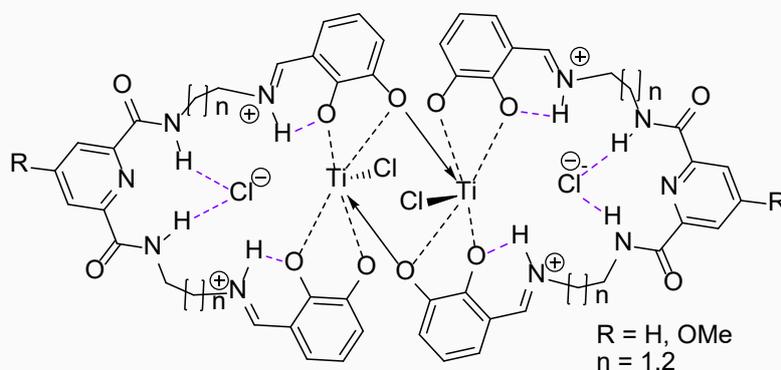
Für alle beschriebenen Koordinationsverbindungen konnten gemeinsame strukturelle Merkmale aufgeklärt werden, die für ihre Stabilisierung wichtig sind. Dazu zählen die Protonierung aller iminischen Gruppen als Iminiumspezies. Diese bilden Wasserstoffbrücken

zum inneren Sauerstoffatom der Catecholgruppe des gleichen Ligandenarms. Stets werden über die amidischen Gruppen der zentralen Pyridinamidgruppe zusätzliche Wasserstoffbrücken ausgebildet, sodass kleine Moleküle (Wasser, Chlorid, Sulfat, ca^{2-}) in die Pyridintasche der Liganden fixiert werden.

Die Koordination erfolgt ausschließlich über die terminalen Catecholate und in keinem Fall über die Pyridin-, Amid oder Iminstickstoffatome der Liganden. Obwohl allen Komplexen dieser Liganden einige Merkmale gemeinsam sind, sind ihre Konstitutionen so deutlich unterschiedlich, dass allgemein für Reaktionen mit Metallkationen keine Vorhersagen möglich sind.

In einigen Fällen können neben der Bildung der vorgestellten Koordinationsverbindung der vier neuen Liganden auch ihre partielle Zersetzung in Retro-SCHIFF'schen Reaktionen nachgewiesen werden. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Methoden lassen sich dazu charakteristische Signale identifizieren. Die Zersetzung konnte außerdem auch mit SCXRD gezeigt werden. Die Kristallisation von z.B. Verbindung $[\{Y((H_4)\text{-}p\text{-ciDA})(ca)\}_2](AcO)_2$ (**24**), bei dem eines der Zersetzungsprodukte (ca^{2-}) als Coligand fungiert, oder von Verbindung $((H_6)\text{-}p\text{-CA})SO_4$ (**10p** · H_2SO_4), eines der Zersetzungsprodukte des Liganden **11p**, lieferten Indizien über die Schwachstellen dieser Chelatoren. Die iminische Bindung ist in Anwesenheit von Wasser und Lewis-Säuren nicht ausreichend stabil.

In dieser Arbeit wurde zusätzlich die Umsetzung der vier neuen Liganden $e\text{-}(H_4)\text{CIDA}$ (**6e**), $p\text{-}(H_4)\text{CIDA}$ (**6p**), $e\text{-}(H_4)\text{CICA}$ (**11e**) und $p\text{-}(H_4)\text{CICA}$ (**11p**) mit verschiedenen Ti(IV)-Verbindungen auch in Anwesenheit von Reaktionsaddukten wie Basen untersucht. Anhand von NMR-Experimenten wurden Bedingungen gefunden, mit denen scheinbar unabhängig von der Wahl des Liganden die Umsetzung mit $TiCl_4$ zu Komplexen einer analogen Konnektivität führen.



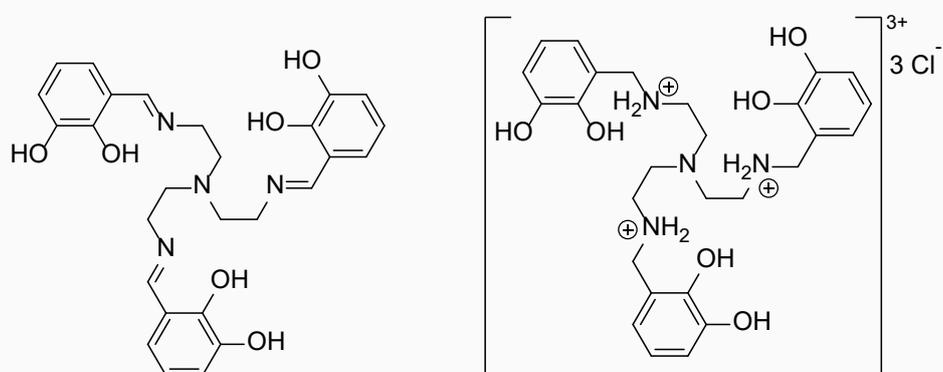
Schema 4-2: allgemeines Strukturpostulat der Umsetzungen der Liganden $e\text{-}(H_4)\text{CIDA}$ (**6e**), $p\text{-}(H_4)\text{CIDA}$ (**6p**), $e\text{-}(H_4)\text{CICA}$ (**11e**) bzw $p\text{-}(H_4)\text{CICA}$ (**11p**) mit $TiCl_4$.

Eine Identifizierung von konkreten Koordinationsverbindungen war auch mit ergänzenden Methoden nicht möglich. Allerdings konnte mit dem neuen Wissen über die

Koordinationsverbindungen mit Fe(III), Y(III) und Zr(IV) ein allgemeines Strukturpostulat formuliert werden, das die gemeinsame Konnektivität der Umsetzungsprodukte der vier Liganden beschreibt (Schema 4-2).

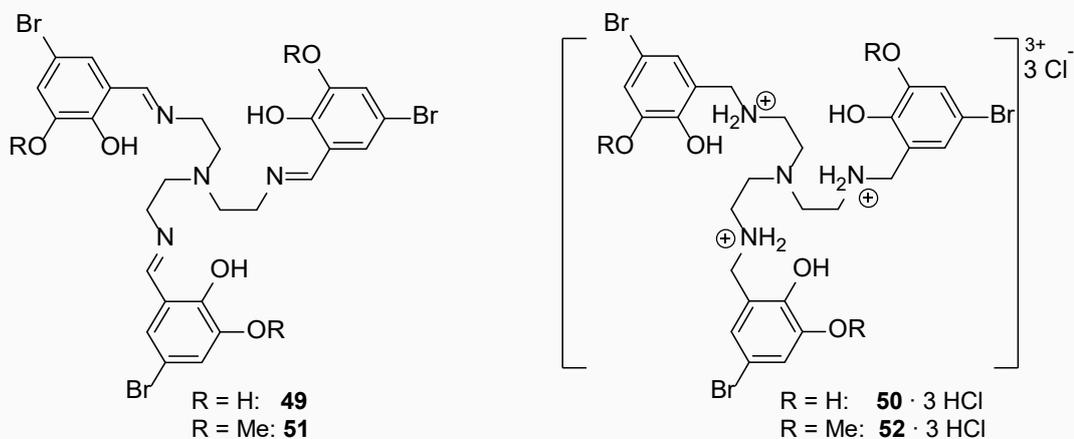
Trotz eines breiten Screenings an Reaktionsbedingungen, Wahl der Präkursoren Lösungsmitteln und basischer Zusätze konnte kein Komplex einer der neuen Liganden und Ti(IV) als Verbindung identifiziert werden, welche für die Anwendung im PET-Scan weiter optimiert werden könnten.

Um die selektive Koordination von Ti(IV) zu erzielen, wurde durch die Einführung einer dritten Catecholgruppe die Zähigkeit gegenüber harten Kationen wie Ti(IV) und durch Austausch der Dicolinsäure-Liganden-Basis mit TREN die Symmetrie der Liganden erhöht (Schema 4-3).



Schema 4-3: Darstellung der Liganden (H₆)Cl_mTREN (**44**) und [(H₁₂)CA_mTREN]Cl₃ (**45** · 3 HCl).

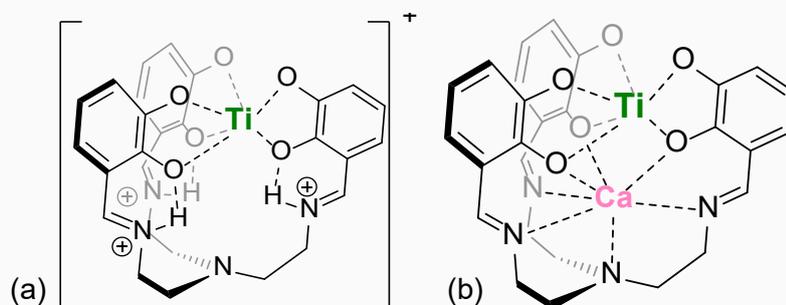
Auf Grundlage der bereits literaturbekannten Liganden (H₆)Cl_mTREN (**44**) und [(H₁₂)CA_mTREN]Cl₃ (**45** · 3 HCl) (Schema 4-3) wurden außerdem weitere TREN-basierte Liganden synthetisiert, die durch eine 5-Bromo-Substitution eine Anbindungsstelle für Biomoleküle als Carrier im PET-Scan bieten könnten (Schema 4-4).



Schema 4-4: Darstellung der Liganden (H₆)Br₃Cl_mTREN (**49**) und [(H₁₂)Br₃CA_mTREN]Cl₃ (**50** · 3 HCl), sowie (H₃)Br₃Me₃Cl_mTREN (**51**) und [(H₉)CA_mTREN]Cl₃ (**52** · 3 HCl).

Die neuen Triscatecholimin-Liganden $(H_6)Br_3Cl_mTREN$ (**49**) und $(H_3)Br_3Me_3Cl_mTREN$ (**51**) und die anlogen Triscatecholammonium-Varianten $[(H_{12})Br_3CAm-TREN]Cl_3$ (**50** · 3 HCl), sowie $[(H_9)CA_mTREN]Cl_3$ (**52** · 3 HCl) wurden vollständig mit Hilfe von NMR-Analytik und massenspektrometrischer Methoden charakterisiert (Schema 4-5). Außerdem konnten mit SCXRD die Liganden **49** und **51** beschrieben werden.

Anhand orientierender Experimente des Liganden $(H_6)Cl_mTREN$ (**44**) wurden Bedingungen für die Darstellung des monometallischen, kationischen Trisiminium-Ti-Komplexes $[Ti(H_3)\mathbf{44}]^+$ gefunden (Schema 4-5 (a)). In Umsetzungen mit zusätzlich $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ konnte die Einlagerung von $Ca(II)$ -Kationen in die Cavität der TREN-Tasche des Liganden **44** forciert werden. Der so erhaltene, heterobimetallische und neutrale Ti-Ca-Komplex $[Ti(c-Ca)\mathbf{44}]$ konnte mittels NMR-Analytik und ESI-MS nachgewiesen werden (Schema 4-5 (b)).



Schema 4-5: Strukturpostulate (a) des monometallischen Komplexes $[Ti(H_3)\mathbf{44}]^+$ und (b) des heterobimetallischen Komplexes $[Ti(c-Ca)\mathbf{44}]$.

Darüber hinaus wurde der Komplex $[Ti(c-Ca)\mathbf{44}(dmsO)] \cdot DMSO$ mit Einkristalldiffraktometrie beschrieben, bei dem ein DMSO-Molekül zusätzlich an das $Ca(II)$ -Kation koordiniert. (Abbildung 4-4 (a)). Die Umsetzung von Ligand **44** mit $TiO(acac)_2$ und $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ in DMSO führt durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels zur Kristallisation von $[Ti(H_3)\mathbf{44}]_2[MnCl_4] \cdot 2 DMSO$. In dieser Verbindung liegt der monometallische Ti-Komplex $[Ti(H_3)\mathbf{44}]^+$ neben $MnCl_4^{2-}$ (Abbildung 4-4 (b)) vor. Die elementare Zusammensetzung wurde mittels EDX (qualitativ) bestätigt.

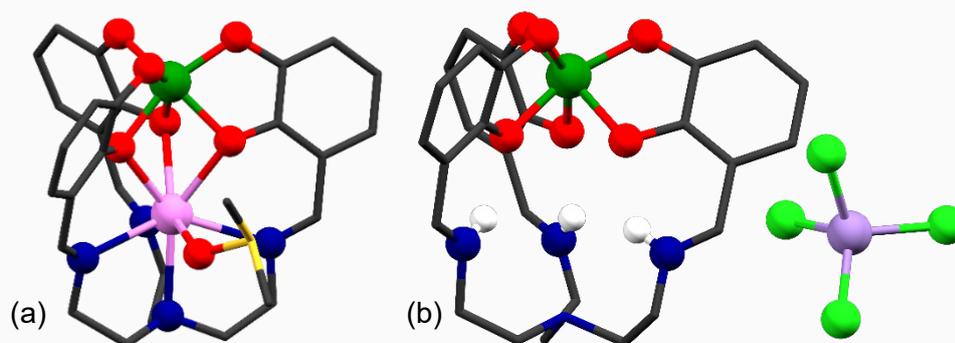


Abbildung 4-4: Kristallstrukturen (a) von $[Ti(c-Ca)\mathbf{44}(dmsO)] \cdot DMSO$ und (b) von $[Ti(H_3)\mathbf{44}]_2[MnCl_4] \cdot 2 DMSO$.

Für die Umsetzung von Ligand **49** mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ und CaCl_2 wird $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{49}]$ als Reaktionsprodukt anhand von NMR-Methoden und ESI-MS identifiziert. $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{49}(\text{dms})] \cdot \text{DMSO}$ kann mit SCXRD als das Analogon der Verbindung $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}(\text{dms})]$ beschrieben werden und ist ein weiterer heterobimetallischer Komplex, bei dem $\text{Ca}(\text{II})$ in die TREN-Tasche der Liganden gebunden wird (Abbildung 4-5 (a)). Mit Hilfe von ESI-MS, NMR-Methoden, EDX und SCXRD konnte außerdem $[(\text{c-Mn})\mathbf{51}]$, einem weiteren monometallischen Komplex, als das Produkt der Reaktion von Ligand **51** und $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in Anwesenheit von $\text{TiO}(\text{acac})_2$ nachgewiesen werden (Abbildung 4-5 (b)). Daneben wurde auch die Bildung des kationischen monometallischen Ti-Komplexes $[(\text{c-Ti})\mathbf{51}]^+$ mit NMR- und massenspektrometrischen Methoden gezeigt.

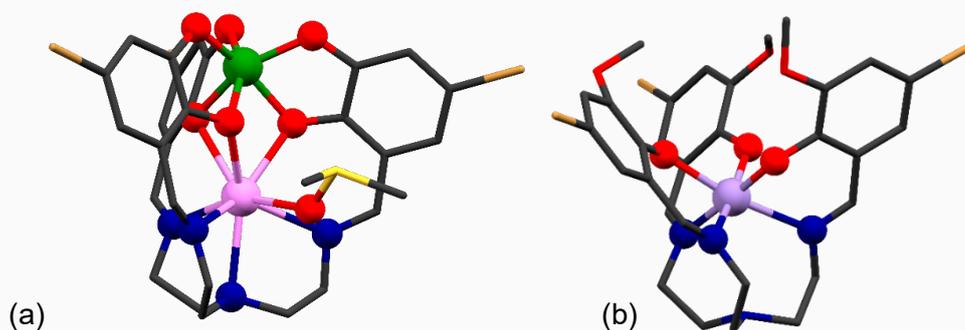


Abbildung 4-5: Kristallstrukturen von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{49}(\text{dms})] \cdot \text{DMSO}$ (links). Kristallstruktur von $[(\text{c-Mn})\mathbf{51}]$ (rechts). Darstellung ohne kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle.

Nach der Reaktion von Ligand **44** und $\text{TiO}(\text{acac})_2$ mit dem alternativen Metallsalz ZnCl_2 wird die Verbindung $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}\}_2] (\mathbf{61}) \cdot 2 \text{DMSO}$ auskristallisiert. Der Ligand $(\text{H}_2)\text{-Ltren}^{2-}$ ist das partielle Zersetzungsprodukt von Ligand **44**, der durch einfache Retro-SCHIFF'sche Reaktion entstanden ist (Abbildung 4-6). In seine Ligandentaschen sind $\text{Zn}(\text{II})$ -Kationen eingelagert.

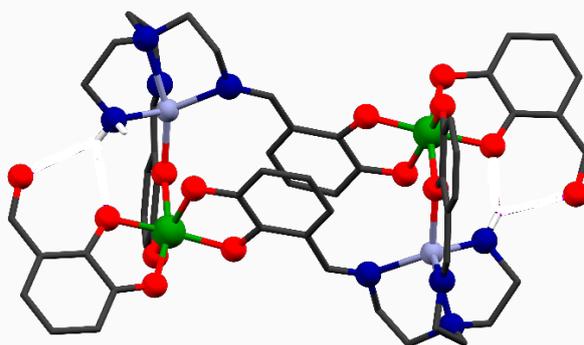


Abbildung 4-6: Kristallstruktur von $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}\}_2] (\mathbf{61}) \cdot 2 \text{DMSO}$. Darstellung ohne kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle.

Die erneute Zersetzung eines iminischen Liganden zeigt, dass diese für den Optimierungsprozess für den PET-Scan ausgeschlossen werden sollten. Ligand **51** ist ungeeignet für eine selektive Koordination von $\text{Ti}(\text{IV})$. Daher wurden alle weiteren Optimierungsschritte mit den beiden Trisamin-Liganden **45** $\cdot 3 \text{HCl}$ und **50** $\cdot 3 \text{HCl}$ durchgeführt, für die eine höhere *in vivo* Stabilität vorhergesagt wird.

In einem nächsten Schritt wurden die zuvor beschriebenen mono- und heterobimetallischen Ti-Komplexe $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]^+$ bzw. $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}]$ des iminischen Liganden in *in situ* Reduktionen mit NaBH_4 reduziert. Im Anschluss der *in situ* Reduktion von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{44}]$ konnte der neue heterobimetallische Komplex $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}]$ mit SCXRD als sein Analogon des Trisamin-Liganden **45** charakterisiert werden (Abbildung 4-7 (a)). Überraschenderweise wurde durch die Reduktion von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{44}]^+$ der anionische Ti-Na-Komplex $[\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}]^-$ gebildet, bei dem ein $\text{Na}(\text{I})$ -Kation in die TREN-Cavität des Liganden eingelagert wurde und der zusammen mit dem kationischen monometallischen Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ auskristallisiert (Abbildung 4-7 (b)).

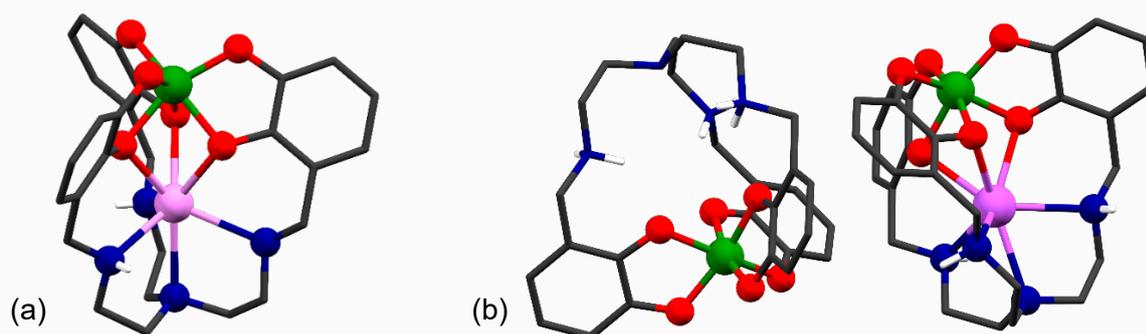


Abbildung 4-7: Darstellung der (a) Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}] \cdot 3 \text{ DMSO}$ und (b) Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}][\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}] \cdot 6 \text{ DMSO}$.

In den direkten Umsetzungen des Liganden **45** · 3 HCl einer breiten Auswahl an Ti-Präkursoren wird der Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ erhalten. Der Nachweis hierüber erfolgt mit Hilfe von NMR- und MS-Experimenten, sowie SCXRD (Abbildung 4-8 (a)). Werden der Reaktionsmischung von **45** · 3 HCl und $\text{TiO}(\text{acac})_2$ zusätzlich $\text{Mg}(\text{II})$ - oder $\text{Zn}(\text{II})$ -Salze zugesetzt, wird ebenfalls nur $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ als Produkt identifiziert.

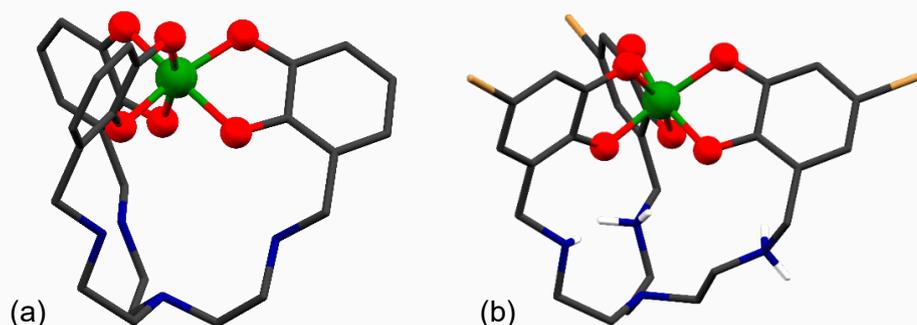


Abbildung 4-8: Darstellung der (a) Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_x)\mathbf{45}]^{x-2} \cdot n \text{ DMSO}$ und (b) Kristallstruktur von $[\text{Ti}(\text{H}_2)\mathbf{50}] \cdot 5 \text{ MeOH}$.

Wenn stattdessen geeignete $\text{Ca}(\text{II})$ -Salze zugesetzt werden, kann der heterobimetallische Komplex $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}]$ mit NMR-Experimenten, ESI-MS und SCXRD nachgewiesen werden. Dabei wird $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}]$ als dominantes Produkt identifiziert, wenn moderat oder stark basische $\text{Ca}(\text{II})$ -Salze verwendet werden ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaH_2 , $\text{Ca}(\text{AcO})_2$). Für die Einlagerung der Calciumkationen muss eine ausreichende Basizität gewährleistet sein. Dies kann alternativ auch durch die Reaktion von $\text{Ca}(\text{II})$ -Salzen geringer Basizität, z.B. CaCl_2 , mit zusätzlichen,

starken Basen wie NEt_3 oder Cs_2CO_3 erreicht werden. Ist die Basizität nicht hoch genug wird selektiv die Bildung von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ beschrieben (Abbildung 4-8 (a)).

Die Übertragung dieser Ergebnisse gelang auch auf den 5-Bromo-substituierten Liganden $\mathbf{50} \cdot 3 \text{HCl}$. Wird eine ausreichend hohe Basizität erzielt, führt die Umsetzung von $\mathbf{50} \cdot 3 \text{HCl}$ mit einem Ti(IV)-Präkursor und einem Ca(II)-Salz zum heterobimetallische Komplex $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{50}]$ als dominante Spezies. Ist die Basizität nicht ausreichend wird der kationische monometallische Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$ erhalten, der aus MeOH als $[\text{Ti}(\text{H}_2)\mathbf{50}] \cdot 5 \text{MeOH}$ auskristallisieren kann (Abbildung 4-8 (b)). Es ist gelungen die Steuerbarkeit, welches der beiden möglichen Produkte entsteht, sowohl mit NMR-Methoden, ESI-MS und SCXRD nachzuweisen.

Es konnte außerdem gezeigt werden, dass für den unsubstituierten Liganden die Einlagerung von Mg(II)-Kationen mit der Reaktion von $\mathbf{50} \cdot 3 \text{HCl}$ und einem Ti(IV)-Präkursor nicht möglich ist. Der monometallische Ti-Komplex $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$ wird in allen Fällen mit $^1\text{H-NMR}$ -Experimenten als einziges Produkt beschrieben. Auch die Umsetzungen mit Zn(II)-Salzen führen zu $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$ als Hauptprodukt. Zusätzliches wird aber das Koordinationsdimer $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{DMSO}$ als Minoritäten-Spezies auskristallisiert, wenn bei den Reaktionen $\text{Zn}(\text{PrO})_2$, $\text{Zn}(\text{HCOO})$ oder $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ verwendet werden. Das Dimer kann auch in Lösung anhand von NMR-Methoden identifiziert werden (Abbildung 4-9).

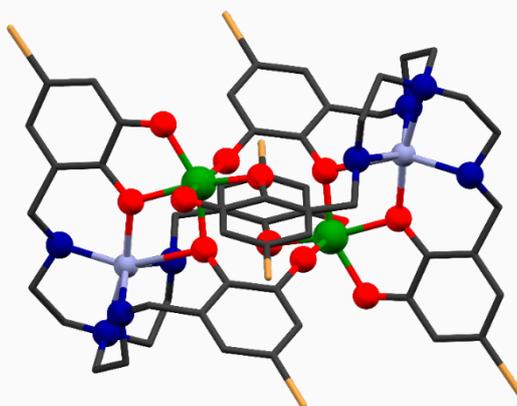


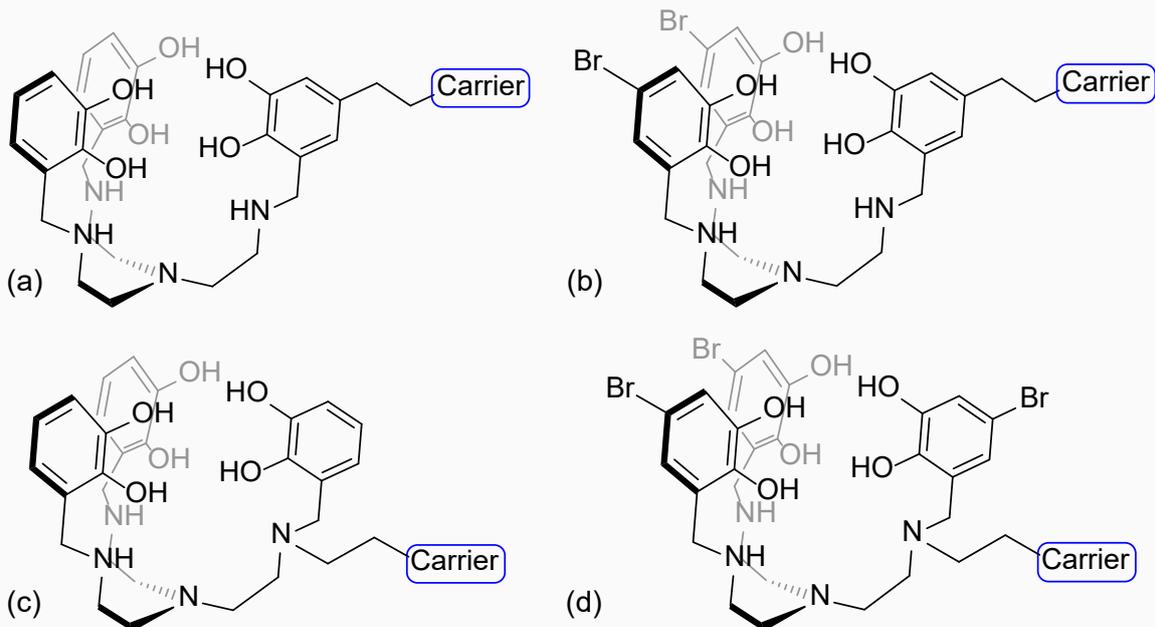
Abbildung 4-9: Kristallstruktur von $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{DMSO}$ in $P2_1/c$.

Die Kristallisation von $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{DMSO}$ erfolgt je nach Wahl des Zn(II)-Salzes entweder in der Raumgruppe $P\bar{1}$ oder $P2_1/c$. In Gegenwart von Zn(II)-Kation scheint eine Dimerisierung zu Ti-Zn-Koordinationsdimeren, wie auch schon für Komplex $[\{\text{Ti}(\text{ca})(\text{c-Zn})(\text{H}_2)\text{-Ltren}\}_2]$ (**61**), begünstigt zu sein. Als Ursache wurde der im Vergleich zu Ca(II) oder Na(I) deutlich kleinere Ionenradius der Zn(II)-Kationen ausgemacht, deren Einlagerung daher wahrscheinlich die Verdrehung des äußeren Ligandengerüst bewirkt.

Als Ausgangspunkt einer Fortsetzung der Koordinationschemie der TREN-basierten Liganden unter kristallographischen Gesichtspunkten, könnte versucht werden, weitere (Metall-)kationen in die Cavität der TREN-Taschen der Liganden einzulagern. Eine Auswahl von möglichen Kationen sollte anhand literaturbekannter Ionenradien und mit Hilfe von Literaturrecherchen in kristallographischen Datenbanken stattfinden. Mit dieser Arbeit konnten Hinweise gefunden werden, dass die Einlagerung von z.B. Nd(III)-Kationen möglich ist. Sollte es möglich sein weitere heterobimetallische kationische und anionische Ti-Komplexe zu synthetisieren, wäre ihre Kombination wahrscheinlich der Ausgangspunkt für eine Bibliothek interessanter Kristallstrukturen.

Mit den beiden monometallischen Komplexen $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{45}]^+$ und $[\text{Ti}(\text{H}_3)\mathbf{50}]^+$, sowie den drei heterobimetallischen Verbindungen $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}]$, $[\text{Ti}(\text{c-Na})\mathbf{45}]^-$ und $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{50}]$ wurden mit dieser Arbeit bereits fünf mögliche Koordinationsverbindungen identifiziert, die womöglich mit ^{45}Ti -Markierung als Pharmakophore im PET-Scan genutzt werden können. Nachfolgend sollte anhand von Zelllinien-Tests eine Übertoxizität pikomolarer Dosen ausgeschlossen werden. Die Stabilität gegenüber Austauschreaktion, wie Transmetallierung oder Trans-Chelatisierung, die für das $[(\text{salan})\text{Ti}(\text{CA-PSMA})]$ -System von Søborg-Pedersen beschrieben werden, könnten in *in vitro* Simulationen überprüft werden.^[46] Anhand von Konzentrationsreihen in NMR-Experimenten könnte die Stabilität gegenüber ausgewählter Liganden (Citrat, Aminosäuren, DTPA, DFO, eisenfreies Transferrin, etc.), die in der *in vivo* Anwendung als Konkurrenz auftreten könnten, geprüft werden. Um eine Transmetallierung mit z.B. Fe(III) auszuschließen könnte UV/VIS- oder massenspektrometrische Untersuchungen folgen. In einem nächsten Schritt muss die Inkubation in Serum und danach im Zellmedium bei physiologischen Bedingungen (37°C, Puffer etc.) untersucht werden. Sollte eine Zielgewebsadressierung ohne weitere Spezifikation des Liganden bereits möglich sein, wäre die Anwendung als PET-Pharmakophor auch mit den vorgestellten Komplexen als ^{45}Ti -gelabelte Analoga in präklinischen Reihen möglich.

Sollte eine weitere Optimierung des Liganden, z.B. die Funktionalisierung an ein Biomolekül oder Carrier (z.B. PSMA) notwendig werden, falls die Ti(IV)-Komplexen selbst keine Anreicherung an Tumoren zeigen, bestehen mehrere Möglichkeiten die Liganden weiterzuentwickeln (Schema 4-6). Für die Anbindung eines Carriers werden entweder die Funktionalisierungen am Catechol oder an der Amin-Funktion möglich sein. Dabei könnte die Funktionalisierung am Amin mit den beiden C_3 -symmetrischen Liganden **45** oder **50** versucht werden. Für die Verknüpfung über die Catecholgruppen, sollte zunächst der asymmetrische Ligand $(\text{H}_6)\text{Br}_1\text{CA}_m\text{TREN}$ synthetisiert werden. Alternativ könnte die Funktionalisierung über das Catechol auch direkt ausgehend von **50** gelingen.



Schema 4-6: Möglichkeiten der Optimierung für die Anwendung im PET-Scan als Chelator (a) Catechol-Funktionalisierung am asymmetrischen Liganden $(H_6)Br_1CA_mTREN$. (b) Catechol-Funktionalisierung am Liganden $(H_6)Br_3CA_mTREN$ (**50**). (c) Amin-Funktionalisierung am Liganden $(H_6)CA_mTREN$ (**45**). (d) Amin-Funktionalisierung am Liganden $(H_6)Br_3CA_mTREN$ (**50**).

Insgesamt konnte im Rahmen dieser Arbeit acht neue C_2 - und C_3 -symmetrischen Liganden synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Mit den vier C_2 -symmetrischen Dipictonlinsäure- bzw. Chelidamsäure-basierten Chelatoren war es möglich, sieben neue Koordinationsverbindungen mit Fe(III), Zr(IV) und Y(III) darzustellen und zu beschreiben. Mit den literaturbekannten Liganden $(H_6)Cl_mTREN$ und $[(H_{12})CA_mTREN]Cl_3$ konnten in neuen Synthesen sieben neue mono- bzw. heterobimetallische Ti-Koordinationsverbindungen identifiziert werden. Die Umsetzungen der neuen C_3 -symmetrischen TREN-basierten Liganden $(H_6)Br_3Cl_mTREN$ und $[(H_{12})Br_3CA_mTREN]Cl_3$, sowie $(H_3)Br_3Me_3Cl_mTREN$ und $[(H_9)CA_mTREN]Cl_3$ führten zu weiteren fünf mono- oder heterobimetallischen Ti-Komplexen und zusätzlichen einem monometallischen Komplex mit Mn(III) statt Ti(IV). Die Steuerung der Einlagerung von Ca(II) in die TREN-Cavität ist mit dieser Arbeit verstanden. Insgesamt konnten 23 neue Kristallstrukturen erhalten werden. Die beschriebenen Ti-Komplexe auf Basis von Triscatecholamin-Liganden sind vielsprechende Kandidaten für die Anwendung als ^{45}Ti -PET-Pharmakophor.

5 Experimenteller Teil

5.1 Analytische Methoden

5.1.1 Kernspinresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden durch Frau R. Bomahrat und Herrn Dr. G. Fink am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen auf einem *BRUKER AVANCE II 400*, einem *BRUKER AVANCE III HD 400* oder *II UltrashieldT11 plus 400 Instrument* aufgenommen. Für die Referenzierung wurde die Restprotonensignale^[89] des deuterierten Lösungsmittels DMSO-d₆ herangezogen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *MestReNova*^[90].

5.1.2 Massenspektrometrie

Die ESI-Massenspektrometrie wurde einerseits mit einem *ThermoFisher Scientific LTQ-Orbitrap XL* am Institut für Organischen Chemie der RWTH Aachen von Claudia Schleep durchgeführt. Weitere Messungen erfolgten auf einem HRMS-ESI Massenspektrometer des Modells *Bruker maXis II mass* durch Frau B. Pütz am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen. Für die Kalkulierung theoretischer Massen [m/z] wurde das Programm *ChemDraw*^[91] verwendet. Die Abgabe der Proben erfolgte direkt als Lösungen in organischen (deuterierten) Lösungsmitteln oder als getrocknete Feststoffe. Für die Messung wurden die Proben mit Methanol oder Acetonitril verdünnt oder gelöst. Für einige Messung lag ein Kalibrierungsfehler von 0.07(2) bis 0.3(1) m/z am Bruker Modell vor. Die entsprechenden Messungen sind im Ergebnissteil mit † markiert. Die dargestellten simulierten Isotopenpattern wurden mit Hilfe des Online-FreeTools *prot pi mass spectrum simulator*^[92] oder durch Frau B. Pütz am Institut für Anorganische Chemie berechnet.

5.1.3 REM-EDX

Die REM-EDX-Messung wurde mit einem *Leo/Zeiss Supra 35VP high resolution field emission scanning electron microscope* mit integriertem EDX-Detektor am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen von Frau B. Hahn durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgte ebenfalls von Frau B. Hahn. Es wurden getrocknete z.T. zuvor in Silikonöl eingelegte Einkristalle verwendet.

5.1.4 Einkristalldiffraktometrie

Die Röntgenbeugungsexperimente zur Bestimmung der Kristallstrukturen wurden unter Verwendung eines *STOE STADIVARI* Vierkreis-Diffraktometers durchgeführt. Dieses Instrument war mit einem *Pilatus 200 K* Pixeldetektorsystem und einer *Mircofocus Sealed Tube* ausgestattet. Die Messungen erfolgten entweder mit Mo-K α -Strahlung oder mit Cu-K α -Strahlung bei einer Temperatur von 100(2) K. Die Rohdaten wurden mithilfe der Software *X-Area*^[85] verarbeitet, wobei auch eine Adsorptionskorrektur durchgeführt wurde.

Sowohl die Analyse der Symmetrie als auch die Erstellung der *ins*-Datei erfolgten mit der Software *XPREF*^[93]. Die Strukturlösung wurde entweder durch direkte Methoden unter Verwendung von *Shelxs* oder durch die *intrinsic-phasing*-Methode mit *Shelxt* durchgeführt. Die anschließende Verfeinerung wurde unter Verwendung der grafischen Oberfläche in *ShelXle* durchgeführt. Sofern nicht anders angegeben, wurden den nicht-Wasserstoffatomen anisotrope Auslenkungsfaktoren zugeordnet, sofern das Verhältnis von Reflexen zu Parametern dies zuließ. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden entweder frei oder unter Verwendung des *Reiter-Modells* mit *AFIX*-Befehlen verfeinert. Die Auslenkungsparameter für Wasserstoffatome wurden in allen Fällen isotrop gerechnet, mit einem Wert von 1.2-mal dem U_{eq} Wert des jeweiligen gebundenen Atoms. Eine Ausnahme bildeten die endständigen CH₃-Gruppen, für die ein 1.5-facher Faktor verwendet wurde.^[94-96]

Die Darstellung der Strukturen erfolgte für alle untersuchten Fälle mithilfe des Programms *Mercury*. Im Anhang sind die Kristalleigenschaften, Gütefaktoren sowie die Parameter für Datenerhebung und Verfeinerung aller einzelnen Einkristalle dokumentiert. Spezielle Details werden im folgenden Abschnitt erläutert.

Die Strukturaufklärung mittels *Shelxt* erfolgte für folgende Strukturen: **4e** · HCl · H₂O, **11e**, **14** · 4 H₂O · 4 DMF, **19** · 3 H₂O · 3 DMF, **20** · 3 H₂O · DMF, **21**^{DMSO} · H₂O · 7 DMSO, **21**^{DMF} · 5 DMF, **24**^{DMF} · 4 DMF, **24**^{DMSO} · 4 DMSO, **44**, **49**, **51**, [Ti(c-Ca)**44**(dmsO)] · DMSO, **61**, [(c-Mn)**51**], [Ti(c-Ca)**45**] · 3 DMSO, [Ti(H₃)**45**][Ti(c-Na)**45**] · 6 DMSO, [Ti(H₂)**50**] · 5 MeOH, [{Ti(Zn**50**)}₂] · 6 DMSO in $P2_1/n$, [{Ti(Zn**50**)}₂] · 6 DMSO in $P\bar{1}$.^[95, 96]

Die Strukturaufklärung mittels *Shelxs* erfolgte für folgende Strukturen: **10p** · H₂SO₄, [Ti(H₃)**44**]₂[MnCl₄] · 4 DMSO, [Ti(c-Ca)**48**(dmsO)] · DMSO.^[94]

5.2 Synthesen

5.2.1 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden, wenn nicht anderes angegeben, für die Synthesen ohne weitere Aufreinigung verwendet. Alle verwendeten Substanzen sind im Substanzen-Archiv des Instituts für Anorganische Chemie hinterlegt. Die Trocknung und Lagerung der Lösungsmittel, die im Folgenden als „getrocknet“ bezeichnet werden, erfolgte mit Molsieb (3 Å) und vorangegangener Entgasung durch Argon.

5.2.2 Biscatechol-Liganden auf Basis von Dipicolin- bzw. Chelidamsäure

Dipicolinsäuredimethylester (2)

Dipicolinsäure (**1**) (3.6425 g, 21.789 mmol, 1.0 Äq.) wird in 130 mL Methanol vorgelegt. 10 Vol% Thionylchlorid (13 mL, 0.18 mol, 8.2 Äq.) werden bei 0 °C innerhalb von 3 Minuten hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 10 %iger Na₂CO₃-Lösung neutralisiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Weißes Pulver (4.223 g, 21.65 mmol, 99%).

ESI-MS: [M+H]⁺ ber. 196.0604 m/z gem. 196.0603 m/z

[NaM]⁺ ber. 218.0424 m/z gem. 218.0433 m/z

[NaM₂]⁺ ber. 413.0961 m/z gem. 413.0956 m/z

¹H-NMR (400.30 MHz, 27.75 °C, CDCl₃-d): δ = 8.30 (d, 2H, J = 8.01 Hz, CH^{P_y}), 8.01 (t, 1H, J = 8.01 Hz, CH^{P_y}), 4.01 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100.70 MHz, 27.75 °C, CDCl₃-d): δ = 165.18, 148.40, 138.46, 128.13, 53.28 ppm.

¹H-NMR (400.30 MHz, 23.5 °C, MeOD-d₄): δ = 8.30 (m, 2H, CH^{P_y}), 8.15 (dd, 1H, J = 8.3, 7.3 Hz; CH^{P_y}), 4.00 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹H-NMR (100.70 MHz, 23.5 °C, MeOD-d₄): δ = 166.27, 149.50, 140.18, 129.12, 53.34 ppm.

¹³C-NMR (400.00 MHz, 23.5 °C, DMSO-d₆): δ = 8.28 (d, J = 1.7 Hz, 2H, CH^{P_y}), 8.21 (d, J = 6.5 Hz, 1H, CH^{P_y}), 3.95 – 3.90 (m, 6H, CH₃). ppm.

¹³C-NMR (100.70 MHz, 23.5 °C, DMSO-d₆): δ = 164.62, 147.64, 139.25, 127.98, 52.65 ppm.

Dipicolinsäure(2-aminoethyl)diamid (e-(H₄)DA, 4e)

Dipicolinsäuredimethylester (**2**) (4.254 g, 21.80 mmol, 1.0 Äq) wird in 100 mL Methanol vorgelegt. Bei 0 °C wird ein Gemisch von Ethylendiamin (**3e**) (9.824 g, 16.35 mmol, 7.5 Äq.) in 45 mL Methanol zur Lösung von **2** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die entstandene Suspension im Anschluss filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird dreimal in 30 mL *n*-Butanol aufgenommen und jeweils wird das Lösungsmittel am Hochvakuum bei 50 °C entfernt. Die Prozedur wird je in einem einfachen Durchgang mit je 40 mL *i*-Propanol, Ethanol und Methanol wiederholt. Das Produkt wird mit einer NMR-Reinheit von 95.5 % erhalten und wird ohne weitere Aufreinigung für die Synthese von **6e** verwendet.

Gelb-weißer Feststoff (5.446 g, 21.67 mmol, 99%).

ESI-MS [M+H]⁺ ber. 252.1455 m/z, gem. 252.1451 m/z (Abbildung A 50)

¹H-NMR (400.30 MHz, 25.8 °C, CDCl₃-*d*): δ = 8.65 (b, 2H, NH^{amid}), 8.34 - 8.20 (m, 2H, CH^{Py}), 8.02 - 7.95 (m, 1H, CH^{Py}), 3.73 - 3.49 (m, 4H, CH₂), 3.04 - 2.91 (m, 4H, CH₂), 1.96 (b, 4H, NH₂) ppm.

¹³C-NMR (400.30 MHz, 25.8 °C, CDCl₃-*d*): δ = 164.02, 148.98, 139.01, 124.92, 42.17, 41.58 ppm.

¹H-NMR (400.30 MHz, 23.3 °C, MeOD-*d*₄): δ = 8.28 - 8.20 (m, 2H, CH^{Py}), 8.16 - 8.10 (m, 1H, CH^{Py}), 3.55 (t, 4H, *J* = 6.3 Hz, CH₂), 2.91 (t, 4H, *J* = 6.3 Hz, CH₂) ppm.

¹H-NMR (400.30 MHz, 23.35 °C, D₂O): δ = 8.29 - 8.16 (m, 3H, CH^{Py}), 3.81 (t, 4H, *J* = 5.8 Hz, CH₂), 2.91 (m, 4H, CH₂) ppm.

Dipicolinsäure(2-aminopropyl)diamid (p-(H₄)DA, 4p)

Dipicolinsäuredimethylester (**2**) (6.4859 g, 33.25 mmol, 1.0 Äq) wird in 250 mL Methanol vorgelegt. Bei 0 °C wird ein Gemisch von Propylendiamin (**3p**) (4.931 g, 66.51 mmol, 2.0 Äq.) in 25 mL Methanol zur Lösung von **2** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die entstandene Suspension im Anschluss filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird dreimal in 30 mL *n*-Butanol aufgenommen und jeweils wird das Lösungsmittel am Hochvakuum bei 50 °C entfernt. Die Prozedur wird je in einem einfachen Durchgang mit je 40 mL *i*-Propanol, Ethanol und Methanol wiederholt. Das Produkt wird mit einer NMR-Reinheit von 99.5 % erhalten und wird ohne weitere Aufreinigung für die Synthese von **6p** verwendet.

Gelb-weißer Feststoff (9.190 g, 32.92 mmol, 99%).

ESI-MS [M+H]⁺ ber. 280.1772 m/z, gem. 280.1768 m/z (Abbildung A 52)

[M-H]⁻ ber. 278.1647 m/z, gem. 278.1623 m/z

¹H-NMR (400.30 MHz, 25.85 °C, DMSO-*d*₆): δ = 9.36 (t, 2H, *J* = 6.2 Hz, NH^{amid}), 8.14 - 8.20 (m, 3H, CH^{Py}), 3.43 (dd, 4H, *J* = 6.8, 6.2 Hz, CH₂), 2.62 (t, 4H, 6.8 Hz, CH₂), 1.66 (tt, 4H, 6.8 Hz, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (400.30 MHz, 25.8 °C, DMSO-*d*₆): δ = 163.06, 148.72, 139.39, 124.03, 39.04, 36.65, 32.81 ppm.

¹H-NMR (400.30 MHz, 25.8 °C, MeOD-*d*₄): δ = 8.27 (dd, 2H, *J* = 7.8, 0.7 Hz, CH^{Py}), 8.18 – 8.12 (m, 1H, CH^{Py}), 3.54 (dd, 4H, *J* = 6.9 Hz, CH₂), 2.75 (t, 4H, 7.0 Hz, CH₂), 1.84 (tt, 4H, 7.0, 6.9 Hz, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (400.30 MHz, 25.8 °C, MeOD-*d*₄): δ = 166.04, 150.15, 140.52, 125.71, 39.70, 37.86, 33.22 ppm.

Ligand e-(H₄)-CIDA (6e)

2.3-Dihydroxybenzaldehyd (**5**) (0.3374 g, 2.443 mmol, 2.0 Äq) und Dipicolinsäure(2-aminoethyl)diamid (**4e**) (0.3897 g, 1.222 mmol, 1 Äq.) werden jeweils in 40 mL Methanol gelöst. Die vereinigten Lösungen werden für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird mehrfach mit kaltem Diethylether gewaschen und anschließend unter verminderten Druck getrocknet.

Oranger Feststoff (0.5480 g, 1.102 mmol, 85%).

ESI-MS [M+H]⁺ ber. 492.1883 m/z, gem. 492.1877 (Abbildung A 54)

¹H-NMR (400.13 MHz, 23.4 °C, CDCl₃-*d*): δ = 9.13 – 8.59 (m, 2 H, H^{amid}), 8.40 - 8.23 (m, 2H, CH^{Py}), 8.20 – 8.00 (m, 2H, H^{imin}), 7.98 - 7.85 (m, 1H, CH^{Py}), 7.00 – 6.46 (m, 6H, CH^{cat}), 3.96 – 3.54 (m, 8H, 2xCH₂) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 25.5 °C, CDCl₃-*d*): δ = 166.31, 164.26, 148.83, 146.49, 139.12, 125.18, 122.68, 177.28, 116.47, 55.46, 39.89 ppm.

¹H-NMR (400.13 MHz, 25.5 °C, MeOD-*d*₄): δ = 8.44 - 8.33 (m, 2H, H^{imin}), 8.29 – 8.06 (m, 3H, CH^{Py}), 6.82 (dd, 2H, *J* = 6.2, 1.6 Hz, CH^{cat}), 6.72 (dd, 2H, *J* = 6.4, 1.6 Hz, CH^{cat}), 6.59 (dd, 2H, *J* = 6.4, 6.2 Hz, CH^{cat}), 3.91 – 3.66 (m, 8H, 2xCH₂) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 25.5 °C, MeOD-*d*₄): δ = 166.09, 150.02, 147.38, 140.58, 125.83, 123.67, 119.28, 119.26, 118.68, 118.64, 57.65, 41.10 ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, 23.9 °C, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 9.47 (t, 2H, J = 6.0 Hz, H^{amid}), 8.49 (s, 2H, H^{imin}), 8.20 – 8.13 (m, 3H, CH^{Py}), 6.82 (dd, 2H, J = 5.9, 1.5 Hz, CH^{cat}), 6.80 (dd, 2H, J = 6.0, 1.5 Hz, CH^{cat}), 6.61 (dd, 2H, J = 6.0, 5.9 Hz, CH^{cat}), 3.82 (m, 4H, CH_2), 3.68 (m, 4H, CH_2) ppm.
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, 23.9 °C, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 167.53, 163.88, 151.68, 149.02, 146.32, 139.98, 124.75, 122.31, 118.59, 118.24, 117.93, 57.41, 40.18 ppm.

Ligand p -(H_4)-CIDA (**6p**)

2.3-Dihydroxybenzaldehyd (**5**) (5.7182 g, 41.40 mmol, 2.0 Äq) und Dipicolinsäure(2-aminopropyl)diamid (**4p**) (5.7909 g, 20.69 mmol, 1.0 Äq.) werden jeweils in 25 mL Methanol gelöst. Die vereinigten Lösungen werden für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird mehrfach mit kaltem Diethylether gewaschen und anschließend unter verminderten Druck getrocknet.

Gelb-oranger Feststoff (10.2729 g, 19.77 mmol, 96%)

ESI-MS $[\text{M}+\text{H}]^+$ ber. 520.2191 m/z, gem. 520.2186 m/z (Abbildung A 56)

$[\text{M}-\text{H}]^-$ ber. 518.2045 m/z, gem. 518.2166 m/z

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, 23.9 °C, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 9.37 (t, 2H, J = 6.1 Hz, H^{amid}), 8.52 (s, 2H, H^{imin}), 8.19 – 8.12 (m, 3H, CH^{Py}), 6.83 (dd, 2H, J = 5.5, 1.6 Hz, CH^{cat}), 6.81 (dd, 2H, J = 5.5, 1.6 Hz, CH^{cat}), 6.62 (dd, 2H, J = 5.5, 5.5 Hz, CH^{cat}), 3.67 (t, 4H, J = 7.8 Hz, CH_2), 3.48 (dt, 4H, J = 6.6, 6.1 Hz, CH_2), 1.98 (tt, 4H, J = 7.8, 6.6 Hz, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, 23.9 °C, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 166.42, 163.18, 152.08, 148.63, 146.03, 139.38, 124.15, 121.80, 117.80, 117.34, 117.22, 54.84, 36.69, 30.73 ppm.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 23.9 °C, CDCl_3-d): δ = 9.09 (t, 2H, J = 6.1 Hz, H^{amid}), 8.26 (d, 2H, J = 7.8 Hz, H^{imin}), 7.93 – 7.87 (m, 3H, CH^{Py}), 6.82 (dd, 2H, J = 7.8, 1.4 Hz, CH^{cat}), 6.55 (dd, 2H, J = 8.0, 1.4 Hz, CH^{cat}), 6.43 (dd, 2H, J = 8.0, 7.8 Hz, CH^{cat}), 3.49 – 3.41 (m, 8H, 2x CH_2), 1.93 – 1.72 (m, 4H) ppm.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 23.9 °C, $\text{Acetone-}d_6$) δ 8.98 (t, 2H, J = 6.1 Hz, H^{amid}), 8.44 (s, 2H, H^{imin}), 8.30 – 8.28 (m, 2H, CH^{Py}), 8.14 (m, 1H, CH^{Py}), 6.86 (dd, 2H, J = 7.8, 1.6 Hz, CH^{cat}), 6.81 (dd, 2H, J = 8.0, 1.6 Hz, CH^{cat}), 6.61 (dd, 2H, J = 8.0, 7.8 Hz, CH^{cat}), 3.75 – 3.67 (t, 4H, J = 6.8 Hz, CH_2), 3.52 (dt, 4H, J = 6.7, 6.1 Hz, CH_2), 1.99 (tt, J = 6.8, 6.7 Hz, 4H) ppm.

Chelidamsäuredimethylester (8)

Chelidamsäure Monohydrat (7) (2.579 g, 12.83 mmol, 1.0 Äq.) wird in 85 mL Methanol vorgelegt. Thionylchlorid (2.8 mL, 38 mol, 3.0 Äq.) wird bei 0 °C innerhalb von 5 Minuten hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei 70 °C für 2h refluxiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und durch 20 mL VE-Wasser ersetzt. Die Lösung wird mit 10%iger K₂CO₃-Lösung neutralisiert, sodass ein beiger Feststoff ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und der Feststoff wird mit 10 mL Wasser/ Methanol (1:1) gewaschen und im Anschluss getrocknet.

Weißes Pulver (2,700 g, 12.78 mmol, 99%).

ESI-MS [M-H]⁻ ber. 210.0407 m/z, gef. 210.0365 m/z

[NaM]⁺ ber. 234.0373 m/z, gef. 234.0381 m/z

¹H-NMR (400.3 MHz, 23.9 °C, DMSO-*d*₆): δ = 11.60 (b, 1H, OH), 7.57 (s, 2H, CH^{Py}), 3.88 (s, 6H, CH₃) ppm.

(4-Methoxy)-Dipicolinsäuredimethylester (9)

Chelidamsäuredimethylester (8) (4.442g, 21.03 mmol, 1.0 Äq) wird unter Argon-Schutzgasatmosphäre in einem Dreihalskolben in 50 mL trockenem Acetonitril vorgelegt. Zu der turbulent gerührten Lösung werden erst feingemörsertes K₂CO₃ (5.231 g, 37.85 mmol, 1.8 Äq) und anschließend Methyljodid (2.4 ml, 37.85 mmol, 1.8 Äq) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 h bei 78°C refluxiert. Es werden 10 mL entm. Wasser zur abgekühlten Reaktionsmischung hinzugegeben und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Das organische Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird viermal mit 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats wird unter verminderten Druck entfernt.

gelb-weißer Feststoff (2.9767 g, 13.22 mmol, 63%).

ESI-MS [M+H]⁺ ber. 226.0710 m/z, gef. 226.0708 m/z

¹H-NMR (400.3 MHz, 23.95 °C, CDCl₃-*d*): δ = 7.82 (s, 2H, CH^{Py}), 4.01 (s, 6H, CH₃), 3.98 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 23.95 °C, CDCl₃-*d*): δ = 167.78, 165.31, 149.97, 114.29, 56.21, 53.40.

(4-Methoxy)-Dipicolinsäure(2-aminoethyl)diamid (e-(H₄)CA, 10e)

(4-Methoxy)-Dipicolinsäuredimethylester (**9**) (1.488 g, 6.61 mmol, 1.0 Äq) wird in 80 mL Methanol vorgelegt. Bei 0 °C wird ein Gemisch von Ethylendiamin (3.1 mL, 46.27 mmol, 7.0 Äq.) in 20 mL Methanol zur Lösung von **9** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die entstandene Suspension im Anschluss filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird dreimal in 30 mL *n*-Butanol aufgenommen und jeweils wird das Lösungsmittel am Hochvakuum bei 50 °C entfernt. Die Prozedur wird je in einem einfachen Durchgang mit je 40 mL *i*-Propanol, Ethanol und Methanol wiederholt. Das Produkt wird mit einer Reinheit von 96.8 % erhalten und wird ohne weitere Aufreinigung für die Synthese von **11e** verwendet.

beiger Feststoff (1.7386 g, 5.45 mmol, 82%).

ESI-MS [M+H]⁺ ber. 282.1561 m/z, gef. 282.1553 m/z (Abbildung A 51)

¹H NMR (400 MHz, 23.9 °C, DMSO-*d*₆): δ = 9.26 (t, 2H, *J* = 6.1 Hz, H^{amid}), 7.66 (s, 2H, CH^{Py}), 3.96 (s, 3H, CH₃), 3.35 (dt, 4H, *J* = 6.6, 6.1 Hz, CH₂), 2.73 (t, 4H, *J* = 6.6 Hz, CH₂), 1.69 (s, 4H, NH₂) ppm.

(4-Methoxy)-Dipicolinsäure(2-aminopropyl)diamid (p-(H₄)CA, 10p)

(4-Methoxy)-Dipicolinsäuredimethylester (**9**) (1.488 g, 6.61 mmol, 1.0 Äq) wird in 80 mL Methanol vorgelegt. Bei 0 °C wird ein Gemisch von Ethylendiamin (3.9 mL, 46.27 mmol, 7.0 Äq.) in 20 mL Methanol zur Lösung von **9** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die entstandene Suspension im Anschluss filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird dreimal in 30 mL *n*-Butanol aufgenommen und jeweils wird das Lösungsmittel am Hochvakuum bei 50 °C entfernt. Die Prozedur wird je in einem einfachen Durchgang mit je 40 mL *i*-Propanol, Ethanol und Methanol wiederholt. Das Produkt wird mit einer Reinheit von 97.6 % erhalten und wird ohne weitere Aufreinigung für die Synthese von **11p** verwendet.

Beiges Gel (2.2514 g, 6.49 mmol, 98%).

ESI-MS [M+H]⁺ ber. 310.1874 m/z, gef. 310.1869 m/z (Abbildung A 53)

¹H-NMR (400 MHz, 23.9 °C, DMSO-*d*₆): δ = 9.28 (t, 2H, *J* = 6.2 Hz, H^{amid}), 7.64 (s, 2H, CH^{Py}), 3.95 (s, 3H, CH₃), 3.40 (dt, 4H, *J* = 6.5, 6.2 Hz, CH₂), 2.59 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz, CH₂), 1.63 (tt, 4H, *J* = 6.8, 6.5 Hz, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 26.1 °C, DMSO-*d*₆): δ = 168.31, 163.35, 151.37, 110.07, 56.49, 39.74, 37.28, 33.75.

Ligand *e*-(H₄)-CICA (**11e**)

2.3-Dihydroxybenzaldehyd (**5**) (1.393 g, 10.08 mmol, 1.85 Äq) und (4-Methoxy)-Dipicolinsäure(2-aminoethyl)diamid (**10e**) (1.731, 5.45 mmol, 1.0 Äq.) werden jeweils in 40 mL Methanol gelöst. Die vereinigten Lösungen werden für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird in 50 mL Pentan aufgeschlämmt, über einen Faltenfilter abfiltriert und mehrfach mit einem kalten 1:1-Gemisch Pentan/Diethylether gewaschen und anschließend unter verminderten Druck getrocknet.

oranger Feststoff (2.763 g, 5.3 mmol, 97%).

ESI-MS [NaM]⁺ ber. 544.1803 m/z, gem. 544.1797 m/z (Abbildung A 53)

¹H-NMR (400.1 MHz, 23.9 °C, DMSO-*d*₆): δ = 9.43 (t, 2H, *J* = 5.9 Hz, H^{amid}), 8.47 (s, 2H, H^{imin}), 7.64 (s, 2H, CH^{Py}), 6.83 – 6.79 (m, 4H, 2xCH^{cat}), 6.61 (dd, 2H, *J* = 7.8, 7.8 Hz, CH^{cat}), 3.94 (s, 3H, CH₃), 3.80 (m, 4H, CH₂), 3.67 (m, 4H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 23.9 °C, DMSO-*d*₆): δ = 167.84, 167.00, 163.22, 151.19, 150.65, 145.83, 121.81, 118.10, 117.58, 117.47, 109.81, 56.88, 56.02 ppm.

Ligand *p*-(H₄)-CICA (**11p**)

(4-Methoxy)-Dipicolinsäure(2-aminopropyl)diamid (**10p**) (1.658 g, 6.49 mmol, 1.0 Äq.) und 2.3-Dihydroxybenzaldehyd (**5**) (2.251 g, 12.01 mmol, 1.85 Äq) werden jeweils in 40 mL Methanol gelöst. Die vereinigten Lösungen werden für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird mehrfach mit kaltem Diethylether gewaschen und anschließend unter verminderten Druck getrocknet.

gelber Feststoff (3.019 g, 5.50 mmol, 85%)

ESI-MS [M-H]⁻ ber. 548.2150 m/z, gem. 548.2155 m/z (Abbildung A 57)

[M+H]⁺ ber. 550.2297 m/z, gem. 550.2289 m/z

[NaM]⁺ ber. 572.2110 m/z, gem. 572.2109 m/z

¹H-NMR (400.3 MHz, 23.9 °C, DMSO-*d*₆): δ = 9.33 (t, 2H, *J* = 6.3 Hz, H^{amid}), 8.51 (s, 2H, H^{imin}), 7.63 (m, 2H, CH^{Py}), 6.83 (dd, 2H, *J* = 6.3, 1.6 Hz, CH^{cat}), 6.81 (dd, 2H, *J* = 6.3, 1.6 Hz, CH^{cat}), 6.62 (dd, 2H, *J* = 6.3, 6.3 Hz, CH^{cat}), 3.95 (s, 3H, CH₃), 3.67 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz, CH₂), 3.47 (dt, 4H, *J* = 6.8, 6.5 Hz, CH₂), 1.97 (tt, 4H, *J* = 6.8, 6.5 Hz, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 23.9 °C, DMSO-*d*₆): δ = 167.76, 166.31, 163.00, 152.09, 150.73, 146.00, 121.76, 117.76, 117.28, 117.14, 109.67, 56.97, 54.79, 36.73, 30.66 ppm.

5.2.3 Triscatechol-Liganden auf Basis von TREN

$(\text{H}_6)\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**44**)

2,3-Dihydroxybenzaldehyd (**5**) (3.108 g, 22.5 mmol, 3.0 Äq) wird in 20 mL Methanol gelöst. Tris(2-aminoethyl)amin (TREN, **43**) (1.1 mL, 7.5 mmol, 1.0 Äq) wird in 5 mL Methanol gelöst. Die vereinigten Lösungen werden für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert. Der Rückstand wird mehrfach mit kaltem Diethylether gewaschen und anschließend unter verminderten Druck getrocknet.

gelb-oranger Feststoff (3.250 g, 6.4 mmol, 85 %)

Durch Umkristallisation aus DMSO werden Einkristalle erhalten, für die die Strukturaufklärung mittels SCXRD möglich ist.

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, 23.95 °C, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 13.68 (b, 3H), 8.76 (b, 3H), 8.24 (s, 3H), 6.79 (dd, J = 7.3, 2.0 Hz, 3H), 6.56 – 6.42 (m, 3H), 3.61 (t, J = 6.1 Hz, 6H), 2.87 (t, J = 6.1 Hz, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, 23.95 °C, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 146.03, 144.71, 122.40, 119.72, 119.22, 117.06, 49.99, 45.45, 44.00 ppm.

$[(\text{H}_{12})\text{CA}_m\text{TREN}]\text{Cl}_3$ (**45** · 3 HCl)

Ligand $(\text{H}_6)\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**44**) (3.280 g, 6.5 mmol, 1.0 Äq) wird in 100 mL eines 1:4-Gemischs aus Methanol (20 mL) und THF (80 mL) vorgelegt. NaBH_4 (**46**) (0.613 g, 16.2 mmol, 2.5 Äq) wird in Portionen zur Suspension hinzugegeben. Das Gemisch wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt und gegen 30 mL MeOH ersetzt. Mit 10%iger Salzsäure wird der pH-Wert auf pH2 eingestellt. Die Lösungsmittel werden unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL Methanol gelöst und 2 Stunden bei -18°C gelagert. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wird auf 5 - 7 mL eingeeengt und in 250 mL turbulent gerührtes Ethylacetat getropft. Das Gemisch wird abfiltriert. Der weiß-beige Feststoff wird mehrfach in 50 mL Diethylether aufgeschlämmt und die organischen Lösungsmittel werden abdekantiert. Der Feststoff wird erst an Luft, dann unter verminderten Druck getrocknet.

Beiger Feststoff (3.571 g, 5.8 mmol, 88%)

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, 23.95 °C, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 9.65 (s, 3H), 9.21 (s, 6H), 9.13 (s, 3H), 6.99 (dd, J = 7.7, 1.6 Hz, 3H), 6.88 (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 3H), 6.68 (dd, J = 7.8, 7.7 Hz, 3H), 4.14 (s, 6H), 3.09 (s, 6H), 2.76 (s, 6H) ppm.

^{13}C -NMR (100.61 MHz, 23.95 °C, DMSO- d_6): δ = 66.89, 153.64, 146.65, 122.34, 117.79, 117.52, 117.20, 55.78, 55.27 ppm.

ESI-MS $[(\text{H}_8)\mathbf{45}]^-$ ber. 511.2562 gef. 511.2534 (Abbildung A 74)

5-Bromo-2,3-dihydroxybenzaldehyd (48)

5-Bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (**47**) (3.221g, 14.0 mmol, 1.0 Äq) wird unter Ar-Atmosphäre in 50 mL trockenem DCM vorgelegt. BBr_3 (5.70 mL, 56.0 mmol, 4.0 Äq) wird über 20 min bei -78 °C unter Rühren zugetropft. Die Kältemischung wird entfernt und das Reaktionsgemisch wird über 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 100 mL gesättigte NaHCO_3 -Lösung hinzugegeben. Der pH-Wert wird mit 10%iger Natronlauge auf pH=10 eingestellt. Das Gemisch wird mit 1 L entmineralisiertem Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 900 mL DCM gewaschen. Anschließend wird der pH-Wert der wässrigen Lösung mit konz. HCl auf pH=1 eingestellt. Es wird dreimal mit 300 mL Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Brine gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt.

Gelb-brauner Feststoff (2.782 g, 12.9 mmol, 92 %)

ESI-MS $[\text{M}-\text{H}]^-$ ber. 214.9349 m/z gef. 214.9338 m/z

^1H -NMR (400.3 MHz, 23.95 °C, DMSO- d_6): δ = 10.38 (b, 1H), 10.23 (b, 1H), 10.18 (s, 1H), 7.21 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 2.5 Hz, 1H) ppm.

^{13}C -NMR (100.61 MHz, 23.95 °C, DMSO- d_6): δ = 190.55, 149.47, 148.02, 123.90, 122.69, 120.43, 110.08 ppm.

$(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (49)

5-Bromo-2,3-Dihydroxybenzaldehyd (**5**) (2.703 g, 12.56 mmol, 3.05 Äq) wird in 45 mL Ethanol gelöst. Tris(2-aminoethyl)amin (TREN, **43**) (0.598 g, 4.12 mmol, 1.0 Äq) wird hinzuge tropft. Die Reaktionsmischung wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert. Der Rückstand wird mehrfach mit kalten Diethylether gewaschen und anschließend unter verminderten Druck getrocknet.

gelb-oranger Feststoff (2.271 g, 3.06 mmol, 74 %)

Durch Umkristallisation aus Essigsäure werden Einkristalle erhalten, für die die Strukturaufklärung mittels SCXRD möglich ist.

ESI-MS [M-H]⁻ ber. 740.9387 m/z gef. 740.9324 m/z (Abbildung A 72)
[M+H]⁺ ber. 742.9534 m/z gef. 740.9541 m/z

¹H-NMR (400.3 MHz, 23.95 °C, DMSO-*d*₆): δ = 13.68 (b, 3H), 8.76 (b, 3H), 8.24 (s, 3H), 6.79 (dd, *J* = 7.3, 2.0 Hz, 3H), 6.56 – 6.42 (m, 3H), 3.61 (t, *J* = 6.1 Hz, 6H), 2.87 (t, *J* = 6.1 Hz, 6H) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 23.95 °C, DMSO-*d*₆): δ = 146.03, 144.71, 122.40, 119.72, 119.22, 117.06, 49.99, 45.45, 44.00 ppm.

Löslichkeitstabelle:

MeOH	EtOH	THF	MeCN	DMF	HOAc	DCM	ⁱ PrOH	ⁿ BuOH	DMSO	H ₂ O
kaum	kaum	ja	kaum	ja	ja	nein	nein	nein	ja	nein

[(H₁₂)Br₃CA_mTREN]Cl₃ (50 · 3 HCl)

Ligand (H₆)Br₃ClmTREN (**49**) (2.001 g, 2.42 mmol, 1.0 Äq) wird in 120mL eines 1:4-Gemischs aus Methanol (30 mL) und THF (90 mL) vorgelegt. NaBH₄ (**46**) (0.2275 g, 6.04 mmol, 2.5 Äq) wird in Portionen zur Suspension hinzugegeben. Das Gemisch wird für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt und gegen 30 mL MeOH ersetzt. Mit 10%iger Salzsäure wird der pH-Wert auf pH=1 eingestellt. Die Lösungsmittel werden unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL Methanol gelöst und 2 Stunden bei -18°C gelagert. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wird auf 5 - 7 mL eingeeengt und in 250 mL turbulent gerührten Diethylether getropft. Das Gemisch wird abfiltriert. Der weiß-beige Feststoff wird mehrfach in 50 mL Diethylether aufgeschlämmt und die organischen Lösungsmittel werden abdekantiert. Der Feststoff wird erst an Luft, dann unter verminderten Druck getrocknet.

Beiger Feststoff (2.258 g, 2.36 mmol, 97 %)

¹H-NMR (400.3 MHz, 23.95 °C, DMSO-*d*₆): δ = 10.36 (b, 3H), 9.44 (b, 3H), 9.22 (s, 6H), 7.20 (d, *J* = 2.4 Hz, 3H), 7.06 (d, *J* = 2.4 Hz, 3H), 4.13 (s, 6H), 3.38 (q, *J* = 7.0 Hz, 8H), 3.10 (s, 6H), 2.85 – 2.73 (m, 6H), 1.08 (t, *J* = 7.0 Hz, 12H) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 23.95 °C, DMSO-*d*₆): δ = 146.93, 144.05, 123.90, 120.47, 118.82, 109.62, 64.88, 49.41, 44.41, 43.65, 15.14 ppm.

ESI-MS:	$[(H_8)50]^-$	ber. 746.986	gef. 746.952	
	$[(H_9)50]Cl^-$	ber. 784.861	gef. 784.926	(Abbildung A 75)
	$[(H_{10})50]Cl_2^-$	ber. 820.937	gef. 820.902	
	$[(H_{11})50]Cl_3^-$	ber. 856.914	gef. 856.878	
	$[(H_{12})50]Cl_4^-$	ber. 892.890	gef. 892.851	

Löslichkeitstabelle:

MeOH	EtOH	THF	MeCN	DMF	HOAc	DCM	ⁱ PrOH	ⁿ BuOH	DMSO	H ₂ O
ja	ja	nein	nein	ja	nein	nein	ja	ja	ja	ja

(H₃)Br₃Me₃Cl_mTREN (51)

5-Bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (**5**) (3.067 g, 13.3 mmol, 3.00 Äq) wird in einem Gemisch von 80 mL Methanol und 10 mL DCM gelöst. Tris(2-aminoethyl)amin (TREN, **43**) (0.647 g, 4.4 mmol, 1.0 Äq) wird hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert. Der Rückstand wird mehrfach mit kaltem Diethylether gewaschen und anschließend unter verminderten Druck getrocknet. gelber Feststoff (2.937 g, 3.9 mmol, 88 %).

ESI-MS $[M-H]^-$ ber. 782.9857 m/z gef. 782.9811 m/z (Abbildung A 73)

¹H-NMR (400.3 MHz, 23.95 °C, DMSO-*d*₆): δ = 13.68 (b, 3H), 8.76 (b, 3H), 8.24 (s, 3H), 6.79 (dd, *J* = 7.3, 2.0 Hz, 3H), 6.56 – 6.42 (m, 3H), 3.61 (t, *J* = 6.1 Hz, 6H), 2.87 (t, *J* = 6.1 Hz, 6H) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 23.95 °C, DMSO-*d*₆): δ = 146.03, 144.71, 122.40, 119.72, 119.22, 117.06, 49.99, 45.45, 44.00 ppm.

$[(H_9)Br_3Me_3CA_mTREN]Cl_3$ (**51** · 3 HCl)

Ligand $(H_6)Br_3Me_3ClmTREN$ (**49**) (1.591 g, 2.10 mmol, 1.0 Äq) wird in 90 mL eines 1:8-Gemischs aus Methanol (10 mL) und THF (80 mL) vorgelegt. $NaBH_4$ (**46**) (0.200 g, 5.21 mmol, 2.5 Äq) wird in Portionen zur Suspension hinzugegeben. Das Gemisch wird für 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt und gegen 30 mL MeOH ersetzt. Mit 10%iger Salzsäure wird der pH-Wert auf pH=1 eingestellt. Die Lösungsmittel werden unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL Methanol gelöst und 2 Stunden bei $-18^\circ C$ gelagert. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wird auf 5 - 7 mL eingeeengt und in 300 mL turbulent gerührten Diethylether getropft. Das Gemisch wird abfiltriert. Der weiß-beige Feststoff wird mehrfach in 50 mL Diethylether aufgeschlämmt und die organischen Lösungsmittel werden abdekantiert. Der Feststoff wird erst an Luft, dann unter verminderten Druck getrocknet.

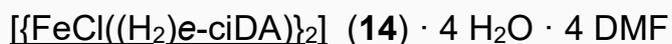
Beiger Feststoff (1.675 g, 1.95 mmol, 93 %)

1H -NMR (400.3 MHz, $23.95^\circ C$, $DMSO-d_6$): δ = 9.37 (b, 3H), 9.46 (s, 6H), 7.43 (d, J = 2.3 Hz, 3H), 7.15 (d, J = 2.3 Hz, 3H), 4.17 (s, 6H), 3.83 (b, 6H), 3.62 (b, 6H), 2.87 (b, 6H) ppm.

^{13}C -NMR (100.61 MHz, $23.95^\circ C$, $DMSO-d_6$): δ 148.76, 144.84, 125.63, 120.19, 115.47, 109.91, 56.03, 49.19, 43.74, 43.33 ppm.

ESI-MS: $[(H_7)Br_3Me_3CA_mTREN]^+$ ber. 791.0473 m/z gef. 791.0473 m/z
(Abbildung A 76)

5.2.4 Koordinationsversuche mit Biscatechol-Liganden auf Basis von Dipiconlin- bzw. Chelidamsäure



Ligand *e*-(H₄)CIDA (**6e**) (21.4 mg, 43.5 μmol, 1.0 Äq) und FeCl₂ · 4 H₂O (**12**) (8.8 mg, 44.3 μmol, 1.0 Äq) werden unter Rühren in 1 mL DMF bei Raumtemperatur über 10 min gelöst. Innerhalb von 5 Tagen werden schwarze blockförmige Einkristalle von **14** · 4 H₂O · 4 DMF aus der schwarzen Lösung von **14** erhalten, die mittels SCXRD charakterisiert wurden.

ESI-MS	[Fe ^{III} ((H ₂)- <i>e</i> -ciDA)] ⁺	ber. 545.0993 m/z, gef. 545.0990 m/z
	[H[Fe ^{III} Cl((H ₂)- <i>e</i> -ciDA)]] ⁺	ber. 581.5760 m/z, gef. 581.5608 m/z
	[H[{Fe((H ₁)- <i>e</i> -ciDA)} ₂]] ⁺	ber. 1089.1912 m/z, gef. 1089.1885 m/z
	[H[{Fe((H ₀)- <i>e</i> -ciDA)} ₂]] ⁻ · 2 H ₂ O	ber.: 1123.1977 m/z, gef. 1123.1480 m/z

(Abbildung A 58, Abbildung A 64, Abbildung A 65, Abbildung A 66)



Ligand *p*-(H₄)CIDA (**6p**) (31.7 mg, 61.0 μmol, 2.0 Äq) und Zr(acac)₄ (**16**) (15.0 mg, 30.8 μmol, 1.0 Äq) werden unter Rühren in 1 mL DMF bei Raumtemperatur über 10 min gelöst. Innerhalb von 4 Wochen werden orange-rote blockförmige Einkristalle von **19** · 3 H₂O · 3 DMF aus der roten Lösung von **19** erhalten, die mittels SCXRD charakterisiert wurden.

ESI-MS	[Zr((H ₂)- <i>p</i> -ciDA)] ⁺	ber. 1125.3043 m/z, gef. 1125.3062 m/z
--------	--	--

(Abbildung A 67)



Ligand *p*-(H₄)CICA (**6p**) (10.7 mg, 20.0 μmol, 1.0 Äq) und Zr(acac)₄ (**16**) (9.8 mg, 20.0 μmol, 1.0 Äq) werden zusammen mit NEt₃ (12.1 mg, 120 μmol, 6.0 Äq) unter Rühren in 1 mL DMF bei Raumtemperatur über 10 min gelöst. Innerhalb von einem Jahr werden orange-rote stäbchenförmige Einkristalle von **20** · 2 H₂O · DMF aus der roten Lösung von **20** erhalten, die mittels SCXRD charakterisiert wurden.

ESI-MS	[Zr((H ₂)- <i>p</i> -ciCA)] ⁺	ber. 1185.3254 m/z, gef. 1185.3255 m/z (Abbildung A 69)
--------	--	---

[Zr(SO₄)((H₃)-*p*-ciDA)₂] (21^{DMSO}) · H₂O · 7 DMSO

Ligand *p*-(H₄)CIDA (**6p**) (10.4 mg, 20.0 μmol, 1.0 Äq) und Zr(SO₄)₂ · 4 H₂O (**18**) (7.1 mg, 20.00 μmol, 1.0 Äq) werden unter Rühren in 1 mL DMSO bei Raumtemperatur über 10 min gelöst. Innerhalb von 5 Tagen werden orange-gelbe, prismatische Einkristalle von [Zr(SO₄)((H₃)-*p*-ciDA)₂] (**21^{DMSO}**) · H₂O · 7 DMSO aus der orangen Lösung von **21** erhalten, die mittels SCXRD charakterisiert wurden.

ESI-MS [Zr(SO₄)((H₃)-*p*-ciDA)] · HSO₄⁻ ber. 1319.2244 m/z, gef. 1319.2197 m/z
(Abbildung A 68)

[Zr(SO₄)((H₃)-*p*-ciDA)₂] (21^{DMF}) · 5 DMF

Ligand *p*-(H₄)CIDA (**6p**) (31.6 mg, 61.0 μmol, 2.0 Äq) und Zr(SO₄)₂ · 4 H₂O (**18**) (11.2 mg, 31.5 μmol, 1.0 Äq) werden unter Rühren in 1 mL DMF bei Raumtemperatur über 10 min gelöst. Innerhalb von 24 Wochen werden orange Einkristalle von [Zr(SO₄)((H₃)-*p*-ciDA)₂] (**21^{DMF}**) · 5 DMF aus der orangen Lösung von **21** erhalten, die mittels SCXRD charakterisiert wurden.

ESI-MS [Zr(SO₄)((H₃)-*p*-ciDA)] · HSO₄⁻ ber. 1319.2244 m/z, gef. 1319.2197 m/z

[Zr(SO₄)(H₃)-*p*-ciCA)₂] (22) · 3 DMF

Ligand *p*-(H₄)CICA (**11p**) (11.1 mg, 20.0 μmol, 1.0 Äq) und Zr(SO₄)₂ · 4 H₂O (**18**) (7.1 mg, 20.0 μmol, 1.0 Äq) werden zusammen mit NEt₃ (17 μL, 120 μmol, 6.0 eq) unter Rühren in 1 mL DMF bei Raumtemperatur über 10 min gelöst. Innerhalb von etwa einem Jahr orange-rote Einkristalle von [Zr(SO₄)(H₃)-*p*-ciCA)₂] (**22**) · 3 DMF aus der orange-roten Lösung von **22** erhalten, die mittels SCXRD charakterisiert wurden.

ESI-MS [Zr(SO₄)((H₃)-*p*-ciCA)] · HSO₄⁻ ber. 1379.2456 m/z, gef. 1379.2438 m/z
H[Zr(SO₄)((H₃)-*p*-ciCA)] ber. 1283.2928 m/z, gef. 1283.2931 m/z
(Abbildung A 70)



Ligand *p*-(H₄)CIDA (**6p**) (24.8 mg, 47.7 μmol, 1.0 Äq) und Y(AcO)₃ · x H₂O (**23**) (12.4 mg, 46.6 μmol, 1.0 Äq) werden zusammen mit 2.3-Dihydroxybenzaldehyd (6.4 mg, 46.3 μmol, 1.0 eq) unter Rühren in 1 mL DMF bei Raumtemperatur über 10 min gelöst. Innerhalb von drei Tagen orange, Einkristalle von $[\{Y((H_4)-p\text{-ciDA})(ca)\}_2](AcO)_2 (24^{DMF}) \cdot H_2O \cdot 2 DMF$ aus der orange Lösung von **24** erhalten, die mittels SCXRD charakterisiert wurden.

ESI-MS $[\{Y((H_3)-p\text{-ciDA})(ca)\}_2] \cdot AcO^- \cdot AcOH \cdot H_2O \cdot MeOH \cdot DMF$ (Abbildung A 71)

ber. 1728.3762 m/z, gef. 1728.3513 m/z

$[\{Y((H_4)-p\text{-ciDA})(ca)\}_2] \cdot AcO^- \cdot AcOH \cdot H_2O \cdot MeOH \cdot DMF$

ber. 1730.3908 m/z, gef. 1730.4093 m/z

5.2.5 Koordinationsversuche mit Triscatecholimin-Liganden auf Basis von TREN

Umsetzungen mit (H₆)Cl_mTREN und unterschiedlichen Metallchloriden mit TiO(acac)₂

Für jedes Koordinationsexperiment werden (H₆)Cl_mTREN (**44**) (10.1 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) in DMSO-d₆ (0.7 mL) gelöst. Unter Rühren werden TiO(acac)₂ (**30**) (5.2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq), ein Metallchlorid MCl_n je (0.02 mmol, 1.0 Äq) und NEt₃ (**34**) (17 µL, 0.12 mmol, 6.0 Äq) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird gerührt und für 10 Minuten auf 130°C erhitzt. 0.5 mL der Mischung werden zunächst für die NMR-Spektroskopie verwendet und anschließend bei 40°C und einem kontinuierlichen, die Proben überströmenden N₂-Strom zur Kristallisation (*) gebracht. Das übrige Volumen (0.2 mL) wird für die Kristallisation durch langsames Verdampfen (**) des Lösungsmittels bei 23°C in einem Probenflächen mit Schnappdeckel gelagert.

Eine Aufstellung mit allen verwendeten Metallchloriden MCl_n und den verwendeten Gewichtsangaben ist in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Tabelle 5-1: Ansatzgrößen div. MCl_n für die Umsetzungen mit Ligand (H₆)Cl_mTREN (**44**) und TiO(acac)₂ (**30**).

Nr.	MCl _n	m [mg]	Beobachtung	Kristallisation
12	FeCl ₂ · 4 H ₂ O	4.0	Lsg. schwarz	
53	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	4.1	Lsg. rot	
54	MgI ₂	5.6	Lsg. rot	
55	CaCl ₂ · 2 H ₂ O	2.9	Lsg. orange	** [Ti(c-Ca) 44 (dmsO)] · DMSO
56	ZnCl ₂	2.7	Lsg. rot	* 61
57	CuCl · 2 H ₂ O	2.7	Lsg. braun	
58	YCl ₃ · x H ₂ O	3.9	Lsg. rot	
59 [†]	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	3.2	Lsg. dunkel rot	** [Ti(H ₃) 44]MnCl ₄ · 4 DMSO
60	CoCl ₂ · 6 H ₂ O	4.8	Lsg. braun/gelb	
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O	7.6	Lsg. rot	
	NdCl ₃ · 6 H ₂ O	7.7	Lsg. orange	
	YbCl ₃ · 6 H ₂ O	7.8	Lsg. orange	

[†] Eine REM-EDX-Messung der Einkristalle wurde zur Validierung durchgeführt, dass Mangan und Chlor vorliegt. Die Einkristalle waren geeignet für eine Strukturaufklärung mittels SCXRD.

Mit allen Umsetzungen dieser generellen Prozedur wird (auch) zunächst der monokationische Komplex [Ti(H₃)**44**]⁺ in Lösung erhalten:

[Ti(H₃)**44**]⁺

¹H-NMR (400.3 MHz, 23.95 °C, DMSO-*d*₆): δ = 12.16 (m, 3H), 8.94 (d, *J* = 14.8 Hz, 3H), 6.94 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 3H), 6.68 (dd, *J* = 7.8, 7.6 Hz, 3H), 6.61 (dd, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 3H), 3.09 (b, 6H), 2.77 (b, 6H) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 23.95 °C, DMSO-*d*₆): δ = 169.24, 166.93, 157.28, 122.05, 118.22, 116.45, 110.70, 53.37, 47.86 ppm.

ESI-MS: [Ti(H₃)**44**]⁺ ber. 551.1405 m/z gef. 551.1228 m/z (Abbildung A 77)

[Ti(H)**44**]⁻ ber. 549.1249 m/z gef. 549.1259 m/z

Mit der Umsetzung mit CaCl₂ wird zusätzlich der heterobimetallische Komplexe [Ti(c-Ca)**44**] erhalten:

[Ti(c-Ca)**44**]

¹H-NMR (400.3 MHz, 23.95 °C, DMSO-*d*₆): δ = 8.24 (s, 3H), 6.69 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 3H), 6.56 (dd, *J* = 7.8, 7.6 Hz, 3H), 6.38 (dd, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 3H), 3.79 (m, 6H), 2.97 (b, 6H) ppm.

[Ti(H₃)**44**]MnCl₄ · 4 DMSO

ESI-MS: [Ti(H₃)**44**]⁺ ber. 551.1405 m/z gef. 551.1405 m/z (Abbildung A 77)

in situ Reduktionen der Umsetzungen mit (H₆)Cl_mTREN und unterschiedlichen Metallchloriden mit TiO(acac)₂

Für jedes Koordinationsexperiment wird (H₆)Cl_mTREN (**44**) (10.1 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) in DMSO-d₆ (0.7 mL) gelöst. Unter Rühren wird TiO(acac)₂ (**30**) (5.2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq), ein Metallchlorid MCl_n je (0.02 mmol, 1.0 Äq) und NEt₃ (**34**) (17 µL, 0.12 mmol, 6.0 Äq) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird gerührt und für 10 Minuten auf 130°C erhitzt. Im Anschluss wird je NaBH₄ (2.3 mg, 0.06 mmol, 3.0 Äq) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und in dann mit einem Tropfen HNO₃ konz. Angesäuert. Anschließend werden 0.5 mL der Mischung zunächst für die NMR-Spektroskopie verwendet und anschließend bei 40°C und einem kontinuierlichen, die Proben überströmenden N₂-Strom zur Kristallisation (*) gebracht. Das übrige Volumen (0.2 mL) wurde für die Kristallisation durch langsames Verdampfen (**) des Lösungsmittels bei 23°C in einem Probenflächen mit Schnapdeckel gelagert.

Eine Aufstellung mit allen verwendeten Metallchloriden MCl_n und den verwendeten Gewichtsangaben ist in Tabelle 5-2 aufgeführt .

Tabelle 5-2: Ansatzgrößen div. MCl_n für die *in situ* Reduktion nach Umsetzungen mit Ligand (H₆)Cl_mTREN (**44**) und TiO(acac)₂ (**30**).

Nr.	MCl _n	m [mg]	Kristallisation
12	FeCl ₂ · 4 H ₂ O	4.0	
53	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	4.1	
55	CaCl ₂ · 2 H ₂ O	2.9	** [Ti(c-Ca) 45] · 3 DMSO
56	ZnCl ₂	2.7	
57	CuCl · 2 H ₂ O	2.7	
58 *	YCl ₃ · x H ₂ O	3.9	** [Ti(H ₃) 45][Ti(c-Na) 45] · 6 DMSO
59	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	3.2	

Die Kristalle beider Spezies waren geeignet für die Strukturaufklärung mittels SCXRD.

* Eine REM-EDX-Messung der Einkristalle wurde zur Validierung durchgeführt, dass Natrium vorliegt.

[Ti(H₃)**45**][Ti(c-Na)**45**] · 6 DMSO (Abbildung A 90 und Abbildung A 91)

ESI-MS:	[Ti(c-Na) 45] ⁻	ber. 577.1548 m/z	gef. 577.1389 m/z
	[Ti(H ₃) 45] ⁺	ber. 555.1344 m/z	gef. 555.1573 m/z

Umsetzungen mit (H₆)Br₃Cl_mTREN und unterschiedlichen Metallchloriden mit TiO(acac)₂ und NEt₃

Für jedes Koordinationsexperiment wird (H₆)Cl_mBr₃TREN (**49**) (14.9 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) in DMSO-d₆ (0.7 mL) gelöst. Unter Rühren wird TiO(acac)₂ (**30**) (5.2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq), ein Metallchlorid MCl_n je (0.02 mmol, 1.0 Äq) und NEt₃ (**34**) (17.0 µL, 0.06 mmol, 6.0 Äq) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird gerührt und für 10 Minuten auf 130°C erhitzt. Anschließend werden 0.5 mL der Mischung zunächst für die NMR-Spektroskopie verwendet und dann bei 40°C und einem kontinuierlichen, die Proben überströmenden N₂-Strom zur Kristallisation (*) gebracht. Das übrige Volumen (0.2 mL) wurde für die Kristallisation durch langsames Verdampfen (**) des Lösungsmittels bei 23°C in einem Probenflächen mit Schnappdeckel gelagert.

Tabelle 5-3: Übersicht von mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesene Spezies nach der Umsetzung von Ligand **49** mit TiO(acac)₂ (**30**) und MgCl₂ · 6 H₂O (**53**), CaCl₂ · 2 H₂O (**55**), YCl₃ · x H₂O (**58**) bzw. MnCl₂ · 4 H₂O (**59**).

Zweiter Metallpräkursor	Spezies	Signal
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	[Ti(H ₃) 49] ⁺	ber. 786.8700 m/z 786.8717
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	[Ti(H ₃) 49] ⁺	786.8734
YCl ₃ · x H ₂ O	[Ti(H ₃) 49] ⁺	786.8742
MnCl ₂ · 4 H ₂ O	[H[Ti(c-Mn ²⁺) 49] ⁺ · H ₂ O	ber. 857.8085 m/z 857.8030

(Abbildung A 78 bis Abbildung A 82)

Eine Aufstellung mit allen verwendeten Metallchloriden MCl_n und den verwendeten Gewichtsangaben ist in Tabelle 5-4 aufgeführt.

Tabelle 5-4: Ansatzgrößen div. MCl_n für die Umsetzungen mit Ligand **49** und TiO(acac)₂ (**30**) und NEt₃.

Nr.	MCl _n	m [mg]	Kristallisation
12	FeCl ₂ · 4 H ₂ O	4.0	
53	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	4.1	
55	CaCl ₂ · 2 H ₂ O	2.9	** [Ti(c-Ca) 49 (dmsO)] · DMSO
56	ZnCl ₂	2.7	
57	CuCl · 2 H ₂ O	2.7	
58	YCl ₃ · x H ₂ O	3.9	
59*	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	3.2	

Die Kristalle waren geeignete für eine Strukturaufklärung mittels SCXRD.

[Ti(c-Ca)**49**]:

¹H-NMR (400.3 MHz, 23.9 °C, DMSO-d₆): δ = 8.22 (s, 4H), 6.94 (d, J = 2.2 Hz, 3H), 6.57 (d, J = 2.2 Hz, 3H), 3.78 (b, 6H), 2.95 (b, 6H) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 23.9 °C, DMSO-d₆): δ = 163.42, 157.76, 157.13, 123.29, 119.81, 115.81, 108.83, 58.93, 57.04 ppm.

Umsetzungen mit (H₃)Br₃Me₃Cl_mTREN und unterschiedlichen Metallchloriden mit TiO(acac)₂ und NEt₃

Für jedes Koordinationsexperiment wird (H₃)Cl_mBr₃Me₃TREN (**51**) (15.1 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) in DMSO-d₆ (0.7 mL) gelöst. Unter Rühren wird TiO(acac)₂ (**30**) (5.2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq), ein Metallchlorid MCl_n je (0.02 mmol, 1.0 Äq) und NEt₃ (**34**) (8.5 µL, 0.06 mmol, 3.0 Äq) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird gerührt und für 10 Minuten auf 130°C erhitzt. Anschließend werden 0.5 mL der Mischung zunächst für die NMR-Spektroskopie verwendet und dann bei 40°C und einem kontinuierlichen, die Proben überströmenden N₂-Strom zur Kristallisation (*) gebracht. Das übrige Volumen (0.2 mL) wurde für die Kristallisation durch langsames Verdampfen (**) des Lösungsmittels bei 23°C in einem Probenflächen mit Schnappdeckel gelagert.

Eine Aufstellung mit allen verwendeten Metallchloriden MCl_n und den verwendeten Gewichtsangaben ist in Tabelle 5-5/Tabelle 5-6 aufgeführt.

Tabelle 5-5: Ansatzgrößen div. MCl_n für die Umsetzungen mit Ligand **51** und TiO(acac)₂ (**30**) und NEt₃.

Nr.	MCl _n	m [mg]	Kristallisation
12	FeCl ₂ · 4 H ₂ O	4.0	
53	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	4.1	
55	CaCl ₂ · 2 H ₂ O	2.9	
56	ZnCl ₂	2.7	
57	CuCl · 2 H ₂ O	2.7	
58	YCl ₃ · x H ₂ O	3.9	
59 *	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	3.2	** [(c-Mn) 51]

* Eine REM-EDX-Messung der Einkristalle wurde zur Validierung durchgeführt, dass Mangan vorliegt.

Die Umsetzung zu [(c-Mn)**51**] erfolgt auch in Abwesenheit von TiO(acac)₂ inkl. Kristallisation.

Die Kristalle waren geeignete für eine Strukturaufklärung mittels SCXRD.

ESI-M: [H[(c-Mn³⁺)**49**]]⁺ ber.: 836.9149 m/z gef.: 836.9187 m/z (Abbildung A 83 ff.)

[(c-Ti⁴⁺)**49**]⁺ ber.: 828.9169 m/z gef.: 828.9182 m/z

[(c-Mn²⁺)**49**]⁻ ber.: 835.9081 m/z gef.: 835.9049 m/z

5.2.6 Koordinationsversuche mit Triscatecholamin-Liganden auf Basis von TREN

Umsetzungen mit (H₆)CA_mTREN und unterschiedlichen Metallchloriden mit TiO(acac)₂ und NEt₃

Für jedes Koordinationsexperiment wird [(H₁₂)CA_mTREN]Cl₃ (**45** · 3 HCl) (12.4 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) in DMSO-d₆ (0.7 mL) gelöst. Unter Rühren wird TiO(acac)₂ (**30**) (5.2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq), ein Metallchlorid MCl_n je (0.02 mmol, 1.0 Äq) und NEt₃ (**34**) (26 µL, 0.12 mmol, 9.0 Äq) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird gerührt und für 10 Minuten auf 130°C erhitzt. Anschließend werden 0.5 mL der Mischung zunächst für die NMR-Spektroskopie verwendet und dann bei 40°C und einem kontinuierlichen, die Proben überströmenden N₂-Strom zur Kristallisation (*) gebracht. Das übrige Volumen (0.2 mL) wurde für die Kristallisation durch langsames Verdampfen (**) des Lösungsmittels bei 23°C in einem Probenflächchen mit Schnappdeckel gelagert.

Eine Aufstellung mit allen verwendeten Metallchloriden MCl_n und den verwendeten Gewichtsangaben ist in Tabelle 5-6 aufgeführt.

Tabelle 5-6: Ansatzgrößen div. MCl_n für die Umsetzungen mit Ligand **45** · 3 HCl und TiO(acac)₂ (**30**) und NEt₃.

Nr.	MCl _n	m [mg]	Kristallisation
12	FeCl ₂ · 4 H ₂ O	4.0	
53	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	4.1	
55	CaCl ₂ · 2 H ₂ O	2.9	** [Ti(c-Ca) 45] · 3 DMSO
56	ZnCl ₂	2.7	
57	CuCl · 2 H ₂ O	2.7	
58	YCl ₃ · x H ₂ O	3.9	
59	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	3.2	

Die Kristalle waren geeignet für eine Strukturaufklärung mittels SCXRD.

Umsetzungen mit Ligand [(H₁₂)CA_mTREN]Cl₃ und unterschiedlichen Metallchloriden mit TiO(acac)₂ und Cs₂CO₃

Für jedes Koordinationsexperiment wird [(H₁₂)CA_mTREN]Cl₃ (**45** · 3 HCl) (12.4 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) in DMSO-d₆ (0.7 mL) gelöst. Unter Rühren wird TiO(acac)₂ (**30**) (5.2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq), ein Metallchlorid MCl_n je (0.02 mmol, 1.0 Äq) und Cs₂CO₃ (**42**) (19.5 mg, 0.12 mmol, 9.0 Äq) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird gerührt und für 10 Minuten auf 130°C erhitzt. Anschließend werden 0.5 mL der Mischung zunächst für die NMR-Spektroskopie verwendet und dann bei 40°C und einem kontinuierlichen, die Proben überströmenden N₂-Strom zur Kristallisation (*) gebracht. Das übrige Volumen (0.2 mL) wurde für die Kristallisation durch langsames Verdampfen (**) des Lösungsmittels bei 23°C in einem Probenflächen mit Schnappdeckel gelagert.

Eine Aufstellung mit allen verwendeten Metallchloriden MCl_n und den verwendeten Gewichtsangaben ist in Tabelle 5-7 aufgeführt.

Tabelle 5-7: Ansatzgrößen div. MCl_n für die Umsetzungen mit Ligand **45** · 3 HCl und TiO(acac)₂ (**30**) und Cs₂CO₃ (**42**).

Nr.	MCl _n	m [mg]	Kristallisation
12	FeCl ₂ · 4 H ₂ O	4.0	
53	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	4.1	
55	CaCl ₂ · 2 H ₂ O	2.9	** [Ti(c-Ca) 45] · 3 DMSO
56	ZnCl ₂	2.7	
57	CuCl · 2 H ₂ O	2.7	
58	YCl ₃ · x H ₂ O	3.9	
59	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	3.2	

Die Kristalle waren geeignete für eine Strukturaufklärung mittels SCXRD.

Umsetzungen mit Ligand [(H₁₂)CA_mTREN]Cl₃ und unterschiedlichen Mg(II)- oder Zn(II)-Salzen mit TiO(acac)₂

Für jedes Koordinationsexperiment wird [(H₁₂)CA_mTREN]Cl₃ (**45** · 3 HCl) (12.4 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) in DMSO-d₆ (0.7 mL) gelöst. Unter Rühren wird TiO(acac)₂ (**30**) (5.2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) und ein Mg(II)-Salz bzw. Zn(II)-Salz (MX₂) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird gerührt und für 10 Minuten auf 130°C erhitzt. Anschließend werden 0.5 mL der Mischung zunächst für die NMR-Spektroskopie verwendet und dann bei 40°C und einem kontinuierlichen, die Proben überströmenden N₂-Strom zur Kristallisation (*) gebracht. Das übrige Volumen (0.2 mL) wurde für die Kristallisation durch langsames Verdampfen (**) des Lösungsmittels bei 23°C in einem Probenflächen mit Schnappdeckel gelagert.

Eine Aufstellung mit allen verwendeten Metallsalzen MX₂ und den verwendeten Gewichtsangaben und Stoffmengen ist in Tabelle 5-8 aufgeführt. In allen Umsetzungen wird der monometallische, kationische Komplex [Ti(H₃)**45**]⁺ dargestellt.

Tabelle 5-8: Ansatzgrößen div. MX₂ für die Umsetzungen mit Ligand **45** · 3 HCl und TiO(acac)₂ (**30**).

Nr.	MX ₂	m [mg]	n [mmol]	Äq
53	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	4.1	0.02	1.0
63	Mg(HCOO) ₂	7.1	0.05	2.5
64	Mg(AcO) ₂	5.7	0.05	2.5
56	ZnCl ₂	2.7	0.02	1.0
65	Zn(iPrO) ₂	9.2	0.05	2.5
66	Zn(AcO) ₂ · 2 H ₂ O	11.0	0.05	2.5
67	Zn(HCOO) ₂	7.7	0.05	2.5
68	ZnCO ₃	3.1	0.03	1.3

Umsetzungen mit Ligand [(H₁₂)CA_mTREN]Cl₃ und unterschiedlichen Ca(II)-Salzen mit TiO(acac)₂

Für jedes Koordinationsexperiment wird [(H₁₂)CA_mTREN]Cl₃ (**45** · 3 HCl) (12.4 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) in DMSO-d₆ (0.7 mL) gelöst. Unter Rühren wird TiO(acac)₂ (**30**) (5.2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) und ein Ca(II)-Salz (CaX₂) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird gerührt und für 10 Minuten auf 130°C erhitzt. Anschließend werden 0.5 mL der Mischung zunächst für die NMR-Spektroskopie verwendet und dann bei 40°C und einem kontinuierlichen, die Proben überströmenden N₂-Strom zur Kristallisation (*) gebracht. Das übrige Volumen (0.2 mL) wurde für die Kristallisation durch langsames Verdampfen (**) des Lösungsmittels bei 23°C in einem Probenflächchen mit Schnappdeckel gelagert.

Eine Aufstellung mit allen verwendeten Metallsalzen MX₂ und den verwendeten Gewichtsangaben und Stoffmengen ist in Tabelle 5-9 aufgeführt. In allen Umsetzungen wird der monometallische, kationische Komplex [Ti(H₃)**45**]⁺ oder/und der heterobimetallische Komplex [Ti(c-Ca)**45**] dargestellt. In Tabelle 5-9 werden die jeweiligen Produktanteile angegeben.

Tabelle 5-9: Ansatzgrößen div. CaX₂ für die Umsetzungen mit Ligand **45** · 3 HCl und TiO(acac)₂ (**30**).

Nr.	MX ₂	m [mg]	n [mmol]	Äq	[Ti(H ₃) 45] ⁺ / [Ti(c-Ca) 45] ⁺	Kristallisation
55	CaCl ₂ · 2 H ₂ O	2.9	0.02	1.0	50 / 0	Rkt. unvollst.
69	CaCO ₃	2.5	0.03	1.3	100 / 0	
70	Ca(HCOO) ₂	6.5	0.05	2.5	100 / 0	
71	Ca(AcO) ₂	7.9	0.05	2.5	48 / 52	
72	CaH ₂	2.1	0.05	2.5	77 / 23	** [Ti(c-Ca) 45] · 3 DMSO
73	Ca(OH) ₂	3.7	0.05	2.5	75 / 25	** [Ti(c-Ca) 45] · 3 DMSO

Die Kristalle waren geeignete für eine Strukturaufklärung mittels SCXRD.

[Ti(c-Ca)**45**]:

¹H-NMR (400.3 MHz, 23.95 °C, DMSO-d₆): 6.42 (dd, *J* = 7.6, 1.8 Hz, 3H), 6.39 (dd, *J* = 7.6, 7.4 Hz, 3H), 6.19 (dd, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 3H), 3.71 (t, *J* = 11.9 Hz), 3.23 (m, 3H+3H), 2.96 (m, 3H+3H), 2.96 (m, 3H), 2.77 (m, 3H) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 23.95 °C, DMSO-d₆): δ = 157.54, 155.62, 118.97, 116.62, 110.67, 51.25, 46.26, 53.70 ppm. (Ein arom. CH-Signal konnte nicht identifiziert werden)

Umsetzungen mit [(H₁₂)CA_mTREN]Cl₃ und unterschiedlichen Ti-Präkursoren mit CaCl₂

Für jedes Koordinationsexperiment wird [(H₁₂)CA_mTREN]Cl₃ (**45** · 3 HCl) (12.4 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) in DMSO-d₆ (0.7 mL) gelöst. Unter Rühren wird ein Ti-Präkursor (TiX₄) (0.02 mmol, 1.0 Äq), CaCl₂ · 2 H₂O (2.9 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) und NEt₃ (25.0 µl, 0.18 mmol, 9 Äq) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird gerührt und für 10 Minuten auf 130°C erhitzt. Anschließend werden 0.5 mL der Mischung zunächst für die NMR-Spektroskopie verwendet und dann bei 40°C und einem kontinuierlichen, die Proben überströmenden N₂-Strom zur Kristallisation (*) gebracht. Das übrige Volumen (0.2 mL) wurde für die Kristallisation durch langsames Verdampfen (**) des Lösungsmittels bei 23°C in einem Probenflächchen mit Schnappdeckel gelagert.

Eine Aufstellung mit allen verwendeten Ti-Präkursoren TiX₄ und den verwendeten Gewichtsangaben und Stoffmengen ist in Tabelle 5-10 aufgeführt. Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ wird als 75%-Lsg. in Isopropanol verwendet. (NH₄)₂[Ti(OH)₂(lac)₂] wird als 50%-Lsg. in H₂O verwendet. TiCl₄ wird in tr. DCM (0.4 mmol/mL)-Stammlösung eingesetzt.

Tabelle 5-10: Ansatzgrößen div. TiX₄ für die Umsetzungen mit Ligand **50** · 3 HCl und CaCl₂ · 2 H₂O (**55**).

Nr.	MX ₂	m [mg]	V _{Lsg} [µL]	Kristallisation
26	Ti(OEt) ₄	4.7		
27	TiCl ₄		50	
28	Ti(ⁱ PrO) ₄		5.9	
29	Ti(ⁱ PrO) ₂ (acac) ₂		9.7	* [Ti(H _x) 45] ^{x-2} · n DMSO
30	TiO(acac) ₂	5.2		
31	TiO(SO ₄) · 4 H ₂ O	3.2		
32	Ti(OMe) ₄	3.4		
33	(NH ₄) ₂ [Ti(OH) ₂ (lac) ₂]		9.9	

Die Kristalle waren geeignete für eine Strukturaufklärung mittels SCXRD. vgl. Tabelle 3-83

Tabelle 5-11: Übersicht von mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesene Spezies nach der Umsetzung von Ligand **45** · 3 HCl mit verschiedenen Ti-Präkursoren, CaCl₂ · 4 H₂O (**55**) und NEt₃. (Messung in MeOH).[†]

Präkursor	Spezies	m/z	Signal m/z
TiO(acac) ₂ (30)	[Ti 45] ²⁻	ber. 293.0959	293.1641
	[Ti(H) 45] ⁻	ber. 555.1728	555.1781
Ti(ⁱ PrO) ₄ (28)	[Ti 45] ²⁻		293.1618
	[Ti(H) 45] ⁻		555.1649
Ti(ⁱ PrO) ₂ (acac) ₂ (29)	[Ti 45] ²⁻		293.1589
	[Ti(H) 45] ⁻		555.1734
(NH ₄) ₂ [Ti(OH) ₂ (lac) ₂] (33)	[Ti 45] ²⁻		293.1612
	[Ti(H) 45] ⁻		555.1671
TiO(SO ₄) · H ₂ O (31)	[Ti 45] ²⁻		293.1652
	[Ti(H) 45] ⁻		555.1698
	[Ti(H) 45] ⁻ · HCl	ber. 591.1495	591.1163

Daten aus: Abbildung A 93 bis A 97.

[Ti45]²⁻:

¹H-NMR (400.3 MHz, 23.95 °C, DMSO-*d*₆): δ = 6.35 (dd, *J* = 7.6, 7.3 Hz, 3H), 6.32 (dd, *J* = 7.6, 1.8 Hz, 3H), 6.14 (dd, *J* = 7.3, 1.8 Hz, 3H), 4.41 (b, 3H), 4.02 (bt, *J* = 6.0 Hz, 6H), 3.09 (b, 6H), 2.77 (b, 6H) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 23.95 °C, DMSO-*d*₆): δ = 159.54, 158.69, 129.51, 116.98, 113.93, 111.17, 52.01, 50.19, 45.18 ppm.

Umsetzungen mit Ligand [(H₁₂)Br₃CA_mTREN]Cl₃ und unterschiedlichen Ti-Präkursoren

Für jedes Koordinationsexperiment wird [(H₁₂)Br₃CA_mTREN]Cl₃ (**50** · 3 HCl) (17.2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) in DMSO-d₆ (0.7 mL) gelöst. Unter Rühren wird ein Ti-Präkursor (TiX₄) (0.02 mmol, 1.0 Äq) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird gerührt und für 10 Minuten auf 120°C erhitzt. Anschließend werden 0.5 mL der Mischung zunächst für die NMR-Spektroskopie verwendet und dann bei 40°C und einem kontinuierlichen, die Proben überströmenden N₂-Strom zur Kristallisation (*) gebracht. Das übrige Volumen (0.2 mL) wurde für die Kristallisation durch langsames Verdampfen (**) des Lösungsmittels bei 23°C in einem Probenflächen mit Schnappdeckel gelagert.

Eine Aufstellung mit allen verwendeten Ti-Präkursoren TiX₄ und den verwendeten Gewichtsangaben und Stoffmengen ist in Tabelle 5-12 aufgeführt. Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ wird als 75%-Lsg. in Isopropanol verwendet. (NH₄)₂[Ti(OH)₂(lac)₂] wird als 50%-Lsg. in H₂O verwendet. TiCl₄ wird in tr. DCM (0.4 mmol/mL)-Stammlösung eingesetzt.

Tabelle 5-12: Ansatzgrößen div. TiX₄ für die Umsetzungen mit Ligand **50** · 3 HCl.

Nr.	MX ₂	m [mg]	V _{Lsg} [µL]
26	Ti(OEt) ₄	4.7	
27	TiCl ₄		50
28	Ti(ⁱ PrO) ₄		5.9
29	Ti(ⁱ PrO) ₂ (acac) ₂		9.7
30	TiO(acac) ₂	5.2	
31	TiO(SO ₄) · 4 H ₂ O	3.2	
32	Ti(OMe) ₄	3.4	
33	(NH ₄) ₂ [Ti(OH) ₂ (lac) ₂]		9.9

Es konnte geeignete Kristalle von [Ti(H₂)**50**] für eine Strukturaufklärung mittels SCXRD aus der Umsetzung von **29** und Ligand **50** aus MeOH erhalten werden

Tabelle 5-13: Übersicht von mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesene Spezies nach der Umsetzung von Ligand **50** · 3 HCl mit Ti-(ⁱPrO)₂(acac)₂ (**29**).[†]

Spezies	ber. m/z	gef. m/z
[Ti(H) 50] ⁻	790.9023	790.8702
[[Ti(H ₂) 50] · Cl] ⁻	826.8790	826.8431
[[Ti(H ₃) 50] ⁺ · 2 Cl] ⁻	862.8552	862.8026

Daten aus: Abbildung A 98 und A99.

[Ti(H₃)**50**]⁺:

¹H-NMR (400.3 MHz, 23.95 °C, DMSO-*d*₆): δ = 8.97 (b, 6H), 6.39 (d, *J* = 2.2 Hz, 3H), 6.19 (d, *J* = 2.2 Hz, 3H), 3.71 (b, 6H), 3.23 (b, 6H), 2.96 (b, 6H) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 23.95 °C, DMSO-*d*₆): δ = 147.42, 144.55, 124.40, 120.94, 119.29, 110.10, 49.90, 44.88, 44.12 ppm.

Umsetzungen mit Ligand [(H₁₂)Br₃CA_mTREN]Cl₃, unterschiedlichen Mg(II)- oder Zn(II)-Salzen mit Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂

Für jedes Koordinationsexperiment wird [(H₁₂)Br₃CA_mTREN]Cl₃ (**50** · 3 HCl) (17.2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) in DMSO-*d*₆ (0.7 mL) gelöst. Unter Rühren wird ein Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ (9.7 µL, 0.02 mmol, 1.0 Äq), sowie ein Mg(II)-Salz oder Zn(II)-Salz (MX₂) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird gerührt und für 10 Minuten auf 120°C erhitzt. Anschließend werden 0.5 mL der Mischung zunächst für die NMR-Spektroskopie verwendet und dann bei 40°C und einem kontinuierlichen, die Proben überströmenden N₂-Strom zur Kristallisation (*) gebracht. Das übrige Volumen (0.2 mL) wurde für die Kristallisation durch langsames Verdampfen (**) des Lösungsmittels bei 23°C in einem Probenflächen mit Schnappdeckel gelagert.

Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ wird als 75%-Lsg. in Isopropanol verwendet. Eine Aufstellung mit allen verwendeten Metallsalzen MX₂ und den verwendeten Gewichtsangaben und Stoffmengen ist in Tabelle 5-14 aufgeführt. In allen Umsetzungen wird der monometallische, kationische Komplex [Ti(H₃)**50**]⁺ (als Hauptprodukt) dargestellt. Den Umsetzungen der Salze MgCl₂ · 6 H₂O bzw. ZnCl₂ wird zusätzlich NEt₃ (25.0 µL, 0.18 mmol, 9 Äq) zugesetzt.

Tabelle 5-14: Ansatzgrößen div. MX₂ für die Umsetzungen mit Ligand **50** · 3 HCl und Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ (**28**).

Nr.	MX ₂	m [mg]	n [mmol]	Äq	Kristallisation
53	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	4.1	0.02	1.0	
63	Mg(HCOO) ₂	7.1	0.05	2.5	
64	Mg(AcO) ₂	5.7	0.05	2.5	
56	ZnCl ₂	2.7	0.02	1.0	
65	Zn(ⁱ PrO) ₂	9.2	0.05	2.5	* und ** [Ti(Zn 50)] ₂ in P $\bar{1}$
66	Zn(AcO) ₂ · 2 H ₂ O	11.0	0.05	2.5	* und ** [Ti(Zn 50)] ₂ in P2 ₁ /n
67	Zn(HCOO) ₂	7.7	0.05	2.5	* und ** [Ti(Zn 50)] ₂ in P2 ₁ /n
68	ZnCO ₃	3.1	0.03	1.3	

Die Kristalle waren geeignete für eine Strukturaufklärung mittels SCXRD.

Für die Umsetzungen mit **65**, **66**, und **68** werden zusätzliche Signale geringer Intensität der aromatischen Protonen von [Ti(Zn**50**)]₂ beobachtet:

¹H-NMR (400.3 MHz, 23.95 °C, DMSO-*d*₆): δ = 6.35 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.44 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 6.35 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.21 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 5.92 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 5.77 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H) ppm.

Umsetzungen mit Ligand [(H₁₂)Br₃CA_mTREN]Cl₃ und unterschiedlichen Ca(II)-Salzen mit Ti(ⁱPRO)₂(acac)₂

Für jedes Koordinationsexperiment wird [(H₁₂)Br₃CA_mTREN]Cl₃ (**50** · 3 HCl) (17.2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) in DMSO-d₆ (0.7 mL) gelöst. Unter Rühren wird Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ (9.7 µL, 0.02 mmol, 1.0 Äq) und ein Ca(II)-Salz (CaX₂) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird gerührt und für 10 Minuten auf 130°C erhitzt. Anschließend werden 0.5 mL der Mischung zunächst für die NMR-Spektroskopie verwendet und dann bei 40°C und einem kontinuierlichen, die Proben überströmenden N₂-Strom zur Kristallisation (*) gebracht. Das übrige Volumen (0.2 mL) wurde für die Kristallisation durch langsames Verdampfen (**) des Lösungsmittels bei 23°C in einem Probenflächen mit Schnappdeckel gelagert.

Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ wird als 75%-Lsg. in Isopropanol verwendet. Eine Aufstellung mit allen verwendeten Metallsalzen MX₂ und den verwendeten Gewichtsangaben und Stoffmengen ist in Tabelle 5-15 aufgeführt. In allen Umsetzungen wird der monometallische, kationische Komplex [Ti(H₃)**50**]⁺ oder/und der heterobimetallische Komplex [Ti(c-Ca)**50**] dargestellt. In Tabelle 5-9 werden die jeweiligen Produktanteile angegeben. Der Umsetzung mit CaCl₂ · 2 H₂O wird zusätzlich NEt₃ (25.0 µL, 0.18 mmol, 9 Äq) zugesetzt

Tabelle 5-15: Ansatzgrößen div. CaX₂ für die Umsetzungen mit Ligand **50** · 3 HCl und Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ (**28**).

Nr.	MX ₂	m [mg]	n [mmol]	Äq	[Ti(H ₃) 45] ⁺ / [Ti(c-Ca) 45] ⁺
55	CaCl ₂ · 2 H ₂ O	2.9	0.02	1.0	100 / 0
69	CaCO ₃	2.5	0.03	1.3	100 / 0
70	Ca(HCOO) ₂	6.5	0.05	2.5	100 / 0
71	Ca(AcO) ₂	7.9	0.05	2.5	30 / 70
72	CaH ₂	2.1	0.05	2.5	50 / 50
73	Ca(OH) ₂	3.7	0.05	2.5	75 / 25

Tabelle 5-16: Übersicht von mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesene Spezies nach der Umsetzung von Ligand **50** · 3 HCl mit Ti-(ⁱPrO)₂(acac)₂ (**29**) und zehn Äq. Ca(OH)₂ (**73**).[†]

Spezies	ber. m/z	gef. m/z
[Ti(H) 50] ⁺	790.9023	790.8720
[[Ti(H ₂) 50] ⁺ · Cl] ⁻	826.8790	826.7713
[[Ti(c-Ca) 50] ⁺ · Cl] ⁻	864.8259	864.7149

[Ti(c-Ca)**50**]:

¹H-NMR (400.3 MHz, 23.95 °C, DMSO-d₆): 6.64 (d, J = 2.2 Hz, 3H), 6.38 (d, J = 2.2 Hz, 3H), 3.66 (t, J = 12.2 Hz, 3H), 3.19 (m, 3H+3H), 2.90 (m, 3H+3H), 2.62 (m, 3H), 2.30 (m, 3H) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, 23.95 °C, DMSO-d₆): δ = 156.70, 156.64, 123.47, 121.67, 113.78, 108.29, 54.32, 50.78, 46.74 ppm.

Umsetzungen mit Ligand [(H₁₂)Br₃CA_mTREN]Cl₃ mit Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ in einer Konzentrationsreihe mit Ca(OH)₂

Für jedes Koordinationsexperiment wird [(H₁₂)Br₃CA_mTREN]Cl₃ (**50** · 3 HCl) (17.2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq) in DMSO-d₆ (0.7 mL) gelöst. Unter Rühren wird Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ (9.7 µL, 0.02 mmol, 1.0 Äq) und Ca(OH)₂ () hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird gerührt und für 10 Minuten auf 130°C erhitzt. Anschließend werden 0.5 mL der Mischung zunächst für die NMR-Spektroskopie verwendet und dann bei 40°C und einem kontinuierlichen, die Proben überströmenden N₂-Strom zur Kristallisation (*) gebracht. Das übrige Volumen (0.2 mL) wurde für die Kristallisation durch langsames Verdampfen (**) des Lösungsmittels bei 23°C in einem Probenflächen mit Schnappdeckel gelagert.

Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ wird als 75%-Lsg. in Isopropanol verwendet. In allen Umsetzungen wird der monometallische, kationische Komplex [Ti(H₃)**50**]⁺ oder/und der heterobimetallische Komplex [Ti(c-Ca)**50**] dargestellt. In **Error! Reference source not found.** werden die jeweiligen Produktanteile angegeben.

Tabelle 5-17: Ansatzgrößen verschiedener Ca(OH)₂-Konzentrationen für die Umsetzungen mit Ligand **50** · 3 HCl und Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ (**28**).

Äq	m [mg]	n [mmol]	[Ti(H ₃) 45] ⁺ / [Ti(c-Ca) 45] ⁺
1.0	1.5	0.02	100 / 0
2.0	3.0	0.06	100 / 0
2.5	3.7	0.05	25 / 75
5.0	7.4	0.10	80 / 20
10.0	14.8	0.20	87 / 13

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Werner, *Z. Anorg. Chemie* **1893**, 3, 267-330.
- [2] K. Bowman-James, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 671-678.
- [3] C. J. Pedersen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, 27, 1021-1027.
- [4] D. J. Cram, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, 27, 1009-1020.
- [5] J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, 27, 89-112.
- [6] J.-M. Lehn, *Science* **1993**, 260, 1762-1763.
- [7] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH Verlagsgesell. mbH, Weinheim, **1995**.
- [8] P. Ehrlich, *Collected studies on immunity*. Wiley, New York, **1906**.
- [9] A. H. Maehle, *Ann Sci.* **2005**, 62, 479-500.
- [10] P. Ehrlich, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1884**, 3, 267-330.
- [11] F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2456-2467.
- [12] B. L. Feringa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 11060-11078.
- [13] J. P. Sauvage, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 11080-11093.
- [14] J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 11094-11125.
- [15] H. Cui, B. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 6430-6432.
- [16] Smith, D. K., *J. Chem. Edu.* **2005**, 82, 393-400.
- [17] D. L. Bailey, D. W. Townsend, P. E. Valk, M. N. Maisey, *Positron Emission Tomography*, Springer, London, **2005**.
- [18] W. Schlegel, C.P. Karger, O. Jäkel, *Medizinische Physik*; Springer, Berlin, **2018**.
- [19] M. Beheshti, S. Haim, G. Schweighofer Zwink, W. Langsterger, *Nuklearmedizin der Prostata und des äußeren Genitale*, Springer Reference Medicin, Berlin, **2022**.
- [20] H. Schöder, K. Herman, M. Gönen, H. Hricak, S. Eberhard, P. Scardino, H. I. Scher, S. M. Larson, *Clin. Cancer Res.* **2005**, 11, 4761-4769.
- [21] A. Afshar-Oromieh, C. M. Zechmann, A. Malcher, M. Eder, M. Eisenhut, H.G. Linhart, T. Holland-Letz, B. A. Hadaschik, F. L. Giesel, J. Debus, U. Haberkorn, *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* **2014**, 41, 11-20.
- [22] P. Albers, H. Bender, H. Yilmaz, G. Schoeneich, H. J. Biersack, S.C. Mueller, *Urology* **1999**, 53, 808-811.
- [23] J. Adamson, A. B. Foster, L. D. Hall, R.N. Johnson, R. H. Heese, *Carbohydrate Research* **1970**, 15, 351-359.
- [24] J. Pacák, Z. Točík, M. Černý, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 0, 77.
- [25] A. Sigel, F. Freisinger, R.K.O. Sigel, *Metal Ions in Bio-Imaging Techniques*, De Gruyter, Berlin, **2021**.
- [26] C. Vanasschen, M. Brandt, J. Ermert, H. H. Coenen, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1315-1321.

- [27] N. Amjed, M. Hussain, M. N. Aslam, F. Tárkányi, S. M. Qaim, *Appl. Radiat. Isot.* **2016**, *108*, 38-48.
- [28] Wei, W.; Z. T. Rosenkrans, J. Liu, G. Huang, Q.-Y. Luo, W. Cai, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 3787-3851.
- [29] A. K. Shukla, U. Kumar, *J. Med. Phys.* **2006**, *31*, 13-21.
- [30] J. P. Holland, M. J. Williamson, J. S. Lewis, *Mol. Imaging* **2010**, *9*, 1-20.
- [31] H. H. Coenen, J. Ermert, *Nucl. Med. Biol.* **2021**, *92*, 241-269.
- [32] K.S. Pedersen, J. Imbrogno, J. Fonslet, M. Lusardi, K. F. Jensen, F. Zhuravlev, *React. Chem. Eng.* **2018**, *3*, 898-904.
- [33] J. Siikanen, H. Hong, H. Valdovinos, R. Hernandez, Y. Zhang, T. Barnhart, W. Cai, *Journal of Nuclear Medicine* **2013**, *54*, 1095-1095.
- [34] K. Ishiwata, T. Ido, M. Monma, M. Murakami, H. Fukuda, K. Yamada, S. Endo, H. Yoshioka, S. Sato, T. Matsuza, *Cyric Annual Report* **1981**, 164-171.
- [35] K. Yanai, T. Ido, K. Ishiwata, J. Hatazawa, T. Takahashi, R. Iwata, T. Matsuzawa, *Eur. J. Nucl. Med.* **1986**, *12*, 141-146.
- [36] K. Ishiwata, T. Ido, M. Monma, M. Murakami, H. Fukuda, M. Kameyama, K. Yamada, S. Endo, S. Yoshioka, T. Sato, *Int. J. Rad. Appl. Instrum. A* **1991**, *42*, 707-712.
- [37] A. Tzubery, E. Y. Tshuva, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1796-1804.
- [38] H. Glasner, E. Y. Tshuva, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16812-16814.
- [39] T. A. Immel, M. Grützke, E. Batroff, U. Groth, T. Huhn, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *106*, 68-75.
- [40] A. Tzubery, E. Y. Tshuva, *Eur. J. Inorg. Chem* **2017**, *2017*, 1695-1705.
- [41] T. A. Immel, M. Grützke, A. K. Späte, U. Groth, P. Öhlschläger, T. Huhn, *Chem. Commun. (Camb)* **2012**, *48*, 5790-5792.
- [42] T. A. Immel, U. Groth, T. Huhn, P. Öhlschläger, *PLoS One* **2011**, *6*, 1-7.
- [43] N. Ganot, O. Briaitbard, A. Gammal, J. Tam, J. Hochman, E. Y. Tshuva, *ChemMedChem* **2018**, *13*, 2290-2296.
- [44] F. Chen, H. F. Valdovinos, R. Hernandez, S. Goel, T. E. Barnhart, W. Cai, *Acta Pharmacol Sin* **2017**, *38*, 907-913.
- [45] G.W. Severin, C. H. Nielsen, A. I. Jensen, J. Fonslet, A. Kjaer, F. Zhuravlev, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 7591-5.
- [46] K. Søborg Pedersen, C. Baun, K. Michaelsen Nielsen, H. Thisgaard, A. Ingemann Jensen, F. Zhuravlev, *Molecules* **2020**, *25*, 1104-1122.
- [47] Webarchiv der TU München, I. A. T. Positronen-Emissions-Tomographie (PET) bei onkologischen Fragestellungen
(https://web.archive.org/web/20070929130844/http://www.nuk.med.tu-muenchen.de/fachinfo/pdf/protokoll_pet1.pdf, (aufgerufen am 29.08.2023)).

- [48] M. Albrecht, *Eur J Inorg Chem* **2020**, 2020, 2227-2237.
- [49] M. Albrecht, S. Burk, R. Stoffel, A. Lüchow, R. Fröhlich, M. Kogej, C. A. Schalley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1361-1372.
- [50] M. Albrecht, I. Janser, R. Fröhlich, *Synthesis* **2004**, 2004, 1977-1982.
- [51] A. J. Koller, S. Saini, I. F. Chaple, M. A. Joaqui-Joaqui, B. M. Paterson, M. T. Ma, P. J. Blower, V. C. Pierre, J. R. Robinson, S. E. Lapi, E. Boros, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202201211.
- [52] M. Albrecht, I. Janser, S. Kamptmann, P. Weis, B. Wibbeling, R. Fröhlich, *Dalton Trans.* **2004**, 37-43.
- [53] M. Albrecht, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, P. Weis, R. Fröhlich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 6662-6666.
- [54] C. Mevissen, D. Sommer, S. Vasanthakumar, K. N. Truong, K. Rissanen, M. Albrecht, *Dalton Trans* **2021**, 50, 9372-9375.
- [55] W. Wang, L. Sturm, D. Sommer, I. M. Oppel, M. Albrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, 26, e202300075.
- [56] I. Janser, M. Albrecht, K. Hunger, S. Burk, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2006, 244-251.
- [57] M. Saxena, S. A Loza-Rosas, K. Gaur, S. Sharma, S. C. Perez Otero, A. D. Tinoco, *Chem. Rev.* **2018**, 363, 109-125.
- [58] K. E. Jones, K. L. Batchler, S. Zalouk, A. M. Valentine, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 1264-1272.
- [59] P. Schumacher, Bachelorarbeit IAC RWTH Aachen University. **2021**.
- [60] B. W. Schoofs, Forschungsarbeit IAC RWTH Aachen University, **2021**.
- [61] R. Mittelstedt, Bachelorarbeit IAC RWTH Aachen, **2022**.
- [62] M. Ying, J. Fubin, H. Wei, M. Xiangguang, Y. Xiaoqi, Z. Xiancheng, *J. Science Techn.* **2006**, 27, 15-21.
- [63] M. Y. Li, P. Z. Hu, J. C. Zhu, Y. Liu, K. X. Xu, *Chin. J. Chem.* **2005**, 23, 437-442.
- [64] L. H. Cai, P. Z. Hu, S. L. Du, L. X. Zhang, Y. Liu, *Indian J Chem B* **2007**, 46, 523-528.
- [65] Y. Shao, X. Sheng, Y. Li, Z. L. Jia, J.J. Zhang, F. Liu, G. Y. Lu, *Bioconjug. Chem.* **2008**, 19, 1840-1848.
- [66] H. Pizzala, M. Carles, W. E. E. Stone, A. Thevand, *J. Chem. Soc. Perk. T 2* **2000**, 5, 935-939.
- [67] A. G. J. Ligtenbarg, R. Hage, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc. Perk. T 2* **1999**, 807-812.
- [68] P. E. Allegretti, E. A Castro, J. J. P. Furlong, *J. Mol. Struct.* **2000**, 499, 121-126.
- [69] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press Inc, New York, **1997**.

- [70] M. L. Huggins, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 163-168.
- [71] P. Muller, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077-1184.
- [72] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
- [73] CCDC, *Mercury v2022.3.0* 2022.3.0, Cambridge, **2022**.
- [74] M. G. B. Drew, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 179-275.
- [75] H. Böhme, *Iminium salts in organic chemistry Part 1*, Wiley & Sons, New York **1976**.
- [76] H. Mayr, A. R. Ofial, E. U. Wurthwein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12727-12733.
- [77] Datenbank: der Atomistic Simulation Group, I. C. L., Database of Ionic Radii. (<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>., (aufgerufen am 29.08.2023)).
- [78] Shannon, R. D., *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751-767.
- [79] CCDC, ConQuest (V2022.3.0), Cambridge, **2015**.
- [80] A. Aguiari, E. Bullita, U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *202*, 157-171.
- [81] S. Yamaguchi, N. Tsuchida, M. Miyazawa, Y. Hirai, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7505-7511.
- [82] F. Kleemiss, O. V. Dolomanov, M. Bodensteiner, N. Peyerimhoff, L. Midgley, L. J. Bourhis, A. Genoni, L. A. Malaspina, D. Jayatilaka, J. L. Spencer, F. White, B. Grundkotter-Stock, S. Steinhauer, D. Lentz, H. Puschmann, S. Grabowsky, *Chem. Sci.* **2020**, *12*, 1675-1692.
- [83] F. Kleemiß, M. Bodensteiner, Crystallographic Refinement with IAM and NoSphereA2 methods in Olex. 2023.
- [84] O.V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [85] STOE & Cie GmbH. *X-Area/ X-Red32/ LANA*, v2.1; Darmstadt, **2022**.
- [86] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7-13.
- [87] A. Aguiari, E. Bullita, U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P.A. Vigato, U. Russo, .., *Inorg Chim Acta* **1994**, *219*, 135-146.
- [88] S. Ali, *J. Phys. Chem. Biophys.* **2012**, *02* (03).
- [89] M. Chorilli, R. Bonfilio, C. R. Louvandini, F. A. R. M. Gonçalves, H. R. N. Salgado, *Am. J. Anal. Chem.* **2011**, *02*, 650-657.
- [90] Mestrelab Research S.L., *MestReNova*, v10.0.2-15465, **2015**.
- [91] PerkinElmer, *ChemDraw*, v.19.0.0.22, **2022**.
- [92] bioinformatische online-Toolbox, *Prot Pi Mass Spectrum Simulator*, v2.2.29.151, **2023**.
- [93] Bruker Inc., *XPREP*, V 5.1/ NT, **1997**.
- [94] G. M. Sheldrick, *SHELXS*, v2013/1, Universität Göttingen, **2013**.
- [95] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C Struct. Chem.* **2015**, *71* (Pt 1), 3-8.
- [96] G. M. Sheldrick, *SHELXT*, v2018/2; Universität Göttingen, **2018**.

7 Anhang

7.1 NMR-Spektren

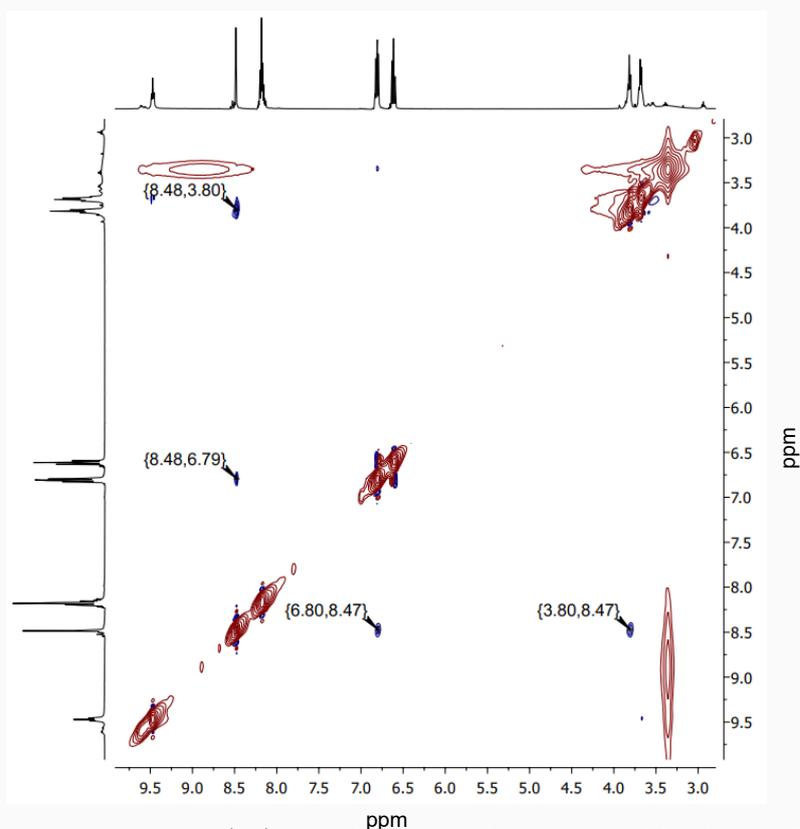


Abbildung A 1: Ausschnitt aus dem ^1H - ^1H -HMBC-Spektrum (400 MHz, DMSO- d_6) von e -(H_4)CIDA (**6e**).

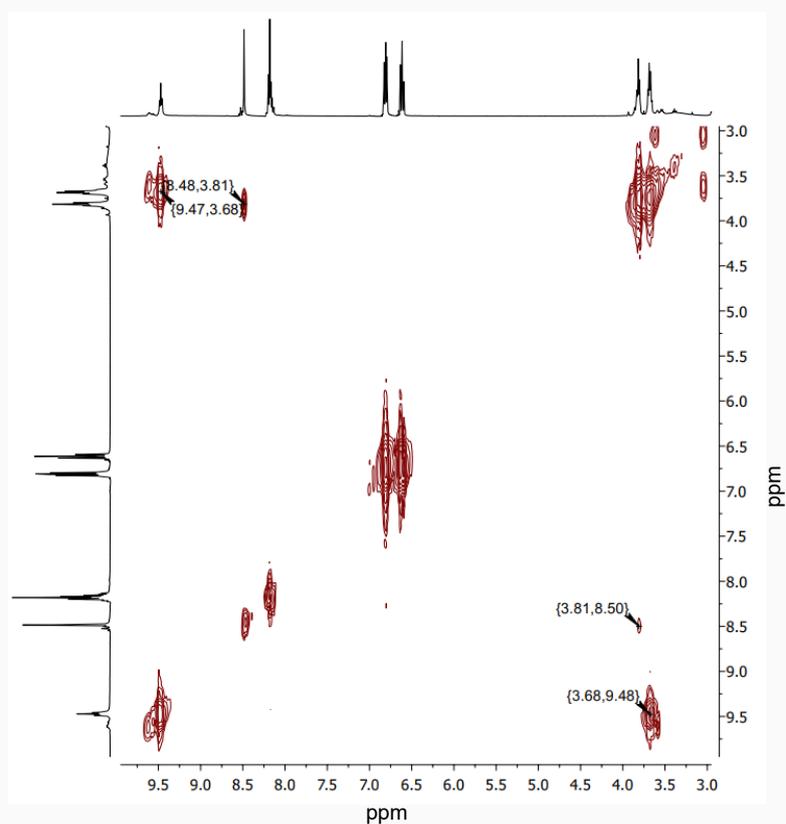


Abbildung A 2: Ausschnitt aus dem ^1H - ^1H -COSY-Spektrum (400 MHz, DMSO- d_6) von e -(H_4)CIDA (**6e**).

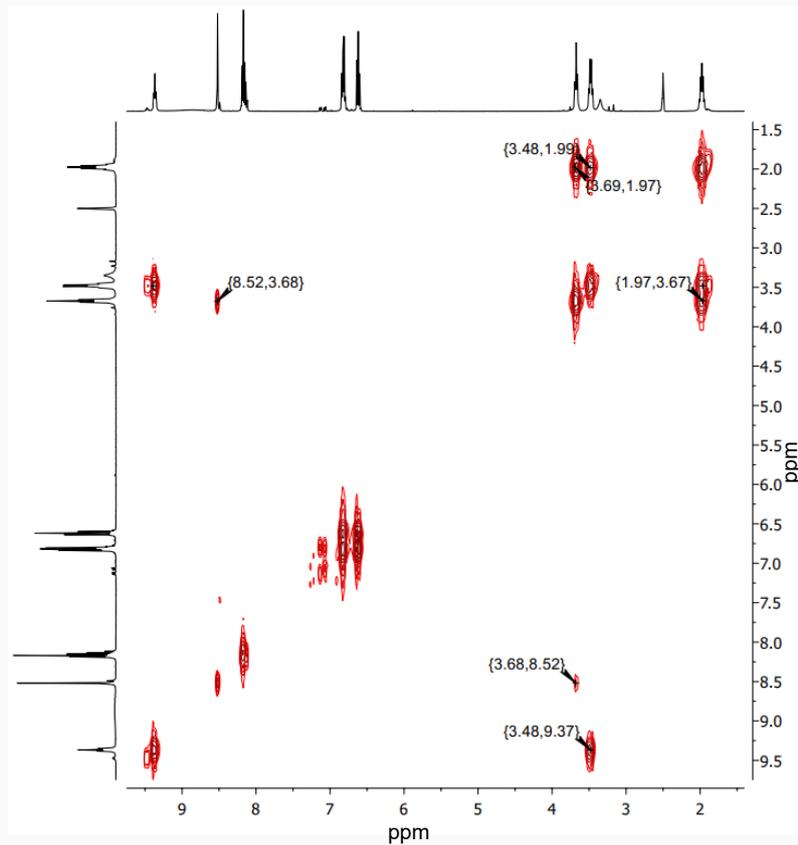


Abbildung A 3: Ausschnitt aus dem ^1H - ^1H -COSY-Spektrum (400 MHz, DMSO-d_6) von p -(H_4)CIDA (**6p**).

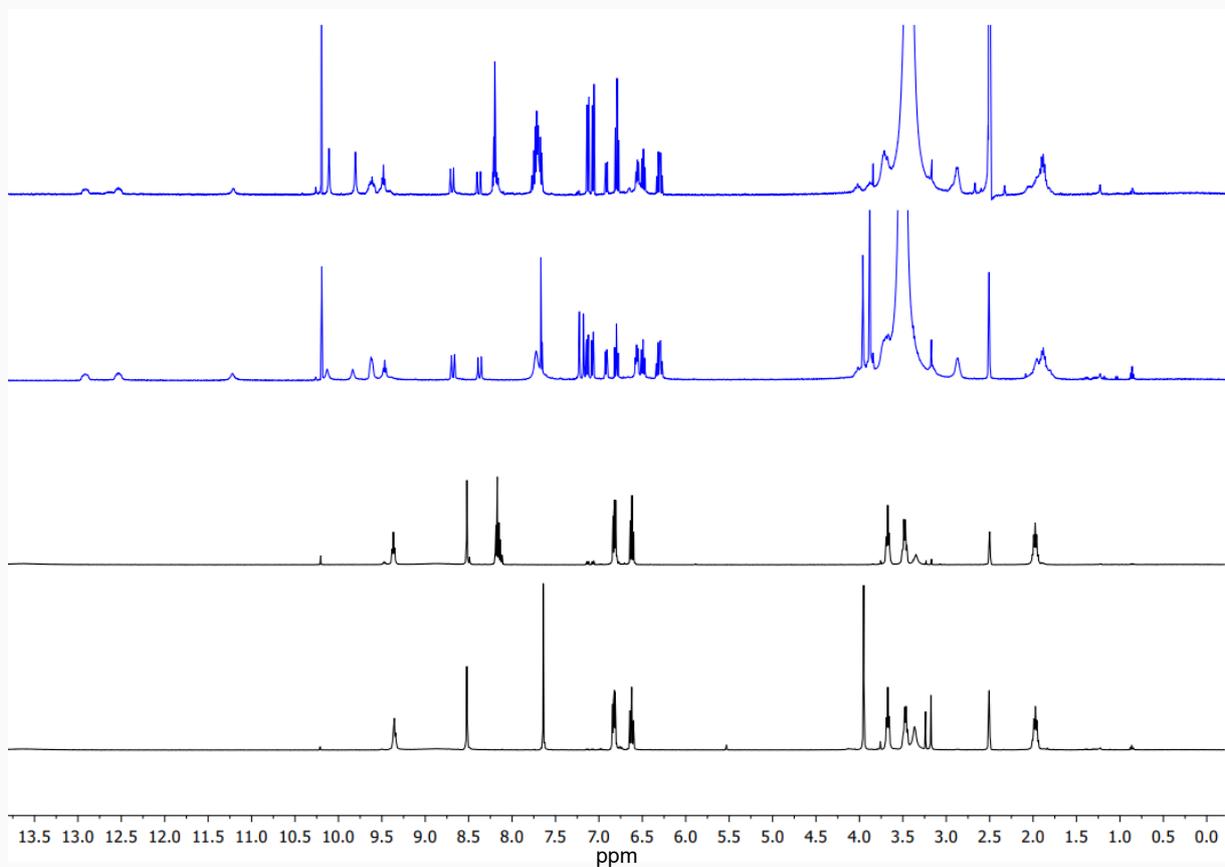


Abbildung A 4: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) von (oben nach unten) den Umsetzung von **6p** mit $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**18**), **11p** mit $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**18**) und den beiden Liganden **6p** und **11p**.

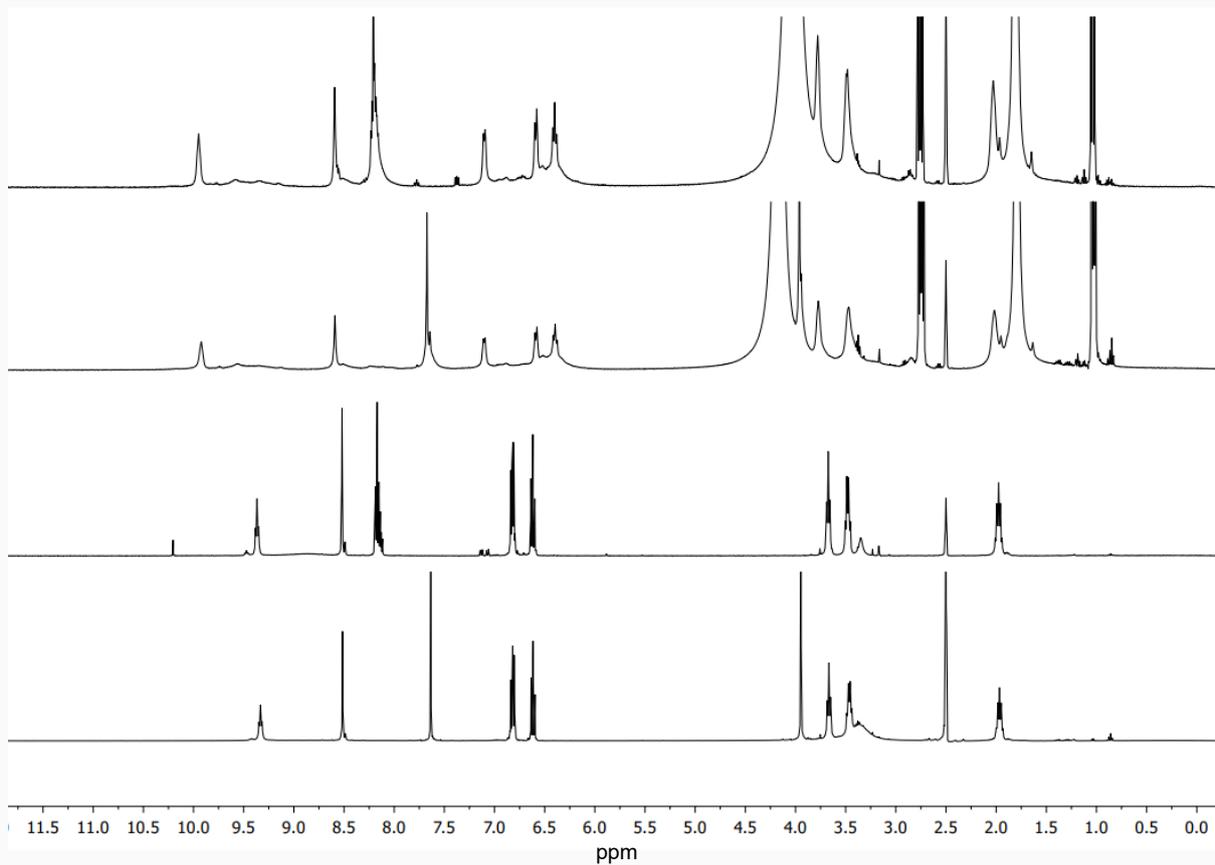


Abbildung A 5: ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d₆) von (oben nach unten) den Umsetzung von **6p** mit Y(AcO)₃ · x H₂O (**23**), **11p** mit Y(AcO)₃ · x H₂O (**23**) und den beiden Liganden **6p** und **11p**.

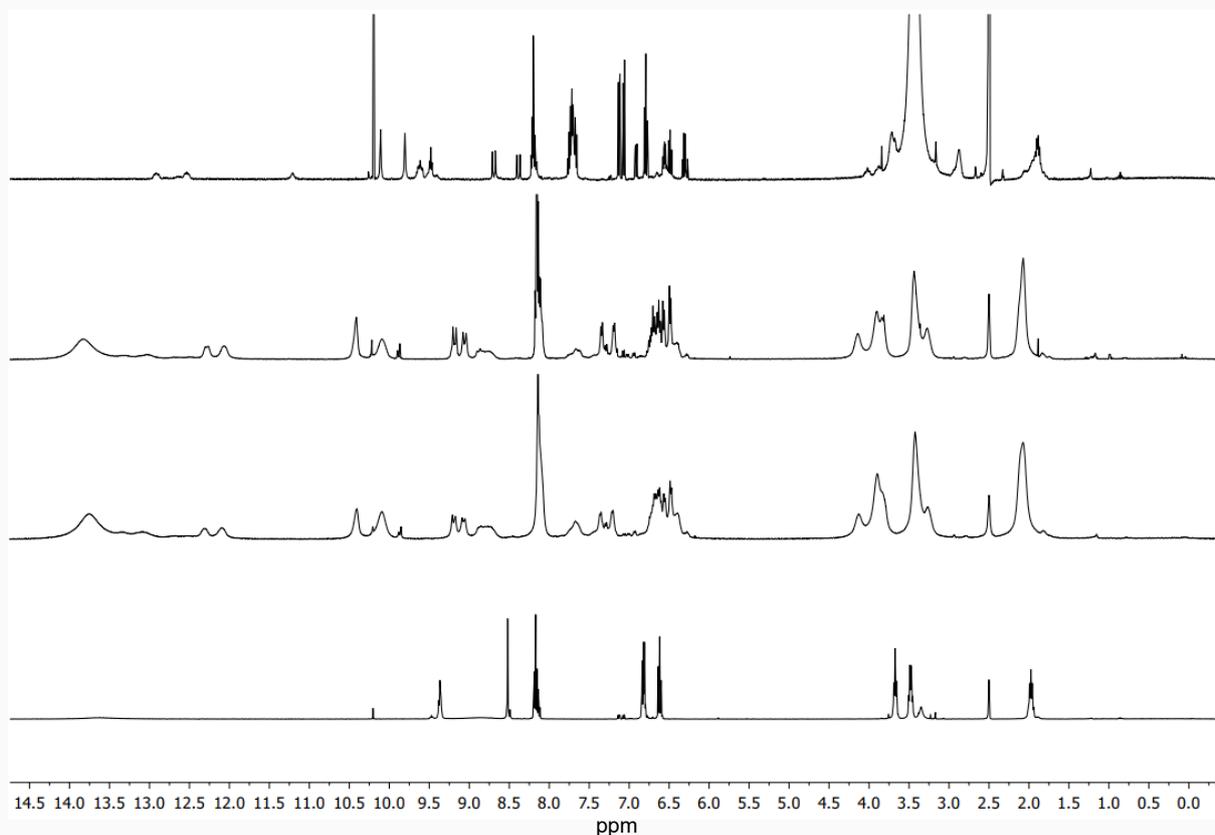


Abbildung A 6: ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d₆) (oben nach unten) der Umsetzung von **6p** mit Zr(SO₄)₂ · 4 H₂O (**23**), **6p** mit TiCl₄ (**27**) und Triethylamin (X), **6p** mit TiCl₄ (**27**) und des Liganden **6p**.

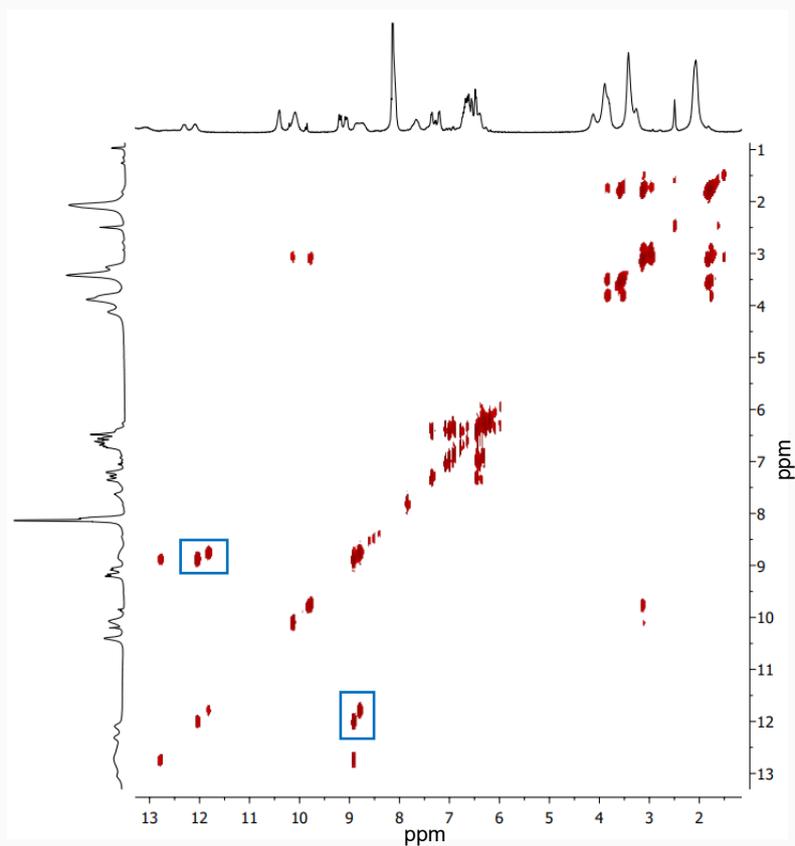


Abbildung A 7: ^1H - ^1H -COSY-Spektrum (400 MHz, DMSO-d_6) der Umsetzung von **6p** mit TiCl_4 (**27**).

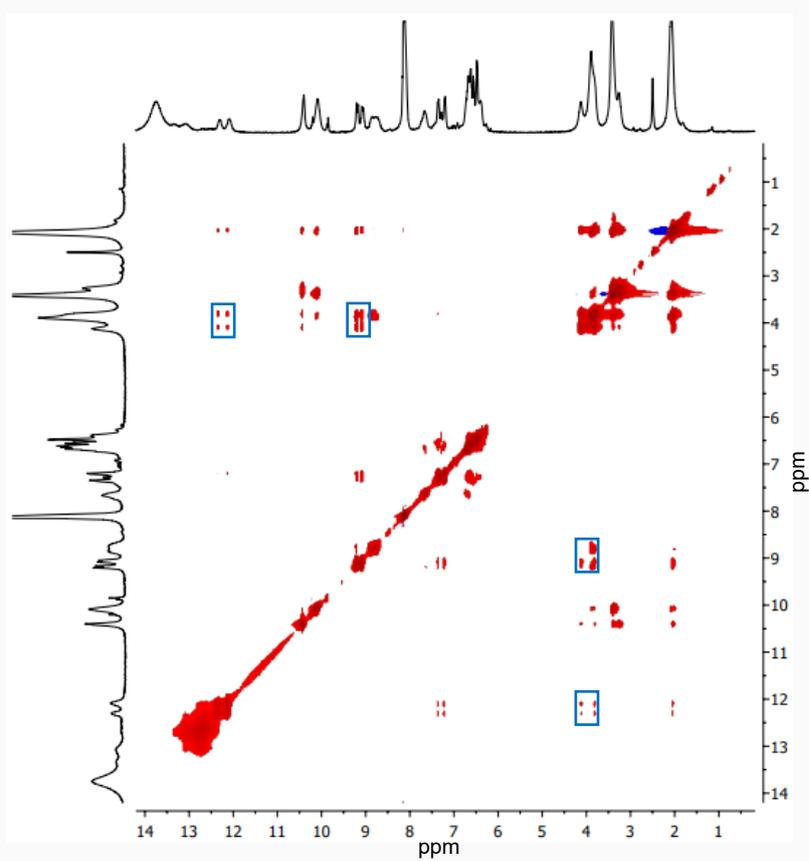


Abbildung A 8: ^1H - ^1H -NOESY-Spektrum (400 MHz, DMSO-d_6) der Umsetzung von **6p** mit TiCl_4 (**27**).

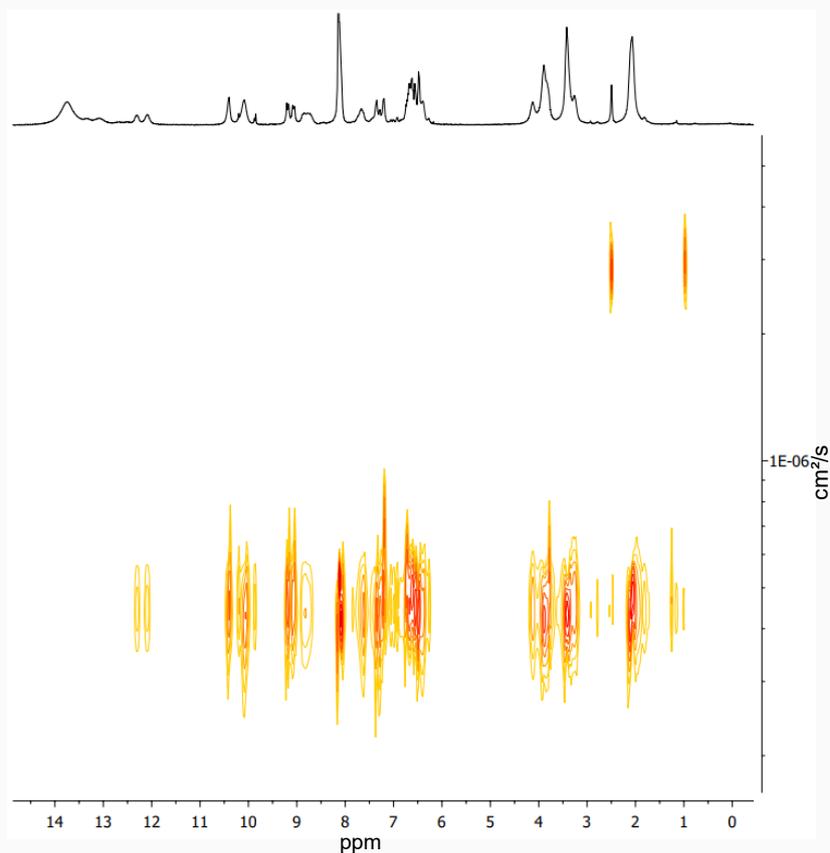


Abbildung A 9: DOSY-Spektrum (400 MHz, DMSO-d₆) der Umsetzung von **6p** mit TiCl₄ (**27**).

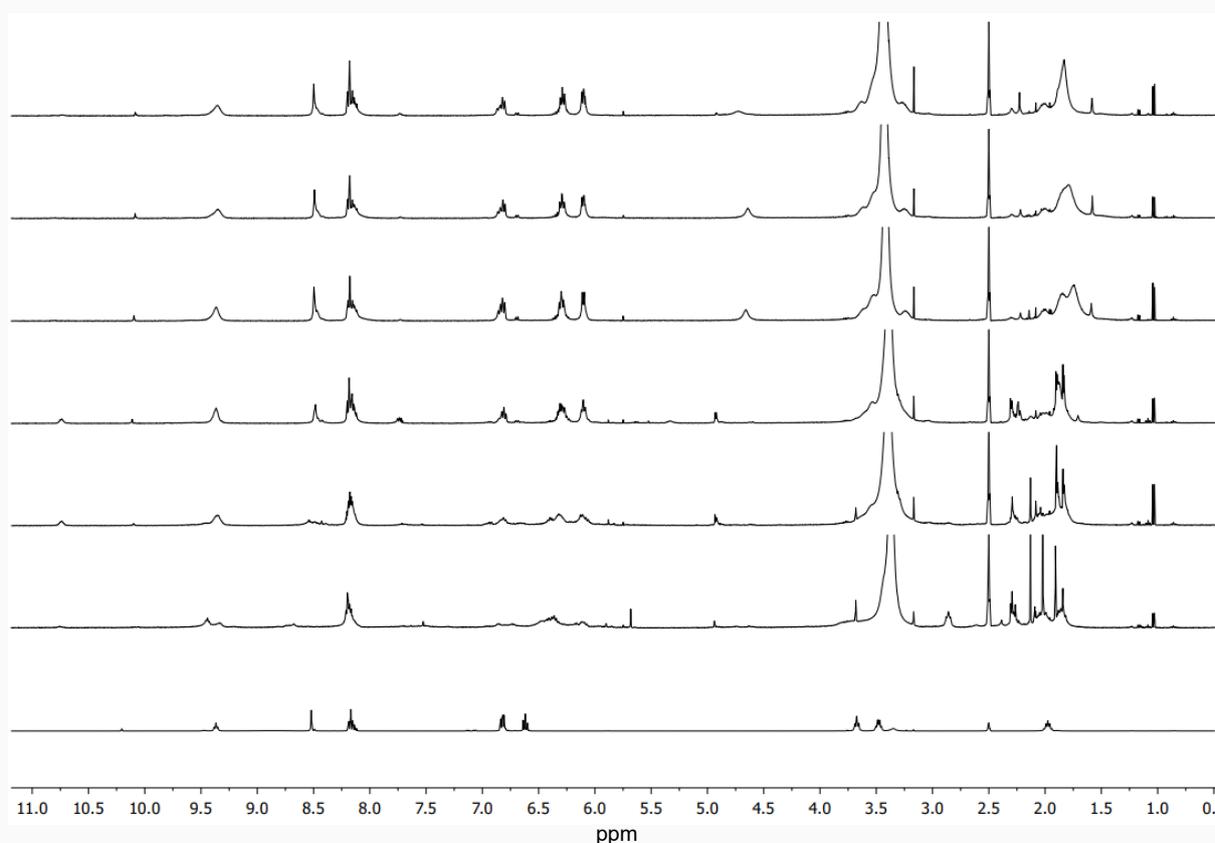


Abbildung A 10: ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d₆) (oben nach unten) der Umsetzung von **6p** mit TiO(acac)₂ (**30**) und Cs₂CO₃ (**42**), **6p** mit **30** und Rb₂CO₃ (**41**), **6p** mit **30** und K₂CO₃ (**40**), **6p** mit **30** und Na₂CO₃ (**39**), **6p** mit **30** und Li₂CO₃ (**38**), **6p** mit **30** und Ligand **6p**.

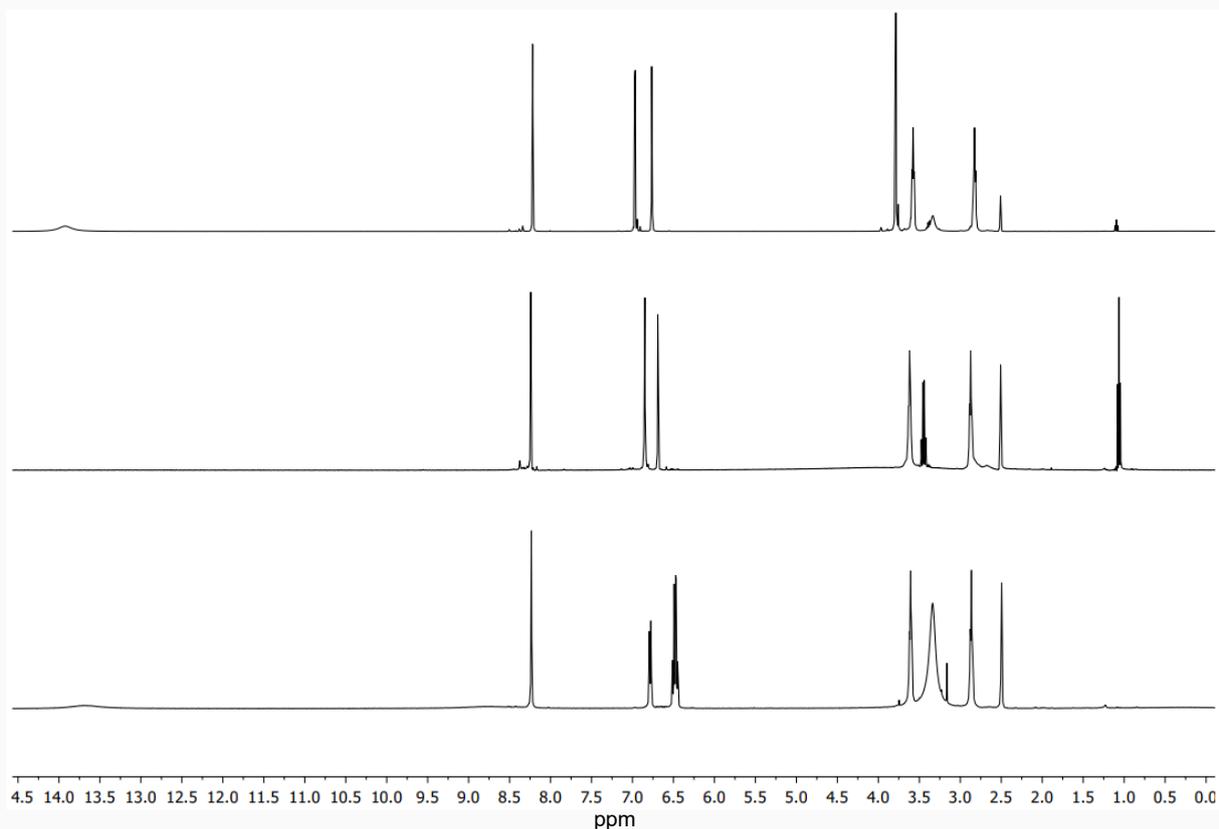


Abbildung A 11: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) der Liganden mit einem TREN-Rückgrat. [von oben nach unten:] $(\text{H}_3)\text{Br}_3\text{Me}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**51**), $(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**49**) und $(\text{H}_6)\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**44**).

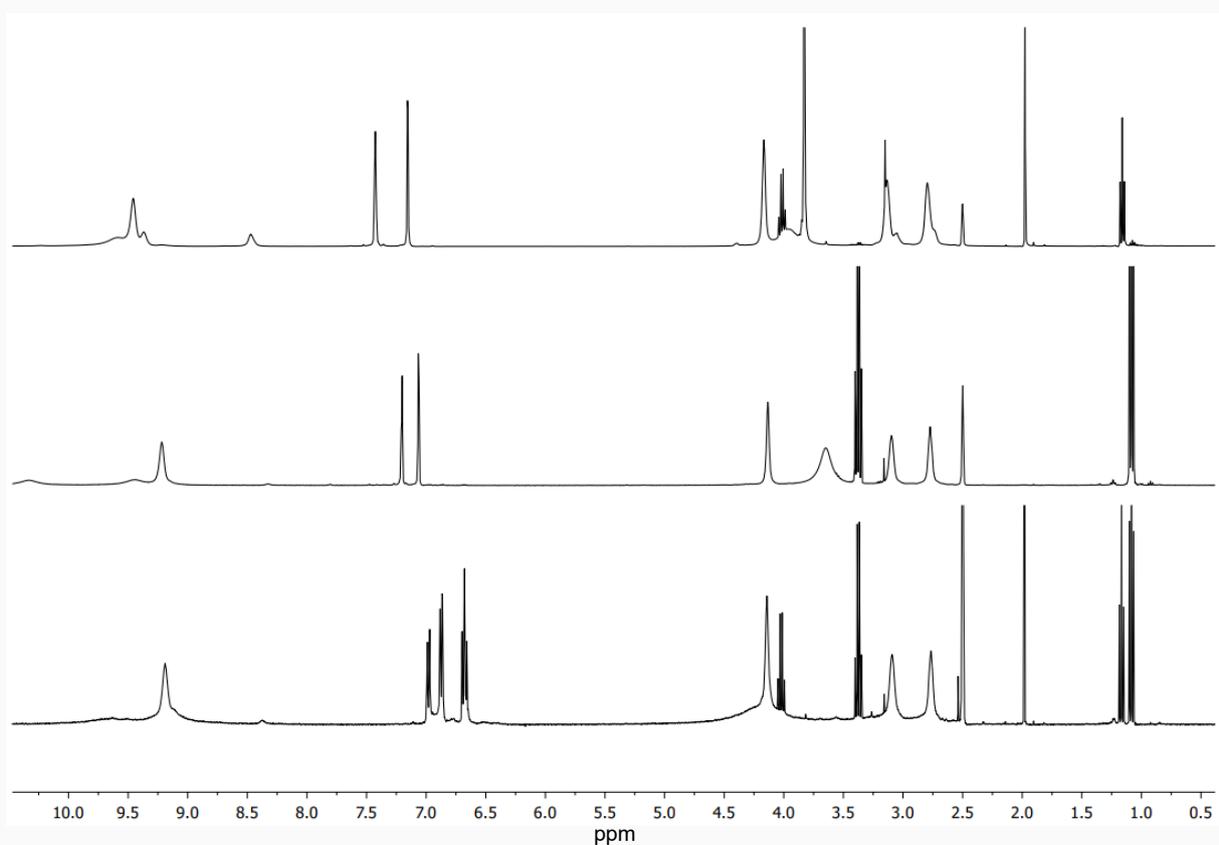


Abbildung A 12: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) der Liganden mit einem TREN-Rückgrat. [von oben nach unten:] $[(\text{H}_9)\text{Br}_3\text{Me}_3\text{CA}_m\text{TREN}]\text{Cl}_3$ (**52** · 3 HCl), $[(\text{H}_{12})\text{Br}_3\text{CA}_m\text{TREN}]\text{Cl}_3$ (**50** · 3 HCl) und $[(\text{H}_{12})\text{CA}_m\text{REN}]\text{Cl}_3$ (**45** · 3 HCl).

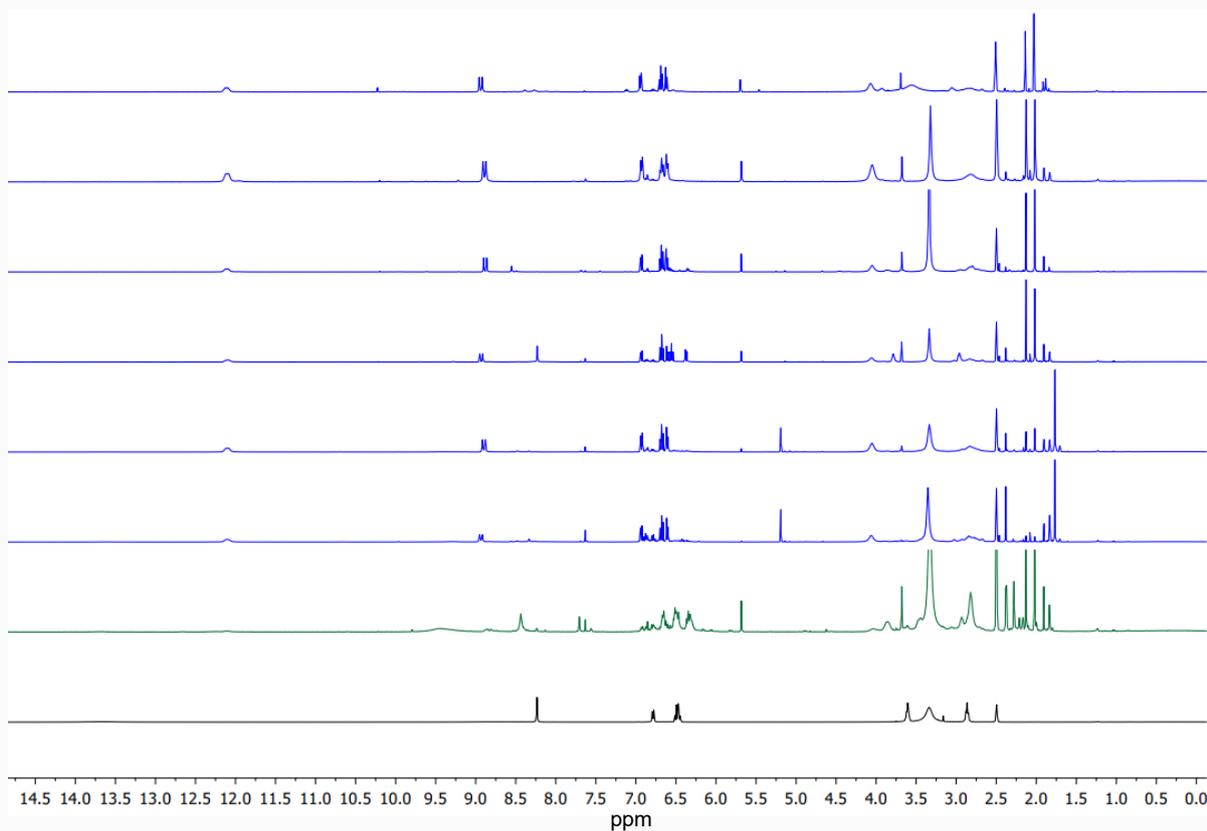


Abbildung A 13: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $(\text{H}_6)\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**44**) mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) und $\text{YCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (**58**), **44** mit **30** und $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**57**), **44** mit **30** und ZnCl_2 (**56**), **44** mit **30** und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**), **44** mit **30** und MgI_2 (**54**), **44** mit **30** und $\text{MgI}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**53**), **44** mit **30** (grün), sowie von Ligand **44** (schwarz).

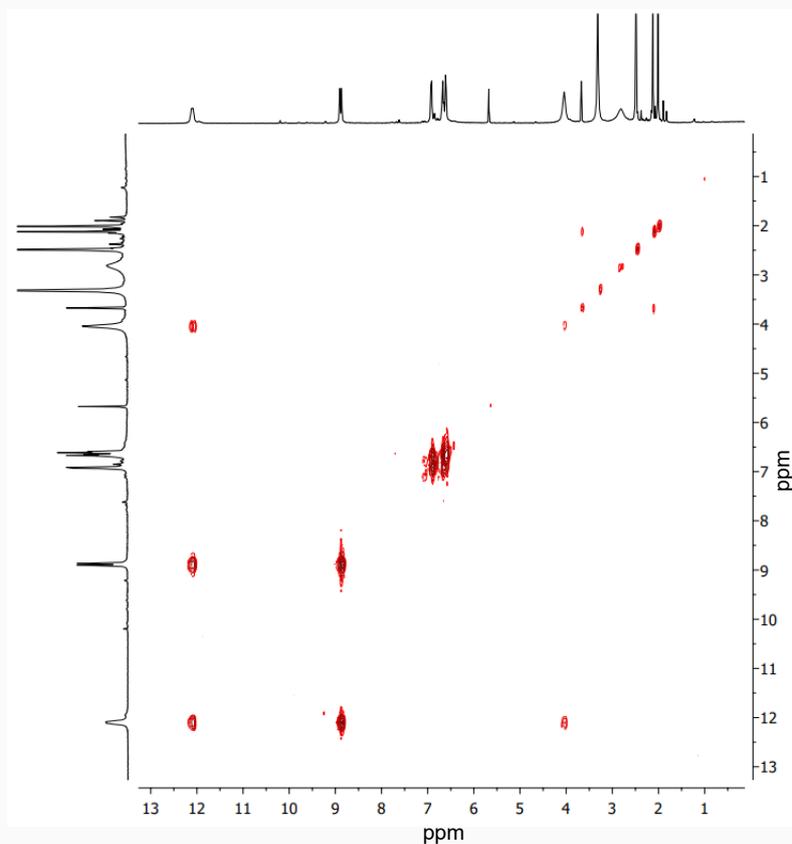


Abbildung A 14: ^1H - ^1H -COSY-Spektrum (400 MHz, DMSO-d_6) von $[\text{Ti}(\text{H}_3)\text{44}]^+$ (nach der Umsetzung von **44**, **30** und $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**57**)).

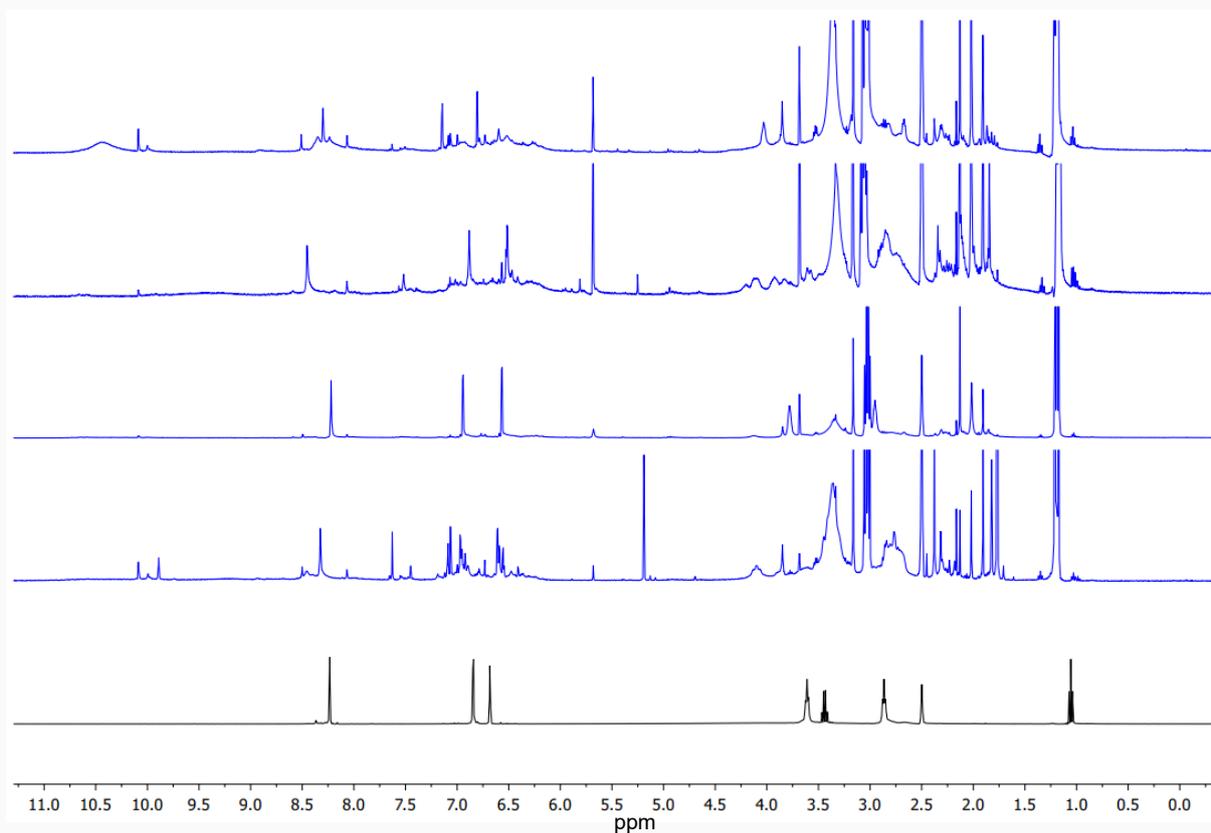


Abbildung A 15: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**49**) mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) und $\text{YCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (**58**), **44** mit **30** und $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**56**), **44** mit **30** und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**), **44** mit **30** und $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**53**), sowie von Ligand **44** (schwarz).

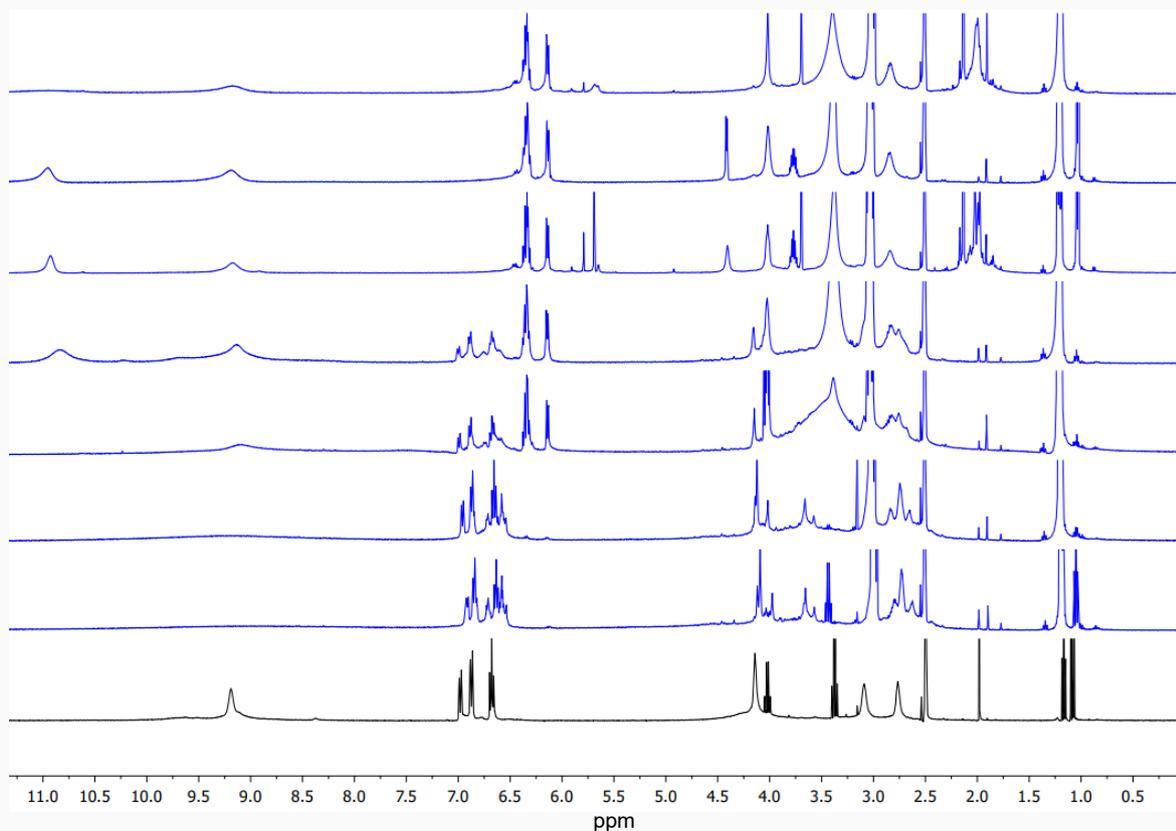


Abbildung A 16: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $\mathbf{45} \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ sowie $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**), von $\mathbf{45} \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ und **55**, $\mathbf{45} \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ und **55**, von $\mathbf{45} \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und **55**, von $\mathbf{45} \cdot 3 \text{HCl}$ mit $(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{lac})_2]$ und **55**, von $\mathbf{45} \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ und **55**, von $\mathbf{45} \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ und **55** sowie von Ligand $\mathbf{45} \cdot 3 \text{HCl}$ (schwarz).

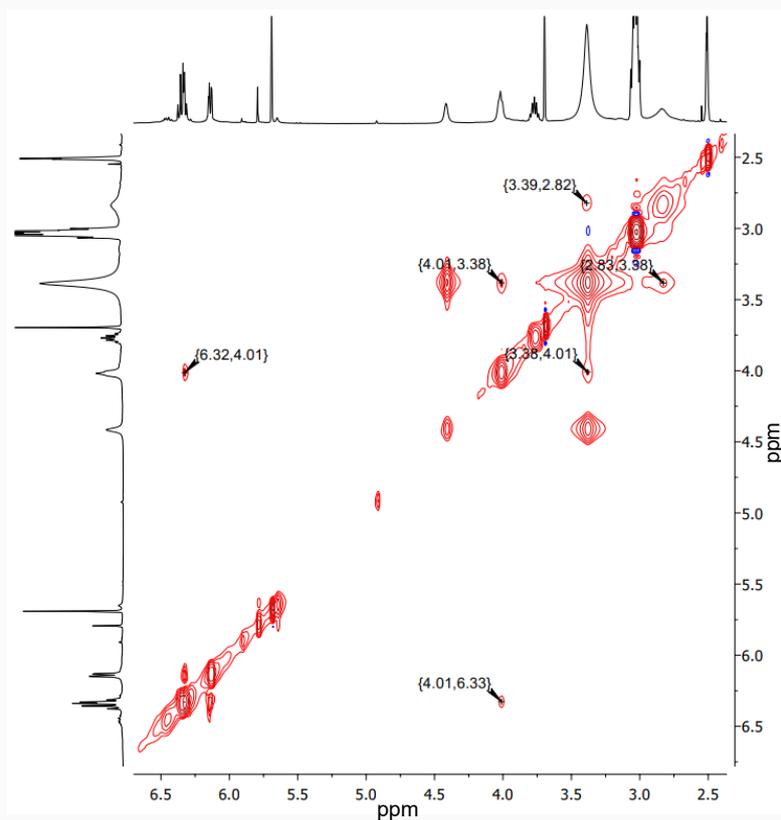


Abbildung A 17: ^1H - ^1H -NOESY-Spektrum (400 MHz, DMSO-d_6) des Produkts der Umsetzung von $45 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**55**) und 9 Äq. NEt_3 .

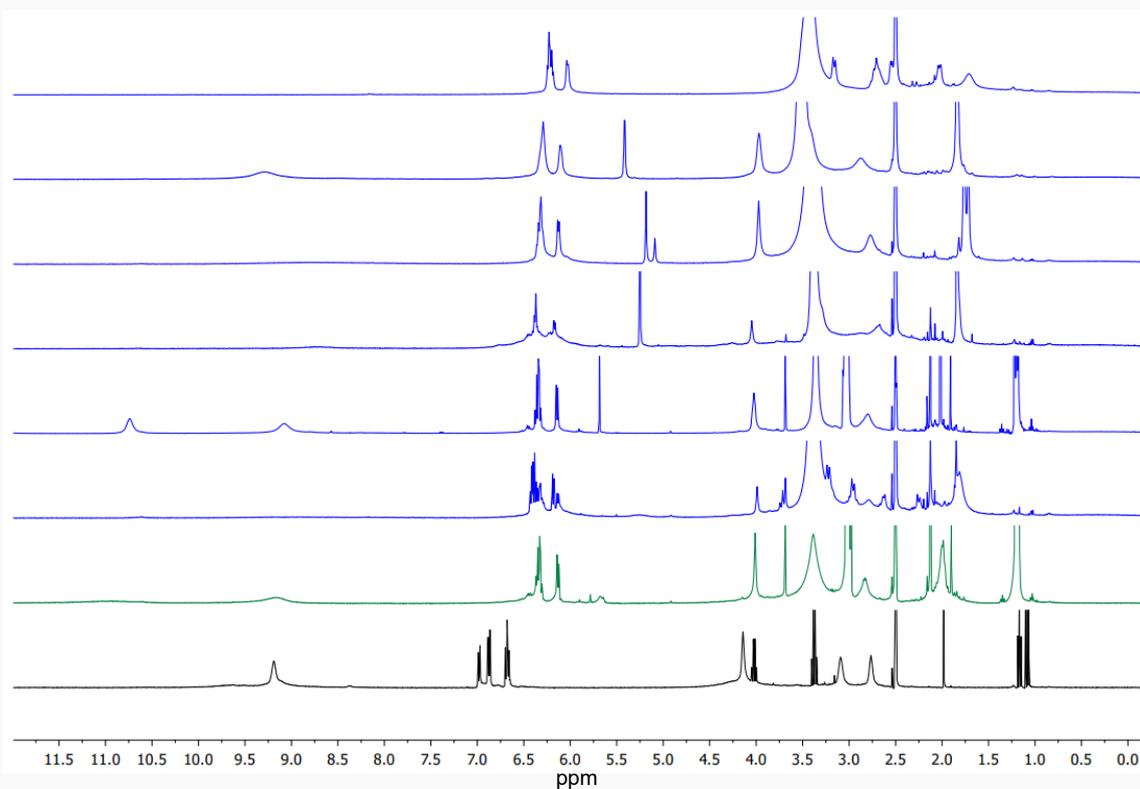


Abbildung A 18: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $45 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**), $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**57**) sowie Cs_2CO_3 (**42**), von $45 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **30**, $\text{YCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**58**) sowie **42**, $45 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **30**, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**53**) sowie **42**, von $45 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **30**, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**56**) sowie **42**, von $45 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **30**, NaCl (**62**) sowie NEt_3 , von $45 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **30** und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**55**) sowie **42**, von $45 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**55**) sowie NEt_3 (grün), sowie von Ligand $45 \cdot 3 \text{ HCl}$ (schwarz).

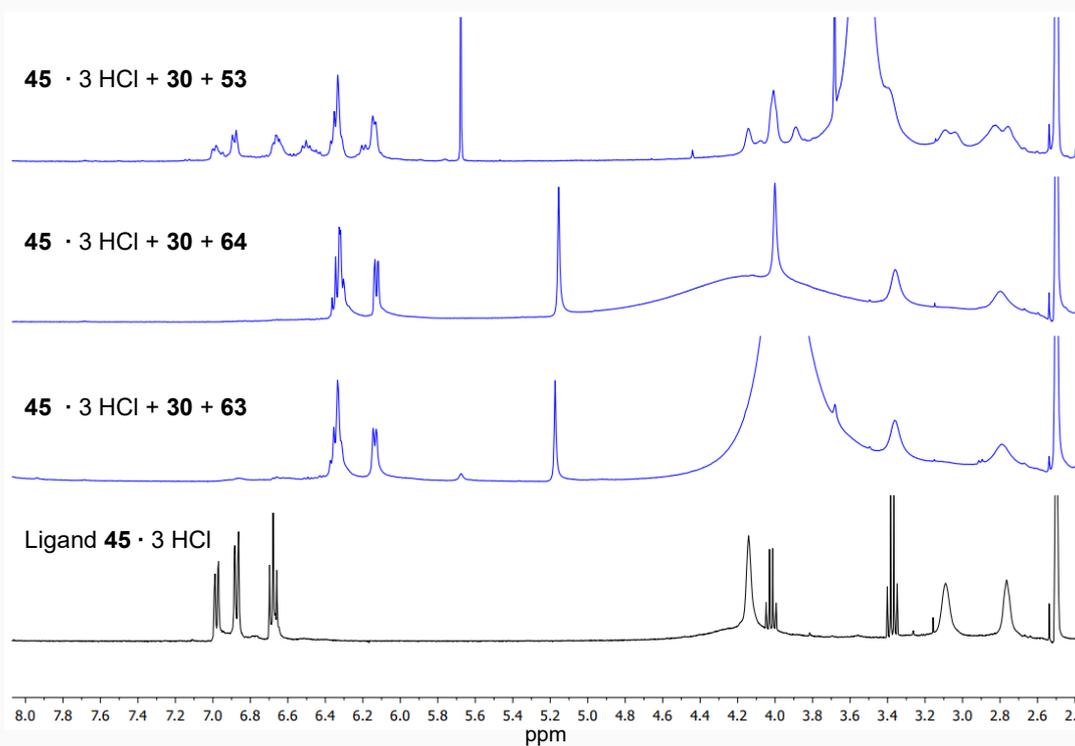


Abbildung A 19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) sowie $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**53**), mit **30** sowie $\text{Mg}(\text{AcO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**64**), mit **30** sowie $\text{Mg}(\text{HCOO})_2$ (**63**) sowie von Ligand $45 \cdot 3 \text{HCl}$ (schwarz).

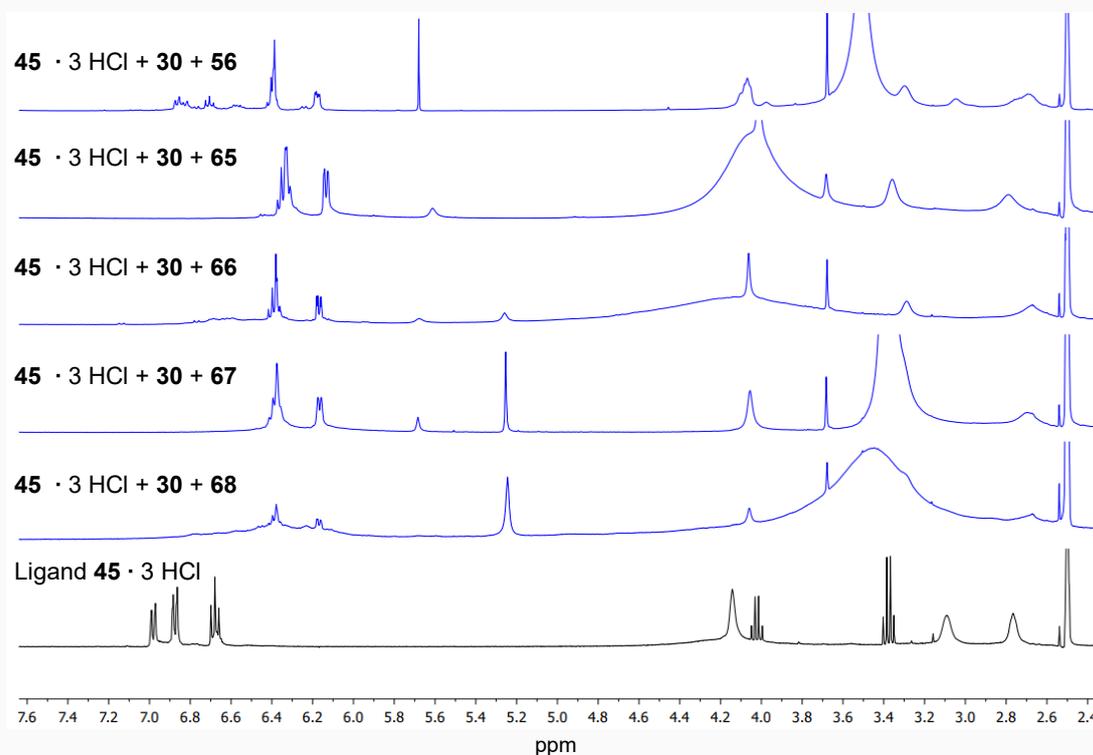


Abbildung A 20: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) sowie $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**56**), mit **30** und $\text{Zn}(\text{iPrO})_2$ (**65**), mit **30** und $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**66**), mit **30** sowie $\text{Zn}(\text{HCOO})_2$ (**67**), mit **30** sowie ZnCO_3 (**68**), sowie von Ligand $45 \cdot 3 \text{HCl}$ (schwarz).

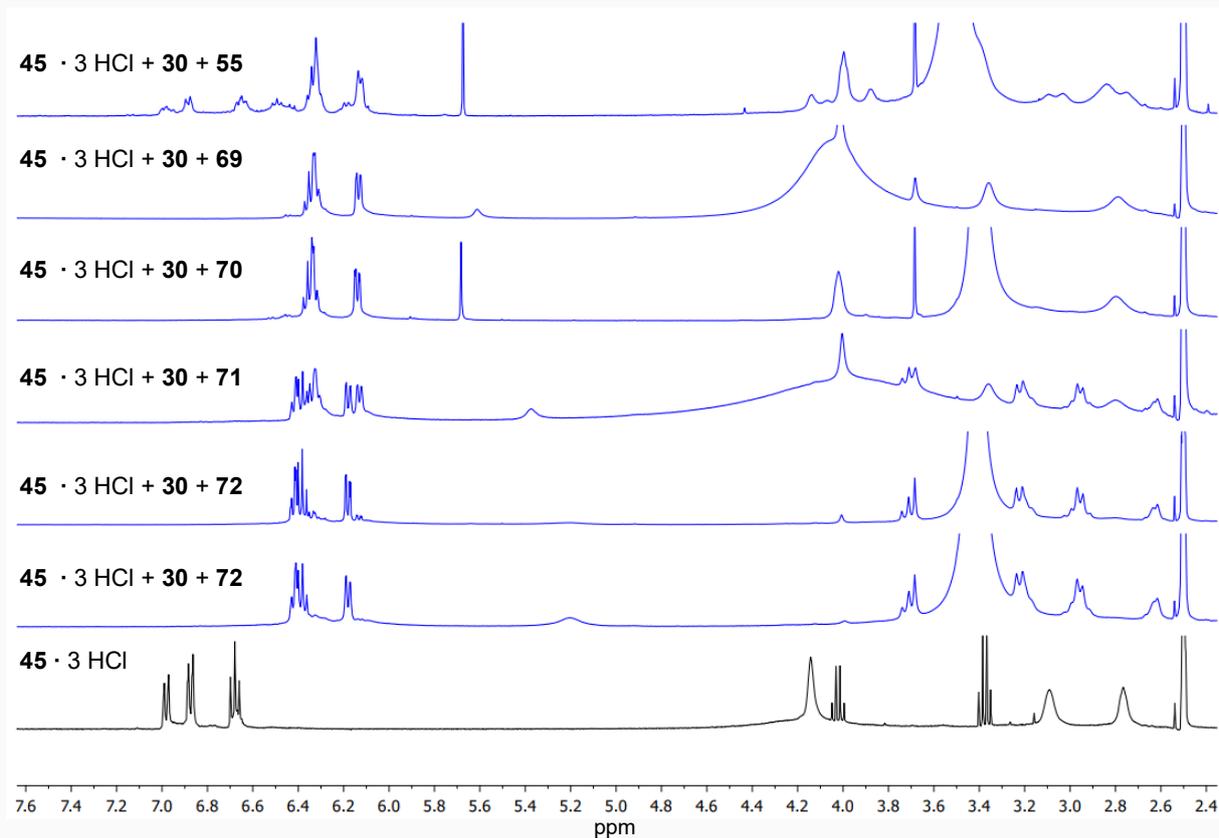


Abbildung A 21: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) sowie $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**), von $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **30** sowie CaCO_3 (**69**), von $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **30** sowie $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (**70**), von $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **30** sowie $\text{Ca}(\text{AcO})_3$ (**71**), $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **30** sowie CaH_2 (**72**), von $45 \cdot 3 \text{HCl}$ mit **30** sowie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**), sowie von Ligand $45 \cdot 3 \text{HCl}$ (schwarz).

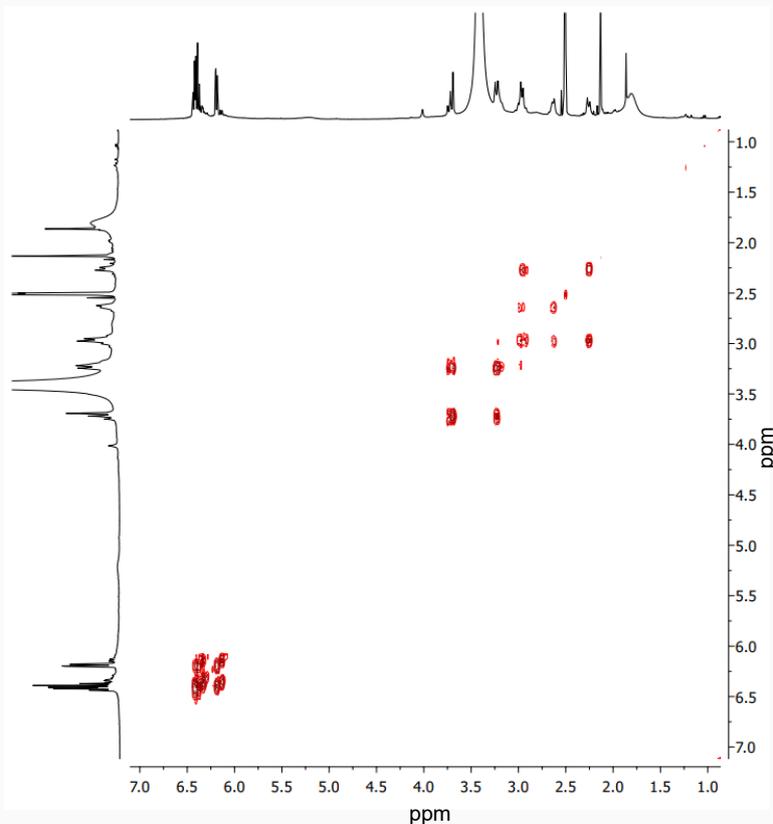


Abbildung A 22: ^1H - ^1H -COSY-Spektrum (400 MHz, DMSO-d_6) von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{45}]$ (nach der Umsetzung von $45 \cdot 3 \text{HCl}$, **30** und CaH_2 (**72**)).

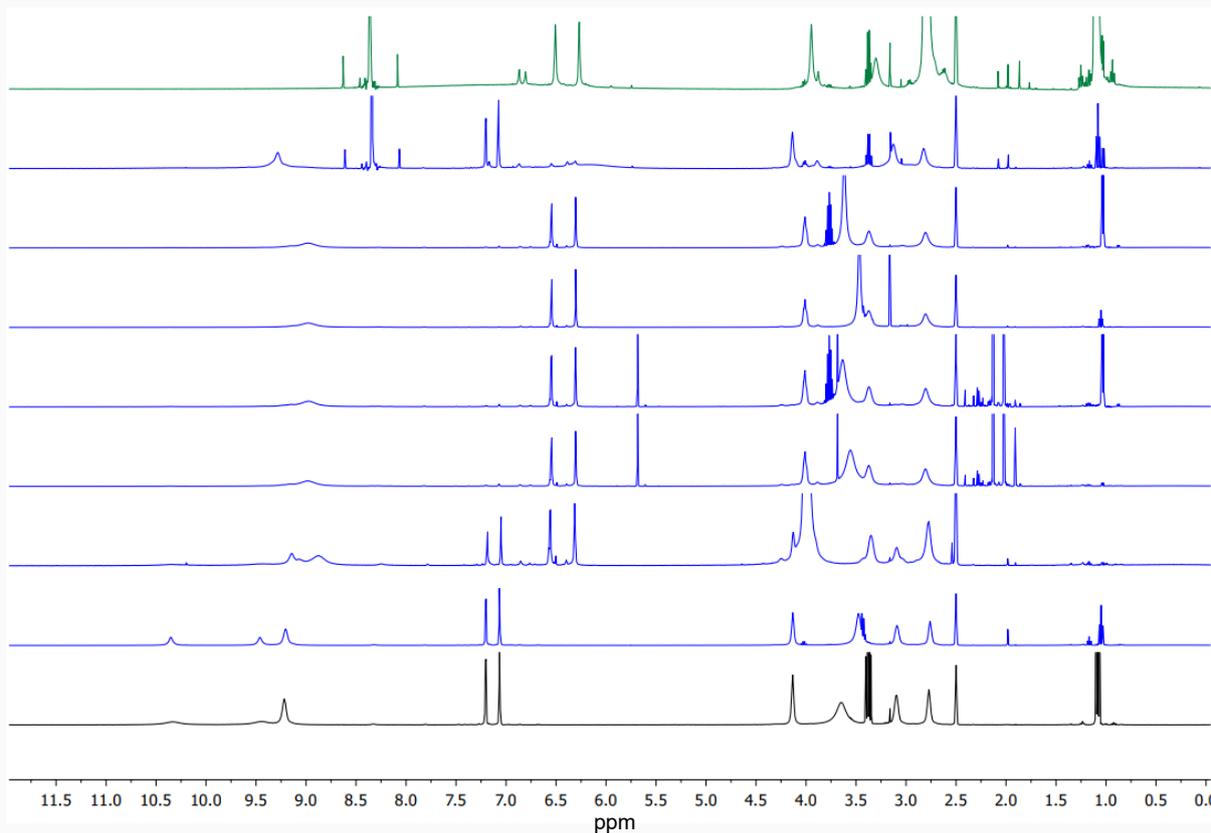


Abbildung A 23: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit TiCl_4 (**27**) und 9 Äq. NEt_3 (grün), von $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit TiCl_4 (**27**), von $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ (**28**), von $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ (**32**), von $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**), von $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**), von $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, sowie von Ligand $50 \cdot 3 \text{HCl}$ (schwarz).

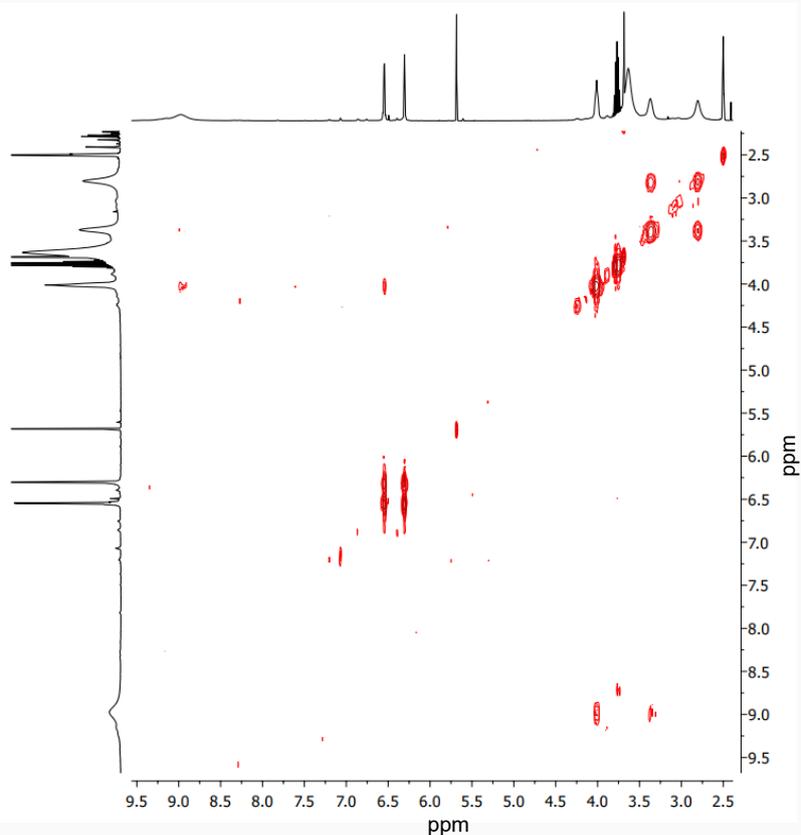


Abbildung A 24: ^1H - ^1H -COSY-Spektrum (400 MHz, DMSO-d_6) der Reaktion des Liganden $50 \cdot 3 \text{HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**).

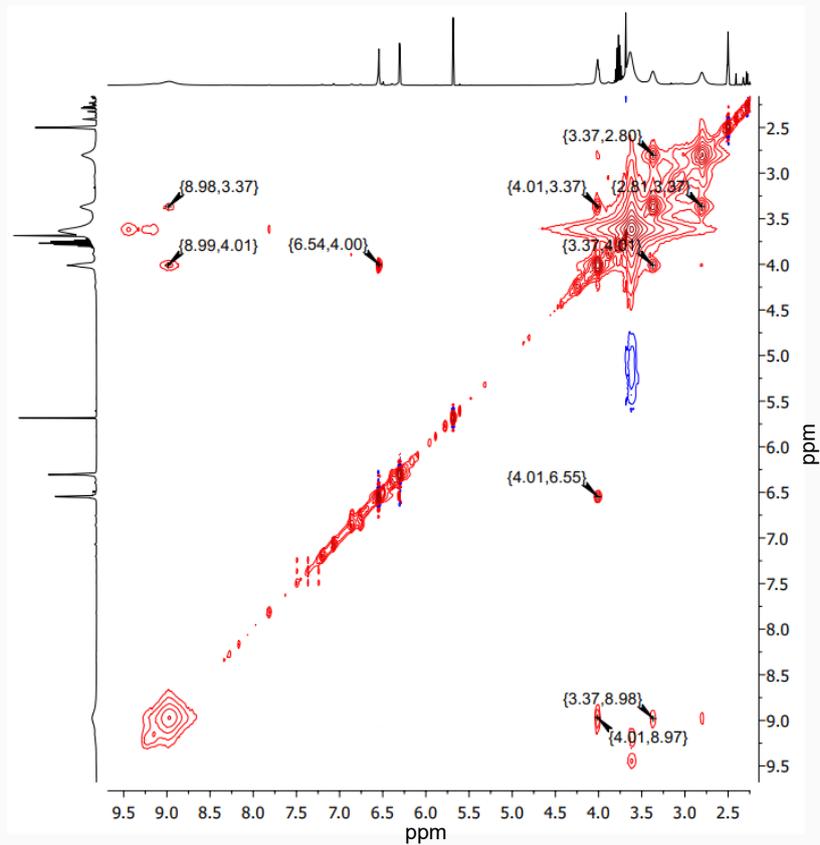


Abbildung A 25: ^1H - ^1H -NOESY-Spektrum (400 MHz, DMSO-d_6) der Reaktion des Liganden **50** · 3 HCl mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**).

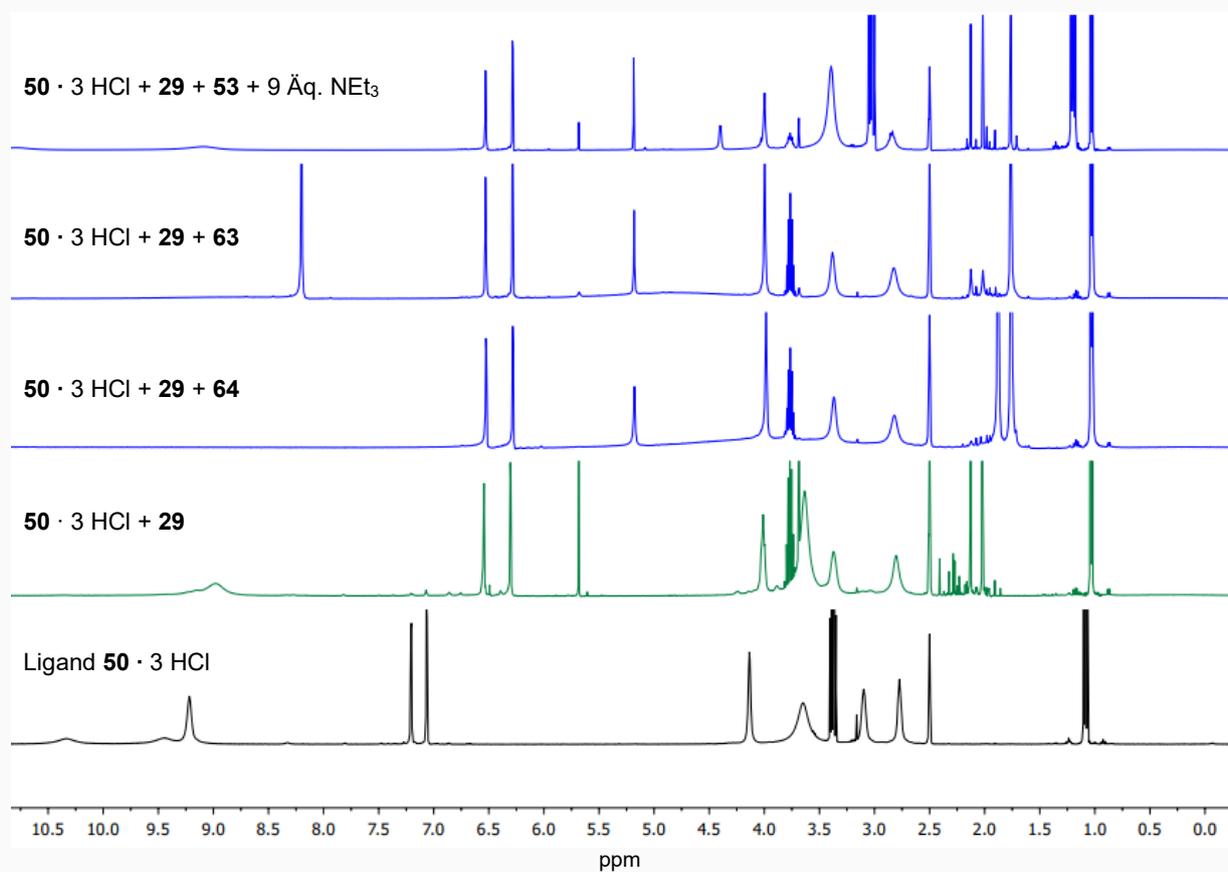


Abbildung A 26: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden **50** · 3 HCl mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) sowie $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**53**) und 9 Äq. NEt_3 , mit **29** sowie $\text{Mg}(\text{HCOO})_2$ (**63**), mit **29** sowie $\text{Mg}(\text{AcO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**64**), mit (nur) **29**, sowie von Ligand **50** · 3 HCl (schwarz).

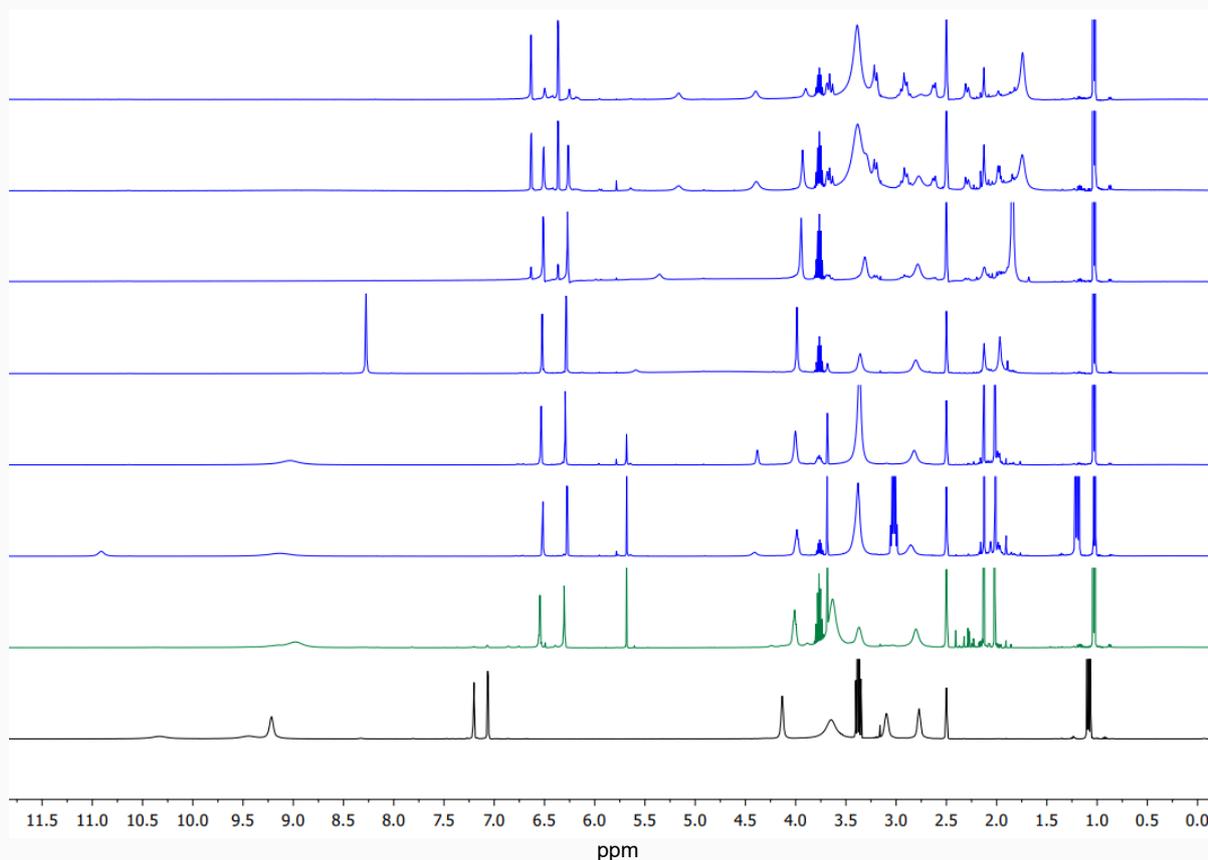


Abbildung A 27: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $50 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) sowie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**), von $50 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **29** sowie CaH_2 (**72**), von $50 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **29** sowie $\text{Ca}(\text{AcO})_2$ (**71**), von $50 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **29** sowie $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (**70**), $50 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **29** sowie CaCO_3 (**69**), von $50 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **29** sowie $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**55**) und 9 Äq. NEt_3 , $50 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit (nur **29**) (grün) und von Ligand $45 \cdot 3 \text{ HCl}$ (schwarz).

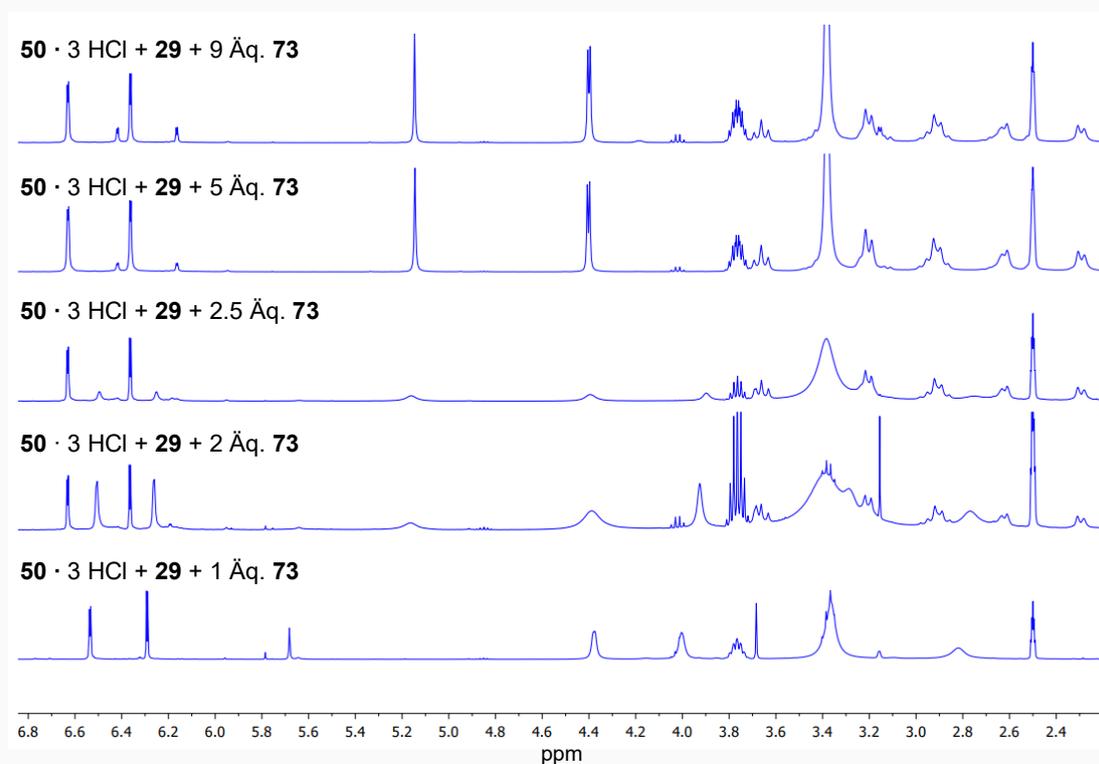


Abbildung A 28: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden $50 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) sowie 10 Äq. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**), $50 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **29** sowie 5 Äq. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**), $50 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **29** sowie 2.5 Äq. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**), $50 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **29** sowie 2 Äq. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**), $50 \cdot 3 \text{ HCl}$ mit **29** sowie 1 Äq. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**).

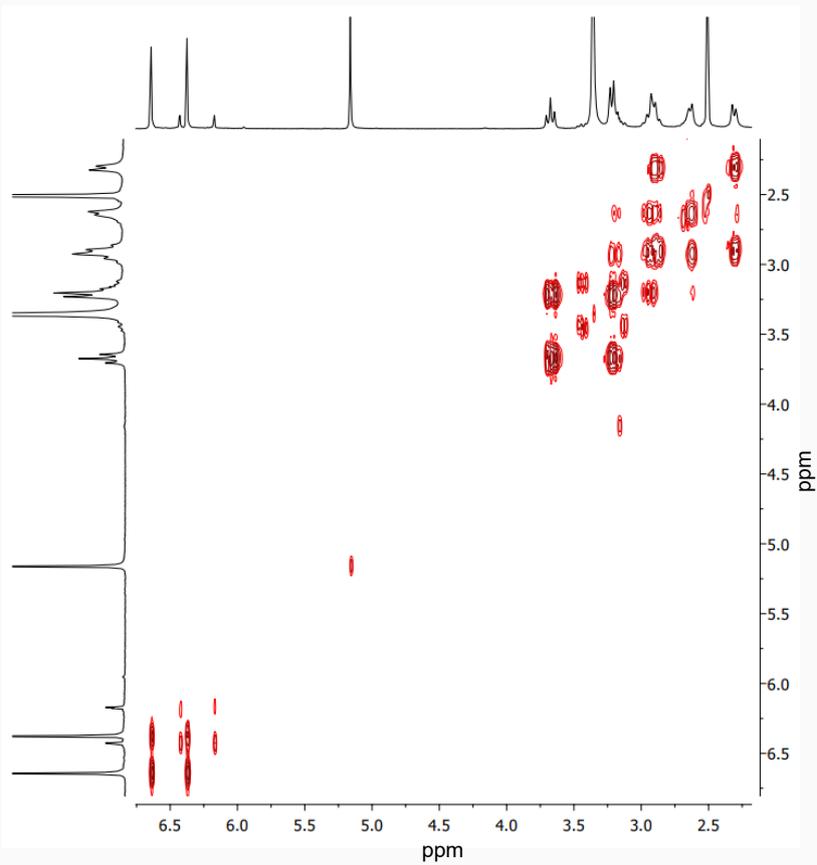


Abbildung A 29: ^1H - ^1H -COSY-Spektrum (400 MHz, DMSO-d_6) von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{50}]$ (nach der Umsetzung von $\mathbf{50} \cdot 3 \text{HCl}$, $\mathbf{29}$ und zehn Äq. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\mathbf{73}$)).

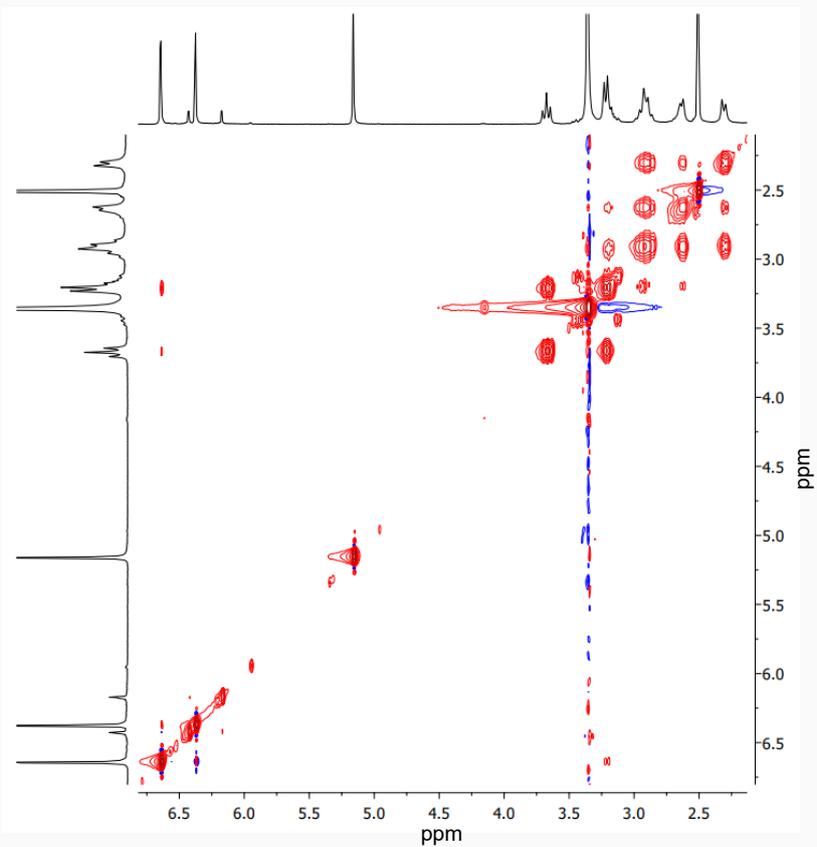


Abbildung A 30: ^1H - ^1H -NOESY-Spektrum (400 MHz, DMSO-d_6) von $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{50}]$ (nach der Umsetzung von $\mathbf{50} \cdot 3 \text{HCl}$, $\mathbf{29}$ und zehn Äq. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\mathbf{73}$)).

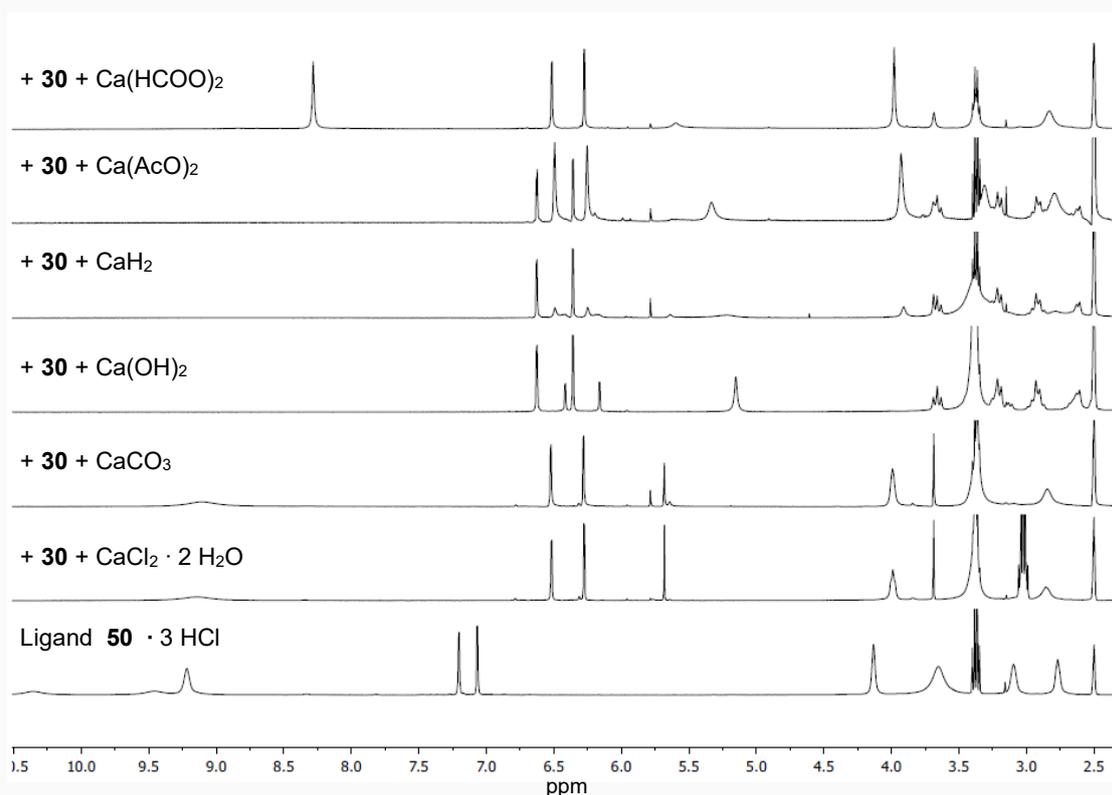


Abbildung A 31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden **50** · 3 HCl mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) sowie $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (**70**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie $\text{Ca}(\text{AcO})_2$ (**71**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie CaH_2 (**72**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**), **50** · 3 HCl mit **29** sowie CaCO_3 (**69**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) und 6 Äq. NEt_3 und von Ligand **45** · 3 HCl.

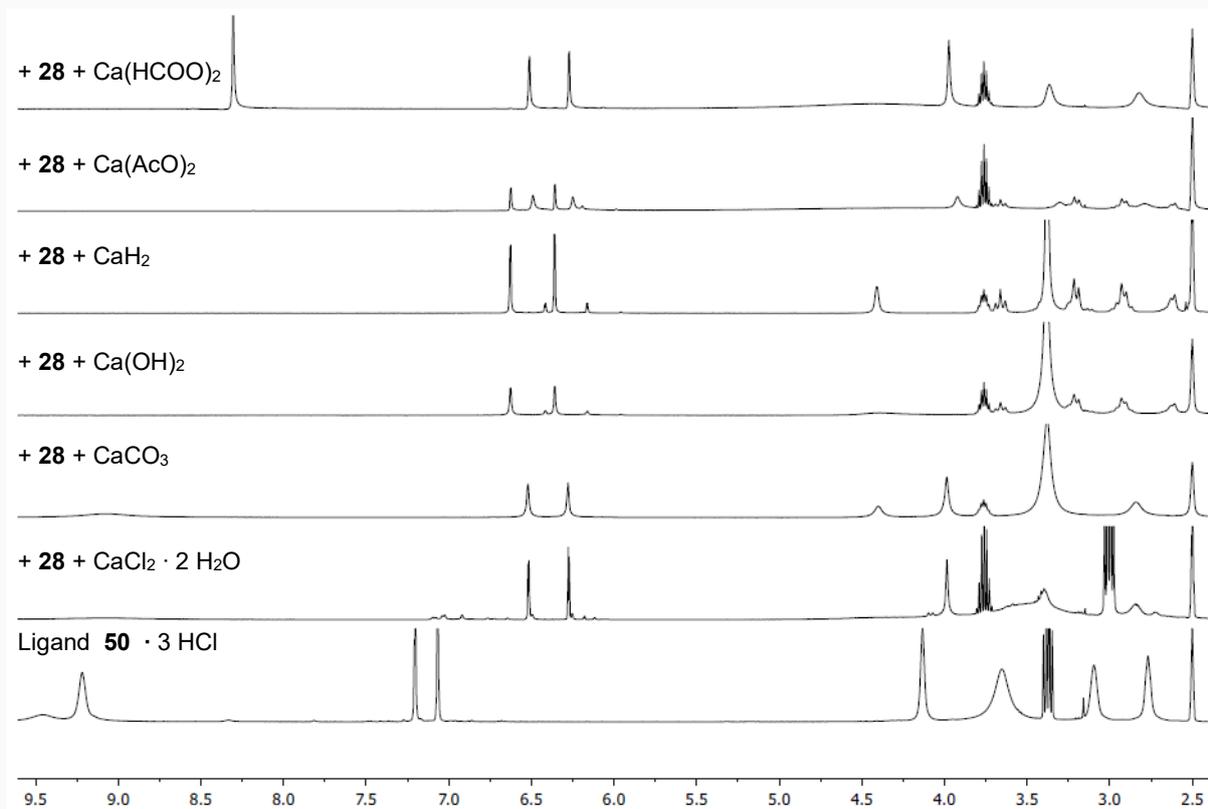


Abbildung A 32: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden **50** · 3 HCl mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ (**28**) sowie $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (**70**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie $\text{Ca}(\text{AcO})_2$ (**71**), von **50** · 3 HCl mit **29**

sowie CaH_2 (**72**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**), **50** · 3 HCl mit **29** sowie CaCO_3 (**69**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) und 6 Äq. NEt_3 und von Ligand **45** · 3 HCl.

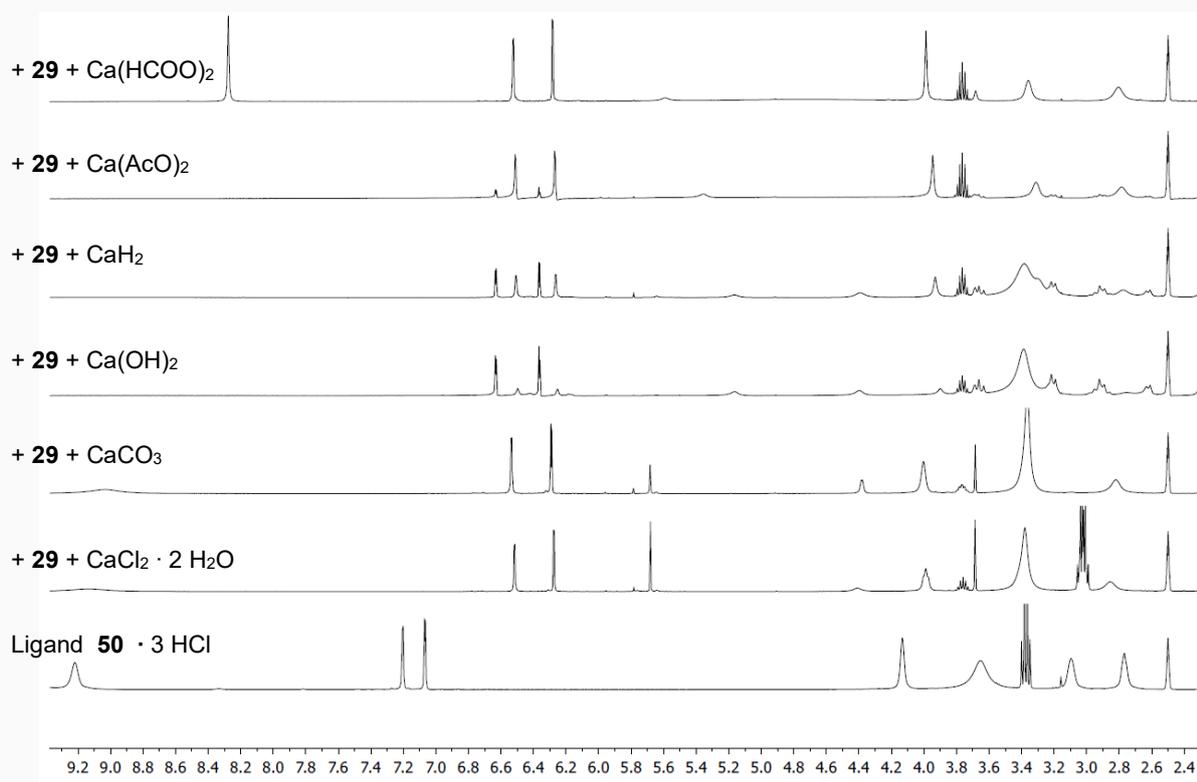


Abbildung A 33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden **50** · 3 HCl mit $\text{Ti}(\text{iPrO})_2(\text{acac})_2$ (**29**) sowie $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (**70**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie $\text{Ca}(\text{AcO})_2$ (**71**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie CaH_2 (**72**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**), **50** · 3 HCl mit **29** sowie CaCO_3 (**69**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**55**) und 6 Äq. NEt_3 und von Ligand **45** · 3 HCl.

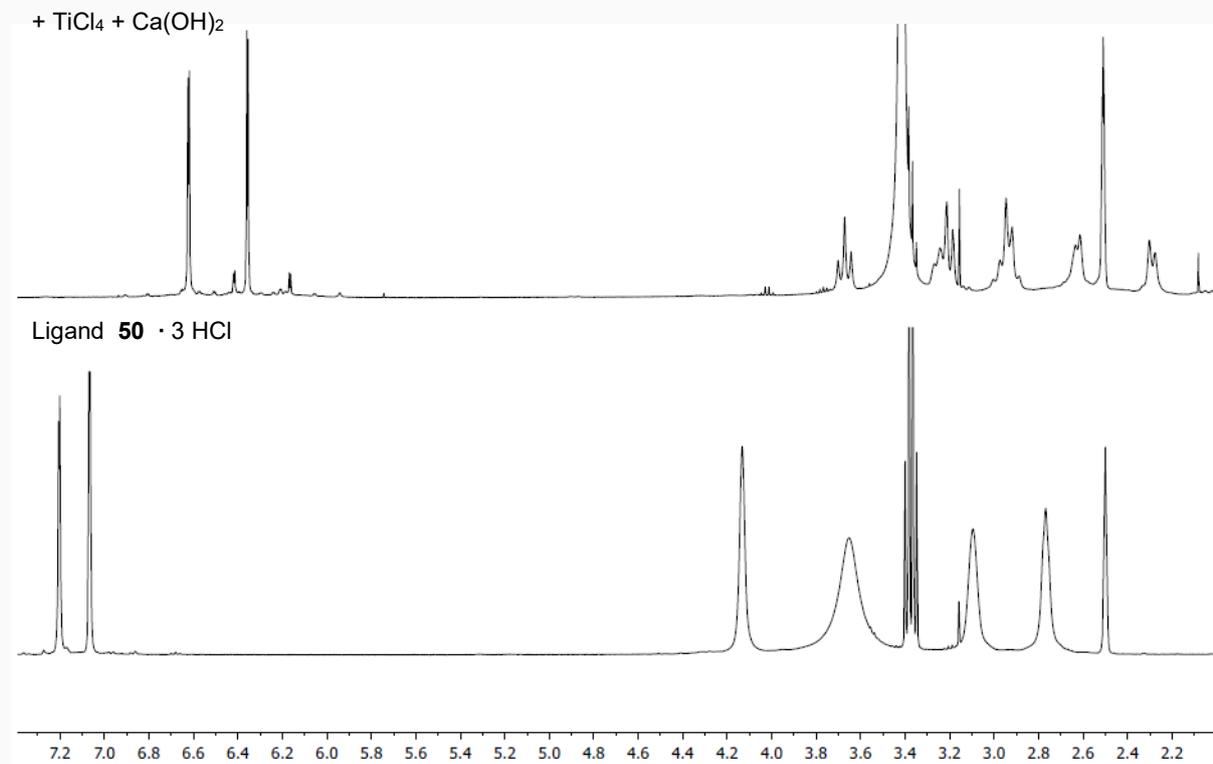


Abbildung A 34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, DMSO-d_6) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden **50** · 3 HCl mit TiCl_4 (**27**) sowie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**73**) und von Ligand **45** · 3 HCl.

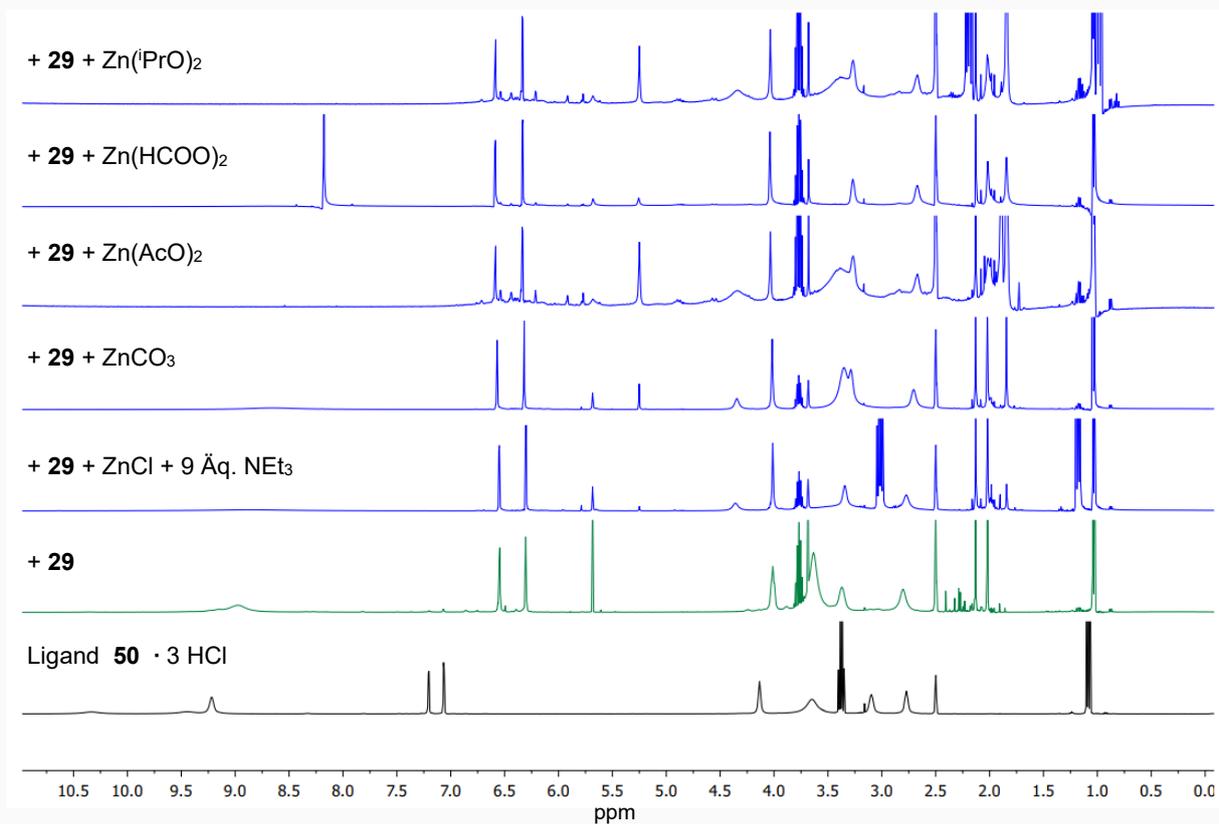


Abbildung A 35: ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, DMSO-d₆) [von oben nach unten:] der Reaktionen des Liganden **50** · 3 HCl mit Ti(ⁱPrO)₂(acac)₂ (**29**) sowie Zn(ⁱPrO)₂ (**65**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie Zn(HCOO)₂ (**67**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie Zn(AcO)₂ · 2 H₂O (**66**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie ZnCO₃ (**68**), von **50** · 3 HCl mit **29** sowie ZnCl₂ (**73**) und 9 Äq. NEt₃, **50** · 3 HCl mit (nur) **29** (grün) und von Ligand **45** · 3 HCl (schwarz).

7.2 Kristallographische Daten

	4e · HCl · H ₂ O	10p · H ₂ SO ₄ *
	[e-(H ₅)DA]Cl · H ₂ O	[p-(H ₆)CA] SO ₄
Summenformel	C ₁₁ H ₂₀ N ₅ O ₃ Cl	C ₁₄ H ₂₅ N ₅ O ₇ S
M [g mol ⁻¹]	305.77	409.21
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	7.1869(14), 10.662(2), 18.802(4)	10.742(2), 10.419(2), 37.761(8)
α , β , γ [°]	90, 91.08(3), 90	90, 95.80(3), 90
<i>V</i> [Å ³]	1440.5(5)	4204.8(15)
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	4 / 1	4 / 2
F(000)	648	1719
Dichte [g cm ⁻³]	1.410	1.293
λ	Mo-K α	Cu-K α
μ [mm ⁻¹]	0.08	1.77
Kristallgröße [mm]	0.41 x 0.20 x 0.10	0.07 x 0.06 x 0.05
gemessene Reflexe	7301	47325
Unabhängige Reflexe	2435	7951
Reflexe [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	1093	5421
<i>R</i> _{int}	0.1109	0.1218*
<i>R</i> [<i>F</i> ² <2 σ (<i>F</i> ²)]	0.0793	0.1603
w <i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.1627	0.3497
GooF	0.897	1.496
Parameter	131	475
Restraints	4	0
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	0.738, -0.367	2.02*, -0.75

*Der gemessene Kristall war sehr klein und wies eine fast vollständige mehrfache Fehlordnung des gesamten Moleküls auf.

	11e	14 · 4 H ₂ O · 4 DMF
	e-(H ₄)CICA	[[FeCl((H ₂)-e-ciDA)] ₂] · 4 H ₂ O · 4 DMF
Summenformel	C ₂₆ H ₂₇ N ₅ O ₇	C ₆₂ H ₈₂ N ₁₄ O ₂₀ Cl ₂ Fe ₂
M [g mol ⁻¹]	522.83	1526.01
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	5.096(1), 10.028(2), 46.844(9)	10.065(2), 13.932(3), 24.311(5)
α , β , γ [°]	90, 91.13(3), 90	90, 92.85(3), 90
<i>V</i> [Å ³]	2393.4(8)	3404.6(12)
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	4 / 1	2 / ½
F(000)	1096	1596
Dichte [g cm ⁻³]	1.447	1.489
λ	Cu-K α	Cu-K α
μ [mm ⁻¹]	0.89	0.589
Kristallgröße [mm]	0.32 x 0.04 x 0.02	0.21 x 0.15 x 0.14
gemessene Reflexe	33072	13329
Unabhängige Reflexe	3551	4430
Reflexe [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	2016	3038
<i>R</i> _{int}	0.0671	0.1199
<i>R</i> [<i>F</i> ² <2 σ (<i>F</i> ²)]	0.1291	0.1564
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.1616	0.3320
Goof	1.023	1.244
Parameter	364	280
Restraints	0	6
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	0.30, -0.29	1.52, -0.77

	19 · 3 H ₂ O · 3 DMF	20 · 2 H ₂ O · DMF
	[Zr((H ₂)- <i>p</i> -ciDA) ₂] · 3 H ₂ O · 3 DMF	[Zr((H ₂)- <i>p</i> -ciCA) ₂] · 2 H ₂ O · DMF
Summenformel	C ₆₃ H ₈₁ N ₁₃ O ₁₈ Zr	C ₅₉ H ₆₂ N ₁₁ O ₁₇ Zr
M [g mol ⁻¹]	1399.62	1.288.42
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	13.595(3), 15.438(3), 16.790(3)	14.339(3), 15.281(3), 16.192(3)
α , β , γ [°]	80.36(3), 69.66(3), 88.65(3)	111.38(3), 102.36(3), 105.97(3)
<i>V</i> [Å ³]	3255.2(13)	2974.1(13)
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	2 / 1	2 / 1
F(000)	1468	1338
Dichte [g cm ⁻³]	1.428	1.439
λ	Cu-K α	Cu-K α
μ [mm ⁻¹]	0.251	2.200
Kristallgröße [mm]	0.22 x 0.15 x 0.11	0.25 x 0.05 x 0.05
gemessene Reflexe	66057	34617
Unabhängige Reflexe	11962	9924
Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	6568	6577
<i>R</i> _{int}	0.1549	0.0591
<i>R</i> [<i>F</i> ² < 2 σ (<i>F</i> ²)]	0.2464	0.095
w <i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.4453	0.1665
GooF	1.798	0.991
Parameter	814	716
Restraints	10	6
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	1.26, -2.85	0.90, -0.67

	21^{DMSO} · H ₂ O · 7 DMSO	21^{DMF} · 5 DMF
	[Zr(SO ₄)((H ₃ - <i>p</i> -ciDA) ₂) · H ₂ O · 7 DMSO	[Zr(SO ₄)((H ₃ - <i>p</i> -ciDA) ₂) · 5 DMF · 7 DMSO
Summenformel	C ₆₈ H ₁₀₀ N ₁₀ O ₂₄ S ₈ Zr	C ₆₉ H ₉₁ N ₁₅ O ₂₁ SZr
M [g mol ⁻¹]	1795.85	1555.58
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> na2 ₁
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	21.057(4), 15.234(3), 25.196(5)	35.970(7), 14.063(7), 14.676(3)
α , β , γ [°]	90, 92.25(3), 90	90, 90, 90
<i>V</i> [Å ³]	8076.2(3)	7425.3(3)
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	4 / 1	4 / 1
F(000)	3782	3200
Dichte [g cm ⁻³]	1.484	1.392
λ	Cu-K α	Cu-K α
μ [mm ⁻¹]	0.437	0.259
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.05 x 0.04	0.16 x 0.10 x 0.08
gemessene Reflexe	77863	72858
Unabhängige Reflexe	11273	8393
Reflexe [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	9334	5599
<i>R</i> _{int}	0.0610	0.1283
<i>R</i> [<i>F</i> ² <2 σ (<i>F</i> ²)]	0.0767	0.1656
w <i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.1708	0.3209
GooF	1.098	1.412
Parameter	965	608
Restraints	4	3
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	0.80, -1.38	0.45, -1.93

	22 · 3 DMF	24 ^{DMF} · 4 DMF
	[Zr(SO ₄)((H ₃ - <i>p</i> -ciCA) ₂) · 3 DMF	[[Y((H ₄ - <i>p</i> -ciDA)(ca)) ₂](AcO) ₂ · 4 DMF
Summenformel	C ₆₅ H ₈₁ N ₁₃ O ₂₁ SZr	C ₈₆ H ₁₀₄ N ₁₄ O ₂₈ Y ₂
M [g mol ⁻¹]	1482.54	1892.15
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	23.188(5), 12.609(3), 23.544(5)	13.080(3), 21.272(4), 16.952(3)
α , β , γ [°]	90, 93.47(3), 90	90, 112.69(3), 90
<i>V</i> [Å ³]	6871.0(2)	4351.5(17)
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	4 / 1	2 / ½
F(000)	3060	1980
Dichte [g cm ⁻³]	1.433	1.451
λ	Cu-K α	Cu-K α
μ [mm ⁻¹]	2.316	1.413
Kristallgröße [mm]	0.04 x 0.04 x 0.03	0.19 x 0.18 x 0.09
gemessene Reflexe	60292	22726
Unabhängige Reflexe	11593	4368
Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	7216	3112
<i>R</i> _{int}	0.0736	0.0715
<i>R</i> [<i>F</i> ² < 2 σ (<i>F</i> ²)]	0.1345	0.1075
w <i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.1962	0.2082
GooF	1.019	1.058
Parameter	759	312
Restraints	0	2
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	1.03, 0.65	1.33, -0.55

	24^{DMSO} · 4 DMSO *	44 **
	[{Y((H ₄)- <i>p</i> -ciDA)(ca)} ₂](AcO) ₂ · 4 DMSO	(H ₆)Cl _m TREN
Summenformel	*	C ₂₇ H ₃₀ N ₄ O ₆
M [g mol ⁻¹]	*	506.55
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	12.345(3), 21.312(4), 17.014(3)	10.533(2), 11.941(2), 19.913(4)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> [°]	90, 109.90(3), 90	90, 90.74(3), 90
<i>V</i> [Å ³]	4209.0(16)	2504.3(9)
<i>Z</i> / <i>Z</i> '	2 / ½	4 / 1
F(000)	1756	1072
Dichte [g cm ⁻³]	*	1.343
<i>λ</i>	Cu-K _α	Mo-K _α
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.551	0.096
Kristallgröße [mm]	0.09 x 0.05 x 0.04	0.50 x 0.24 x 0.19
gemessene Reflexe	12434	15328
Unabhängige Reflexe	1553	3501
Reflexe [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	953*	2765
<i>R</i> _{int}	0.1462	0.0461
<i>R</i> [<i>F</i> ² <2σ(<i>F</i> ²)]	0.2242	0.0628
w <i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.3636	0.1166
GooF	2.240	1.021
Parameter	198*	283
Restraints	0	0
Δ <i>ρ</i> _{max} , Δ <i>ρ</i> _{min} [e Å ⁻³]	1.03, -0.44	0.55, -0.52

* Der gemessene Kristall war sehr klein und hat schlecht gebeugt. Die verfeinerten Daten erlauben nur die Bestimmung und Diskussion der Gitterparameter und Raumgruppe, sowie die Konnektivität der Nicht-H-Atome. Das Reflexe/ Parameter-Verhältnis = 4.8 wird bereits mit der getroffenen Verfeinerung überschöpft.

** Reproduktion^[50]

	49	51
	(H ₆)Br ₃ Cl _m TREN	(H ₆)Br ₃ Me ₃ Cl _m TREN
Summenformel	C ₂₇ H ₂₇ N ₄ O ₆ Br ₃	C ₃₀ H ₃₃ N ₄ O ₆ Br ₃
M [g mol ⁻¹]	743.25	785.33
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	9.111(2), 22.785(5), 14.055(3)	11.344(2), 13.015(3), 13.169(3)
α , β , γ [°]	90, 93.00(3), 90	110.91(3), 110.12(3), 102.65(3)
<i>V</i> [Å ³]	2913.7(10)	1570.4(7)
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	4 / 1	2 / 1
<i>F</i> (000)	1480	788
Dichte [g cm ⁻³]	1.694	1.661
λ	Mo-K α	Cu-K α
μ [mm ⁻¹]	4.201	5.175
Kristallgröße [mm]	0.38 x 0.06 x 0.04	0.16 x 0.07 x 0.07
gemessene Reflexe	27335	27821
Unabhängige Reflexe	4307	4396
Reflexe [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	2847	4014
<i>R</i> _{int}	0.0944	0.0417
<i>R</i> [<i>F</i> ² <2 σ (<i>F</i> ²)]	0.1236	0.0466
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.2732	0.1213
GooF	1.083	1.112
Parameter	268	363
Restraints	0	0
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	1.98, -1.38	2.04, -0.75

	[Ti(c-Ca) 44 (dmso)] · DMSO	[Ti(H ₃) 44] ₂ [MnCl ₄] · 4 DMSO *
	[Ti(c-Ca) _{ci} m _{tren} (dmso)] · DMSO	[Ti(H ₆) _{ci} m _{TREN}] · 4 DMSO
Summenformel	C ₃₁ H ₃₆ N ₄ O ₈ S ₂ CaTi	C ₆₂ H ₅₄ N ₈ O ₁₆ S ₄ Cl ₄ Ti ₂ Mn
M [g mol ⁻¹]	595.79	1593.14
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	13.649(3), 14.766(3), 17.200(3)	9.970(2), 31.877(6), 11.597(2)
α , β , γ [°]	90, 105.80(3), 90	90, 98.98(3), 90
<i>V</i> [Å ³]	3335.5(12)	3640.5(13)
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	4 / 1	2 / ½
F(000)	1552	1627
Dichte [g cm ⁻³]	1.483	1.453
λ	Cu-K α	Cu-K α
μ [mm ⁻¹]	0.591	6.014*
Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.10 x 0.05	0.16 x 0.10 x 0.09
gemessene Reflexe	33336	45512
Unabhängige Reflexe	3557	1928
Reflexe [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	2345	1419
<i>R</i> _{int}	0.0555	0.1432
<i>R</i> [<i>F</i> ² <2 σ (<i>F</i> ²)]	0.1063	0.1785
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.1191	0.3778
GooF	1.004	1.071
Parameter	237	178*
Restraints	0	0
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	0.53, -0.38	0.16/ -0.10

* Der gemessene Kristall absorbierte stark und hat daher schlecht gebeugt. Die verfeinerten Daten erlauben über die Bestimmung und Diskussion der Gitterparameter und Raumgruppe, sowie die Konnektivität der Nicht-H-Atome. Das Reflexe/ Parameter-Verhältnis = 8.0 genügt gerade noch für die Diskussion der iminischen Protonen.

	61	[Ti(c-Ca) 49 (dmsO)] · DMSO
	[{Ti(ca)(c-Zn)(H ₂)-Ltren}] ₂ · 2 DMSO	[Ti(c-Ca)Br ₃ ci _m tren(dmsO)] · DMSO
Summenformel	C ₅₈ H ₆₄ N ₈ O ₁₆ S ₂ Ti ₂ Zn ₂	C ₃₁ H ₃₃ N ₄ O ₈ S ₂ CaTiBr ₃
M [g mol ⁻¹]	1419.83	975.39
Kristallsystem	monoklin	monoklin**
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ // TWIN (Inversion)	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i> **
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	11.417(2), 18.763(4), 14.416(3)	21.545(4), 14.486(3), 25.034(5)
α , β , γ [°]	90, 104.86(3), 90	90, 90.00(3), 90**
<i>V</i> [Å ³]	2984.8(11)	7813.2(30)
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	2 / 1	8 / 2
F(000)	1346	3872
Dichte [g cm ⁻³]	1.514	1.658
λ	Cu-K α	Cu-K α
μ [mm ⁻¹]	4.408*	8.034**
Kristallgröße [mm]	0.08 x 0.07 x 0.06*	0.24 x 0.23 x 0.20
gemessene Reflexe	40565	59.698
Unabhängige Reflexe	4175*	10395
Reflexe [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	2439	6534
<i>R</i> _{int}	0.0904	0.1209
<i>R</i> [<i>F</i> ² <2 σ (<i>F</i> ²)]	0.1656	0.1529
w <i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.2914	0.3664
GooF	1.035	2.304
Parameter	314*	762
Restraints	3	0
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	0.74, -1.09	3.44, -1.00**

* Die Kristalle der Verbindung [{Ti(ca)(c-Zn)((H₂)-Ltren)}₂] · 2 DMSO (**61**) liegen eigentlich mit der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*c* und zwei Molekülen in der Elementarzelle vor. Allerdings war eine Lösung der Struktur nur möglich, indem der Symmetrieabstieg von *P*₂₁/*c* auf *P*₂₁ vorgenommen und gleichzeitig ein Zwillingsgesetz (Inversion) angewendet wurde. Ursache ist wahrscheinlich eine Fehlordnung der Lösungsmittelmoleküle. Die angegebenen Gitterparameter von **61** entsprechen deshalb der Lösung in *P*₂₁. Der gemessene Kristall zeigte eine relative starke Absorption, war zudem klein und hat daher nicht optimal gebeugt. Die verfeinerten Daten erlauben die Bestimmung und Diskussion der Gitterparameter und Raumgruppe, sowie die einfache Konnektivität der Nicht-H-Atome. Das Reflexe/ Parameter-Verhältnis = 7.8 genügt gerade noch für die Diskussion der aminischen Protonen, der partiell zersetzten Liganden.

** Der gemessene Kristall zeigte absorbierte stark, war darüber mehrfach meroedrisch verzwillingt. Die verfeinerten Gitterparameter liegen mit einem monoklinen Winkel von 90.00(3)° vor. Die nicht-koordinierenden DMSO-Moleküle wurde mittels Squeeze-Funktion bestimmt und anschließend entfernt. Eine weitere meroedrisch Verzwillingung kann nicht ausgeschlossen werden, da die verfeinerte Zelle mit *Z'*=2 und noch weiterer Restelektronendichte vorliegt. Das Reflexe/ Parameter-Verhältnis = 8.6 ist bereits ausgeschöpft, sodass eine Diskussion nur auf Grundlage der vorliegenden Daten möglich ist.

	[(c-Mn)51]	[Ti(c-Ca)45] · 3 DMSO
	[(c-Mn)Br ₃ Me ₃ Ci _m tren]	[Ti(c-Ca)(H ₃)ca _m tren] · 3 DMSO
Summenformel	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ O ₆ MnBr ₃	C ₃₃ H ₄₈ N ₄ O ₉ S ₃ CaTi
M [g mol ⁻¹]	837.25	828.92
Kristallsystem	triklin	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>R</i> $\bar{3}$
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
a, b, c [Å]	11.816(2), 12.457(3), 12.900(3)	16.133(2), 16.133(2), 24.915(5)
α , β , γ [°]	104.15(3), 104.73(3), 113.29(3)	90, 90, 120
V [Å ³]	1554.5(6)	5602.0(2)
Z / Z'	2 / 1	6 / $\frac{1}{3}$
F(000)	832	2616
Dichte [g cm ⁻³]	1.789	1.474
λ	Cu-K α	Cu-K α
μ [mm ⁻¹]	8.393	0.592
Kristallgröße [mm]	0.19 x 0.11 x 0.08	0.09 x 0.09 x 0.03
gemessene Reflexe	28062	14193
Unabhängige Reflexe	5762	875
Reflexe [I > 2 σ (I)]	3521	691
<i>R</i> _{int}	0.0545	0.0610
<i>R</i> [F ² < 2 σ (F ²)]	0.1140	0.0783
w <i>R</i> (F ²)	0.1388	0.1574
GooF	0.961	1.027
Parameter	349	67
Restraints	0	0
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	1.35/ -0.75	0.45, -0.31

	[Ti(H ₃) 45][Ti(c-Na) 45] · 6 DMSO	[Ti(H ₂) 50] · 5 MeOH
	[Ti(H ₆)ca _m tren] ⁺	[Ti(H ₅)Br ₃ ca _m TREN]
	[Ti(c-Na)(H ₃)ca _m -tren] ⁻ · 6 DMSO	
Summenformel	C ₆₆ H ₉₉ N ₈ O ₁₈ NaS ₆ Ti ₂	C ₃₂ H ₄₉ N ₄ O ₁₁ TiBr ₃
M [g mol ⁻¹]	1603.68	859.21
Kristallsystem	trigonal	monoklin
Raumgruppe	<i>R</i> 3	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	15.762(2), 15.762(2), 26.520(5)	8.860(2), 25.575(5), 17.045(4)
α , β , γ [°]	90, 90, 120	90, 95.99(3), 90
<i>V</i> [Å ³]	5706(2)	3976.7(14)
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	3 / 1/3	4 / 1
F(000)	2538	1703
Dichte [g cm ⁻³]	1.400	1.435
λ	Cu-K α	Cu-K α
μ [mm ⁻¹]	3.976	6.834
Kristallgröße [mm]	0.13 x 0.12 x 0.10	0.18 x 0.06 x 0.04
gemessene Reflexe	18676	36846
Unabhängige Reflexe	2444	5961
Reflexe [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	1432	2780
<i>R</i> _{int}	0.1144	0.1342
<i>R</i> [<i>F</i> ² <2 σ (<i>F</i> ²)]	0.1334	0.2454
w <i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.1805	0.3234
GooF	0.937	1.475
Parameter	143	242
Restraints	1	0
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	0.64, -0.43	2.28, -1.19

	$[\{\text{Ti}(\text{Zn}50)\}_2] \cdot 6 \text{ DMSO}$	$[\{\text{Ti}(\text{Zn}50)\}_2] \cdot 6 \text{ DMSO}$
	$[\{\text{Ti}(\text{Zn}((\text{H}_3)\text{-Br}_3\text{camtren}))\}_2] \cdot 6 \text{ DMSO}$	$[\{\text{Ti}(\text{Zn}((\text{H}_3)\text{-Br}_3\text{camtren}))\}_2] \cdot 6 \text{ DMSO}$
Summenformel	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_9\text{S}_3\text{TiZnBr}_3$	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_9\text{S}_3\text{TiZnBr}_3$
M [g mol ⁻¹]	1009.76	1085.87
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
a, b, c [Å]	10.715(2), 25.210(5), 15.454(3)	13.155(3), 13.234(3), 13.427(3)
α, β, γ [°]	90, 93.02(3), 90	63.58(3), 81.17(3), 85.35(3)
V [Å ³]	4168.7(14)	2068.3(9)
Z / Z'	2 / ½	1 / ½
F(000)	2012	1086
Dichte [g cm ⁻³]	1.609	1.744
λ	Cu-K _α	Cu-K _α
μ [mm ⁻¹]	7.049	7.437
Kristallgröße [mm]	0.23 x 0.06 x 0.02	0.15 x 0.06 x 0.04
gemessene Reflexe	26791	13731
Unabhängige Reflexe	6920	5959
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5791	4835
R_{int}	0.0494	0.0624
$R[F^2 < 2\sigma(F^2)]$	0.0566	0.0773
wR(F ²)	0.1440	0.1633
GooF	1.026	1.042
Parameter	498	486
Restraints	36	0
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.46 / -0.23	2.12. -0.74

Tabelle A 2: Liste der Wasserstoffbrücken in **21** · 5 DMF.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	∠ D-H...A [°]
N ^{12B}	H ^{12B}	O ¹²⁵	0.860(1)	2.199(6)	132.1(3)
N ^{16B}	H ^{16B}	O ¹⁶⁵	0.860(1)	2.135(6)	130.1(2)
N ^{22B}	H ^{22B}	O ²²⁵	0.860(1)	1.924(5)	134.8(4)
N ^{26B}	H ^{26B}	O ²⁶⁵	0.860(1)	2.004(4)	134.6(4)
N ^{12B}	H ^{12B}	O ¹⁰⁴	0.860(1)	2.257(6)	140.0(5)
N ^{22B}	H ^{22B}	O ¹⁰³	0.860(1)	2.345(7)	127.1(3)
N ^{16B}	H ^{16B}	O ¹⁰²	0.860(1)	1.988(6)	151.0(4)
N ^{26B}	H ^{26B}	O ¹⁰¹	0.860(1)	2.156(5)	147.3(2)
O ¹⁶⁶	H ¹⁶⁶	O ²²⁶	0.841(1)	1.865(5)	147.3(5)
O ²⁶⁶	H ²⁶⁶	O ¹²⁶	0.842(1)	1.788(6)	173.4(3)
N ^{12A}	H ^{12A}	O ¹⁰⁴	0.860(1)	2.075(6)	137.2(3)
N ^{22A}	H ^{22A}	O ¹⁰³	0.860(1)	2.259(7)	154.6(1)

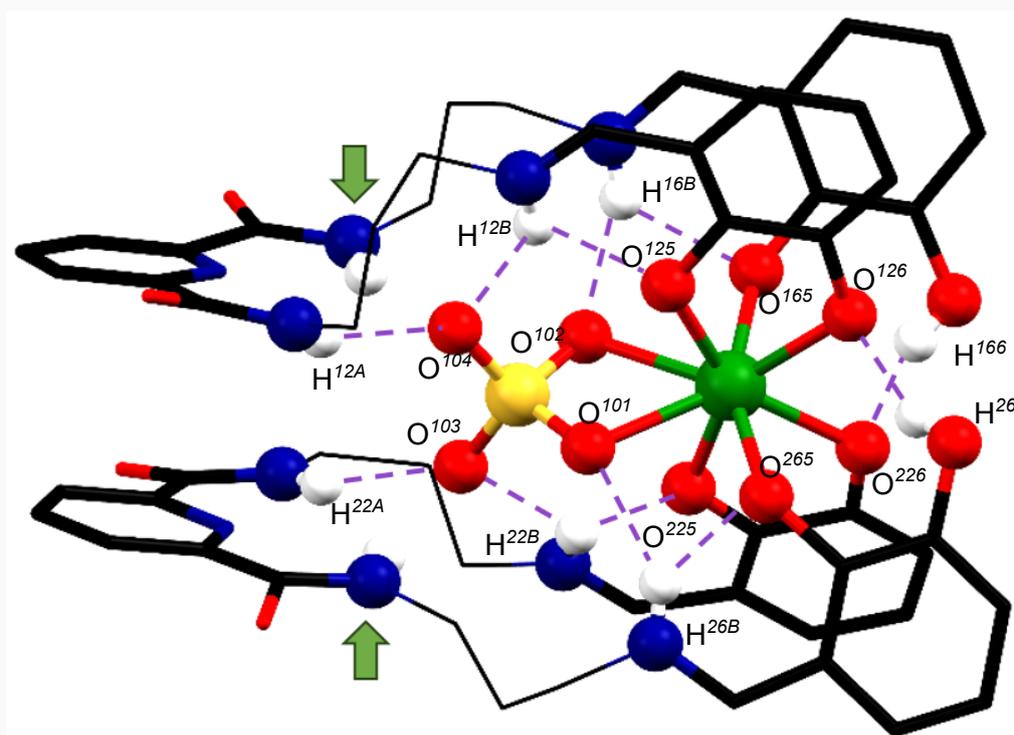
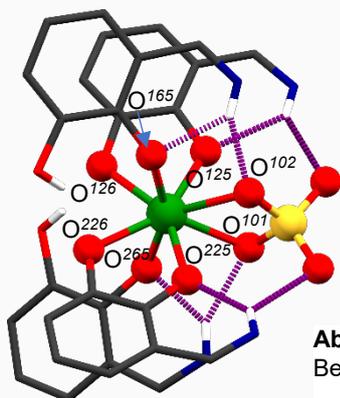


Abbildung A 37: Darstellung der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **21**^{DMF} · 5 DMF. Darstellung der Wasserstoffbrücken durch lila gestrichelte Linien und Kugeln für die beteiligten Atom der jeweiligen Wasserstoffbrücken. Die Propylenlinkern sind für eine bessere Übersichtlichkeit im Drahtmodell gezeigt, die übrigen Wasserstoffatome und kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

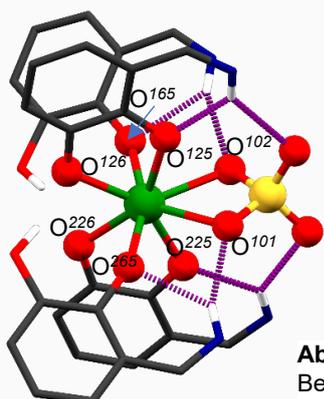
Tabelle A 3: Vergleich der beobachtete Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Zr(IV) in $21^{\text{DMSO}} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 7 \text{ DMSO}$ und idealer Polyederwinkel für die Koordinationszahl KoZ = 8.^[74]



Winkel	Werte ideales Polyeder			Beobachtete Werte	
	DOD [°]	QAP[°]	ZÜTP[°]	Ebenen	α [°]
1(57)3	29.5	0.0	21.8	$\text{O}^{226}(\text{O}^{225}\text{O}^{165})\text{O}^{102}$	23.8
2(68)4	29.5	52.4	48.2	$\text{O}^{265}(\text{O}^{126}\text{O}^{101})\text{O}^{126}$	28.8
2(58)3	29.5	52.4	48.2	$\text{O}^{265}(\text{O}^{225}\text{O}^{101})\text{O}^{102}$	48.7
1(67)4	(29.5)	0.0	0.0	$\text{O}^{226}(\text{O}^{126}\text{O}^{165})\text{O}^{126}$	55.0
φ	0.0	24.5	14.1	-	23.7

Abbildung A 38: Ausrichtung der Donoratome der koordinativen Bindungen für die Bestimmung der Koordinationsumgebung an $21^{\text{DMSO}} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 7 \text{ DMSO}$.

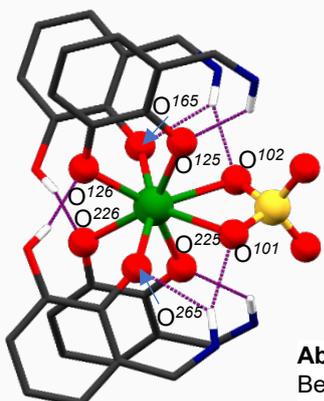
Tabelle A 4: Vergleich der beobachtete Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Zr(IV) in $21^{\text{DMF}} \cdot 5 \text{ DMF}$ und idealer Polyederwinkel für die Koordinationszahl KoZ = 8.^[74]



Winkel	Werte ideales Polyeder			Beobachtete Werte	
	DOD [°]	QAP[°]	ZÜTP[°]	Ebenen	α [°]
1(57)3	29.5	0.0	21.8	$\text{O}^{226}(\text{O}^{225}\text{O}^{165})\text{O}^{102}$	24.6
2(68)4	29.5	52.4	48.2	$\text{O}^{265}(\text{O}^{126}\text{O}^{101})\text{O}^{126}$	26.0
2(58)3	29.5	52.4	48.2	$\text{O}^{265}(\text{O}^{225}\text{O}^{101})\text{O}^{102}$	33.3
1(67)4	29.5	0.0	0.0	$\text{O}^{226}(\text{O}^{126}\text{O}^{165})\text{O}^{126}$	35.1
φ	0.0	24.5	14.1	-	0.2

Abbildung A 39: Ausrichtung der Donoratome der koordinativen Bindungen für die Bestimmung der Koordinationsumgebung an $21^{\text{DMF}} \cdot 5 \text{ DMF}$.

Tabelle A 5: Vergleich der beobachtete Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Zr(IV) in $21 \cdot 5 \text{ DMF}$ und idealer Polyederwinkel für die Koordinationszahl KoZ = 8.^[74]



Winkel	Werte ideales Polyeder			Beobachtete Werte	
	DOD [°]	QAP[°]	ZÜTP[°]	Ebenen	α [°]
1(57)3	(29.5)	0.0	21.8	$\text{O}^{226}(\text{O}^{225}\text{O}^{165})\text{O}^{102}$	55.2
2(68)4	29.5	(52.4)	48.2	$\text{O}^{265}(\text{O}^{126}\text{O}^{101})\text{O}^{126}$	78.1
2(58)3	29.5	(52.4)	48.2	$\text{O}^{265}(\text{O}^{225}\text{O}^{101})\text{O}^{102}$	72.5
1(67)4	(29.5)	0.0	0.0	$\text{O}^{226}(\text{O}^{126}\text{O}^{165})\text{O}^{126}$	66.4
φ	0.0	24.5	14.1	-	18.1

Abbildung A 40: Ausrichtung der Donoratome der koordinativen Bindungen für die Bestimmung der Koordinationsumgebung an $22 \cdot 3 \text{ DMF}$.

Tabelle A 6: Liste der Wasserstoffbrücken in **22** · 3 DMF.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	∠ D-H...A [°]
N ^{12B}	H ^{12B}	O ¹²⁵	0.860(1)	2.058(3)	131.8(5)
N ^{16B}	H ^{16B}	O ¹⁶⁵	0.860(1)	2.154(4)	128.8(3)
N ^{22B}	H ^{22B}	O ²²⁵	0.860(1)	2.031(6)	131.9(4)
N ^{26B}	H ^{26B}	O ²⁶⁵	0.860(1)	2.115(5)	128.9(8)
N ^{12A}	H ^{12A}	O ¹⁰⁴	0.860(1)	2.129(6)	140.3(4)
N ^{16A}	H ^{16A}	O ¹⁰⁴	0.860(1)	2.247(4)	155.7(2)
N ^{22A}	H ^{22A}	O ¹⁰³	0.860(1)	2.059(6)	146.8(4)
N ^{26A}	H ^{26A}	O ¹⁰³	0.860(1)	2.248(4)	155.9(1)
O ¹⁶⁶	H ¹⁶⁶	O ²²⁶	0.725(1)	1.790(3)	163.6(3)
O ²⁶⁶	H ²⁶⁶	O ¹²⁶	0.848(1)	1.950(7)	168.6(5)
N ^{16B}	H ^{16B}	O ¹⁰²	0.860(1)	2.043(4)	154.6(5)
N ^{26B}	H ^{26B}	O ¹⁰¹	0.860(1)	2.030(5)	153.8(4)

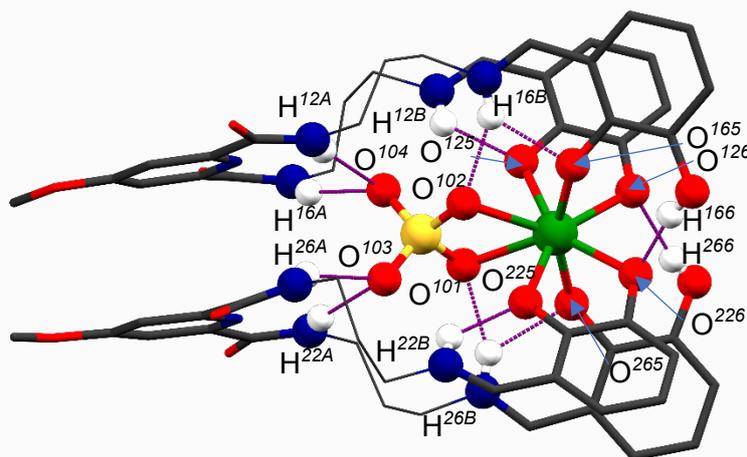


Abbildung A 41: Darstellung der Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **22** · 3 DMF. Darstellung der Wasserstoffbrücken durch lila gestrichelte Linien und Kugeln für die beteiligten Atom der jeweiligen Wasserstoffbrücken. Die Propylenlinkern sind für eine bessere Übersichtlichkeit im Drahtmodell gezeigt, die übrigen Wasserstoffatome und cokrystallisierten Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

Tabelle A 7: Liste der Wasserstoffbrücken am Sulfation Nr 1 in der Kristallstruktur von **10p** · H₂SO₄.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H···A [Å]	∠ D-H···A [°]
N ^{12B}	H ¹²¹	O ¹¹	0.89(1)	1.915(5)	164.4(4)
N ^{16B}	H ¹⁶¹	O ¹²	0.89(1)	1.919(5)	166.7(7)
N ^{26B}	H ²⁶²	O ¹²	0.89(1)	1.878(9)	163.4(5)
N ^{12A}	H ^{12A}	O ¹³	0.86(1)	2.118(6)	152.9(8)
N ^{16A}	H ^{16B}	O ¹³	0.86(1)	2.090(6)	153.6(6)
O ¹²⁶	H ²²²	O ¹⁴	0.89(1)	1.828(8)	165.4(6)
O ^{12B'}	H ^{123'}	O ¹⁴	0.89(1)	1.955(7)	167.2(5)

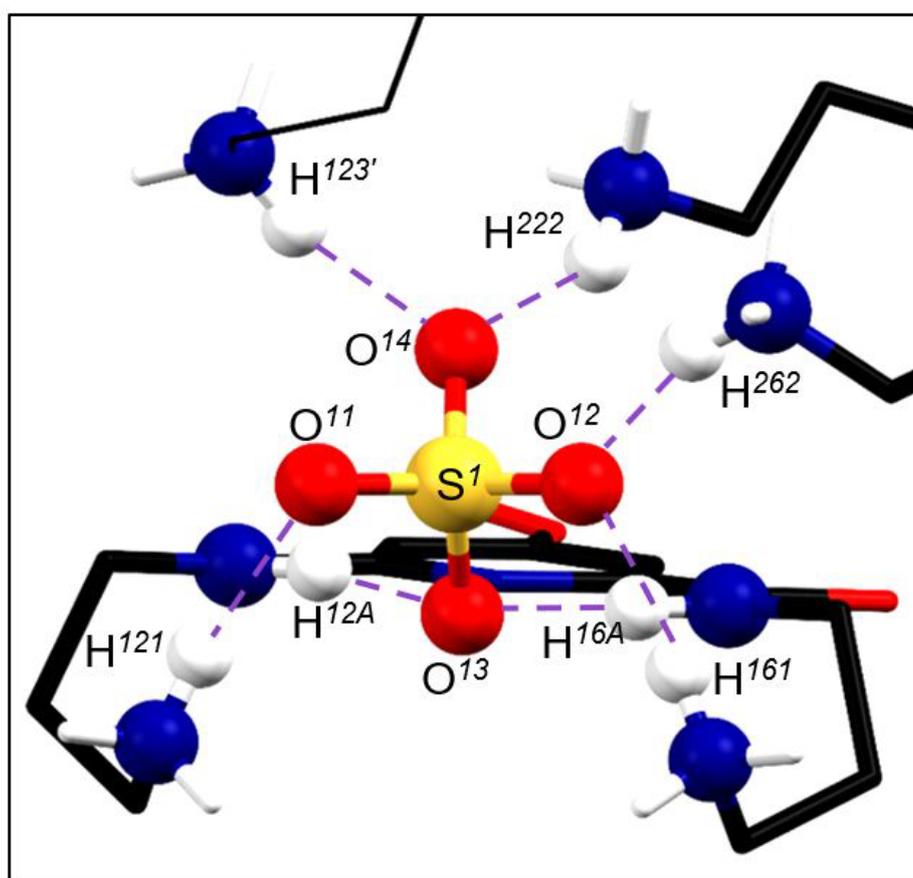


Abbildung A 42: Darstellung der Wasserstoffbrücken am Sulfation Nr 1 in der Kristallstruktur von **10p** · H₂SO₄. Darstellung der Wasserstoffbrücken durch lila gestrichelte Linien und Kugeln für die beteiligten Atom der jeweiligen Wasserstoffbrücken. Symmetrieäquivalente Moleküle sind Drahtmodell dargestellt.

Tabelle A 8: Liste der Wasserstoffbrücken am Sulfation Nr 2 in der Kristallstruktur von **10p** · H₂SO₄.

Donor	H	Akzeptor	D-H [Å]	H···A [Å]	∠ D-H···A [°]
N ^{22B}	H ²²¹	O ²¹	0.89(1)	1.883(5)	172.5(5)
N ^{12B}	H ¹²²	O ²¹	0.89(1)	1.906(7)	157.6(3)
N ^{26B}	H ²⁶¹	O ²²	0.89(1)	1.852(8)	170.3(5)
N ^{22A}	H ^{22A}	O ²³	0.86(1)	2.270(4)	156.6(5)
N ^{26A}	H ^{26B}	O ²³	0.86(1)	2.113(4)	150.1(4)
N ^{16B}	H ¹⁶²	O ²⁴	0.89(1)	1.764(5)	177.8(9)
N ^{26B'}	H ^{263'}	O ²⁴	0.89(1)	1.926(5)	173.8(9)

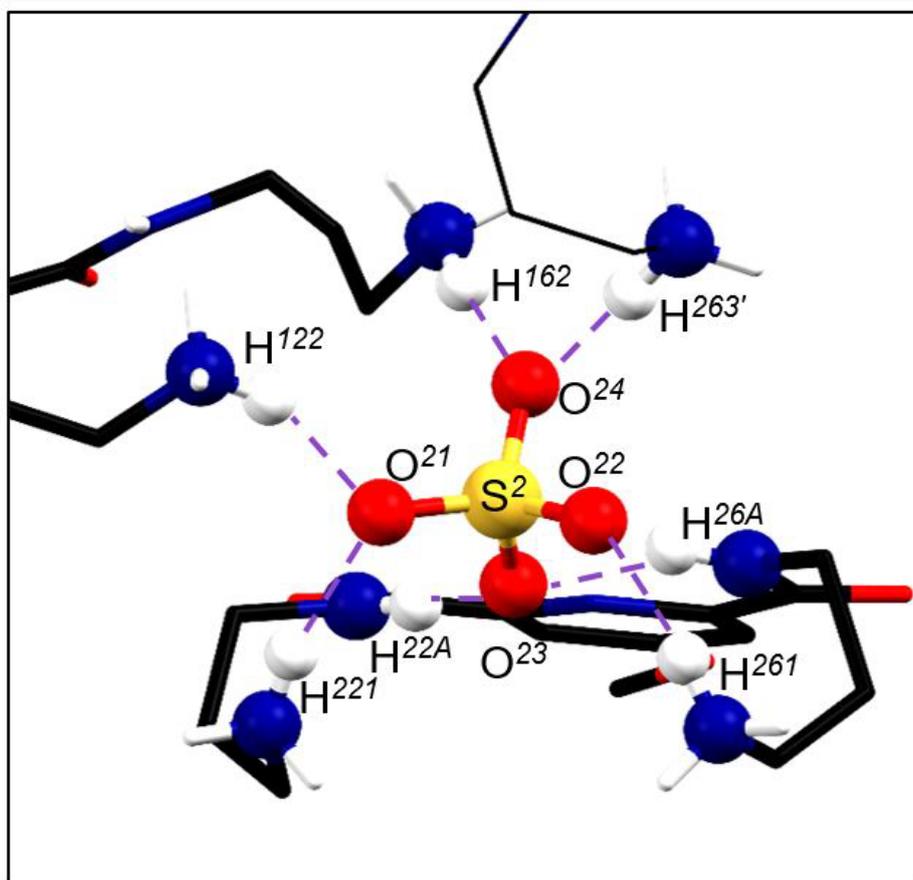
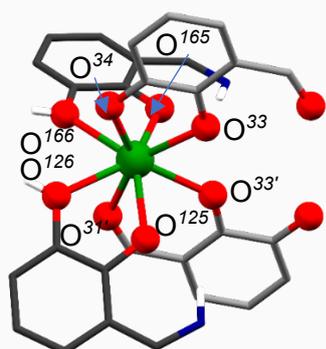


Abbildung A 43: Darstellung der Wasserstoffbrücken am Sulfation Nr 2 in der Kristallstruktur von **10p** · H₂SO₄. Darstellung der Wasserstoffbrücken durch lila gestrichelte Linien und Kugeln für die beteiligten Atom der jeweiligen Wasserstoffbrücken. Symmetrieäquivalente Moleküle sind Drahtmodell dargestellt.

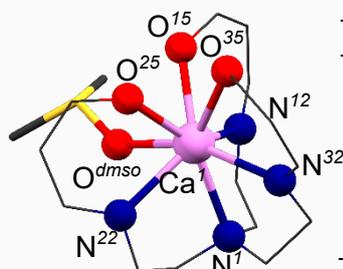
Tabelle A 9: Vergleich der beobachtete Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Y(III) in $24 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{DMF}$ und idealer Polyederwinkel für die Koordinationszahl $\text{KoZ} = 8$.^[74]



Winkel	Werte ideales Polyeder			Beobachtete Werte	
	DOD [°]	QAP[°]	ZÜTP[°]	Ebenen	α [°]
1(57)3	29.5	0.0	21.8	$\text{O}^{34}(\text{O}^{33}\text{O}^{126})\text{O}^{125}$	26.4
2(68)4	29.5	52.4	48.2	$\text{O}^{165}(\text{O}^{166}\text{O}^{33'})\text{O}^{31'}$	55.7
2(58)3	29.5	52.4	48.2	$\text{O}^{165}(\text{O}^{33}\text{O}^{33'})\text{O}^{125}$	68.4
1(67)4	(29.5)	0.0	0.0	$\text{O}^{34}(\text{O}^{166}\text{O}^{126})\text{O}^{31'}$	59.5
φ	0.0	(24.5)	14.1	-	47.0

Abbildung A 44: Koordinationsumgebungen von Y(III) in $24 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{DMF}$. Die Kohlenstoffatome der ca^{2-} -Coliganden sind für die bessere Übersichtlichkeit in grau dargestellt.

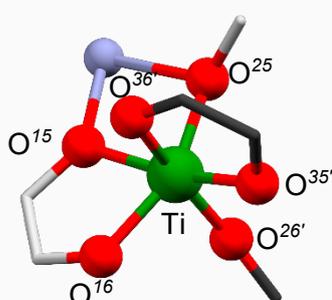
Tabelle A 10: Vergleich der beobachtete Flächenwinkel in der Koordinationsumgebung von Ca(II) in $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{49}(\text{dmsO})] \cdot 2 \text{DMSO}$ und idealer Polyederwinkel für die KoZ acht.^[74]



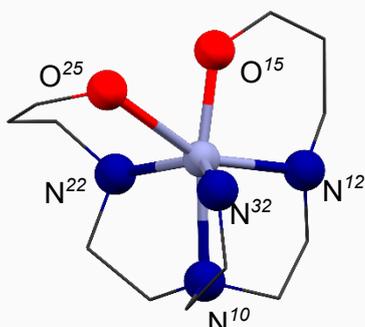
Winkel	Werte ideales Polyeder			Beobachtete Werte	
	DOD [°]	QAP[°]	ZÜTP[°]	Ebenen	α [°]
1(57)3	29.5	0.0	21.8	$\text{N}^1(\text{N}^{32}\text{N}^{12})\text{O}^{35}$	43.3(7)
2(68)4	29.5	52.4	48.2	$\text{N}^{22}(\text{O}^{\text{dmsO}}\text{O}^{25})\text{O}^{15}$	61.2(5)
2(58)3	29.5	52.4	48.2	$\text{N}^{22}(\text{N}^{32}\text{O}^{25})\text{O}^{15}$	11.1(5)
1(67)4	29.5	0.0	0.0	$\text{N}^1(\text{O}^{\text{dmsO}}\text{N}^{12})\text{O}^{35}$	36.0(6)
φ	0.0	24.5	14.1	-	24.4(6)

Abbildung A 45: Koordinationsumgebung der Ca(II)-Kation am Beispiel von Ca^1 in $[\text{Ti}(\text{c-Ca})\mathbf{49}(\text{dmsO})] \cdot 2 \text{DMSO}$.

Tabelle A 11: Ti-O-Bindungsabstände sowie Zn-N- und Zn-O-Abstände in $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{DMSO}$ [in $\text{P}\bar{1}$].



d	[Å]
Ti - O^{15}	2.090(5)
Ti - O^{16}	1.967(4)
Ti - O^{25}	1.950(4)
Ti - $\text{O}^{26'}$	1.847(4)
Ti - $\text{O}^{35'}$	1.917(5)
Ti - $\text{O}^{36'}$	2.013(4)



d	[Å]	α	[°]
Zn - O^{15}	2.052(5)	$\text{O}^{15} - \text{Zn} - \text{N}^{10}$	169.5(1)
Zn - O^{25}	2.148(4)	$\text{N}^{12} - \text{Zn} - \text{N}^{22}$	114.6(2)
Zn - N^{12}	2.098(5)	$\text{N}^{12} - \text{Zn} - \text{N}^{32}$	132.6(2)
Zn - N^{22}	2.084(5)	$\text{N}^{22} - \text{Zn} - \text{N}^{32}$	103.9(2)
Zn - N^{32}	2.099(6)	$\text{O}^{25} - \text{Zn} - \text{N}^{22}$	77.8(2)
Zn - N^{10}	2.110(6)	$\text{O}^{25} - \text{Zn} - \text{O}^{15}$	64.3(2)

Abbildung A 46: Koordinationsumgebung (oben) am Ti(IV)-Kation und (unten) der Zn(II)-Kationen in $[\{\text{Ti}(\text{Zn}\mathbf{50})\}_2] \cdot 6 \text{DMSO}$ [in $\text{P}\bar{1}$]. Die Kohlenstoffatome eines Liganden sind für eine einfache Unterscheidung in grau dargestellt.

7.4 EDX-Messungen

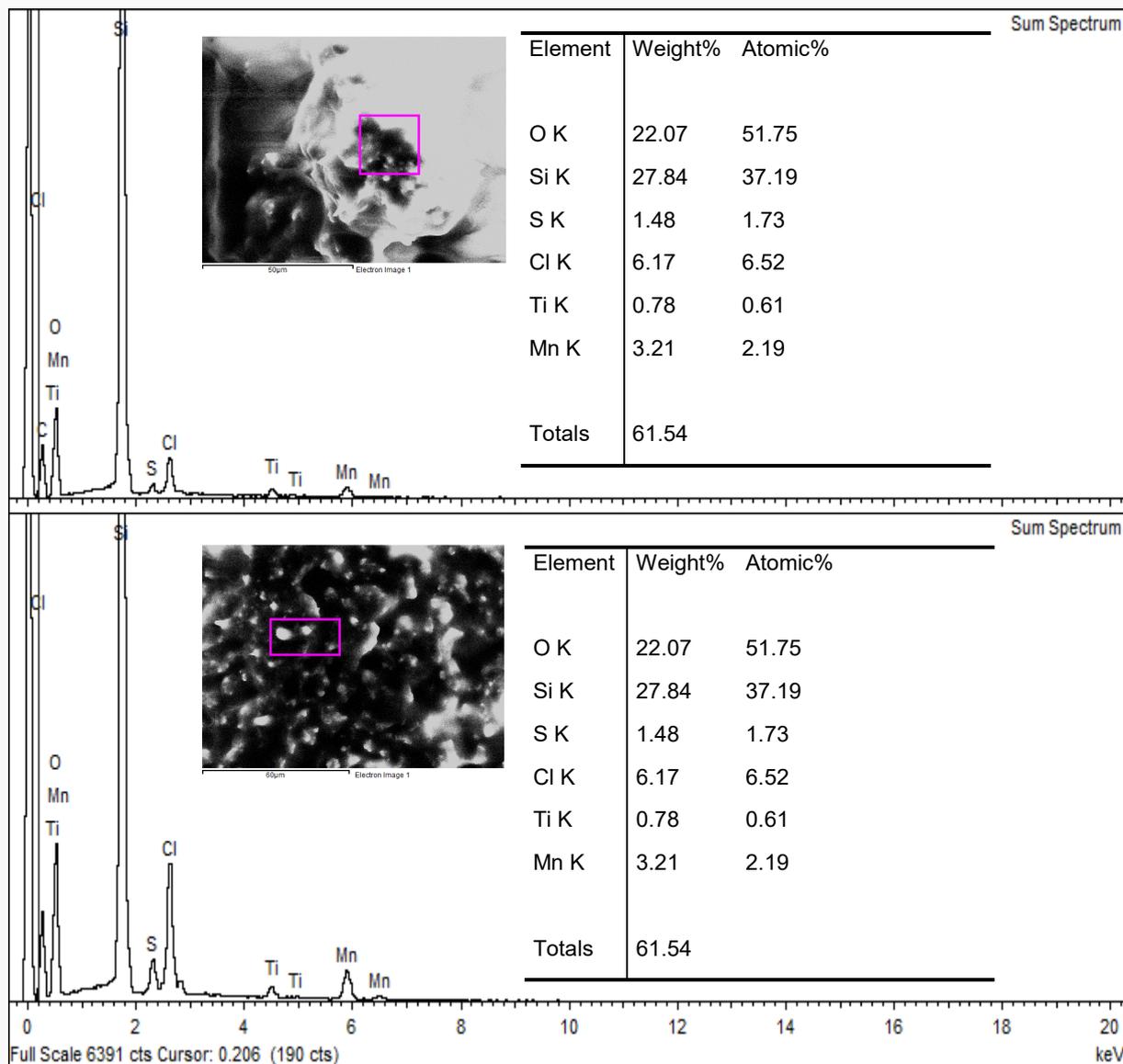


Abbildung A 47: Ergebnisse EDX-Messung der Kristalle von Verbindung $[\text{Ti}(\text{H}_3\mathbf{44})_2[\text{MnCl}_4] \cdot 2 \text{ DMSO}$.

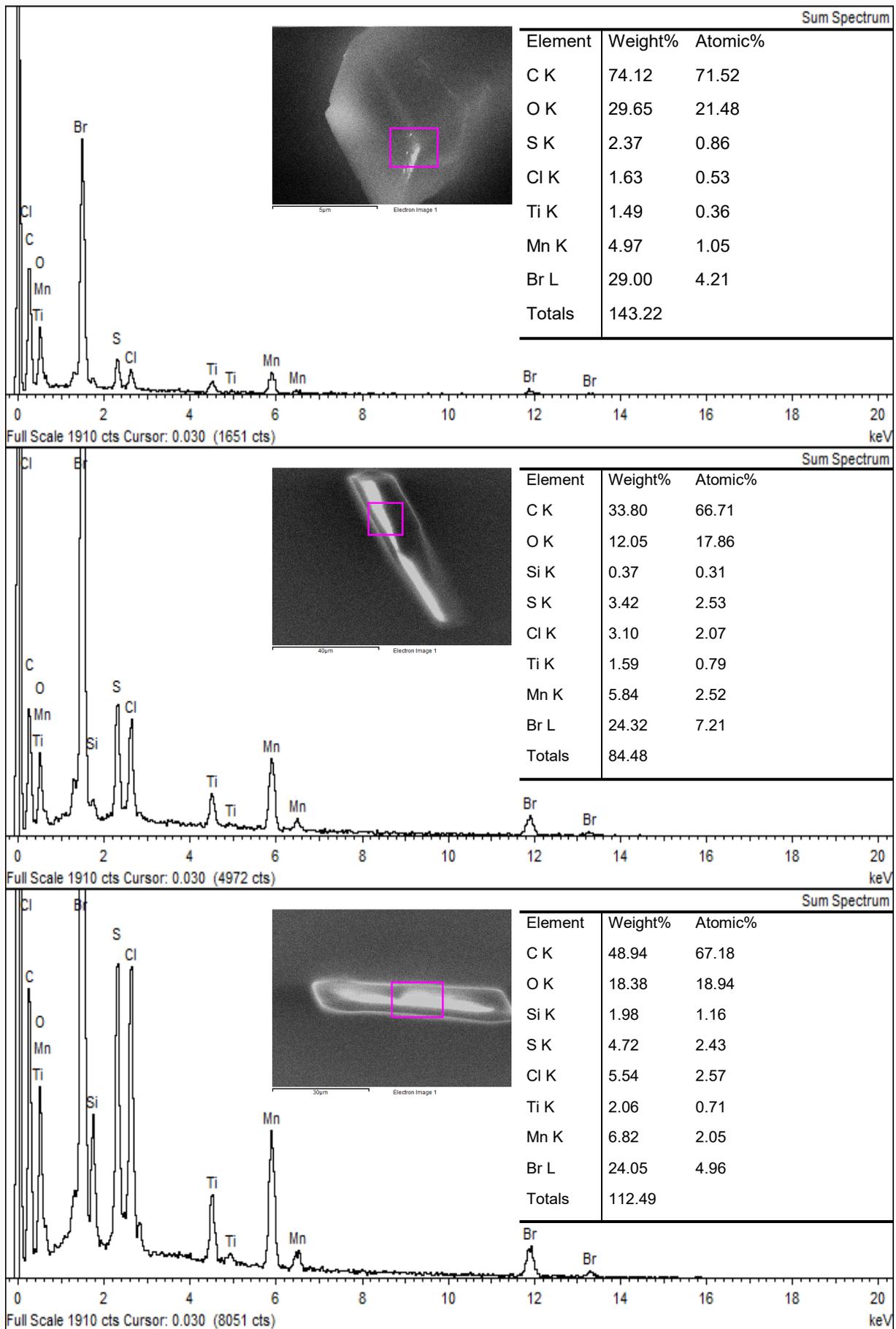


Abbildung A 48: Ergebnisse EDX-Messung der Kristalle von Verbindung [(c-Mn)51].

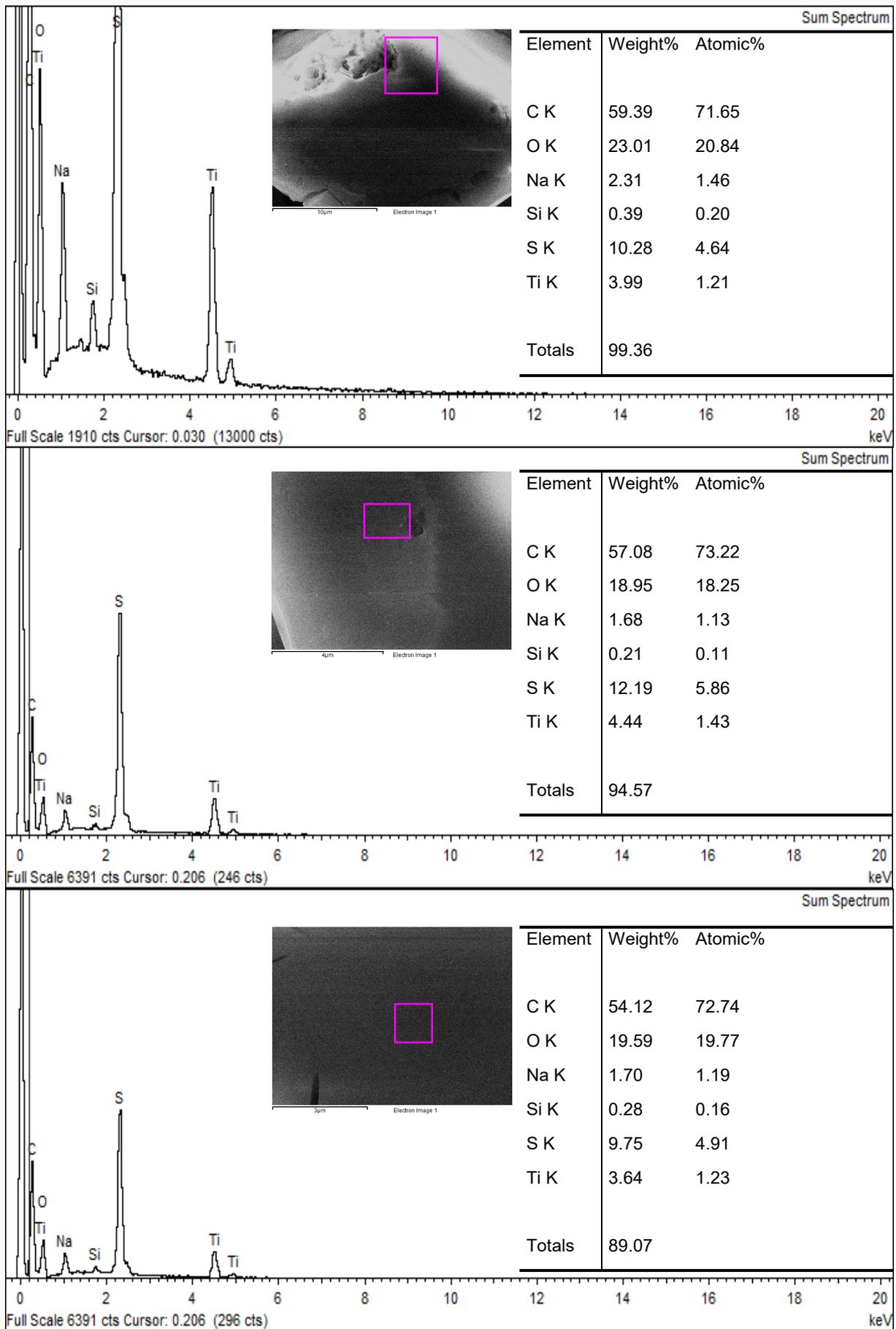


Abbildung A 49: Ergebnisse EDX-Messung der Kristalle von Verbindung $[\text{Ti}(\text{H}_3)45][\text{Ti}(\text{c-Na})45] \cdot 2 \text{ DMSO}$.

7.5 ESI-Massenspektrometrie

Die Abbildung der folgenden ESI-MS-Spektren erfolgt mit der Angaben, ob die Messung am *Institut für Anorganische Chemie (IAC)* oder *Institut für Organische Chemie (IOC)* erfolgte ist.

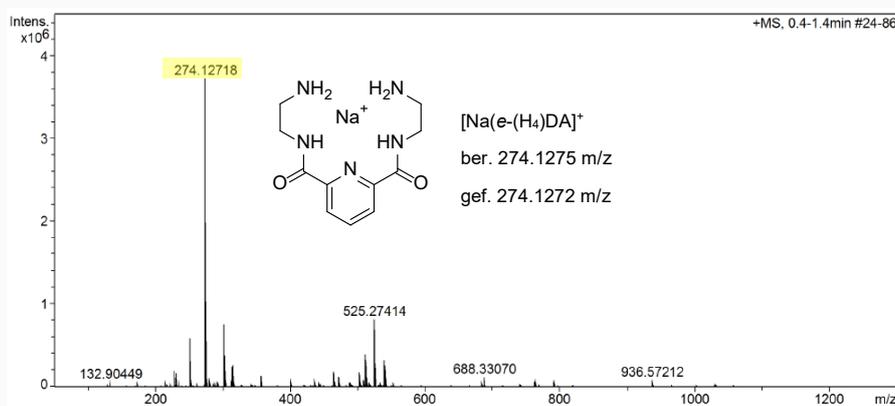


Abbildung A 50: ESI-MS-Spektrum (pos.) von e-(H₄)DA (6e) (IAC).

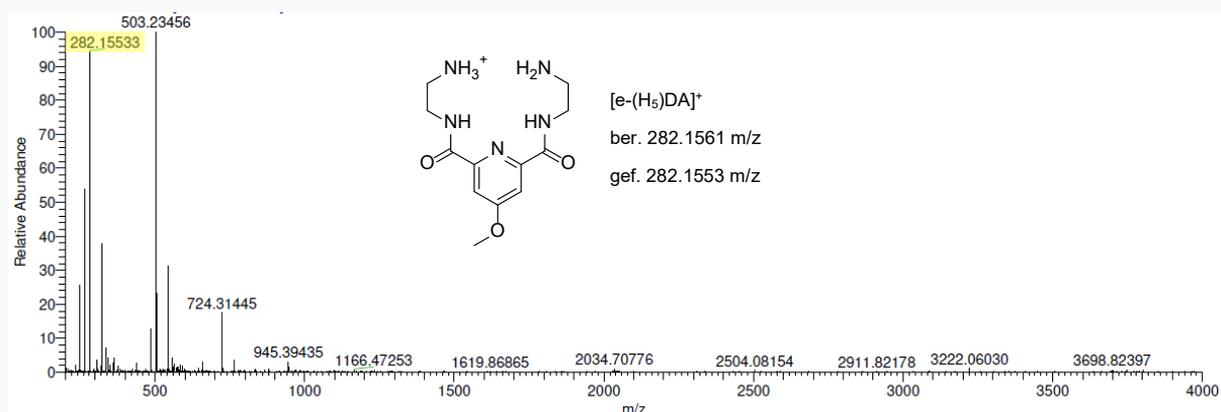


Abbildung A 51: ESI-MS-Spektrum (pos.) von e-(H₄)CA (10e) (IOC).

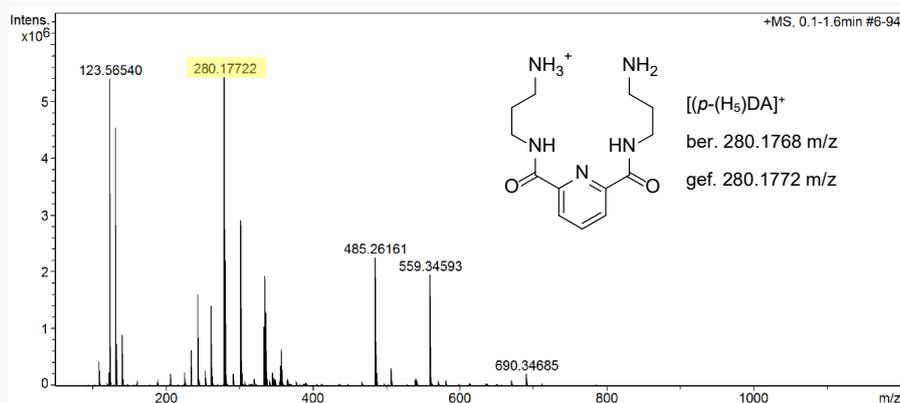


Abbildung A 52: ESI-MS-Spektrum (pos.) von p-(H₄)DA (5p) (IAC).

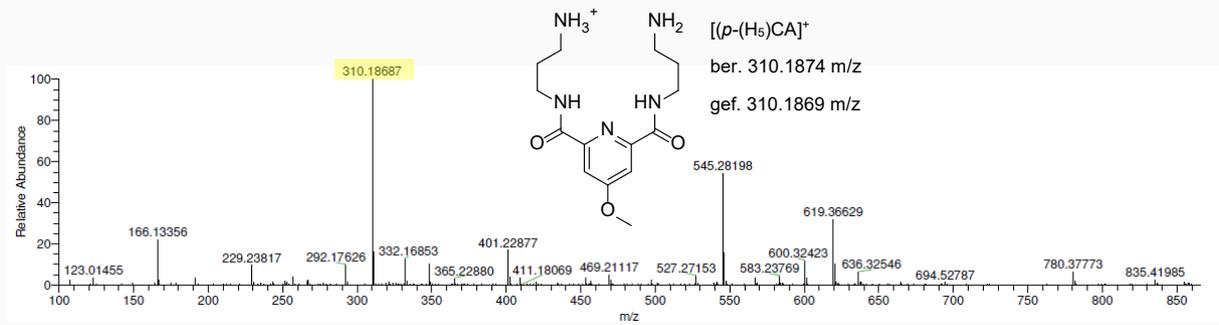


Abbildung A 53: ESI-MS-Spektrum (pos.) von *p*-(H₄)CA (**10p**) (IOC).

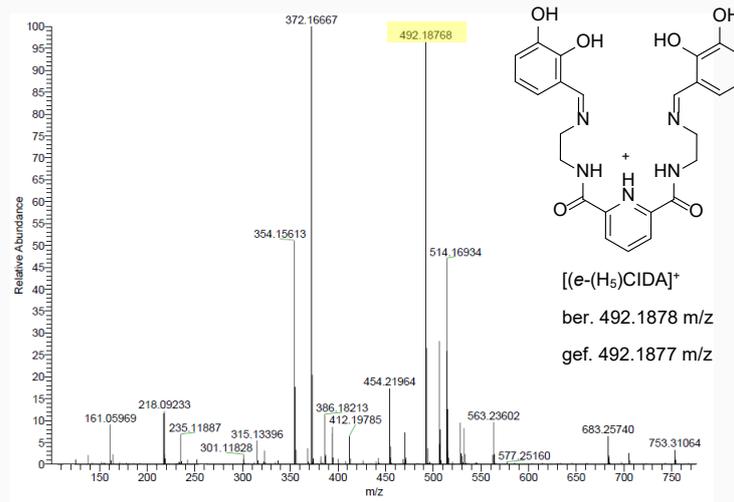


Abbildung A 54: ESI-MS-Spektrum (pos.) von *e*-(H₄)CIDA (**6e**) (IOC).

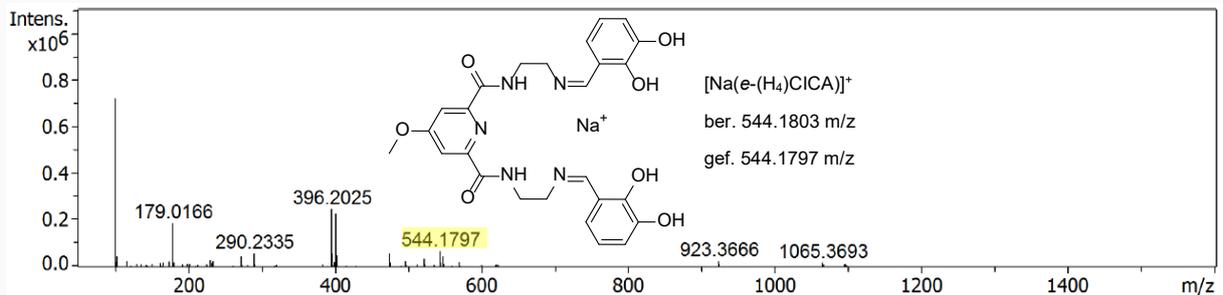


Abbildung A 55: ESI-MS-Spektrum (pos.) von *e*-(H₄)CICA (**11e**) (IAC).

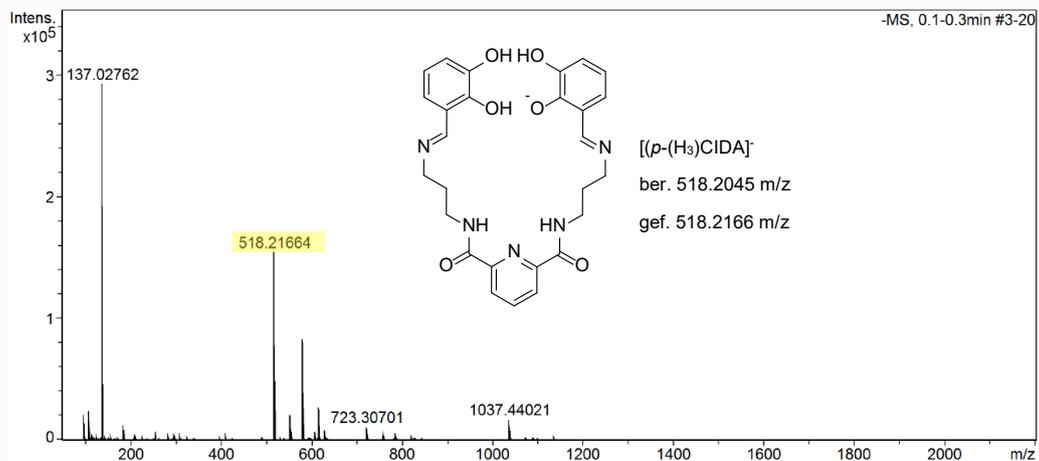


Abbildung A 56: ESI-MS-Spektrum (neg.) von *p*-(H₄)CIDA (**6p**) (IAC).

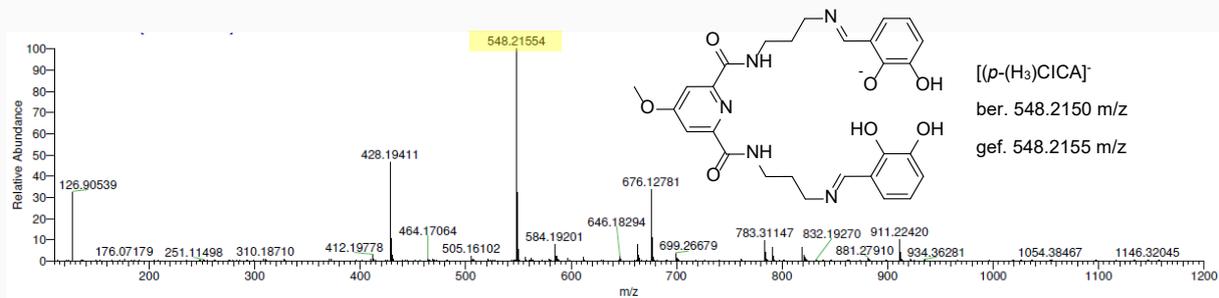


Abbildung A 57: ESI-MS-Spektrum (neg.) von *p*-(H₄)CICA (**11p**) (IOC).



Abbildung A 58: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von *e*-(H₄)CIDA (**6e**) mit FeCl₂ · 4 H₂O (**12**) in DMF (IOC).

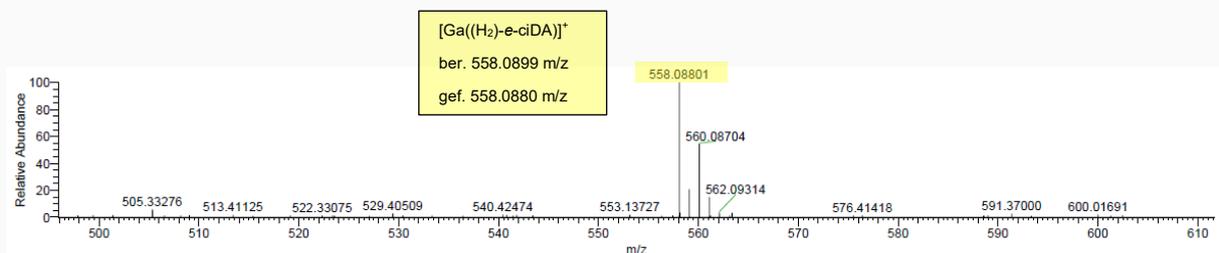


Abbildung A 59: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von *e*-(H₄)CIDA (**6e**) mit Ga(acac)₃ in DMF (IOC).

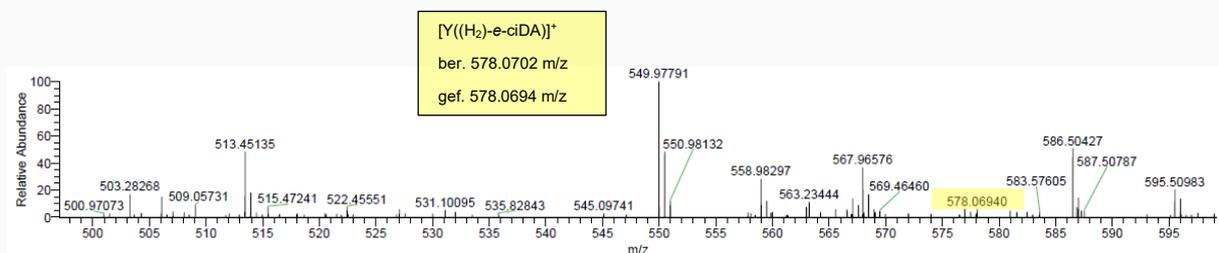


Abbildung A 60: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von *e*-(H₄)CIDA (**6e**) mit YCl₃ x H₂O (**58**) in DMF (IOC).

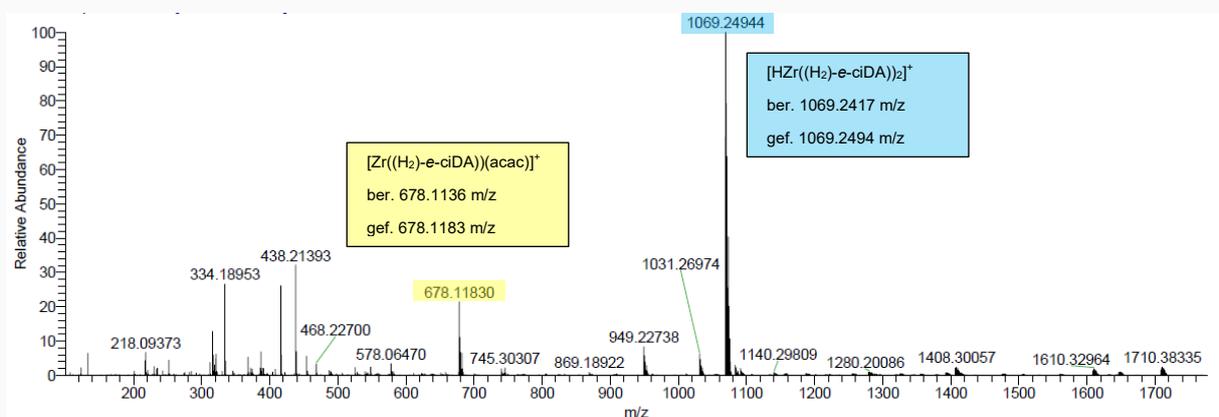


Abbildung A 61: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von *e*-(H₄)CIDA (**6e**) mit Zr(acac)₄ (**16**) in Chloroform (IOC).

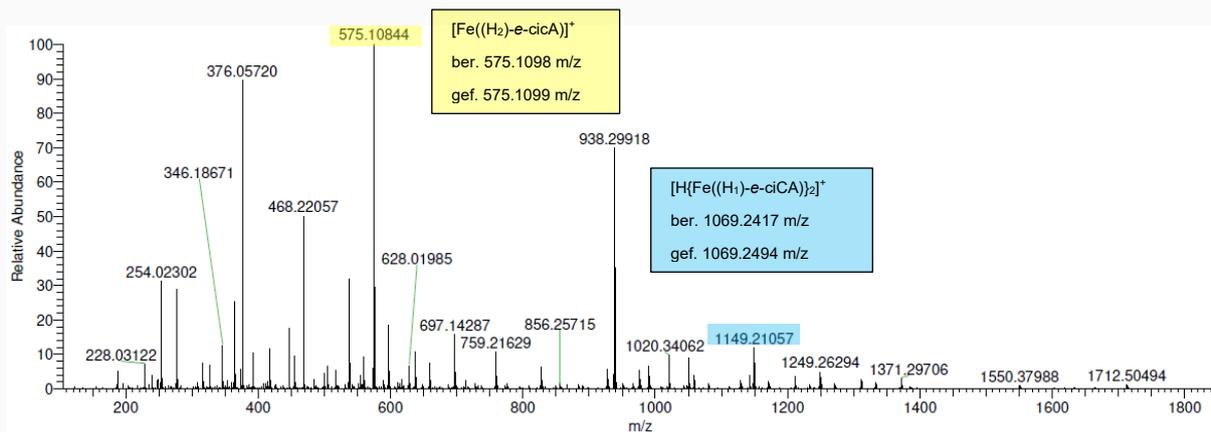


Abbildung A 62: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von $e\text{-(H}_4\text{)CICA}$ (**11e**) mit Fe(acac)_3 in DMF (IOC).

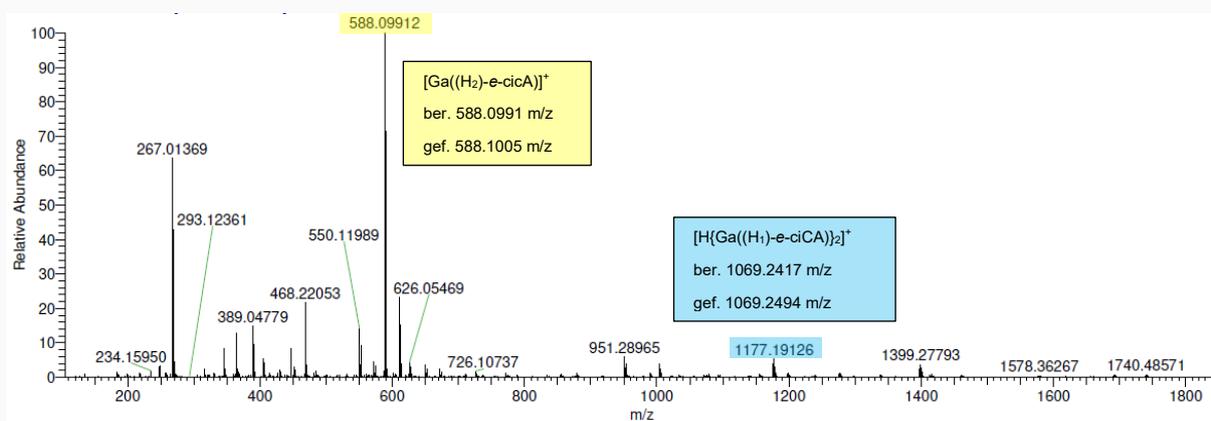


Abbildung A 63: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von $e\text{-(H}_4\text{)CICA}$ (**11e**) mit Ga(acac)_3 in DMF (IOC).

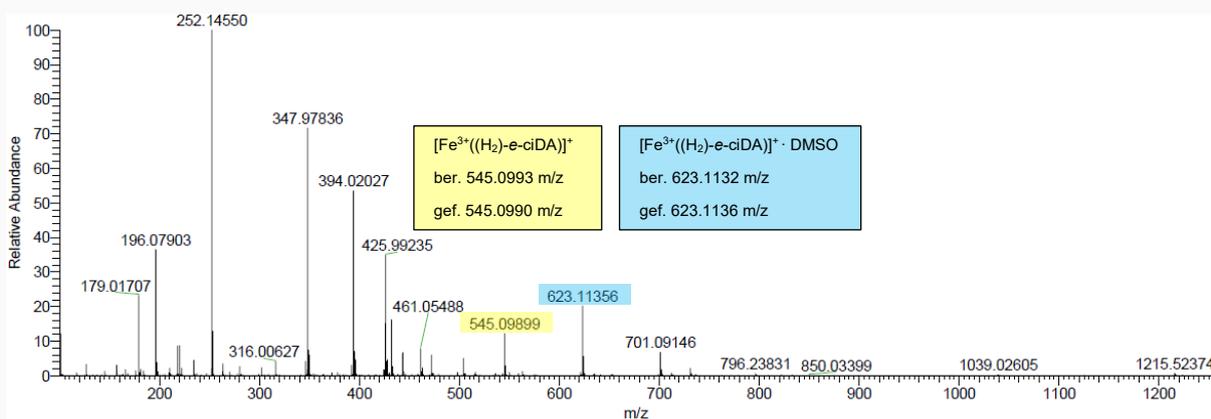


Abbildung A 64: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von $e\text{-(H}_4\text{)CIDA}$ (**6e**) mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**12**) in DMSO (IOC).

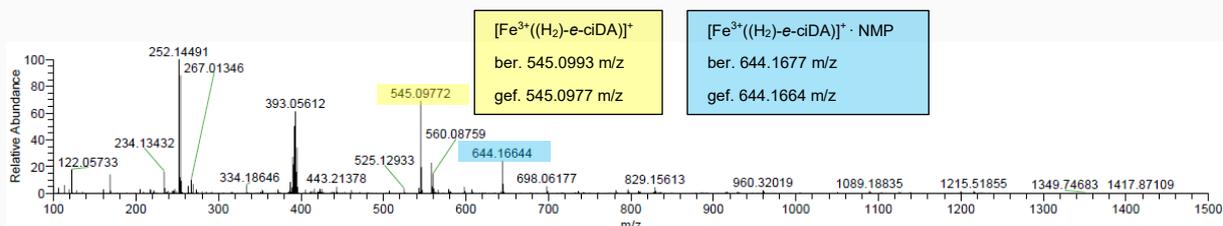


Abbildung A 65: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von $e\text{-(H}_4\text{)CIDA}$ (**6e**) mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**12**) in NMP (IOC).

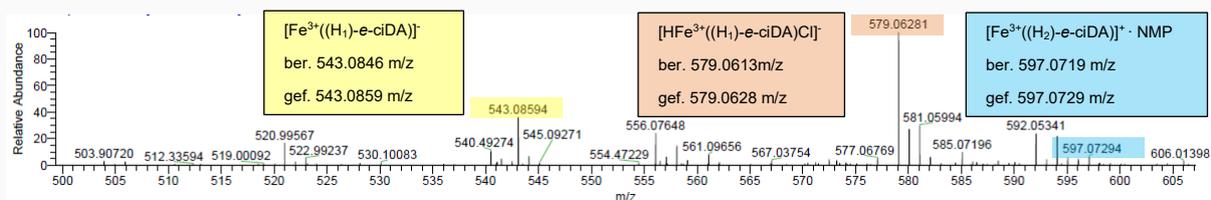


Abbildung A 66: ESI-MS-Spektrum (neg.): Umsetzung von *e*-(H_4)CIDA (**6e**) mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**12**) in NMP (IOC).

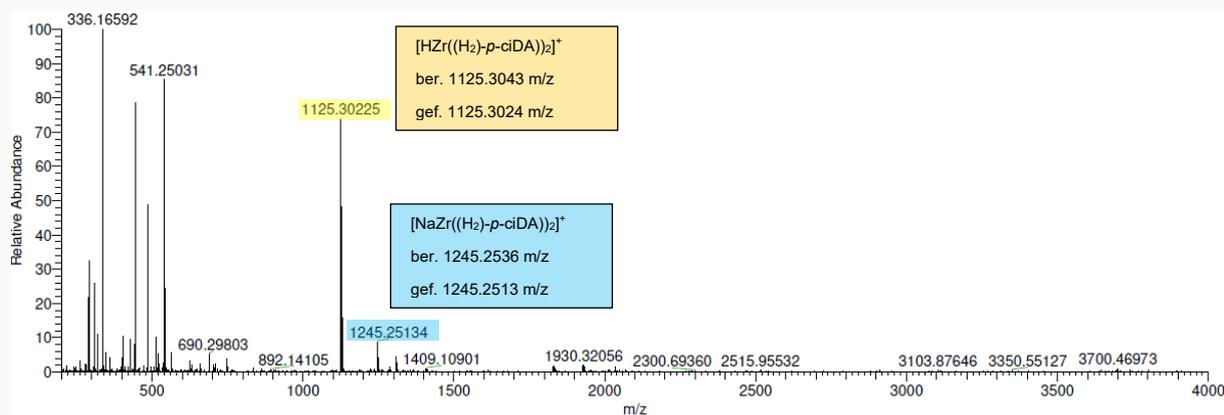


Abbildung A 67: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von *p*-(H_4)CIDA (**6p**) mit $\text{Zr}(\text{acac})_4$ (**16**) in DMF (IOC).

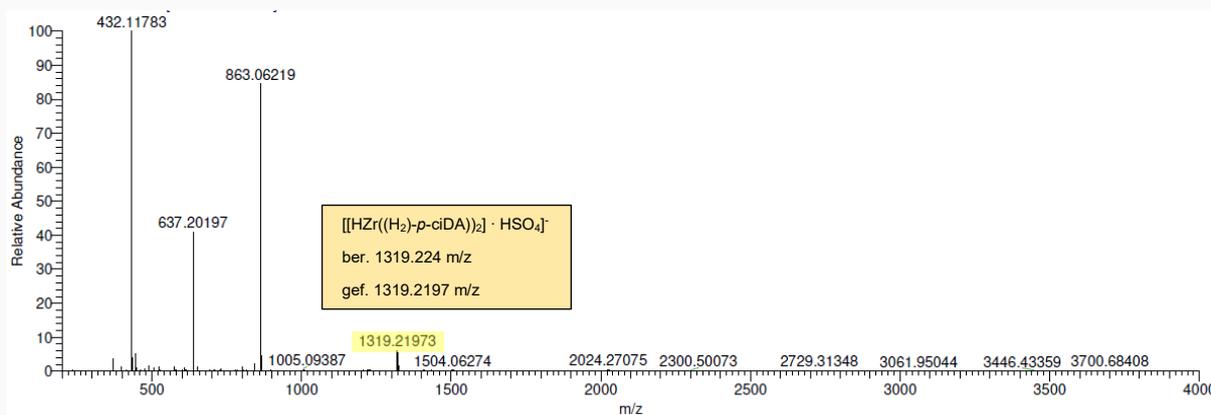


Abbildung A 68: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von *p*-(H_4)CIDA (**6p**) mit $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**18**) in DMF (IOC).

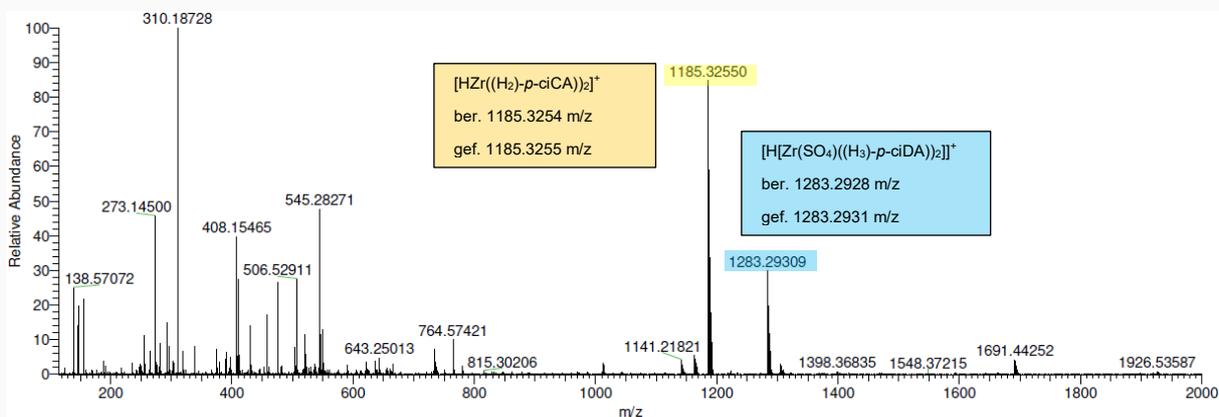


Abbildung A 69: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von *p*-(H_4)CICA (**11p**) mit $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**18**) in DMF (IOC).

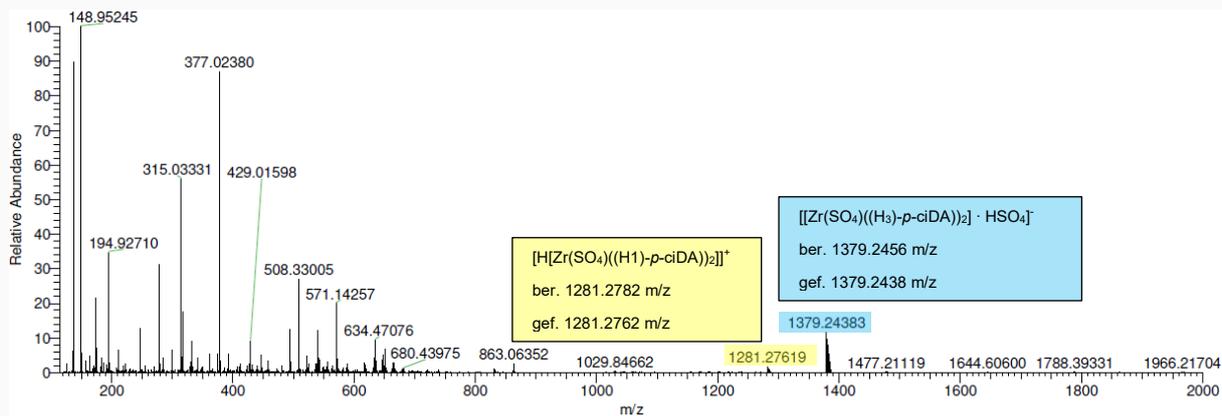


Abbildung A 70: ESI-MS-Spektrum (neg.): Umsetzung von *p*-(H₄)CICA (**11p**) mit Zr(SO₄)₂ · 4 H₂O (**18**) in DMF (IOC).

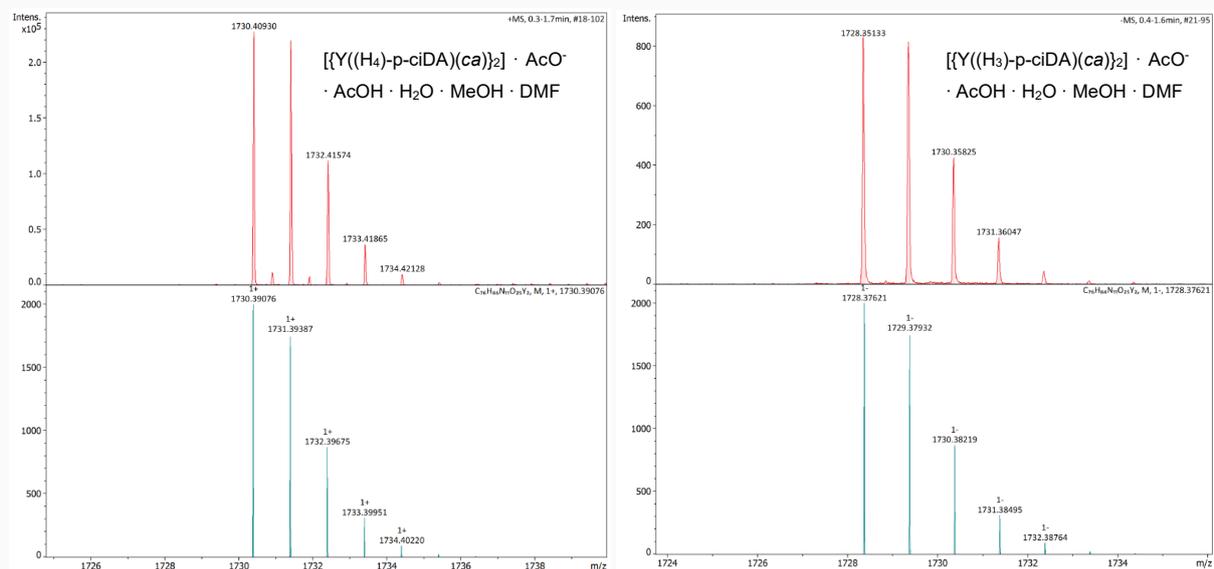


Abbildung A 71: ESI-MS-Spektren und Simulationen (rechts: pos. und links: neg.): Umsetzung von *p*-(H₄)CIDA (**6p**) mit Y(AcO)₃ x H₂O (**23**) in DMF (IAC).

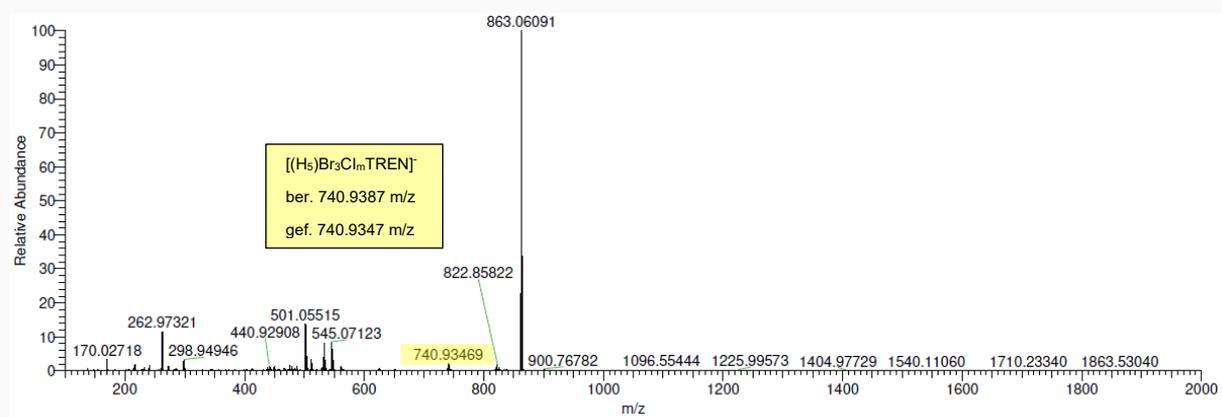


Abbildung A 72: ESI-MS-Spektrum (neg.) von (H₆)Br₃Cl_mTREN (IOC).

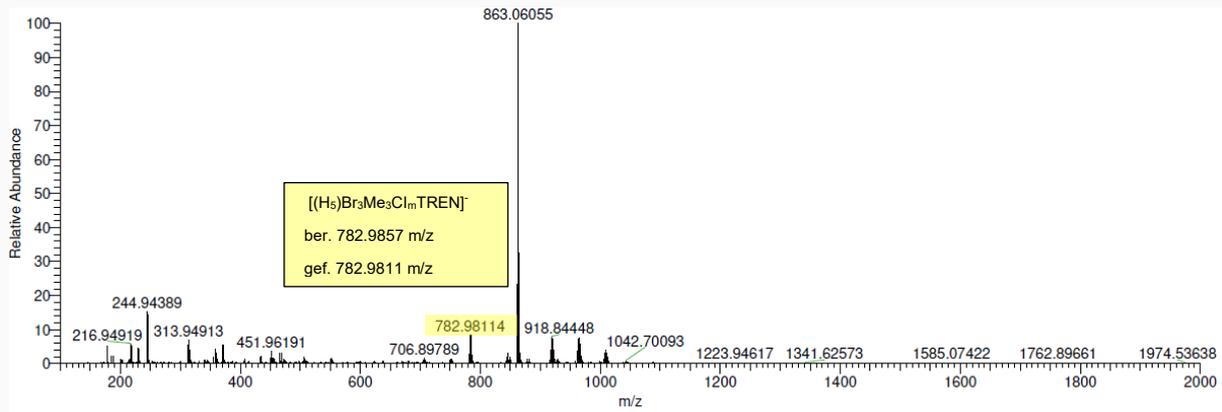


Abbildung A 73: ESI-MS-Spektrum (neg.) von $(H_6)Br_3Me_3Cl_mTREN$ (IOC).

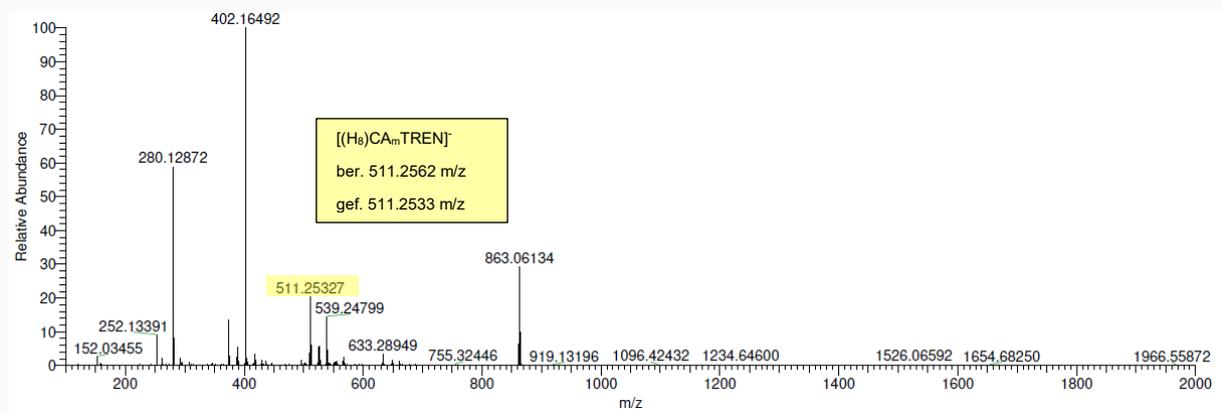


Abbildung A 74: ESI-MS-Spektrum (neg.) von $[(H_8)CA_mTREN]Cl_3$ (IOC).

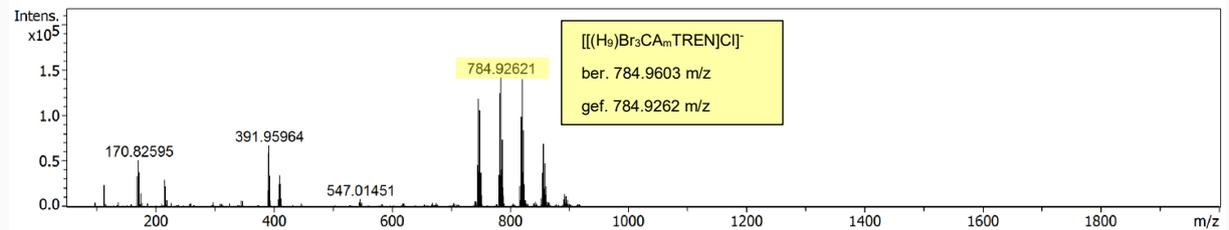


Abbildung A 75: ESI-MS-Spektrum (neg.) von $[(H_9)Br_3CA_mTREN]Cl_3$ (IAC).[†]

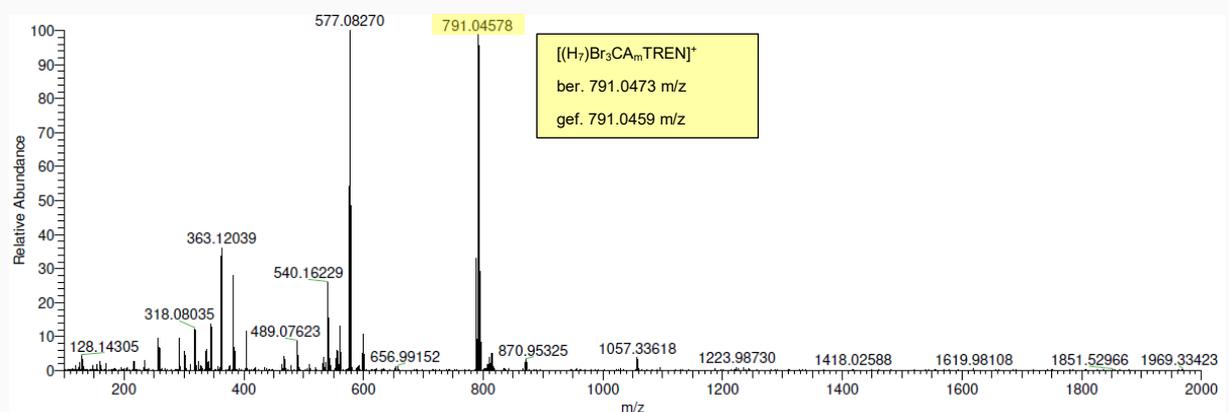


Abbildung A 76: ESI-MS-Spektrum (neg.) von $[(H_7)Br_3CA_mTREN]Cl_3$ (IOC).

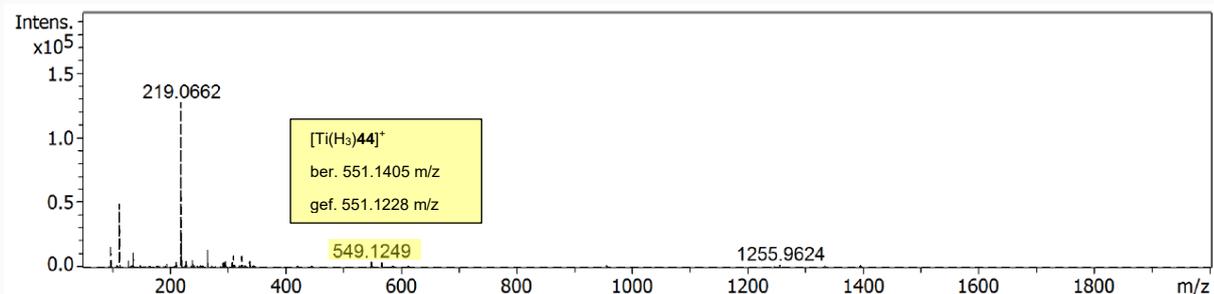


Abbildung A 77: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von $(H_6)Cl_mTREN$ (**44**) mit $TiO(acac)_2$ (**30**), $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$, NEt_3 und IAC).

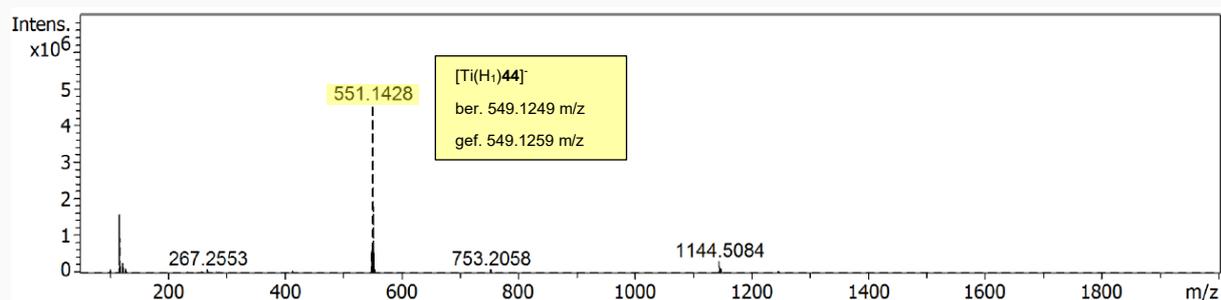


Abbildung A 78: ESI-MS-Spektrum (neg.): Umsetzung von $(H_6)Cl_mTREN$ (**44**) mit $TiO(acac)_2$ (**30**), $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ und NEt_3 (IAC).

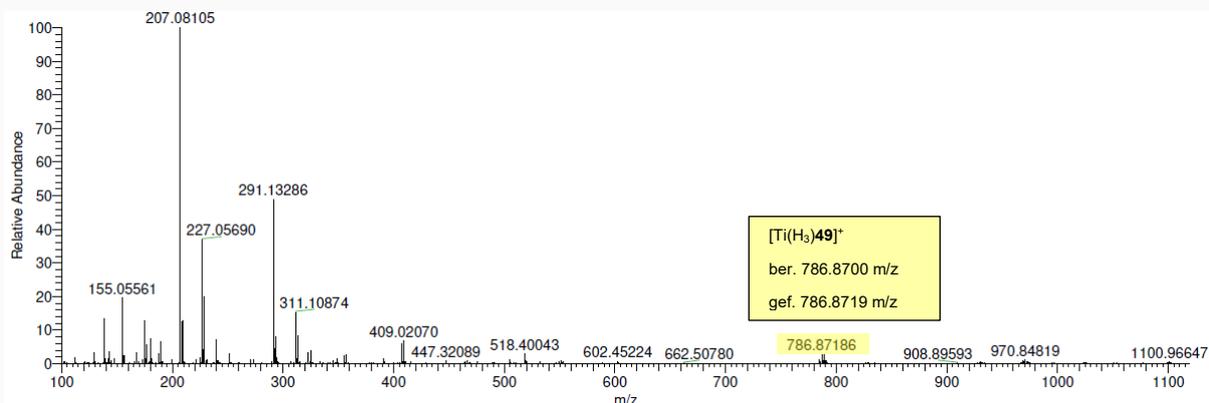


Abbildung A 79: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von $(H_6)Br_3Cl_mTREN$ (**49**) mit $TiO(acac)_2$ (**30**), $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ und NEt_3 (IOC).

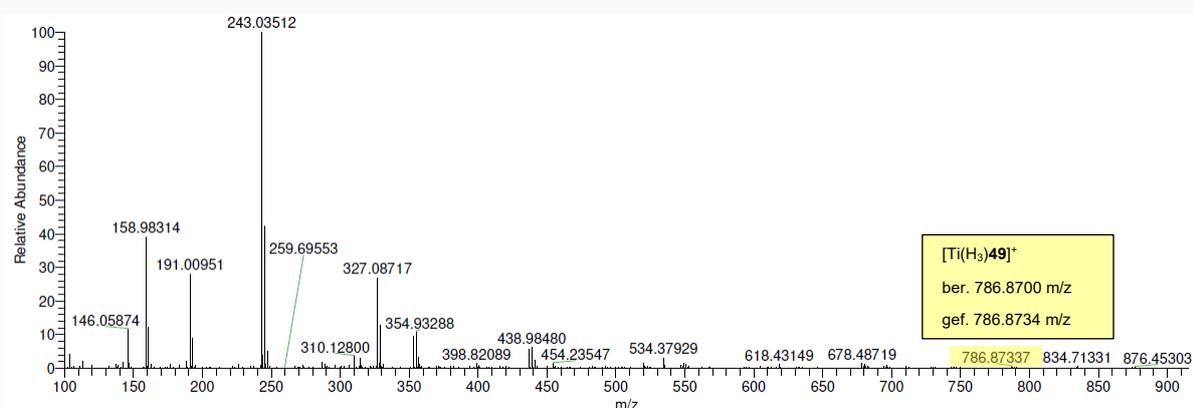


Abbildung A 80: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von $(H_6)Br_3Cl_mTREN$ (**49**) mit $TiO(acac)_2$ (**30**), $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ und NEt_3 (IOC).

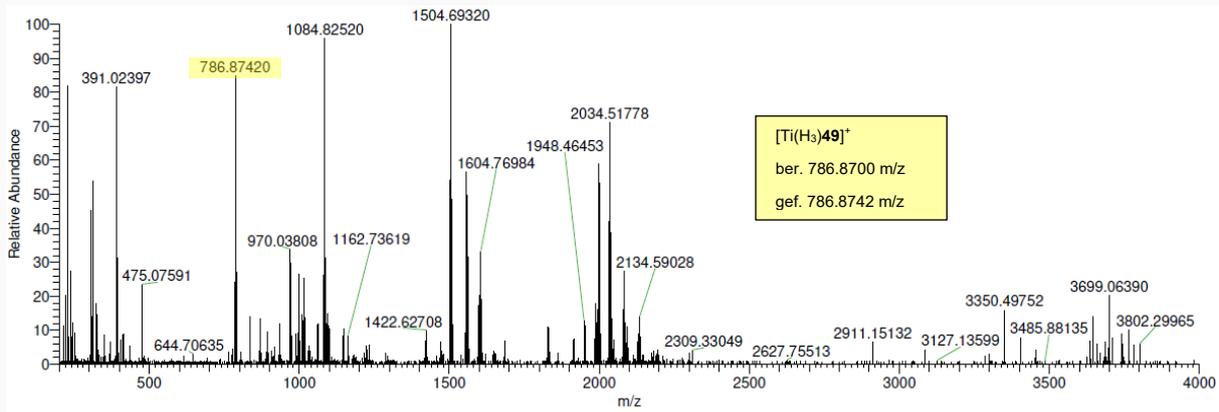


Abbildung A 81: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von $(H_6)Br_3Cl_mTREN$ (**49**) mit $TiO(acac)_2$ (**30**), $YCl_3 \cdot x H_2O$ und NEt_3 (IOC).

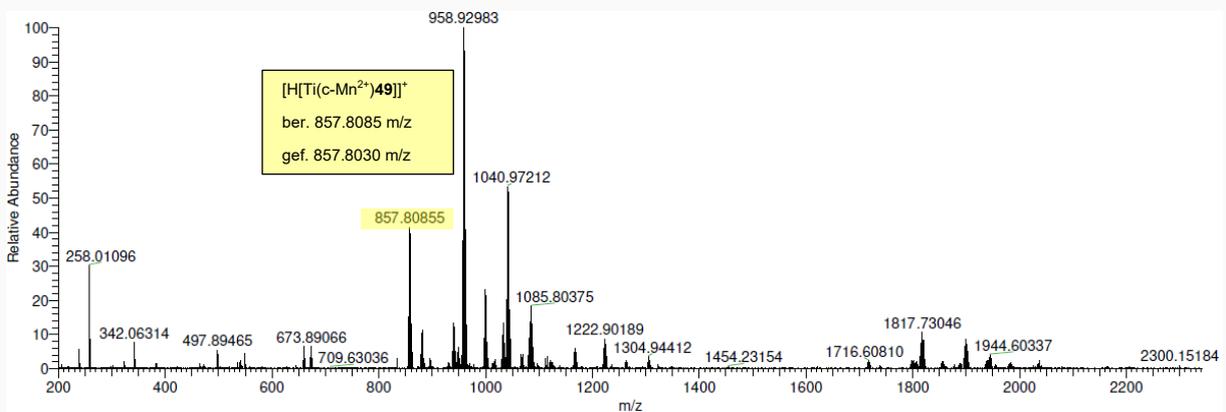


Abbildung A 82: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von $(H_6)Br_3Cl_mTREN$ (**49**) mit $TiO(acac)_2$ (**30**), $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ und NEt_3 (IOC).

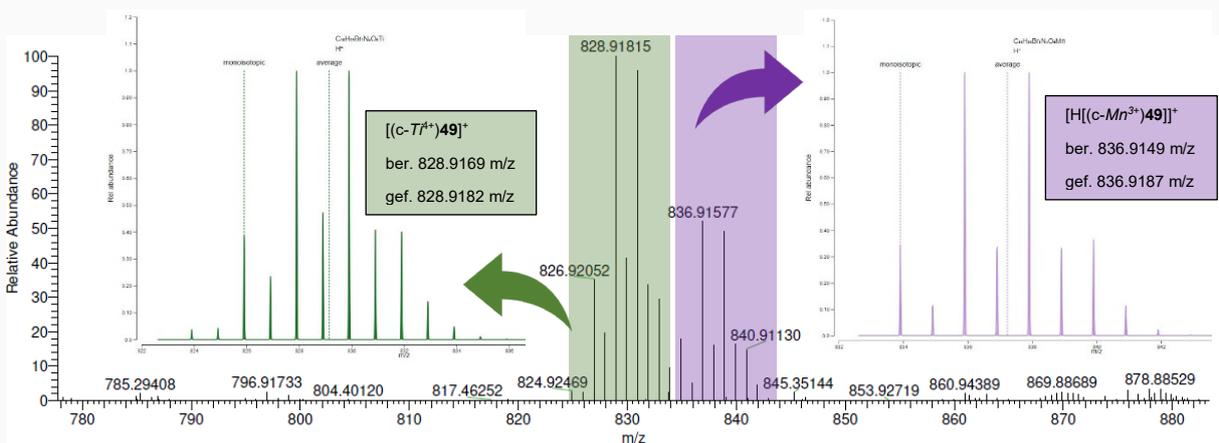


Abbildung A 83: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von $(H_6)Br_3Me_3Cl_mTREN$ (**51**) mit $TiO(acac)_2$ (**30**) und $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ nach Einsetzen der Kristallisation von $[(c-Mn)51]$ (IOC). Simulation in Farbe^[92].

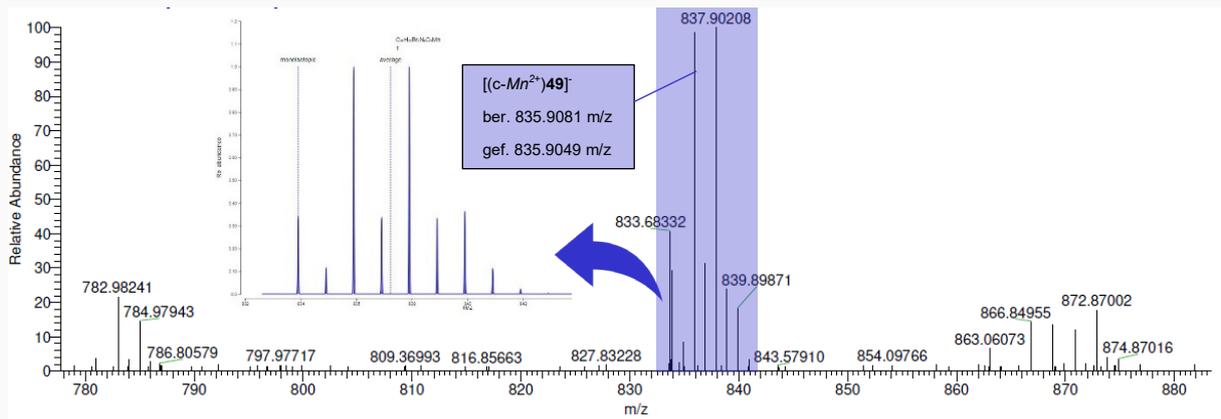


Abbildung A 84: ESI-MS-Spektrum (neg.): Umsetzung von $(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{Me}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**51**) mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) und $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ nach Einsetzen der Kristallisation von $[(c\text{-Mn})\mathbf{51}]$ (IOC). Simulation in Farbe^[92].

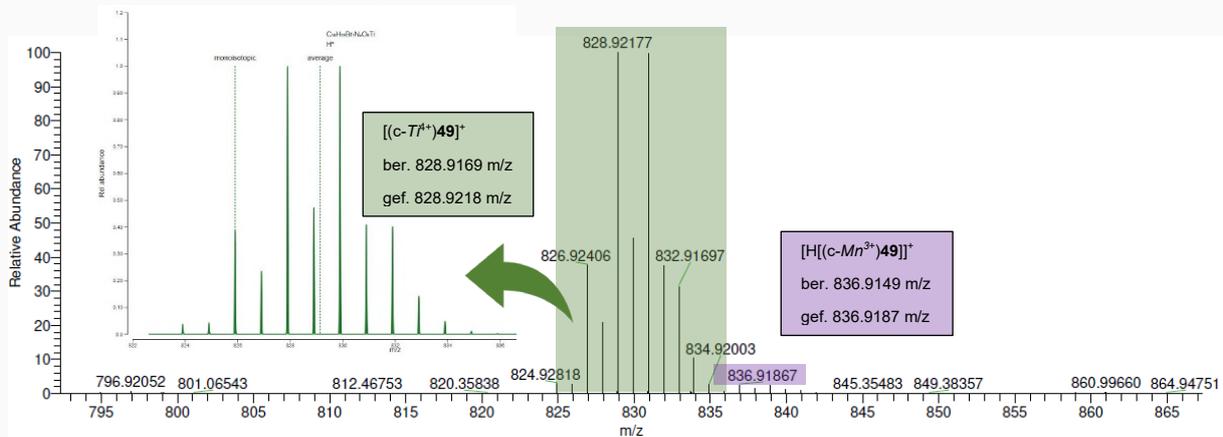


Abbildung A 85: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von $(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{Me}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**51**) mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) und $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ vor Einsetzen der Kristallisation von $[(c\text{-Mn})\mathbf{51}]$ (Wiederholung) (IOC). Simulation in Farbe^[92].

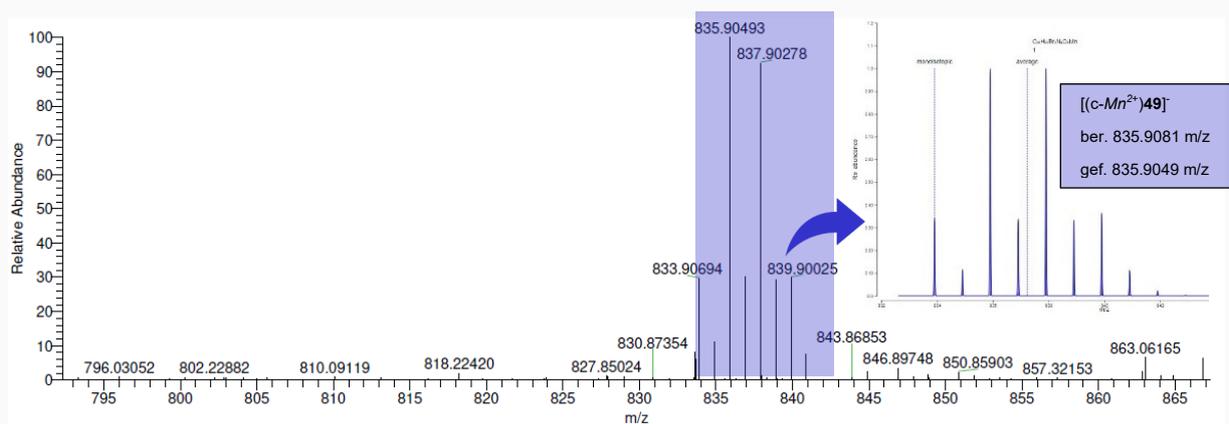


Abbildung A 86: ESI-MS-Spektrum (neg.): Umsetzung von $(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{Me}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**51**) mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) und $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ vor Einsetzen der Kristallisation von $[(c\text{-Mn})\mathbf{51}]$ (Wiederholung) (IOC). Simulation in Farbe^[92].

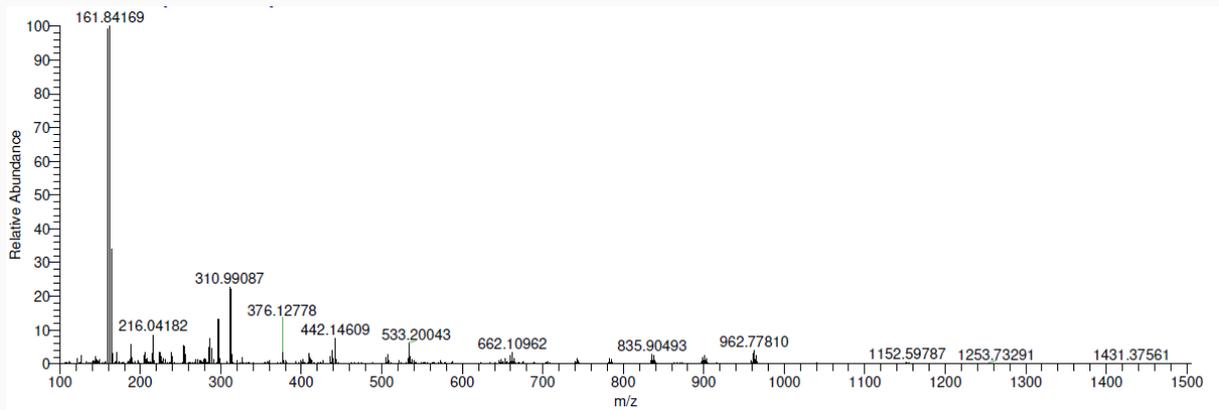
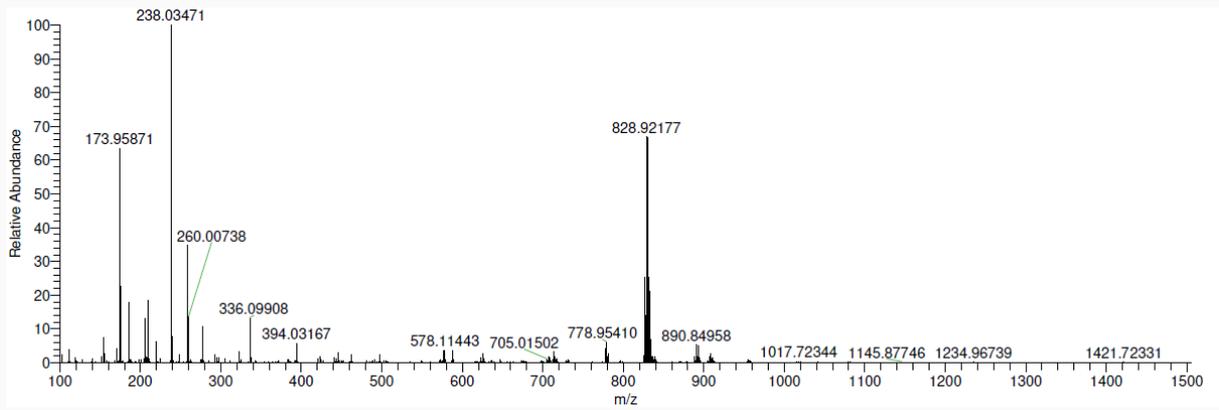


Abbildung A 87: : ESI-MS-Spektrum (oben pos. und unten neg.): Umsetzung von $(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{Me}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**51**) mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) und $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ vor Einsetzen der Kristallisation von $[(c\text{-}Tf^+)_4\mathbf{49}]^+$ (Wiederholung) (IOC).

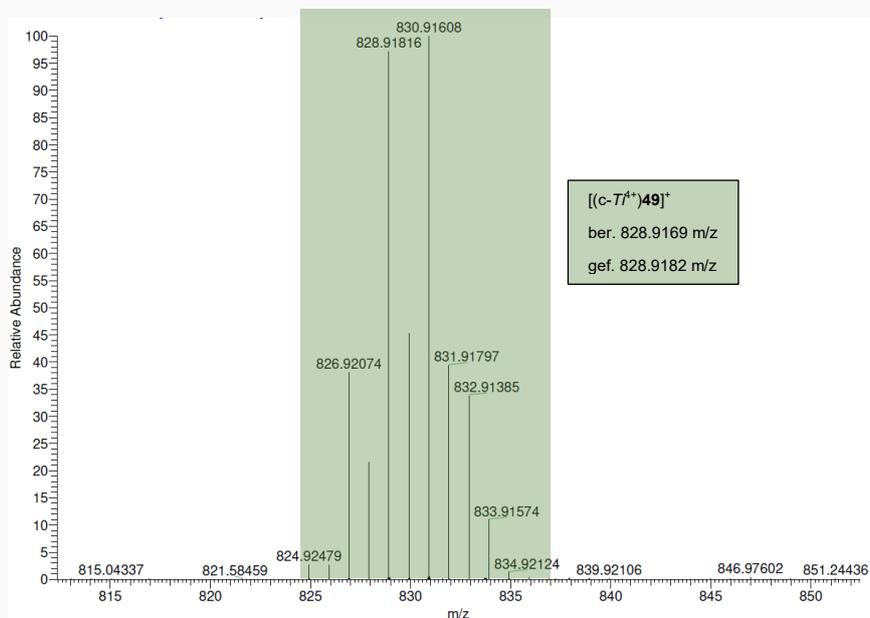


Abbildung A 88: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von $(\text{H}_6)\text{Br}_3\text{Me}_3\text{Cl}_m\text{TREN}$ (**51**) mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (**30**) (IOC).

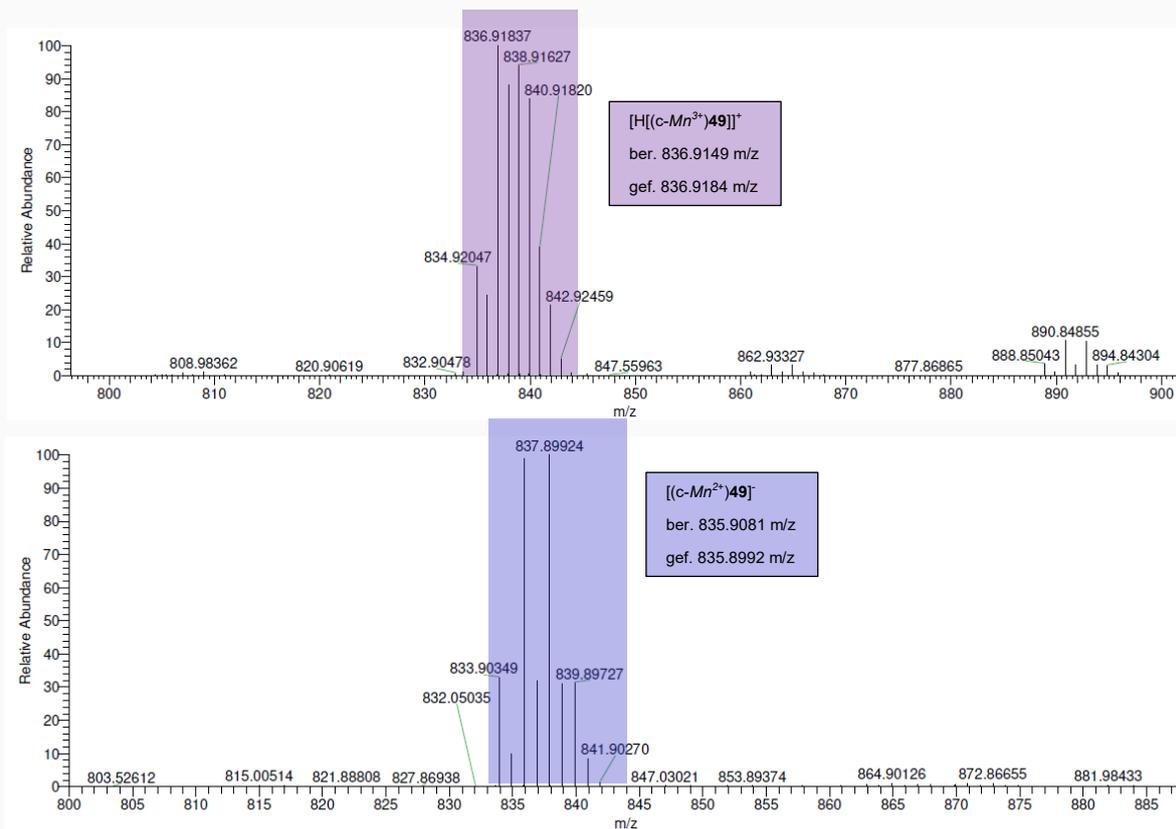


Abbildung A 89: ESI-MS-Spektrum (oben pos. und unten neg.): Umsetzung von $(H_6)Br_3Me_3Cl_mTREN$ (**51**) mit $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ (IOC).

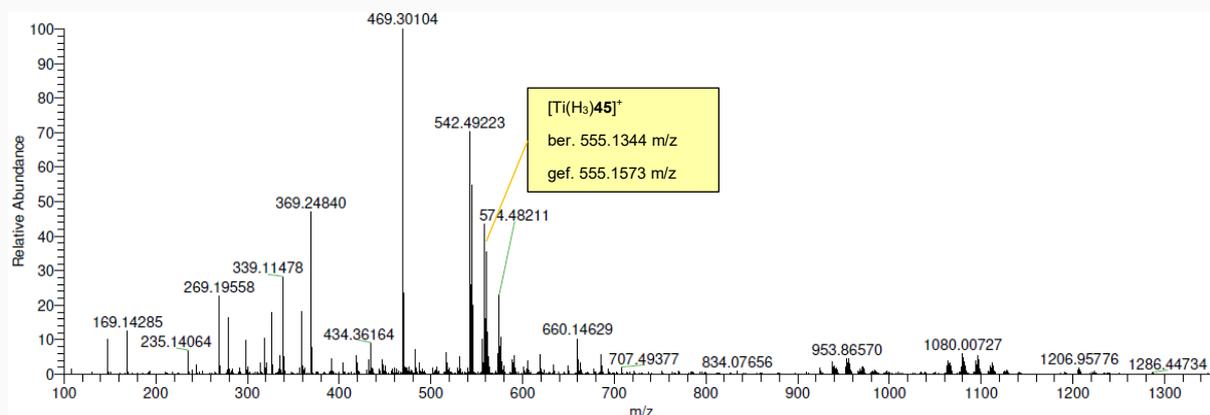


Abbildung A 90: ESI-MS-Spektrum (pos.): *in situ* Reduktion mit $NaBH_4$ der Reaktionsmischung von $(H_6)Cl_mTREN$ (**44**) und $TiO(acac)_2$ (**30**) mit $YCl_3 \cdot x H_2O$ (IOC).

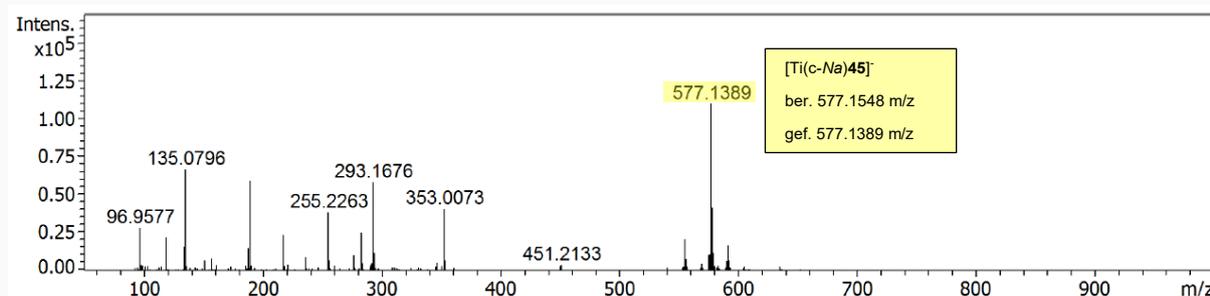


Abbildung A 91: ESI-MS-Spektrum (neg.): *in situ* Reduktion mit $NaBH_4$ der Reaktionsmischung von $(H_6)Cl_mTREN$ (**44**) und $TiO(acac)_2$ (**30**) mit $YCl_3 \cdot x H_2O$ (IOC).

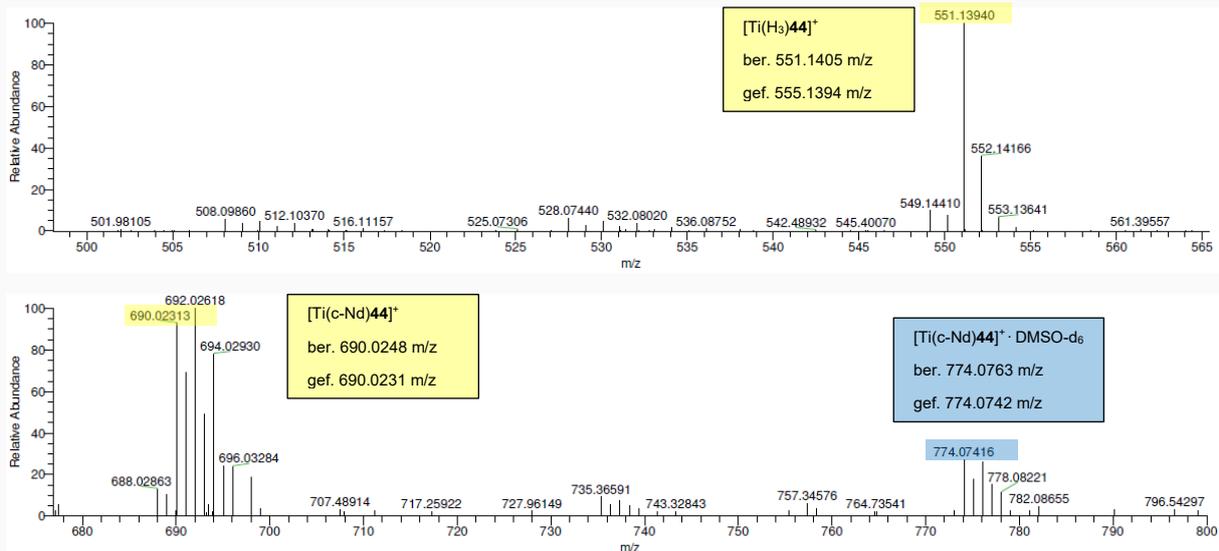


Abbildung A 92: ESI-MS-Spektrum (pos.): Umsetzung von (H₆)Cl_mTREN (**44**) mit TiO(acac)₂ (**30**) und NdCl₃ · 6 H₂O (IOC).

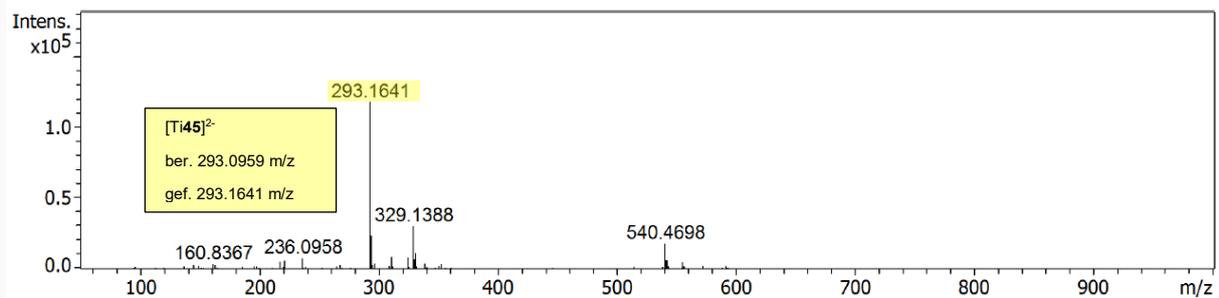


Abbildung A 93: ESI-MS-Spektrum (neg.): Umsetzung von [(H₁₂)CA_mTREN (**45** · 3 HCl)] mit TiO(acac)₂ (**30**), CaCl₂ · 2 H₂O und NEt₃ (IAC).[†]

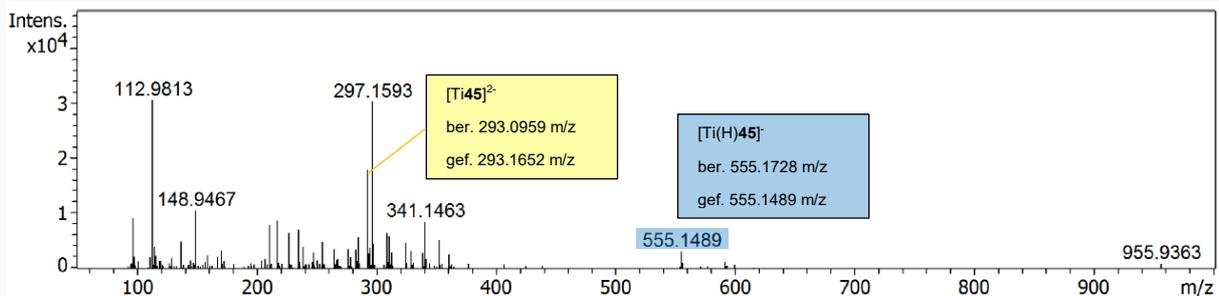


Abbildung A 94: ESI-MS-Spektrum (neg.): Umsetzung von [(H₁₂)CA_mTREN (**45** · 3 HCl)] mit TiO(SO₄) · H₂O (**31**), CaCl₂ · 2 H₂O und NEt₃ (IAC).[†]

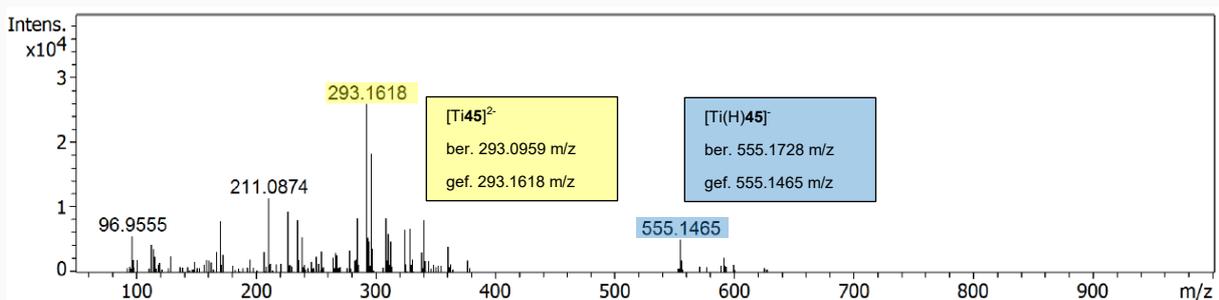


Abbildung A 95: ESI-MS-Spektrum (neg.): Umsetzung von [(H₁₂)CA_mTREN (**45** · 3 HCl)] mit Ti(iPrO)₄ (**28**), CaCl₂ · 2 H₂O und NEt₃ (IAC).[†]

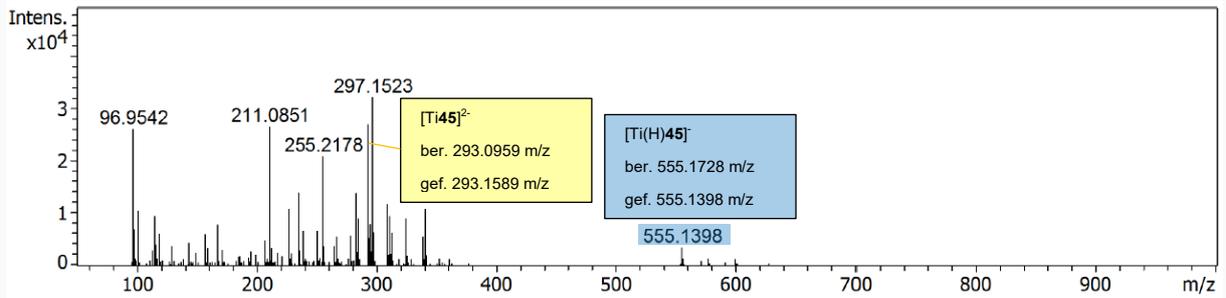


Abbildung A 96: ESI-MS-Spektrum (neg.): Umsetzung von [(H₁₂)CA_mTREN (45 · 3 HCl)] mit Ti(iPrO)₂(acac)₂ (29), CaCl₂ · 2 H₂O und NEt₃ (IAC).[†]

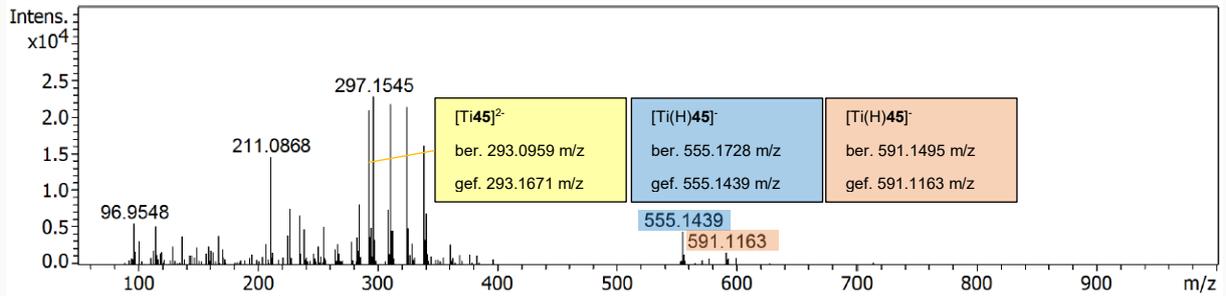


Abbildung A 97: ESI-MS-Spektrum (neg.): Umsetzung von [(H₁₂)CA_mTREN (45 · 3 HCl)] mit (NH₄)₂[Ti(OH)₂(lac)₂] (33), CaCl₂ · 2 H₂O und NEt₃ (IAC).[†]

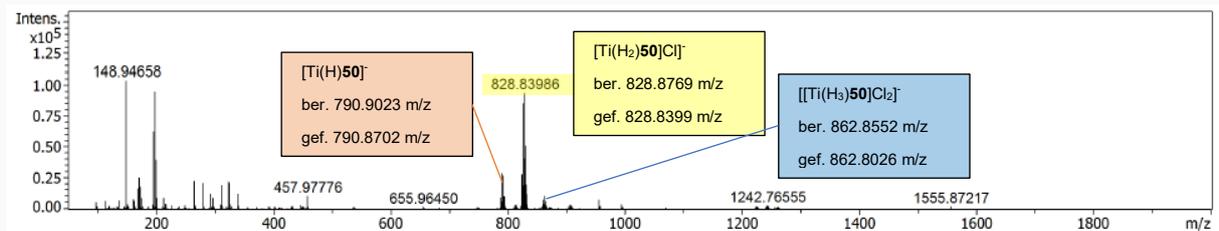


Abbildung A 98: ESI-MS-Spektrum (neg.): Umsetzung von [(H₁₂)Br₃CA_mTREN (50 · 3 HCl)] mit Ti(iPrO)₂(acac)₂ (29) (IAC).[†]

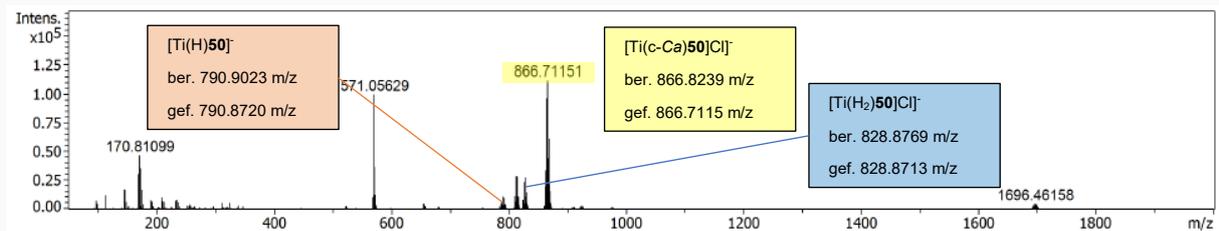


Abbildung A 99: ESI-MS-Spektrum (neg.): Umsetzung von [(H₁₂)Br₃CA_mTREN (50 · 3 HCl)] mit Ti(iPrO)₂(acac)₂ (29) und zehn Äq. Ca(OH)₂ (73) (IAC).[†]

Danksagung

Besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Iris Oppel für die Gelegenheit, meine Promotion unter ihrer fachkundigen Anleitung zu absolvieren. Ich möchte besonders die herzliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis seit Beginn meiner Bachelorarbeit hervorheben, die bis heute anhaltende, warmherzige und intensive Betreuung. Besonders während der Herausforderungen der Corona-Pandemie schätze ich ihre engagierte Unterstützung außerordentlich.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. Markus Albrecht bedanken, der die Rolle des Zweitprüfers übernommen hat und mir im Rahmen unserer gemeinsamen Seminare zahlreiche wertvolle Ratschläge und Ideen vermittelt hat. Ebenso gebührt mein Dank Dr. Tauchert, der als Drittprüfer fungierte und mit dem ich viele bereichernde Mittagspausen und fachliche Diskussionen mit seinem Arbeitskreis genießen durfte.

Meinen geschätzten Kollegen im Arbeitskreis danke ich von Herzen für die zahlreichen bereichernden und inspirierenden Diskussionen sowie die schönen gemeinsamen Aktivitäten und Gespräche außerhalb der wissenschaftlichen Arbeit. Dr. Constanze Wiederhold und Dr. Julian Schroers verdienen meinen besonderen Dank für ihre kompetente und aufgeschlossene Betreuung während der Forschungsprojekte vor Beginn meines Promotionsstudiums. Diese Betreuung verlieh mir die Fähigkeiten und das Selbstvertrauen, den Herausforderungen der letzten drei Jahre gewachsen zu sein. Ebenso möchte ich mich bei Dr. Lisa Sturm und Dr. John Kollath herzlich bedanken, die nicht nur im Forschungsbereich, sondern auch im Alltag während meines Promotionsstudiums mit ihrem direkten Input meinen Weg verschönert haben und stets mit Rat und Tat zur Seite standen, insbesondere während meiner Assistenzzeiten in Praktika. Dem Arbeitskreis Tauchert gilt mein Dank für die vielen amüsanten Mittagspausen und gemeinsamen Erlebnisse.

Ich möchte mich herzlich bei den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen der Institute für anorganische und organische Chemie bedanken, die die Servicemessungen durchgeführt haben. Besonders möchte ich Tobias Storp für seinen unermüdlichen Einsatz bei der Instandhaltung der Diffraktometer danken, ohne den regelmäßige Messungen nicht möglich gewesen wären. Rochida Bomahrat und Dr. Gerd Fink verdienen meinen Dank für ihre freundliche Unterstützung bei zahlreichen NMR-Experimenten. Auch Birgit Hahn danke ich aufrichtig für die EDX-Messungen, die oft zur Lösung wissenschaftlicher Fragestellungen beigetragen haben.

Abschließend, aber keineswegs weniger wichtig, möchte ich meiner Familie von ganzem Herzen danken. Sie haben mich während meines gesamten Studiums uneigennützig unterstützt und alles getan, was in ihrer Macht stand, um mich zu in allen Lebenslagen zu unterstützen. Besonders möchte ich meiner Schwester, meinen Eltern und Großeltern danken, die stets mit Ratschlägen, tatkräftiger Unterstützung und seelischem Beistand zum Erfolg meines Studiums beigetragen haben. Ich fühle eine tiefe Dankbarkeit für meine Frau Jana, die mich immer unterstützt hat und während meines gesamten Studiums unermüdliche Geduld und Verständnis gezeigt hat. Ihre Unterstützung hat mir die Kraft gegeben, stets motiviert und zielstrebig zu bleiben.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten:

Name David Sommer
Geburtstag 08.06.1987
Geburtsort Grevenbroich

Werdegang:

Juni 2006 Abitur, Erasmus Gymnasium

2007- 2015 Lehramtsstudium, RWTH Aachen University
in den Fächern Chemie und Mathematik, Sek. II
2015 Studiengangswechsel z. Studium ‚Chemie B.Sc‘

2010 Schönebornpreis der proRWTH

2015 – 2018 Studium *Bachelor of Science*, RWTH Aachen University
Bachelorarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Iris M. Oppel,
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen:
Umsetzung C₃-symmetrischer, Triaminoguanidium-basierter Liganden mit Yttrium (III)

2018 – 2020 Studium Master of Science, RWTH Aachen University
Masterarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Iris M. Oppel,
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen:
Abtrennung von Hydroxyethylstärke aus blutkompatiblen Proben

2020 – 2023 Promotionsstudium unter Prof. Dr. Iris M. Oppel,
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University
Koordinationsverbindungen neuartiger C₂- und C₃-symmetrischer Liganden mit Ti(IV), Fe(III), Y(III) und Zr(IV) für die Anwendung als Radiopharmaka

Eidesstattliche Erklärung

Ich, David Sommer,

erkläre hiermit, dass diese Dissertation und die darin dargelegten Inhalte die eigenen sind und selbstständig, als Ergebnis der eigenen originären Forschung, generiert wurden.

Hiermit erkläre ich an Eides statt:

1. Diese Arbeit wurde vollständig oder größtenteils in der Phase als Doktorand dieser Fakultät und Universität angefertigt;

2. Sofern irgendein Bestandteil dieser Dissertation zuvor für einen akademischen Abschluss oder eine andere Qualifikation an dieser oder einer anderen Institution verwendet wurde, wurde dies klar angezeigt;

3. Wenn immer andere eigene- oder Veröffentlichungen Dritter herangezogen wurden, wurden diese klar benannt;

4. Wenn aus anderen eigenen- oder Veröffentlichungen Dritter zitiert wurde, wurde stets die Quelle hierfür angegeben. Diese Dissertation ist vollständig meine eigene Arbeit, mit der Ausnahme solcher Zitate;

5. Alle wesentlichen Quellen von Unterstützung wurden benannt;

6. Wenn immer ein Teil dieser Dissertation auf der Zusammenarbeit mit anderen basiert, wurde von mir klar gekennzeichnet, was von anderen und was von mir selbst erarbeitet wurde;

7. Ein Teil oder Teile dieser Arbeit wurden zuvor veröffentlicht, und zwar in:

Synthesis of novel ligands for the coordination of titanium, scandium, yttrium, and zirconium for medical use as radiopharmaceuticals and theragnostics,

D. Sommer, R. Mittelstedt, E. Temur, N. Schmit , I. M. Oppel

SupraChem 2022, Mainz, Deutschland, **2022**.

15.09.2023