

Dreizählige Liganden

**Darstellung und Immobilisierung von koordinationsfähigen
Sauerstoff- und Stickstoffliganden**

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Nicole Mocigemba
aus Viersen

2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent: Prof. Dr. W. Kläui

Korreferent: Prof. Dr. G. Hägele

Tag der mündlichen Prüfung: 11.12.2001

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine Universität unter Leitung von

Prof. Dr. W. Kläui

ausgeführt. Für die perspektivenreiche Themenstellung, seine Diskussionsbereitschaft und Unterstützung sowie für den mir gewährten Freiraum bedanke ich mich herzlich.

Herrn Prof. Dr. G. Hägele danke ich für sein fachliches Engagement und die freundliche Bereitschaft, das Korreferat zu übernehmen.

Mein Dank gilt Herrn Dr. Peters, der mir bei vielen NMR-spezifischen Problemen weiter half. Herrn Dr. Kubik danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit (insbes. der makromolekularen Details). Frau Doris Grunewald hat fast unzählige Titrationsen durchgeführt – wofür ich mich ebenfalls sehr herzlich bedanke.

Besonders erwähnen möchte ich Herrn Daniel Schramm, Michael Berghahn und Peter Kunz, die mit ihren fachlichen Ratschlägen zum Gelingen dieser Arbeit mit beigetragen haben.

für
Mom und Dad
Sandra und Marcus

Zusammenfassung

Robuste und in ihren Eigenschaften veränderbare Liganden spielen in der metallorganischen chemischen Forschung eine immer bedeutendere Rolle. Sie sind nicht nur in der Katalysatorforschung und der Entwicklung von neuen Enzymmodellen gefragt, sondern finden auch Anwendung in speziellen Ionentauschern, Adsorbentien und anderen polymeren Systemen.

In dieser Arbeit wurden dreizählige Sauerstoffliganden des Typs L_R^- ($[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})\text{R}_2\}_3]^-$) und dreizählige Stickstoffliganden der allgemeinen Zusammensetzung pz_3CR (substituierte Trispyrazolylmethane) derivatisiert und immobilisiert.

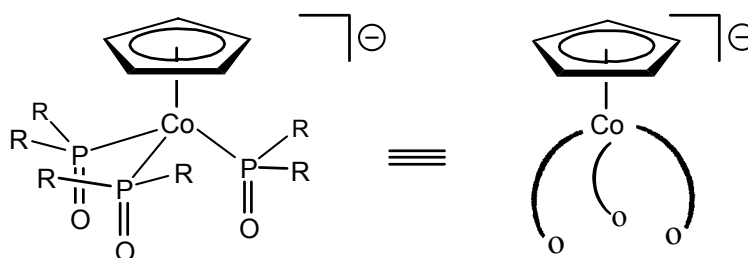
Die Funktionalisierung der Sauerstoffliganden erfolgte am Cyclopentadienylring durch Einführung einer Isopropenyl- (**6a** $\equiv \text{Na}[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2\}\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_3]$) bzw. einer Estergruppe (**7b** $\equiv \text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOMe})\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_3]$). Der Ligand (**6a**) wurde über eine radikalische Polymerisation in Masse mit Styrol und drei verschiedenen Vernetzergehalten von Divinylbenzen (DVB) copolymerisiert. Die Koordinationsfähigkeit des einpolymerisierten Liganden wurde über eine Ionenaustauschreaktion überprüft.

Der Ligand **7b** hydrolysierte überraschend bei verschiedenen Immobilisierungsversuchen zu $\text{H}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2\}_3]$ (**7g**). Analog reagierte der unsubstituierte Ligand $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_3]$ zu der neuen Trisphosphonsäure $\text{H}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2\}_3]$ (**8**). Diese Verbindung wurde über ihre pK_S -Werte und die Kristallstruktur des Kaliumsalzes $\text{K}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2\}_3]$ (**8a**) charakterisiert. Bei Versuchen zur Kristallisation von **8** wurde ein Siliciumkomplex der Zusammensetzung $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OH})_2\text{O}]_2[\text{P}(\text{OH})(\text{O})\text{O}]\}_2\text{Si} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**8b**) erhalten. Diese Verbindung ist ein seltenes Beispiel eines oktaedrischen Siliciumkomplexes.

Die dreizähligen Stickstoffliganden wurden ausgehend von pz_3CH funktionalisiert. Dabei wurden u.a. Liganden mit Alkohol- und Olefinfunktionen hergestellt, z.B. Tris(pyrazolyl)ethanol (**2e**) und Tris(pyrazolyl)methyl-*p*-styrylketon (**2j**). Die Immobilisierung dieser Liganden gelang über die radikalische Copolymerisation mit Styrol sowie die Bildung von Polyurethanen durch die Umsetzung mit Isocyanaten.

Liste der verwendeten Abkürzungen

AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Cp	Cyclopentadienyl
dmsO	Dimethylsulfoxid
dst	deceptively simple triplett
DVB	Divinylbenzen
FAB	fast atom bombardment
HMBC	<u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>B</u> ond <u>C</u> orrelation
HMQC	<u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>Q</u> uantum <u>C</u> orrelation
L	Ligand
L_R	$[(C_5H_5)Co\{P(O)R_2\}_3]^-$ oder auch:



NBA	Nitrobenzylalkohol
MDI	Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat
NOESY	<u>N</u> uclear <u>O</u> verhauser <u>E</u> ffect <u>S</u> pectroscopy
NTMP	Nitrilotris(methylenphosphonsäure)
$\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite
Ph	Phenyl
pz	Pyrazolyl
R	Rest
TDI	Toluen 2,4-diisocyanat
thf	Tetrahydrofuran
Tpm	Tris(pyrazolyl)ligand $\equiv \{HC(pz)_3\}$
Tp	Tris(pyrazolyl)boratligand $\equiv \{HB(pz)_3\}^-$

Inhalt

A	EINLEITUNG	1
1.	ALLGEMEINES	1
2.	AUFGABENSTELLUNG	4
B	DREIZÄHNIGE SAUERSTOFFLIGANDEN	6
3.	ALLGEMEINES	6
4.	SYNTHESE VON IMMOBILISIERBAREN SAUERSTOFFLIGANDEN	7
4.1.	Allgemeines	7
4.2.	Einführung einer Olefinfunktion am Sauerstoffliganden	8
	Über die „Carbonyl-Route“ zum olefinfunktionalisierten Sauerstoffliganden	8
4.3.	Copolymerisierung des neuen Sauerstoffliganden mit Styrol	14
	Synthese der Polymere P_O	14
	Charakterisierung der Polymere P_O	16
	Untersuchung der Koordinationsfähigkeit der Polymere P_O	18
4.4.	Einführung einer Esterfunktion am Sauerstoffliganden	22
4.5.	Synthese eines hydrolysestabilen esterfunktionalisierten Sauerstoffliganden	25
4.6.	Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren von Cobalt-Bisligandkomplexen	31
5.	EIN UNERWARTETER ZUGANG ZU TRISPHOSPHON- UND TRISPHOSPHINSÄUREN	32
5.1.	Allgemeines zu Phosphonsäuren	32
5.2.	Synthese und Analyse der siebenbasigen Säure HL_{OH} (8)	33
	Spektroskopische Untersuchungen von HL_{OH} (8)	34
	Bestimmung der pK _S -Werte von HL_{OH} (8)	35
5.3.	Komplexe und Kristallstrukturen des L⁻_{OH} -Liganden	38
5.4.	Synthese der Trisphosphinsäuren HL_{OH/Et} (9a') und HL_{OH/Ph} (9b')	42
	Stereochemische Betrachtungen	43
6.	SCHLUBBETRACHTUNG	47
C	DREIZÄHNIGE STICKSTOFFLIGANDEN	49
7.	ALLGEMEINES	49
1.1	Umsetzungen von Lithium-tris(pyrazolyl)methanid mit Iodalkanen	50
	Spektroskopische Untersuchungen der Liganden	51
8.	EINFÜHRUNG NEUER FUNKTIONELLER GRUPPEN IN DEN STICKSTOFFLIGANDEN	54
8.1.	Umsetzung von Lithium-tris(pyrazolyl)methanid mit Chlorameisensäureethylester	54
8.2.	Umsetzungen von Lithium-tris(pyrazolyl)methanid mit Aldehyden	55
	Spektroskopische Untersuchungen der Liganden	56
9.	IMMOBILISIERUNG DER FUNKTIONALISIERTEN STICKSTOFFLIGANDEN	59
9.1.	Synthese eines Diurethans aus Tris(pyrazolyl)ethanol (2e) und einem Diisocyanat	59
	Komplexe des Di{tris(1-pyrazolyl)ethyl} diphenylmethan-4,4'-dicarbamat (2h)	62

9.2.	Synthese des copolymerisierbaren Tris(pyrazolyl)methyl-p-styrylketon (2j)	64
	Spektroskopische Untersuchungen des Liganden	65
9.3.	Copolymerisierung des neuen Stickstoffliganden mit Styrol	67
	Charakterisierung der Polymere P_N und PS	68
	Untersuchung der Koordinationsfähigkeit der Polymere P_N	68
10.	SCHLUBBETRACHTUNG	71
D	EXPERIMENTELLER TEIL	73
11.	ALLGEMEINES	73
1.1	Arbeitsweise	73
1.2	Spektroskopische Aufnahmebedingungen	73
1.3	Chemische Analysenmethoden	74
1.4	Chemikalien	74
12.	NEUE DREIZÄHNIGE SAUERSTOFFLIGANDEN	76
12.1.	Synthese des isopropyl- und isopropenylfunktionalisierten Sauerstoffliganden	76
	(η^5 -C ₅ H ₄ R)Co(CO)I ₂ mit R = C(CH ₃)=CH ₂ und CH(CH ₃) ₂ (5a,b)	76
	Na[(η^5 -C ₅ H ₄ R)Co{P(O)(OMe) ₂ } ₃] mit R = C(CH ₃)=CH ₂ und CH(CH ₃) ₂ (6a,b)	77
	Untersuchung des Kristalls Co[(η^5 -C ₅ H ₄ CH(CH ₃) ₂)Co{P(O)(OMe) ₂ } ₃] ₂ (6c)	78
12.2.	Synthese und Charakterisierung der Polymere P_O	79
	Charakterisierung der funktionalisierten Polymere P_O	80
	Die Polymere P_O als Ionenaustauscher	81
12.3.	Synthese von ester- und säurefunktionalisierten Sauerstoffliganden	83
	[(η^5 -C ₅ H ₄ COOH)Co{P(O)(OMe) ₂ } ₃ H] $\equiv$ HL _{OMe} ^{COOH} (7c)	83
	Na[(η^5 -C ₅ H ₄ COONa)Co{P(O)(OMe) ₂ } ₃] $\equiv$ NaL _{OMe} ^{COONa} (7d)	84
	[(η^5 -C ₅ H ₄ COOH)Co{P(O)(OH) ₂ } ₃ H] $\equiv$ HL _{OH} ^{COOH} (7g)	84
	Na[(η^5 -C ₅ H ₄ COOEt)Co{P(O)(OMe) ₂ } ₃] $\equiv$ NaL _{OMe} ^{COOEt} (7e)	85
	Der Bisligandkomplex [Co(L _{Et} ^{COOMe}) ₂] (7i)	86
	Na[(η^5 -C ₅ H ₄ COOH)Co{P(O)Et ₂ } ₃] $\equiv$ NaL _{Et} ^{COOMe} (7j)	87
	[(η^5 -C ₅ H ₄ COOH)Co{P(O)Et ₂ } ₃ H] $\equiv$ HL _{Et} ^{COOH} (7h)	87
12.4.	Synthese von vier- bis siebenbasigen Sauerstoffliganden	89
	[(η^5 -C ₅ H ₅)Co{P(O)(OH) ₂ } ₃ H] $\equiv$ HL _{OH} (8)	89
	K[(η^5 -C ₅ H ₅)Co{P(O)(OH) ₂ } ₃] $\equiv$ KL _{OH} (8a)	90
	[(C ₅ H ₅)Co{P(O)(OH) ₂ } ₂ {P(O)(OH)O}] ₂ Si · 8H ₂ O $\equiv$ [SiL ₂ - 2H ⁺] (8b)	91
	[(η^5 -C ₅ H ₅)Co{P(O)(OH)Et} ₃ H] $\equiv$ HL _{OH/Et} (9a')	91
	[(C ₅ H ₅)Co{P(O)(OH)Ph} ₃ H] $\equiv$ HL _{OH/Ph} (9b')	92
	[(C ₅ H ₅)Co{P(O)(OH)Ph}{P(O)(OMe)Ph} ₂ H] $\equiv$ HL _{OH/OMe/Ph} (9b'')	93
13.	NEUE TRIS(PYRAZOLYL)LIGANDEN	94
13.1.	Synthese alkylsubstituierter Stickstoffliganden	94
13.2.	Synthese von ester- und alkoholsubstituierten Stickstoffliganden	95
	Tris(pyrazolyl)essigsäureethylester (C(pz) ₃ COOEt, 2i)	95
	Tris(pyrazolyl)ethanol (C(pz) ₃ CH ₂ OH, 2e)	96

13.3.	<i>Di{tris(1-pyrazolyl)ethyl}diphenylmethan-4,4'-dicarbamat (2h)</i>	97
	Komplexe des Diurethans 2h	98
13.4.	<i>Synthese eines polymerisierbaren Stickstoffliganden</i>	99
	Tris(pyrazolyl)methyl- <i>p</i> -styrylketon ($C(pz)_3COC_6H_4CH=CH_2$, 2j):.....	99
13.5.	<i>Synthese und Charakterisierung des Polymers P_N</i>	100
	Charakterisierung des funktionalisierten Polymers P_N	101
	Spektren und Elementaranalysen der Polymere.....	101
	Komplexe des Polymers P_N	102
E	ANHANG	I
14.	RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN	I
	$[SiL_2 - 2H^+]$ (8b)	i
14.1.	<i>Kristallstrukturanalyse von $[SiL_2 - 2H^+]$ (8b)</i>	ii
14.2.	<i>Kristallstrukturanalyse von $[Co(L^{isopropyl})_2]$ (6c)</i>	iii
14.3.	<i>Kristallstrukturanalyse von KL_{OH} (8a)</i>	iv
F	LITERATURVERZEICHNIS	V

A Einleitung

1. Allgemeines

Neue Ligandenentwicklungen spielen in den verschiedensten Teilbereichen der metallorganischen chemischen Forschung eine bedeutende Rolle. Eindrucksvolle Beispiele dafür findet man bei der Entwicklung von homogenen Katalysatoren¹ und Modellsystemen für biologisch aktive Substanzen.² Die sehr speziellen Anforderungen an neue Liganden und Komplexe förderte die Entwicklung von chemisch robusten Systemen, welche in ihren Eigenschaften durch Funktionalisierungen oder Derivatisierungen verändert werden konnten. Beispiele hierfür sind folgende dreizählige Sauerstoff- und Stickstoffliganden (Abb. 1).

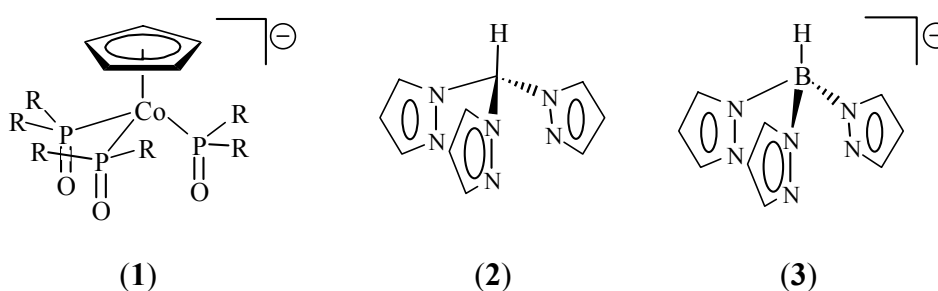


Abb. 1: Dreizählige Liganden: Sauerstoffligand(1), Tris(pirazolyl)methan (2) und Tris(pirazolyl)borat (3).

Im Jahr 1979 wurden erstmalig die monoanionischen Cyclopentadienylkomplexe $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{P}(\text{O})\text{R}_2\}_3]$ (NaL_R) (1) (mit $\text{R} = \text{O-alkyl, Alkyl, O-aryl, Aryl}$) (Abb. 1) beschrieben. Die symmetrischen dreizähligen Sauerstoffliganden NaL_R (1) sind in den vergangenen Jahren ausführlich untersucht worden.^{3,4} Es sind sehr schwache und unerwartet harte Tripodliganden.ⁱ Durch Variation der Substituenten R erhält man Liganden mit unterschiedlichen sterischen Ansprüchen und die elektronischen Eigenschaften sowie das Löslichkeitsverhalten kann in vielfältiger Weise beeinflusst werden. Die Ausgangsverbindung vieler Arbeiten ist der Komplex NaL_{OMe} (1a), welcher bisher immer als extrem hydrolysebeständig beschrieben wurde.

Bis heute sind verschiedene katalytische Eigenschaften von Komplexen solcher Liganden entdeckt worden. U.a. katalysiert ein Rhodiumkomplex⁵ die enantioselektive Hydrierung von 2-Acetamidoacrylsäure, und die **RingOeffnende Metathetische Polymerisation (ROMP)** von Cycloalkenen mittels eines Carbenkomplexes wurde von *Hardt* beschrieben.⁶

Weitere interessante Beispiele für robuste dreizählige Liganden sind neben den Sauerstoffliganden von *Kläui* die Tris(pyrazolyl)borate (Tp) (**3**) (Abb. 1). *Trofimenko* führte 1966 diese neuen tripodalen Stickstoffliganden in die Koordinationschemie ein.⁷ Ihre Vielfältigkeit zeigt sich in der Tatsache, daß bis 1993 mit fast allen im Periodensystem vorkommenden Metallen Koordinationsverbindungen beschrieben wurden. Die Anwendung reicht dabei von der Darstellung monomerer Metallalkyle über homogene Katalysatoren^{8,9} bis hin zur Synthese verschiedener Enzymmodelle^{10,11} für hydrolytische Zinkenzyme wie Phosphatasen, Esterasen und Peptidasen.

Die Tris(pyrazolyl)methanliganden (Tpm)¹² (**2**) (Abb. 1), sind die neutralen isoelektronischen Analoga der monoanionischen Tris(pyrazolyl)borate (Tp) (**3**). Obwohl es vielversprechende Liganden sind, erhielten sie aufgrund ihrer schwierigeren Präparation weniger Aufmerksamkeit und die Katalysatorforschung der Tris(pyrazolyl)methan Komplexe steckt daher noch in ihren Anfängen. *Kläui* gelang mit Tris(pyrazolyl)methansulfonat (Tpms) die Darstellung neuer monoanionischer Liganden (analog zu **3**).¹³ *Schramm* entdeckte, daß ein Rhodium-Komplex¹⁴ dieses Liganden katalytische Aktivität in Hydroformylierungsreaktionen zeigt.¹⁵

All diese dreizähligen Liganden weisen durch ihre vielfältigen Eigenschaften ein großes Potential an möglichen Anwendungen auf. Sie sind nicht nur robust, sie sind auch in der Lage eine scheinbar unbegrenzte Anzahl von Komplexen zu bilden und können in der Katalyseanwendung durch geschickte Derivatisierung hinsichtlich ihrer Aktivität, Selektivität und Stabilität optimiert werden.

Neben der Entwicklung solcher Liganden ist ihre Immobilisierung mit dem Ziel der Verschmelzung von Heterogen- und Homogenkatalyse bzw. Entwicklung eines speziellen Ionenaustauschers, Adsorbens etc. ein wichtiges Forschungs- und Entwicklungsziel.

ⁱ Tripod: von tripodal = dreifüßig

Die Spezialisierung in dem Bereich der Ionenaustauscherharze ist heute schon sehr fortgeschritten: So können nicht nur unerwünschte Ionen wie Ca^{2+} -Ionen quantitativ in Wasser gegen Na^{+} -Ionen ausgetauscht, sondern sogar die natürlichen Isotope ^6Li und ^7Li voneinander getrennt werden.¹⁶

Ein weiteres wichtiges Beispiel ist die schon erwähnte Immobilisierung von Katalysatoren. Da chemische Katalysatoren vor allem in industriellen Produktionssystemen eingesetzt werden, entstehen toxikologische Probleme der oft schwermetallhaltigen Verbindungen. Eine Verbesserung der Sicherheit wird von einer verstärkten Immobilisierung der Katalysatoren an Trägermaterialien erwartet, denn die prinzipielle Ungiftigkeit und Geruchslosigkeit heterogenisierter Verbindungen ist bekannt. Gleichzeitig wird das Recycling der zum Teil sehr teuren Verbindungen durch die einfache Abtrennung der polymergebundenen Katalysatoren bzw. der niedermolekularen Produkte erleichtert. Auch wenn solche Maßnahmen des prozeß- oder produktionsintegrierten Umweltschutzes quantitativ und damit ökonomisch noch eine relativ unbedeutende Rolle spielen, wird ihre zukünftige Bedeutung für eine "sanftere" Chemieproduktion (responsible care) als Voraussetzung einer optimalen industriellen Wirtschaftsweise allseits betont.

Im großen Gebiet der Biomimetica weckte die Immobilisierung bestimmter Substrate ebenfalls reges Interesse. So können Enzyme an unlösliche Polymere wie Zellulose oder Polyacrylamid geknüpft werden. Hierdurch kann die für den Denaturierungsprozeß notwendige Entfaltung nicht stattfinden und es resultieren höchst effiziente Biokatalysatoren mit hoher Temperaturbeständigkeit und Stabilität in organischen Lösungsmitteln.¹⁷

Weitere Anwendungsbeispiele von funktionalisierten Polymeren ist eine ganze Reihe heterogenisierter oxidativ¹⁸ und reduktiv¹⁹ wirkenden Verbindungen. Entsprechend der herausragenden Stellung der asymmetrischen Synthese in der modernen organischen Chemie stellen auch polymergebundene chirale Reagenzien und Auxiliare eine wichtige Gruppe mit hohem Zukunftspotential dar.²⁰

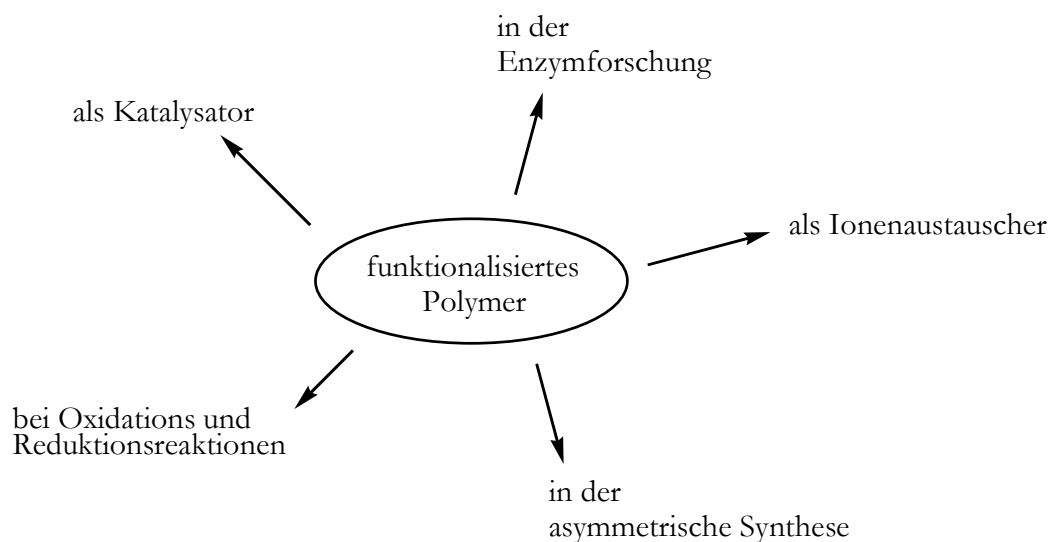


Abb. 2: Einige Anwendungsmöglichkeiten von funktionalisierten Polymeren.

Die Anwendungsvielfalt dieser Substanzen ist schon jetzt unüberschaubar groß geworden (Abb. 2) und es wurden hier nur einige Beispiele dazu genannt, um auf die Vorzüge immobilisierter Liganden hinzuweisen.

2. Aufgabenstellung

Im Arbeitskreis *Kläui* wurden einige dreizählige Liganden auf ihre Katalyseeigenschaften untersucht, jedoch waren bisher alle Versuche zu ihrer Immobilisierung erfolglos. Im Rahmen dieser Arbeit sollten Möglichkeiten gefunden werden, die Sauerstoffliganden (**1**) und die Tris(pyrazolyl)methanliganden (**2**) auf unterschiedliche Art zu funktionalisieren. Hierbei sollten jedoch nicht nur neue Liganden mit neuen Eigenschaftsprofilen entwickelt werden, es sollten auch Liganden bzw. Komplexe synthetisiert werden, die immobilisiert als heterogene Katalysatoren oder spezielle Ionenaustauscher bzw. Adsorbentien mit chelatbildenden Gruppen (z.B. als Chelatharze) eingesetzt werden können. Um die komplexierenden und katalytischen Eigenschaften der Liganden bzw. Komplexe möglichst wenig zu beeinflussen, bieten sich folgende Möglichkeiten der Funktionalisierung an:

Beim Sauerstoffliganden (**1**) sollte der Cyclopentadienyling durch Einführung einer funktionellen Gruppe derivatisiert werden. Der Tris(pyrazolyl)methanligand (**2**) kann am Methinkohlenstoff durch eine funktionelle Gruppe substituiert werden (Abb. 3).

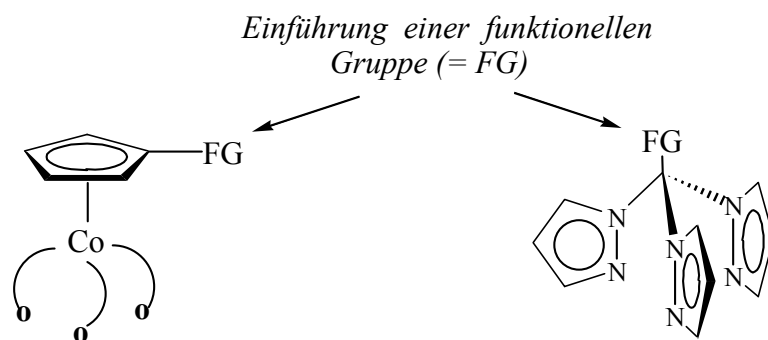


Abb. 3: Derivatisierungsmöglichkeiten

Die Auswirkungen auf die Einführung einer neuen funktionellen Gruppe im Liganden soll untersucht werden. Anschließend soll ein Polymer mit diesen Liganden aufgebaut werden bzw. eine Verknüpfung mit einem funktionalisierten Polymer erzielt werden. Man erhält schließlich ein Polymer mit dreizähligen Sauerstoff- bzw. Stickstoffliganden, dessen Koordinationsfähigkeit untersucht werden soll.

B Dreizählige Sauerstoffliganden

3. Allgemeines

In der Einleitung dieser Arbeit wurden die Eigenschaften der dreizähligen Sauerstoffliganden schon beschrieben (S. 1). Sie werden im folgenden mit ML_R (bzw. HL_R) abgekürzt, wobei M (H) für das Gegenion steht. R stellt bei den entsprechenden Komplexen die Estergruppen der drei Phosphon- oder Phosphinsäuren dar.

Die dreizähligen Sauerstoffliganden NaL_R (**1**) sind auf mehreren Syntheserouten zugänglich. Die von Cobaltocen⁴ ausgehende zweistufige Synthese (auch „Cobaltocen Route“ genannt) ist mit höheren Ausbeuten und einfacheren Synthesestufen die gebräuchlichste (Abb. 4):

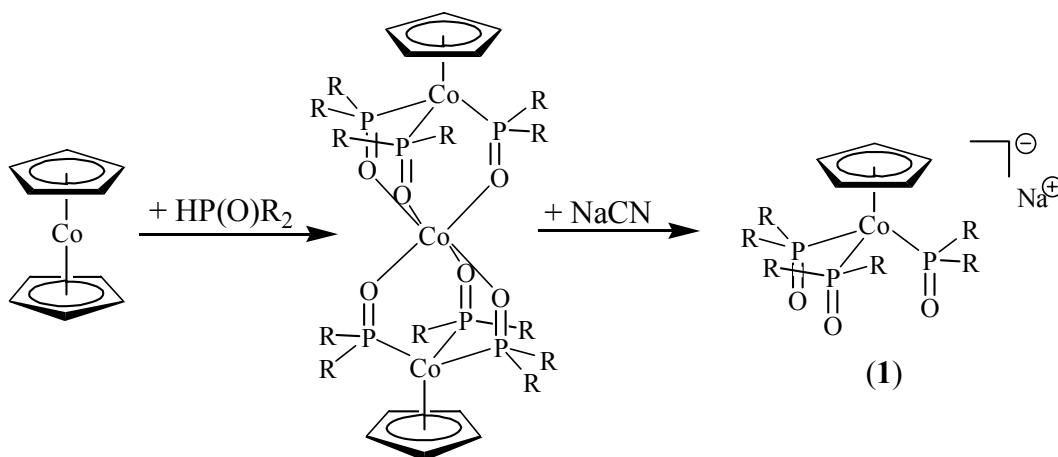


Abb. 4: Über die „Cobaltocen-Route“ zum Sauerstoffliganden.

Erhitzt man Cobaltocen ohne Lösungsmittel mit Diestern der phosphorigen Säure oder sekundären Phosphanoxiden, so erhält man die Bisligandcobalt(II)-komplexe $Co(L_R)_2$ der Tripodliganden. Durch Spaltung der Bisliganden mit Natriumcyanid in Gegenwart von Luftsauerstoff werden die Liganden als Natriumsalze NaL_R (**1**) in hohen Ausbeuten freigesetzt.²¹

Ein zweiter Weg solche Liganden herzustellen ist die aufwendigere „Carbonyl-Route“.²² Hierbei werden die Liganden schrittweise aus $[CpCoI_2(CO)]$ aufgebaut.

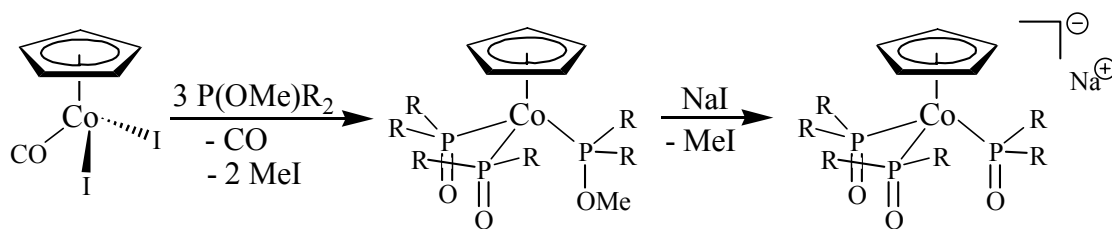


Abb. 5: Über die „Carbonyl-Route“ zum O_3 -Tripodliganden.

In einem ersten Schritt führt die Umsetzung der Cobalt(III)-Verbindung mit drei Äquivalenten $P(OMe)R_2$ in Aceton unter Bildung von zwei Äquivalenten Methyljodid zu den Komplexen $[CpCo\{P(OMe)R_2\}\{P(O)R_2\}_2]$ (Abb. 5). Durch Reaktion dieser Komplexe mit Natriumjodid erhält man NaL_R (**1**).

4. Synthese von immobilisierbaren Sauerstoffliganden

4.1. Allgemeines

Die Einführung einer funktionellen Gruppe an den Liganden NaL_{OMe} (**1a**) mittels elektrophiler Substitution per *Friedel-Crafts*-Reagenzien scheiterte, da zunächst mit der eingesetzten Lewis-Säure Aluminiumtrichlorid der Aluminiumbisligandkomplex $[Al(L_{OMe})_2]Cl$ entstand, welcher einer Acylierung nicht zugänglich war.

Die direkte Synthese eines funktionalisierten Liganden war auf diesem Weg nicht möglich und daher sollte ein Ligand ausgehend von einem derivatisierten Cyclopentadienylring hergestellt werden. In Analogie zu den in der Literatur schon beschriebenen Verbindungen Isopropenylcyclopentadienid und Carbomethoxycyclopentadienid (Abb. 6)²³ wurden in dieser Arbeit Edukte verwendet, aus welchen zum einen ein isopropenylfunktionalisierter Sauerstoffligand und zum anderen ein esterfunktionalisierter Sauerstoffligand synthetisiert werden konnte.

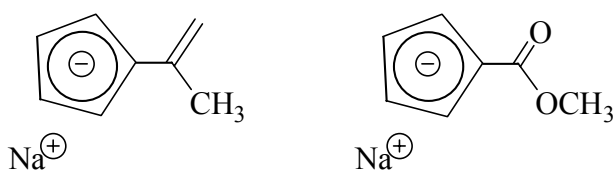


Abb. 6: Isopropenylcyclopentadienid und Carbomethoxycyclopentadienid.

4.2. Einführung einer Olefinfunktion am Sauerstoffliganden

Die Bedingungen und Anforderungen eines löslichen Systems können meist nicht unverändert auf ein heterogenes System übertragen werden. Wie schon in der Einleitung beschrieben, kommen durch die Immobilisierung Einflußfaktoren der unterschiedlichsten Art hinzu, welche durch Einwirkung des Trägermaterials entstehen und sowohl positiver als auch negativer Natur sein können.

Es muß sichergestellt werden, daß sich das Haftmonomer (der olefinfunktionalisierte Sauerstoffligand) unter den gegebenen Bedingungen gut mit den anderen Monomeren copolymerisieren läßt. Es muß nicht nur eine gute Mischbarkeit der Monomere vorliegen, sondern das Haftmonomer sollte auch eine ähnliche Reaktivität wie das Copolymer besitzen. Zusätzlich sollten die verwendeten funktionellen Monomere auch unempfindlich gegenüber späteren Reaktionen sein.

Als Polymerisationsart zur Synthese der polymeren Träger bietet sich die radikalische Copolymerisation in Masse an, welche im Vergleich zu anderen Methoden weniger aufwendig ist. Ein oft verwendetes Comonomer ist z.B. Styrol und als Vernetzer kann z.B. Divinylbenzen (DVB) verwendet werden.

Ausgehend von diesen Überlegungen wurde ein Syntheseweg, gesucht mit dem ein vinyl- oder isopropenylfunktionalisierter Ligand dargestellt werden konnte. Aus praktischen Gründen wurde der isopropenylfunktionalisierte Sauerstoffligand hergestellt, um mit diesem ein radikalisch copolymerisierbares Monomer zu erhalten.

Als Ausgangsverbindung wurde 6,6-Dimethylfulven verwendet, welches zuvor in einer *Knoevenagel*-Kondensation des Cyclopentadiens mit Aceton hergestellt wurde.²⁴ Den Liganden über das Cobaltocenderivat herzustellen gelang nicht, da dieses aufgrund der Polymerisationsfähigkeit des eingesetzten Isopropenylcyclopentadienid nicht isoliert werden konnte. Folglich mußte der Ligand über die „Carbonyl-Route“ synthetisiert werden.

Über die „Carbonyl-Route“ zum olefinfunktionalisierten Sauerstoffliganden

Nach *Altman* und *Wilkinson*²⁵ kann das leicht polymerisierbare 6,6-Dimethylfulven, unter Disproportionierung mit Octacarbonyldicobalt reagieren, wobei ein 1:1-Gemisch aus π -(Isopropyl- und isopropenyl-cyclopentadienyl)dicarbonylcobalt(I) entsteht (Abb. 7).

Die Tatsache, daß die beiden Verbindungen unabhängig vom Lösungsmittel im 1:1 Verhältnis entstehen, macht einen Carbonium-ion Mechanismus unwahrscheinlich. Aus diesem Grund stellten *Altman* und *Wilkinson* einen Reaktionsablauf vor, in dem ein Hydrid-Shift über das Cobaltcarbonyl stattfindet. Eine Trennung der beiden Produkte ist nicht möglich.

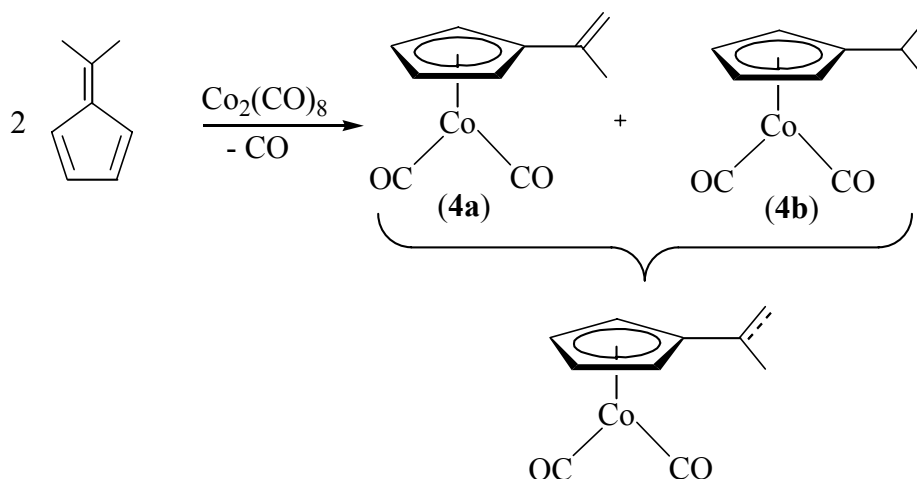


Abb. 7: Carbonylierung von 6,6-Dimethylfulven.

Das Produktgemisch **4a,b** ist ein rotes, luftempfindliches Öl, welches sich in chlorierten Lösungsmitteln zersetzt.

Das Dicarbonylcyclopentadienylcobaltmolekül **4a,b** wurde anschließend in einer oxidativen Decarbonylierung mit Iod zu dem Diiodocarbonyl- π -cyclopentadienylcobaltkomplex **5a,b** umgesetzt (Abb. 8). Bei dieser Reaktion wird die Oxidationsstufe des Cobalts von +I auf +III erhöht. Der schwarze kristalline Rückstand wurde mit Pentan gewaschen. Im Filter verblieb das angereicherte (ca. 2:1) Isopropenylprodukt **5a**. Das Isopropylprodukt **5b** befand sich im Filtrat.

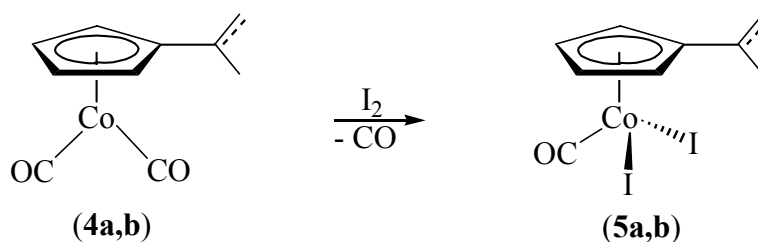


Abb. 8: Oxidative Decarbonylierung mit Iod.

Der letzte Schritt zur Darstellung des neuen Liganden war eine nucleophile Substitution, wobei die beiden Iodoliganden und das Carbonylmolekül durch drei Äquivalente Trimethylphosphit substituiert wurden. Über eine metallorganische Variante der *Michaelis-*

Arbuzov-Reaktion wurden durch Zugabe von Natriumiodid unter Bildung von Methyliodid die Natriumsalze **6a,b** der Tripodliganden erhalten (Abb. 9).

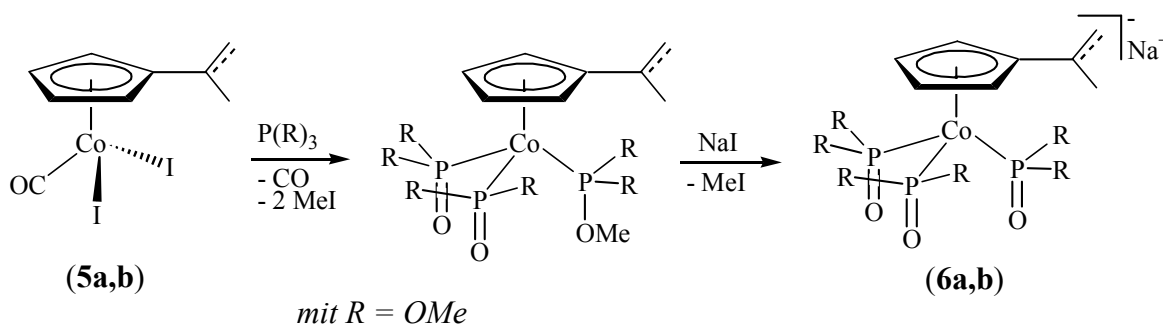


Abb. 9: Darstellung des Sauerstoffliganden

Die Produkte **6a,b** sind gelbe, in den meisten organischen Lösungsmitteln lösliche Pulver.

Viele dieser Reaktionsschritte hatten u.a. durch aufwendige Aufarbeitungen bedingte kleine Ausbeuten (teilweise kleiner als 10 %). (Somit wurde trotz hoher Anfangsmenge immer nur sehr wenig gewünschtes Isopropenyl-Produkt erhalten).

Spektroskopische Untersuchung der neuen Liganden 6a,b

Die IR-Spektren der neuen Verbindungen **6a,b** weisen die typischen Schwingungen der dreizähligen Sauerstoffliganden auf. Zu den intensivsten Banden gehören die $\nu_{\text{P=O}}$ (1168 cm^{-1} , s) und $\delta_{\text{P=O}}$ (572 cm^{-1} , s) Schwingungen. Vergleicht man die IR-Spektren mit dem des Liganden NaL_{OMe} ($\nu_{\text{P=O}}$: 1170 cm^{-1} , vs; $\delta_{\text{P=O}}$: 582 cm^{-1} , s) so sind keine wesentlichen Unterschiede in der Lage der P=O -Schwingungsbanden festzustellen. Die $\nu_{\text{C-H}}$ Valenzschwingung an der Doppelbindung von **6a** wird bei 3000 cm^{-1} durch die viel intensivere Bande der (C-H)-Absorption überdeckt und ist daher nicht als Unterscheidungsmerkmal der beiden Liganden geeignet.

Eine eindeutige Charakterisierung der beiden neuen Verbindungen **6a,b** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Über ^1H -, ^{13}C -, HMBC- und NOESY-Spektren konnten alle Protonen und Kohlenstoffatome der Verbindungen **6a,b** zugeordnet werden. Die chemischen Verschiebungen der Isopropyl- und Isopropenylprotonen sind im NMR-Spektrum gut zu unterscheiden. Die Isopropylprotonen von **6b** können dem Septett bei 2.8 ppm (C-H) und dem Dublett bei 1.2 ppm (CH_3) zugeordnet werden. Die Methylprotonen der Isopropenylgruppe

werden dem Signal bei 2.0 ppm zugewiesen. Die Integrationen über die Methylprotonensignale zeigten, daß die Liganden im Verhältnis 2:1 (**6a**:**6b**) erhalten wurden.

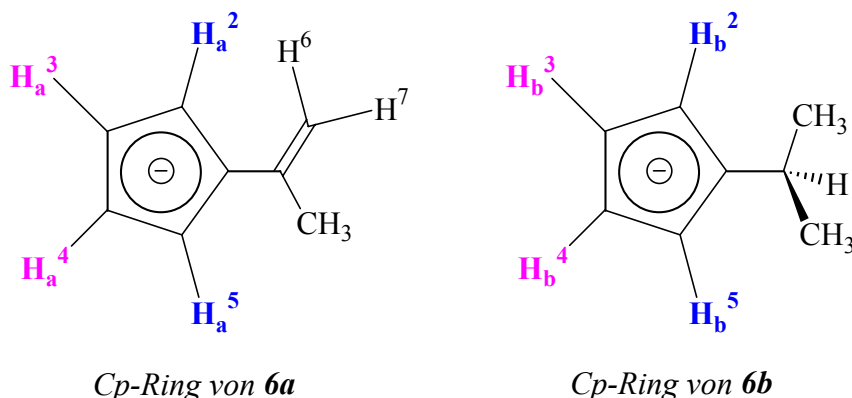
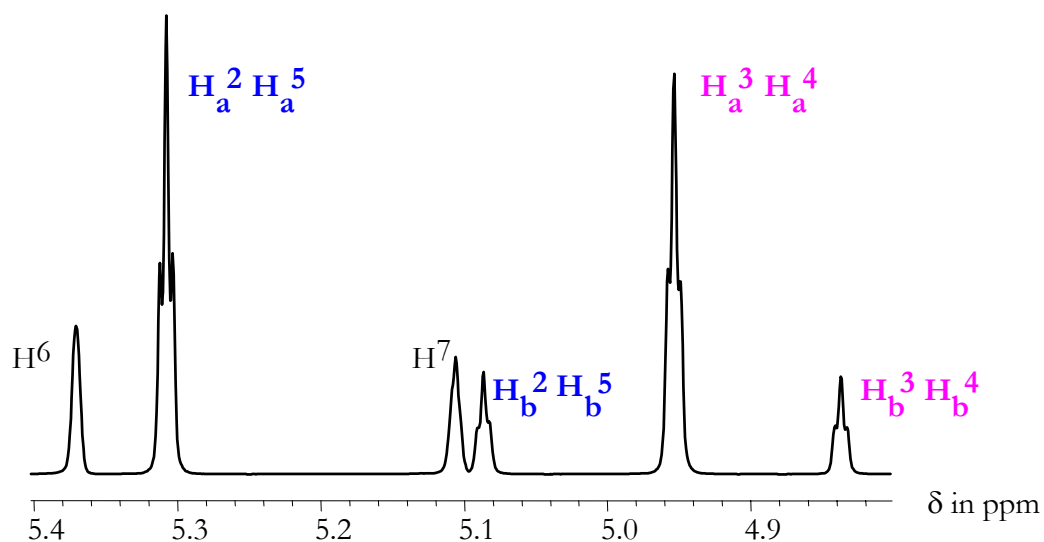


Abb. 10: Zuordnung der Cyclopentadienylprotonen der neuen Liganden **6a** und **6b**.

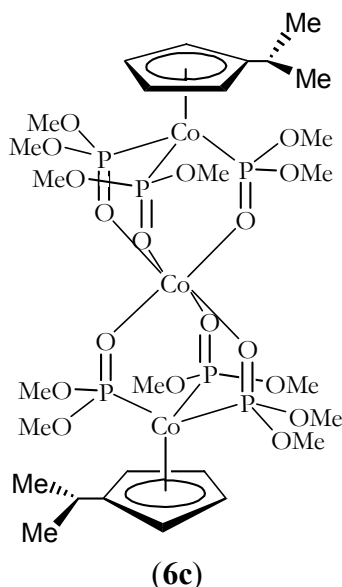
Durch die Einführung eines Substituenten am Cyclopentadienylring der Sauerstoffliganden wird die Symmetrie der dreizähligen Liganden herabgesetzt. Der Cyclopentadienylring erhält eine lokale C_5 -Symmetrie, wodurch nur noch die Protonen H^2 und H^5 sowie H^3 und H^4 jeweils chemisch äquivalent sind. Es liegt zwar ein $[AB]_2$ -Spinsystem vor, aber von den theoretisch möglichen 20 Linien werden nur 6 beobachtet. Im 1H -NMR-Spektrum sieht man daher für einen Liganden abhängig vom Lösungsmittel jeweils zwei „deceptively simple“²⁶ Triplets (dst) eines $[AB]_2$ -Spinsystems zwischen 5 und 6 ppm, dessen chemische Verschiebungen sich um ca. 0.6 ppm unterscheiden (Spektrum 1).

Bei beiden Verbindungen korreliert das „deceptively simple“ Triplett bei tieferem Feld (**6a**: $\delta = 5.3$ ppm; **6b**: $\delta = 5.1$ ppm) mit den Methylprotonen der Isopropenyl- bzw. Isopropylgruppen (**6a**: $\delta = 2.0$ ppm; **6b**: $\delta = 1.2$ ppm). Die Korrelationen der Substituenten zu den anderen Cyclopentadienylprotonen sind sehr viel schwächer. Somit können die Signale bei 5.3 bzw. 5.1 ppm den Protonen H^2 und H^5 zugeordnet werden (Spektrum 1). Die diastereotopen Isopropenylprotonen konnten ebenfalls über die Korrelation zur Methylgruppe zugeordnet werden. Das Singulett mit der Verschiebung 5.1 ppm korreliert mit der benachbarten Methylgruppe und kann dem H^7 -Proton zugewiesen werden. Das H^6 -Proton zeigt keine derartige Korrelation.



Spektrum 1: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **6a,b** in CDCl_3 .

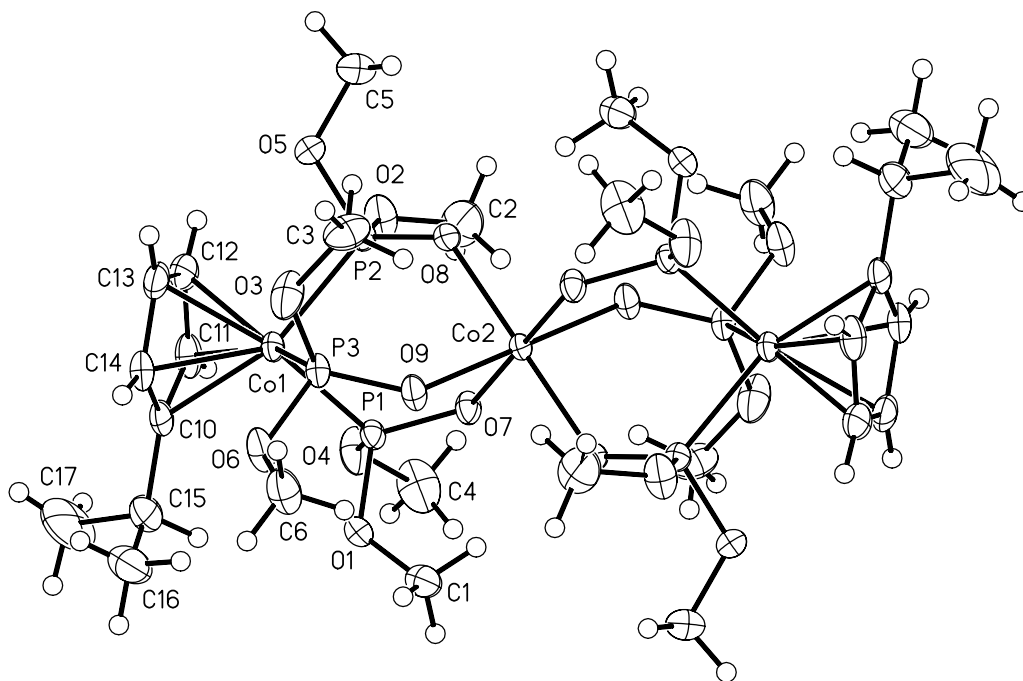
Es sollte weiterhin festgestellt werden, ob in diesen Liganden eine Symmetrierniedrigung aufgrund der Substitution vorliegt, daher wurden von **6a,b**, wie von allen anderen substituierten Tripodliganden auch, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Tieftemperaturspektren bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Bei dieser Temperatur beobachtet man jeweils ein Singulett im Phosphorspektrum. Die C_{3v} -Symmetrie bleibt folglich erhalten.

Kristallstruktur von $\text{Co}(\text{L}^{\text{isopropyl}})_2$ (6c**)**

Über eine Röntgenstrukturanalyse eines aus Dichlormethan/Pentan gezüchteten Kristalls konnte die Struktur des Bisligandkomplexes $\text{Co}(\text{L}^{\text{isopropyl}})_2$ (**6c**) nachgewiesen werden (Abb. Links bzw. Struktur 1). In **6c** sind zwei Tripodliganden **6b** über das zentrale Co-Atom (Co_2), welches auf einem Symmetriezentrum der Raumgruppe sitzt, miteinander verknüpft. In der mit einer Winkelabweichung von maximal 2.3° nur schwach verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre des Co_2 aus 6 Sauerstoffatomen der Phosphonsäureester betragen die Abstände $\text{Co} - \text{O}$ zwischen 2.077 und 2.097 Å. Die Abstände von Co_1 zu den Kohlenstoffatomen des

Cyclopentadienylrings liegen zwischen 2.061 Å zu C13 und 2.121 Å zu C10 und lassen damit erkennen, daß das Co-Atom nicht exakt über dem Zentrum des Fünfringes liegt. Der Abstand des Atoms Co_1 zur Ebene des planaren (maximale Abweichung von der Planarität 0.01 Å) Cyclopentadienylrings beträgt 1.707 Å. Der Isopropylsubstituent weicht etwas nach außen aus, was sich an der geringen Auslenkung von 0.17 Å von C15 aus der Ringebene ablesen läßt.

Im übrigen zeigen sich in der Struktur keine auffälligen Abweichungen in Abständen und Winkeln gegenüber den Werten, die man bei Strukturen verwandter Verbindungen findet. Lediglich die beiden C-C-Einfachbindungen C15-C16 und C15-C17 erscheinen mit 1.498(9) und 1.520(7), vermutlich aufgrund der erhöhten thermischen Bewegung dieser terminalen Gruppe, etwas verkürzt.



Struktur 1: Molekülstrukturⁱ von $\text{Co}(\text{L}^{\text{isopropyl}})_2$ (**6c**).

Durch die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums von **6c** konnte bestätigend bewiesen werden, daß ein paramagnetischer Cobalt(II)-komplex vorliegt.

4.3. Copolymerisierung des neuen Sauerstoffliganden mit Styrol

Synthese der Polymere P_O ⁱⁱ

Mit dem isopropenylfunktionalisierten Sauerstoffliganden **6a** lag ein Monomer vor, das durch radikalische Polymerisation copolymerisiert werden kann. Styrol wurde als Copolymer verwendet, wobei das unterschiedliche Polymerisationsverhalten der Monomere Styrol und Sauerstoffligand **6a** berücksichtigt werden mußte. Durch die im Vergleich zu Styrol weniger reaktive Doppelbindung der Isopropenylfunktion des Monomers könnte dieses später in das

ⁱ Die anisotropen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Wasserstoffatome sind mit einem Radius von 0.15 Å dargestellt.

ⁱⁱ P_O mit **P** = Polymer und **o** = Sauerstoffligand.

Polymer eingebaut werden, was die Zugänglichkeit des nun außen liegenden Liganden erhöhen würde.

Als Vernetzer diene Divinylbenzen (DVB). Von größter Bedeutung für die Eignung eines heterogenen Polymers als Trägermaterial ist der Vernetzungsgrad. Zwar führt ein hoher Vernetzeranteil ($> 10\%$ quervernetzt) zu besserer Stabilität der Polymerpartikel gegenüber mechanischem Abrieb, allerdings wird auch die Quellbarkeit drastisch eingeschränkt. Als Folge der höheren Dichte kann es zu Einschränkungen der Diffusion der Reaktanden in die Polymerpartikel kommen.

Niedrig vernetzte Polymere ($0.5 - 1\%$ quervernetzt) weisen in Gegenwart von geeigneten Lösungsmitteln ein besseres Quellungsvermögen auf. Als Folge ist durch die erhöhte Quellungsporosität auch die Zugänglichkeit gesteigert. Jedoch erhält man bei sehr geringer Vernetzung nahezu lineare Strukturen, welche wiederum eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln besitzen könnten.

Aus diesen Gründen wurde für die herzustellenden Polymere ein mittlerer Vernetzergehalt von ca. $1 - 4\%$ als günstig angesehen.

Der Gehalt an Haftmonomer wurde niedrig gehalten, da das zu synthetisierende Polymer als Katalysator für spezielle Reaktionen fungieren soll und daher eine geringe Funktionalisierung ausreichen sollte. Nach diesen Überlegungen wurden drei Polymere **P_O** und drei Vergleichspolymere **PSⁱⁱ** (mit dem jeweiligen Vernetzergrad: 4, 2 und 1) durch Massenspolymerisation hergestellt.

Tab. 1: Zusammensetzung der Polymerisationsmischungen in 1 g Porogen (thf).

	Haftmonomer (6a)	Copolymer (Styrol)	Vernetzer (Divinylbenzen) ⁱ	Initiator (AIBN)
Mol % (m) P_O(4) ^a	2 (99 mg)	89 (910 mg)	8 (102 mg)	1 (10 mg)
Mol % (m) P_O(2)	2 (95 mg)	93 (870 mg)	4 (47 mg)	1 (10 mg)
Mol % (m) P_O(1)	2 (89 mg)	95 (860 mg)	2 (23 mg)	1 (10 mg)

^a **P_O(4)** ist das Polymer mit 4% Vernetzer.

Die genaue Vorgehensweise bei der Polymerisation ist auf S. 79 nachzulesen.

ⁱ technisches DVB; der Vernetzeranteil beträgt 50% , d.h. der Vernetzergrad ist genau halb so groß.

ⁱⁱ PS: Polystyrol; synthetisiert aus Styrol und DVB (ohne Haftmonomer).

Nach der Herstellung erfolgte die Reinigung der Polymere **P_O** (bzw. **PS**) durch Waschen mit thf, Ethanol und Dichlormethan sowie die Zerkleinerung der Partikel im Mörser und der Labormühle. Letzteres gelang bei dem Polymer **P_O(4)** wegen seiner Härte kaum.

In der äußeren Erscheinungsform unterscheiden sich die gequollenen gelben Polymere. Während **P_O(4)** ein trübes und relativ hartes Polymer bleibt, ist **P_O(1)** ein fast klares gelartiges Polymer. Alle Polymere quellen gut in thf und Dichlormethan.

Charakterisierung der Polymere **P_O**

Nach Trocknung der Partikel erfolgte eine Charakterisierung der Polymere **P_O** mittels Analyse der Waschsolventien, Infrarotspektroskopie, UV/VIS-Spektroskopie, Flammenspektralanalyse, Schüttvolumina und Quellungsgrade.

Die Waschsolventien wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Die chemischen Verschiebungen des Rückstands wurden ausschließlich dem Isopropylligand **6b** und den Styrol-Oligomeren zugewiesen. Der Isopropenylligand **6a** mußte sich folglich im Polymer befinden.

Die IR-Spektren der drei neuen Polymere **P_O** zeigen zu Polystyrol nicht nur die typischen Schwingungen des Polystyrolharzes, sondern auch die Schwingungen der P=O- (1156 – 1154 cm⁻¹, m) und C-O-(P)-Gruppen (1126 – 1125 cm⁻¹, m).

Für einen besseren Vergleich der UV/VIS-Spektren des Polymers **P_O(4)** mit den Spektren der monomeren Sauerstoffliganden - wurden Remissionsspektren von NaL_{OMe} (**1a**) und den substituierten Sauerstoffliganden **6a,b** aufgenommen. Bekanntlich liegen die ligandinternen Übergänge der Sauerstoffliganden NaL_{OMe} und NaL_{OEt} alle im UV-Bereich.³ Die langwelligste Bande des C₅H₅CoP₃-Chromophors tritt sowohl im Remissionsspektrum als auch im Lösungsspektrum von **1a** bei λ ≈ 340 nm auf. Im Elektronenspektrum von **6a,b** ist diese Bande sehr breit und somit bei zumindest einer der beiden neuen Verbindungen um ca. 20 - 30 nm bathochrom verschoben. Da das konjugierte System beim Isopropenylliganden **6a** um eine Doppelbindung erweitert ist, wurde diesem Molekül die bathochrom verschobene Bande zugeordnet. Das Elektronenspektrum des Polymers **P_O(4)** ähnelt dem der Verbindung **1a** sehr, was die Anwesenheit von einpolymerisiertem Sauerstoffliganden im Polymer unterstreicht. Erwartungsgemäß zeigen die synthetisierten Polymere **P_O** im Flammenemissionsspektrum die intensiv gelben Natriumlinien.

Die Schüttvolumina V_{Sch} und Quellungsgrade Q_{thf} wurden für die Polymere $\mathbf{P_N}$ bestimmt. In thf steigt die Quellung der Polymere mit sinkendem Vernetzergehalt linear (Steigung $m = -1.5$) an (Abb. 11).

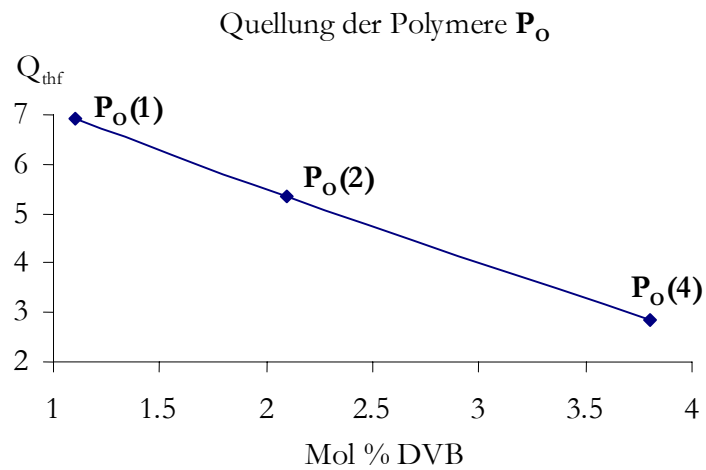


Abb. 11: Auftragung des Quellungsgrades Q_{thf} gegen den Vernetzergehalt der Polymere $\mathbf{P_O}$.

Untersuchung der Koordinationsfähigkeit der Polymere $\mathbf{P_O}$

Während der Polymerisation waren Polymere mit einpolymerisierten Sauerstoffliganden entstanden und es sollte ermittelt werden, ob die Liganden frei zugängliche koordinative Stellen besitzen. Die Koordinationsfähigkeit der neuen Polymere wurde anhand einer Ionenaustauschreaktion untersucht. Als Referenz diente die schon untersuchte Komplexbildungstendenz des Liganden L_{OEt}^- .²⁷ Anderegg ermittelte die Komplexstabilitätskonstanten $\log K_n$ einiger ein- und zweiwertiger Ionen mit dem Ligand L_{OEt}^- .

Tab. 2: Komplexstabilitätskonstanten $\log K_1$ einiger Ionen mit L_{OEt}^- .²⁷

Metallion	Mg^{2+}	Ca^{2+}	H^+	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Li^+	Na^+	K^+
k_1	9.2	9.1	8.8	8.1	7.7	6.1	4.1	3.6

Komplexstabilität nimmt ab



Die nun als Kationenaustauscher verwendeten neuen Harze $\mathbf{P_O}$ sollten fähig sein, die Natriumionen gegen alle Kationen mit höherer Komplexstabilitätskonstante auszutauschen. Im Versuch wurden die Polymere in thf gequollen und anschließend die vorhandenen Natriumionen gegen Cobalt(II)ionen, welche eine sehr viel höhere Komplexstabilität mit den Sauerstoffliganden aufweisen als Natriumionen, ausgetauscht (Abb. 12). Anschließend wurde quantitativ mittels der Atomabsorptionsspektroskopie ermittelt, wieviele Gegenionen die Polymere $\mathbf{P_O}$ aufzunehmen vermochten. Hierbei ist zu beachten, daß neben dem Ionentausch fast immer auch eine nicht stöchiometrische Adsorption erfolgt. Die Grenze ist hierbei nicht leicht zu ziehen. Um ein Maß für die Adsorption von Cobaltionen im Polymer zu ermitteln, wurde eine jeweilige Vergleichsmessung mit dem nicht-funktionalisierten Polymer (**PS(4)**, **PS(2)** bzw. **PS(1)**) durchgeführt.

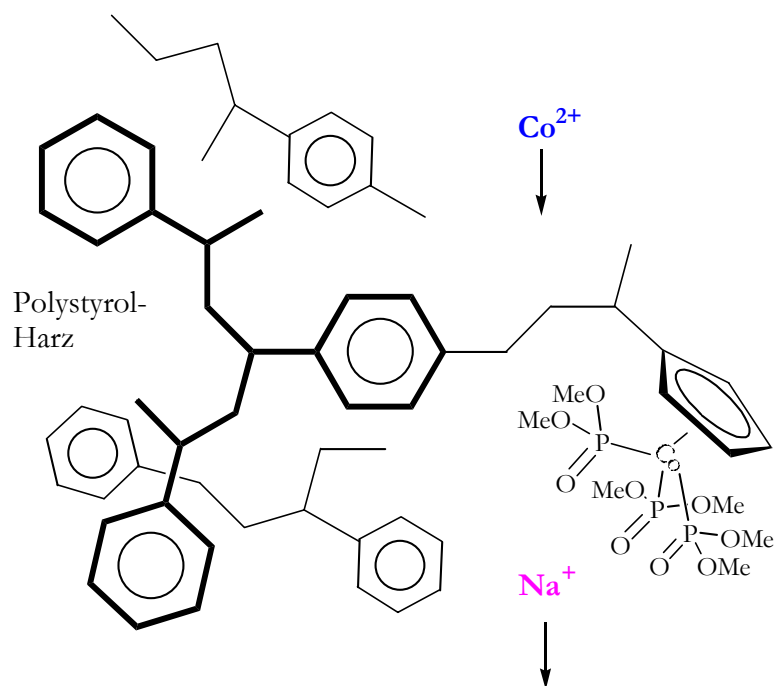


Abb. 12: P_O als Kationenaustauscher.

Zu den wichtigsten Kenngrößen von Ionenaustauschern und Adsorbentien gehört die Angabe der Kapazität G (Beladung).²⁸ Dabei wird entweder die Masse, die Stoffmenge oder die Äquivalentstoffmenge eines aufgenommenen Ions pro Massen- oder Volumeneinheit des Ionenaustauschers bzw. Adsorbens angegeben. Zusätzlich muß noch der Zustand (oder die Form bei Ionenaustauschern z.B. Na-Form, saure Form etc.) angegeben werden z.B. trocken oder feucht, entladen oder beladen. Die verschiedenen Möglichkeiten sind in DIN-Normen²⁹ und IUPAC-Vorschriften³⁰ festgelegt worden.

In der vorliegenden Arbeit werden die Kapazitäten als Stoffmenge eines Metallions pro Masseneinheit Polymer angegeben.

$$G = \frac{n(M^{n+})}{m(\text{Polymer})}$$

mit: $G = \text{Gewichtskapazität } [\mu\text{mol/g}]$

$n(M^{n+}) = \text{Stoffmenge des adsorbierten oder getauschten Metallions } M^{n+}$

$m(\text{Polymer}) = \text{Masse des trockenen Ionenaustauschers}$

Die Menge der adsorbierten oder/und getauschten Metallionen wurde in dieser Arbeit über die Konzentrationsänderung der Beladungslösung ermittelt:

$$G = \frac{n_0(\text{Co}^{2+}) - n(\text{Co}^{2+})}{m(\text{Polymer})} = \frac{\Delta n(\text{Co}^{2+})}{m(\text{Polymer})}$$

mit: G = Gleichgewichtsbeladung des Polymers [$\mu\text{mol/g}$]

$n_0(\text{Co}^{2+})$ = Ausgangsstoffmenge der Lösung [μmol] gemessen durch AAS

$n(\text{Co}^{2+})$ = Gleichgewichtsstoffmenge der Lösung [μmol] gemessen durch AAS

$m(\text{Polymer})$ = Masse des trockenen Ionenaustauschers

Hierzu wurde die Kapazität der Polymere mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt und in μmol pro Gramm trockenem Polymer angegeben (Tab. 3).

Tab. 3: Berechnete Kapazitäten der Polymere **P_O**

Polymere	$\Delta n(\text{Co}^{2+})$ in μmol	$m(\text{Polymer})$ in g	G in $\mu\text{mol/g}$
P_O(4)	31	0.202	154
P_O(2)	33	0.202	163
P_O(1)	44	0.204	216

Wie erwartet stellte sich heraus, daß mit steigendem Vernetzungsgrad die Cobaltionenbeladung sank. Im Vergleich hierzu verwendete Hoppe³¹ 4-Vinylpyridin-Harze (hergestellt mittels radikalischer Copolymerisation in Masse aus 4-Vinylpyridin (10 %) und EDMAⁱ (90 %)). Er erhielt nur geringe Kapazitäten für Co^{2+} von maximal 52 $\mu\text{mol/g}$. Industrielle Ionentauscher wie z.B. der stark saure Kationenaustauscher Dowex 50 X8 besteht beispielsweise aus 92 % Polystyrolsulfonsäure als Grundmatrix und 8 % Prozent (X8) Divinylbenzen als Vernetzungsmittel. Er besitzt eine Kapazität von 4800 $\mu\text{mol/g}$.ⁱⁱ Diese Vergleichswerte zeigen, daß die in dieser Arbeit hergestellten Polymere mit ihrem 2 %igem Anteil an Haftmonomer (Austauschergruppen) eine ähnlich gute Kapazität besitzen.

Interessant war die Berechnung der prozentualen Beladung der Polymere (Tab. 4), weil dadurch eine Aussage über den prozentualen Anteil des Ionentausches und den Anteil der

ⁱ EDMA: Ethylendimethacrylat

ⁱⁱ dem DOWEX 50 X8 Datasheet von der Dow Chemical Company entnommen

Adsorption gemacht werden konnte. Das Polymer mit der größten Vernetzung **P_O(4)** zeigte im Experiment eine nahezu 100 %ige Auslastung. Die beiden anderen Polymere zeigten fast 10 bzw. 40 % mehr Auslastung, was nur über die Adsorption erklärt werden kann.

Tab. 4: prozentuale Beladung der Polymere **P_O**

Polymere	theoretisch: m(Co ²⁺) in mg pro g Polymer	praktisch: m(Co ²⁺) in mg pro g Polymer	Beladung in %
P_O(4)	9.2	9.1	99
P_O(2)	9.2	9.7	105
P_O(1)	9.2	12.7	138

Erst im Vergleich zu den Blindpolymeren (**PS**) konnte eine Aussage über die Koordinationsfähigkeit und über die Adsorptionsfähigkeit der neuen Polymere gemacht werden (Diagramm 1).

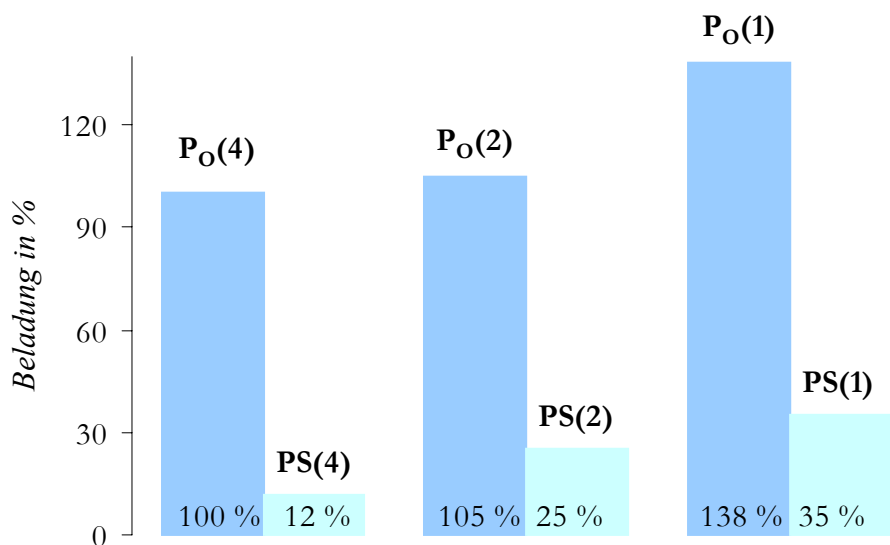


Diagramm 1: Vergleich der Beladungen in den Blindpolymeren **PS** und **P_O**.

Die Blindpolymere (**PS**) verfügen nur über die Fähigkeit der Adsorption von Cobaltionen. Sie besitzen eine sehr viel niedrigere Kapazität als die funktionalisierten Polymere. Die Versuche zeigten aber, daß fast 12 – 35 % der Beladung in den funktionalisierten Polymeren der

Adsorption zugeschrieben werden müssen, d.h. nach diesem Diagramm (Diagramm 1) erfolgt der Ionentausch in den neuen Polymeren **P_O** zu mindestens 80 bis maximal 100 %.

Die neuen Polymere **P_O(4)**, **P_O(2)** und **P_O(1)** besitzen folglich zugängliche Koordinationsstellen und können als Ionentauscher und evtl. auch als heterogene Katalysatoren verwendet werden.

Problematisch an der Synthese dieser Polymere waren die niedrigen Ausbeuten des Eduktes **6a**. Aus diesem Grund sollte ein weiteres immobilisierbares Ligandensystem mit verbesserter Ausbeute hergestellt werden. Die Synthese des leicht zugänglichen esterfunktionalisierten Sauerstoffliganden wird im folgenden dargestellt.

4.4. Einführung einer Esterfunktion am Sauerstoffliganden

Dyckhoff synthetisierte³² mittels der „Carbonyl-Route“ den methylestersubstituierten Sauerstoffliganden (**7b**). Dieses Molekül wurde in dieser Arbeit jedoch über das geeignetere Cobaltocenzwischenprodukt hergestellt, was sich zum einen durch Wegfall von Säulenchromatographie als effizienteren Syntheseweg und zum anderen durch die höheren Ausbeuten der jeweiligen Schritte als sehr viel komfortableren Weg herausgestellt hatte.⁵⁷

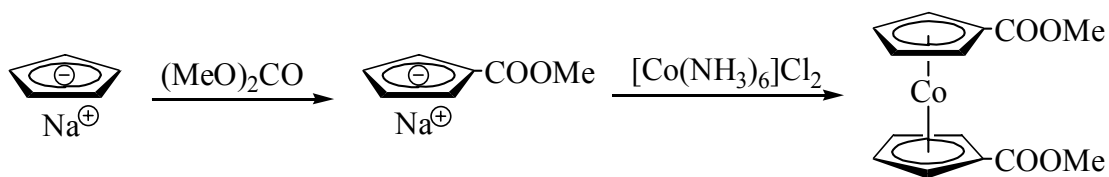


Abb. 13: Synthese des substituierten Cobaltocens $\text{Co}(\text{Cp}^{\text{COOMe}})_2$.

Bei dieser Synthese wurde Natriumcyclopentadienid in thf mit Dimethylcarbonat zu Natriumcarbomethoxycyclopentadienid umgesetzt. Diese Verbindung reagierte mit Cobalthexamminchlorid zu dem gewünschten $\text{Co}(\text{Cp}^{\text{COOMe}})_2$ (Abb. 13).⁵⁷ Die Aufarbeitung des Cobaltocenderivates mußte nicht über die langwierige Sublimation im Hochvakuum erfolgen, sondern gelang auch durch Filtration und Waschen mit thf über Celite®.

Nach der Umsetzung mit Dimethylphosphit und Spaltung mit Natriumcyanid (S. 7) wurde $\text{NaL}_{\text{OMe}}^{\text{COOMe}}$ (**7b**) erhalten. Das gelbe Pulver ist sehr gut löslich in Wasser, Methanol, Aceton, Diethylether und Dichlormethan, jedoch ist es unlöslich in Hexan.

Der Ligand $\text{NaL}_{\text{OMe}}^{\text{COOMe}}$ (**7b**) wurde mit Natriumhydroxid in Wasser zu $\text{HL}_{\text{OMe}}^{\text{COOH}}$ (**7c**) verseift (Abb. 14).

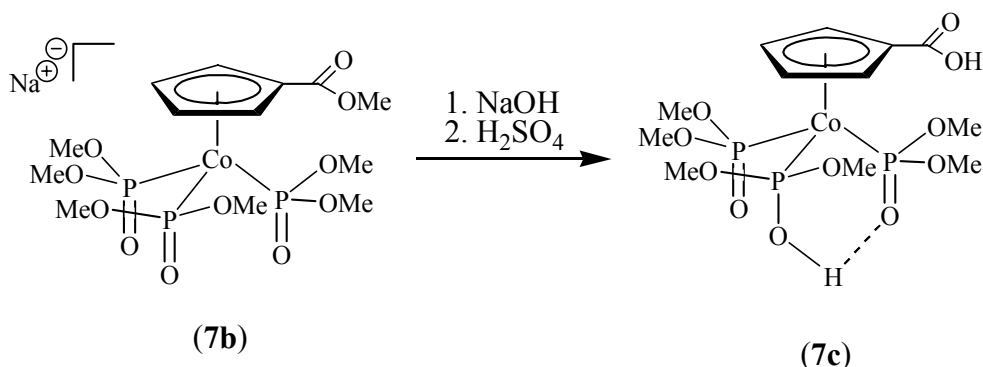


Abb. 14: Verseifung von $\text{NaL}_{\text{OMe}}^{\text{COOMe}}$ (**7b**).

Als Zwischenprodukt wurde $\text{NaL}_{\text{OMe}}^{\text{COONa}}$ (**7d**), das nur in Wasser und Methanol löslich ist, erhalten.

Nach der Darstellung des säuresubstituierten Sauerstoffliganden $\text{HL}_{\text{OMe}}^{\text{COOH}}$ (**7c**) mittels basischer Verseifung von $\text{NaL}_{\text{OMe}}^{\text{COOMe}}$ (**7b**), erschien es naheliegend dieses Molekül zu verestern oder zum Säurechlorid umzuwandeln, um ein für eine Immobilisierung zugängliches Folgeprodukt zu erhalten. Das Säurechlorid konnte nicht erhalten werden, da sich der Ligand schon ab 0°C unter der Zugabe von Thionylchlorid oder auch Oxalylchlorid zersetzte. Bei der Reduktion des methylestersubstituierten Sauerstoffliganden (**7b**) mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol - zersetzte sich dieser ebenfalls.

Die Veresterungen von $\text{HL}_{\text{OMe}}^{\text{COOH}}$ (**7c**) gelangen mit den im großen Überschuß zugefügten Alkoholen Methanol und Ethanol. Erhalten wurden die hydrolyseempfindlichen Veresterungsprodukte **7b** und **7e**.

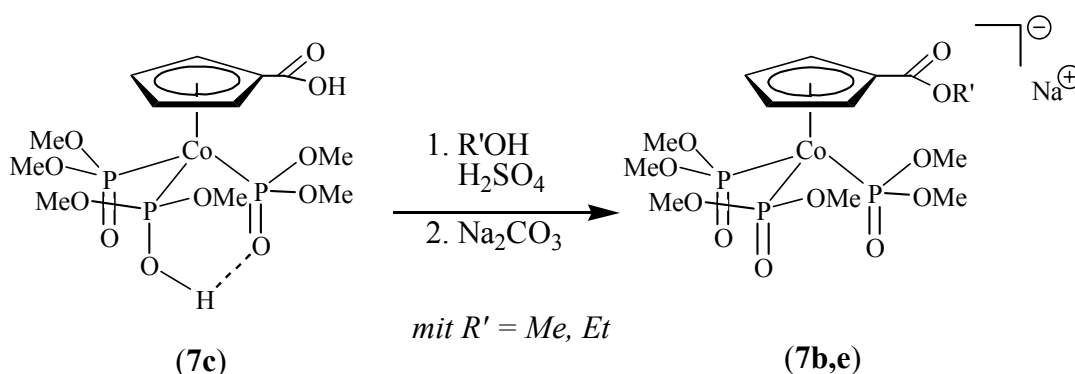


Abb. 15: Veresterung des säuresubstituierten Sauerstoffliganden (**7c**).

Die katalytische Wirkung der Carbonsäuregruppe bei Verseifungsreaktionen erklärt die Hydrolyseempfindlichkeit des anscheinend nicht ganz säurefreien Ethylesters $\text{NaL}_{\text{OMe}}^{\text{COOEt}}$

(7e), welcher nach ein paar Tagen mit Spuren von Feuchtigkeit teilweise zur Säure zurück verseift. Hierbei verwandelt sich das pulverige Produkt in ein öliges $\text{HL}_{\text{OMe}}^{\text{COOEt}}/\text{HL}_{\text{OMe}}^{\text{COOH}}/\text{EtOH}$ -Gemisch, was im NMR-Versuch bestätigt wurde.

Bei Umsetzungen von 7c mit höheren Alkoholen wurden eine Vielzahl nicht isolierbarer und nicht reproduzierbarer Produkte erhalten. Um dies zu analysieren wurde eine $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische-Reaktionskontrolle der Reaktion von $\text{HL}_{\text{OMe}}^{\text{COOH}}$ (7c) mit einem höheren Alkohol unter Zufügen einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure in deuteriertem Wasser verfolgt. Erstaunlicherweise vereinfachte sich nach einiger Zeit der Habitus der Spektrensignale so sehr, das nur noch ein Signal beobachtbar war. Es lag ein A_3 -Spinsystem vor und folglich war eine Verbindung mit C_{3v} -Symmetrie entstanden. Das Produkt wurde isoliert und das ^1H -NMR-Spektrum (in $\text{dms}\text{-}d_6$) zeigte drei Signale. Zwei Signale konnten den Protonen des Cyclopentadienylringes und ein breites Signal den Säureprotonen zugeordnet werden. Dieses spektroskopische Ergebnis und die weitere Analytik (Massenspektrum, Elementaranalyse und IR-Spektrum) zeigte, daß folgendes Molekül entstanden war:

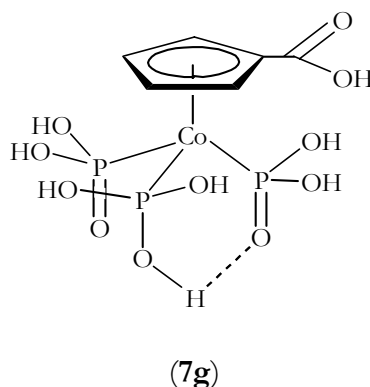


Abb. 16: $\text{HL}_{\text{OH}}^{\text{COOH}}$ (7g).

$\text{HL}_{\text{OH}}^{\text{COOH}}$ (7g) ist ein gelbes Pulver, welches nur in Wasser, dmso und dmf gut löslich ist. In Methanol ist es kaum löslich.

Die Entdeckung dieser achtbasisigen Säure war ein erstaunliches Ergebnis, da bislang angenommen wurde, daß sich die metallorganischen Verbindungen des Typs NaL_{OR} unzersetzt in wässriger Schwefelsäure lösen.⁴ Dies wurde in dieser Arbeit genauer untersucht und korrigiert!

Die Bildung von $\text{HL}_{\text{OH}}^{\text{COOH}}$ (7g) erklärt die vergeblichen Veresterungsversuche des dreizähligen Sauerstoffliganden 7c. Die große Anzahl von Signalen in den NMR-Spektren und auch die schwierige Reproduzierbarkeit der Versuche lassen sich folgendermaßen

erklären: Der Ligand bildete mit der Säure und den eingesetzten Alkoholen bzw. den in der Isolierung oft verwendeten wässrigen Lösungen die verschiedensten Reaktionszwischenprodukte.

Das Gleichgewicht bei der sauer katalysierten Veresterung der Säure $\text{HL}_{\text{OH}}^{\text{COOH}}$ (**7g**) zu $\text{HL}_{\text{OMe}}^{\text{COOMe}}$ liegt auf der Seite des achtbasisigen Eduktes:

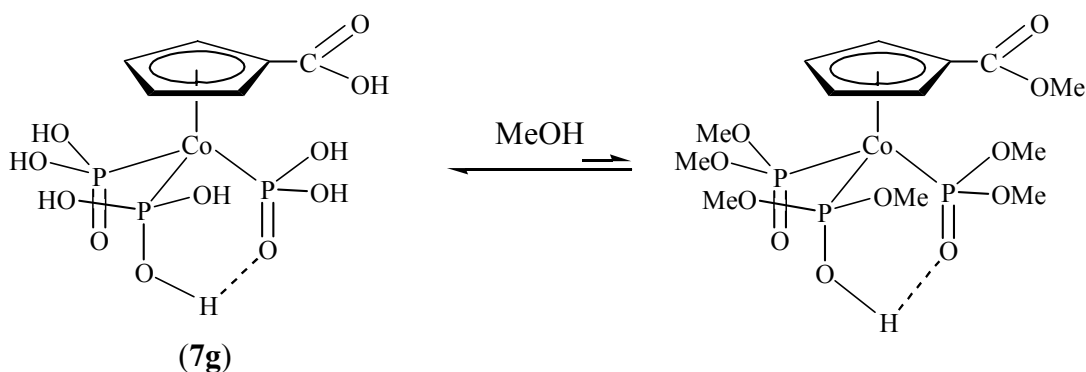


Abb. 17: Gleichgewicht zwischen $\text{HL}_{\text{OH}}^{\text{COOH}}$ (**7g**) und $\text{HL}_{\text{OMe}}^{\text{COOMe}}$.

Aus diesem Grund war die Verknüpfung von $\text{HL}_{\text{OMe}}^{\text{COOH}}$ (**7c**) mit einer polymeren Basis (z.B. ein alkoholfunktionalisiertes *Merrifield*-Harz) auf dem Wege der Veresterung nicht möglich. Auch wenn die Chancen für eine spätere Immobilisierung durch die reaktionsträge Estergruppe gering waren, sollte ein estersubstituierter, hydrolysestabiler Sauerstoffligand hergestellt werden, welcher den weiteren Umsetzungen zu einem immobilisierten Liganden zugänglicher sein könnte.

4.5. Synthese eines hydrolysestabilen esterfunktionalisierten Sauerstoffliganden

$\text{HL}_{\text{Et}}^{\text{COOH}}$ (**7h**) wurde synthetisiert, da die Phosphinoxidgruppen naturgemäß hydrolysestabil sind. Über die „Cobaltocen-Route“ (S. 22) wurde der neue Bisligandkomplex $\text{Co}(\text{L}_{\text{Et}}^{\text{COOMe}})_2$ (**7i**) aus methylesterfunktionalisiertem Cobaltocen $\text{Co}(\text{Cp}^{\text{COOMe}})_2$ und Diethylphosphinoxid ($\text{HP}(\text{O})\text{Et}_2$) hergestellt. Dieser konnte mit Natriumcyanid in Methanol zum gewünschten Sauerstoffliganden $\text{NaL}_{\text{Et}}^{\text{COOMe}}$ (**7j**) gespalten werden. Anschließend wurde der Ligand mit Natriumhydroxid zum Natriumsalz $\text{NaL}_{\text{Et}}^{\text{COONa}}$ und schließlich mit Schwefelsäure zu $\text{HL}_{\text{Et}}^{\text{COOH}}$ (**7h**) verseift.

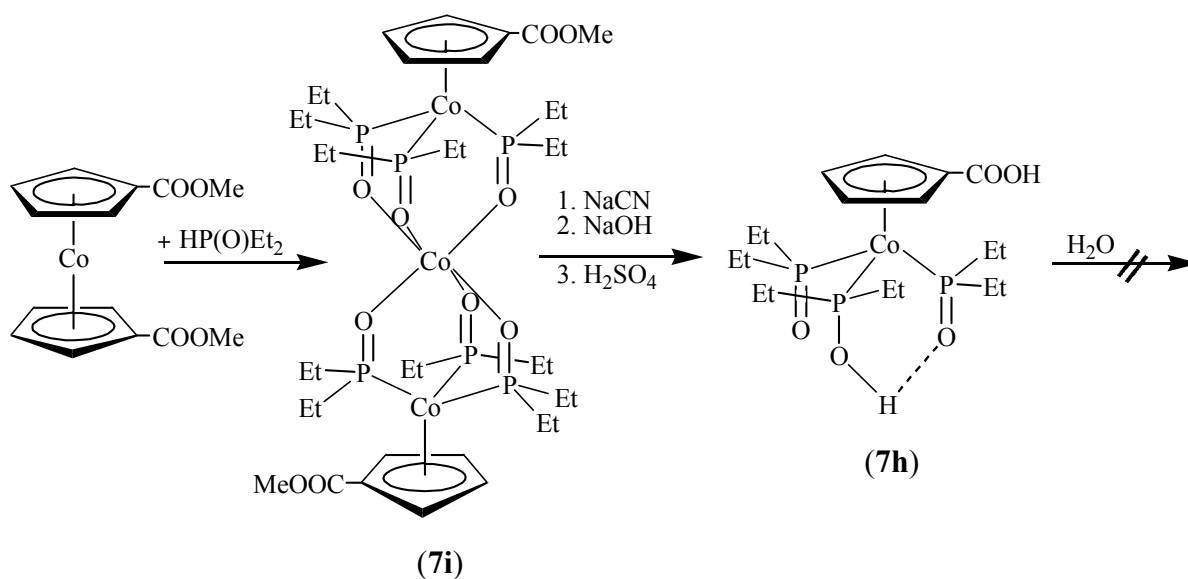


Abb. 18: Synthese des hydrolysestabilen HL_{Et}^{COOH} (7h).

Dieses Produkt ist erwartungsgemäß hydrolysestabil.

Die direkte Immobilisierung durch Amidbildung wie z.B. Verknüpfung mit dem Kupplungsreagenz Chlortripyrrolidinophosphoniumhexafluorophosphat ($PyCloP$)³³ an ein aminofunktionalisiertes Merrifield-Harz scheiterte, da sich der Ligand an das Harz lagerte, aber nicht über eine Amidbindung verknüpft werden konnte. Dies wurde durch IR-Untersuchungen und NMR-Spektren der Reaktionslösung überprüft.

Spektroskopische Untersuchungen der dreizähligen Sauerstoffliganden

IR-Spektren

Die IR-Spektren der dreizähligen Sauerstoffliganden (7b) – (7j) weisen trotz der hohen Anzahl Atome eine geringe Anzahl an IR-Banden auf, was auf zahlreiche zufällige Entartungen zurückgeführt wurde.³⁴ Die intensivsten Banden der neuen Tripodliganden werden durch die Schwingungen der Carbonylgruppen ($\nu_{C=O}$) und der $P(O)R_2$ -Einheiten ($\nu_{P=O}$ und $\delta_{P=O}$) hervorgerufen (Tab. 5).

Am auffälligsten sind die unterschiedlichen Bandenlagen der Estercarboxylschwingungen der Verbindungen 7b und 7j, welche eine intensive $C=O$ -Schwingungsbande bei 1729 bzw. 1709 cm^{-1} verursachen und die bei der Überführung in die jeweilige Säure 7c und 7h zu kleineren Wellenzahlen (1706 bzw. 1675 cm^{-1}) verschoben werden. Hierbei ist interessant, daß sich die Banden des OMe- und Et-Tripodderivates um mindestens 20 Wellenzahlen unterscheiden.

Die Carboxylat-Bande des Natriumsalzes $\text{NaL}_{\text{OMe}}^{\text{COONa}}$ (**7d**) liegt bei der niedrigsten Wellenzahl von 1604 cm^{-1} .

Die charakteristische Verschiebung der $\nu_{\text{C=O}}$ Schwingungsbande kann zur Identifikation des Liganden und bei der Verseifung von **7b** und **7j** zur Reaktionskontrolle verwendet werden.

Tab. 5: IR-Spektren carboxylsubstituierter Liganden.

Verbindung	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{P=O}}$	$\nu_{\text{P-O}}$	$\delta_{\text{P=O}}$
$\text{NaL}_{\text{OMe}}^{\text{COOMe}}$ (7b) ^b	1729 s	1173 vs	1045 vs	568 vs
$\text{HL}_{\text{OMe}}^{\text{COOH}}$ (7c) ^b	1706 s	1111 vs	1036 vs	564 s
$\text{NaL}_{\text{OMe}}^{\text{COONa}}$ (7d) ^a	1604 m (br.)	1141 vs	1040 vs	570 m
$\text{NaL}_{\text{OMe}}^{\text{COOEt}}$ (7e) ^b	1725 vs	1177 vs	1045 vs	568 s
$\text{NaL}_{\text{Et}}^{\text{COOMe}}$ (7j) ^b	1709 vs	i	i	i
$\text{HL}_{\text{Et}}^{\text{COOH}}$ (7h) ^a	1675 m	i	i	i
$\text{HL}_{\text{OH}}^{\text{COOH}}$ (7g) ^b	1693 vs	i	i	500 m

^a Paraffin; ^b KBr-Matrix

Die Bandenzuordnungen der Phosphorylgruppen dagegen gestaltet sich schwieriger und ist durch die sehr ähnlichen Bandenlagen kein gutes Unterscheidungsmerkmal der neuen Verbindungen.

Die IR-Spektren von Organophosphor-Verbindungen sind unterschiedlich interpretiert worden.³⁵ Allgemein kann man jedoch folgendes sagen:

Die Schwingungen der Phosphorylgruppen liegen zwischen $1080 - 1300\text{ cm}^{-1}$. Diese Bande verschiebt sich um $50 - 80\text{ cm}^{-1}$, wenn die P=O -Bindung die Möglichkeit hat, Wasserstoffbrücken zu bilden. So liegt die $\nu_{\text{P=O}}$ -Bande bei Phosphonsäuren bei $1150 - 1220\text{ cm}^{-1}$ und bei Alkylphosphonaten bei $1252 - 1286\text{ cm}^{-1}$. Wie schon Kläui³⁴ zeigte, verliert die P=O -Valenzschwingung der Phosphonatgruppe in den dreizähligen Liganden durch die Komplexbildung ihren terminalen Charakter und wird in allen Fällen langwellig verschoben. Besonders groß ist die Verschiebung der Wellenzahl bei **7c**, welche bis auf 1111 cm^{-1} absinkt.

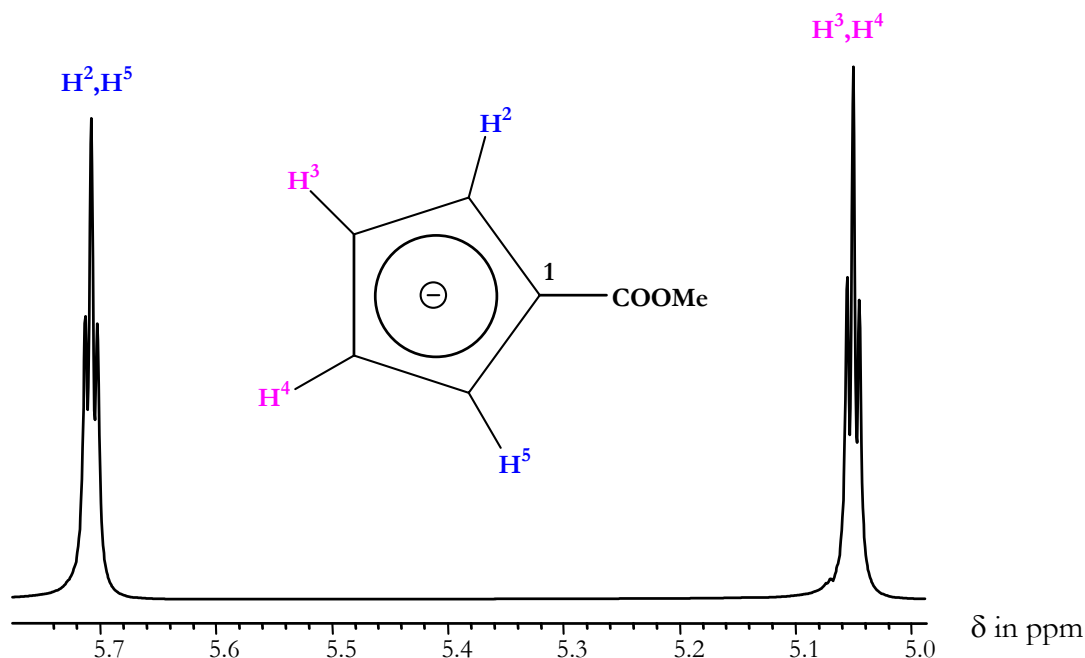
ⁱ Die P-Et -Bindungen der Verbindungen **7j** und **7h** sind schwer zuzuordnen, da diese Bindungen Schwingungsbanden in einem Bereich vieler weiterer Absorptionsbanden zeigen. Bei **7g** ist die Zuordnung der Banden teilweise schwierig, da diese oft sehr breit sind.

Die P-O-R-Gruppe mit (R = Alkyl, H) verursacht im IR-Spektrum zwei Banden. Die der P-O-Schwingung (theoretisch³⁵ bei: 1050 – 950 cm⁻¹ bei R = Alkyl, 909 – 1040 cm⁻¹ bei R = H) wurde bei allen Verbindungen bei ≈ 1040 cm⁻¹ gefunden. Diese Bandenlagen stehen mit den genannten theoretischen Werten im Einklang.

Des weiteren wurde bisher bei Phosphonaten eine weniger intensive Bande bei ca. 500 cm⁻¹ beobachtet, welche der $\delta_{\text{P=O}}$ Schwingung zugeordnet werden konnte. Durch die Komplexierung mit Natrium- oder Wasserstoffionen und die dadurch bedingte Ringbildung verliert diese Schwingung ihren reinen Deformationscharakter. Dies erklärt das Ansteigen ihrer Schwingungsfrequenz auf Werte zwischen 564 – 570 cm⁻¹. Allein der etwas aus dem Rahmen fallende Wert von 500 cm⁻¹ der Verbindung **7g** dürfte mit der Anwesenheit weiterer Wasserstoffbrücken zum komplexierten Proton zusammenhängen.

¹H-NMR und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren

Im ¹H-NMR-Spektrum von allen substituierten Sauerstoffliganden beobachtet man für die Cyclopentadienylprotonen der Liganden jeweils zwei „deceptively simple“ Triplets (Spektrum 1) (S. 10).



Spektrum 2: Deceptively simple Triplets der Cyclopentadienylprotonen in einem Ausschnitt aus einem ¹H-NMR-Spektrum von NaLOMe^{COOMe} (**7b**) in CDCl₃.

Die chemischen Verschiebungen bei $\delta = 5.7$ ppm kann den Protonen H^2 , H^5 zugeordnet werden und das bei höherem Feld liegende „deceptively simple“ Triplett entspricht dem Signal der Protonen H^3 und H^4 . Diese Zuordnung wurde bei $\text{NaL}_{\text{OMe}}^{\text{COOMe}}$ (**7b**) mittels eines NOESY-Experimentes bestimmt (Tab. 6).

Tab. 6: 2D ^1H -NOESY NMR Korrelationen von $\text{NaL}_{\text{OMe}}^{\text{COOMe}}$ (**7b**).

NOESY Korrelation von H-	mit H-
O-CH ₃ (Phosphonsäureester)	O-CH ₃ (Methylester); H^2 , H^3 , H^4 , H^5
O-CH ₃ (Methylester)	H^2 , H^5 , O-CH ₃ (Phosphonsäureester)
H^2 und H^5	O-CH ₃ (Methylester); H^3 , H^4 ; O-CH ₃ (Phosphonsäureester)
H^3 und H^4	H^2 , H^5 ; O-CH ₃ (Phosphonsäureester)

Für die OCH₃-Phosphonsäureesterprotonen der Verbindungen **7b**, **7c** und **7d** tritt das für Tripodverbindungen mit C₃-Symmetrie typische Signalmuster eines „deceptively simple Quartetts“ bei 3.5 - 3.7 ppm (mit $^3J_{\text{PH}} = 10 - 11$ Hz) auf. In den Verbindungen des Liganden mit R = Et beobachtet man im Spektrum die Signale der CH₂- und CH₃- Protonen als zwei Multipletts. Sie bilden theoretisch ein [A[XYZ₃]₂]₃-Spinsystem.

Bei Raumtemperatur zeigen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aller neuen Verbindungen genau ein Phosphorsignal. In den Spektren der Verbindungen $\text{HL}_{\text{OMe}}^{\text{COOH}}$ (**7c**) und $\text{HL}_{\text{Et}}^{\text{COOH}}$ (**7h**) lassen sich jedoch ungewöhnlich breite Phosphorsignale mit Halbwertsbreiten von $\nu_{1/2} = 188$ und 151 Hz beobachten. Um dieses Phänomen aufzuklären wurden von allen substituierten Sauerstoffliganden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Tieftemperaturspektren aufgenommen (Tab. 7).ⁱ

ⁱ Da $\text{HL}_{\text{OH}}^{\text{COOH}}$ (**7g**) nur in Wasser, dmso und dmf löslich ist, war dies bei dieser Verbindung nicht möglich.

Tab. 7: Chemische Verschiebungen und Halbwertsbreiten bzw. Kopplungskonstanten carboxylsubstituierter Sauerstoffliganden, HL_{OMe} und HL_{Et} in $CDCl_3$.

Verbindung	$^{31}P\{^1H\}$ -NMR Signale in ppm bei RT	$^{31}P\{^1H\}$ -NMR Signale in ppm bei $-60\text{ }^{\circ}C$
NaL_{OMe}^{COOMe} (7b)	105 ($\nu_{1/2} = 51\text{ Hz}$)	107 ($\nu_{1/2} = 18\text{ Hz}$)
HL_{OMe} (1a')	118 ($\nu_{1/2} = 154\text{ Hz}$)	120 ($\nu_{1/2} = 43\text{ Hz}$)
HL_{OMe}^{COOH} (7c)	115 ($\nu_{1/2} = 188\text{ Hz}$)	12 (d, $^3J_{PP} = 125\text{ Hz}$) 102 (t, $^3J_{PP} = 134\text{ Hz}$)
NaL_{Et}^{COOMe} (7j)	103 ($\nu_{1/2} = 86\text{ Hz}$)	105 ($\nu_{1/2} = 62\text{ Hz}$)
HL_{Et}	109 ($\nu_{1/2} = 119\text{ Hz}$)	111 ($\nu_{1/2} = 52\text{ Hz}$)
HL_{Et}^{COOH} (7h)	120 ($\nu_{1/2} = 151\text{ Hz}$)	122 ^a ($\nu_{1/2} = 108\text{ Hz}$) 119 ^a ($\nu_{1/2} = 95\text{ Hz}$)

a) gemessen bei $-30\text{ }^{\circ}C$

In diesen Spektren der Verbindungen NaL_R^{COOMe} und HL_R ($R = OMe, Et \equiv \mathbf{7b}, \mathbf{7j}$) zeigen die Signale der Phosphoratome ein A_3 -System, d.h. beide Verbindungen zeigen auch bei $-60\text{ }^{\circ}C$ keine Symmetrierniedrigung. Es liegen also weiterhin drei isochrone Phosphorkerne vor, wobei die Quadrupolkopplung der Phosphorkerne mit dem Cobaltkern „unterdrückt“ und die dadurch hervorgerufene Signalverbreiterung vermindert wurde.

In den Tieftemperatur-Phosphorspektren der Verbindungen **7c** und **7h** lassen sich Aufspaltungen des Singuletts zu einem A_2B -Spinsystem beobachten. Die C_3 -Symmetrie der Phosphorkerne wurde aufgehoben.

Parallel hierzu sind im 1H -NMR-Spektrum von **7c** die Signale der beiden Säureprotonen bei Raumtemperatur ebenfalls entartet. Bei tiefen Temperaturen werden aus dem Signal bei ca. 14 ppm (RT) zwei Signale bei ca. 16 und 13 ppm.

Interessant ist, daß die Verbindung **7b** nach Zufügen geringer Säuremengen ebenfalls im Tieftemperaturspektrum eine Aufspaltung des Phosphorsignals zeigt. Die Symmetrierniedrigung wird vermutlich als Folge einer starken intramolekularen Wasserstoffbrücke $COOH \cdots O=P$ verursacht, die verhindert, daß dieses Proton leicht austauscht und die Rotation des Cyclopentadienylringes einschränkt.

Als Zwischenprodukt bei der Synthese von NaL_{Et}^{COOMe} (**7j**) wurde der Bisligandkomplex $Co(L_{Et}^{COOMe})_2$ (**7i**) hergestellt, dessen interessantes 1H -NMR-Spektrum in dem folgenden Kapitel behandelt wird.

4.6. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Cobalt-Bisligandkomplexen

An dieser Stelle wird auf die in dieser Arbeit synthetisierten Bisligandkomplexe und deren Analytik eingegangen. Natürlich können Bisligandkomplexe mittels Elementaranalysen und Massenspektrometrie identifiziert werden, doch gerade mit der letzteren Methode erhält man keine eindeutigen Ergebnisse, da auch die monomeren Liganden im Massenspektrometer durch Ionen-Molekülreaktionen leicht Bisliganden bilden. Durch den Paramagnetismus des zentralen Cobalt(II)-ions erhält man interpretierbare ^1H -NMR-Spektren mit Signalverschiebungen und –verbreiterungen. In der folgenden Tabelle sind die Verschiebungen der paramagnetischen Bisliganden aufgeführt, die in dieser Arbeit dargestellt wurden.

Tab. 8: Chemische Verschiebungen der Protonen von Bisligandkomplexen in CDCl_3 .

Verbindung	$\delta(\text{H}_{\text{Cp}})$ [ppm]	$\delta(\text{Cp}^{\text{COOMe}})$ [ppm]	$\delta(\text{L}_{\text{CH}_2})$ [ppm]	$\delta(\text{L}_{\text{OCH}_3})$ bzw. $\delta(\text{L}_{\text{CH}_2\text{CH}_3})$ [ppm]
$(\text{L}_{\text{OMe}})_2\text{Co}$	33.3	–	–	-21.8
$(\text{L}_{\text{OMe}}^{\text{COOMe}})_2\text{Co}$	33.8 und 33.0	9.7	–	-20.6
$(\text{L}_{\text{Et}}^{\text{COOMe}})_2\text{Co}$ (7i)	31.7 und 32.1	10.1	34.6 und 16.6	-23.4
$(\text{L}_{\text{OMe}}^{\text{Isopropyl}})_2\text{Co}^a$ (6c)	33.4 und 34.5	–	–	-22.8

^a weitere Signale $\delta(\text{Cp}^{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}) = 23.7$ und $\delta(\text{Cp}^{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}) = 12.7$ ppm

Während in den entsprechenden diamagnetischen Verbindungen die Signale der Cyclopentadienylprotonen bei ca. 5 – 6 ppm beobachtbar sind, liegen diese in den paramagnetischen Komplexen bei ca. 32 – 34 ppm. Die Signale der Methylesterprotonen sind bei den Bisliganden nicht mehr bei 3.8, sondern bei 10 ppm zu finden. Dies ist die geringste paramagnetische Verschiebung und lässt sich mit der hinreichend großen Entfernung der Estergruppe vom paramagnetischen Zentrum erklären. Ebenfalls stark verschoben sind die Signale der Phosphonsäureestergruppen, welche man nicht mehr bei 1 – 4 ppm, sondern entweder stark hochfeldverschoben bei –22 ppm oder stark tieffeldverschoben bei 34.6 und 16.6 ppm beobachten kann. Die letzten beiden Signale sind die der Methylengruppe, welche durch ihren diastereotopen Charakter in zwei breite Signale aufspalten.

5. Ein unerwarteter Zugang zu Trisphosphon- und Trisphosphinsäuren

Wie im Kapitel 4.4 dieser Arbeit beschrieben, konnte der esterfunktionalisierte Sauerstoffligand (**7b**) nicht immobilisiert werden, da bei den Reaktionen oder deren Aufarbeitungen die Trisphosphonsäure $\text{HL}_{\text{OH}}^{\text{COOH}}$ (**7g**) entstand. Dieser unerwartete Zugang zu einer Trisphosphonsäure wurde im folgenden für weitere Sauerstoffliganden untersucht.

5.1. Allgemeines zu Phosphonsäuren

Verschiedene geminale Di- und Polyphosphonsäuren besitzen komplexierende Eigenschaften gegenüber mehrwertigen Kationen und verhindern häufig in unterstöchiometrischen Mengen die Ausfällung z.B. von schwerlöslichen Erdalkalisalzen (Threshold-Effekt).³⁶

Die Anwendung von geminalen Phosphonsäuren ist heutzutage vielseitig und erstreckt sich von einem therapeutischen Einsatz bei einer Störung des Calciumstoffwechsels³⁷ (Hyperkalzämie: erhöhter Calciumionengehalt im Blut und Urin; Osteoporose: Knochenschwund; Ossifikation: Verknöcherung) über den Einsatz als Waschmittelbestandteil zu Antioxidantien für Stückseifen und vieles mehr. Verschiedene Phosphonsäureester werden zur flammhemmenden Ausrüstung von brennbarem Material benutzt z.B. werden dazu Vinylphosphonsäureester mit Hydroxymethacrylamid auf der Faser copolymerisiert.³⁸

Mit der überraschenden Entdeckung der Trisphosphonsäure **7g** wurde in dieser Arbeit die Möglichkeit geschaffen, die Eigenschaften des hydrolysierten Sauerstoffliganden **1** näher zu untersuchen.

Aus der Literatur sind weitere Trisphosphonsäuren bekannt. Unter anderem die Methantrisphosphonsäure und die Nitrilotris(methylenphosphonsäure) NTMP (Abb. 19).

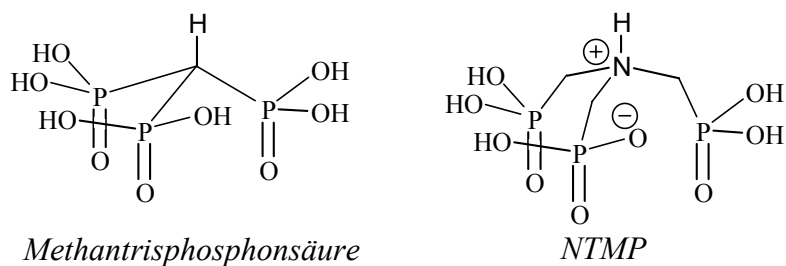


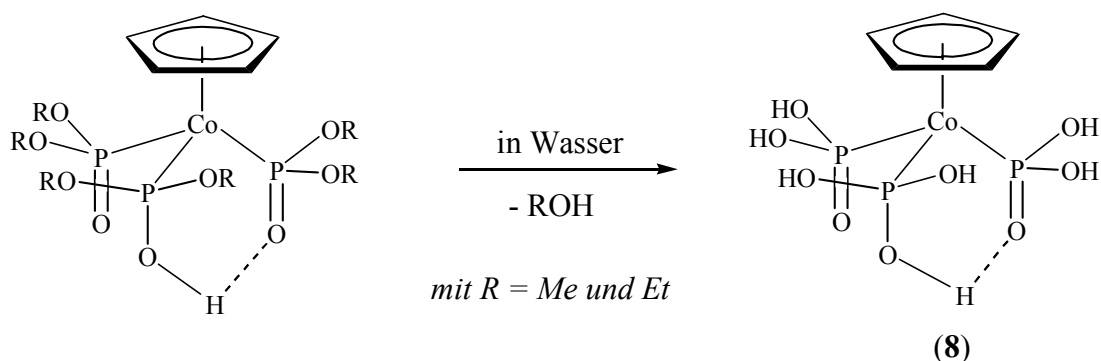
Abb. 19: Bekannte Trisphosphonsäuren.

Erstere wird als Enzymmodell des Dinucleosidpolyphosphat-Katabolismus³⁹ verwendet. Die zweite Trisphosphonsäure ist eine Aminopolyphosphonsäure und wird zur Zeit aufgrund ihres Chelateffektes näher untersucht. Die bekannteste Aminophosphonsäure ist 2-Aminoethylphosphonsäure (AEP), die z.B. als Phosphatreservoir in vielen Pflanzen vorkommt.⁴⁰

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß nicht nur der carbonsäuresubstituierte Ligand **7c** hydrolysiert werden kann, sondern auch die Sauerstoffliganden NaL_{OMe} (**1a**) bzw. HL_{OMe} (**1a'**) und NaL_{OEt} . Das entstandene Produkt wird charakterisiert und in seinen Eigenschaften mit anderen Phosphonsäuren verglichen.

5.2. Synthese und Analyse der siebenbasigen Säure HL_{OH} (**8**)

In einer schwach sauren wässrigen Lösung reagierte NaL_{OMe} (**1a**) unter Bildung von Methanol zu seinen Hydrolyseprodukten. Nach vollständiger Umsetzung aller sechs Phosphonsäureestergruppen wurde HL_{OH} (**8**) erhalten. Um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, wurde direkt die protonierte Form von NaL_{OMe} (**1a**) also HL_{OMe} (**1a'**) eingesetzt, welche in Wasser gelöst nach weniger als einer Stunde erhitzen zu HL_{OH} (**8**) reagierte. Bei Verwendung von Schwefelsäure als Hydrolysekatalysator wurde zusätzlich zum Komplex auch Natriumsulfat erhalten, was aufgrund der guten Wasserlöslichkeit des Komplexes nicht abgetrennt werden konnte. NaL_{OEt} konnte analog verseift werden.

Abb. 20: Hydrolyse von HL_{OR} .

Reaktionskontrollen hatten gezeigt, daß die Bildung von HL_{OH} (**8**) aus HL_{OMe} (**1a'**) nach 20 min. beendet war. Vermutlich verläuft der Mechanismus nach dem der bekannten sauer katalysierten Esterhydrolyse und wie auch bei der hydrolytischen Darstellung anderer Phosphonsäuren könnte diese Reaktion autokatalytisch sein, d.h. die entstehende Phosphonsäure kann als Protonenlieferant dienen. Bei Verwendung des Natriumsalzes NaL_{OMe} (**1a**) hingegen gelang die vollständige Verseifung bei einem pH-Wert von 1-2 durch Schwefelsäure erst im Verlauf weniger Stunden. Eine mögliche Erklärung für diese wesentlich langsamere Reaktion könnte die schon untersuchte Bildung von Aggregaten sein.⁴⁴ Interessant ist die Tatsache, daß NaL_{OMe} (**1a**) nicht durch basische Katalyse hydrolysiert werden konnte, jedoch in Basen stabil ist, während verdünnte alkalische Lösungen von HL_{OH} (**8**) sich zersetzen. Nach einigen Tagen zerfiel HL_{OH} (**8**) in einen blauen Rückstand, welcher $\text{Co}(\text{OH})_2$ enthält. HL_{OH} (**8**) ist folglich im Gegensatz zu NaL_{OMe} (**1a**) nicht basenstabil. HL_{OH} (**8**) ist ein gelbes Pulver, welches sich sehr gut in Wasser (ca. 270 g HL_{OH} (**8**) pro 100 g Wasser) löst. Weitere Lösungsmittel sind dmso und dmf, in Methanol und Aceton löst sich der Komplex sehr viel schlechter. Die thermische Zersetzung setzt ab 195 °C ein.

Spektroskopische Untersuchungen von HL_{OH} (**8**)

Die neue Verbindung **8** wurde NMR- und IR-spektroskopisch untersucht. Dem ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in $\text{dmso-}d_6$) dieser neuen aciden Verbindung sind nicht viele Informationen zu entnehmen, da neben dem Signal der Cyclopentadienylprotonen bei 5 ppm nur noch ein breites Signal der Säureprotonen beobachtbar ist.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (gemessen in $\text{dmso-}d_6$) beobachtet man ein Singulett bei 113 ppm (d.h. die drei Phosphorkerne sind isochron und bilden ein A_3 -System). Im Vergleich zu dem Edukt **1a** ist dieses Signal um ca. 4 ppm tieffeldverschoben.

Im IR-Spektrum von Phosphonsäuren verursachen nach *Thomas*³⁵ die P-OH und die P=O-Gruppen von Säuren des Typs $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ sechs Banden, welche in den Regionen 2525 – 2725 cm^{-1} , 2080 – 2350 cm^{-1} , 1600 – 1740 cm^{-1} , 1087 – 1335 cm^{-1} , 917 – 1040 cm^{-1} und 450 – 540 cm^{-1} zu finden sind. Die Zuordnung einzelner Schwingungen zu diesen Banden ist schwierig und in der Literatur³⁵ oft widersprüchlich interpretiert worden. Bei HL_{OH} (**8**) können die Bandenlagen der Phosphonsäureschwingungen nicht genau angegeben werden, da die Frequenzen abhängig vom Wassergehalt der Verbindung **8** sind. Man beobachtet bei den höchsten Frequenzen zwei breiten Banden zwischen 3400 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} , welche den Wasserschwingungen und den Schwingungen der Wasserstoffbrückenbindungen zugeordnet werden können. Die $\nu_{\text{P=O}}$ Schwingungen verbergen sich in einer breiten leicht strukturierten Bande zwischen 1100 cm^{-1} und 800 cm^{-1} .

Die tiefste hier interpretierte Frequenz ist die PO_2 -Deformationsschwingung bei 500 cm^{-1} .

Eindeutig können jedoch die Schwingungen des Cyclopentadienylrings zugeordnet werden, welche mit 3122 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) und 1425 cm^{-1} (Ringschwingung) mit den bisher ermittelten Werten für diese Schwingungen übereinstimmen.

Die Verbindung HL_{OH} (**8**) ist eine Trisphosphonsäure, deren IR-Absorptionsbanden mit den bisher bekannten Phosphonsäurefrequenzen im Einklang stehen.

Bestimmung der pK_S -Werte von HL_{OH} (8**)**

Die Verbindung HL_{OH} (**8**) könnte maximal siebenbasig sein. Zur Bestimmung der pK_S -Werte wurde die Säure **8** gegen 1 M Tetramethylammoniumhydroxidlösung (TMAOH) titriert.ⁱ

ⁱ Titration: 2.00 mmol Ligand mit $M = (368_{(\text{HL}_{\text{OH}})} + 18_{(\text{Wasser})}) \text{ g/mol}$; Startvolumen: 50 ml (HL_{OH} in H_2O). Zusatz: $n(\text{HCl}) = 2.2 \text{ mmol}$; Titriert wurde gegen eine 1.02 M TMAOH-Lösung.

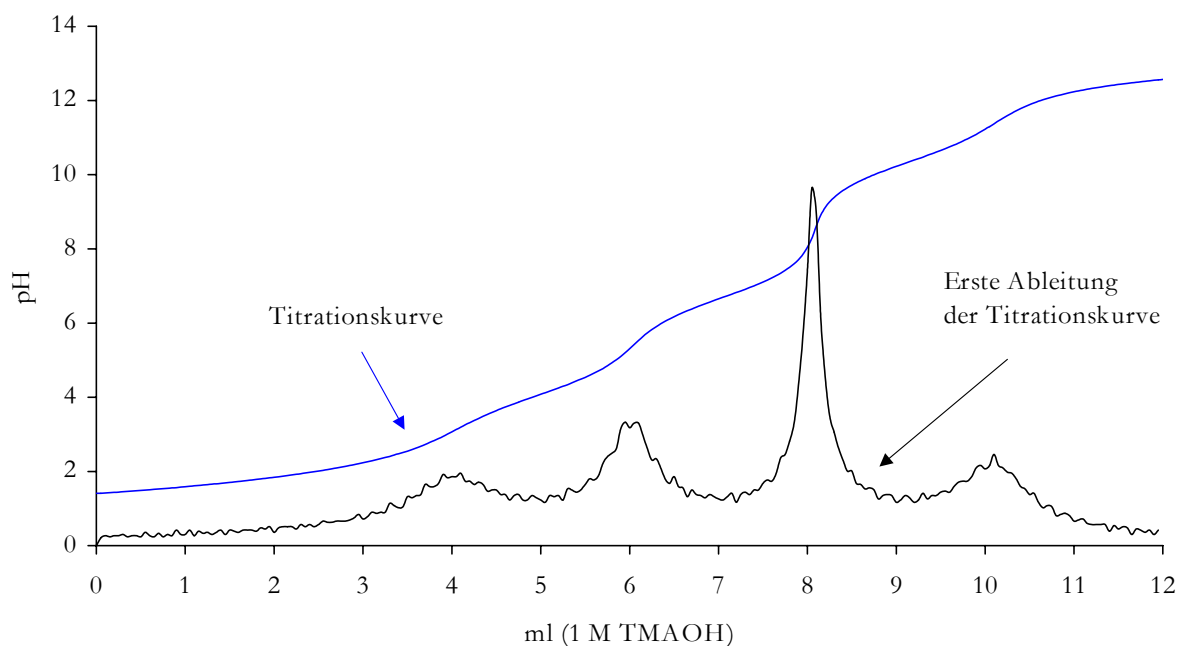


Abb. 21: Titrationskurve von HLOH (**8**) gegen 1M TMAOH

Mittels des Programms Winscore⁴² konnten vier pK_S -Werte bestimmt werden (Tab. 9).

Tab. 9: pK_S -Werte von HL_{OH} und Methantrisphosphonsäure.

	Phosphonsäure $HP(O)(OH)_2$	Methantris- phosphonsäure ⁴¹	HL_{OH} (8) gegen 1M TMAOH
pK_{S1}	2.0	—	1.87
pK_{S2}	6.7	—	4.01
pK_{S3}	—	—	6.60
pK_{S4}	—	6.46 ^a	10.18
pK_{S5}	—	9.90 ^a	—

^a Die Werte wurden unter physiologischen Bedingungen gemessen (37 °C, 0.152 M NaCl).

Die gefundenen pK_S -Werte wurden mit denen von Phosphonsäure und Methantrisphosphonsäure verglichen.

Die ersten drei pK_S -Werte von HL_{OH} (**8**) liegen niedriger als die Werte der zweiten Protonierungsstufe von Phosphonsäure, folglich kann man vermuten, daß diese ersten Werte durch jeweils ein Proton einer Phosphonsäuregruppe verursacht werden (H^1 , H^2 und H^3 Abb. 22).

Die ersten drei pK_S -Werte von Methantrisphosphonsäure wurden in der Literatur⁴¹ nicht bestimmt, da die Verbindung nur im physiologischen pH-Bereich betrachtet wurde. Die beiden angegebenen pK_S -Werte von Methantrisphosphonsäure entstehen aus der zweiten Deprotonierung jeweils einer Phosphonsäuregruppe. Der pK_{S4} -Wert dieser Säure liegt im Vergleich zu dem entsprechenden pK_{S4} -Wert von HL_{OH} niedriger. Dies ist vielleicht durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten der Zentralatome Kohlenstoff und Cobalt bedingt. In der Verbindung **8** entspricht dieser Wert vermutlich der Deprotonierung von H^4 bzw. H^5 oder H^6 .

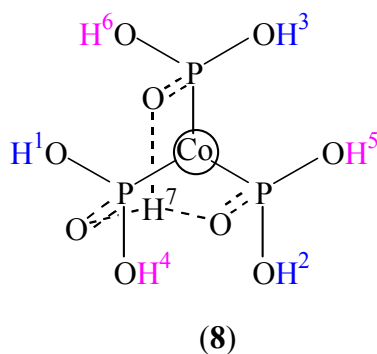


Abb. 22: Die Protonen von HL_{OH} (**8**).ⁱ

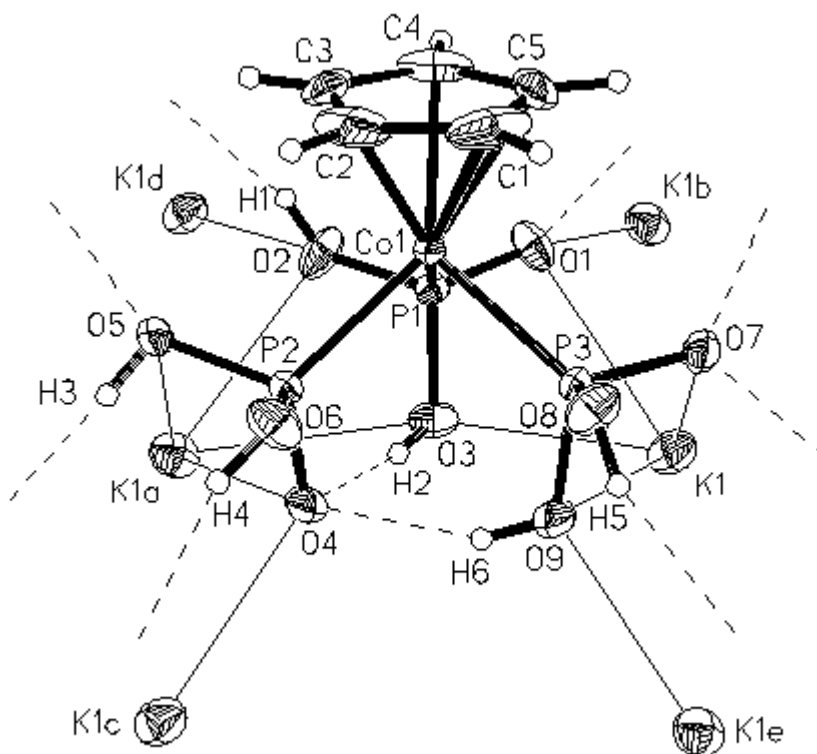
ⁱ Zur Vereinfachung der Darstellung wird eine Projektion des Tripodliganden in eine Ebene vorgenommen. Die Bindungen der doppelt gebundenen Sauerstoffatome sind bei den Darstellungen zur Veranschaulichung gestrichelt gezeichnet worden. Man hat sie sich aus der Papierebene „nach hinten“ ragend vorzustellen.

5.3. Komplexe und Kristallstrukturen des L_{OH}^- -Liganden

Von den verschiedenen Gruppen phosphororganischer Verbindungen haben die Phosphonsäuren und ihre Derivate die größte wirtschaftliche Bedeutung. Viele Phosphonsäurederivate werden aufgrund ihrer komplexierenden Eigenschaften und ihrer Hydrolysebeständigkeit verwendet.³⁶ Da die Grundstruktur von HL_{OH} (**8**) auf drei Phosphonsäuren basiert, könnte auch hier die Fähigkeit zur Komplexbildung mit Alkali- und Erdalkalimetallen erwartet werden. Die Alkalimetallkomplexe von HL_{OH} (**8**) lassen sich aus wässrigen Lösungen der Säure durch Zugabe äquimolarer Mengen der entsprechenden Hydroxide oder Carbonate herstellen. Die Erdalkalimetallsalze werden auf ähnliche Weise, durch Umsetzung von zwei Mol Säure HL_{OH} (**8**) mit einem Mol Erdalkalicarbonat bzw. -hydroxid, gewonnen. HL_{OH} bildet wie die Phosphonsäure $HP(O)(OH)_2$ in Wasser leichtlösliche Alkali- und Calciumkomplexe.

Alle Versuche zur Kristallisation von HL_{OH} (**8**) scheiterten. Bei den Umsetzungen der neuen Verbindung **8** mit Alkali- und Erdalkalimetallen wurde entdeckt, daß HL_{OH} (**8**) mit einigen dieser Salze Kristalle bildet. So wurden durch Zugabe von einem Äquivalent Kaliumcarbonat zu einer wässrigen HL_{OH} -Lösung leuchtend orangegelbe KL_{OH} -Kristalle (**8a**) erhalten, deren Aufbau mittels einer Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte.

Die Verbindung besitzt im Kristall eine polymere Struktur, die im Unterschied zur Struktur des Natriumsalzes NaL_{OMe} (**1a**)⁴³ nicht aus Ketten, sondern ähnlich wie die CsL_{OMe} ⁴⁴ aus Schichten aufgebaut ist.

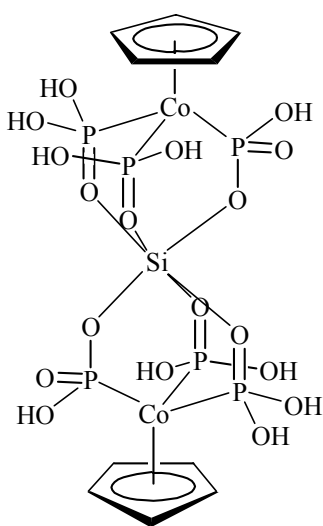


Struktur 2: Strukturⁱ des Anions L_{OH} (**8a**) mit umgebenden Kaliumionen.

Das Anion wird im Kristall von sechs Kaliumionen umgeben. Zudem ist es von einem komplexen O-H-O Wasserstoffbrückennetzwerk umschlossen. Zu den zwei „intramolekularen“ O-H-O Brücken von O4, kommen noch acht „intermolekulare“ hinzu, wobei vier symmetriebedingt sind. Die Bindungslängen im Anion sind nicht ungewöhnlich. Die hervorstechendste geometrische Eigenschaft ist die starke Abweichung der O-P-O Winkel ($99.31(13)^\circ - 108.69(14)^\circ$), was auf die Deformationskraft der Wechselwirkung im Kristall hinweist. Zwölf Sauerstoffatome von sechs Tripodliganden bilden die Koordinationssphäre eines Kaliumions mit K-O Abständen von $2.894(2) - 3.290(3) \text{ \AA}$. Die Summe der Van-der-Waals-Radien von sechsfach koordinierten K^+ und von O^{2-} ergeben den Wert $2.67 \text{ \AA}$, somit kann man annehmen, daß es sich bei KL_{OH} (**8a**) um eine ionische Verbindung handelt.

ⁱ Die anisotropen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Bindestriche weisen auf „intramolekulare“ und „intermolekulare“ O-H...O Wasserstoffbrückenbindungen hin.

Bei einem Versuch Kristalle von HL_{OH} (**8**) aus Aceton/Wasser (1:1) zu erhalten, wuchs über einen Zeitraum von mehreren Monaten ein Kristall an der Glaswand des Schlenkrohres, welches für die Umkristallisation verwendet wurde. Überraschenderweise zeigte die Röntgenstruktur nicht den gesuchten HL_{OH} (**8**) Liganden, sondern den Bisligandsiliciumkomplex $[\text{SiL}_2 - 2\text{H}^+]$ (**8b**). Ein ähnliches Phänomen wurde im Arbeitskreis von Herrn Hägele bei Titrationen von Phosphonsäuren entdeckt. Hierbei bilden sich anscheinend gemischte Anhydride der Phosphonsäuren auf der pH-Glaselektrodenoberfläche, welche die Messungen verfälschen. Die Bildung des Siliciumkomplexes **8b** ist möglicherweise das erste Beispiel für eine solche Reaktion im präparativem Maßstab.



(**8b**)

Der Silicium-Komplex **8b** co-kristallisiert mit acht Molekülen Wasser. Die Kristallstrukturbestimmung ergab, daß zwei Moleküle der freien „Tripodsäure“ **8** über ein gemeinsames Siliciumatom zu einem Komplexmolekül verbunden sind (Abb. links). Die Abstände Si – O in der nur schwach verzerrten (maximale Winkelabweichung 2.1°) oktaedrischen Koordination betragen dabei Si1-O13 1.777(1) Å, Si1-O23 1.791(1) Å und Si1-O33 1.775(1) Å. Die gefundene Geometrie ist der des verwandten Komplexes $[\{(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ru}[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_3\}_2\text{Si}]^{45}$ und anderen SiO_6 -Strukturen sehr ähnlich.

Da die ursprüngliche Fragestellung zu dem Kristall auch die Art und den Umfang der Deprotonierung der Substanz umfaßte, wurden die Wasserstoffatome mittels Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Außer am Sauerstoffatom O11 wurden alle erwarteten Wasserstoffatome gefunden. Das nur O11 als einziges der sechs Sauerstoffatome der P-OH-Gruppen eines „halben Moleküls“ deprotoniert vorliegt, belegt nicht allein das Fehlen des entsprechenden H-Atoms, sondern auch zwei weitere Beobachtungen. Zum einen ist der Abstand P1 – O11 mit 1.530(1) Å der kürzeste aller P – O-Abstände (die übrigen fünf liegen im Bereich 1.566 bis 1.589 Å), zum anderen ist O11 das einzige Sauerstoffatom des Moleküls, das drei Wasserstoffbrücken akzeptiert. Die übrigen fünf O-Atome aus den Gruppierungen P-OH fungieren in der jeweils einzigen H-Brücke, die sie ausbilden, stets als Donor. O11 akzeptiert dabei neben zwei H-Brücken von umgebenden Solvatmolekülen auch eine H-Brücke von einem Atom O32' eines Nachbarmoleküls, wodurch es zur Ausbildung

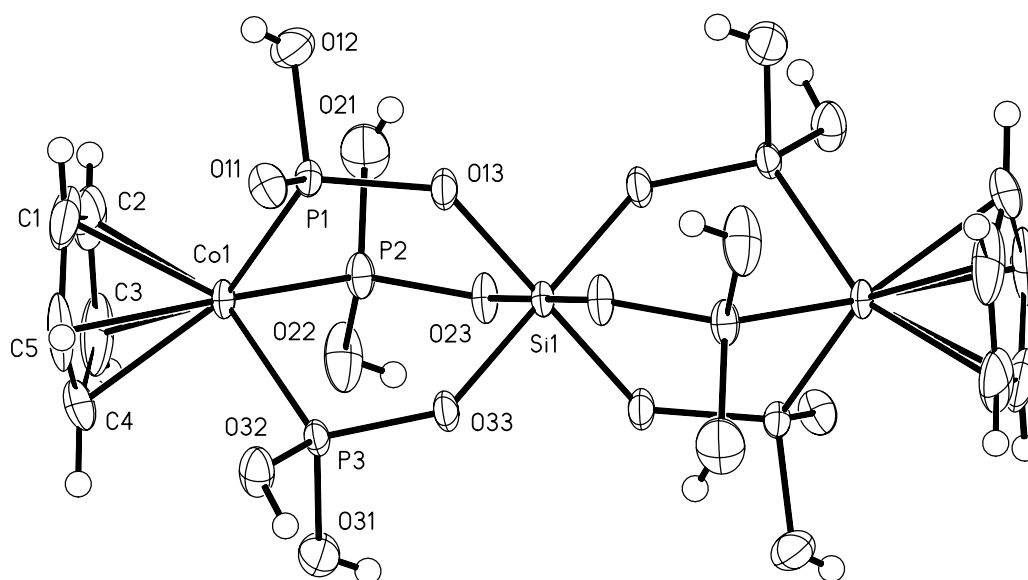
unendlicher, durch H-Brücken verknüpfter Ketten von Molekülen entlang der b-Achse kommt. Im übrigen weist die Geometrie des Moleküls keine Auffälligkeiten auf.

Aufgrund der teilweise fehlgeordneten co-kristallisierten acht Wassermoleküle wurden einige Wasserstoffatome nicht lokalisiert.

Eine Analyse der kürzesten O – O-Abstände und der Annahme, daß Wassermoleküle typischerweise vier Wasserstoffbrücken (zwei Donor- und zwei Akzeptor-funktionen) bilden, legt für diese Teilchen jedoch den Schluß nahe, daß es sich um ein Wassermolekül handelt.

Das Wasserstoffbrückensystem besitzt folglich eine recht komplexe Verknüpfungsstruktur.

Bei der untersuchten Substanz scheint es also um ein Octahydrat der Zusammensetzung $[C_5H_5Co\{P(OH)_2O\}_2\{P(OH)(O)O\}]_2Si \cdot 8H_2O$ (**8b**) zu handeln.



Struktur 3: Darstellung der Strukturⁱ des Komplexmoleküls von $[SiL_2 - 2H^+]$ (**8b**) (ohne Wassermoleküle).

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse wurde durch das Messen eines Atomabsorptionsspektrums nach welchem der Bisligandkomplex genau 2.86 % Silicium enthält, was im Bereich der Messungengenauigkeit dem theoretischen Wert von 3.11 % entspricht, bestätigt.

ⁱ Die anisotropen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %, die Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius von 0.15 Å dargestellt.

5.4. Synthese der Trisphosphinsäuren $\text{HL}_{\text{OH/Et}}$ (9a'**) und $\text{HL}_{\text{OH/Ph}}$ (**9b'**)**

Durch die fehlende Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln war es schwierig, Reaktionen an HL_{OH} (**8**) zu untersuchen. Deshalb sollte ein strukturverwandter Ligand mit Phosphinsäuregruppen synthetisiert werden. Hierzu wurden Tripodliganden der allgemeinen Bezeichnung $\text{NaL}_{\text{OR'/R}}$ (**5**) verwendet, welche zwei verschiedene Substituenten OR' und R an jedem Phosphoratom besitzen.

Die schon charakterisierten⁴⁶ Verbindungen $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})\text{Et}\}_3]$ ($\text{NaL}_{\text{OMe/Et}}$, (**9a**)) und $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})\text{Ph}\}_3]$ ($\text{NaL}_{\text{OMe/Ph}}$, (**9b**)) wurden für diese säurekatalysierte Hydrolyse synthetisiert.

$\text{NaL}_{\text{OMe/Et}}$ (**9a**) wurde in halbkonzentrierter wässriger Salzsäure zum Sieden erhitzt, wobei sich der Komplex löste. Nach fünf Stunden war die Umsetzung zu $\text{HL}_{\text{OH/Et}}$ (**9a'**) abgeschlossen. Dieser neue Tripodkomplex fällt in gelben Kristallen an, welcher sich in *dmso*, *dmf*, Aceton und Wasser löst. Der Komplex besitzt entgegen den Erwartungen leider keine besseren Lösungseigenschaften in organischen Lösungsmitteln.

Eine bessere Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln kann bei hydrolysiertem $\text{NaL}_{\text{OMe/Ph}}$ (**9b**) erwartet werden. Dieses konnte durch seine Wasserunlöslichkeit nur in einem Dioxan/Wasser/Salzsäure-Gemisch zum Sieden erhitzt werden, wobei nach 10 h $\text{HL}_{\text{OH/Ph}}$ (**9b'**) entstanden war. Das Produkt sind gelbe Kristalle, welche in *dmso*, *thf*, Dioxan und Aceton löslich sind und somit eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen als **8**.

Bei der Reaktion von **9b** mit Wasser ist durch die Unlöslichkeit eine vollständige Hydrolyse nicht möglich. Jedoch zeigten NMR-spektroskopischen Untersuchungen, daß das rotations-symmetrische Enantiomerenpaar (s.u.) von $\text{NaL}_{\text{OMe/Ph}}$ (**9b**) bei der Reaktion in Methanol/Salzsäure (ca. 30:1) eine Zwischenverbindung $\text{HL}_{\text{OH/OMe/Ph}}$ (**9b''**) bildete, welche dem Monohydrolyseprodukt (Abb. 23) zugeordnet werden konnte.

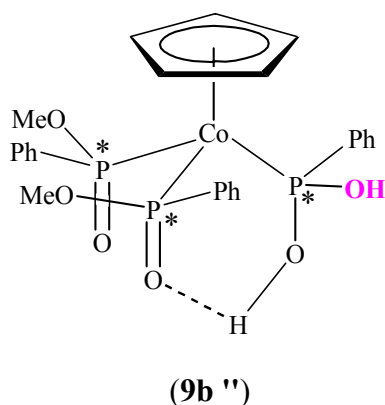


Abb. 23: Zwischenprodukt bei der Hydrolyse von $\text{NaL}_{\text{OMe/Ph}}$ (9b).

Stereochemische Betrachtungen

Die Phosphoratome der Tripodverbindungen **9a** und **9b** besitzen durch die verschiedenen Substituenten eine interessante Stereochemie. Jedes der drei Phosphoratom ist ein Chiralitätszentrum und somit sind 2^3 Stereoisomere möglich. Jedoch sind aufgrund der C_3 -Symmetrie der Verbindungen nur vier Stereoisomere im Verhältnis 1:3 zu erwarten:

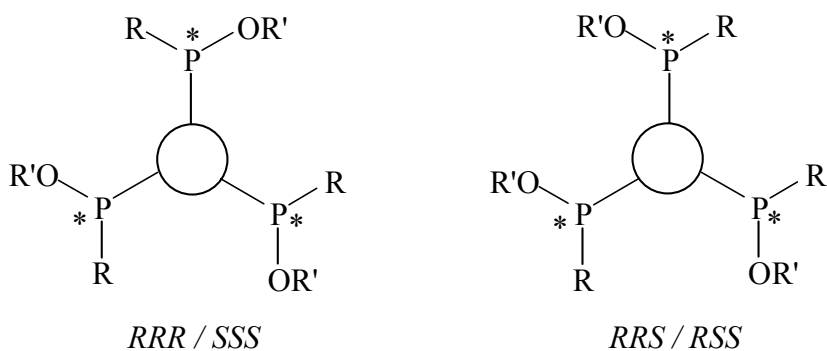


Abb. 24: Diastereomere von $L_{\text{OR'/R}}$ mit $\text{OR}' = \text{OMe}$ und $R = \text{Et/Ph}$ (9a, 9b).ⁱ

In der obigen Abbildung werden die Enantiomere der linken Seite (RRR bzw. SSS) als „rotations-symmetrisch“ (sy.) und die Enantiomerenpaare im rechten Teil (RSS bzw. RRS)

ⁱ Zur Vereinfachung der Darstellung wird eine Projektion des Tripodliganden in eine Ebene vorgenommen. Die doppelt gebundenen Sauerstoffatome sind bei den Darstellungen zur Veranschaulichung weggelassen worden. Man hat sie sich aus der Papierebene „nach hinten“ (SSS) bzw. „nach vorne“ (RRR) ragend vorzustellen.

als „rotations-asymmetrisch“ (as.) bezeichnet. Eine wesentliche Unterscheidungsmöglichkeit zwischen den „symmetrischen“ und den „asymmetrischen“ Diastereomerenpaaren ergibt sich bei **9b**ⁱ aus den ¹H-NMR-Spektren, denn die chemische Verschiebungen der Protonen des Cyclopentadienylringes und die der Methoxy-Gruppen sind in dem jeweiligen Diastereomer verschieden. Dadurch läßt sich das Verhältnis beider Diastereomeren aus der Intensität der Cyclopentadienylpeaks berechnen. In der Mischung ist das Verhältnis des symmetrischen zum asymmetrischen Diastereomer wie bei der statistischen Berechnung (s.o.) 1:3 – d.h. die Synthese dieser Tripodverbindung **9b** ist nicht stereoselektiv.

Eine weitere, wenn auch schwierigere Unterscheidungsmöglichkeit zeigen die Peaks der Methoxy-Gruppen. Sie bilden den X-Teil eines [AX₃]₃-Spinsystems. Das Auftreten eines Quartetts ist durch eine "virtuelle Kopplung" begründet.

Im asymmetrischen Diastereomer ist die chemische Umgebung einer der drei Methoxy-Gruppen mit denen des symmetrischen Diastereomers vergleichbar, so daß im Gemisch die chemischen Verschiebung dieser Methoxygruppen zufällig zusammenfallen. Die beiden anderen Methoxygruppen des asymmetrischen Diastereomers erscheinen bei tieferem Feld als zwei benachbarte Multipletts, da sie ebenfalls zueinander anisochron sind.

Für die Spektren der neuen Hydroxyverbindungen HL_{OH/Et} (**9a'**) und HL_{OH/Ph} (**9b'**) gelten dieselben stereochemischen Betrachtungen. Erstaunlicherweise zeigen die ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren beider Verbindungen jeweils identische chemische Verschiebungen der Diastereomerengemische.

Bei der Hydrolyse zu HL_{OH/Ph} (**9b'**) (sy.) in HCl(aq)/Methanol wurde eine interessante Zwischenverbindung isoliert, welche nur eine Hydroxygruppe besitzt.

ⁱ In der Verbindung **9a** fallen die chemischen Verschiebungen der Stereoisomere zusammen.

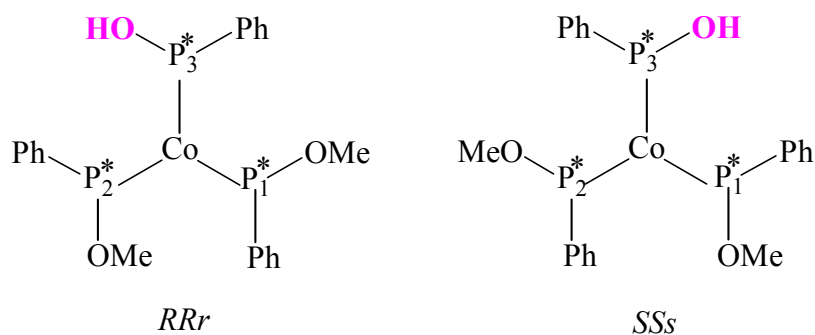
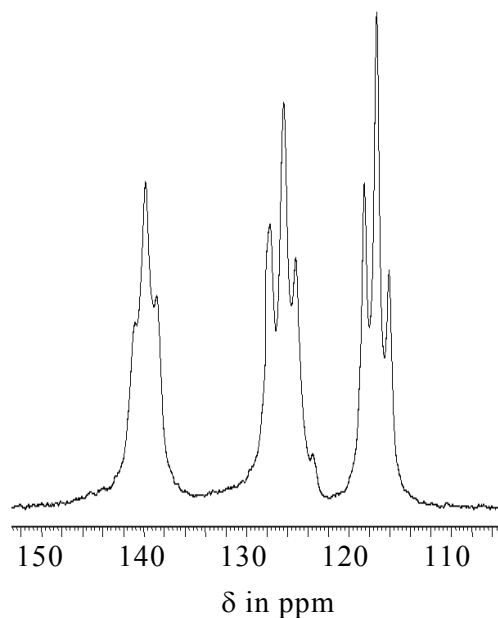


Abb. 25: Enantiomerenpaar der Zwischenverbindung **9b'**.

Wiederum sind drei Chiralitätszentren vorhanden. Alle drei Phosphorkerne verursachen unterschiedliche Verschiebungen und im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ein [AMX]-Spinsystem. Das Spinsystem mit seinen 3×4 Linien vereinfacht sich durch die großen Linienbreiten zu folgenden Pseudotripletts:



Spektrum 3: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (**9b'**) in CDCl_3 .

Das ^1H -NMR-Spektrum gibt genauen Aufschluß über die erhaltene Verbindung, denn als weitere Zwischenverbindung ist die Dihydroxyverbindung (Abb. 26) ebenfalls möglich.

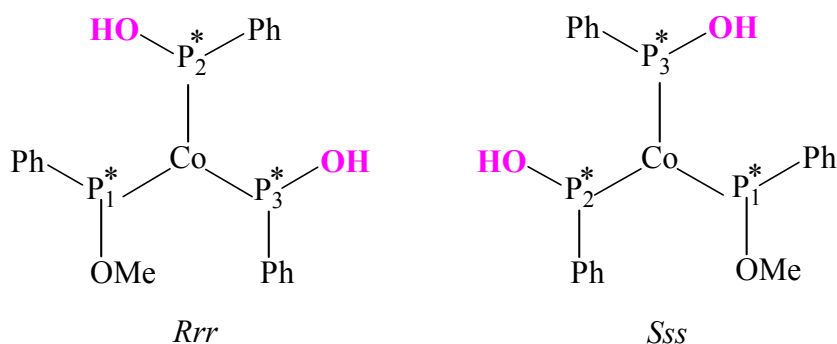
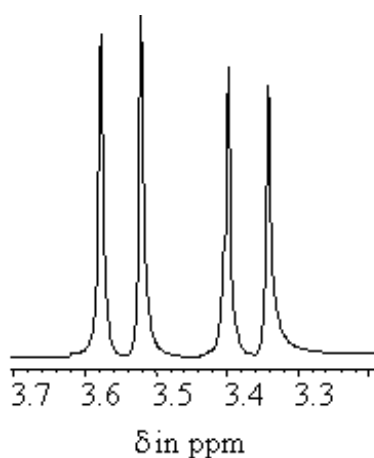


Abb. 26: Alternativ mögliche Zwischenverbindung

Die Integration über die Signale des Spektrums zeigt sechs Methoxyprotonen und fünf Cyclopentadienylprotonen zudem beobachtet man ein System 1. Ordnung, da die Protonen der Methoxygruppen mit dem entsprechenden Phosphoratom zu jeweils einem Dublett koppeln (Spektrum 4).

Im Spektrum der Dihydroxyverbindung müßte man für die Methoxyprotonen genau ein Dublett mit einer Integration von drei beobachten.



Spektrum 4: Ausschnitt der Methoxygruppen von **9b''** des ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃.

Die gefundene Zwischenverbindung **9b''** ist folglich das Monohydroxyprodukt.

Die neuen dreizähligen Sauerstoffliganden **7g**, **8**, **8a**, **8b**, **9a'**, **9b'**, **9b''** besitzen alle 1 - 6 Phosphonsäuregruppen, welche dazu führen, daß diese Verbindungen mittelmäßig bis sehr gut in Wasser löslich sind. Bisher wurden diese Verbindungen noch nicht anwendungsbezogen untersucht, jedoch wurden einige interessante Eigenschaften wie Löslichkeit und Acidität von HL_{OH} (**8**) und stereochemische Betrachtungen der **9er** Gruppe aufgedeckt.

6. Schlußbetrachtung

Bei den Modifizierungen der Sauerstoffliganden konnten zahlreiche neue Liganden synthetisiert werden (Abb. 27).

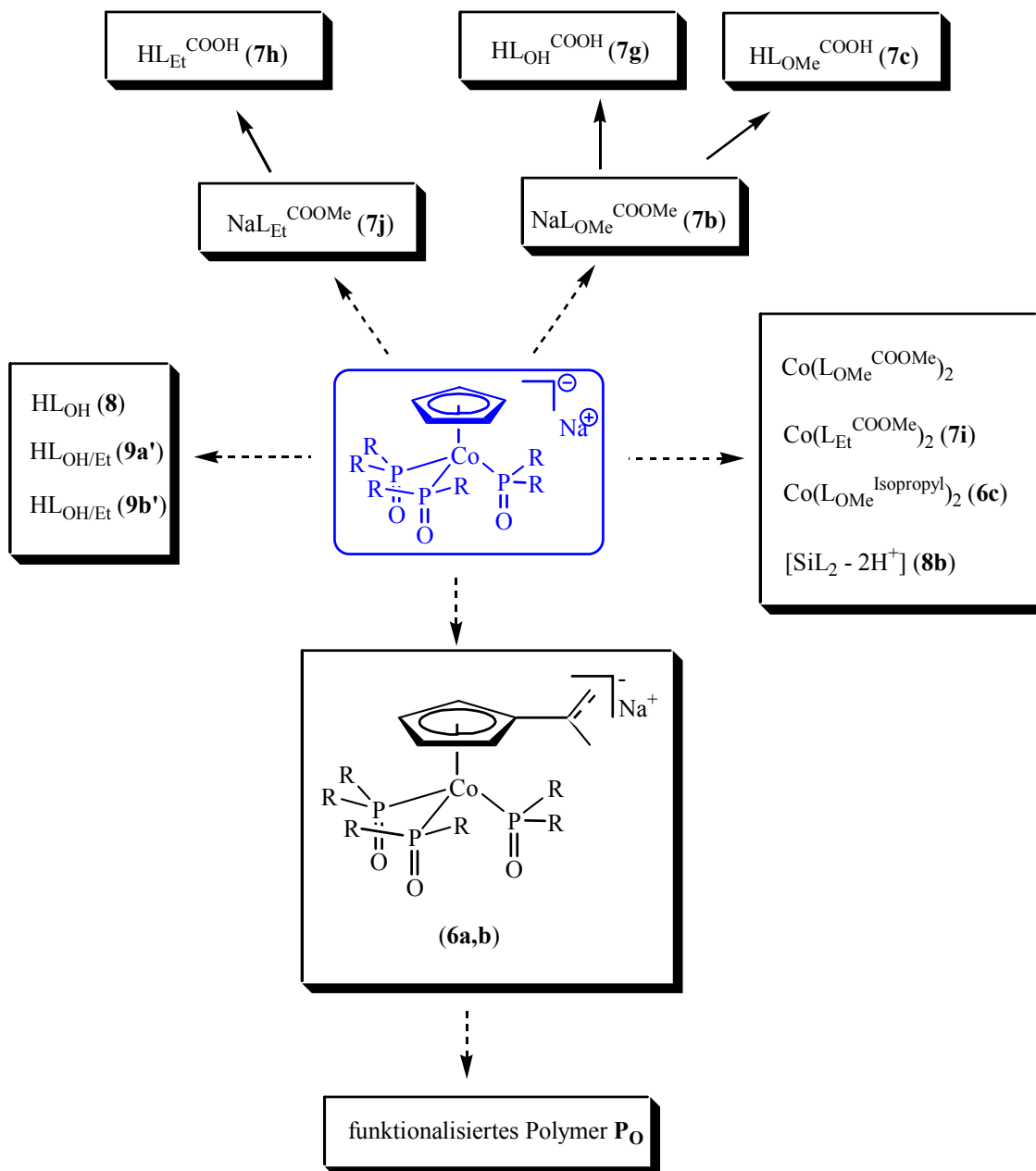


Abb. 27: Synthetisierte Sauerstoffliganden.

Bei der Herstellung der Liganden wurden am Cyclopentadienylring zwei unterschiedliche Substituenten eingeführt. Zum einen eine Isopropyl- bzw. Isopropenylgruppe, so daß die Verbindungen **6a,b** synthetisiert werden konnten und zum anderen eine Estergruppe, so daß die Verbindungen **7b**, **7e** und **7j** dargestellt werden konnten.

Der isopropenylsubstituierte Ligand **6a** wurde über eine radikalische Copolymerisation in Masse immobilisiert. Es wurden drei ligandenfunktionalisierte Polymere hergestellt, welche sich nur im Vernetzergehalt unterscheiden. Diese neuen Polymere wurden auf ihre Koordinationsfähigkeit hin untersucht.

Es war zunächst erstaunlich, daß die estersubstituierten Liganden nicht umgeestert oder immobilisiert werden konnten. Schließlich wurden bei einer Umesterungsreaktion Hydrolyseprodukte identifiziert. Daher wurden verschiedene Sauerstoffliganden hinsichtlich ihrer Hydrolyseempfindlichkeit untersucht:

Die phosphonsäureestersubstituierten Liganden sind nicht hydrolysestabil!

Durch diese Entdeckung wurden die interessanten Phosphon- und Phosphinsäuren **7g**, **8**, **9a'**, **9b'**, **9b''** synthetisiert und charakterisiert. Sechs pKs-Werte von HL_{OH} (**8**) wurden berechnet und mit den Werten ähnlicher Säuren verglichen. Zudem konnte die Kristallstruktur des Salzes KL_{OH} (**8a**) ermittelt werden.

In diesem Teil der Arbeit wurden also nicht nur die interessanten Hydrolyseprodukte des dreizähligen Sauerstoffliganden gefunden, sondern zudem ein ligandenfunktionalisiertes Polymer hergestellt, das in der Lage ist, Ionen zu komplexieren.

C Dreizählige Stickstoffliganden

7. Allgemeines

Das Tris(pyrazolyl)methanmolekül (**2**) gehört zu den Poly(pyrazolyl)alkan-Liganden und wird aus Pyrazol und Chloroform mittels einer Phasentransferkatalyse dargestellt⁴⁷

(Abb. 28):

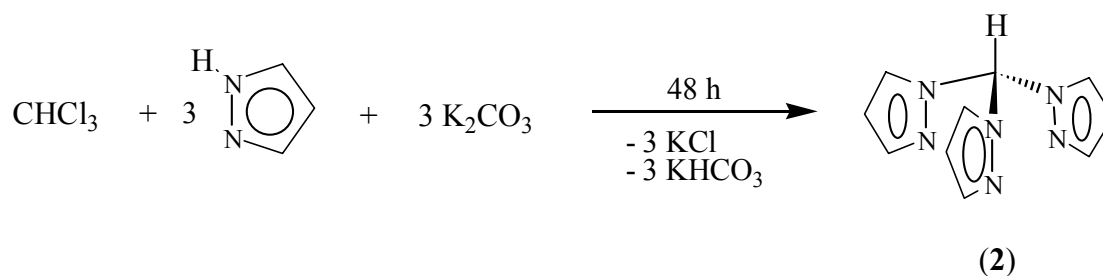


Abb. 28: Darstellung von Tris(pyrazolyl)methan (**2**).

Das Produkt ist eine thermisch beständige Verbindung (Smp. 106°C), die sich durch Sublimation im Hochvakuum reinigen läßt. Der Ligand ist ein weißer, unangenehm riechender, kristalliner Feststoff, welcher sich in den meisten organischen Lösungsmitteln löst (Die Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen ist gering). Durch Säuren wird Tris-(pyrazolyl)methan (**2**) rasch in 3 mol Pyrazol und 1 mol Ameisensäure gespalten (Abb. 29):

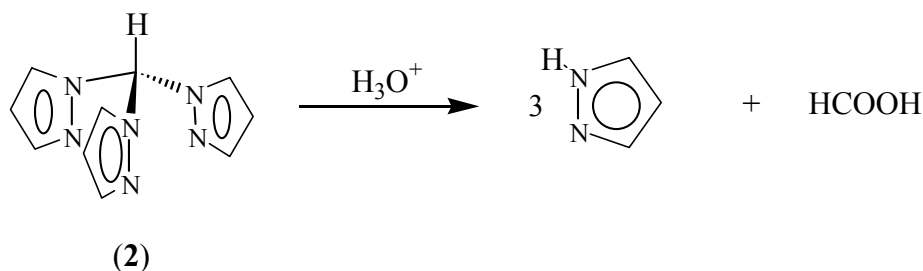


Abb. 29: Reaktion von Tris(pyrazolyl)methan (**2**) mit Säuren.

1.1 Umsetzungen von Lithium-tris(pyrazolyl)methanid mit Iodalkanen

Wie von *Katritzky*⁴⁸ beschrieben wurde, kann Bis(pyrazolyl)methan am Methylenkohlenstoff lithiiert und anschließend mit einem Elektrophil (z.B. CH₃I, PhCH₂Cl) umgesetzt werden.

Da auch das Methinproton am Tris(pyrazolyl)methan (**2**) ausreichend acide ist, konnte dieses in thf durch starke Basen wie z.B. *n*-lithium bei –80 °C entfernt werden. Die so erhaltene reaktive und zum Teil ausgefallene Zwischenstufe lies sich gut mit Elektrophilen umsetzen. Die Reaktionen wurden unter inerten Bedingungen durchgeführt. Die ersten, die Tris-(pyrazolyl)methanderivate synthetisierten, waren *Canty* und *Elguero*.⁴⁹ Mit dieser Methode und der anschließenden Umsetzung mit Elektrophilen gelang zunächst die Darstellung des einfachsten Derivates - dem Tris(pyrazolyl)ethan (**2a**) (Abb. 30).ⁱ

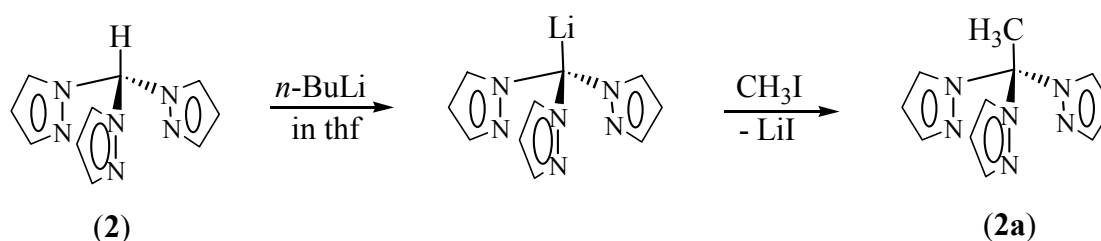


Abb. 30: Darstellung von Tris(pyrazolyl)ethan (**2a**).

Diese Art der Derivatisierung öffnete eine ganz neue Route zu funktionalisierten Tpm-Liganden. Zunächst wurde das lithiierte Tris(pyrazolyl)methan (**2**) mit den Alkyljodiden Iodmethan,⁴⁹ Iodethan⁴⁹ und Iodpropan zu Tris(pyrazolyl)ethan (**2a**), Tris(pyrazolyl)propan (**2b**) und Tris(pyrazolyl)butan (**2c**) umgesetzt. Bei den Umsetzungen waren sehr unterschiedliche Reaktionszeiten zu beobachten.ⁱⁱ Während Iodmethan spontan reagierte, war die Synthese zu Tris(pyrazolyl)butan erst nach einigen Minuten beendet.

Bei weiteren Substitutionsreaktionen zeigte es sich, daß höhere Iodalkane immer schlechter reagieren und difunktionelle Halogenalkane überhaupt nicht. Phenyltris(pyrazolyl)ethan

ⁱ *Canty* und *Elguero* synthetisierten Tris(pyrazolyl)ethan (**2a**), Tris(pyrazolyl)propan (**2b**) und Phenyltris-(pyrazolyl)ethan (**2d**). Diese Produkte wurden in dieser Arbeit zu Vergleichszwecken ebenfalls hergestellt.

ⁱⁱ An der Reaktion von ausgefallenen LiC(pz)₃ mit dem Elektrophil zu einem in thf löslichen Produkt, konnte die Reaktionsgeschwindigkeit abgeschätzt werden.

(**2d**)⁴⁹ (Abb. 31.) konnte ebenfalls aus Lithium-tris(pyrazolyl)methanid und Benzylbromid synthetisiert werden. Auch hier reagierte das Carbanion des lithiierten Liganden nur langsam, so daß viele Zersetzungsprodukte entstanden.

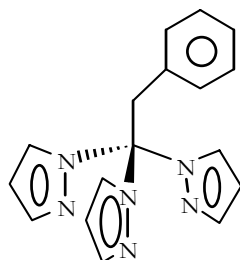
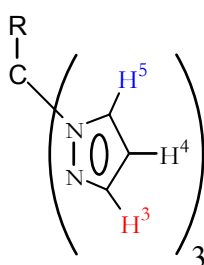


Abb. 31: Phenyltris(pyrazolyl)ethan (**2d**)

Folglich waren die Möglichkeiten der Derivatisierung trotz der reaktiven Zwischenstufe via Carbanion durch die immer geringere Reaktivität der Reagenzien begrenzt.

Spektroskopische Untersuchungen der Liganden

Die neuen Liganden **2a**, **2b** und **2c** wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei wurden alle Messungen in Chloroform-*d*₁ durchgeführt. Die Pyrazolylprotonen geben im ¹H-NMR-



Spektrum drei Signale. Die chemische Verschiebung bei 6.4 ppm wird dem H⁴-Proton zugewiesen. Eine Zuordnung der H³ und H⁵ Pyrazolylprotonensignale (Abb. links) zu dem jeweiligen Proton ist mittels ¹H-, ¹³C{¹H}- oder HMQCⁱ-Messungen nicht möglich.

Bei den NOESYⁱⁱ-Spektren von Tpm (**2**) und Tris(pyrazolyl)ethan (**2a**) ist neben der Korrelation zwischen dem H⁴-Proton und den beiden benachbarten Pyrazolylprotonen H^{3,5} zusätzlich nur die Korrelation des bei höherem Feld liegenden Signals mit dem Methinproton von **2** (bzw. der Methylgruppe von **2a**) erkennbar. Dieses Signal muß folglich die Verschiebung des H⁵-Protons sein.

ⁱ HMQC: **H**eteronuclear **M**ultiple **Q**uantum **C**orrelation (2D NMR-Experiment in welchem die Korrelationen zwischen direkt gebundenen ¹H- und ¹³C-Atomen beobachtbar sind).

ⁱⁱ NOESY: **N**uclear **O**verhauser **E**ffect **S**pectroscopy (2D NMR-Experiment in welchem NOEs zwischen ¹H-Signalen gemessen werden. NOEs resultieren aus der Kreuz-Relaxation benachbarter Protonen, die im Raum weniger als 5 Å auseinander liegen).

Die Signallagen und $^3J_{\text{HH}}$ – Kopplungen der Pyrazolylprotonen von **2b** und **2c** lassen eine ähnliche Zuordnung vermuten.

Tab. 10: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonst. der Pyrazolylprotonen von **2** – **2c** in CDCl_3 .

Verbindung: $\text{RC}(\text{pz})_3$	$\delta (\text{H}^3_{\text{pz}})^a [^3J_{\text{HH}}]$	$\delta (\text{H}^5_{\text{pz}})^a [^3J_{\text{HH}}]$	$\delta (\text{H}^4_{\text{pz}})^a [^3J_{\text{HH}}]$
Tris(pyrazolyl)methan (2)	7.7 [1.8 Hz]	7.6 [2.4 Hz]	6.4 [1.8 u. 2.4 Hz]
Tris(pyrazolyl)ethan (2a)	7.7 [1.9 Hz]	6.9 [2.5 Hz]	6.4 [1.9 u. 2.5 Hz]
Tris(pyrazolyl)propan (2b)	7.7 [1.9 Hz] ^b	7.1 [2.5 Hz] ^b	6.3 [1.9 u. 2.5 Hz]
Tris(pyrazolyl)butan (2c)	7.7 [1.8 Hz] ^b	7.1 [2.5 Hz] ^b	6.3 [1.8 u. 2.5 Hz]

^a Multiplizität: Dublett bei $\text{H}^{3,5}$ bzw. Dublett von Dubletts bei H^4 .

^b Zuordnungen analog zu **2** und **2a** zugewiesen.

Interessant sind die chemischen Verschiebungen des Protons am C^5 der Pyrazolyllringe, weil diese im Gegensatz zu den anderen Werten eine Substituentenabhängigkeit aufweisen. (in Tab. 1 blau gedruckt):

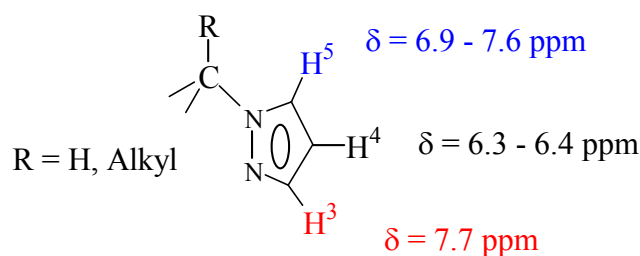


Abb. 32: Verschiebungen der Pyrazolylprotonen in CDCl_3 .

Mit der Substitution des Methinprotons durch Alkylgruppen verschiebt sich nur das Signal des H^5 -Protons zum höheren Feld, dagegen beobachtet man das Signal des H^3 immer bei 7.7 ppm.

Der Vergleich mit N-alkylierten Pyrazolen zeigt, daß auch bei diesen Verbindungen die Signale der H^3 -Protonen annähernd gleich bleiben.⁵⁰ Die Verschiebungen der H^5 -Protonen dagegen sind abhängig von dem Substituenten.

Tab. 11: Chem. Versch.ⁱ der Pyrazolylprotonen von N-alkylierten Pyrazolen in CDCl_3 .

Pyrazolderivat	$\delta (\text{H}^3_{\text{pz}})^a [^3J_{\text{HH}}]$	$\delta (\text{H}^5_{\text{pz}})^a [^3J_{\text{HH}}]$	$\delta (\text{H}^4_{\text{pz}})^a [^3J_{\text{HH}}]$
1-Methylpyrazol	7.49	7.35	6.22
1-Ethylpyrazol	7.50 [2.0 Hz]	7.38 [2.3 Hz]	6.23 [2.0 u. 2.3 Hz]
1-Butylpyrazol	7.52	7.52	6.22

ⁱ In der Literatur findet man die chem. Versch. in τ . Die Werte wurden in δ mit $\delta = |10 - \tau|$ umgerechnet.

Versuche diese Zuordnungen bei Pyrazolderivaten mit Regeln zu erklären sind in der Literatur⁵⁰ oft zu finden und teilweise widersprüchlich. Daher wird auf eine Erklärung für diese Zuordnung hier verzichtet.

Diese Analyse der Spektren zeigt, daß eine Substitution am Methinkohlenstoff des Tpm (**2**) die Verschiebungen des H⁵-Protons im Gegensatz zu denen des H³-Protons beeinflusst.

Nach diesen richtungsweisenden Experimenten mit dem lithiierten Tpm-Liganden konnten folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

Die Delokalisierung des Elektronenpaares des Anions über das ganze Molekül stabilisiert es und reduziert somit die Reaktivität. Tatsächlich konnte *Mountford*⁵¹ sogar eine Kristallstruktur der Verbindung $[\text{Ti}(\text{NBu}^t)\{\text{C-Me}_2\text{pz}\}_3\text{Cl}(\text{thf})]$ mit dem freiem, sp³-hybridisierten Carbanion ermitteln, was für diese Stabilität des Anions spricht.

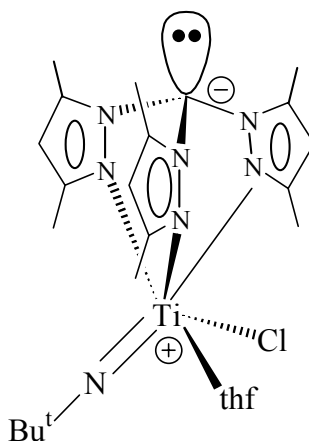


Abb. 33: Struktur der Verbindung $[\text{Ti}(\text{NBu}^t)\{\text{C-Me}_2\text{pz}\}_3\text{Cl}(\text{thf})]$.

Folglich ist es bei Umsetzungen wichtig, daß ein reaktiver Reaktionspartner zugesetzt wird. Die Suche nach Reaktanden fokussierte sich auf reaktive (!), difunktionelle Moleküle, um die weitere Reaktion zu einem Dimer bzw. Oligo- oder auch Polymer zu ermöglichen.

8. Einführung neuer funktioneller Gruppen in den Stickstoffliganden

8.1. Umsetzung von Lithium-tris(pyrazolyl)methanid mit Chlorameisensäureethylester

Berghahn¹³ konnte zeigen, daß Lithium-tris(pyrazolyl)methanid über gefrorenem Kohlendioxid zu dem Lithiumcarboxylat $\text{LiOOC}(\text{pz})_3$ reagiert. Diese Reaktion konnte durch einfaches Überleiten von trockenem Kohlendioxid optimiert werden, da dadurch Feuchtigkeit besser ausgeschlossen werden kann.

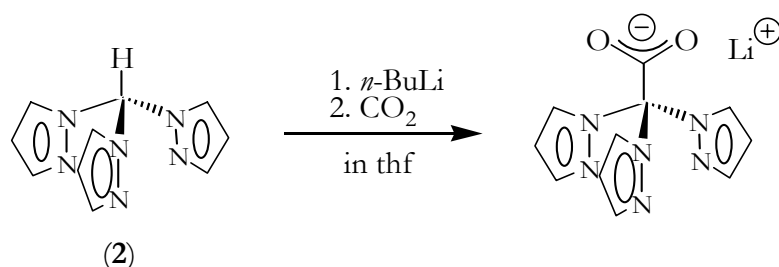


Abb. 34: Synthese von Carboxytris(pyrazolyl)methan.

Ursprünglich sollte dieses Carboxylat bzw. die entsprechende freie Säure dieses Liganden hergestellt werden, um sie anschließend mit einer Amino-Endgruppe eines *Merrifield* Harzes zu verknüpfen. Veresterungen mit diesem säureempfindlichen Liganden gelangen jedoch nicht. Um aber eine reaktive Spezies d.h. die Säure oder einen Ester für spätere Umsetzungen zu erhalten, wurde der lithiierte Ligand mit Chlorameisensäureethylester zu Tris(pyrazolyl)-essigsäureethylester (2i) umgesetzt.

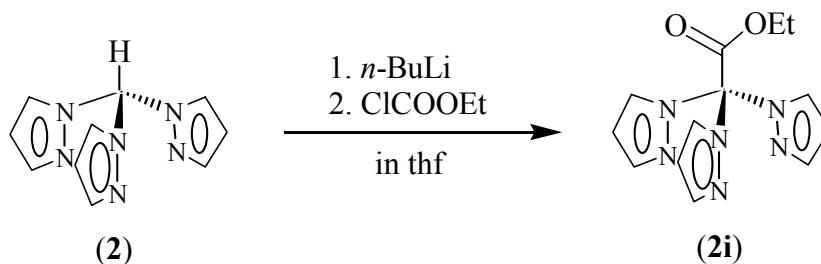


Abb. 35: Synthese von Tris(pyrazolyl)essigsäureethylester (2i).

Verschiedene Umesterungsversuche schlugen fehl und eine Verseifung mittels Kaliumhydroxid in wässriger Lösung scheiterte ebenso. Die hierbei auftretende Decarboxylierung zu Tris(pyrazolyl)methan (2) konnte nicht unterdrückt werden.

Die Immobilisierung des Stickstoffliganden mußte folglich über einen anderen funktionalisierten Stickstoffliganden erfolgen.

8.2. Umsetzungen von Lithium-tris(pyrazolyl)methanid mit Aldehyden

Alkoholfunktionalisierte Stickstoffliganden wurden durch Umsetzungen mit Aldehyden erhalten. Diese konnten anschließend mit einem Diisocyanat zu einem Diurethan umgesetzt werden.

Trispyrazolylmethan (**2**) wurde nach Entfernen des Methinprotons mit Paraformaldehyd umgesetzt.ⁱ Auch Acetaldehyd und Benzaldehyd wurden als Substitutionsreagenzien eingesetzt.

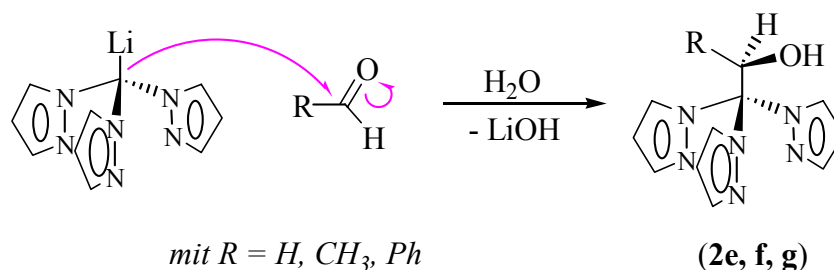


Abb. 36: Reaktionen von Lithium-tris(pyrazolyl)methanid mit Aldehyden.

Die Umsetzung von Tris(pyrazolyl)methan (**2**) mit *n*-Butyllithium und Paraformaldehyd zu Tris(pyrazolyl)ethanol (**2e**) gelang ohne Nebenprodukte und man erhält einen weißen Feststoff, der durch Sublimation gereinigt werden konnte. Reger⁵² verwendete bei der Darstellung von **2e** Kalium-*tert.*-butylat (KO*t*-Bu) als Base und erhielt ca. 12 % weniger Ausbeute.

Bei der Umsetzung mit Acetaldehyd wurde als Hauptprodukt das chirale Tris(pyrazolyl)-propan-2-ol (**2f**) als racemisches Gemisch erhalten. Es ist ein orangefarbenes Öl, welches in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Neben diesem Hauptprodukt wurde auch 20-30 % Tpm (**2**) zurückgebildet. Die Umsetzung von Lithium-tris(pyrazolyl)methanid mit Aceton lieferte aufgrund der Acidität der Acetonprotonen sogar nur Tpm (**2**) und die Umsetzungsprodukte des deprotonierten Acetons. Mit Benzaldehyd als Reaktand wurde neben Tpm (**2**) auch 1-Phenyl-2-tris(pyrazolyl)-ethanol (**2g**), einen chiralen Alkohol erhalten.

ⁱ D. L. Reger publizierte zeitgleich die Darstellung dieses Alkohols auf ähnlichem Syntheseweg.

Bei diesen Reaktionen mit verschiedenen Aldehyden war die Reaktion mit Paraformaldehyd am selektivsten. Die unterschiedliche Reaktivität der Carbonylfunktionen der zugesetzten Aldehyde wird hier u.a. als Begründung herangezogen. Denn da die Elektrophilie des Carbonylzentrums grob mit der Stabilität des in der dipolaren Resonanzstruktur formulierten Carbeniumions korreliert und die Stabilität dieses Ions von Formaldehyd über Acetaldehyd und Benzaldehyd zunimmt, liegt das Gleichgewicht der Reaktion mit Formaldehyd auf der Produktseite. Bei den anderen Reaktanden werden unter diesen Bedingungen Nebenprodukte und Edukt erhalten. Auch kann die Anwesenheit acider Protonen als Grund für die uneinheitlichen Reaktionen mit anderen Aldehyden als Formaldehyd herangezogen werden. Diese Protonen begünstigen die Rückreaktion zu Tpm (2).

Spektroskopische Untersuchungen der Liganden

Tris(pyrazolyl)ethanol (**2e**) wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

Reger wies in seiner Publikation⁵² den Pyrazolylprotonen von Tris(pyrazolyl)ethanol (**2e**) im Spektrum (gemessen in Aceton- d_6) folgende Signale zu. Die Verschiebung bei 7.65 ppm wurde den H^5 -Protonen der Pyrazolylgruppe und die bei 7.30 ppm den H^3 -Protonen der Pyrazolylgruppe zugeordnet (Abb. 37).

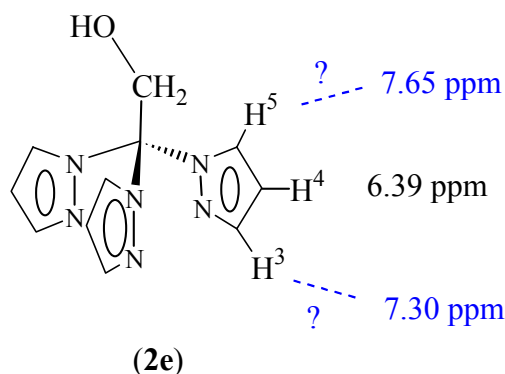


Abb. 37: Regers Zuordnung der Pyrazolylprotonen im Protonenspektrum.

Dies steht im Widerspruch zu der Beobachtung, daß die chemischen Verschiebungen der H^5 -Protonen, im Gegensatz zu denen der H^3 -Protonen, empfindlich auf Substitutionen am Methinkohlenstoff reagieren (S. 51).

Um diesen Widerspruch aufzulösen, wurde ein NOESY-Spektrum von **2e** aufgenommen. (Abb. 38). Hierbei sollten die Korrelationen zwischen dem H^5 -Proton und dem eindeutig zugewiesenen chemischen Verschiebungen der Methylengruppe eine Unterscheidung der H^5 -

und H^3 -Protonen ermöglichen, da das H^3 -Proton keine Korrelation zu der Methylengruppe aufgrund der räumlichen Entfernung zeigen kann.

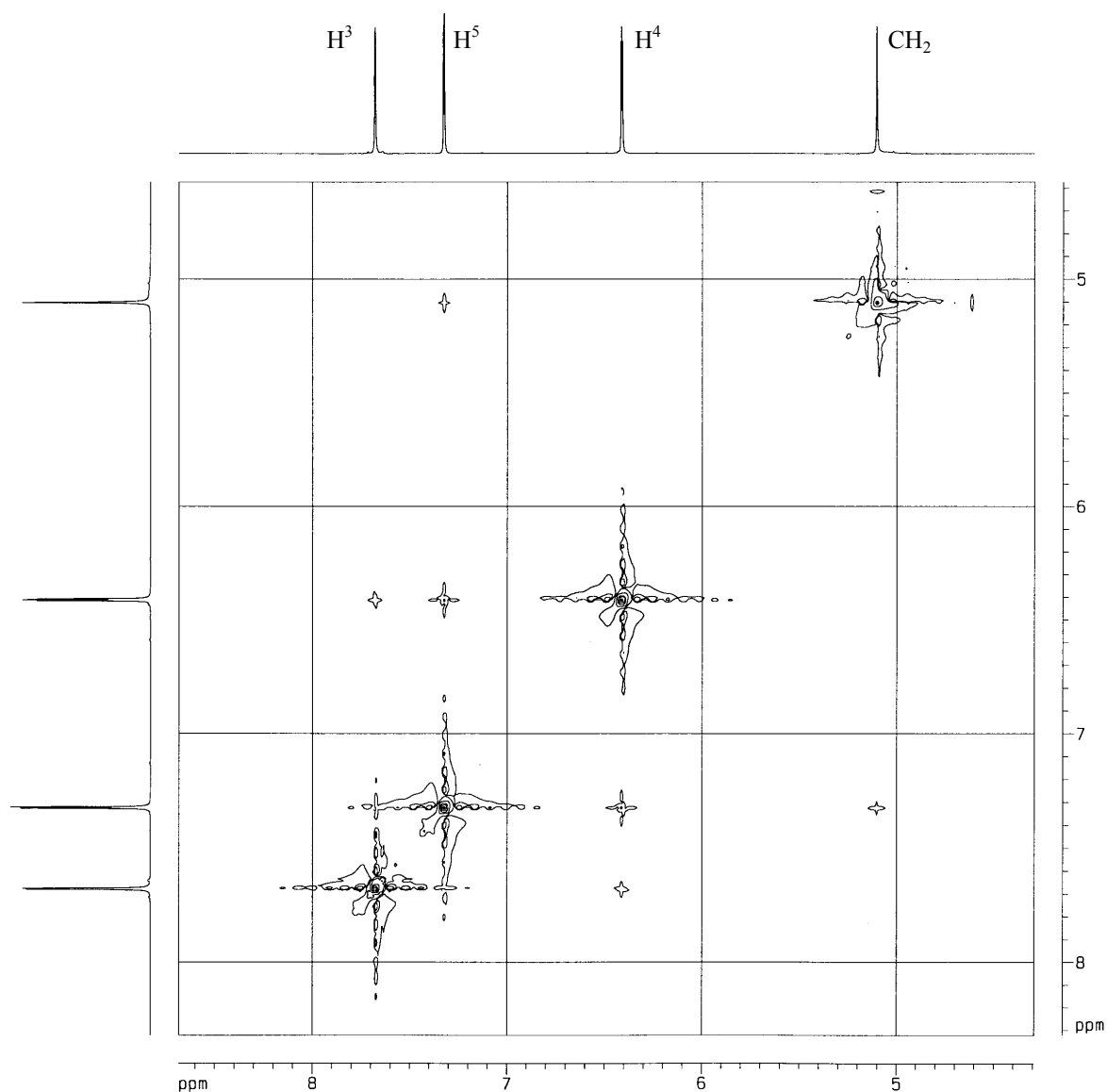


Abb. 38: Ausschnitt des 2D 1H NOESY NMR-Spektrum von **2e** gemessen in Aceton- d_6 .

Tab. 12: 2D 1H -NOESY NMR-Korrelationen von **2e**.

Korrelation von H-	mit H-
CH_2	H^5_{pz}
H^4_{pz}	H^3_{pz}, H^5_{pz}
H^5_{pz}	$CH_2, H^3_{pz}, H^4_{pz}, H^5_{pz}$
H^3_{pz}	H^4_{pz}, H^5_{pz}

Die Kreuzsignale lassen keinen Zweifel betreffend der Zugehörigkeit der H^3 - und H^5 -Protonensignale zu, denn nur das Dublett bei 7.3 ppm zeigt eine Wechselwirkung mit der Resonanz der Methylengruppe bei 5.1 ppm und muß folglich dem H^5 zugeordnet werden. *Regers* Interpretation muß folglich korrigiert werden.

Verwendet man an Stelle von Aceton- d_6 Chloroform- d_1 als Lösungsmittel im 1H -NMR-Experiment so beobachtet man für die Methanolgruppierung $-CH_2OH$ ein gut aufgelöstes A_2X -Spinsystem mit einer Kopplung von $^3J_{AX} = 6.9$ Hz. Die chemischen Verschiebungen dieser Gruppe liegen bei 5.1 ppm (A-Teil, CH_2) und 5.0 ppm (X-Teil, OH)

Tris(pyrazolyl)essigsäureethylester (**2i**) zeigt im Protonenspektrum neben den drei Signalen, welche denen der Pyrazolylverschiebungen im Tpm-Molekül ahneln (7.7 ppm und 7.6 ppm für $H^{3,5}$; 6.4 ppm für H^4), auch noch zwei Resonanzen, die den Ethylesterprotonen (bei 4.5 ppm ein Quartett für die Methylenprotonen und bei 1.4 ein Triplett für die Methylprotonen) zugeordnet werden. Da dieses Molekül jedoch für eine Immobilisierung nicht verwendet wurde, wurde auf eine nähere Untersuchung verzichtet.

9. Immobilisierung der funktionalisierten Stickstoffliganden

9.1. Synthese eines Diurethans aus Tris(pyrazolyl)ethanol (2e) und einem Diisocyanat

Isocyanate reagieren bekanntlich mit nahezu allen Verbindungen, die reaktionsfähige Wasserstoffatome tragen, wie beispielsweise Wasser, Alkohole, Mercaptane, Amine, etc.. Um eine spektroskopisch gut untersuchbare Modellreaktion für ein polymeres System zu testen, wurde zunächst Tris(pyrazolyl)ethanol (**2e**) mit einem Diisocyanat zu einem Diurethan (Dicarbamat) umgesetzt.

Gesucht wurde dazu ein reaktives Diisocyanat. Wenig reaktiv sind Isocyanatgruppen an tertiären aliphatischen Kohlenstoffatomen. Die Reaktionsfähigkeit steigt, wenn die Isocyanatgruppe an ein sekundäres oder gar ein primäres Kohlenstoffatom gebunden ist. Noch erheblich reaktionsfähiger sind jedoch die Isocyanate der aromatischen Reihe.

Hier gibt es verschiedene zu Auswahl, wobei in der Industrie großtechnisch hauptsächlich Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDIⁱ) Bedeutung besitzen (Abb. 39).

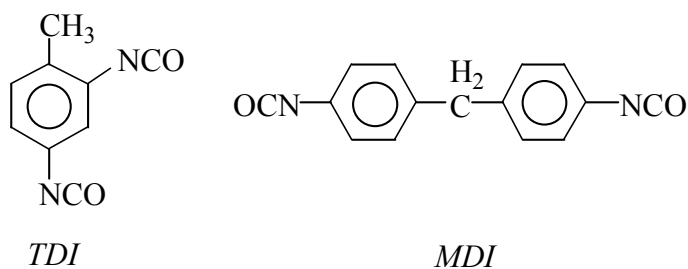


Abb. 39: Diisocyanate

Kinetische Untersuchungen zeigten jedoch, daß die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 , der Zweistufenaddition des Alkohols am Diisocyanat, sehr verschieden sind.⁵³ Bei TDI ist die Addition eines zweiten Alkohols 12 x langsamer als die Erstreaktion, bei MDI reagiert der zweite Alkohol hingegen nur 3 x langsamer.ⁱⁱ

ⁱⁱ MDI leitet sich von der alten Bezeichnung **M**ethylen-**d**iphenyl-**d**i-**i**socyanat ab.

ⁱⁱ Geschwindigkeitskonstanten: TDI: $k_1 = 400$ und $k_2 = 33$;

MDI: $k_1 = 320$ und $k_2 = 110$

Bei der beabsichtigten Reaktion war MDI vorzuziehen, da weniger Nebenprodukte entstehen würden. Es ist wie gewünscht ein sehr reaktives Diisocyanat, jedoch dimerisiert es bei RT sehr leicht und muß daher vor jeder Reaktion sublimiert werden.

Die Geschwindigkeit der Additionsreaktion der verschiedenen Isocyanate wird durch Katalysatoren außerordentlich beeinflusst. Basische Verbindungen, insbesondere tertiäre Amine, wirken schon in kleinsten Mengen $\ll 1\%$ auf die Addition beschleunigend. Zuviel Katalysator bewirkt jedoch die Polymerisation des Isocyanates. Verbindungen mit sauren Eigenschaften wirken hingegen verzögernd.

Aus diesen Gründen wurde als Katalysator für die Urethanbildung eine kleine Menge 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) eingesetzt.

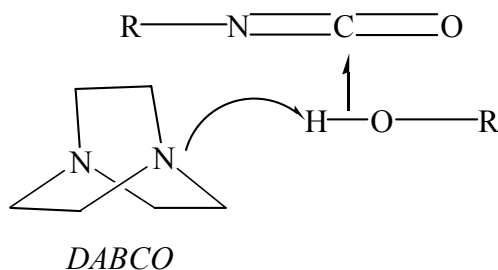


Abb. 40: Katalysatorwirkung von DABCO.

Bei der Additionsreaktion (Abb. 41) wurde Tris(pyrazolyl)ethanol (**2e**) mit DABCO in Toluol vorgelegt und auf 40 – 50 °C erhitzt. Das MDI wurde in Toluol verdünnt zu der 40 °C heißen Lösung langsam zugegeben. Bei der Reaktion wurde darauf geachtet, daß die Temperatur im Reaktionskolben 50 °C nicht übersteigt, da ansonsten Tris(pyrazolyl)methan gebildet wird. Bei größeren Ansätzen muß ebenfalls bedacht werden, daß die Urethanbildung eine exotherme Reaktion ist.

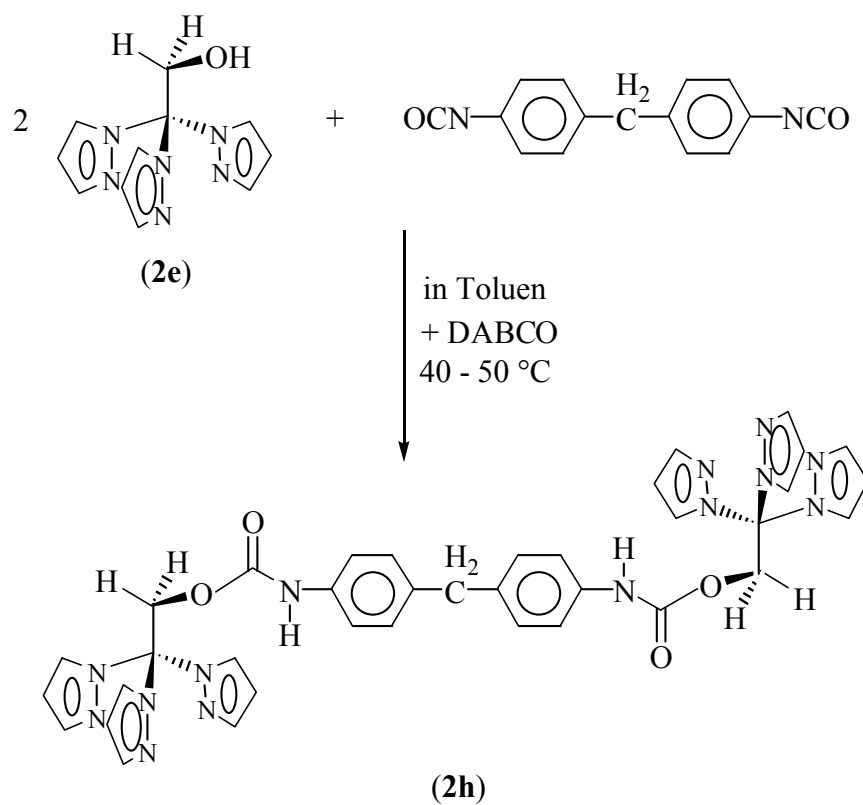


Abb. 41: Reaktion von Tris(pyrazolyl)ethanol (**2e**) mit MDI.

Das Produkt Di{tris(1-pyrazolyl)ethyl}diphenylmethan-4,4'-dicarbamat (**2h**) ist ein weißes Pulver. (Die Reaktion von Tris(pyrazolyl)propan-2-ol mit MDI wurde analog durchgeführt).

Komplexe des Di{tris(1-pyrazolyl)ethyl} diphenylmethan-4,4'-dicarbamat (2h)

Das altrosafarbene $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und das grüne $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ reagierten mit dem unsubstituierten Tpm-Liganden zu hellgelben Bis(trispyrazolylmethan) $\text{Co}(\text{II})$ nitrat bzw. blaßvioletten Bis(trispyrazolylmethan) $\text{Ni}(\text{II})$ nitrat.⁵⁴

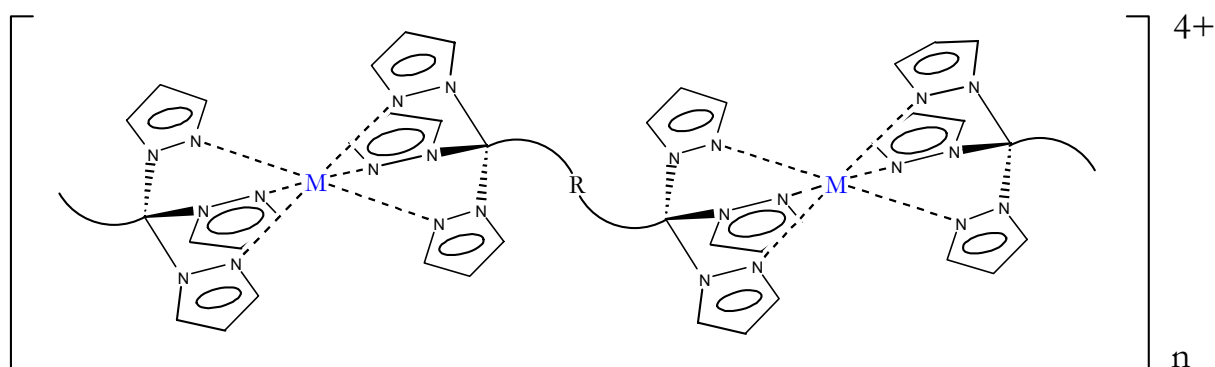
Wenn das Diurethan (**2h**) mit seinen zwei N_3 -Donor Gruppen zu einer ähnlichen Reaktion neigt, sollte es mit einigen Übergangsmetallen lineare Koordinationspolymere bilden können. Um dies zu überprüfen, wurde das Diurethan (**2h**) in Dichlormethan/Ethanol gelöst und mit den beiden oben genannten Metallsalzen umgesetzt. Es fielen sofort farbige unlösliche Feststoffe aus: Mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ fiel ein hellgelber Feststoff aus und mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ein blaßvioletter Feststoff. Die überschüssigen Übergangsmetallsalze konnten mit wässrigen Lösungen als Aquokomplexe wieder herausgewaschen werden.

Die Feststoffe wurden mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Die Elektronenspektren wurden als Remissionsspektren aufgenommen. Die Bandenlagen ähneln denen der oben genannten unsubstituierten Tpm-Bisligandkomplexe (Tab. 13) und auch die Farben der neuen Komplexe sprechen für oktaedrisch koordinierte Metallionen.

Tab. 13: Vergleich von Elektronenübergängen in Co(II)- bzw. Ni(II)-Komplexen.

Verbindung	Übergang ν_2	Übergang ν_3
$[(\text{Tpm})_2\text{Co}](\text{NO}_3)_2$	838 nm	440 nm
2h + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	830 nm	434 nm
$[(\text{Tpm})_2\text{Ni}](\text{NO}_3)_2$	760 nm	538 nm
2h + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	742 nm	568 nm

Aufgrund der Unlöslichkeit der entstandenen Metallkomplexe und der Ergebnisse in den Elektronenspektren kann man annehmen, daß **2h** mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ folgende lineare Koordinationspolymere bildet:



mit $M = \text{Ni(II)}$ oder Co(II)



Abb. 42: Mögliche Koordinationspolymere

In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß die Urethanbildung zwischen dem Alkohol **2e** und MDI möglich war und ein solcher verbrückter Ligand Metallionen koordinieren konnte.

Die Synthese eines Polyurethans sollte möglich sein. Daher wurde **2e** mit MDI und verschiedenen dreiwertigen Alkoholen umgesetzt (Abb. 43).

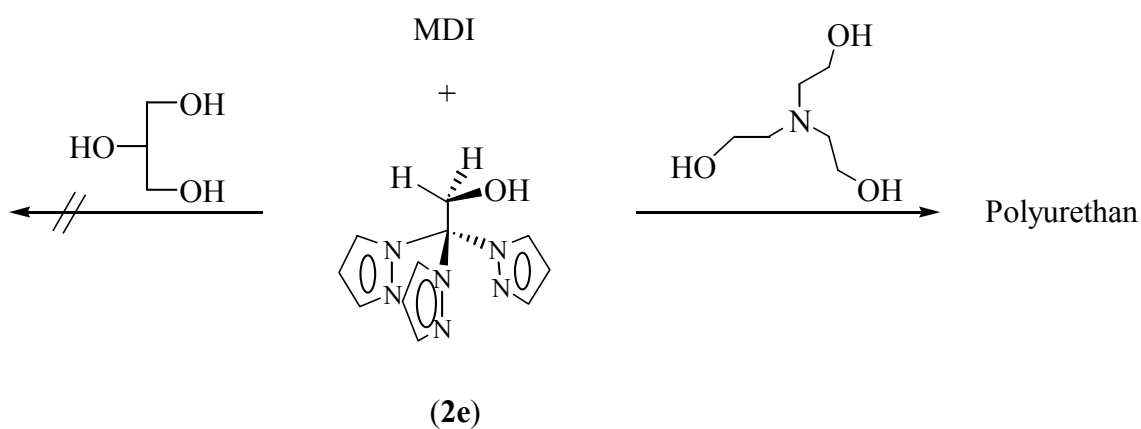


Abb. 43: Umsetzung von **2e** mit den dreiwertigen Alkoholen Glycerin und TELA.

Die Reaktion von **2e** mit Glycerin gelang nicht. Vermutlich war Glycerin für diese Reaktion nicht genügend reaktiv. Daher wurde die Reaktion mit TELA (**Triethanolamin**) wiederholt. Ein unlösliches, in dmf quellendes Polymer entstand. Dieses Polymer wurde nicht näher untersucht, da die synthetisierten Tpm-Übergangsmetallkomplexe nicht hydrolysestabil sind.

9.2. Synthese des copolymerisierbaren Tris(pyrazolyl)methyl-*p*-styrylketon (2j)

Alle bisherigen Versuche zur Immobilisierung des Tris(pyrazolyl)methanliganden (**2**) über die Einführung einer funktionellen Gruppe führten nicht zum Ziel. Die Reaktion zum funktionalisierten Stickstoffliganden gelang zwar in vielen Fällen, jedoch blieben weitere Umsetzungen zu einem immobilisierten Liganden erfolglos bzw. nicht analysierbar. Daher sollte ein Stickstoffligand mit einer polymerisierbaren Vinylfunktion synthetisiert werden.

Um die durch die Immobilisierung entstehenden Einflußfaktoren möglichst auszuschalten, kann zwischen dem Trägermaterial und dem Heterozyklus des Liganden eine Abstandsgruppe (*spacer*) eingefügt werden. Durch die hierdurch erhöhte räumliche Flexibilität kann der Abstand zwischen Ligand und Polymerkette erhöht werden. Als Folge würden evtl. sterische oder elektronische Einflüsse dieser Polymerketten verringert und gleichzeitig die Zugänglichkeit des Liganden bzw. Katalysators erhöht werden. Auf diese bekannte Weise nähert man sich wieder den Gegebenheiten des monomeren Systems an.

Aus diesen Gründen wurde ein hinreichend reaktives Säurechlorid gesucht, welches nach Anknüpfung am Stickstoffliganden ein polymerisierbares Monomer mit einer Vinylfunktion bildet. Als *spacer* sollte ein aromatisches System dienen.

Die Verwendung von *p*-Vinylbenzoesäurechlorid⁵⁸ als reaktives polymerisierbares Elektrophil für die Reaktion mit Lithium-tris(pyrazolyl)methanid bat sich an. Die Synthese wird im folgenden kurz dargestellt (Abb. 44).

Ausgehend von der käuflichen *p*-Methylbenzoesäure (**a**) wurde mittels einer radikalischen Seitenkettenhalogenierung *p*-Brommethylbenzoesäure⁵⁹ (**b**) hergestellt. Anschließend Umsetzung mit Triphenylphosphin zum Salz⁶⁰ (**c**) und nachfolgender Wittig-Reaktion führen zur gewünschten *p*-Vinylbenzoesäure⁶⁰ (**d**). Diese konnte mit Thionylchlorid zum Säurechlorid⁵⁸ (**e**) umgesetzt werden, welches sofort in thf mit dem lithiierten Tris(pyrazolyl)methan zu (**2j**) reagierte.

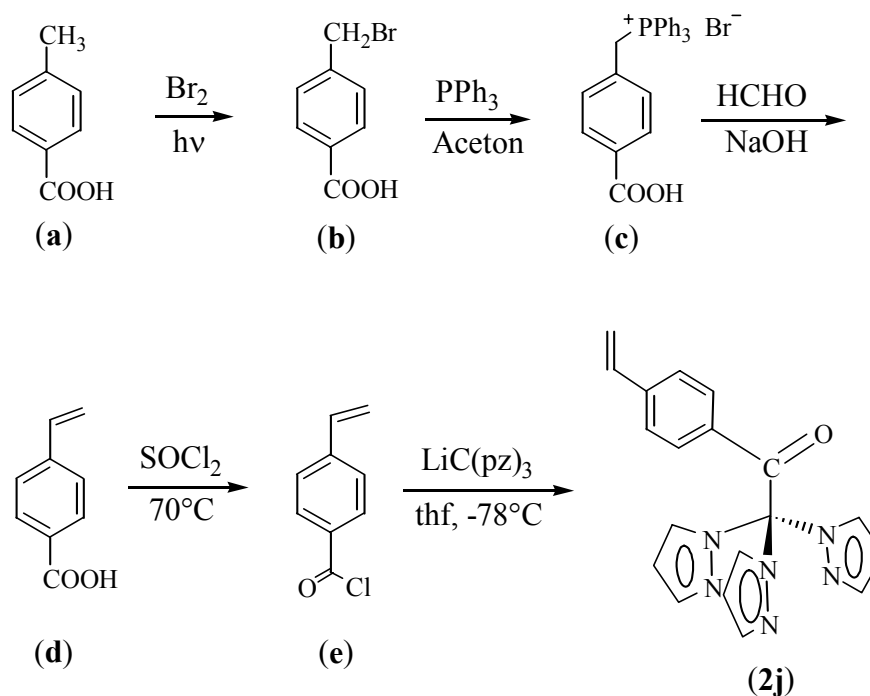
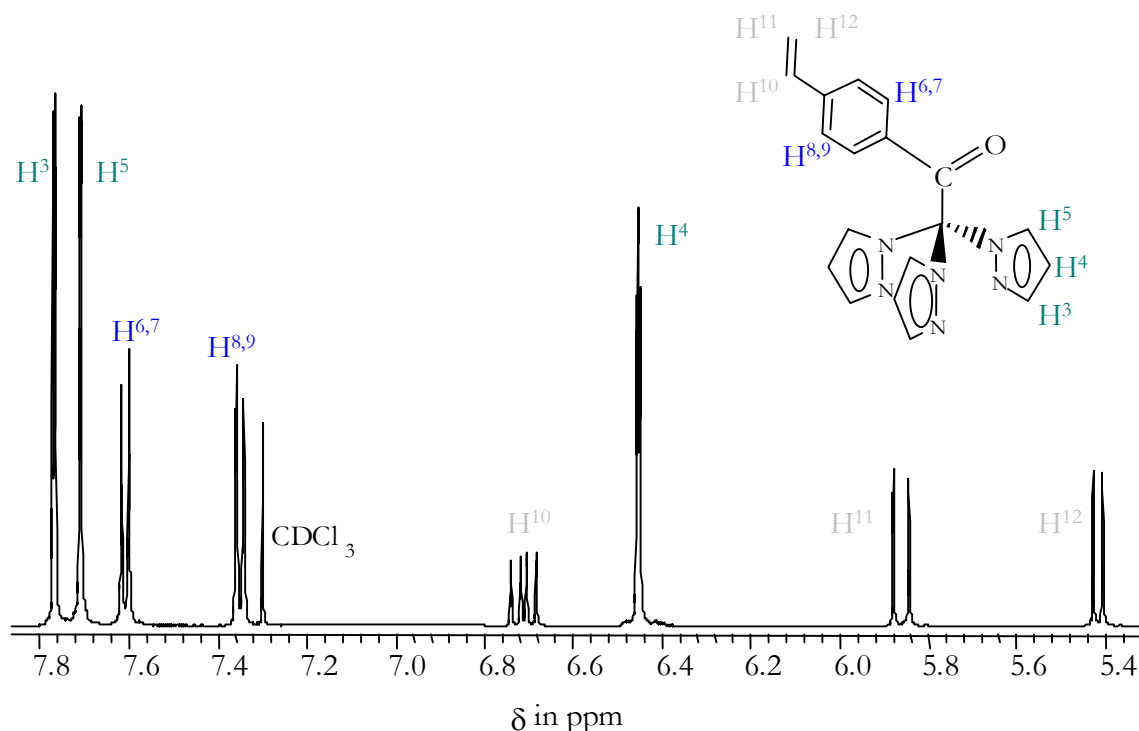


Abb. 44: Synthese von Tris(pyrazolyl)methyl-p-styrylketon (**2j**).

Nach der Synthese wurde der neue Ligand **2j** aufgrund seiner leichten Polymerisierbarkeit bei -30°C aufbewahrt.

Spektroskopische Untersuchungen des Liganden

Das ^1H -NMR-Spektrum des neuen Liganden zeigt neben den typischen chemischen Verschiebungen der Pyrazolylprotonen ein $[\text{AB}]_2$ -Spinsystem (Phenylprotonen) und ein MXZ-Spinsystem (vinylische Protonen) (Spektrum 5).



Spektrum 5: Verschiebungen in ppm des ^1H -NMR-Spektrum von **2j** in CDCl_3 .

Die Kopplungen des vinylischen MXZ-Spinsystems der Protonen $\text{H}^{10,11,12}$ liegen bei $^3J_{\text{H}^{10}\text{H}^{12}} = 11 \text{ Hz}$ und $^3J_{\text{H}^{10}\text{H}^{11}} = 17 \text{ Hz}$, wobei das Signal mit der größten Kopplung dem H^{12} zugeordnet wurde, da es in trans-Position zu H^{10} steht. Das $[\text{AB}]_2$ -Spinsystem des Phenylringes mit den Protonen $\text{H}^{6,7,8,9}$ wurde wie ein AB-Spinsystem interpretiert und hat daher nur eine große Kopplungskonstante von $^3J_{\text{AB}} = 8.5 \text{ Hz}$. Hinzu kommen die Signale der Pyrazolylprotonen, die nach dem üblichen Muster aufspalten. Die Zuordnungen der chemischen Verschiebungen zu den Pyrazolylprotonen erfolgten mittels Auswertung von ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, HMQC-, NOESY- und HMBCⁱ-Spektren. Durch letztere konnten vor allem die Protonen des Phenylringes und die der Pyrazole zugeordnet werden. Im NOESY-Experiment korreliert das Signal bei 6.7 ppm (H^{10}) mit dem Signal des benzoiden Systems bei 7.3 ppm jedoch nicht mit dem bei 7.6 ppm. Daher wurde dem Signal bei 7.3 ppm die Protonen $\text{H}^{8,9}$ zugeordnet. Auch ist eine Korrelation zwischen so zugeordneten $\text{H}^{6,7}$ bei 7.6 ppm mit dem Pyrazolylproton bei 7.7 ppm erkennbar, welches folglich das H^5 -Proton sein muß. Auffällig ist die unüblich große

ⁱ HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Correlation (2D NMR-Experiment in welchem die Korrelationen zwischen ^1H - und ^{13}C -Atomen über mehr als eine Bindung beobachtbar sind.)

Kopplung des H^3 mit 2.5 Hz, welche bisher immer dem H^5 zugewiesen werden konnte, daher wurde noch ein HMBC-Spektrum aufgenommen, welches die Korrelationen unter nahen H- und C-Atomen zeigt. Hierdurch konnte das NOESY-Experiment bestätigt werden, da eine Korrelation zwischen dem Methinkohlenstoffatom und dem Pyrazolylprotonensignal bei 7.7 jedoch nicht mit dem bei 7.8 ppm zu erkennen ist.

9.3. Copolymerisierung des neuen Stickstoffliganden mit Styrol

Analog der Modifikation des Sauerstoffliganden **6a** wurde auch hier die radikalische Copolymerisation in Masse zur Immobilisierung des Stickstoffliganden angestrebt. Wegen der Styrylfunktion des Stickstoffliganden wurde ebenfalls Styrol als Comonomer verwendet. Ein mittlerer Vernetzergrad wurde mit der Zugabe von 4 Mol % DVB erhalten. Der Gehalt an Haftmonomer wurde niedrig gehalten, da das zu synthetisierende Polymer als Katalysator fungieren soll und daher eine geringe Funktionalisierung ausreichen sollte. Folgende Polymerisationsmischung P_N^i wurden hergestellt (Tab. 14):

Tab. 14: Zusammensetzung der Polymere P_N und PS.

	Haftmonomer 2j	Copolymer (Styrol)	Vernetzer (DVB) ^{a_{ii}}	Initiator (AIBN)	Porogen (thf)
Mol % P_N (m)	3 (501 mg)	88 (4.423 g)	8 (503 mg)	1 (10 mg)	5.0 g
Mol % PS (m)	0	90 (4.38 g)	8 (480 mg)	1 (10 mg)	5.0 g

Für einen besseren Vergleich in seinen Eigenschaften wurde parallel zur Herstellung dieses funktionalisierten Polymers ein Polystyrol PS derselben Zusammensetzung (insbes. Vernetzergrad) jedoch ohne Haftmonomer **2j** dargestellt.

Nach der Synthese wurden die Polymere mit thf und Dichlormethan gewaschen, um Oligomere und nicht umgesetztes Monomer zu entfernen. Durch Mahlen in einer Labormühle erfolgte eine Zerkleinerung der Polymere. Anschließend wurden die erhaltenen Partikel gesiebt. Zu analytischen Zwecken und für die weiteren Umsetzungen wurde die mittlere

ⁱ P_N mit P = Polymer und N = Stickstoff-Ligand **2j**.

ⁱⁱ technisches DVB; der Vernetzeranteil beträgt 50%, d.h. der Vernetzergrad ist genau halb so groß.

Siebfraktion der Teilchengröße 45 – 125 μm verwendet. Nach Trocknen der Partikel erfolgte eine Charakterisierung der Polymere mittels Infrarotspektroskopie, Elementaranalyse (Stickstoffgehalt), Schüttvolumen und Quellungsgrad (S. 101).

Charakterisierung der Polymere P_N und PS

Der Vergleich der IR-Spektren des Haftmonomeres **2j** und Tpm-Polystyrolharzes P_N zeigt eine Verschiebung der CO-Banden von 1711 cm^{-1} (**2j**) hin zu 1716 cm^{-1} (Polymer P_N). Zudem ist die Schwingung der vinyllischen Doppelbindung im Monomer bei 1631 cm^{-1} im Polymer erwartungsgemäß nicht mehr zu beobachten. Eine physikalische Bindung des Liganden an die Polymermatrix konnte folglich ausgeschlossen werden.

Über den Stickstoffgehalt wurde der ungefähre Gehalt an gebundenem Katalysator berechnet. Unter der Annahme, daß kein Haftmonomer einpolymerisiert wurde, würde der Stickstoffgehalt verursacht durch AIBN bei 0.3 % liegen. Der tatsächliche Wert des Polystyrols **PS** liegt mit 0.2 % etwas niedriger. Der theoretische Wert bei einpolymerisiertem Haftmonomer **2j** entspricht mit 2.5 % dem tatsächlichen Wert. Es wurde folglich 100 % des Haftmonomers **2j** einpolymerisiertⁱ und das Polymer P_N enthält maximal 0.27 mmol Ligand pro Gramm Polymer.ⁱⁱ

Untersuchung der Koordinationsfähigkeit der Polymere P_N

Um die Koordinationsfähigkeit des neuen Polymers P_N zu untersuchen, sollten Komplexe mit dem einpolymerisierten Liganden synthetisiert werden. Der Ligand Tpm **2** bildet mit einigen Übergangsmetallen einfache Komplexe. Bekannt sind wie schon erwähnt (S. 62) die Bisligandkomplexe des Typs $[\text{M}(\text{Tpm})_2](\text{NO}_3)_2$ (mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$).⁵⁴

ⁱ Die Berechnungen wurden mit den eingesetzten Molverteilungen durchgeführt, welche auch in der Elementaranalyse die übereinstimmendsten Werte lieferten (s. Experimenteller Teil).

ⁱⁱ 0.501 g eingesetztes Haftmonomer in 5.437 g Polymer sind 0.27 mmol Haftmonomer in 1g Polymer.

Das synthetisierte gequollene Polymer wurde mit verschiedenen wasserhaltigen Cobalt- (CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), Nickel- (NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) und Kupfersalzen (CuCl_2) in einer Mischung aus Dichlormethan und Ethanol (10:1) umgesetzt und gewaschen. Anschließend wurden die Produkte mittels Elementaranalyse auf deren Stickstoffgehalt untersucht. Schließlich wurden die Metallsalze mit Ethanol/Wasser ausgewaschen, und ein weiteres mal analysiert. Der Wert nach dem Entfernen der Salze blieb jedoch im Rahmen der Meßungenauigkeitⁱ unverändert. Parallel dazu wurden unter inerten Bedingungen die wasserfreien Salze Bis-(triphenylphosphin)-Nickel(II)chlorid $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, CoCl_2 und $\text{Ni}(\text{acac})_3$ in thf zu dem gequollenen Polymer gegeben und ebenso analysiert (Tab. 15).

Tab. 15: Stickstoffgehalt des Polymers P_N nach der Umsetzung mit Übergangsmetallkomplexen.

Zugegebene Metallverbindung	Stickstoffgehalt in %
wasserhaltige Cobalt, Nickel und Kupfersalze (in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$)	0.6 – 1.3
$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$	2.4
CoCl_2	2.4
$\text{Ni}(\text{acac})_3$	2.1

Auffällig ist, daß die Stickstoffwerte der ersten Umsetzungen alle um mindestens 1 % niedriger als erwartet lagen. Der höchste gemessene Wert lag bei 1.3 % (Umsetzung mit CuCl_2) und der niedrigste lag bei 0.6 % (CoCl_2).

Folglich reagierten alle diese Cobalt-, Nickel- und Kupfersalze mit dem Polymer und die sehr geringen Stickstoffwerte deuten darauf hin, daß der Ligand im Polymer nicht stabil gegenüber den zugegebenen Lewis-sauren Metallkomplexen ist. Diese Ergebnisse stimmen mit den im Arbeitskreis Kläui schon beobachteten überein, daß viele Tpm-Derivate nicht säurestabil sind. Die Umsetzungen mit den wasserfreien Salze und Komplexe führten zu keiner Zerstörung des einpolymerisierten Liganden.

Erwähnt werden soll jedoch die Reaktion des in thf gelösten Komplexes $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (farblose Lösung) mit dem gequollenen Polymer. Dieser zugegebene Nickelkomplex bildete

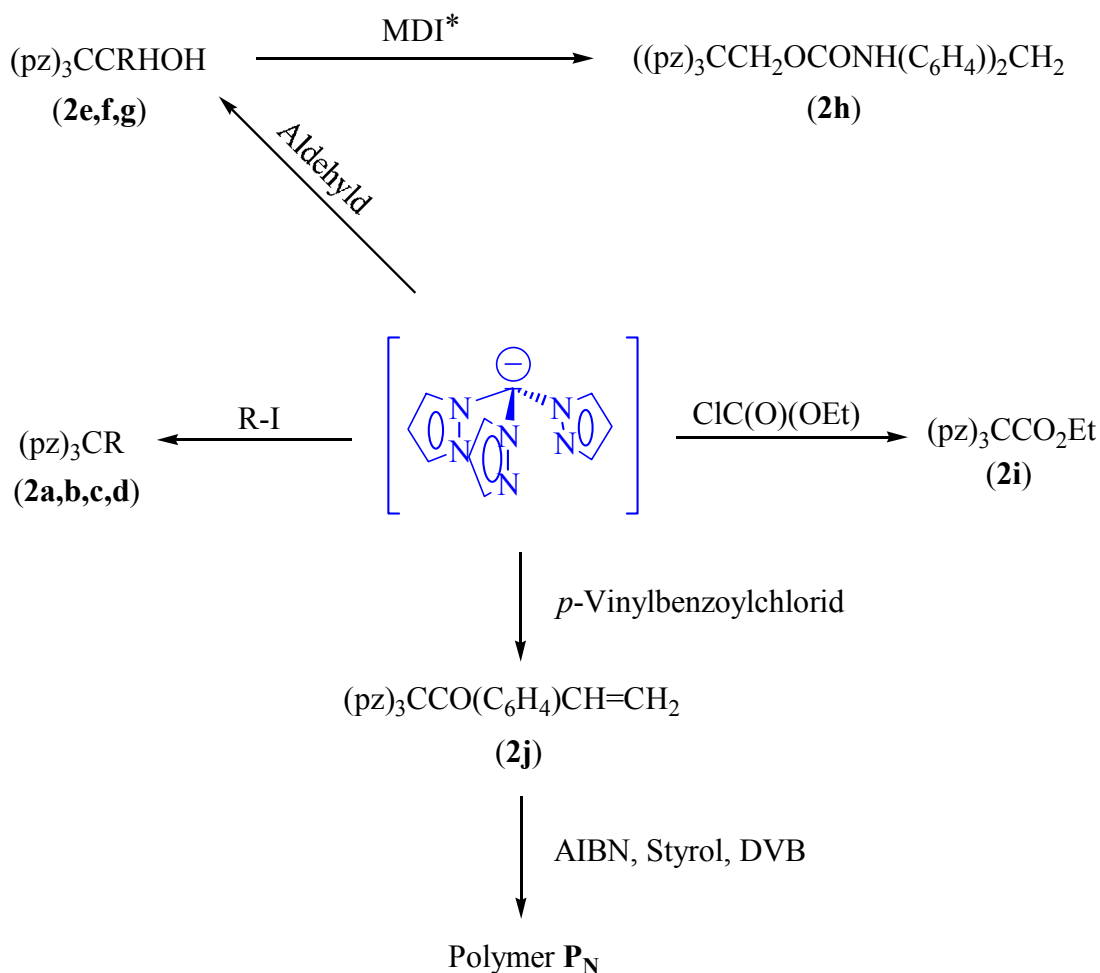
ⁱ ± 0.4 %.

mit dem Polymer einen türkisblauen Komplex. Das tetraedrische $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ bildete mit Tpm (2) hingegen zu dem violetten, oktaedrischen Nickel-Bisligandkomplex, dessen Entstehung jedoch bei einem polymergebundenen Liganden unwahrscheinlich ist.

Ein UV/VIS-Spektrum des türkisblauen Komplexes wurde als Reflexionsspektrum aufgenommen. Aufgrund der Bandenanzahl (mindestens sechs zwischen 400 und 750 nm) ist vermutlich mehr als ein Nickelkomplex im Polymer vorhanden.

10. Schlußbetrachtung

Es wurden eine Reihe neuer Tris(pyrazolyl)methanderivate hergestellt. Die Synthesen verliefen mit guten Ausbeuten.



* diese Reaktion wurde mit **2e** durchgeführt.

Abb. 45: Synthesewege zu neuen Tris(pyrazolyl)methanliganden.

Die Substitution erfolgte nur an der Methinposition, es wurden keine Produkte der Ringlithiierung erhalten. Die NMR-Spektren aller Verbindungen zeigen C_{3v} -Symmetrie. Interessanterweise konnte kein bedeutender Einfluß von Substituenten auf die Resonanz des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signals des zentralen Kohlenstoffatom beobachtet werden.

Im Hinblick auf die Synthese eines oligomeren und polymeren Tris(pyrazolyl)methanderivates wurde das Diurethan Di{tris(1-pyrazolyl)ethyl}diphenylmethan-4,4'-dicarbamat (**2h**) dargestellt. Es bildet mit Nickel- und Cobaltsalzen Koordinationspolymere.

Der neuartige Ligand Tris(pyrazolyl)methyl-*p*-styrylketon (**2j**) wurde mit Styrol copolymerisiert. Gemäß der Aufgabenstellung dieser Arbeit, konnte ein mit dreizähligem Liganden funktionalisiertes Polymer dargestellt werden. Leider waren die Liganden in der Polymermatrix nicht stabil gegenüber den untersuchten wasserhaltigen Übergangsmetallsalzen, was mit ihrer Säureempfindlichkeit erklärt werden kann.

Die Instabilität des Polymers **P_N** gegenüber wasserhaltigen Übergangsmetallsalzen und die scheinbar dazu im Gegensatz stehende Bildung der Koordinationspolymeren von **2h** könnte erklärt werden, wenn die Reaktion zu den schwerlöslichen Bisligandkomplexen so schnell war, daß das Metallion von Liganden koordiniert wurde und der Komplex ausfiel, bevor es den Liganden zerstörte. Die Bisligandkomplexbildung war im Polymer **P_N** jedoch nicht möglich, so daß der Ligand zerstört wurde.

Offenbar führen die Reaktionen mit wasserfreien Metallionen in nicht-protischen Lösungsmitteln nicht zur Zerstörung des Liganden wie an der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ mit **P_N** gezeigt werden konnte.

D Experimenteller Teil

11. Allgemeines

1.1 Arbeitsweise

Wenn nicht ausdrücklich eine andere Arbeitsweise erforderlich war, wurden die Arbeiten unter Inertbedingungen in einer Stickstoffatmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt, getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

1.2 Spektroskopische Aufnahmebedingungen

Die **IR-Spektren** wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker Analytische Messtechnik, Modell IFS 66 aufgenommen.

Die im Text verwendeten Abkürzungen bedeuten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br. = breit. Die **UV/VIS-Spektren** wurden als Remissionsspektren mit einem Perkin-Elmer Lambda 5 UV/VIS-Spektrophotometer aufgenommen.

Die **NMR-Spektren** wurden in deuterierten Lösungsmitteln in Glasröhrchen von 5 mm Durchmesser vermessen. Die chemische Verschiebungen sind nach der δ -Konvention in ppm angegeben. Als Referenz der Protonenspektren diente die Resonanzlinie unvollständig deuterierter Lösungsmittelanteile. (Chloroform- d_1 : $\delta_H = 7.3$ ppm und $\delta_C = 77.0$ ppm; dms o - d_6 : 2.6 ppm und $\delta_C = 39.4$ ppm) Die chemische Verschiebung der ^{31}P NMR Signale wurden relativ zu externer 85 % H_3PO_4 -Lösung aufgenommen.

Die ^1H -NMR-Spektren (Messfrequenz 200 MHz bzw. 500 MHz) und die protonenentkoppelten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Messfrequenz 81 MHz) wurden mit Spektrometern der Firma Bruker Analytische Messtechnik, Modell 200 SY bzw. DRX 500 vermessen. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Messfrequenz 126 MHz) wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker Analytische Messtechnik, Modell DRX 500 vermessen. Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen erfolgte in der Regel über die Auswertung von HMBC-Spektren.

Die **Massenspektren** wurden mit dem Gerät Finnigan MAT 8200 vermessen.

1.3 Chemische Analysenmethoden

Der prozentuale Anteil der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurde im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mittels eines Elementaranalysators 2400 der Firma Perkin-Elmer bestimmt. Der prozentuale Anteil des Elementes Silicium der Verbindung **8b** wurde im „Mikroanalytischen Labor Pascher“ in Remagen ermittelt und die Cobaltbestimmungen zu den Polymeren **PS** und **P_O** wurden mit einem Perkin Elmer Atomic Absorption Spectrophotometer Model 3100 durchgeführt.

Die Messung der Aciditätskonstanten der Verbindung HL_{OH} (**8**) wurde mit einer an ein Potentiometer angeschlossenen Glaselektrode (Blueline; SCHOTT) durchgeführt. Die Daten wurden generiert und registriert mit dem Programm MINI_T 4.0.⁵⁵ Die Daten der Blanktitration wurden mit AUTOBLANK 3.0⁵⁵ ausgewertet. $pK_W = 13.80$.⁵⁶ Die Datenauswertung der potentiometrischen Titration von **8** erfolgten mit dem Winscore-Programm⁴².

Röntgenstrukturanalyse

Die Strukturbestimmungen wurden im Arbeitskreis von Prof. W. Frank im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II durchgeführt. Es wurden Röntgengeräte der Firma Siemens (Vierkreisdiffraktometer Siemens P3) verwendet. Die Beugungsdaten mittels des Programms SHELXS-97 ermittelt.

1.4 Chemikalien

Die im folgenden aufgeführten Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Alle anderen in dieser Arbeit verwendeten Edukte waren Handelsprodukte.

6,6-Dimethylfulven

6,6-Dimethylfulven wurde mittels einer *Knoevenagel*-Kondensation von Cyclopentadien mit Aceton hergestellt.²⁴



Dieser Sauerstoffligand wurde ausgehend von Natrium-carbomethoxycyclopentadienid über die „Cobaltocen-Route“ synthetisiert.⁵⁷

Styrol

Das im Handel erhältliche Styrol wurde über Calciumhydrid gerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum destilliert.

Divinylbenzen (DVB)

Dieses Comonomer diente als Vernetzer und wurde vor Verwendung über Calciumhydrid gerührt, und bei –22 °C gelagert. Das verwendete technische DVB hatte einen Anteil von 50 % isomeren Divinylverbindungen.

p-Vinylbenzoylchlorid⁵⁸

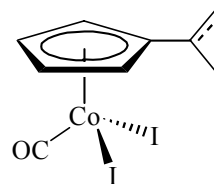
Dieses Styrolderivat wird ausgehend von *p*-Methylbenzoesäure zu *p*-Brommethylbenzoesäure⁵⁹ über *p*-Carboxybenzyltriphenylphosphoniumbromid⁶⁰ und *p*-Vinylbenzoesäure⁶⁰ hergestellt. Die spektroskopischen Charakterisierungsdaten und Ausbeuten können den entsprechenden Literaturstellen entnommen werden.

12. Neue dreizählige Sauerstoffliganden

12.1. Synthese des isopropyl- und isopropenylfunktionalisierten Sauerstoffliganden

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ mit $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (**5a,b**)

7.8 g (0,04 mol) einer 1:1-Mischung aus π -(Isopropyl- und Isopropenyl-cyclopentadienyl)dicarbonylcobalt(I) (**4a,b**) wurde entsprechend *Altmann und Wilkinson*²⁵ aus 6,6-Dimethylfulven²⁴ und Octacarbonyldicobalt hergestellt.



In Diethylether gelöstes Iod (9,6 g; 0,04 mol) wurde langsam zu **4a,b** in Diethylether zugetropft. Während des Rührens war eine Gasentwicklung ($\text{CO}\uparrow$) zu beobachten und die Lösung verfärbte sich von rot nach violett. Anschließend fiel ein dunkler Niederschlag aus. Nach einer Stunde wurde der kristalline Niederschlag mit Hexan gewaschen und getrocknet. Im Filter verblieb als dunkelviolettes, kristallines Produkt hauptsächlich das Isopropenylderivat (**5a,b** im Verhältnis 2:1). (Ein Teil des Isopropylderivates konnte aus dem Filtrat erhalten werden indem es eingengt wurde, in Dichlormethan aufgenommen (Zerstörung des Eduktes), noch einmal eingengt wurde und mittels einer Soxhlet-Apparatur durch Pentan extrahiert wurde). Ausbeute: 19 %

2.5 g (14 %) der 2:1 Mischung aus **5a,b**.

In dieser Mischung sind folglich etwas mehr als 9 % von **5a**.

0.9 g (5 %) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CCH}(\text{CH}_3)_2\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ ($M = 447.9 \text{ g/mol}$))

^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3 , 200 MHz)

$\delta(\text{ppm})$: 5.5 – 5.8 (m, 10 H, H_{Cp} und CH_2)

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$: 2.2 (3H, CH_3)

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CCH}(\text{CH}_3)_2\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$: 1.4 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, 6H, CH_3),

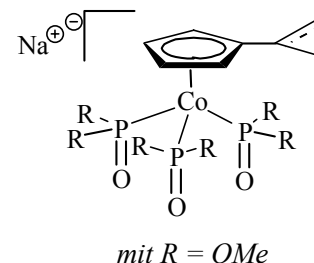
3.2 (septett, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, 1H, CH)

IR-Spektrum (in KBr)

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3084 ($\nu_{\text{CH}}(\text{Ar})$), 2968 (ν_{CH_3}), 2045 (ν_{CO}), 1471 (Ringschwingung)

Na[(η^5 -C₅H₄R)Co{P(O)(OMe)₂}]₃] mit R = C(CH₃)=CH₂ und CH(CH₃)₂ (6a,b)

0.9 g (2 mmol) **5a,b** wurden in Aceton gelöst und 0.7 g (6 mmol) Trimethylphosphit wurde langsam zugetropft. Nach zwei Stunden hatte sich die dunkelviolette Lösung gelb verfärbt, 0.3 g (2 mmol) Natriumiodid wurde zugegeben und über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Zur Reinigung führte man eine Soxhlet-Extraktion mit



Pentan/Dichlormethan (1:9) durch. Die Produkte **6a,b** sind gelbe Pulver, welche in Wasser, Ethanol, Aceton, thf, Diethylether, Dichlormethan, Chloroform und Hexan löslich sind. Ausbeute: 1.1 g (35 % **6a** und 18 % **6b**).

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃, 500 MHz)

Da die beiden Sauerstoffliganden im Verhältnis 2:1 entstehen, sind sie gut zu unterscheiden.

δ(ppm):

Na[(η^5 -C₅H₄R)Co{P(O)(OMe)₂}]₃] mit R: C(CH₃)=CH₂ (**6a**):

2.0 (3H, CH₃), 3.6 (vq,ⁱ OCH₃), 5.4 (s, 1H, H⁶, CH₂), 5.1 (s, 1H, H⁷, CH₂), 5.3 (dst, 2H, H²_{Cp} und H⁵_{Cp}) und 4.9 (dst, 2H, H³_{Cp} und H⁴_{Cp})

Na[(η^5 -C₅H₄R)Co{P(O)(OMe)₂}]₃] mit R: CH(CH₃)₂ (**6b**):

1.2 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9, CH₃), 2.8 (septett, 1H, ³J_{HH} = 6.8, CH), 3.6 (vq,ⁱ OCH₃), 4.8 (dst, 2H, H³_{Cp} und H⁴_{Cp}), 5.1 (dst, 2H, H²_{Cp} und H⁵_{Cp})

³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (in CDCl₃, 500 MHz)

δ(ppm):

Na[{ η^5 -C₅H₄C(CH₃)=CH₂}Co{P(O)(OMe)₂}]₃] (**6a**): 109 (ν_{1/2} = 57.3 Hz)

Na[{ η^5 -C₅H₄CCH(CH₃)₂}Co{P(O)(OMe)₂}]₃] (**6b**): 111 (ν_{1/2} = 55.7 Hz)

ⁱ Diese virtuellen Quartetts (X-Teil eines [AX₆]₃ Systems) liegen bei **6a,b** bei fast identischer Verschiebung und die Kopplungskonstante konnte somit nicht genau bestimmt werden. (J_{PH} ≈ 11 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3 , 500 MHz)

$\delta(\text{ppm})$: Hier gelang die Interpretation über ein HMQC NMR-Spektrum

$\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_3]$ mit R: $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (**6a**)

22.5 ($J_{\text{CC}} = 10.8 \text{ Hz}$, CH_3), 50.0 (O-CH_3), 86.5 ($\text{C}^{3,4}_{\text{Cp}}$), 89.7 ($\text{C}^{2,5}_{\text{Cp}}$), 102.7 ($\text{C}^{\text{I}}_{\text{Cp}}$), 113.7 ($=\text{CH}_2$)

$\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_3]$ mit R: $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (**6b**)

20.5 ($\text{CH-}(\text{CH}_3)_2$), 25.6 (CH), 50.6 (O-CH_3), 85.2 ($\text{C}^{3,4}_{\text{Cp}}$), 91.5 ($\text{C}^{2,5}_{\text{Cp}}$), 105.4 ($\text{C}^{\text{I}}_{\text{Cp}}$)

MS (FAB^+ , NBA)

m/e : 514 $[\text{M}(\textbf{6a})]^+$ (13 %) und 483 $[\text{M}^+ - \text{OMe}]^+$ (83 %)

516 $[\text{M}(\textbf{6b})]^+$ (17 %) und 485 $[\text{M}^+ - \text{OMe}]^+$ (100 %)

IR-Spektrum (Substanz in KBr)

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 1168 ($\nu_{\text{P=O}}$, s), 572 (δ_{PO_2} , s)

Untersuchung des Kristalls $\text{Co}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_3\}_2$ (6c**)**

Aus Dichlormethan/Pentan konnte nach einer langen Kristallisationsphase (ursprünglich eine Diffusionskristallisation mit Überschichtung von ca. 10 ml Pentan über ca. 3 ml gefrorenem Dichlormethan) aus einer Mischung von 0.38 g **6a** und **6b** ein Kristall isoliert werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß es sich um den Cobaltbisligandkomplex **6c** handelte. Die paramagnetische Substanz konnte auch NMR-spektroskopisch untersucht werden.

 ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3 , 500 MHz)

$\delta(\text{ppm})$: -22.8 (18H, OCH_3), 12.7 (CH_3), 23.7 (1H, CH), 33.4 und 34.5 (4H, H_{Cp})

12.2. Synthese und Charakterisierung der Polymere P_O

Die Copolymere des Sauerstoffliganden wurden mittels radikalischer Polymerisation in Masse hergestellt. Dazu wurden die Reaktanden im Stickstoffgegenstrom in ein Schlenkrohr eingefüllt. Zunächst wurden die funktionalisierten Haftmonomere **6a,b** eingewogen und die genaue Mengeⁱ von **6a** berechnet. Das Comonomer (Styrol) und der Vernetzer (DVB) wurden frisch destilliert zugegeben. Zum Schluß wurde der Starter (AIBN) zugesetzt, welcher mittels des Porogens (thf) an der Wandung des Schlenkrohrs heruntergespült wurde. Danach wurde solange geschüttelt bzw. die Monomermischung in ein Ultraschallbad getaucht bis eine klare Lösung entstand. Das Gemisch wurde anschließend nach dem „freeze and thaw“-Verfahren entgast. Die Polymerisation erfolgte 72 Stunden in einem Trockenschrank bei 60 °C. Nach der Polymerisation wurde das Schlenkrohr abgekühlt, mit Luft begast und das gelbe gummiartige Polymer **P_O** herausgezogen. Dies wurde grob gemörsert, in einer Labormühle gemahlen und noch feucht gesiebt. Für die beschriebenen Experimente wurden die Kornfraktion zwischen 45 und 125 µm verwendet. Das Polymer mit dem höchsten Vernetzergrad war jedoch so hart, daß es sich zwar grob im Achatmörser zerkleinern lies, jedoch gelang das Malen in der Labormühle aufgrund der Polymerhärte kaum.

Parallel zu diesen Polymersynthesen wurden zu Vergleichszwecken die Polystyrole **PS(4)**, **PS(2)**, **PS(1)** synthetisiert. Dies sind Polystyrole ohne Haftmonomer aus Styrol und DVB, welche dieselben Vernetzermengen wie die jeweiligen **P_O** enthalten.

ⁱ Über die Integration der Signale im ¹H-NMR-Spektrum wurde überprüft, ob tatsächlich eine 2:1-Mischung vorliegt. Wenn z.B. 99 mg **6a** angegeben wurden, so sind tatsächlich 148.5 mg **6a,b** eingesetzt worden.

Tab. 16: Zusammensetzung der Polymerisationsmischungen in 1 g Porogen (thf).

	Haftmonomer (6a)	Copolymer (Styrol)	Vernetzer (DVB) ⁱ	Initiator (AIBN)
Mol % (m) P_o(4)	2 (99 mg)	89 (910 mg)	8 (102 mg)	1 (10 mg)
Mol % (m) PS(4)	–	91 (860 mg)	8 (95 mg)	1 (10 mg)
Mol % (m) P_o(2)	2 (95 mg)	93 (870 mg)	4 (47 mg)	1 (10 mg)
Mol % (m) PS(2)	–	95 (850 mg)	4 (44 mg)	1 (10 mg)
Mol % (m) P_o(1)	2 (89 mg)	95 (860 mg)	2 (23 mg)	1 (10 mg)
Mol % (m) PS(1)	–	97 (880 mg))	2 (23 mg)	1 (10 mg)

Charakterisierung der funktionalisierten Polymere P_o

Die Charakterisierung erfolgte hinsichtlich des Schüttvolumens und Quellverhaltens. Weiterhin wurden Infrarotspektren und UV/VIS-Spektren angefertigt.

- Bestimmung der Schüttvolumina und der Quellungsgrade:

In ein kalibriertes Quellungsrohr wurde eine bestimmte Menge des jeweiligen Polymers eingewogen und zur Bestimmung des Schüttvolumens V_{Sch} so lange gerüttelt, bis keine Volumenänderung mehr zu verzeichnen ist. Anschließend wurde mit thf aufgeschlämmt und nach 24 h erneut das Volumen bestimmt. Der Quotient aus diesem sogenannten Gelbettvolumen und dem anfangs bestimmten Schüttvolumen wird als Quellungsgrad Q_{thf} bezeichnet.

ⁱ technisches DVB; der Vernetzeranteil beträgt 50%, d.h. der Vernetzergrad ist genau halb so groß wie in der Spalte angegeben.

Tab. 17: Schüttvolumina und Quellungsgrade

Polymer	V_{Sch} [ml/g]	Q_{thf}
P_O(4)	1.83	2.86
P_O(2)	1.91	5.36
P_O(1)	2.20	6.90

- Spektren der Polymere:

IR-Spektren der Polymere P_O (in KBr)

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 1942, 1869, 1801 (Ober- und Kombinationsschwingungen der Aromaten, w), 1601 (ν_{Ar} , m), 1156 – 1154 ($\nu_{\text{P=O}}$, m), 1126 – 1125 ($\nu_{\text{C-O-(P)}}$, m)

UV/VIS-Spektren (Remissionsspektrum)

In dem Remissionsspektrum der Sauerstoffpolymere P_O liegt die langwelligste Bande des CpRCOP₃-Chromophors zwischen 340 – 380 nm.

Die Polymere P_O als Ionenaustauscher

Die verschiedenen neuen Polymere (**P_O** und **PS**) wurden 48 h in thf gequollen, anschließend mit einer Lösung bekannter Konzentrationⁱ aus thf und Cobalt(II)chlorid (blaue Lösung) versetzt und über Nacht gerührt. Die Polymere wurden filtriert und bis zur Farblosigkeit der Waschlösung mit thf gewaschen. Die Polymere **P_O** sind nach dem Waschen blaßgrün (**P_O(4)**) bis grün (**P_O(1)**). Die Polymere **PS** sind blaßblau (**PS(4)**) bis hellblau (**PS(1)**). Die Waschlösungen wurden einrotiert und die Menge der überschüssigen Cobaltionen mittels Atomabsorptionsspektroskopie aus wässrigen Lösungen ermittelt und mit der Blindlösung verglichen. Die Differenz dieser Werte ergibt die Menge der Cobaltionen in dem jeweiligen Polymer (S. 18).

ⁱ Die Konzentration wurde ebenfalls mittels AAS über die Vermessung als Blindlösung ermittelt.

Tab. 18: Berechnete Kapazitäten der Polymere **P_O** und **PS**.

Polymere	$\Delta n(\text{Co}^{2+})$ in μmol	m(Polymer) in g	G in $\mu\text{mol/g}$
P_O(4)	31	0.202	154
PS(4)	4	0.217	18
P_O(2)	33	0.202	163
PS(2)	8	0.207	39
P_O(1)	44	0.204	216
PS(1)	11	0.201	55

Bei vollständiger Einpolymerisation des Haftmonomers **6a** können 9.2 mg Co^{2+} pro Gramm Polymer mit Na^+ ausgetauscht werden. Die Differenz dieses theoretischen Wertes mit dem gefundenen gibt die prozentuale Beladung des Polymers an (Tab. 19).

Tab. 19: Prozentuale Beladung der Polymere

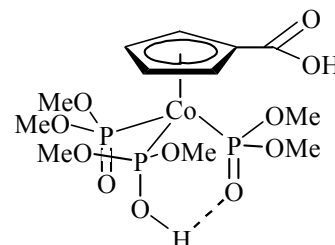
Polymere	Theoretisch: $m(\text{Co}^{2+})$ in mg pro g Polymer	Praktisch: $m(\text{Co}^{2+})$ in mg pro g Polymer	Beladung in %
P_O(4)	9.2	9.1	100
P_O(2)	9.2	9.7	105
P_O(1)	9.2	12.7	138

Über die Kapazitäten der Polymere **PS** und **P_O** wurde der prozentuale Anteil der Adsorption von Cobaltionen berechnet. 154 $\mu\text{mol/g}$ entsprechen im Polymer **P_O(4)** einer Beladung von 100 % - das entsprechende Polystyrol **PS(4)** hat eine Adsorption von 18 $\mu\text{mol/g}$. Dies sind 12 % von 154 $\mu\text{mol/g}$. Über **PS(2)** berechnet sich die Adsorption von Cobaltionen bei **P_O(2)** zu 25 % und bei **PS(1)** für **P_O(2)** zu 35 %.

12.3. Synthese von ester- und säurefunktionalisierten Sauerstoffliganden



Es wurden 2.0 g (4 mmol) von $\text{NaL}_{\text{OMe}}^{\text{COOMe}}$ (**7b**) in ca. 50 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.90 g (0.02 mol) in Wasser gelöstes Natriumhydroxid zugegeben. Nach 1 h Sieden wurde das Reaktionsgemisch mit konzentrierter Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 2 angesäuert und mit Dichlormethan



(5 × 60 ml) extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man ein gelboranges Pulver.

Ausbeute: 1.6 g (84 %)

^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3 bei RT, 500 MHz)

$\delta(\text{ppm})$: 3.7 (vq, $^3J_{\text{PH}} = 11.3$ Hz, 18 H, O- CH_3), 5.2 (dst, 2H, $H^{3,4}_{\text{Cp}}$), 5.9 (dst, 2H, $H^{2,5}_{\text{Cp}}$), 13-14 (s br., 2H, Säureprotonen)

^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3 bei -60°C , 200 MHz)

$\delta(\text{ppm})$: 3.7 (breites Signal, 18 H, O- CH_3), 5.3 (2H, $H^{3,4}_{\text{Cp}}$), 5.9 (2H, $H^{2,5}_{\text{Cp}}$), 13 (s, 1H, Säureproton), 15.5 (s, 1H, Säureproton)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3 bei RT)

$\delta(\text{ppm})$: 115 (s, A_3 -System, $\nu_{1/2} = 188$ Hz)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3 bei -60°C)

$\delta(\text{ppm})$: 102 (t, $^3J_{\text{PP}} = 134$ Hz), 124 (d, $^3J_{\text{PP}} = 125$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3 , 500 MHz)

$\delta(\text{ppm})$: 51.8 (O- CH_3), 86.8 ($\text{C}^{3,4}_{\text{Cp}}$), 87.9 (C^1_{Cp}), 96.2 ($\text{C}^{2,5}_{\text{Cp}}$), 164.8 (COOH)

IR-Spektrum (in KBr)

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 1706 ($\nu_{\text{C=O}}$, s)



0.98 g (0.02 mol) des Säurekomplexes **7c** wurden in Wasser gelöst, mit 0.15 g (0.04 mol) Natriumhydroxid versetzt und ca. 1h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man das Dinatriumsalz der Verbindung. Das Produkt ist ein gelbes Pulver, welches sich nur in Wasser und Methanol gut löst.

Ausbeute: 1.01 g (95 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in D_2O)

$\delta(\text{ppm})$: 109 (s, A_3 -System)

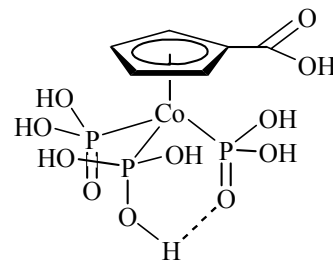
IR-Spektrum (Substanz in Paraffin)

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3119 ($\nu_{\text{CH}}(\text{Cp})$, w), 1604 (ν_{CO} , m), 1141 ($\nu_{\text{as,C-O(P)}}$, vs), 1040 ($\nu_{\text{P-O}}$, vs), 570 (δ_{PO_2} , m)



1.12 g (2.26 mmol) $\text{HL}_{\text{OMe}}^{\text{COOH}}$ (**7c**) wurden ca. $3\frac{1}{2}$ h in 50 ml Wasser unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde bis zur beginnenden Ausfällung des Produktes entfernt, und es wurde nach Abfiltrieren der Lösung und Waschen des Produktes mit 70 ml Dichlormethan ein gelbes mikrokristallines Pulver erhalten.

Ausbeute: 0.75 g (97 %)



^1H -NMR-Spektrum (in $\text{dms}\text{-}d_6$, 200 MHz)

$\delta(\text{ppm})$: 5.1 (dst, 2H, $H^{3,4}_{\text{Cp}}$), 5.7 (dst, 2H, $H^{2,5}_{\text{Cp}}$), 6.6 (s br., OH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in $\text{dms}\text{-}d_6$)

$\delta(\text{ppm})$: 106 (s, $\nu_{1/2} = 36 \text{ Hz}$, A_3 -System)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in $\text{dms-}d_6$, 500 MHz)

$\delta(\text{ppm})$: 89.7 (C^1_{Cp}), 91.1 ($\text{C}^{3,4}_{\text{Cp}}$), 96 ($\text{C}^{2,5}_{\text{Cp}}$), 170.1 (COOH)

IR-Spektrum (Substanz in KBr)

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3400 – 2000 ($\text{HO}\cdots\text{H}$), 3125 ($\nu_{\text{CH}}(\text{Cp})$, m), 1693 (ν_{CO} , vs), 1488 (Ringschwingung, m), 500 (δ_{PO_2} , m)

Elementaranalyse:

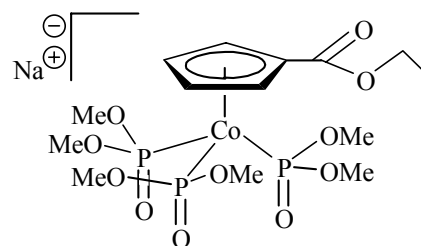
$M_r [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2\}_3\text{H}] = 412.0 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{C}_6\text{CoO}_{11}\text{P}_3\text{H}_{12}$

ber. Gew.-% C: 17.5 H: 2.9

gef. Gew.-% C: 17.0 H: 2.8

 $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOEt})\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_3] \equiv \text{NaL}_{\text{OMe}}^{\text{COOEt}} \text{ (7e)}$

2.23 g (4.49 mmol) $\text{HL}_{\text{OMe}}^{\text{COOH}}$ (**7c**) wurden in 100 ml Ethanol gelöst und nach Zugabe von katalytischen Mengen konzentrierter Schwefelsäure (ca. 0.1 ml) eine Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.



Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit wässriger Natriumcarbonatlösung neutralisiert und in der Kälte eingeeengt. Nach Zugabe von 30 ml Wasser konnte das Edukt mit Dichlormethan ($2 \times 20 \text{ ml}$) extrahiert werden. In der wässrigen Phase verblieb das Produkt, welches nach Entfernung des Lösungsmittels als gelboranges stark hygroskopisches Pulver vorliegt.

Ausbeute: 1.0 g (50 %)

 ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3 , 500 MHz)

$\delta(\text{ppm})$: 1.3 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.13 \text{ Hz}$, 3H, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 3.6 (vq, $^3J_{\text{PH}} = 10.4 \text{ Hz}$, O- CH_3), 4.2 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.15 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 5.0 (dst, 2H, $H^{3,4}_{\text{Cp}}$), 5.7 (dst, 2H, $H^{2,5}_{\text{Cp}}$)

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3)

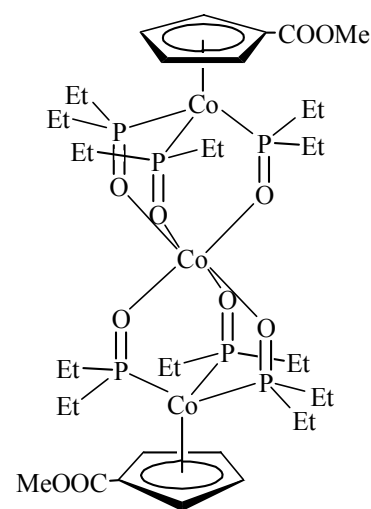
$\delta(\text{ppm})$: 103 (s, $\nu_{1/2} = 49 \text{ Hz}$, A_3 -System)

IR-Spektrum (Substanz in KBr)

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3133 ($\nu_{\text{CH}}(\text{Cp})$, m), 2941 (ν_{CH_3} , s), 1724 (ν_{CO} , vs), 1478 (Ringschwingung, m), 1177 (ν_{PO} , vs), 568 (δ_{PO_2} , s)

Der Bisligandkomplex [Co(L_{Et}^{COOMe})₂] (7i)

15.0 g (0.1 mol) Natrium-carbomethoxycyclopentadienid wurde in Dioxan mit 11.90 g (0.05 mol) Cobalthexamminchlorid versetzt und drei Stunden zum Sieden erhitzt. Das heiße Gemisch wurde filtriert und mit Dioxan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man den für die weitere Umsetzung in ausreichender Reinheit vorliegenden Cobaltocencarbonsäuredimethylester [Co(C₅H₄COOMe)₂]. 5.0 g (0.02 mol) des Cobaltocenderivates wurden mit 5.2 g (0.05 mol) Diethylphosphinoxid versetzt.



Nach 1.5 Stunden Rühren bei 120 °C wurde der Bisligandkomplex **7i** als gelboranges Pulver abfiltriert, mit Ethanol und Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeuten: 8.4 g (55 %) Cobaltocencarbonsäuredimethylester entstanden im ersten Teil der Reaktion. 11.8 g (70 %) Bisligandkomplex entstanden ausgehend von Cobaltocencarbonsäuredimethylester.

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃, 200 MHz)

$\delta(\text{ppm})$: -24.4 (32H, CH₃), 10.2 (6H, O-CH₃), 16.6 (12H, CH₂), 32.3 und 31.6 (2 × 8H, C₅H₄), 34.6 (12H, CH₂)

MS (FAB⁺+NaI)

m/e : 1076 [M+Na]⁺ (26 %)

IR-Spektrum (in KBr)

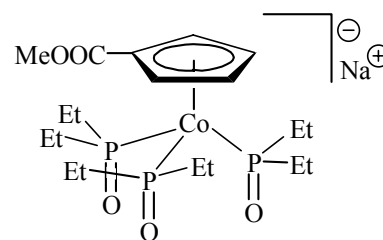
$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 1709 ($\nu_{\text{C=O}}$)

$\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})\text{Co}\{\text{P}(\text{O})\text{Et}_2\}_3] \equiv \text{NaL}_{\text{Et}}^{\text{COOMe}} \text{ (7i)}$

Zu 2.85 g (2.78 mmol) in 150 ml Methanol suspendiertem Bisligandkomplex **7i** wurden bei 0 °C unter Preßluftzufuhr 0.98 g (0.02 mol) in 50 ml Methanol gelöstes NaCN langsam zugetropft. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel entfernt und anschließend in einer Soxhlet-Apparatur mit Dichlormethan extrahiert.

Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein gelboranges Produkt.

Ausbeute: 2.20 g (78 %)



^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3 , 500 MHz)

$\delta(\text{ppm})$: 1.2 (m, 18H, CH_3), 2.5 – 1.9 (m, 12H, CH_2), 4.9 (dst, 2H, $H^{3,4}_{\text{Cp}}$), 5.5 (dst, 2H, $H^{2,5}_{\text{Cp}}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3)

$\delta(\text{ppm})$: 103 (s, $\nu_{1/2} = 86$ Hz, A_3 -System) (bei -60 °C: 105 (s, $\nu_{1/2} = 62$ Hz))

MS ($\text{FAB}^+ + \text{NaI}$)

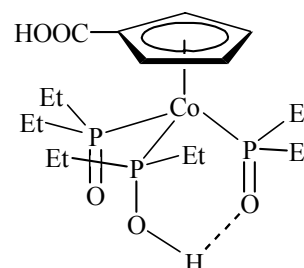
m/e : 521 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (82 %)

IR-Spektrum (in KBr)

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 1709 ($\nu_{\text{C=O}}$, vs)

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})\text{Co}\{\text{P}(\text{O})\text{Et}_2\}_3\text{H}] \equiv \text{HL}_{\text{Et}}^{\text{COOH}} \text{ (7h)}$

3.11 g (6.14 mmol) des Methylesters **7j** wurden in 50 ml Wasser gelöst und mit 1.20 g (0.03 mol) NaOH versetzt. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluß wurde das Gemisch mit H_2SO_4 auf einem pH-Wert von 2 angesäuert und das Produkt mit Dichlormethan (3×50 ml) extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt ein orangegelbes Pulver



Ausbeute: 2.01 g (70 %)

^1H -NMR-Spektrum (in $\text{dmso-}d_6$, 500 MHz)

$\delta(\text{ppm})$: 1.2 (m, 18H, CH_3), 2.4 – 2.0 (m, 12H, CH_2), 5.5 (br., 2H, $H^{3,4}_{\text{cp}}$), 5.8 (br., 2H, $H^{2,5}_{\text{cp}}$), 7.4 (s, 2H, *Säureprotonen*)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in $\text{dmso-}d_6$ (bzw. CDCl_3), 200 MHz)

$\delta(\text{ppm})$: 124 (s, $\nu_{1/2} = 38$ Hz, A_3 -System)

(in CDCl_3 beobachtet man ein Signal bei 120 ppm mit $\nu_{1/2} = 151$ Hz und bei -30 °C gibt es zwei breite Signale bei 122 und 119 ppm mit $\nu_{1/2} = 108$ und 95 Hz)

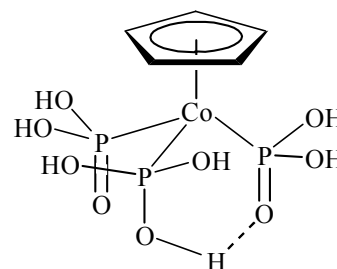
IR (in Paraffinöl)

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 1675 ($\nu_{\text{C=O}}$, m)

12.4. Synthese von vier- bis siebenbasigen Sauerstoffliganden



0.4 g NaL_{OMe} (**1a**) (0.8 mmol) wurden in 35 ml Dichlormethan (abs.) gelöst. Anschließend wurde 10 min lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Das ausgefallene Natriumchlorid wurde über Celite[®] abfiltriert und die Reaktion wurde durch nochmaliges Einleiten von Chlorwasserstoff auf Vollständigkeit überprüft.



Nachdem kein NaCl mehr ausfiel, wurde das entstandene H₂L_{OMe}Cl mit 0.4 mg NaL_{OMe} (**1a**) (0.8 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde 1 h gerührt und der Niederschlag (NaCl) anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt wurde als oranges Öl, das langsam fest wird, erhalten. Man erhält 0.7 g (93 %) des mikrokristallinen Pulvers HL_{OMe} (**1a'**). Das erhaltene Zwischenprodukt wurde in 70 ml Wasser gelöst und 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Extrahieren mit Dichlormethan (2 × 30 ml) und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man das gewünschte Produkt **8** als Monohydrat aus der wäßrigen Phase. Es ist ein gelbes Pulver welches in Wasser, dmsO und dmF gut löslich ist.

Ausbeute: 0.6 g (99 %)

¹H-NMR-Spektrum (in dmsO-*d*₆, 500 MHz)

δ(ppm): 5.1 (s, 5H, *H*_{Cp}), 10 (s, br., 10H, *OH* und H₂O)

³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (in dmsO-*d*₆, 200 MHz)

δ(ppm): 113 (s, *v*_{1/2} = 48 Hz, A₃-System)

³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (in D₂O)

δ(ppm): 113 (s, *v*_{1/2} = 94 Hz, A₃-System)

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (in dmsO-*d*₆, 500 MHz)

δ(ppm): 89.5 (*C*_{Cp})

MS (FAB)

m/e : 367 $[M-H]^-$ (14 %)

IR-Spektrum (Substanz in KBr)

$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3400 – 2000 ($\text{HO}\cdots\text{H}$), 3122 ($\nu_{\text{CH}}(\text{Cp})$), 1428 (Ringschwingung), 1100 – 800 ($\nu_{\text{P=O}}$), 500 cm^{-1} (δ_{PO_2}).

Elementaranalyse von HL_{OH} :

M_r [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2\}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$] = 386 g mol^{-1} , $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{CoO}_{10}\text{P}_3$

ber. Gew.-% C: 15.6 H: 3.7

gef. Gew.-% C: 15.6 H: 3.3

 $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2\}_3] \equiv \text{KL}_{\text{OH}}(\mathbf{8a})$

HL_{OH} **8** (0.15 g, 0.40 mmol) wurde in 3 ml Wasser gelöst. 55.3 mg Kaliumcarbonat (0.400 mmol) wurden in 2 ml Wasser gelöst und zugegeben. Nach kurzer Zeit entstanden schmale orange Kristalle **8a**, welche filtriert und getrocknet wurden.

Ausbeute: 0.65 g (39 %)

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in D_2O , 200 MHz)

$\delta(\text{ppm})$: 109 (s, $\nu_{1/2} = 96$ Hz, A_3 -System)

IR-Spektrum (Substanz in KBr)

$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3400 – 2000 ($\text{HO}\cdots\text{H}$), 3131 ($\nu_{\text{C-H}}(\text{Cp})$), 1426 (Ringschwingung), 1100 – 700 ($\nu_{\text{P=O}}$)

Elementaranalyse von KL_{OH} **8a:**

M_r [$\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2\}_3]$] = 406.1 g mol^{-1} , $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CoKO}_9\text{P}_3$

ber. Gew.-% C: 14.8 H: 2.7

gef. Gew.-% C: 14.8 H: 2.6



Der Kristall **8b** entstand über eine lange Kristallisationszeit von HL_{OH} **8** an der Lösungsmittelgrenze eines Wasser/Aceton-Gemisches am Glasrand eines Schlenkrohrs. Die Struktur konnte ermittelt werden und durch eine Atomabsorptionsspektroskopie wurde der Siliciumgehalt bestimmt.

$$M_r [SiL_2 - 2H^+ \cdot 8H_2O] = 904.17 \text{ g mol}^{-1}$$

ber. Gew.-% Si: 3.11%

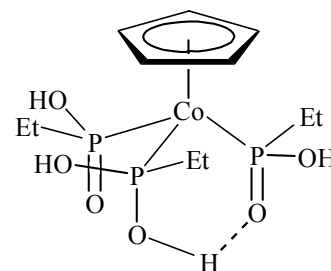
gef. Gew.-% Si: 2.86%



0.51 g (1.09 mmol) $NaL_{OMe/Et}$ (**9a**) wurden in ca. 70 ml Wasser ca. 0.2 ml HCl (konz.) gelöst. Das Gemisch wurde 5h zum Sieden erhitzt, und anschließend bis auf 10 ml eingeeengt. Über Nacht fielen in der Kälte Kristalle aus, bei denen es sich um das Produkt handelte. Sie wurden filtriert und getrocknet.

Die Kristalle sind gelb und lösen sich in dmsO, dmf, Wasser und Aceton.

Ausbeute: 0.30 g (68 %)



1H -NMR-Spektrum (in dmsO- d_6 , 500 MHz)

δ (ppm): 0.9 (m, 9H, CH_3), 1.9 – 1.6 (m, 6H, CH_2), 5.1 (s, 5H, H_{Cp}), 6 – 7 (breites Signal, OH, H_2O).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (in dmsO- d_6 , 200 MHz)

δ (ppm): 143 (s, $\nu_{1/2} = 40$ Hz)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (in dmsO- d_6 , 500 MHz)

δ (ppm): 6.8 (CH_3), 34.7 (CH_2), 89.3 (C_{Cp})

MS (FAB $^+$)

m/e : 405 [$M+H^+$] (9 %)

IR-Spektrum (Substanz in KBr)

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3400 – 2000 (HO···H), 3104 ($\nu_{\text{CH}}(\text{Cp})$), 2965 (ν_{CH_3}), 2934 (ν_{CH_2}), 1426 (Ring-schwingung).

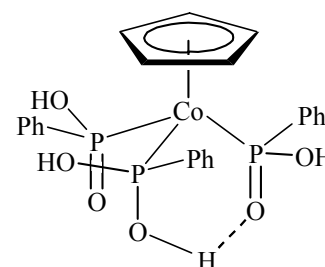
Elementaranalyse

M_r [(η^5 -C₅H₅)Co{P(O)(OH)Et}₃H] = 404.2 g mol⁻¹, C₁₁H₂₄CoO₆P₃

ber. Gew.-%	C: 32.7	H: 6.0
gef. Gew.-%	C: 32.3	H: 6.0

[(C₅H₅)Co{P(O)(OH)Ph}₃H] $\equiv$ HL_{OH/Ph} (9b⁺)

0.50 g (0.82 mmol) NaL_{OMe/Ph} (Diastereomerengemisch) (**9b**) wurden unter Zugabe von ca. 0.2 ml HCl (konz.) 10 h in 70 ml eines Wasser/Dioxan-Gemisches (1:1) zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Produkt auf ca. 10 ml eingengt und das Edukt mit Dichlormethan (2 $\times$ 30 ml) extrahiert.



Die organische Lösung wurde über Nacht kalt gestellt und die ausgefallenen gelben Kristalle von **9b⁺** im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt löst sich in dmso, thf, Dioxan und Aceton, jedoch ist es unlöslich in Chloroform, Dichlormethan, Hexan, Toluol, Diethylether und Acetonitril.

Ausbeute: 0.32 g (71 %)

¹H-NMR-Spektrum (in dmso-*d*₆, 500 MHz)

δ (ppm): 4.1 (br. OH und H₂O-Protonen), 4.4 (s, 5H, H_{Cp}), 7.4 – 7.5 (m, 15H, Ph-H)

³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (in dmso-*d*₆, 200 MHz)

δ (ppm): 119 (s, $\nu_{1/2}$ = 37 Hz, A₃-System)

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (in dmso-*d*₆, 500 MHz)

δ (ppm): 90.5 (C¹_{Cp}), 128.3 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 71 Hz, C¹_{Ph}), 130.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 46 Hz, C^{2,6}_{Ph}), 144.7 (s, C^{3,4,5}_{Ph})

MS (FAB⁺)

m/e : 549: $[M+H]^+$, (48 %)

IR-Spektrum (Substanz in KBr)

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3400 – 2000 (HO···H), 3104 ($\nu_{CH}(Cp)$), 3060 ($\nu_{CH}(Ph)$), 1587 and 1573 and 1482 (Phenylringschwingung), 1457 and 1425 (Cyclopentadienylringschwingung), 1181 ($\nu_{P=O}$), 539 (δ_{PO_2}).

Elementaranalyse

$M_r [(C_5H_5)Co\{P(O)(OH)Ph\}_3H \cdot H_2O] = 566.3 \text{ g mol}^{-1}$, $C_{23}H_{26}CoO_7P_3$

ber. Gew.-%	C: 48.8	H: 4.6
gef. Gew.-%	C: 48.7	H: 4.7

 $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OH)Ph\}\{P(O)(OMe)Ph\}_2H] \equiv HL_{OH/OMe/Ph} (9b'')$

0.50 g (0.82 mmol) $NaL_{OMe/Ph}$ (sy.) (**9b**) wurden unter Zugabe von ca. 0.2 ml HCl (konz.) 5 h in 50 ml Methanol zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Lösung auf ca. 5 ml konzentriert. Nach der Zugabe von 10 ml Wasser wurde das Produkt mit ca. 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde eingeeengt und das resultierende gelbe Pulver **9b''** im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln löslich.

Ausbeute: 0.23 g (50 %)

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃, 200 MHz)

δ (ppm): 3.4 (d, $^3J_{PH} = 11.6 \text{ Hz}$, 3H, -OCH₃), 3.5 (d, $^3J_{PH} = 11.3 \text{ Hz}$, 3H, -O-CH₃), 4.6 (s, 5H, H_{Cp}), 6.5 – 8.0 (m, 15H, Phenylgruppen)

³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (in CDCl₃, 200 MHz)

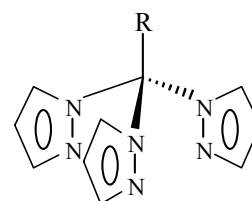
δ (ppm): 115, 125 und 139 (drei Pseudotriplets mit jeweils zwei Kopplungskonstanten ($^2J_{PP}$) mit Werten zwischen 90 und 100 Hz, welche aufgrund der großen Linienbreite nicht genau interpretierbar sind).

13. Neue Tris(pyrazolyl)liganden

13.1. Synthese alkylsubstituierter Stickstoffliganden

Es wurden folgende Tris(pyrazolyl)methanderivate hergestellt.

- Tris(pyrazolyl)ethan ($\text{C}(\text{pz})_3\text{CH}_3$, **2a**)
aus Iodmethan und $\text{LiC}(\text{pz})_3$.
- Tris(pyrazolyl)propan ($\text{C}(\text{pz})_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, **2b**)
aus Iodethan und $\text{LiC}(\text{pz})_3$.
- Tris(pyrazolyl)butan ($\text{C}(\text{pz})_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, **2c**)
aus Iodpropan und $\text{LiC}(\text{pz})_3$.



mit $R = \text{Methyl, Ethyl und Propyl}$

0.50 g (2.3 mmol) Tris(pyrazolyl)methan (**2**) wurde in 50 ml thf gelöst und bei -78°C mit der äquivalenten Menge (1.5 ml, 1.6M) *n*-Butyllithium versetzt. Nach 10 min wurde die Kühlung entfernt und das entsprechende Elektrophil (6 mmol) hinzugegeben. Das zum Teil ausgefallene Lithiumsalz reagierte mit dem Iodalkan zu einer klaren Lösung, welche 1h gerührt wurde. Zu dieser Lösung wurden ein paar Tropfen Wasser zugegeben, um überschüssiges *n*-Butyllithium zu entfernen. Die Lösung wurde eingengt und das Produkt in 20 ml Dichlormethan aufgenommen, filtriert und durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert. Alle Produkte sind weiße Pulver. Ausbeuten: 50 – 70 %

Tab. 20 : Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten der Pyrazolylprotonen von den Verbindungen **2 – 2c** in CDCl_3 .

$\text{RC}(\text{pz})_3$	$\delta (\text{H}^3_{\text{pz}}) [^3J_{\text{HH}}]^a$	$\delta (\text{H}^5_{\text{pz}}) [^3J_{\text{HH}}]^a$	$\delta (\text{H}^4_{\text{pz}}) [^3J_{\text{HH}}]^a$	$\delta (\text{R}) [^3J_{\text{HH}}]$
2a	7.7 [1.9 Hz]	6.9 [2.5 Hz]	6.4 [1.9 u. 2.5 Hz]	3.0 mit $\text{R} = \text{CH}_3$
2b	7.7 [1.9 Hz] ^b	7.1 [2.5 Hz] ^b	6.3 [1.9 u. 2.5 Hz]	3.4 [7.4 Hz], 1.2 [7.4 Hz] mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{-CH}_3$
2c	7.7 [1.8 Hz] ^b	7.1 [2.5 Hz] ^b	6.3 [1.8 u. 2.5 Hz]	3.3, 1.6, 1.0 mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

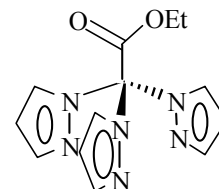
^a Multiplizität: Dublett bzw. Dublett von Dubletts bei H^4 .

^b Zuordnungen analog zu **2** und **2a** zugewiesen.

13.2. Synthese von ester- und alkoholsubstituierten Stickstoffliganden

Tris(pyrazolyl)essigsäureethylester (C(pz)₃COOEt, **2i**)

0.26 g (1.2 mmol) Tris(pyrazolyl)methan (**2**) wurden in 40 ml thf gelöst und bei –78 °C mit 0.76 ml (1.6 M) *n*-Butyllithium versetzt. Nach der Lithiierung wurden 0.12 ml (1.1 mmol) Chlorameisensäureethylester bei RT zugegeben. 30 min später wurden ca. 0.5 ml Wasser hinzugefügt und das Lösungsmittel entfernt.



Das hellgelbe Pulver wurde in Dichlormethan gelöst und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man einen weißen Feststoff. Dieses Produkt **2i** ist löslich in warmen Ethanol; in thf, Aceton, Dichlormethan und Toluol. Unlöslich ist es in Diethylether und Hexan.

Ausbeute: 0.29 g (84%)

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃, 500 MHz)

δ(ppm): 1.4 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 4.5 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, CH₂), 6.4 (dd, ³J_{HH} = 2.4, 1.8 Hz, 3H, H^t_{pz}), 7.6 (d, ³J_{HH} = 2.4 Hz, 3H, H_{pz}), 7.7 (d, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 3H, H_{pz})

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (in CDCl₃, 500 MHz)

δ(ppm): 13.6 (CH₃), 64.3 (CH₂), 89.3 (C(pz)₃), 107.1 (C_{pz}), 131.4 (C_{pz}), 141.4 (C_{pz})

MS (FAB⁺, NBA, NaI)

m/e: 287 [M+H]⁺ (4 %), 219 [M-pz]⁺ (100 %)

IR-Spektrum (in KBr)

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3147, 3131, 3124 (ν_{C-H}(Ar)), 2947 (ν_{C-H}(Ester: CH₃)), 2910 (ν_{C-H}(Ester: CH₂)), 1769 (ν_{C=O} (Ester)), 1519 (ν_{C=N}(pz))

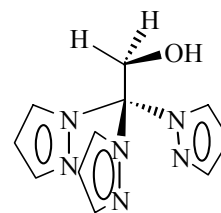
Elementaranalyse

M_r [C(pz)₃COOEt] = 286.3 g mol⁻¹, C₁₃H₁₄N₆O₂

ber. Gew.-%	C: 54.5	H: 4.9	N: 29.4
gef. Gew.-%	C: 54.2	H: 4.9	N: 29.4

Tris(pyrazolyl)ethanol (C(pz)₃CH₂OH, 2e)

0.49 g (2.3 mmol) Tris(pyrazolyl)methan (**2**) wurden in 60 ml thf gelöst und bei - 78 °C mit 1.4 ml (1.6 M) *n*-Butyllithium versetzt. Nach 10 min wurde die Kühlung weggenommen und 0.15 g (5.0 mmol) Paraformaldehyd hinzugegeben. Die zum Teil ausgefallene Lithiumverbindung reagierte mit dem Aldehyd zu einer klaren Lösung, welche über Nacht gerührt wurde. 50 ml Wasser wurden zugegeben und das Produkt mit 3 × 70 ml Diethylether extrahiert.



Die organischen Phasen wurden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels erhielt man ein weißes Produkt, welches sublimiert werden konnte. Es ist unlöslich in siedenden Wasser, jedoch löslich in warmen Methanol, Ethanol, Aceton, Chloroform und thf. Die beste Löslichkeit wird in Dichlormethan beobachtet.

Ausbeute: 0.49g (88 %)

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃, 500 MHz)

δ(ppm): 5.0 (s br., 1H, OH), 5.1 (t, ³J_{AX} = 6.9 Hz, 2H, CH₂), 6.4 (dd, ³J_{HH} = 1.9, 2.5 Hz, 3H, H⁴_{pz}), 7.1 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 3H, H⁵_{pz}) und 7.7 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 3H, H³_{pz})

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (in CDCl₃, 500 MHz)

δ(ppm): 67.8 (CH₂), 89.3 (CH), 106.5 (C⁴_{pz}), 130.9 und 141.7 (C³_{pz} und C⁵_{pz})

MS (FAB⁺, NBA)

m/e: 245 [M+H]⁺ (25 %), 177 [M-pz]⁺ (100 %)

Elementaranalyse:

M_r [C(pz)₃CH₂OH] = 244.3 g mol⁻¹, C₁₁H₁₂N₆O

ber. Gew.-%	C: 54.1	H: 4.9	N: 34.4
gef. Gew.-%	C: 53.9	H: 4.8	N: 34.4

Die chiralen Verbindungen Tris(pyrazolyl)propan-2-ol (**2f**) und 1-Phenyl-2-(trispyrazolyl)-ethanol (**2g**) wurden analog durch Umsetzung mit Acetaldehyd und Benzaldehyd erhalten, konnten jedoch nicht analysenrein isoliert werden.

^1H -NMR-Spektrum von Tris(pyrazolyl)propan-2-ol (2f**) (in CDCl_3 , 200 MHz)**

$\delta(\text{ppm})$: 7.7 und 7.3 (je ein d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ u. 2.6 Hz, $2 \times 3\text{H}$, $H^{3,5}_{\text{pz}}$), 6.4 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ u. 2.6 Hz, 3H , H^4_{pz}), 5.5 (m, 2H , C-H und OH), 1.4 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 3H , CH_3)

^1H -NMR-Spektrum von 1-Phenyl-2-(trispyrazolyl)-ethanol (2g**) (in CDCl_3 , 200 MHz)**

$\delta(\text{ppm})$: 7.7 und 7.4 (je ein d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ u. 2.6 Hz, $H^{3,5}_{\text{pz}}$), 6.4 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ u. 2.6 Hz, H^4_{pz}), 7.3 und 7.1 (m, Phenyl-H), 6.9 (br., OH), 6.6 (C-H)

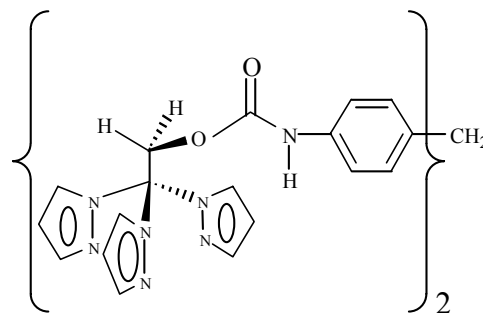
13.3. Di{tris(1-pyrazolyl)ethyl}diphenylmethan-4,4'-dicarbamat (2h**)**

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Innenthermometer wurden 0.35 g (1.4 mmol) des Tris(pyrazolyl)ethanols (**2e**) vorgelegt und in Toluol gelöst (orange gelbe Lsg.). Die Lösung wurde nach Zugabe einer Spatelspitze

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), auf 40 °C

erhitzt. Anschließend wurden langsam 0.18 g (0.71 mmol) Diphenylmethandiisocyanat (MDI) in Toluol verdünnt zu der 40 °C heißen Lösung zugegeben (bei höheren Temperaturen erhielt man $\text{CH}(\text{pz})_3$). Sofort fiel ein feiner Niederschlag aus. Die Mischung wurde 4 h bei 40 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Gemisch in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan ausgefällt. Es ist ein weißes Pulver, welches in dmso, Dichlormethan, Chloroform, thf und Aceton gut, in Methanol, Diethylether und Toluol weniger gut und in Pentan überhaupt nicht löslich ist. Der Feststoff, welcher während der Reaktion ausfiel, war identisch mit dem gelösten.

Ausbeute: 0.34 g (64 %)



¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃, 500 MHz)

δ(ppm): 3.9 (s, 2H, CH₂-Ar), 5.8 (s, 4H, CH₂-O), 6.4 (dd, ³J_{HH} = 1.8, 2.5 Hz, 6H, H^t_{pz}), 6.9 – 7.3 (m, 16H, NH, Ar-H, H³_{pz} oder H⁵_{pz}), 7.2 und 7.7 (jeweils ein d, ³J_{HH} = 1.8, 2.5 Hz, H³_{pz} und H⁵_{pz})

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (in CDCl₃, 500 MHz)

Die Signale dieses Spektrums konnten mittels eines HMQC-Spektrums zugeordnet werden.

δ(ppm): 40.4 (CH₂), 66.6 (CH₂), 89.1 (CH) 107.2 (C^t_{pz}), 129.5 (C-Ar), 130.1 und 141.6 (C⁵_{pz}) und C³_{pz})

MS (FAB⁺, NBA)

m/e: 739 [M]⁺ (3 %), 671 [M-pz]⁺ (6 %)

IR-Spektrum (in KBr)

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3390 und 3290 (ν_{N-H}), 1740 (ν_{C=O}(AmidI)), 1530 (δ_{N-H}(AmidII))

Elementaranalyse

M_r [{(pz)₃CH₂OCONHC₆H₄ }₂CH₂] = 738.8 g mol⁻¹, C₃₇H₃₄N₁₄O₄

ber. Gew.-%	C: 60.2	H: 4.6	N: 26.5
gef. Gew.-%	C: 60.0	H: 4.9	N: 25.6

Komplexe des Diurethans 2h

50 mg (0.07 mmol) Di{tris(1-pyrazolyl)ethyl}diphenylmethan-4,4'-dicarbamat (**2h**) wurde in 10 ml warmen Dichlormethan/Ethanol (9:1) gelöst und mit 0.15 mmol in wenig Ethanol gelöstem Co(NO₃)₂ · 6 H₂O (Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O) vermischt. Die klare Lösung wurde schnell trübe und es fielen farbige unlösliche Feststoffe aus. Mit Co(NO₃)₂ fiel ein hellgelber Feststoff aus und mit Ni(NO₃)₂ ein blaßvioletter Feststoff. Der Feststoff wurde mit 20 ml Dichlormethan/Ethanol (9:1) gewaschen und getrocknet. Die entstandenen Koordinationspolymere wurden mittels UV/VIS-Spektroskopie (als Remissionsspektren) untersucht.

Zum besseren Vergleich wurde der Tpm-Ligand (**2**) unter denselben Bedingungen mit Co(NO₃)₂ · 6 H₂O (Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O) umgesetzt. Bei dieser Reaktion entstehen innerhalb von

Minuten Kristalle, welche ebenfalls getrocknet und mittels UV/VIS-Spektroskopie (als Remissionsspektren) untersucht wurden.

Die überschüssigen Übergangsmetallsalze können als Aquokomplexe wieder herausgewaschen werden.

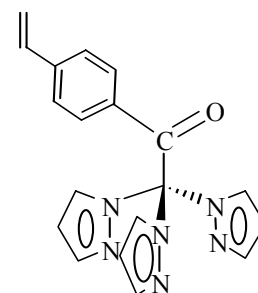
Tab. 21: Vergleich von Elektronenübergängen in Co(II)- bzw. Ni(II)-Komplexen.

Verbindung	Übergang ν_2	Übergang ν_3
$[(\text{Tpm})_2\text{Co}](\text{NO}_3)_2$	838 nm	440 nm
2h + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	830 nm	434 nm
$[(\text{Tpm})_2\text{Ni}](\text{NO}_3)_2$	760 nm	538 nm
2h + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	742 nm	568 nm

13.4. Synthese eines polymerisierbaren Stickstoffliganden

Tris(pyrazolyl)methyl-*p*-styrylketon ($\text{C}(\text{pz})_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, **2j**):

3.0 g (14 mmol) Tris(pyrazolyl)methan (**2**) wurden in 100 ml thf gelöst und mit 8.6 ml (1.6 M) *n*-Butyllithium bei -78°C versetzt. Anschließend wurden 2.0 ml (14 mmol) *p*-Vinylbenzoylchlorid zugegeben. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt wurde mit Diethylether gewaschen, in 70 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 2×20 ml wässriger 10 % Kaliumcarbonat-



lösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt ist sehr gut in Dichlormethan und Chloroform, nicht so gut in thf und Toluol, wenig in Diethylether und Methanol und gar nicht in Hexan löslich.

Ausbeute: 2.0 g (41%)

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃, 500 MHz)

δ(ppm): 5.4 (d, ³J_{H¹⁰H¹²} = 11 Hz, H¹²), 5.8 (d, ³J_{H¹⁰H¹¹} = 17 Hz, H¹¹), 6.4 (dd, ³J_{HH} = 1.6, 2.5 Hz, 3H, H⁴_{pz}), 6.7 (dd, ³J = 11 und 17 Hz, CH¹⁰), 7.3 (d, ³J_{AB} = 8.5 Hz, H^{6, 7}), 7.7 (d, ³J_{AB} = 8.5 Hz, H^{8, 9}), 7.7 (d, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 3H, H⁵_{pz}), 7.8 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 3H, H³_{pz})

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (in CDCl₃, 500 MHz)

δ(ppm): 90.0 (C(pz)₃), 106.5 (C⁴_{pz}), 116.4 (C^{M, X}), 125.1 (C^{6, 7}), 129.3 (C^{8, 9}), 131.4 (C³_{pz}), 134.6 (C⁴), 140.0 (C⁵_{pz}), 183.2 (CO)

MS (FAB⁺, NBA, NaI)

m/e: 367 [M+Na]⁺ (34 %), 277 [M-pz]⁺ (100 %)

IR-Spektrum (in KBr)

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 1711 (ν_{C=O}), 1631 (ν_{C=C})

Elementaranalyse

M_r [C(pz)₃COC₆H₄CH=CH₂] = 344.4 g mol⁻¹, C₁₉H₁₆N₆O

ber. Gew.-%	C: 66.3	H: 4.7	N: 24.4
gef. Gew.-%	C: 65.6	H: 4.7	N: 24.3

13.5. Synthese und Charakterisierung des Polymers P_N

Es wurden ähnlich wie bei den Polymeren der Sauerstoffliganden **P_O** ein Copolymer **P_N** und ein Vergleichspolymer **PS** mittels radikalischer Polymerisation hergestellt. Die Darstellung erfolgte auf analoge Art und Weise (S. 79).

Tab. 22: Zusammensetzung der Polymere **P_N** und **PS**.

	Haftmonomer 2j	Copolymer (Styrol)	Vernetzer (DVB)	Initiator (AIBN)	Porogen (thf)
Mol % P_N (m)	3 (501 mg)	88 (4.423 g)	8 (503 mg)	1 (10 mg)	5.0 g
Mol % PS (m)	–	90 (4.38 g)	8 (480 mg)	1 (10 mg)	5.0 g

Charakterisierung des funktionalisierten Polymers P_N

Die Charakterisierung erfolgte hinsichtlich des Schüttvolumens und Quellverhaltens. Weiterhin wurden Infrarotspektren, Elementaranalysen und UV/VIS-Spektren angefertigt. Die Bestimmung des Schüttvolumens und des Quellungsgrades erfolgte wie bei den Polymeren P_O (S. 80).

Tab. 23: Schüttvolumina und Quellungsgrade.

Polymer	V_{Sch} [ml/g]	Q_{thf}
Polystyrol PS	1.76	2.97
Tpm-Polymer P_N	1.99	3.52

Spektren und Elementaranalysen der Polymere

IR-Spektrum des Tpm-Polymers (P_N) (in KBr)

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 1942, 1869, 1801 (Ober- und Kombinationsschwingungen der Aromaten), 1716 ($\nu_{C=O}$), 1601 (Ringschwingung)

Elementaranalysen des Tpm-Polymers P_N und PS

Bei der vollständigen Einpolymerisation von **2j** und AIBN erhält man einem maximalen theoretischen Stickstoffwert von 2.5 %. Gefunden wurden im Durchschnitt 2.4 %.

Elementaranalyse von **PS**

Aus 90 % Styrol, 8 % DVB und 1 % AIBN

ber. Gew.-%	C: 92.0	H: 7.8	N: 0.3
gef. Gew.-%	C: 91.0	H: 8.0	N: 0.2

Elementaranalyse von P_N

Aus 3 % Haftmonomer, 88 % Styrol, 8 % DVB und 1 % AIBN

ber. Gew.-%	C: 89.6	H: 7.5	N: 2.5
gef. Gew.-%	C: 88.4	H: 7.6	N: 2.4

Komplexe des Polymers P_N

Das Tpm-Polymer **P_N** ließ man 12 h in thf quellen. Anschließend wurde das farblose, in thf gelöste Bis-(triphenylphosphin)-Nickel(II)chlorid $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$ zugegeben. Sofort färbte sich das Polymer türkisblau. Das Polymer wurde mit thf gewaschen und mittels Elementaranalyse und UV/VIS-Spektrum charakterisiert. Bei Zugabe von Ethanol/Wasser entfärbte sich das Polymer wieder und die Elementaranalyse entsprach der des Eduktes.

Das UV/VIS-Spektrum zeigt eine Vielzahl (>6) von Banden an, welche mehr als einen oktaedrischen Komplex vermuten lassen. Es ist wahrscheinlich, daß sich mit dem Liganden ein (evtl. oktaedrischer) Komplex gebildet hat und ein weiterer Nickelkomplex im Polymer adsorbiert wurde.

E Anhang**14. Röntgenographische Daten**

Zusammenfassende Kristalldaten und Details der Messungen und Strukturverfeinerung der Verbindungen **6c**, **8b** und **8a**.

	Co(L^{isopropyl})₂ (6c)	[SiL₂ - 2H⁺] (8b)	KL_{OH} (8a)
Summenformel	C ₂₈ H ₅₈ O ₁₈ P ₆ Co ₃	C ₁₀ H ₃₆ Co ₂ O ₂₆ P ₆ Si	C ₅ H ₁₁ CoKO ₉ P ₃
Molmasse (g mol ⁻¹)	1045.35	904.16	406.08
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n; 14	P2 ₁ /n; 14	P2 ₁ /n; 14
a [Å]	12.080(1)	11.316(2)	6.9927(13)
b [Å]	14.971(1)	9.970(2)	26.020(6)
c [Å]	13.189(1)	14.197(3)	7.1678(18)
β [°]	110.65(1)	109.71(1)	114.293(16)
V [Å ³]	2232.0(3)	1507.9(5)	1188.7(5)
Z	2	2	4
F(000)		924	816
D _{ber.} [Mgm ⁻³]	1.555	1.991	2.269
μ (Mo-Kα) [mm ⁻¹]		1.56	2.24
Kristallgröße [mm]	0.5×0.5×0.7	0.5×0.45×0.4	0.58×0.21×0.17
Diffraktometer	Siemens P3	Bruker P3	Siemens-Stoe AED2
Monochromator	Graphit	Graphit	Graphit
T [K]	295	295	295
Data-collecting mode	ω:2 Θ	ω:2 Θ	ω: Θ
Messbereich Θ (°)	2° ≤ Θ ≤ 27.5°	2.5 < Θ < 30	3 < Θ < 27.5
Indexbereiche	0 ≤ h ≤ 15, 0 ≤ k ≤ 19, -17 ≤ l ≤ 16	0 ≤ h ≤ 15 ; 0 ≤ k ≤ 14; -20 ≤ l ≤ 18	-9 ≤ h ≤ 8; 0 ≤ k ≤ 33; -9 ≤ l ≤ 9
gemessene Reflexe	5537	4578	5428
Symmetrieunabhängige Reflexe	5101	4391	2717

I>2σ(I)	3741	3915	2467
Anzahl der Parameter	313/0	264/0	201/6
R1 [I>2σ(I)] ^[a]	0.0449	0.0380	0.0322
Weight ^[a]		0.0764; 0.2367	0.0250; 2.5
wR2 ^[a]	0.1357	0.1035	0.0790
Max./min. Δρ [e·Å ⁻³]	0.53/-0.38	1.134/-1.150	0.55/-0.46

^[a]wie in SHELXL 97-2 definiert.

14.1. Kristallstrukturanalyse von [SiL₂-2H⁺] (**8b**)

Ausgewählte Bindungen	Bindungslängen (Å)	Atom1–Atom2–Atom3	Winkel (°)
Co1 – P1	2.1658(6)	P1 – Co1 – P2	89.96(2)
Co1 – P2	2.1396(7)	P1 – Co1 – P3	88.85(2)
Co1 – P3	2.1427(6)	P2 – Co1 – P3	91.02(2)
P1 – O11	1.5297(14)	P1 – O13 – Si1	134.54(9)
P1 – O12	1.5883(16)	P2 – O23 – Si1	131.58(8)
P1 – O13	1.5663(14)	P3 – O33 – Si1	132.84(8)
P2 – O21	1.5887(19)	O13 – Si1 – O23	91.65(6)
P2 – O22	1.5684(18)	O13 – Si1 – O33	92.11(7)
P2 – O23	1.5499(14)	O23 – Si1 – O33	92.06(6)
P3 – O31	1.5807(18)	O13 – Si1 – O23 ^I	88.35(6)
P3 – O32	1.5652(15)	O13 – Si1 – O33 ^I	87.89(7)
P3 – O33	1.5554(13)	O23 – Si1 – O33 ^I	87.94(6)
Si1 – O13	1.7759(13)		
Si1 – O23	1.7914(13)		
Si1 – O33	1.7748(13)		

Tab. 24: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in **8b** mit geschätzten Abweichungen in den Klammern. Symmetrie Transformation für äquivalente Atome: ^I 1-x, 1-y, -z .

14.2. Kristallstrukturanalyse von $[\text{Co}(\text{L}^{\text{isopropyl}})_2]$ (6c)

Ausgewählte Bindungen	Bindungslängen (Å)	Atom1-Atom2-Atom3	Winkel (°)
Co1-P1	2.1595(11)	P1-Co1-P2	90.35(4)
Co1-P2	2.1809(11)	P1-Co1-P3	89.43(4)
Co1-P3	2.1747(11)	P2-Co1-P3	90.11(4)
Co2-O7	2.088(2)	O7-Co2-O8	87.70(10)
Co2-O8	2.077(2)	O7-Co2-O9	89.40(9)
Co2-O9	2.097(2)	O8-Co2-O9	88.65(10)
P1-O1	1.594(4)	P1-O7-Co2	124.65(14)
P1-O4	1.599(3)	P2-O8-Co2	126.14(14)
P1-O7	1.519(2)	P3-O9-Co2	127.00(14)
P2-O2	1.594(4)		
P2-O5	1.599(3)		
P2-O8	1.500(2)		
P3-O3	1.601(4)		
P3-O6	1.600(3)		
P3-O9	1.519(2)		

Tab. 25: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) des Isopropylbisligandkomplexes mit Standardabweichungen in Klammern.

14.3. Kristallstrukturanalyse von KL_{OH} (8a)

Ausgewählte Bindungen	Bindungslängen (Å)	Atom1-Atom2-Atom3	Winkel (°)
Co – P1	2.1748(9)	O1 – P1 – O2	108.69(14)
Co – P2	2.1756(8)	O1 – P1 – O3	101.55(13)
Co – P3	2.1821(9)	O2 – P1 – O3	99.31(13)
Co – C1	2.072(3)	O4 – P2 – O5	106.98(12)
Co – C2	2.072(3)	O4 – P2 – O6	108.56(13)
Co – C3	2.082(3)	O5 – P2 – O6	105.78(13)
Co – C4	2.088(3)	O7 – P3 – O8	108.16(13)
Co – C5	2.084(3)	O7 – P3 – O9	101.98(13)
P1 – O1	1.526(2)	O8 – P3 – O9	103.32(13)
P1 – O2	1.585(2)		
P1 – O3	1.589(2)		
P2 – O4	1.537(2)		
P2 – O5	1.574(2)		
P2 – O6	1.585(2)		
P3 – O7	1.524(2)		
P3 – O8	1.594(2)		
P3 – O9	1.596(2)		

Tab. 26: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in KL_{OH} mit geschätzten Abweichungen in den Klammern. Symmetrie codes: ^I x, y, z-1; ^{II} x+1, y, z; ^{III} x-0.5, -y+0.5, z-0.5; ^V x+0.5, -y+0.5, z+0.5; ^{VI} x-0.5, -y+0.5, z+0.5; ^{VII} x, y, z+1; ^{VIII} x-1, y, z.

F Literaturverzeichnis

- ¹ S. Bhadusi, D. Mukesh, *Homogeneous catalysis : mechanisms and industrial applications*, Wiley-Interscience, New York (2000) 4 – 33.
- ² a) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **94** (1994) 737 – 757.
b) N. Kitajima, M. Osawa, Y. Moro-oka, T. Hirano, M. Hirobe, T. Nagano, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 1879 – 1880.
c) C. J. Suckling, *Chem. Soc. Rev.* **6** (1977) 215 – 233.
d) A. Pollak, R. L. Baughn, O. Adalsteinsson, G. M. Whitesides *J. Amer. Chem. Soc.* **100** (1978) 302 – 304.
- ³ W. Kläui, H. Otto, W. Ebersbach, E. Buchholz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1922 – 1933.
- ⁴ W. Kläui, *Angew. Chem.* **102** (1990) 661-670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 627 – 637.
- ⁵ M. Thül, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1998).
- ⁶ T. Hardt, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1997).
- ⁷ S. J. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 1842 – 1844.
- ⁸ a) B. Domhöver, W. Kläui, A. Kremer-Aach, R. Bell, D. Mootz, *Angew. Chem.* **110** (1998) 3218-3220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37** (1998) 3050 – 3052.
b) A. Looney, G. Parkin, *Polyhedron* **9** (1990) 265 – 276.
- ⁹ a) C. J. Tokar, P. B. Kettler, W. B. Tolman, *Organomet.* **11** (1992) 2737 – 2739.
b) W. Kläui, U. Schilde, M. Schmidt, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 1598.
- ¹⁰ G. Parkin *Adv. Inorg. Chem.* **42** (1995) 291 – 393.
- ¹¹ a) S. J. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 943 – 980.
b) S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London (1999).
- ¹² D. L. Jameson, R. K. Castellano, *Inorg. Synth* **32** (1998) 51 – 65.
- ¹³ W. Kläui, M. Berghahn, G. Rheinwald, H. Lang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 2464 – 2466.
- ¹⁴ W. Kläui, D. Schramm, W. Peters, G. Rheinwald, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 1415 – 1424.
- ¹⁵ W. Kläui, D. Schramm, Publikation eingereicht.
- ¹⁶ D.W. Kim, H.J. Kim, M.S. Kim, K.Y. Choi, S.H. Kwon, J.S. Shin, J.S. Kim, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chem.* **247** (2001) 385 – 388.
- ¹⁷ N. L. S Clair, M. A. Navia, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 7314 – 7316.
- ¹⁸ a) B. Tamami, N. Goudarzian, *J. Eur. Polym.* **28** (1992) 1035.
b) B. Tamami, H. Yeganeh, *Tetrahedron* **53** (1997) 7889 – 7896.

-
- ¹⁹ G. W. Kabalka, P. P. Wadgaonkar, N. Chatla, *Synth. Comm.* **20** (1990) 293.
- ²⁰ C. R. McArthur, P.M. Worster, J. Jiang, C. C. Leznoff, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 1836.
- ²¹ a) W. Kläui, *Z. Naturforsch.* **34b** (1979) 1403.
b) W. Kläui, B. Lenders, B. Hessner und K. Evertz, *Organometallics* **7** (1988) 1357.
- ²² C.-E. Song, *Dissertation*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (1988).
- ²³ D. W. Macomber, W.P. Hart, M.D. Rausch, Functionally Substituted Cyclopentadienyl Metal Compounds, *Advances in organomet. Chem.* **21** (1982) 1 – 55.
- ²⁴ K. J. Stone, R.D. Daniel Little, *J. Org. Chem.* **49** (1984).
- ²⁵ J. Altman, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. London* **1** (1964) 5654.
- ²⁶ E. D. Becker, *High-Resolution NMR*, Academic Press, New York, 2 Aufl. (1970), 161 – 163.
- ²⁷ W. Kläui, G. Anderegg, *Z. Naturforsch.* **36b** (1981) 949 – 951.
- ²⁸ a) K. Dorfner, *Ionenaustauscher*, 2. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin (1964).
b) K. Dorfner, *Ion Exchangers*, Walter de Gruyter, Berlin (1991).
- ²⁹ DIN 54400, *Ionentausch- Begriffe*, Beuth-Verlag, Berlin (1987).
- ³⁰ O. Samuelson, E. Bayer, F. G. Helfferich, Recommendations on Ion Exchange Nomenclature, *Pure Appl. Chem.* **29** (1972) 619 – 624.
- ³¹ H. Hoppe, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität (1992).
- ³² B. Dyckhoff, *Dissertation*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (1992).
- ³³ J. Coste, E. Frérot, P. Jounin, *J. Org. Chem.* **59** (1994) 2437 – 2446.
- ³⁴ W. Kläui, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **111** (1978) 451 – 468.
- ³⁵ a) L. C. Thomas, *Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds*, Heyen, London (1974) 11 – 57.
b) L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London (1975) 347 – 365.
- ³⁶ K. Sasse, Houben Weyl: *Phosphonsäuren und Derivate*, Thieme, Stuttgart (1963) 383.
- ³⁷ V. Hopp, *Grundlagen der Life Sciences*, 141.
- ³⁸ Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie: *organische Phosphorverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim **18** (1979) 387.
- ³⁹ a) K. Huebner et al, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94** (1997) 13771 – 13776 (zit. Lit).
b) G. M. Blackburn et al, *J. Biochem.* **329** (1998) 313 – 319.
c) G. M. Blackburn et al, *Biochemistry* **33** (1994) 235 – 240.
- ⁴⁰ R. L. Hildebrand, *The Role of Phosphonates in Living Systems*, CRC Press, Florida (1983).
- ⁴¹ a) X. Liu, H. Adams, G. M. Blackburn, *Chem. Commun.* (1998) 2619 – 2620.

- b) X. Liu, C. Brenner, A. Guranowski, E. Starzynska, G. M. Blackburn, *Angew. Chem.* **111** (1999) 1324 – 1327.
- ⁴² Software entwickelt von I. Reimann, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2001).
- ⁴³ W. Kläui, D. Matt, F. Balegroune und D. Granjean, *Acta Crystallogr.* (1991).
- ⁴⁴ A. Weber-Schuster, *Dissertation*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (1991).
- ⁴⁵ U. Kölle, T. Rüther, U. Englert, W. Kläui, *Angew. Chem.* **106** (1994), 1028 – 1030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 991 – 993.
- ⁴⁶ K. Evertz *Diplomarbeit*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (1984).
- ⁴⁷ S. Juliá, J. M. del Mazo, L. Avila, J. Elguero, *J. Org. Prep. Proced. Int.* **165** (1984) 299 – 307.
- ⁴⁸ A. R. Katritzky, A. E. Abdel-Rahman, D. E. Leahy, O. A. Schwarz, *Tetrahedron* **39** (1983) 4133.
- ⁴⁹ P. K. Byers, Allan J. Canty, R. T. Honeyman, *Gazzetta Chimica Italiana* **122** (1992) 341.
- ⁵⁰ T. J. Batterham, *NMR Spectra Of Simple Heterocycles*, Wiley, New York (1973) 165 – 188.
- ⁵¹ S. C. Lawrence, M. E. G. Skinner, J. C. Green, P. Mountford, *Chem. Commun* (2001) 705 – 706.
- ⁵² D. L. Reger, T. C. Grattan, K. J. Brown, C. A. Little, J. J. S. Lamba, A. L. Rheingold, R. D. Sommer, *J. of Organomet. Chem.* **607** (2000) 120 – 128.
- ⁵³ M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, Cleveland Ohio (1999).
- ⁵⁴ S. Trofimenko, *J. Am. Chem.* **92** (1970) 5118 – 5126.
- ⁵⁵ A. Bier and G. Hägele, *GIT Fachz. Lab.*, **6** (1992) 671 – 674.
- ⁵⁶ R.F. Jameson, M.F. Wilson, *J. Chem. Soc. Dalton* (1972) 2607.
- ⁵⁷ N. Mocigemba *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1997).
- ⁵⁸ T. Ishizone, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **22** (1989) 2895 – 2901.
- ⁵⁹ G. H. Daub, R. N. Castle, *J. Org. Chem.* **19** (1954) 1571.
- ⁶⁰ R. Broos, D. Tavernier, M. Anteunis, *J. Chem. Edu.* **55** (1978) 813.