

# **Synthese und Charakterisierung von brückensubstituierten Übergangsmetall-Salen-Komplexen**

Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien

Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie

Vorgelegt von

**Joachim Raunecker**

Dezember 2009

Ich erkläre, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken, gegebenenfalls auch elektronischen Medien, entnommen sind, sind von mir durch Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht. Entlehnungen aus dem Internet sind durch Ausdruck belegt.

Tübingen, im Dezember 2009

---

Joachim Raunecker

Die vorliegende Zulassungsarbeit wurde zwischen Juni und Dezember 2009 unter Anleitung von Prof. Dr. Bernd Speiser am Institut für organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

## **Danksagung**

Bei Herrn **Professor Dr. Speiser** bedanke ich mich für die Vergabe des sehr interessanten Themas, seine hilfreichen Anregungen sowie für die hervorragende Betreuung während der gesamten Arbeit.

Mein Dank gilt weiterhin den gesamten Mitarbeitern des AK Speiser für das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit: **Steffi Benthin, Matthias Handl, Janina Janisch, Dr. Nicolas Plumeré, Britta Rochier, Adrian Ruff, Judith Schäfer, Miriam Scheurer sowie Christian Wolff**. Ein ganz besonderer Dank gilt **Adrian Ruff** für seine stetige Hilfsbereitschaft, seine wertvollen Ratschläge, die geduldige Beantwortung meiner vielen Fragen sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Ein besonderer Dank geht auch an **Steffi Benthin** für ihre Hilfe bei jeglichen Computerproblemen und für das Korrekturlesen der Arbeit.

Ein herzliches Dankeschön geht an meine Familie, vor allem an meine Eltern, ohne die dieses Studium überhaupt nicht möglich gewesen wäre.

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>- 3 -</b>
<b>2. Problemstellung</b> .....	<b>- 5 -</b>
<b>3. Ergebnisse und Diskussionen</b> .....	<b>- 8 -</b>
3.1 Retrosynthetische Vorüberlegungen zur Ligandendarstellung .....	- 8 -
3.2 Synthese und Charakterisierung des Liganden <i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid <b>1</b> .....	- 12 -
3.2.1 Synthese von Undecensäureamid <b>9</b> .....	- 12 -
3.2.2 Darstellung von 1-Aminoundec-10-en <b>4</b> .....	- 16 -
3.2.3 Synthese von <i>N,N'</i> -Diboc-diaminopropionsäure- <i>N</i> -undecenylamid <b>11</b> .....	- 20 -
3.2.3.1 Synthese von <i>N,N'</i> -Diboc-diaminopropionsäure <b>10</b> .....	- 20 -
3.2.3.2 Synthese von <i>N,N'</i> -Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid <b>11</b> ...	- 24 -
3.2.4 Synthese von <i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)diiminopropionsäureundec-10-enylamid <b>1</b> (salDAPNundecenyl) .....	- 30 -
3.2.4.1 Synthese von 1,2-Diaminopropionsäureundec-10-enylamid•2TFA (DAPNundec-10enyl•2TFA) <b>12</b> .....	- 30 -
3.2.4.2 <i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid <b>1</b> .....	- 32 -
3.2.4 Zwischenfazit: Beurteilung des Synthesewegs zur Darstellung von <b>1</b> .....	- 38 -
3.3.1 ( <i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid)nickel(II) (Ni(salDAPNundecenyl)) <b>13</b> .....	- 39 -
3.3.2 ( <i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid)kobalt (Co(salDAPNundecenyl)) <b>14</b> .....	- 45 -
3.3.3 Cu( <i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid) (Cu(salDAPNundecenyl)) <b>15</b> .....	- 47 -
3.4 Untersuchung der M(salDAPNundecenyl)-Komplexe mittels cyclischer Voltammetrie ...	- 49 -
3.5 Versuch zur Immobilisierung der M(SalDAPundecenyl)-Komplexe .....	- 53 -
3.5.1 Modellversuch zur photochemischen Immobilisierung in THF .....	- 54 -
3.5.2 Modellversuch zur photochemischen Immobilisierung in DCM .....	- 57 -
3.5.3 Anbindung von <i>N,N'</i> -Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid <b>11</b> an TTMSS .....	- 58 -
<b>4. Zusammenfassung</b> .....	<b>- 61 -</b>
<b>5. Experimenteller Teil</b> .....	<b>- 63 -</b>

5.1 Arbeitstechniken und Chemikalien .....	- 63 -
5.2 Geräte.....	- 64 -
5.3 Synthesen.....	- 65 -
5.3.1 Darstellung von Undec-1-ensäureamid <b>9</b> .....	- 65 -
5.3.2 Darstellung von 1-Aminoundec-10-en <b>4</b> .....	- 66 -
5.3.4 Darstellung von <i>N,N'</i> -Diboc- 1,2-Diaminopropionsäure <b>10</b> .....	- 67 -
5.3.5 Darstellung von <i>N,N'</i> -Diboc-diaminopropionsäureundecenylamid <b>11</b> .....	- 68 -
5.3.6 Darstellung von <i>N,N'</i> -Diaminopropionsäureundecenylamid•2 TFA <b>12</b> .....	- 69 -
5.3.7 Darstellung des Liganden <i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3- diiminopropionsäureundec-10-enylamid <b>1</b> .....	- 70 -
5.3.8 Darstellung von ( <i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec- 10-enylamid)nickel(II) <b>13</b> .....	- 71 -
5.3.9 Darstellung von ( <i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec- 10-enylamid)kobalt(II) <b>14</b> .....	- 73 -
5.3.10 Darstellung des Komplexes ( <i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3- diiminopropionsäureundec-10-enylamid)kupfer(II) <b>15</b> .....	- 73 -
5.3.10 Photochemische Anbindung von 1-Hexen an TTMSS.....	- 74 -
5.3.11 Photochemische Anbindung von <i>N,N'</i> -Diboc-Diaminopropionsäure- undecenylamid an TTMSS.....	- 75 -
<b>6. Anhang</b> .....	<b>- 76 -</b>
6.1 Ausgewählte Spektren.....	- 76 -
<b>7. Literatur</b> .....	<b>- 80 -</b>

## 1. Einleitung

Schiff-Base-Komplexe des M(salen)-Typs sind gut untersuchte Systeme und dienen aufgrund ihrer Eigenschaft, Sauerstoff reversibel zu binden, als Modellsysteme für enzymatische Sauerstoff-Transferreaktionen (Oxygenasen) [1], [2]. Bei einer Oxygenierung wird ein Sauerstoffatom oder -molekül auf ein organisches Substrat übertragen. Oxygenasen spielen im Stoffwechsel von Lebewesen eine große Rolle. So sind sie z.B. an der Entgiftung in der Leber beteiligt [3]. Salenkomplexe sind in der Lage, diese Wirkweise biologischer Katalyse nachzuahmen. Man spricht hierbei von Biomimetik [3].

Nishinaga *et al.* zeigten beispielsweise, dass Co(salen)-Komplexe die Oxygenierung von 3-Hydroxyflavon bewirken können. Analog dem Enzym Quercetinase wird eine oxidative Spaltung des Heterocyclus unter CO-Freisetzung katalysiert [4].

Auch in der synthetischen Katalyse, wie bei der Oxygenierung von Phenolen [3] und Aminen [5] sowie in der Epoxidierung [6] und Polymerisation von Propylenoxiden [7] finden salen-Verbindungen Einsatz.

Neuere Arbeiten zur asymmetrischen Katalyse befassen sich mit chiralen salen-Derivaten. So wird z.B. die asymmetrische Ringöffnung (asymmetric ring opening, ARO) und die kinetische Racematspaltung (hydrolytic kinetic resolution, HKR) von Epoxiden durch chirale salen-Komplexe katalysiert [6] [8].

Sie sind zudem redoxaktiv und können aufgrund der auftretenden Redoxreaktionen  $M(II) - e^- \rightleftharpoons M(III)$  und  $M(I) - e^- \rightleftharpoons M(II)$  mit Hilfe elektrochemischer Methoden wie der Cyclovoltammetrie charakterisiert werden [9] [10] [11].

Salen-Liganden werden auch als Materialbausteine in neuen Nanomaterialien eingesetzt [12]. So lassen sich beispielsweise anorganische Strukturen an die freien axialen Koordinationsstellen binden. Diese Hetero-Multimetallkomplexe sind vielversprechend für die Anwendung bei der Darstellung von neuen magnetischen Materialien [12].

Die Immobilisierung auf Trägermaterialien gibt die Möglichkeit, die Vorteile einer homogenen (Selektivität) und einer heterogenen Katalyse (leichte Abtrennung) zu vereinen [13]. So kann der Katalysator nach Reaktionsende z.B. durch Zentrifugation oder Filtration leicht abgetrennt und zum Teil sogar wieder verwendet werden [14]. Die Möglichkeiten der Immobilisierung von salen-Derivaten sind mannigfaltig. Jacobsen *et al.* modifizierten Goldkolloide mit salen-Komplexen über Thiolbrücken. Sie beobachteten dabei eine erhöhte katalytische Aktivität der immobilisierten aktiven Zentren [15] im Vergleich zu den nicht immobilisierten. Weitere Beispiele sind die Anbindungen an Dendrimerstrukturen [16], Polyglycerinreste [17], sowie die Einkapselung in Zeolithe [18].

Spezielle Trägermaterialien stellen Stöber-Partikel dar [19]. Dies sind nicht-poröse, monodisperse, sphärische Kieselgel-Teilchen mit Durchmessern im Submikrometerbereich. Eine Anbindung erfolgt beispielsweise durch photochemische Hydrosilylierung auf Si-H modifizierten Partikeln [20]. Dabei wird die SiO<sub>2</sub>-Oberfläche zuerst chloriert und anschließend hydriert [21]. Moleküle mit terminaler Doppelbindung lassen sich auf solchen Si-H modifizierten SiO<sub>2</sub>-Stöberpartikeln kovalent anbinden. Dadurch sollte eine homogene Monolage auf der Partikeloberfläche resultieren. Dank ihrer sphärischen Umgebung besitzen alle gebundenen Moleküle eine identische Umgebung [14]. Redoxaktive Oberflächenspezies wie M(salen)-Komplexe können auf Stöber-Partikeln Elektronen von Molekül zu Molekül übertragen (Elektronen-hopping) [14].

Die Länge des Spacers, über den die aktiven Zentren an die Oberfläche gebunden sind, hat Einfluss auf ihre Aktivität [22]. So beobachtete Bodsgard *et al.* bei großen Spacerlängen eine erhöhte katalytische Aktivität gegenüber kleineren aufgrund der homogeneren Umgebung des aktiven Zentrums und somit einer besseren Zugangsmöglichkeit für das Substrat [23].

Die Synthese von salen-Derivaten mit langen Spacern und deren Immobilisierung ist daher eine interessante Aufgabe.

## 2. Problemstellung

Eine Immobilisierung von salen-Komplexen bietet den Vorteil der Rückgewinnung und der leichten Abtrennung in der Katalyse [14]. In einigen Fällen konnte auch eine Erhöhung der katalytischen Aktivität beobachtet werden [15].

Moleküle mit terminaler Doppelbindung bieten die Möglichkeit zur Immobilisierung an Si-H modifizierten SiO<sub>2</sub>-Oberflächen durch photochemische Hydrosilylierung. Hierfür sollen geeignete Verbindungen dargestellt werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Alkenylkette mit endständiger Doppelbindung in das salen-System einzuführen. Dabei soll ein langkettiger Spacer verwendet werden. Das immobilisierte Zentrum sollte dadurch weiter in die mobile Phase hinein reichen und somit die Wechselwirkung zur Partikeloberfläche verringern (Abb. 2.1), was zu einer erhöhten katalytischen Aktivität führen könnte. Bodsgard *et al.* beobachten diesen Effekt bei Cu(II)(triazacyclononan) das mit C4- sowie mit C8-Spacern an einer Kieselgeloberfläche immobilisiert wurde [23]. Der Elektronentransfer von Molekül zu Molekül (Elektronen-hopping) auf dem Partikel sollte aufgrund der größeren Beweglichkeit des Spacers verbessert werden (Abb. 2.1). Das Grundgerüst des salens soll dabei so wenig wie möglich verändert werden, um einen Vergleich der immobilisierten und freien Komplexe zu ermöglichen.

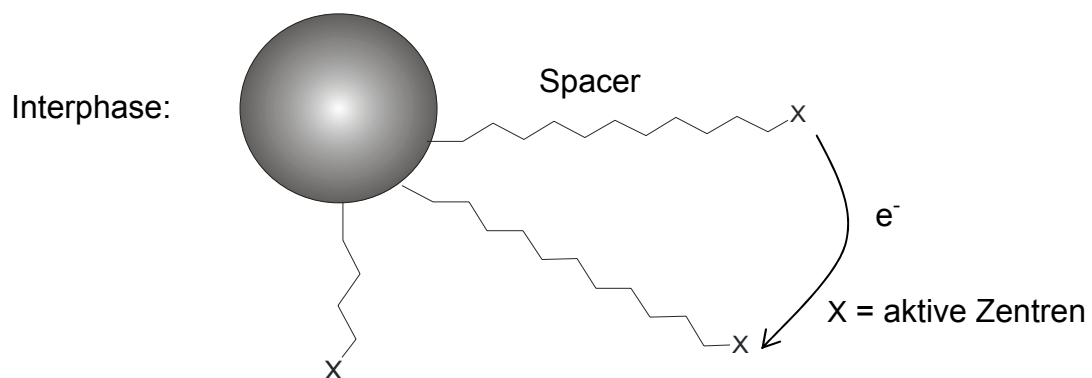
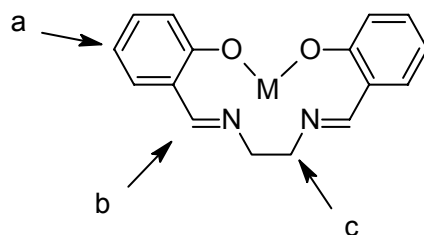


Abb. 2.1: Schematische Darstellung eines Interphasensystems mit aktiven Zentren.



Die Alkenylkette kann grundsätzlich an verschiedenen Positionen (a,b,c) in das salen eingeführt werden.



Möglichkeit a, die Einführung einer Alkenylkette an den Aromaten, lässt sich beispielsweise durch Friedel-Crafts-Alkylierung des Salicylaldehyds bewerkstelligen. Die Derivatisierung an Position b ist z.B. durch eine Friedel-Crafts-Acylierung von Phenol möglich. Bei beiden Varianten würden durch anschließende Kondensation mit Ethylendiamin *zwei* Alkenylketten eingeführt. Sollten beide Doppelbindungen angebunden sein, würde die Beweglichkeit des immobilisierten Moleküls eingeschränkt sein. Ist nur eine Alkenylkette angebunden, die andere jedoch nicht, würden bei der Charakterisierung weiterhin Doppelbindungssignale zu detektieren sein und dadurch wäre der Grad der Anbindung nicht genau bestimmbar. Auch das Risiko einer Polymerisation würde dadurch erhöht werden. Um dies zu vermeiden, ist eine zweistufige Kondensation notwendig. Ein Problem könnte dabei die Abtrennung des Mono- vom Dikondensationsprodukt darstellen. Diese wäre wahrscheinlich aufwendig und schwierig durchführbar. Eine weitere Möglichkeit wäre, eine der beiden Aminogruppen vor der ersten Kondensation zu schützen. Dies würde sich vermutlich ebenfalls problematisch gestalten und zu drei zusätzlichen Reaktionsstufen führen.

Die Reaktionswege a und b werden aufgrund dieser Probleme im Rahmen der Arbeit nicht weiter verfolgt.

Eine höhere Anzahl an Reaktionsstufen erfordert Möglichkeit c. Dabei entsteht ein brückensubstituiertes salen, das in definierter Weise nur *eine* Alkenylkette aufweist. Ein weiterer Vorteil ist, dass auf diesem Weg ein chirales Zentrum eingeführt werden kann, was eine asymmetrische Katalyse ermöglichen könnte. Die Möglichkeit, dass die C2-Brücke substituiert werden kann, wurde bereits in Vorarbeiten nachgewiesen

[24]. Ausgehend von diesen Grundlagen soll hier ebenfalls die C2-Brücke mit einem amid-verbrückten Linker modifiziert werden.

Die Charakterisierung der verschiedenen Stufen soll mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR und IR-Spektroskopie, der Massenspektrometrie sowie mit Elementaranalyse erfolgen.

Durch die Umsetzung mit  $\text{Ni}^{2+}$ -,  $\text{Co}^{2+}$ -, sowie  $\text{Cu}^{2+}$ -Acetaten sollen schließlich die entsprechenden Komplexe dargestellt werden. Alle drei gewählten Metall(II)-Ionen stellen interessante redoxaktive Systeme im Sinne der in der Einleitung genannten Redoxreaktionen dar und sollten somit die Möglichkeit einer elektrochemischen Untersuchung mittels cyclischer Voltammetrie (CV) bieten. Dabei sollen die Formalpotentiale bestimmt und der Einfluss des eingefügten Substituenten in der C2-Brücke ermittelt werden.

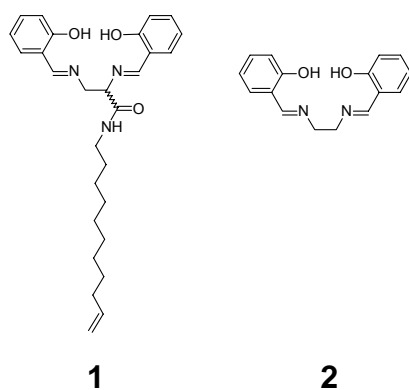
In einem letzten Schritt sollen die Anbindungsmöglichkeiten der Komplexe durch photochemische Hydrosilylierung getestet werden.

Dazu soll in Vorversuchen ermittelt werden, welche Vorstufe sich aufgrund ihrer Löslichkeit und UV-Stabilität für eine Immobilisierung eignet. Wichtig ist eine gute Löslichkeit in Lösemittel wie z.B. Hexan, die eine ausreichend hohe UV-Durchlässigkeit im Bereich der zur Anbindung erforderlichen Wellenlänge gewährleisten. Geplant ist, Tristri(methylsilyl)silan (TTMSS) als Modellsubstanz zu verwenden und daran die Immobilisierungsmöglichkeiten zu prüfen.

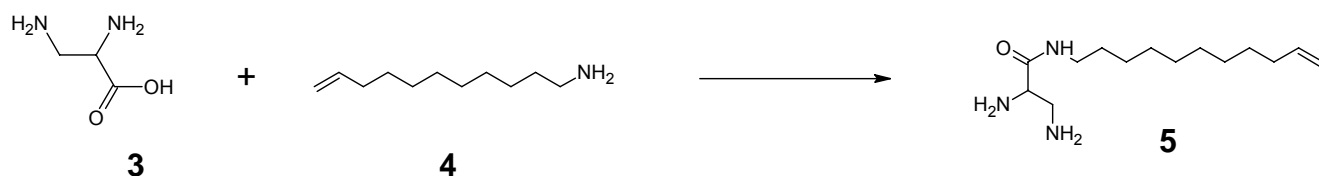
### 3. Ergebnisse und Diskussionen

#### 3.1 Retrosynthetische Vorüberlegungen zur Ligandendarstellung

Bei der Synthese des Liganden *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid **1** wird im Vergleich zur Modellsubstanz, dem salen **2**, die C2-Brücke zwischen den Stickstoffatomen mit einer Undecenylkette modifiziert. Dies sollte eine Anbindung an Si-H terminierten Stöber-Partikel mittels photochemischer Hydrosilylierung ermöglichen [20].

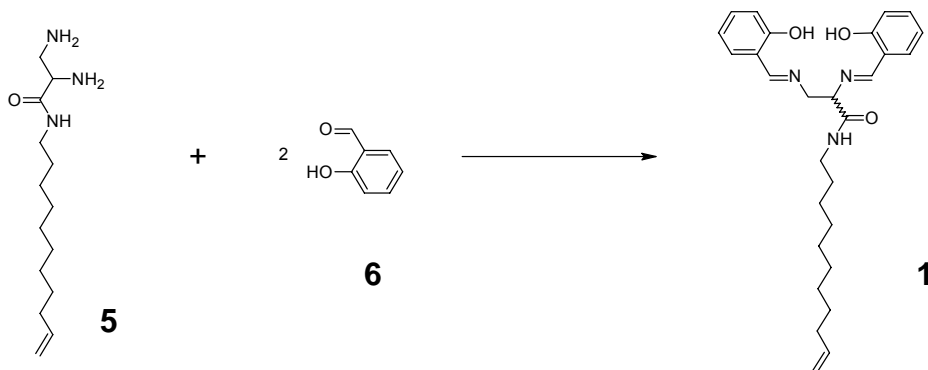


Als Ausgangsverbindung wird statt der C2-Einheit Ethylendiamin, der kommerziell erhältliche, chirale C3-Baustein 1,2-Diaminopropionsäure (DAP) **3** als Racemat eingesetzt. Dieser soll mit 1-Aminoundec-10-en **4** zu Diaminopropionsäureundec-10-enylamid **5** gekuppelt (Schema 3.1.1) werden.



Schema 3.1.1: Kupplung von **3** mit **4**.

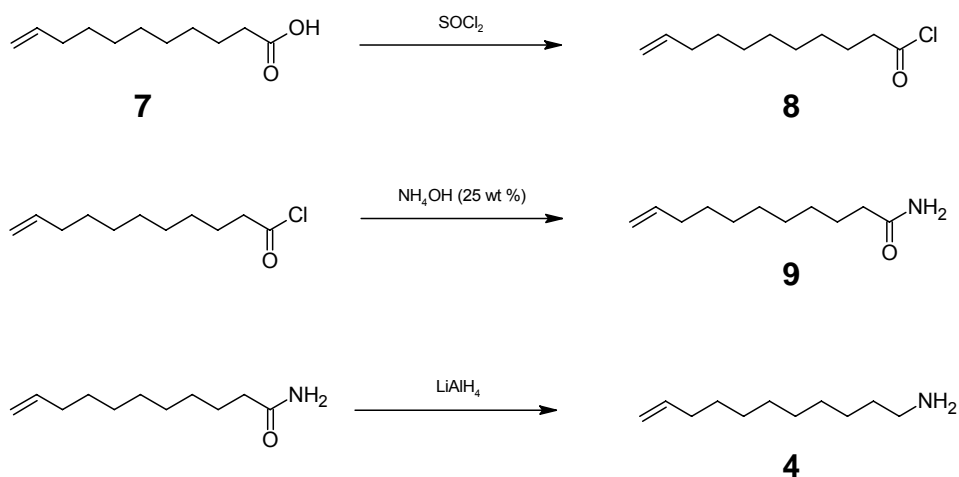
Anschließend soll das Kupplungsprodukt **5** mit zwei Äquivalenten Salicylaldehyd **6** zum Liganden **1** umgesetzt werden (Schema 3.1.2).



**Schema 3.1.2** Kondensation des Diamins mit Salicylaldehyd.

Ausgangsbasis für das Amin **4** stellt die käuflich zu erwerbende Undecensäure **7** dar. Diese wird über die Zwischenstufe des Säurechlorids **8** zum Undecensäureamid **9** umgesetzt.

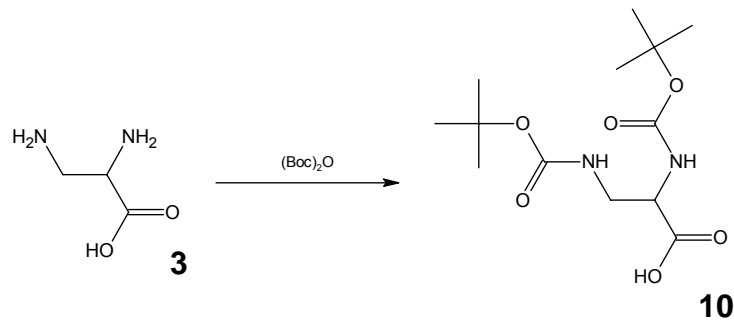
Das Amid **9** wird anschließend mit  $\text{LiAlH}_4$  selektiv am Carbonyl-C-Atom zum 1-Aminoundec-10-en **4** reduziert. Die Doppelbindung wird dabei nicht angegriffen. Das 1-Aminoundec-10-en ist ebenfalls bereits literaturbekannt [26].



**Schema 3.1.3:** Geplanter Reaktionsweg zur Darstellung von 1-Aminoundec-10-en.

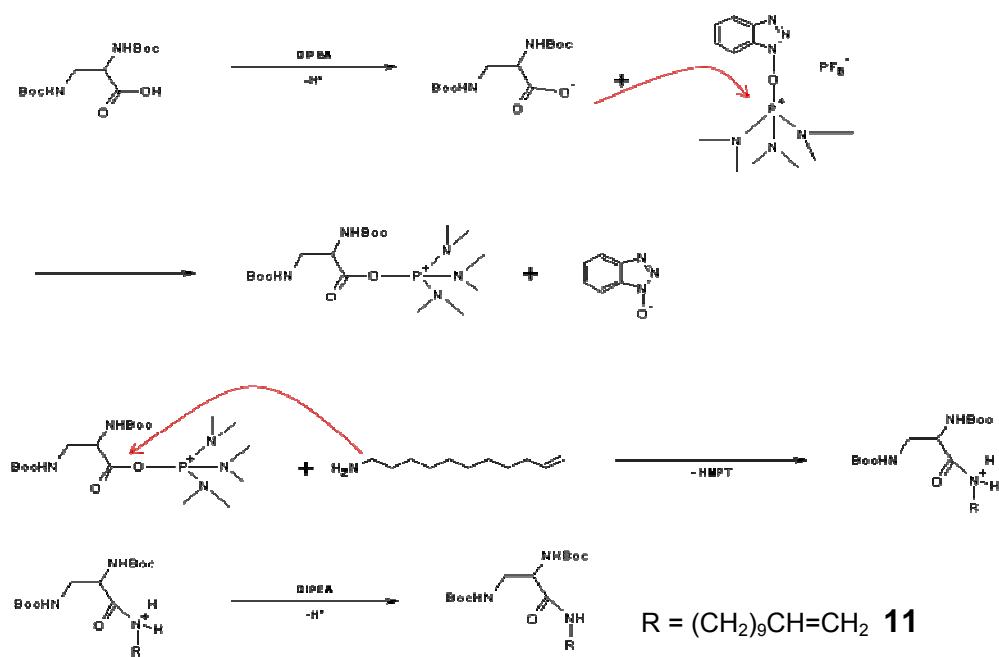
Vor der Kupplung mit dem Amin **4** müssen die Aminogruppen des DAP **3** vor einer inter- und intramolekularen Amidbildung mit der DAP-Carbonsäurefunktion geschützt

werden (Schema 3.1.4). Dies soll mit Hilfe von Boc-Schutzgruppen geschehen. Das resultierende Diboc-DAP **10** ist bereits in der Literatur beschrieben [27].



**Schema 3.1.4:** Schützen von DAP **3**.

Nach Kuppeln von **4** mit DAP unter Zusatz des Hilfsreagenz' Benzotriazolyl-oxytris-[dimethylamino]-phosphoniumhexafluorophosphat (BOP) kann das *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid **11**, ein 1,2-Diamin mit C11-Alkenylkette erhalten werden. Der Reaktionsmechanismus verläuft bei starken Nucleophilen wahrscheinlich über ein Phosphonium-Intermediat und anschließender Substitution des Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) durch das Amin (Schema 3.1.5) [28].



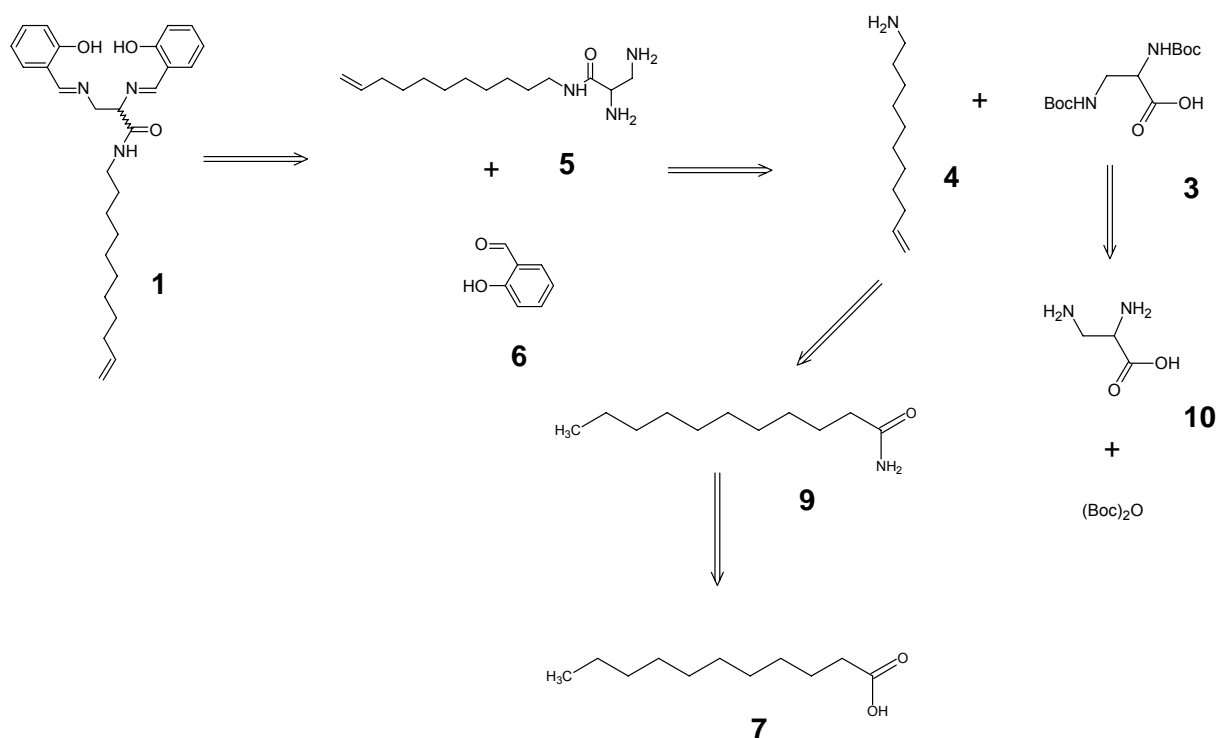
**Schema 3.1.5:** Reaktionsmechanismus der Kupplung mit BOP nach [28].

In der Literatur werden weitere Reaktionsmechanismen diskutiert, die über die Zwischenstufen eines symmetrischen Anhydrids oder eines aktivierten

Benzotriazolelester ablaufen [29]. Der Reaktionsweg hängt dabei von der Nucleophilie des eingesetzten Amins ab. Die Darstellung eines Esters ist ebenfalls möglich [24]. Aufgrund der höheren chemischen Stabilität des Amids im Vergleich zu einem Ester wird hier jedoch die Bildung eines Amids bevorzugt.

Anschließend sollen die Schutzgruppen wieder entfernt werden, um eine Kondensation mit dem Salicylaldehyd **6** zum gewünschten Liganden **1** zu ermöglichen.

In Schema 3.1.6 ist die komplette Retrosynthese zur Darstellung des Liganden **1** wiedergegeben.



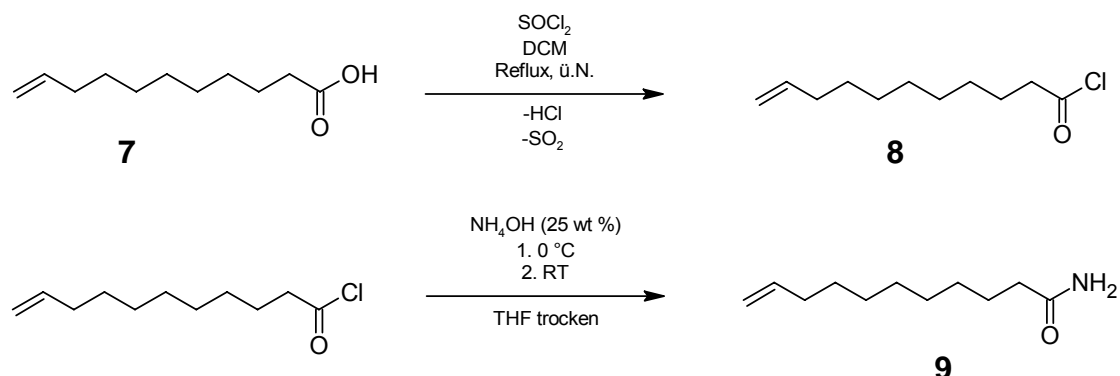
**Schema 3.1.6:** Retrosynthetische Überlegungen zur Darstellung von **1**.

Salen **2** besitzt eine Spiegelebene, die durch die zentrale C-C-Bindung der C2-Brücke gelegt werden kann. Diese entfällt in **1**. Die beiden Salicylaldehydschiffbasen sind nicht mehr chemisch äquivalent und sollten deshalb in NMR-Experimenten unterschiedliche Signale erzeugen.

## 3.2 Synthese und Charakterisierung des Liganden *N,N*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid **1**

### 3.2.1 Synthese von Undecensäureamid **9**

Die Synthese (Schema 3.2.1) des Undecensäureamids **9** wurde nach einer Variante von Dobashi *et al.* durchgeführt [25]. Dabei wurde aufgrund der Toxizität von Benzol THF als Lösemittel eingesetzt. Weiterhin wurde eine wässrige Ammoniumhydroxidlösung statt trockenem, aggressiven Ammoniakgas verwendet. Die Umsetzung der Undecensäure **7** verläuft in zwei Stufen über das Undecenoylchlorid **8** und anschließender Ammonolyse.



Schema 3.2.1: Darstellung von **9**.

Nach Umkristallisation des Reaktionsproduktes aus einem Gemisch aus Dichlormethan, Chloroform und n-Hexan erhält man ein NMR-reines Produkt in guter Ausbeute, das für die weitere Umsetzung geeignet ist. Die Ausbeute ist jedoch etwas niedriger als in der Literatur [25]. Gründe dafür könnten im geänderten Reaktionsverlauf liegen.

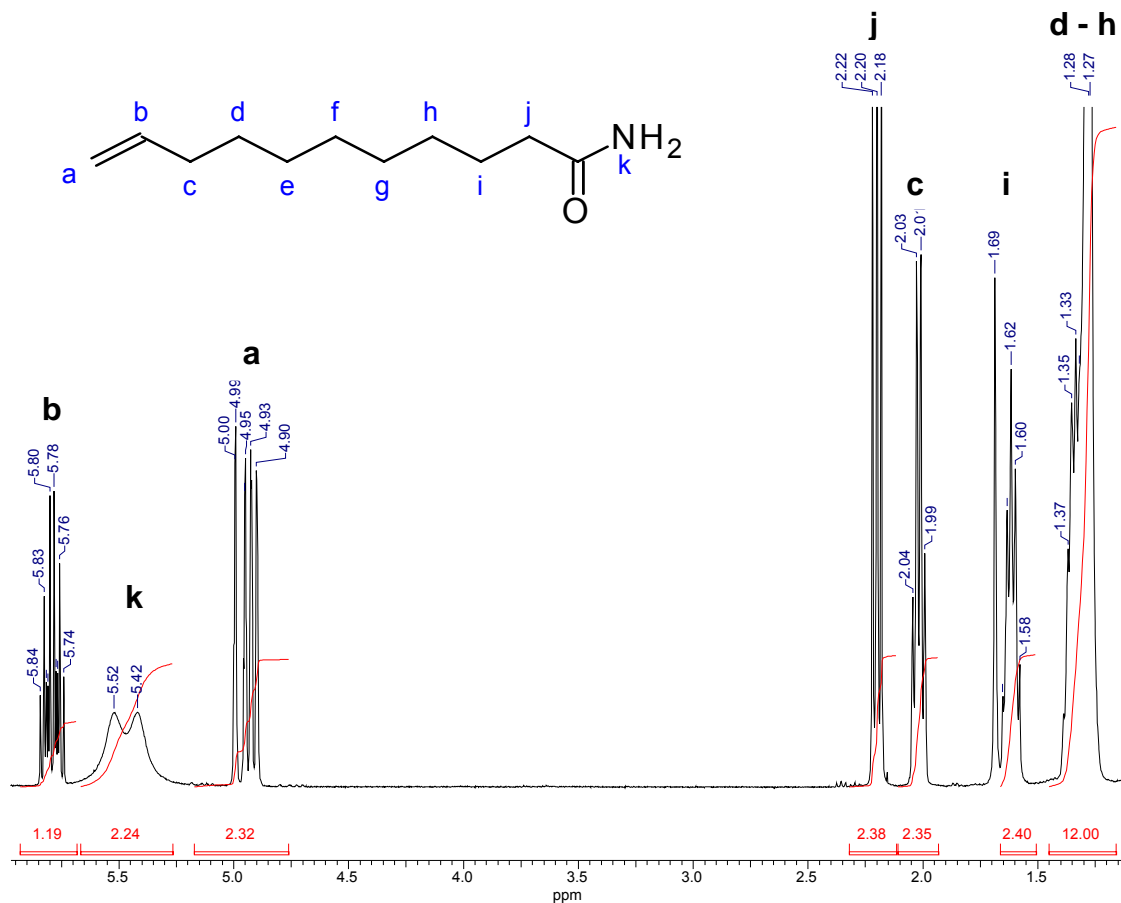
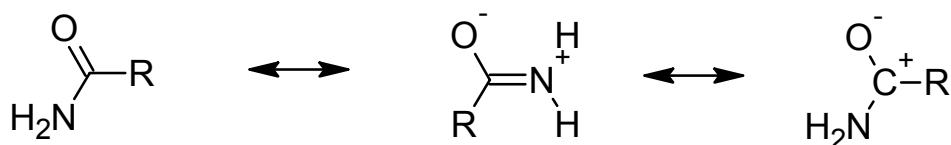


Abb. 3.2.1:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400,16 MHz) von Undecensäureamid **9**.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 3.2.1) zeigt bei 4,8-5,8 ppm die typischen tieffeldverschobenen Signale **a** und **b** einer endständigen Doppelbindung als Multipletts [30]. Dabei lässt sich aufgrund der Integrale das Signal **a** den Protonen des terminalen Kohlenstoffatoms zuordnen. Die zwei breiten Singulets bei 5,52 ppm und 5,42 ppm werden von den Amidprotonen erzeugt. Die Signale sind vermutlich wegen Austauschreaktionen verbreitert. Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung des Stickstoffes erscheinen sie ebenfalls bei tiefem Feld. Die zwei Protonen der Amidgruppe sind wegen des partiellen Doppelbindungscharakters der C-N Bindung und der daraus resultierenden gehinderten Rotation chemisch nicht äquivalent und ergeben bei der Messtemperatur des NMR-Spektrometers ( $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$ ) zwei separate Signale. Schema 3.2.2 zeigt die mesomeren Grenzstrukturen des Amids, die für die Hinderung der Rotation verantwortlich sind.





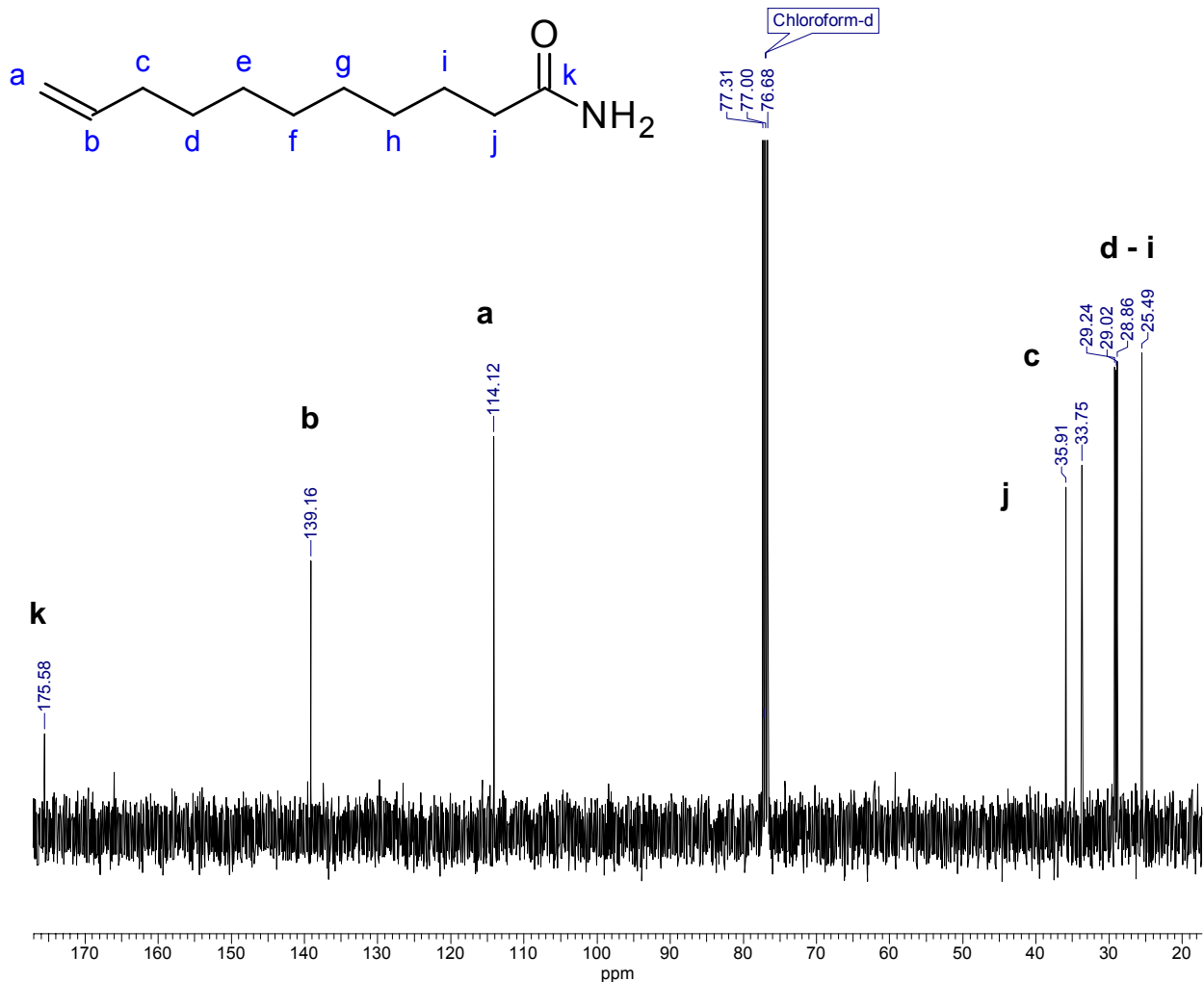
Schema 3.2.2: Mesomere Formen eines Carbonsäureamids.

Im Fall von DMF als Amid und bei höheren Temperaturen erfolgt die Rotation so schnell, dass die zwei Amidprotonen wieder äquivalent werden und nur noch ein Signal ergeben [31]. Aus zeitlichen Gründen wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine Temperatur-Abhängigkeit der NMR-Spektroskopie untersucht.

Bei hohem Feld zwischen 1,27 und 1,37 ppm erscheinen die Signale der 12 Protonen der Methylengruppen **d-h** der Alkenylkette. Das Triplet bei 2,20 ppm wird von den Wasserstoffatomen des  $\alpha$ -C-Atoms **j** erzeugt. Diese sind im Vergleich zu den benachbarten Protonen der Methylengruppen durch die elektronenziehende Wirkung der Amidgruppe stärker entschirmt und weisen daher eine höhere chemische Verschiebung auf. Die H-Atome des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms **i** erzeugen das Signal bei 1,60 ppm und spalten als Quintett auf. Die Protonen am Kohlenstoffatom **c** erscheinen als Quartett bei 2,02 ppm ( $J_{H,H} = 6,82$  Hz) und damit bei höheren chemischen Verschiebungen als die Protonen des Alkenylrestes **d-h**, die im Spektrum ein komplexes Multiplett ergeben. Die Verschiebung der Protonen an **c** liegt vermutlich an der höheren Elektronegativität des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms der Doppelbindung. Dieses zieht Elektronen von der benachbarten Methylengruppe ab und entschirmt diese dadurch. Das Signal bei 1,69 ppm wird durch Wasser aus dem Lösemittel erzeugt. Die gemessenen chemischen Verschiebungen stimmen mit den Werten, die von Dobashi *et al.* ermittelt wurden [24], gut überein. Die Darstellung des Produktes **9** wird bestätigt.

Auch alle Signale des  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.2.2) lassen sich dem Produkt **9** zuordnen. Das Kohlenstoffatom der Amidgruppe **k** erscheint aufgrund des -I-Effekt des Sauerstoff- und Stickstoffatoms sowie des -M-Effektes des Sauerstoffatoms bei tiefem Feld (175,5 ppm). Die zwei Signale bei 139,2 ppm und 114,1 ppm entsprechen den Doppelbindungskohlenstoffatomen **a** und **b** [30]. Dabei wird mit Hilfe des *dept* (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)-Spektrums (Abb. 6.1.1) das Signal bei 114,12 ppm dem endständigen Kohlenstoffatom **a**

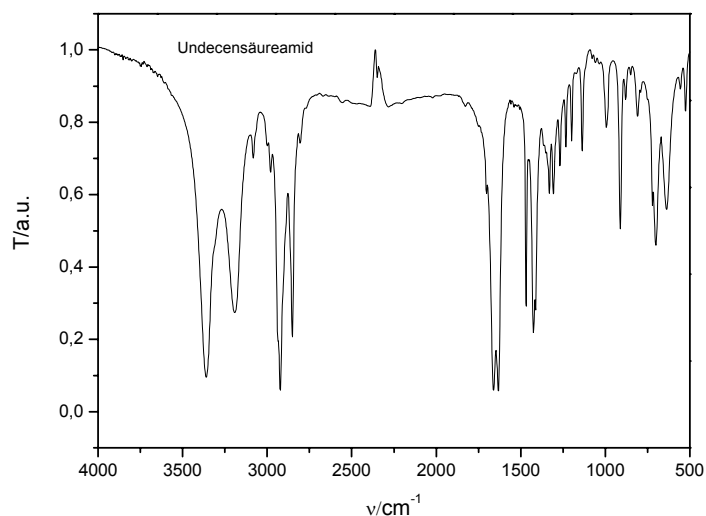
zugeordnet. Die Lage der restlichen Kohlenstoffatome sind der Abbildung 3.2.2 zu entnehmen.



**Abb. 3.2.2:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 100,62 MHz) von Undecensäureamid **9**.

Im IR-Spektrum (Abb. 3.2.3) sind typischen Banden der funktionellen Gruppe eines Carbonsäureamids sichtbar [32]. Die intensitätsstarken und scharfen Banden bei  $1661$  und  $1632\text{ cm}^{-1}$  werden durch die Carbonylabsorption der Amidgruppe erzeugt. Bei  $3360$  und  $3191\text{ cm}^{-1}$  finden sich die ebenfalls starken Banden der N-H-Valenzschwingung.

Die negative Bande bei  $2253\text{ cm}^{-1}$  lässt sich durch unterschiedliche  $\text{CO}_2$ -Konzentration bei Hintergrund- und Probenmessung erklären.

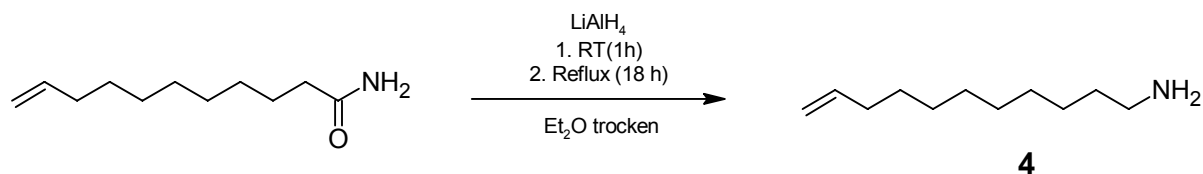


**Abb. 3.2.3:** IR-Spektrum (KBr) von Undecensäureamid **9**.

Im Fast Atom Bombardment (FAB)-Massenspektrum erscheint der  $[M+H]^+$  Peak bei 184 m/z und stellt zugleich den Basispeak dar. Dies bestätigt die erfolgreiche Umsetzung der Undecensäure **7** zum Produkt **9**. Weiterhin ist die Abspaltung von Ammoniak über den Peak bei 167,2 m/z und die anschließende Abspaltung der C=O-Gruppe über das Signal bei 139 m/z zu beobachten.

### 3.2.2 Darstellung von 1-Aminoundec-10-en **4**

Die Reduktion des Undecensäureamid **9** mit  $LiAlH_4$  zum 1-Aminoundec-10-en **4** ist literaturbekannt [26] (Schema 3.2.3). Neben dem öligen, farblosen Produkt entstehen als Nebenprodukte Aluminiumhydroxide. Diese lassen sich aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit leicht mit Wasser auswaschen. Auch die Ausbeute dieser Reaktion ist mit 60% gut. Vermutlich adsorbiert jedoch ein Teil des entstandenen Amins auf den Aluminiumhydroxidteilchen und führt so zu Ausbeuteverlusten. Deshalb ist darauf zu achten, die Reaktion in einer ausreichenden Menge Lösemittel durchzuführen.



Schema 3.2.3: Reduktion von **9** zu **4**.

Es besteht die Möglichkeit, die Reaktion in THF durchzuführen [26]. In diesem Solvens löst sich das Carbonsäureamid **9** besser als in Diethylether. Der Nachteil bei Verwendung von THF ist allerdings die schlechte Phasentrennung der wässrigen und organischen Phase beim Auswaschen, auch nach Zugabe von Ammoniumchlorid. Daher wurde Diethylether als Lösungsmittel für diese Reaktion bevorzugt.

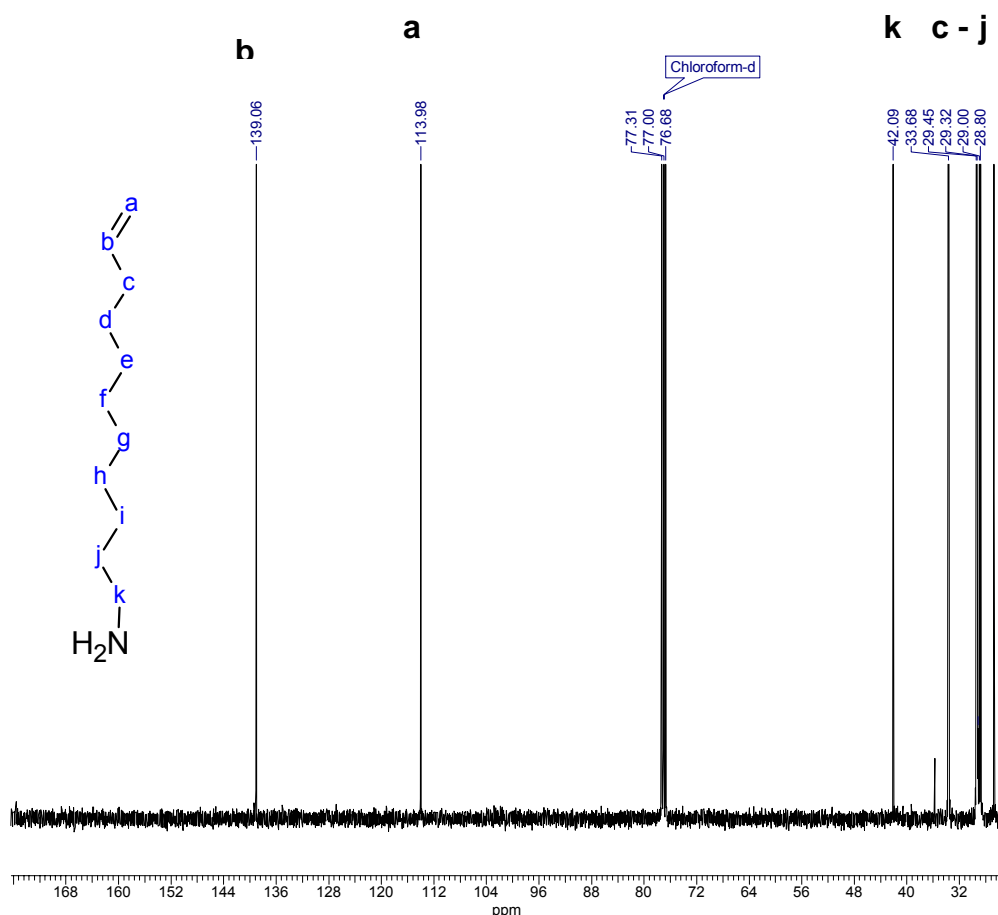
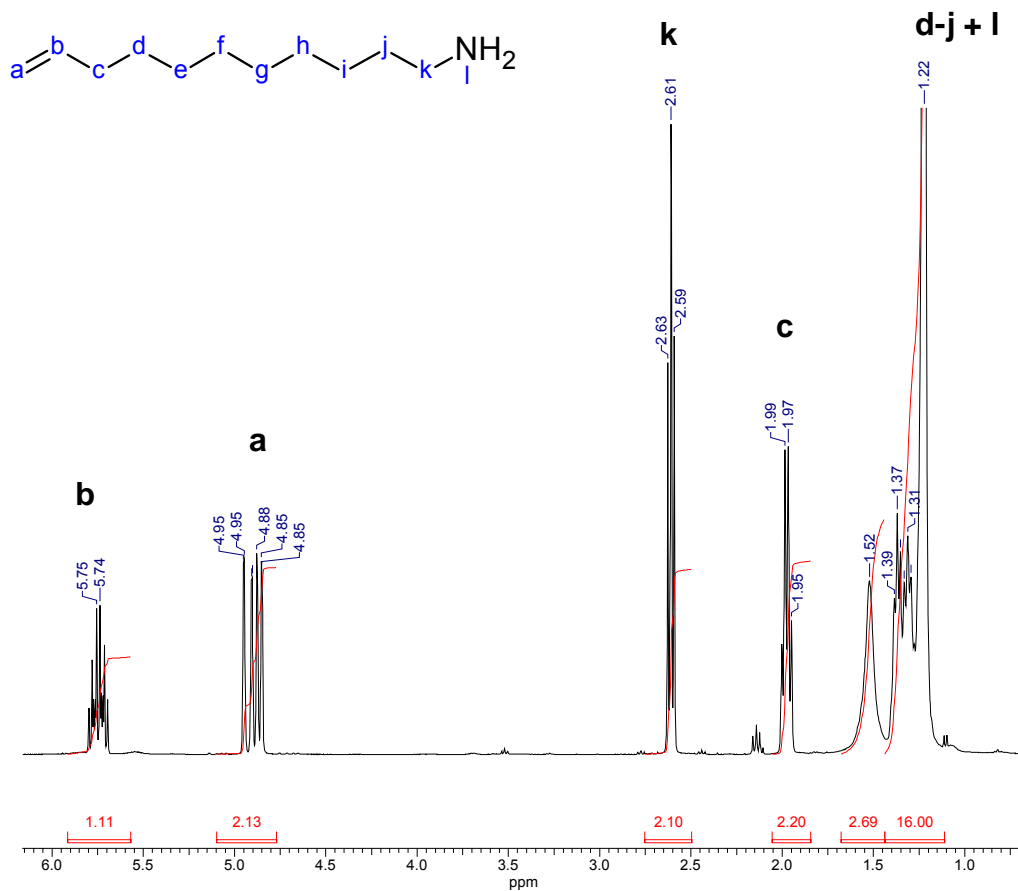


Abb. 3.2.4:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 100,62 MHz) von 1-Aminoundec-10-en **4**.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.2.4) ist das Signal des Amid-Kohlenstoffatoms nicht mehr sichtbar. Stattdessen erscheint bei 42,90 ppm ein neues Signal. Dieses ist dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom **k** zuzuordnen. Es ist im Vergleich zu den restlichen Kohlenstoffatomen der Alkenylkette etwas zu tieferem Feld verschoben, jedoch sehr

viel weniger, als dies bei dem Kohlenstoffatom des Amids **9** in Abb. 3.2.2 der Fall war. Der Grund dafür liegt in der geringeren elektronenziehenden Wirkung der Aminogruppe aufgrund des fehlenden Sauerstoffatoms im Vergleich zur Amidgruppe. Die Signale der Doppelbindung **a** und **b** bei 113,98 und 130,96 ppm sind nach wie vor vorhanden, was eine selektive Reduktion des Carbonylkohlenstoffatoms durch  $\text{LiAlH}_4$  beweist. Auch die restlichen Signale sind nahezu identisch zu denen im Spektrum des Undecensäureamids **9**.



**Abb. 3.2.5:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400,16 MHz) von 1-Aminoundec-10-en **4**.

Auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 3.2.5) sind keine Signale des Eduktes mehr sichtbar. Die Signale der Protonen der Aminogruppe **l** werden von denen der Methylengruppen **d-j** überlagert. Die Integration der Signale von 1,22 bis 1,37 ppm ergibt insgesamt eine Anzahl von 16 Protonen. Davon werden 14 Wasserstoffatome den Methylengruppen zugerechnet. Die zwei verbleibenden Protonen entsprechen der Aminogruppe. Diese Zuordnung stimmt mit Angaben in der Literatur überein [26].

Das breite Signal bei 1,52 ppm ist auf Wasser zurückzuführen, welches nicht komplett aus der Lösung entfernt werden konnte oder aus dem Lösemittel stammt. Die Lage der weiteren Signale unterscheidet sich wiederum nicht signifikant vom Spektrum des Undecensäureamids. Insbesondere die zwei Doppelbindungssignale **a** (4,88 ppm) und **b** (5,74 ppm) erscheinen bei ähnlicher chemischer Verschiebung wie im Edukt. Die Protonen des  $\alpha$ -C-Atoms **k** bei 2,61 ppm spalten aufgrund der Kopplung mit den zwei Protonen **j** als Triplett auf. Die Kopplungskonstante beträgt 7,07 Hz, was einer typischen  $^3J_{H,H}$ -Kopplung entspricht. Die der Doppelbindung benachbarte Methylengruppe koppelt mit dem Proton der Methingruppe und den zwei Protonen einer Methylengruppe und spalten zu einem Quartett bei 1,97 ppm auf ( $^3J_{H,H}$ -Kopplung Kopplungskonstante: 6,82 Hz).

Im FAB-Massenspektrum zeigt sich der  $[M+H]^+$ -Peak bei dem erwarteten Wert von 170 m/z. Eine signifikante Fragmentierung ist nicht zu beobachten.

Auch das IR-Spektrum (Abb. 3.2.6) bestätigt die Entstehung des gewünschtenamins **4**. Dies wird vor allem durch den Wegfall der C=O Valenzschwingung bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  deutlich. Die mittelstarke, breite, doppelschultrige Bande bei  $3370\text{ cm}^{-1}$  kann der asymmetrischen und der symmetrischen N-H Valenzschwingung zugeordnet werden. Sie unterscheidet sich damit von den Banden der N-H Valenzschwingungen des Edukts, die intensitätsstark und scharf sind. Die zwei starken Banden bei  $2924$  und  $2854\text{ cm}^{-1}$  werden von der Valenzschwingung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen erzeugt.

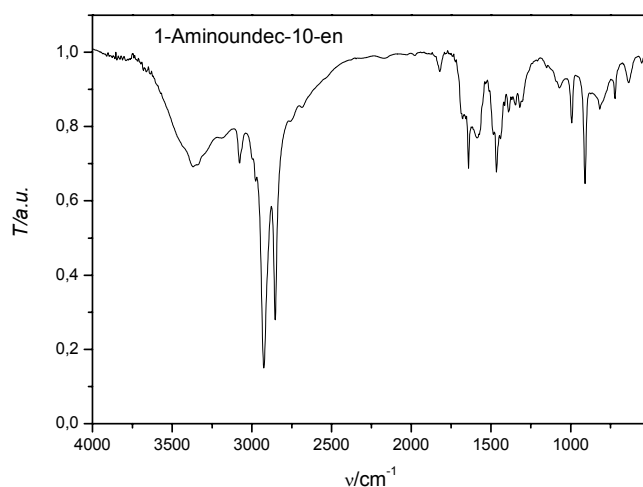


Abb. 3.2.6: IR-Spektrum (KBr) von 1-Aminoundec-10-en **4**.

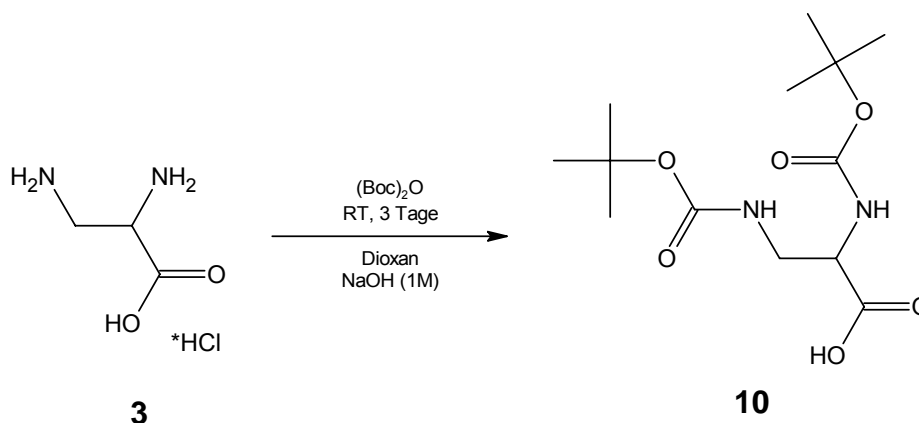
Nach erfolgreicher Reduktion soll das resultierende Amin **4** nun an den C3-Baustein Diaminopropionsäure (DAP) **3** gebunden werden.

### 3.2.3 Synthese von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäure-*N*-undecenylamid **11**

Die Synthese von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundecenylamid **11** erfolgte durch eine Kupplung von 1-Aminoundec-10-en **4** mit 1,2-Diaminopropionsäure **3**. Dabei wird der unsymmetrische C3-Baustein mit dem Amin **4** mittels einer Amidkupplung verknüpft. Vor der Kupplung müssen die beiden freien Aminogruppen der Diaminopropionsäure **3** geschützt werden, um eine intermolekulare Kupplung bzw. Oligo- oder Polymerisation zu vermeiden.

#### 3.2.3.1 Synthese von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäure **10**

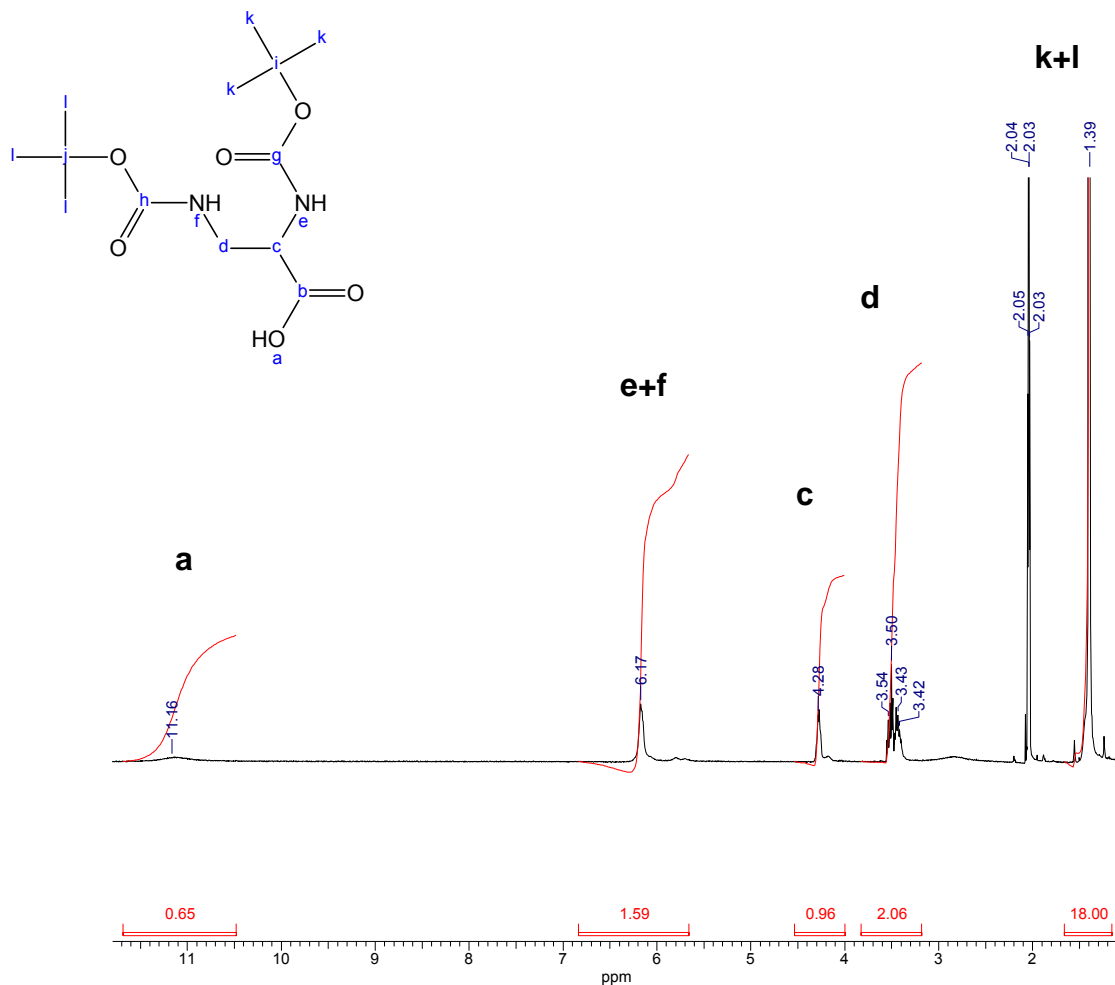
Als Schutzgruppe wurde die *tert*-Butyloxycarbonylgruppe (Boc)-Gruppe, eine gängige Schutzgruppe für Aminogruppen, verwendet (Schema 3.2.4), die über Di-*tert*-butyldicarbonat ((Boc)<sub>2</sub>O) eingeführt wird.



Schema 3.2.4: Reaktion von **3** mit (Boc)<sub>2</sub>O

Die Reaktion wurde nach einer Variante von Takashima *et al.* durchgeführt [27]. Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit von einem auf drei Tage wird die Ausbeute des farblosen Feststoffs von 62% auf 80% erhöht. Nach Umkristallisation aus einem Gemisch von Ethylacetat und Hexan erhält man ein NMR-reines Produkt.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist in Abbildung 3.2.7 dargestellt und entspricht weitgehend dem in der Literatur beschriebenen [27]. Die Signale der C2-Brücke erscheinen als Multipletts bei 3,43 ppm **d** (Methylenprotonen) und 4,28 ppm **e** (Methinproton). Die Zuordnung erfolgt aufgrund der Integration. Dabei wird das Signal bei 3,43 ppm von zwei Protonen erzeugt. Diese Zuordnung der Signale der C2-Brücke stimmt nicht mit der in der Literatur überein. Dort waren keine detaillierten Interpretationen der Spektren vorgenommen worden. Bei tiefem Feld (11,16 ppm) erscheint das Proton **a** der Hydroxylgruppe als breites Singulett. Die Protonen **e** und **f** an den Stickstoffatomen der Urethangruppen erzeugen ein Signal bei 6,17 ppm. Die Integrale der Hydroxyl- sowie der Urethangruppen sind vermutlich wegen des Austauschs untereinander und mit Wasser aus dem Lösemittel erniedrigt. Aufgrund der fehlenden Spiegelebene im Diboc-DAP **10** lassen sich die Protonen **k** und **l** der *tert*-Butylgruppen nicht ineinander überführen und sind somit chemisch nicht äquivalent. Sie erzeugen deshalb zwei Singulett bei 1,40 und 1,39 ppm.



**Abb. 3.2.7:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Aceton-D<sub>6</sub>, 400,16 MHz) von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäure **10**.



Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.2.8) von **10** wurde aus Löslichkeitsgründen in Methanol-D<sub>4</sub> gemessen. Dabei handelt es sich um eine andere Probe als die, von der das  $^1\text{H}$ -Spektrum bestimmt wurde. Sie weist noch Spuren des Eduktes  $(\text{Boc})_2\text{O}$  (Signale bei 27,57 ppm) auf. Bei tiefem Feld erscheinen die Signale des Carboxylkohlenstoffatoms **a** (174,26 ppm) und der Urethankohlenstoffatome **d** und **e** (158,4 und 157,7 ppm). Aufgrund ihrer chemischen Nichtäquivalenz ergeben die zwei Urethankohlenstoffatome ebenso wie die beiden quartären Kohlenstoffatome **f** und **g** (80,86 + 80,61 ppm) jeweils zwei Signale. Der intensitätsstarke Peak **h** bei 28,48 ppm wird von den Methylgruppen der Boc-Schutzgruppen erzeugt. Die zwei Kohlenstoffatome der C2-Brücke, **b** und **c**, treten bei 55,23 ppm und 42,46 ppm in Resonanz. Dabei besitzt das Signal der Methingruppe (ungerade Protonenanzahl) im *dept*-Spektrum dieselbe Ausrichtung wie das Signal der Methylgruppen **h** (ebenfalls ungerade Protonenanzahl). Auf diese Weise kann das Signal bei 55,23 ppm eindeutig dem Kohlenstoffatom der Methingruppe zugeordnet werden.

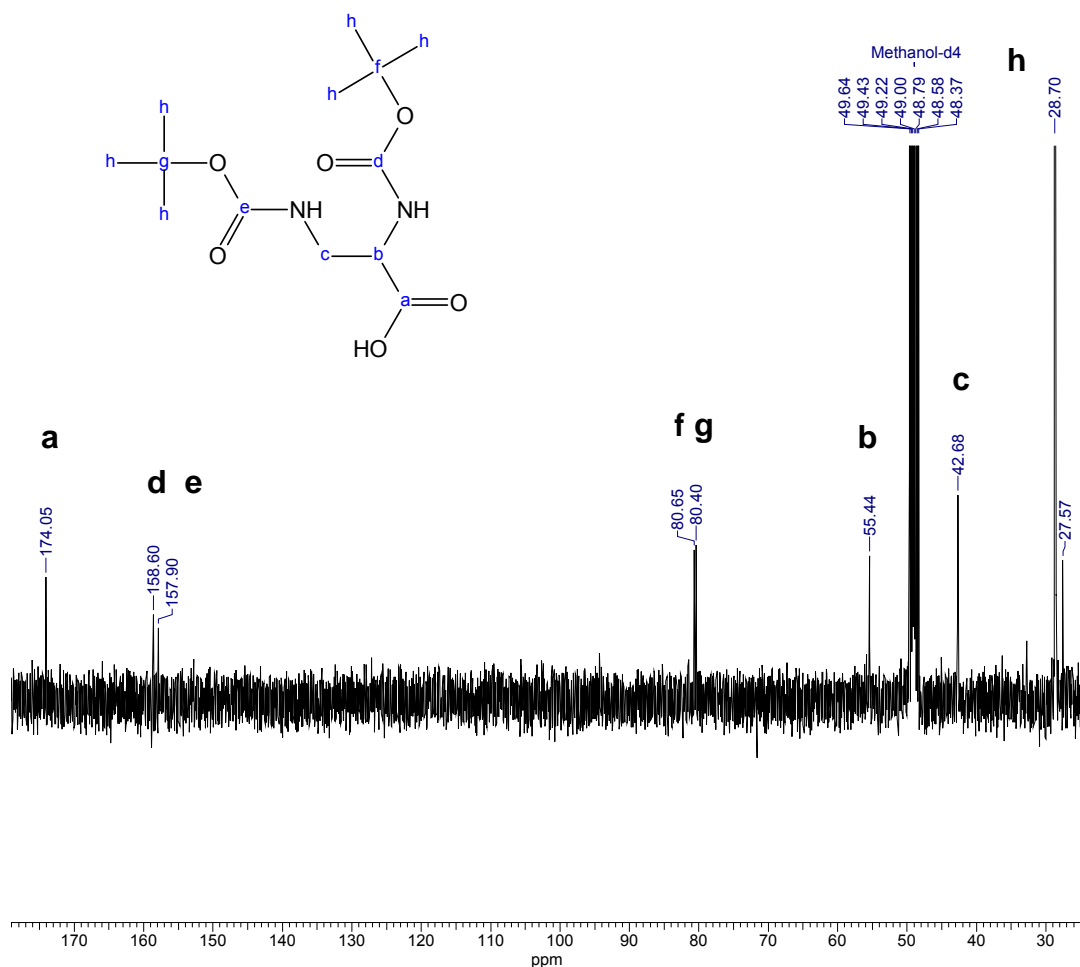
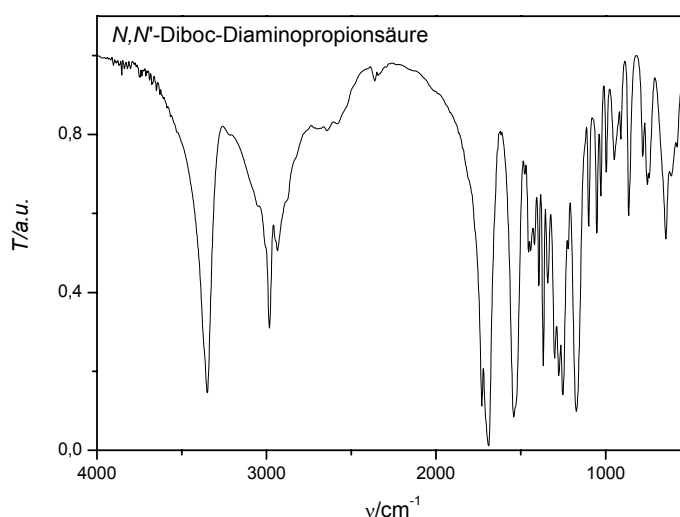


Abb. 3.2.8:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Methanol-D<sub>4</sub>, 100,62 MHz) von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäure **10**.

Das IR-Spektrum von **10** ist in Abbildung 3.2.9 wiedergegeben. DAP **3** bildet intramolekulare Zwitterionen, da es im ungeschützten Zustand als Monohydrochlorid vorliegt. Daher würde man für **3** Banden einer C=O-Valenzschwingung der Carboxylat-Ionen erwarten. Diese würden im Bereich zwischen 1610 und 1550  $\text{cm}^{-1}$  zu finden sein [31]. Die Carbonylschwingung einer undissoziierten Carbonsäure erscheint bei höheren Wellenzahlen. Somit kann die starke, scharfe Bande bei 1690  $\text{cm}^{-1}$  der Carbonylvalenzschwingung der Carbonsäure zugeordnet werden und liefert damit einen Hinweis auf eine erfolgreiche Entschützung. Die starke Bande bei 1730  $\text{cm}^{-1}$  wird durch die C=O Valenzschwingung der Urethangruppen verursacht [31]. Weiterhin erscheinen die Banden der N-H-Valenzschwingung (3349  $\text{cm}^{-1}$ ), der CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Valenzschwingung (2982 und 2935  $\text{cm}^{-1}$ ) sowie der CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung (1542  $\text{cm}^{-1}$ ) im Spektrum.



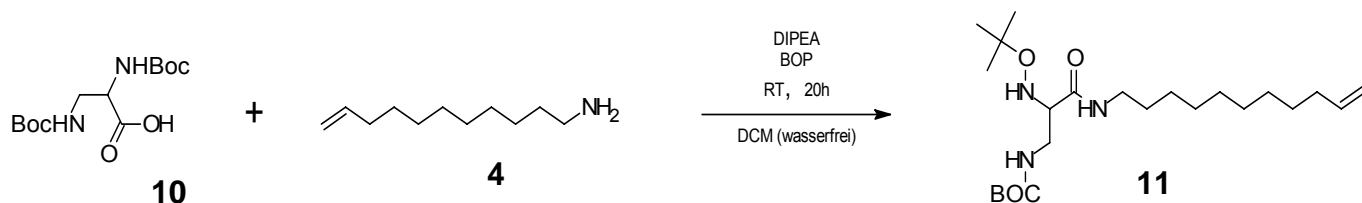
**Abb. 3.2.9:** IR-Spektrum (KBr) von *N,N'*-Diboc-Diaminopropionsäure **10**.

Das FAB-MS im positiven Modus lieferte keinen Produktpeak. Wahrscheinlich wird durch die Protonierung der Carbonsäure im Massenspektrometer sofort  $\text{CO}_2$  abgespalten. Um dies zu vermeiden, wurde ein FAB-Massenspektrum im negativen Modus gemessen. Das  $[\text{M}-\text{H}]^-$ -Signal erscheint wie erwartet bei 303 m/z. Ein signifikantes Fragmentierungsmuster ist nicht zu beobachten.

### 3.2.3.2 Synthese von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid **11**

Nachdem die zwei Aminogruppen der Diaminopropionsäure **3** geschützt wurden, erfolgte im nächsten Schritt die Kupplung der *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäure **10** mit 1-Aminoundec-10-en **4**. Als Kupplungsreagenz wurde das Benzotriazolylxytris(dimethylamino)-phosphoniumhexafluorophosphat (BOP) gewählt. Dessen Vorteil liegt darin, dass im Gegensatz zur Aktivierung mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) keine Harnstoffderivate sondern nur wasserlösliche Nebenprodukte anfallen. Bei DCC entsteht durch Addition der Carbonsäure ein *o*-Acylisoharnstoff. Dieser kann durch eine [1,3]-Umlagerung in *N*-Acylharnstoff umgewandelt werden. Dabei handelt es sich um ein Amid-Derivat und deshalb kein Acylierungsmittel mehr. Dies führt damit zu einem Verlust an Produkt. [33].

BOP nützt die Oxophilie des Phosphors aus, um die Carbonsäure für die Kupplung mit dem Amin zu aktivieren. Ein Nachteil bei der Kupplung mit BOP ist, dass Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Nebenprodukt entsteht. Die Schwierigkeit besteht darin, HMPT aus der organischen Lösung auszuwaschen. Es ist aufgrund seiner Polarität (P=O und P-N Bindung) gut in Wasser, jedoch wegen seiner sechs Methylgruppen ebenfalls gut in unpolaren organischen Lösemitteln löslich. Deshalb musste die organische Reaktionslösung sehr gründlich mit Wasser behandelt werden, um das HMPT vollständig aus der organischen Phase zu entfernen. Zudem ist HMPT hoch cancerogen [34].

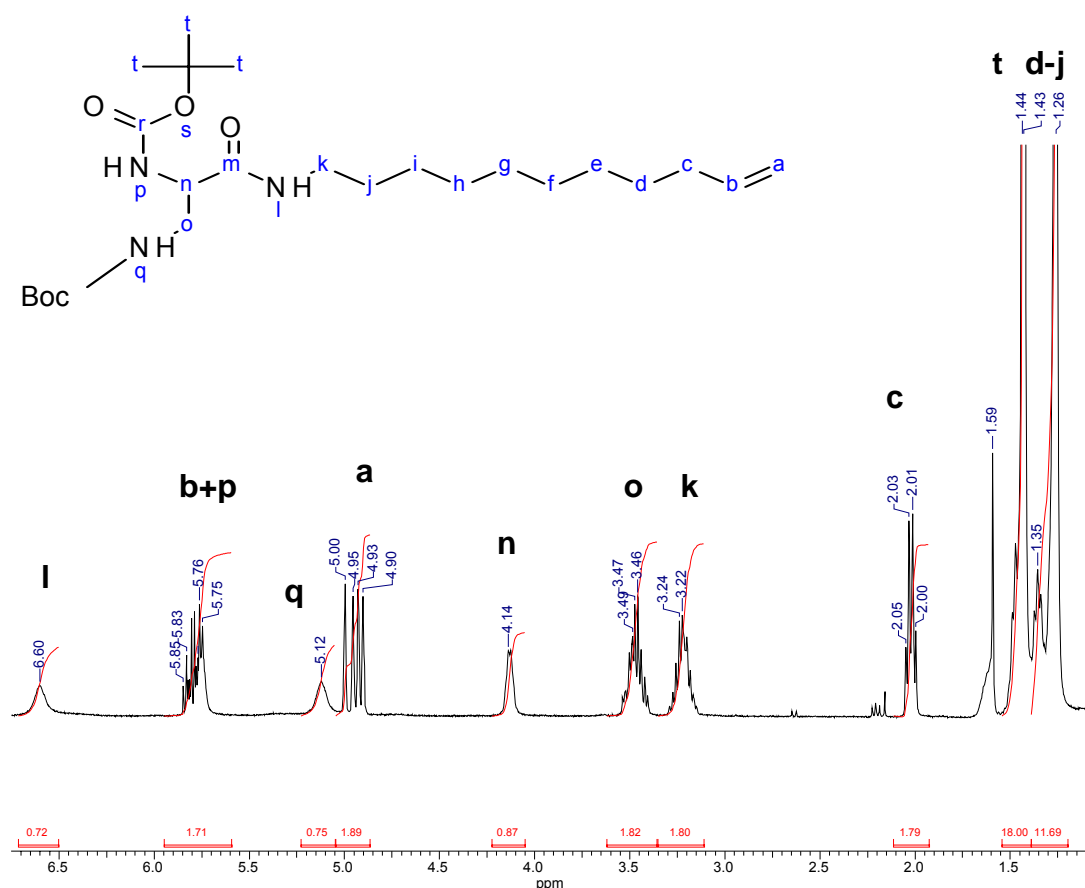


Schema 3.2.5: Kupplung von DibocDAP **3** mit 1-Aminoundec-10-en **4**.

Das gewünschte Produkt **11** wird im Rahmen der Aufarbeitung aufgrund seiner Polarität nach Zugabe von Hexan aus der Lösung analysenrein und in mittlerer Ausbeute ausgefällt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **11** ist in Abbildung 3.2.10 wiedergegeben. Das Proton der Amidgruppe **I** tritt als Singulett bei 6,59 ppm in Resonanz und bestätigt die

erfolgreiche Knüpfung einer Amidbindung. Bei einer chemischen Verschiebung von 1,26 - 1,36 ppm erscheinen die Signale der Methylengruppen **d-j**. Die zwei Singulett **t** und **t'** bei 1,44 und 1,43 ppm sind den Methylgruppen der Boc-Schutzgruppen zuzuordnen. Die Protonen der Doppelbindung **a** und **b** erzeugen, wie bei den vorangegangenen Stufen (siehe Abschnitte 3.2.1 und 3.2.2), Signale bei 4,95 und 5,77 ppm. Dabei ist das Signal der Aminogruppe **p** vom Multipllett **b** der Doppelbindung überlagert. Das Integral bestätigt diese Annahme. Das Signal bei 5,12 ppm ist den Protonen der zweiten Aminogruppe **q** zuzuordnen. Die Zuordnung der restlichen Signale aus dem 1D-Spektrum, vor allem der Signale der C2-Brücke ist nicht eindeutig. Deshalb wurde ein 2D-Experiment durchgeführt und die weitere Zuordnung mit Hilfe des  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrums (Abb. 3.2.11) vorgenommen. Hierbei werden auch Kopplungen über mehrere Bindungen (long range-Kopplungen) registriert.



**Abb. 3.2.10:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 400,16 MHz) von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid **11**.

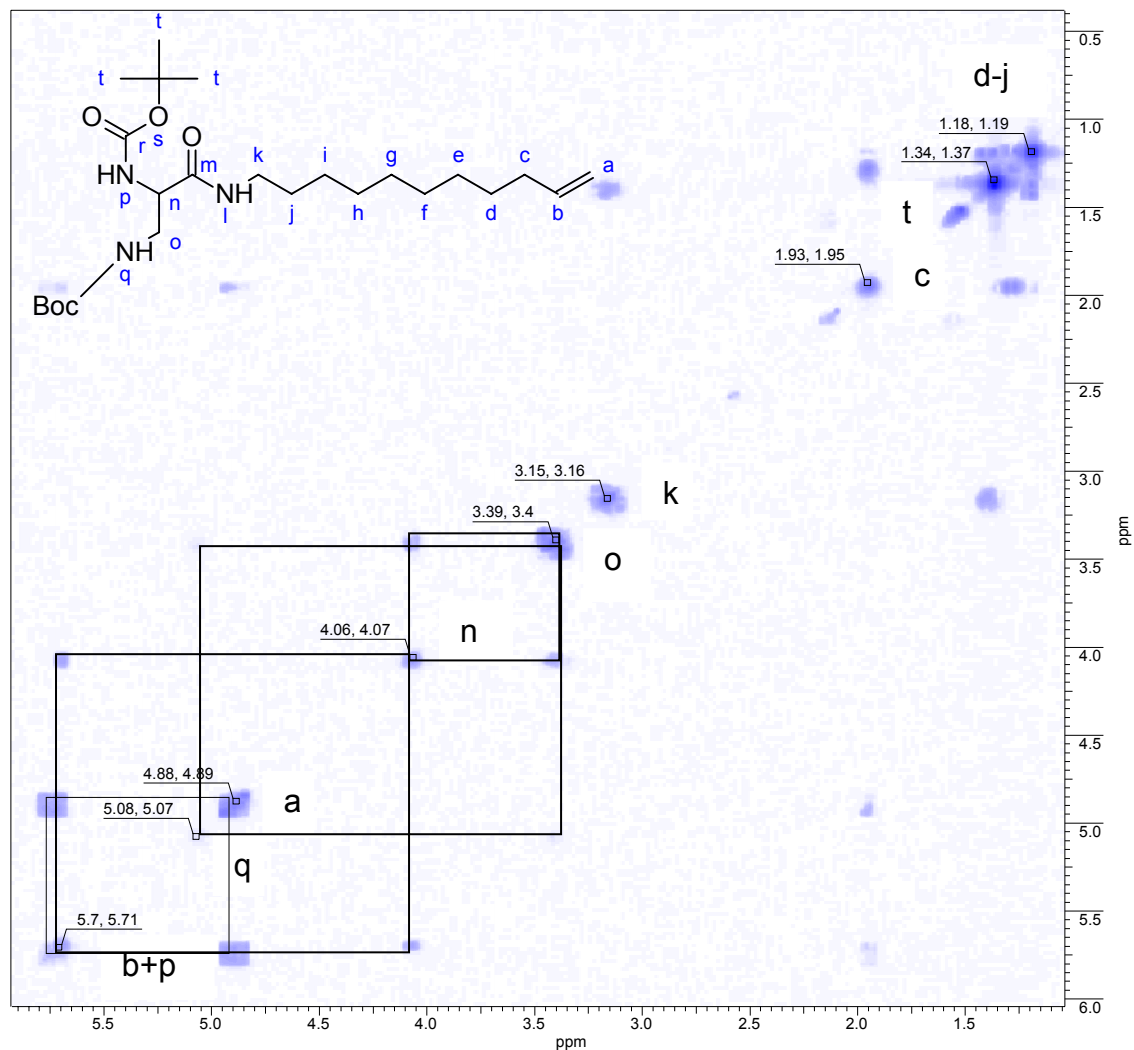


Abb. 3.2.11:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid 11.

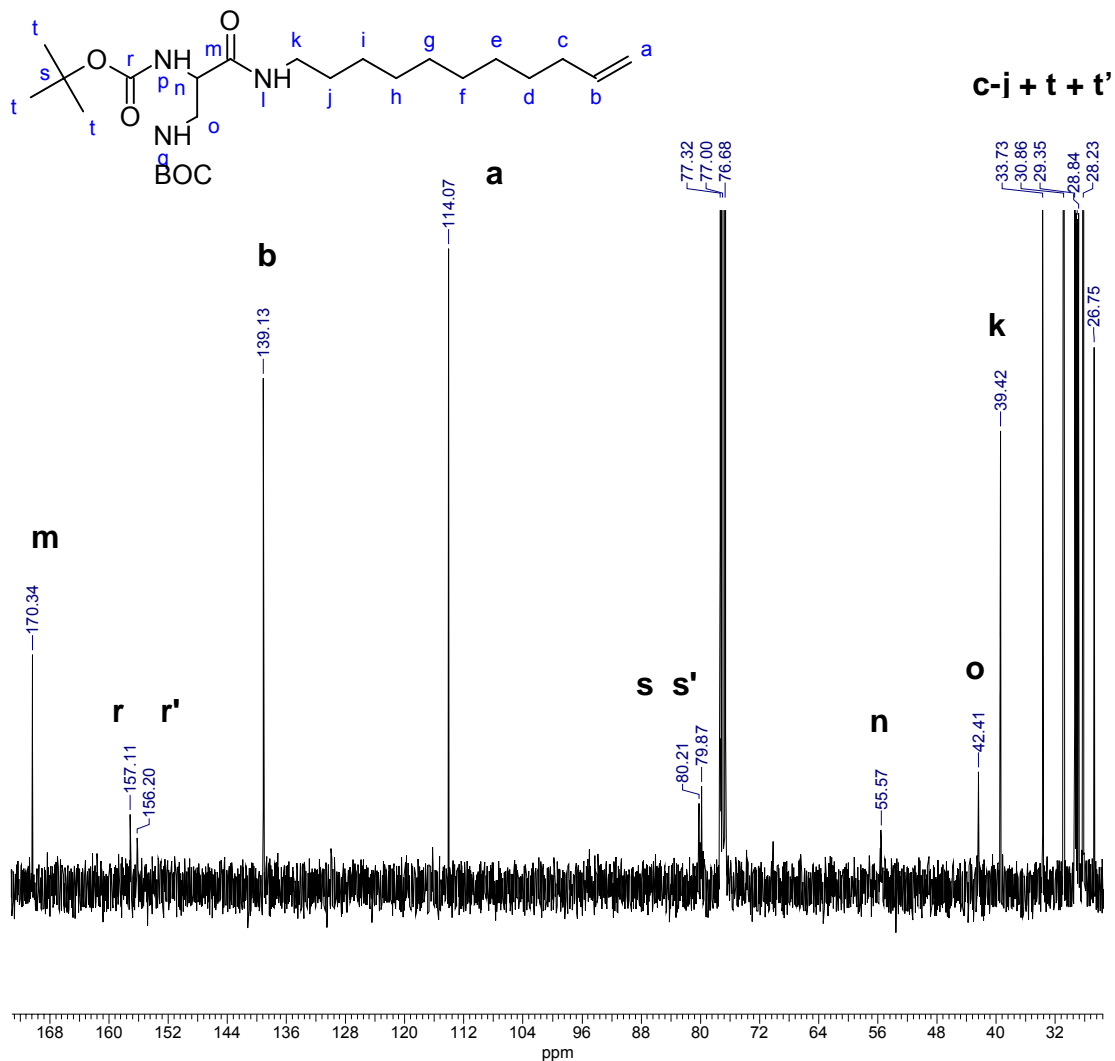
Die aus dem  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum bestimmten Kopplungen sind in Tabelle 3.1 wiedergeben.

Bei dem Signal 4,07 muss es sich aufgrund der Integration im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum um das Methinproton **n** der C2-Brücke handeln. Den Methylenprotonen **o** der C2-Brücke wird daher aufgrund der Kopplung mit **n** das Signal bei 3,40 ppm zugeordnet. Durch diese eindeutige Identifikation der H-Atome in der C2-Brücke ist es nun auch möglich die zwei Aminogruppensignale eindeutig zu bestimmen. Das Methinproton **n** der C2-Brücke koppelt mit einem Proton bei 5,08 ppm. Damit handelt es sich um das Signal der Aminogruppe **p**. Für **q** verbleibt damit das Signal bei 3,24 ppm.

**Tabelle 3.2.1:** Kopplungen der Protonen von **11**, ermittelt über  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von *N,N*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid **11**.

Proton	Kopplung zu
a	b, c
b	a, c
c	a, b, d
k	j, i
n	o, p
o	n, q
p	n
q	o

Einen deutlichen Hinweis auf die erfolgreiche Produktbildung liefert im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.2.12) das Signal bei 170,34 ppm. Es wird durch das Proton der Amidgruppe **l** erzeugt und ist damit im Vergleich zum Proton der Carboxylatgruppe des Eduktes zu kleineren chemischen Verschiebungen verlagert. Die stärkere Entschirmung der Carboxylatgruppe lässt sich auf den größeren elektronenziehenden Effekt des Sauerstoffs im Gegensatz zum Stickstoffatom zurückführen. Weiterhin erhöht der Stickstoff im Amid die Elektronendichte am Amidkohlenstoffatom **l** wegen seinem, im Vergleich zum Sauerstoff, stärkeren +M-Effekt. Die Signale der beiden quartären Kohlenstoffatome **r** und **r'** (157,11 und 156,20 ppm), der zwei C-Atome der Urethangruppen **s** und **s'** (80,21 und 79,87 ppm) sowie die der zwei Kohlenstoffatome der C2-Brücke **n** und **o** (55,57 und 42,41 ppm) verschieben sich nicht signifikant im Vergleich zum Edukt. Bei hohem Feld erscheinen die Signale der Methylgruppen **c-j**. Dabei ist der Peak bei 39,42 ppm dem  $\alpha$ -C-Atom **k** zuzurechnen, da es durch den -I-Effekt der Amidfunktion stärker entschirmt wird als die restlichen Kohlenstoffatome der Alkenylkette. Die intensivitätsstärksten Signale **t** und **t'** bei 28,23 ppm und 30,87 ppm werden durch die 18 Methylgruppen der beiden Boc-Gruppen erzeugt. Die Zuordnung erfolgt mit Hilfe des *dept*-Spektrum (siehe Abb. 6.1.3).



**Abb. 3.2.12:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 100,62 MHz) von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid **11**.

Das IR-Spektrum (Abb. 3.2.13) zeigt die Banden der N-H-,  $\text{CH}_2$ - und  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungen des Produktes **11**. Die Banden der Carbonylschwingungen bei  $1686\text{ cm}^{-1}$  werden von den Urethangruppen erzeugt. Bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  tritt die  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung der Amidgruppe in Resonanz. Die breite, sehr intensive doppelschultrige Bande bei  $3346\text{ cm}^{-1}$  wird von den drei N-H-Valenzschwingungen hervorgerufen. Sie ist aufgrund der Absorptionen der zwei sekundären Aminogruppen sowie der Amidgruppe intensiver als die N-H Banden der Edukte. Die  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingung erzeugt drei scharfe Banden bei 2979, 2924 und  $2853\text{ cm}^{-1}$ . Wegen der Undecenylkette sind auch diese Banden wesentlich stärker ausgeprägt als im Fall von **10**.

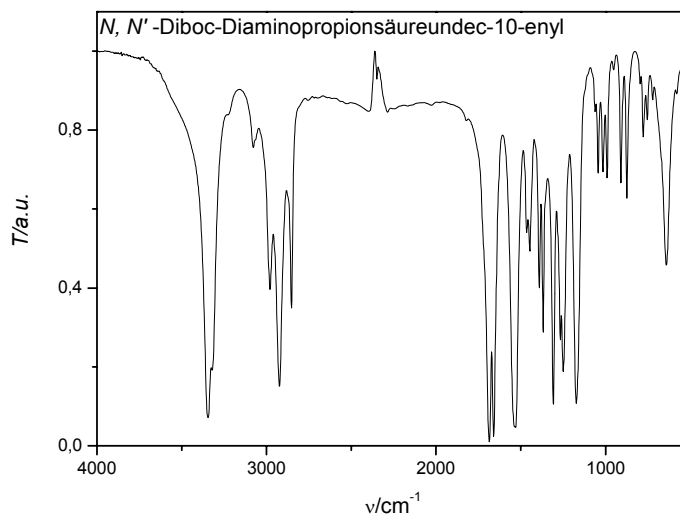
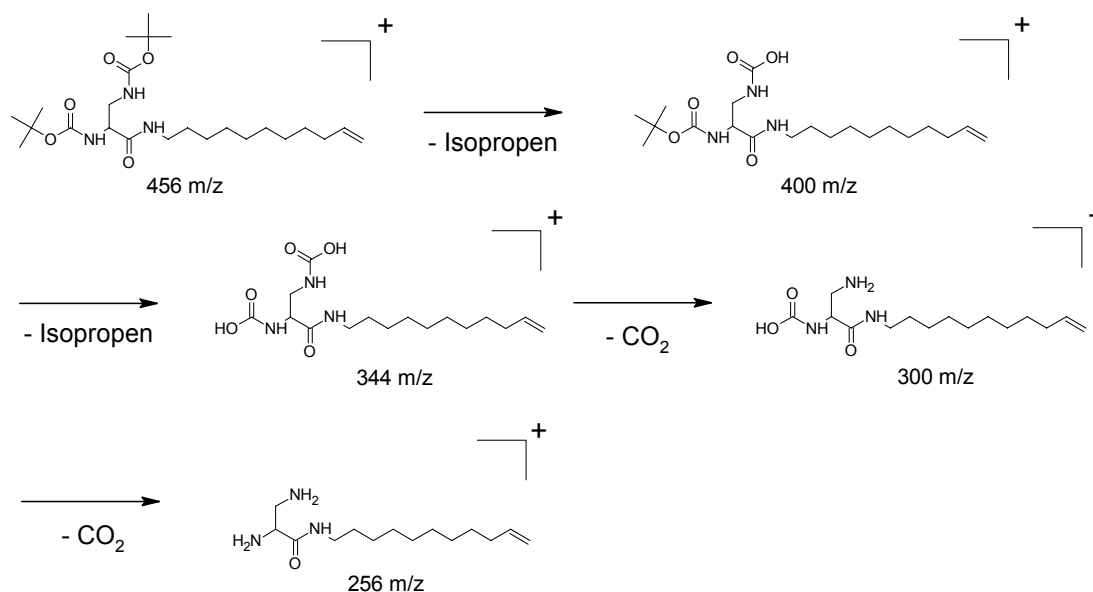


Abb. 3.2.13: IR-Spektrum (KBr) von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid **11**.

Das FAB-Massenspektrum von **11** zeigt außer dem Molekülpeak  $[M+H]^+$  bei 456,2 m/z ein interessantes Fragmentierungsmuster (Schema 3.2.5). Es kann die schrittweise Abspaltung der Boc-Schutzgruppen beobachtet werden. Dabei wird nacheinander zuerst jeweils eine Isopropen-Einheit an den beiden Boc-Schutzgruppen eliminiert (400 m/z und 344 m/z). Die entstandenen Carbaminsäurederivate werden anschließend decarboxyliert (300 m/z und 256 m/z). Der Peak der vollständigen Abspaltung beider Boc-Schutzgruppen bei 256 m/z stellt zugleich den Basispeak des Spektrums dar.

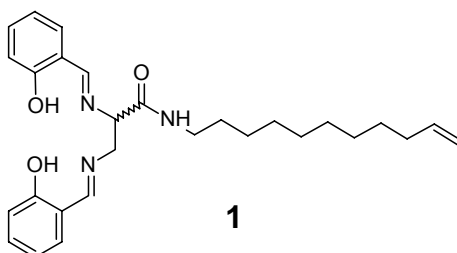


Schema 3.2.6: Fragmentierung im FAB-Massenspektrum von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid **11**.



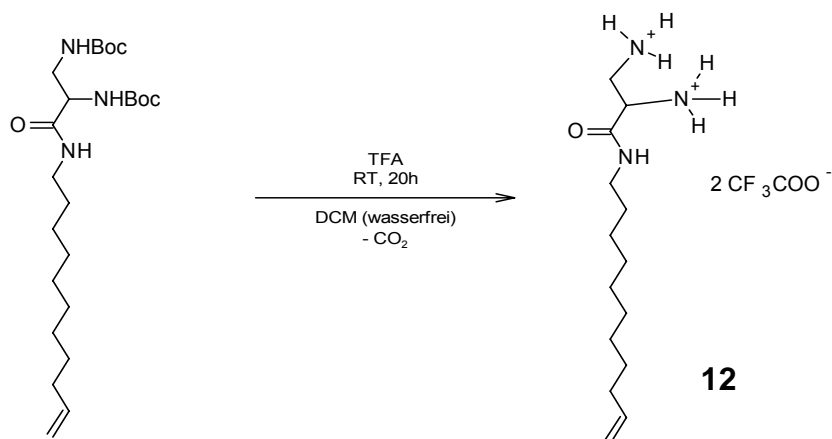
### 3.2.4 Synthese von N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyliden)diiminopropionsäureundec-10-enylamid **1** (salDAPNundecenyl)

Die Synthese des vierzähligen Liganden **1** (Schema 3.1.9) erfolgte über die Kondensation von 1,2-Diaminopropionsäureundec-10-enylamid **5** mit Salicylaldehyd **6**. In einem ersten Schritt wurden die Boc-Schutzgruppen abgespalten, um eine Kondensation der Aminogruppen mit der Aldehydgruppe des Salicylaldehyds zu ermöglichen.



#### 3.2.4.1 Synthese von 1,2-Diaminopropionsäureundec-10-enylamid•2TFA (DAPNundec-10enyl•2TFA) **12**

Die Entschützung von **3** wurde unter wasserfreien Bedingungen und säurekatalysiert in Dichlormethan durchgeführt. Als Säure wurde, aufgrund guter Löslichkeit in organischen Lösemitteln und dem erwünschten niedrigen pKs-Wert (0,23) [35], Trifluoressigsäure (TFA) im 10-fachen Überschuss verwendet. Es musste darauf geachtet werden, überschüssige TFA nach Beendigung der Reaktion möglichst vollständig aus dem Produkt zu entfernen. Trotz Erhitzen auf 120 °C am Vakuum gelang dies nicht.



Schema 3.2.7: Entschützen von **11**.

Das Produkt **12** ist sowohl in Chloroform wie auch in Aceton schlecht löslich. Deshalb wurde das NMR-Spektrum (Abb. 3.2.14) in Methanol-D4 gemessen. Das Signal der Methylenprotonen der C2-Brücke sowie das der terminalen Doppelbindung sind hierbei jedoch von den zwei Methanolsignalen überlagert. Deshalb ist die genaue Zuordnung der Signale problematisch. Das Multipllett bei 5,78 ppm wird vom Methinproton der Doppelbindung erzeugt. Das Methinproton der C2-Brücke erscheint bei 4,20 ppm. Die Signale zwischen 3,18 und 1,30 ppm sind den Protonen der Alkenylkette zuzuordnen. Wegen des Austausches mit Methanol sind die Aminoprotonen im Spektrum nicht zu erkennen. Auch die Signale der Methylgruppen der Boc-Schutzgruppen aus **11** sind nicht mehr sichtbar. Dies zeigt die erfolgreiche Entschützung der Aminogruppen.

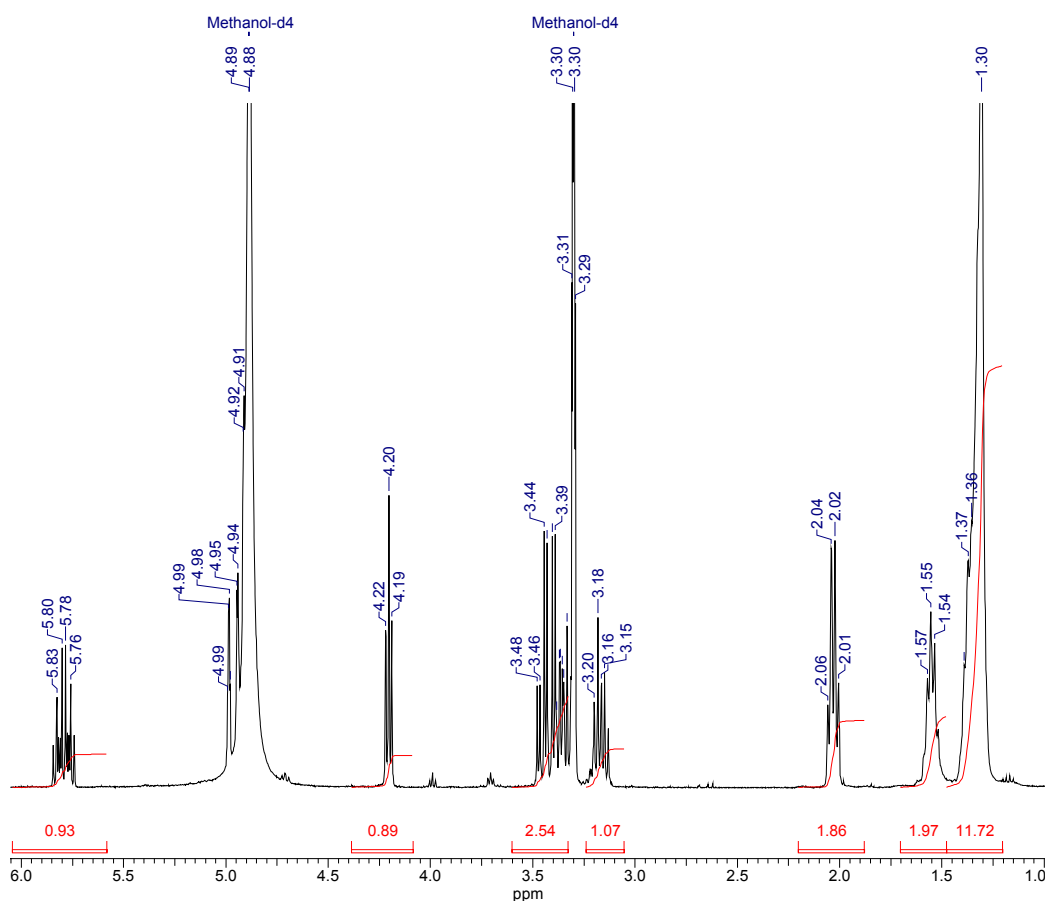


Abb. 3.2.14:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Methanol-D4, 400,16 MHz) von 1,2-Diaminopropionsäureundec-10-enylamid $\cdot$ 2TFA **12**.

Der  $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Peak bei 256 m/z im FAB-Massenspektrum zeigt die Masse des ungeschützten Diamins und beweist ebenfalls die erfolgreiche Entschützung von **11**.

### 3.2.4.2 *N,N*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid 1

Das DAPNundec-10-enyl•2TFA **12** wurde ohne weitere Aufarbeitung mit zwei Äquivalenten Salicylaldehyd unter Zugabe von zwei Äquivalenten Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ) umgesetzt (Abb. 3.2.15) [36]. Die Base ist notwendig, da das DAPNundec-10-enylamid als Bistrifluoroacetat vorliegt und die Aminogruppen deshalb protoniert sind. Triethylamin deprotoniert die Aminogruppen und ermöglicht somit den nucleophilen Angriff an Salicylaldehyd. Nach Auswaschen mit Wasser und anschließender Umkristallisation aus Aceton erhält man ein NMR-reines Produkt als gelben Feststoff in mittlerer Ausbeute. Möglicher Grund für den Ausbeuteverlust ist nicht vollständig entfernte Trifluoressigsäure. Diese fängt die Base ab und verhindert somit teilweise die Deprotonierung.

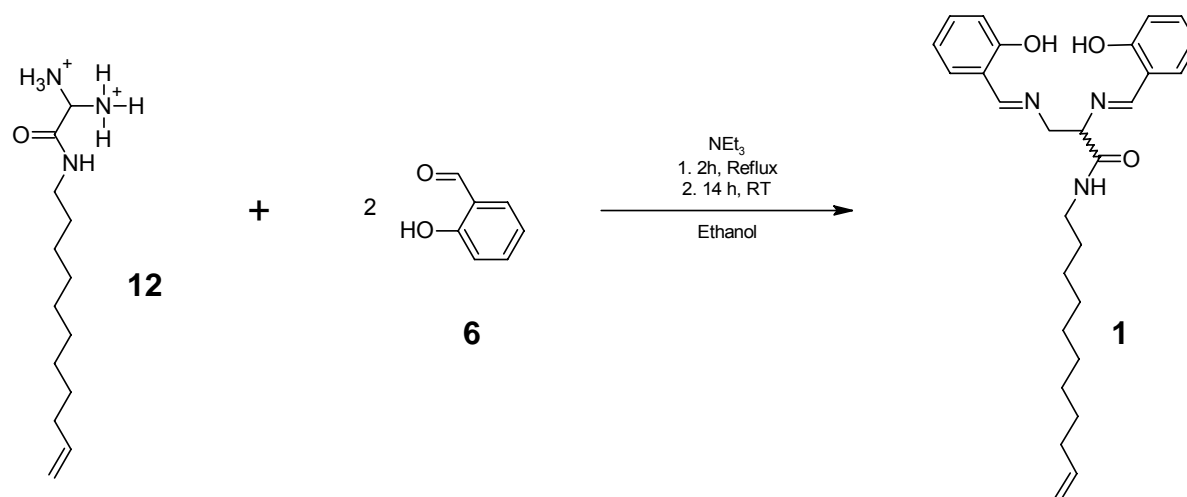
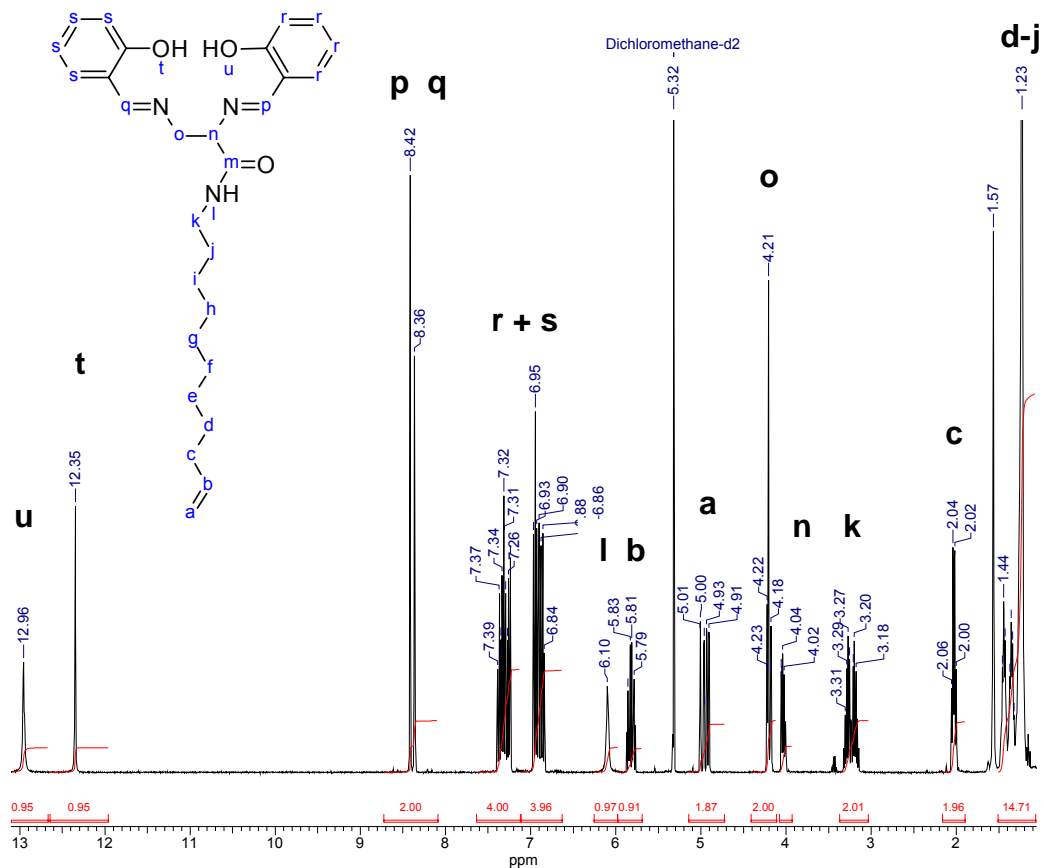


Abb. 3.2.15: Darstellung von *N,N*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid **1**.

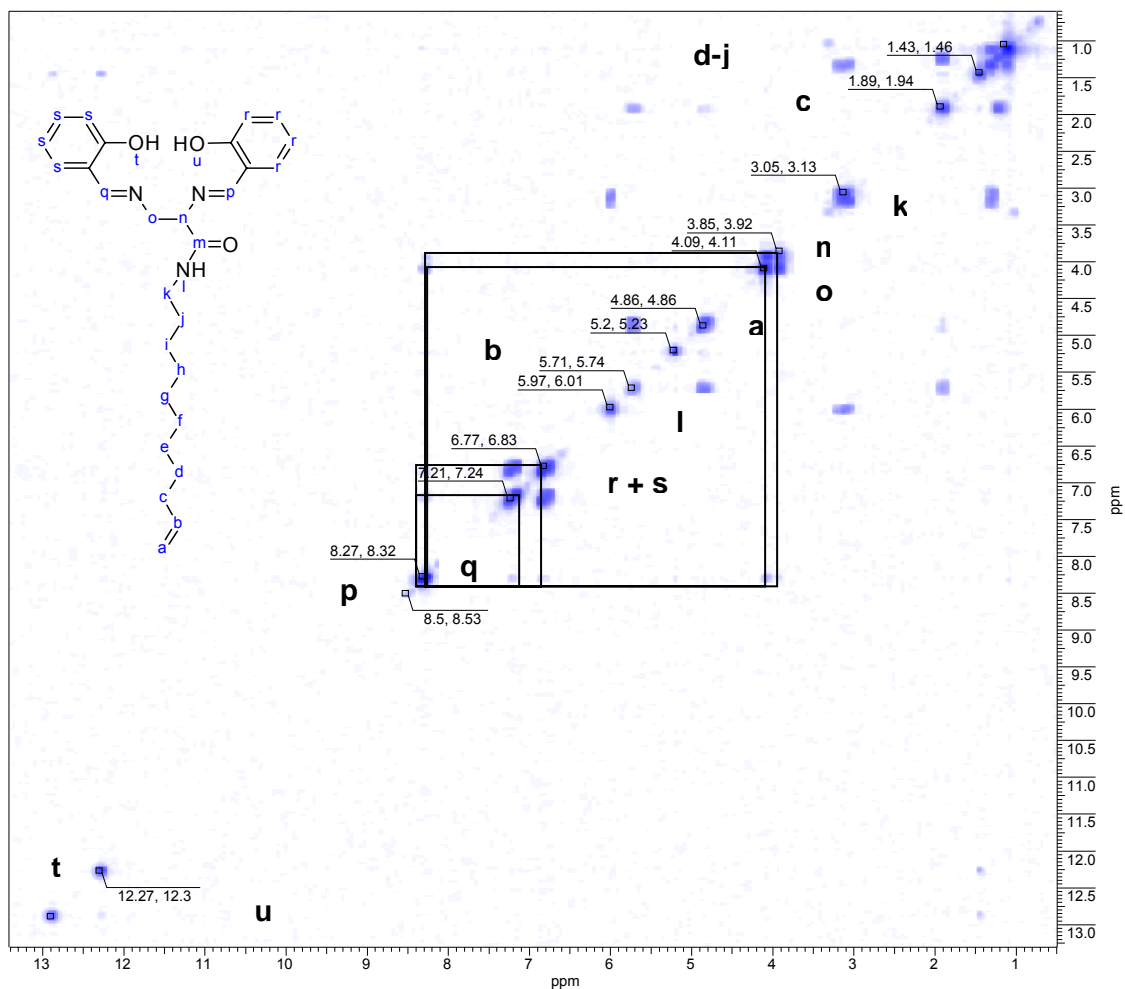
Einen wichtigen Hinweis auf die erfolgreiche Produktbildung liefern die Signale der Imingruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.2.16). Da die C=N-Bindungen erst in diesem Reaktionsschritt geknüpft wurden, sind sie charakteristisch für das Produkt. Die *zwei* intensitätsstarken Singulets der Iminprotonen **p** und **q** erscheinen wegen des -I-Effekts des Stickstoffatoms bei 8,42 und 8,36 ppm. Die stark tieffeldverschobenen Signale bei 12,96 und 12,35 ppm werden von den Protonen der Hydroxylgruppen erzeugt. Die Entschirmung kommt durch den starken elektronenziehenden Effekt des Sauerstoffatoms zustande. Die aromatischen Protonen ergeben zwei Multipletts **r** und **s** bei 7,32 und 6,95 ppm. Weiterhin

erscheinen die Signale der N-H-Gruppe **l** (6,10 ppm) sowie die der Protonen des sekundären (**a**) und des primären (**b**) Vinylkohlenstoffatoms bei 4,95 und 5,82 ppm. Die beiden Multipletts **o** und **n** bei 4,21 und 4,06 ppm sind den Protonen der C2-Brücke zuzuordnen. Sie sind aufgrund des -I-Effekts der Schiffschen Base im Vergleich zum Spektrum des *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamids **11** zu größeren chemischen Verschiebungen verlagert. Die Zuordnung erfolgt aufgrund der Kopplungen zu den Iminprotonen, die im  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum (siehe Abb. 3.2.15) sichtbar sind. Die restlichen Signale lassen sich den Methylenprotonen **c-k** der Alkenylkette zuordnen.



**Abb. 3.2.16:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400,16 MHz) von *N,N*-Bis-(2-hydroxybenzylidene)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid **1**.

Aus dem  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum (Abb. 3.2.17) lassen sich die Kopplungen über mehrere Bindungen hinweg bestimmen.



**Abb: 3.2.17**  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von *N,N*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid **1** .

Die Kopplungen die aus dem  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -Cosy-NMR-Experiment ermittelt wurden, sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Insbesondere wechselwirken die Wasserstoffatome der C2-Brücke mit den Iminprotonen. Diese koppeln außerdem zu den Aromaten.

**Tabelle 3.2.2:** Kopplungen der Protonen von **1**, ermittelt über das  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Experiment an *N,N*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid.

Proton	Kopplung zu
a	b, c
b	a, c
c	a, b, d
l	k
n	o, p
o	n, q
p	q, r
q	p, s

Interessanterweise erschienen in einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das in deuteriertem Chloroform gemessen wurde, Signale des Edukts Salicylaldehyd. Dagegen ließen sich diese bei der gleichen Probe sowohl in deuteriertem Aceton als auch in deuteriertem DCM nicht feststellen. Vermutlich liegt dies an der teilweisen Zersetzung von Chloroform (z.B. durch Licht). Die in Spuren entstandenen  $\text{H}^+$ -Ionen könnten mit Wasser aus dem Lösemittel oder dem nicht komplett wasserfreien Produkt zu einer sauren Hydrolyse der Schiffchen Basen in die Edukte führen.

Abbildung 3.2.18 zeigt einen Vergleich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Liganden *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid **1** mit salen **2** (entnommen aus [24]). Beim Liganden **1** erscheint im Vergleich zum salen **2** für die Hydroxy- und Iminprotonen die doppelte Anzahl an Signalen und für die C2-Brückenprotonen ein kompliziertes Multiplett. Das salen besitzt im zeitlichen Mittel eine Spiegelebene durch die C2-Brücke. Diese fällt bei **1** aufgrund des chiralen C3-Bausteins DAP **3** weg. Deshalb lassen sich die Salicylaldehyd-Substituenten auf beiden Seiten der C2-Brücke im Gegensatz zum salen nicht mehr ineinander überführen und liefern daher wie erwartet die doppelte Menge an Signalen. Einzig die aromatischen Protonen liefern in beiden Spektren zwei ähnliche Multipletts. Dies zeigt, dass die Aufspaltung der Aromaten nicht durch die unterschiedlichen Phenylringe sondern durch die aufgrund des *ortho*-Substitutionsmusters chemisch nicht äquivalenten, Protonen eines Ringsystems hervorgerufen wird.

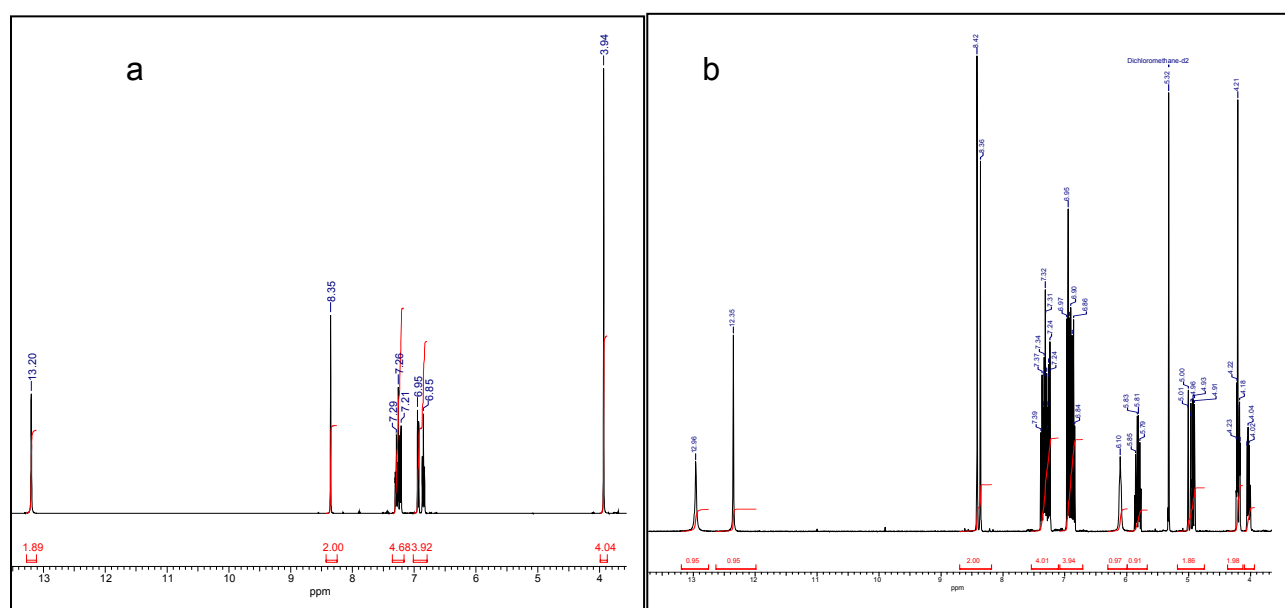
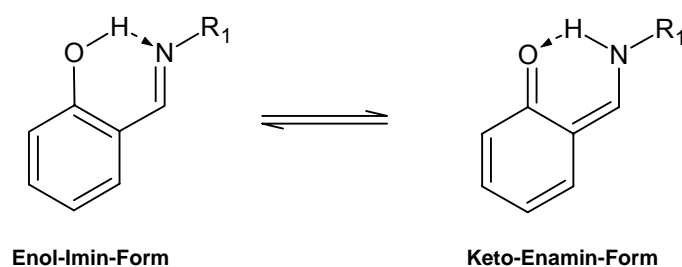


Abb. 3.2.18: von a: salen [24], b: Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Liganden **1**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400,16 MHz).

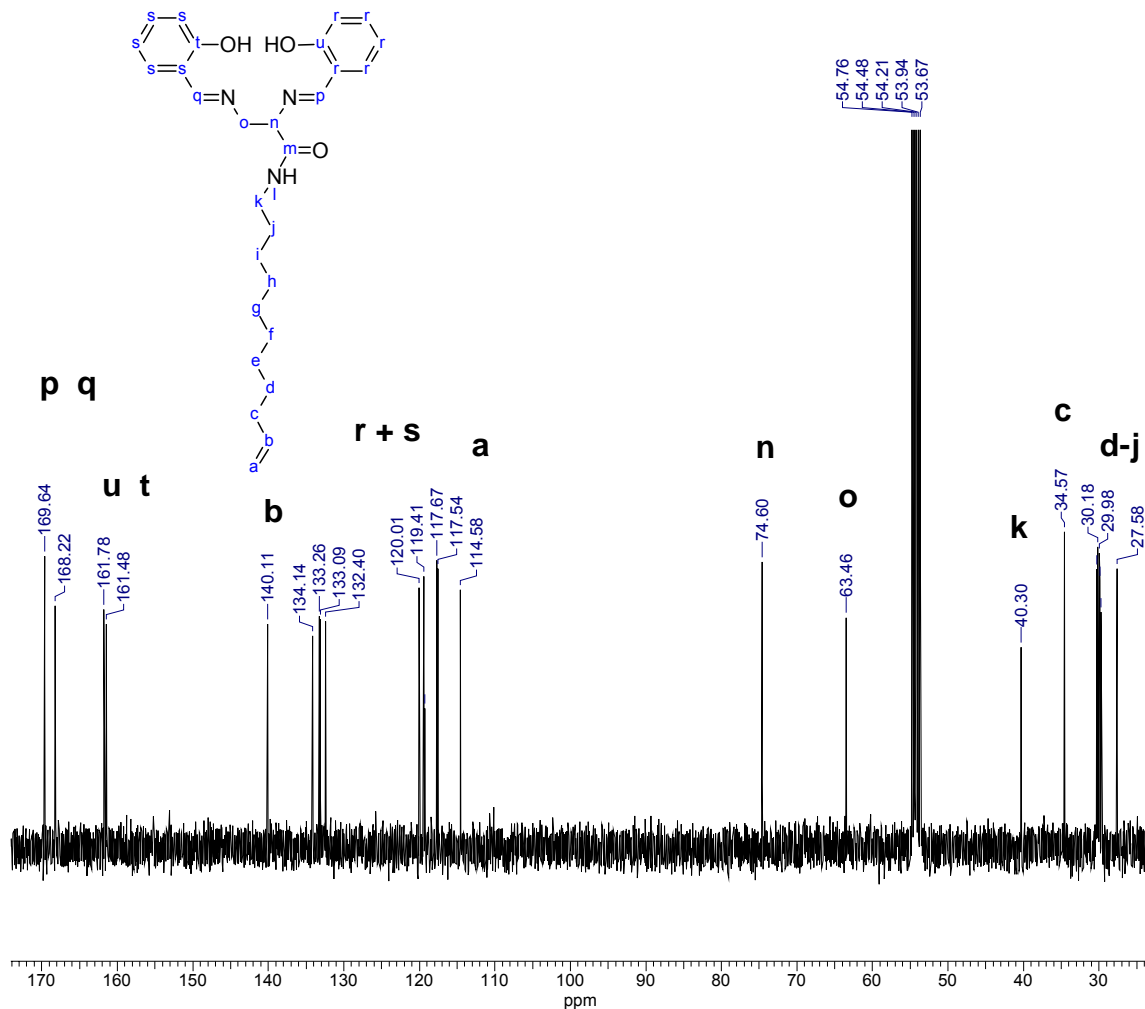
O-hydroxy-substituierte Schiffsche Basen bilden intramolekulare Wasserstoffbrücken aus. Dabei können je nach Position des Protons in der Wasserstoffbrücke zwei tautomere Formen auftreten, die Enol-Imin-Form sowie die Keto-Enamin-Form (Schema 3.2.9) [37]. Nach quantenchemischen Rechnungen sind alle Atome der OCCCN-Einheit  $sp^2$ -hybridisiert [38]. Sie bilden mit der intramolekularen Wasserstoffbrücke einen Sechsring, der eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen aufweist [37]. Dieser Sechsring wird auch als Quasi-Ring bezeichnet [38].

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 3.2.16) zeigt die beiden stark tieffeldverschobenen Signale der Hydroxygruppen, jedoch ist keines einer Aminogruppe sichtbar. Dies weist eindeutig auf eine kovalente Bindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff hin. Deshalb liegt der Ligand *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)diiminopropionsäureundec-10-enyl **1** in der Enol-Imin-Form vor.



Schema 3.2.9: Relevantes Strukturelement der tautomeren Formen von **1**.

Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist in Abbildung 3.2.19 wiedergegeben. Auch hier ist im Vergleich zum salen [24] eine erhöhte Anzahl an Signalen zu sehen. Die Signale **p** und **q** bei 169,64 und 168,22 ppm werden von den Kohlenstoffatomen der Imingruppen erzeugt und sind somit Indikatoren für eine erfolgreiche Produktbildung. Die zwei Signale bei 161,78 und 161,48 ppm lassen sich den hydroxygruppen-tragenden aromatischen Kohlenstoffatomen **t** und **u** zuordnen. Die übrigen aromatischen Kohlenstoffatome erzeugen insgesamt zehn Signale im Bereich von 134,14 bis 117,54 ppm. Die Signale der Vinylkohlenstoffatome **a** und **b** treten bei 114,58 ppm (endständiges Kohlenstoffatom) sowie bei 140,11 ppm in Resonanz. Die Signale der C2-Brücke (**n** und **o**) erscheinen bei größeren chemischen Verschiebungen im Vergleich zum *N,N'*-Diboc-DAPNundec-10-enylamid **11**. Die neun Signale **c-k** zwischen 40,30 ppm und 27,58 ppm lassen sich den Methylengruppen zuordnen.



**Abb. 3.2.19:**  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 100,62 MHz) von *N,N*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid 1.

Das IR-Spektrum (Abb. 3.2.20) zeigt die erfolgreiche Bildung der Schiffschen Basen-Einheiten. Die starke Bande der C=N-Schwingung erscheint bei  $1637\text{ cm}^{-1}$ . Sie ist charakteristisch für ein Imin. Bei einer Wellenzahl von  $1650\text{ cm}^{-1}$  findet man die ebenfalls starke Bande der C=O Valenzschwingung des Amids. Die Banden der  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen treten bei 2924 und 2852  $\text{cm}^{-1}$  in Resonanz. Die starke, scharfe Bande bei einer Wellenzahl von  $752\text{ cm}^{-1}$  lässt sich den C=C-Valenzschwingungen eines 1,2-disubstituierten Aromaten zuordnen [32]. Die Bande bei  $3087\text{ cm}^{-1}$  wird von der N-H-Schwingung erzeugt. Sie erscheint damit bei kleineren Wellenzahlen als für freie N-H-Valenzschwingungen üblich. Diese bathochrome Verschiebung ist ebenfalls ein Indiz für Wasserstoffbrücken zwischen dem Proton der Hydroxygruppe und dem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Stickstoff der Imingruppe [32].



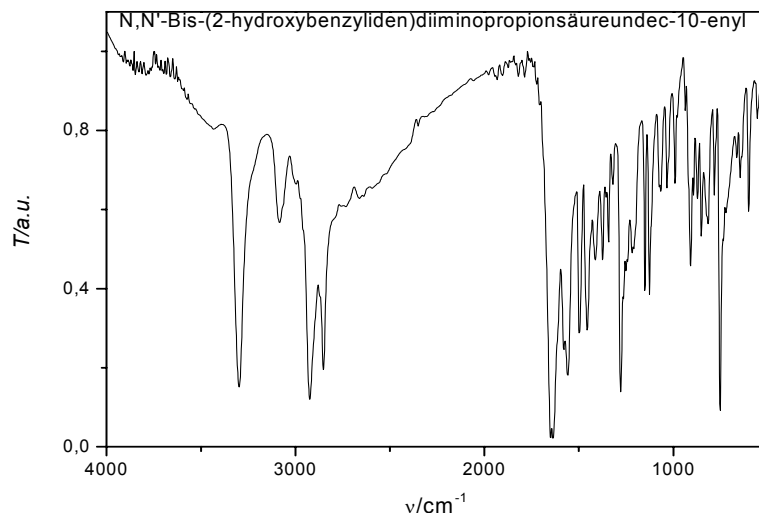


Abb. 3.2.20: IR-Spektrum (KBr) von *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid **1**.

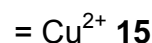
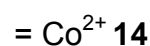
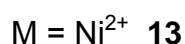
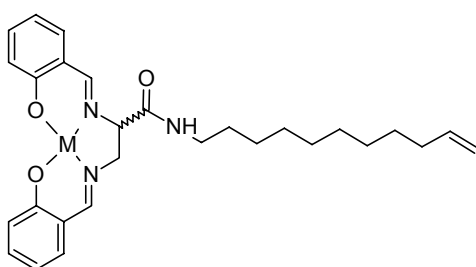
Im FAB-Massenspektrum wird der  $[M+H]^+$ -Peak, wie erwartet, bei 464  $m/z$  detektiert. Dieser stellt zugleich den Basispeak des Spektrums dar. Das Spektrum zeigt keine signifikanten Fragmentierungen.

### 3.2.4 Zwischenfazit: Beurteilung des Synthesewegs zur Darstellung von **1**

Über den ausgewählten Reaktionsweg verläuft die Reaktion bis hin zum Liganden **1** glatt. Die Darstellung des 1-Aminoundec-10-en **4** gelingt ohne größere Schwierigkeiten in guten Ausbeuten. Bei der anschließenden Kupplung mit *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäure **10** erhält man nach gründlichem Waschen mit Wasser ein analyse-reines Produkt. Der entscheidende Schritt in der Synthese ist die Entschützung des *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid **11** und die anschließende Kondensation mit Salicylaldehyd **6**. Hier ist darauf zu achten, dass **11** nach Entschützen möglichst weitgehend von Trifluoressigsäure befreit wird, um eine erfolgreiche Kondensation zu gewährleisten. Trotz harscher Bedingungen, wie Erhitzen unter Vakuum auf 120 °C gelang allerdings die Entfernung der TFA nicht vollständig. Grund hierfür könnte in der sehr hohen Viskosität des TFA-Salzes liegen, aus welchem sich die TFA nur sehr schwer entfernen lässt. Eine Möglichkeit dieses Problem zu lösen, könnte die Verwendung von methanolischer Salzsäure anstatt Trifluoressigsäure darstellen. Man würde dann statt den Trifluoracetaten Chloride erhalten, die womöglich leichter aufzureinigen sind.

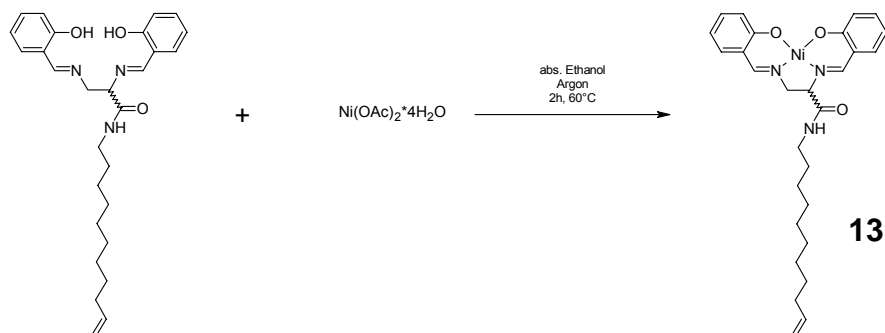
### 3.3 Synthese und Charakterisierung der M(II) (*N,N*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid) - Komplexe

Chelatkomplexe des salen-Typs sind von vielen Übergangsmetallen bekannt [6]. Sie sind gut untersucht und stellen interessante, katalytisch wirksame und redoxaktive Spezies dar [2], [8]. Ihre Redox Eigenschaften lassen sich beispielsweise mittels cyclischer Voltammetrie (CV) untersuchen. Der brückensubstituierte salen-Ligand **1** wurde mit  $\text{Co}^{2+}$ -,  $\text{Ni}^{2+}$ - sowie  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen umgesetzt, um die Komplexe **13-15** zu erhalten.



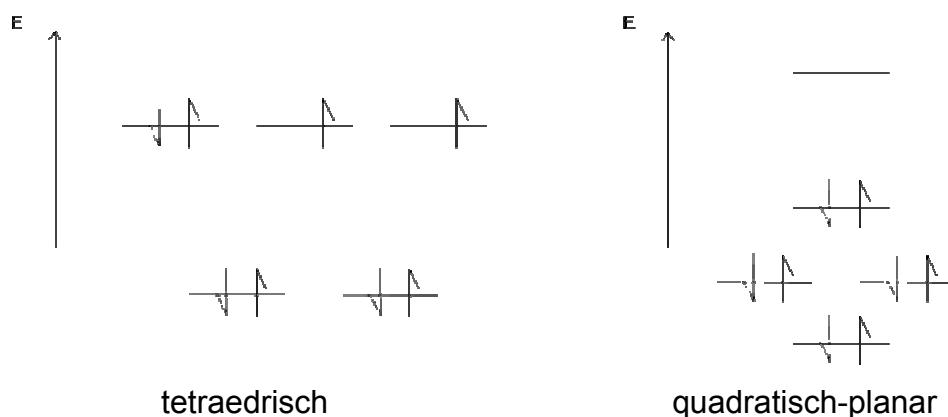
#### 3.3.1 (*N,N*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid)nickel(II) (Ni(salDAPNundecenyl)) **13**

Der Ligand **1** wurde unter Argonatmosphäre in sauerstofffreien Ethanol mit Nickelacetat versetzt. Das Ni(salDAPNundecenyl) **13** fällt bei einer Temperatur von 6 °C langsam in Form von dunkelroten Kristallen aus (Schema 3.3.1). Um Restethanol vollständig zu entfernen, muss der entstandene Komplex bei 100° C am Vakuum getrocknet werden.



Schema 3.3.1: Darstellung von Ni(salDAPNundecenyl) **13**.

Bei einer  $d^8$ -Spezies, wie  $Ni^{2+}$  besteht grundsätzlich die Möglichkeit NMR-Spektren aufzunehmen. Aus diesen erhält man Aufschlüsse über die Struktur des Ni(II)-Komplexes **13**. Bei einem Komplex mit vierzähligen Liganden wie salen, sind zwei Koordinationssphären möglich, eine quadratisch planare und eine tetraedrische [39]. Wie die Elektronenkonfigurationen in Schema 3.3.2 zeigen, würde man bei einer tetraedrischen Koordinationsumgebung des  $Ni^{2+}$ -Zentralatoms ( $d^8$ ) ungepaarte Elektronen und somit eine paramagnetische Spezies erwarten. Im Fall einer quadratisch planaren Umgebung hingegen rechnet man mit einer diamagnetischen Substanz. Komplex **13** liefert gut aufgelöste  $^1H$ -NMR-Spektren ohne Verbreiterung von Linien. Dies lässt auf einen diamagnetischen Komplex ohne ungepaarte Elektronen schließen und macht eine ebene, quadratisch planare Umgebung des Zentralatoms wahrscheinlich.



**Schema 3.3.2:** Elektronenkonfiguration eines tetraedrischen und quadratisch-planaren  $d^8$ -Komplexes.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **13** (hier nicht gezeigt) wurde zunächst in Chloroform gemessen. Dabei verschieben sich jedoch die Signale der Imine in den Aromatenbereich und werden dadurch überlagert. Um eine bessere Auswertung zu ermöglichen, wurde ein Spektrum in Dimethylsulfoxid-D6 (DMSO) aufgenommen (Abb. 3.2.1). Die Iminprotonen **p** und **q** treten darin als zwei Singulets bei 7,87 und 7,84 ppm in Resonanz und sind nicht von den Signalen der Aromaten **r-z** überlagert. Sie sind vermutlich aufgrund der Komplexbildung der Stickstoffatome im Vergleich zum freien Liganden bei niedrigeren chemischen Verschiebungen zu finden. Es fällt auf, dass die Signale der Hydroxygruppe nicht mehr sichtbar sind. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die Hydroxygruppen vom eingesetzten Acetat deprotoniert werden und die resultierenden Sauerstoffanionen anschließend eine Bindung zum Nickel-zentralatom ausbilden. Das Signal bei 8,19 ppm ist dem Amidproton **l**

zuzuordnen. Es ist im Vergleich zum freien Liganden stark tieffeldverschoben. Wahrscheinlich kommt diese Verschiebung durch die Koordination der Amidgruppe mit einem Metall (inter- oder intramolekular) zustande. Die Protonen der C2-Brücke **n** und **o** liefern drei Signale, zwei Dupletts bei 3,98 ppm und 3,49 ppm sowie ein Duplett aus Dupletts bei 3,75 ppm. Die Zuordnung dieser drei Signale ist nicht eindeutig. Es kann vermutet werden, dass die zwei Dupletts bei 3,98 und 3,49 ppm aufgrund der Kopplung zu dem Proton der Methingruppe dem Wasserstoffatom **n** zuzuordnen sind. Für das Methinproton selbst verbleibt das Signal bei 3,75 ppm. Die Aromaten spalten vermutlich aufgrund von Wechselwirkungen mit dem eingefügten Metall weiter auf und liefern drei Multipletts (7,20 ppm, 6,69 ppm und 6,50 ppm). Eine Ursache für die erhöhte Anzahl an Signale der Aromaten im Vergleich zu **1** könnte in der fehlenden Beweglichkeit von **13** im Vergleich zu **1** liegen. Der Komplex **13** besitzt im Gegensatz zu **1** nicht mehr die Möglichkeit um die C2-Brücke zu rotieren. Das scharfe Signal bei 3,31 ppm ist Wassermolekülen zuzuordnen, die nicht komplett aus dem Komplex entfernt werden konnte. Selbst durch Trocknen bei 100 °C am Vakuum ließ sich nicht alles Wasser vollständig entfernen. Auch im IR-Spektrum (Abb. 3.3.4) findet man eine Bande die dem Wasser zugeordnet werden kann. Möglicherweise liegt es koordinativ gebunden im Komplex vor.

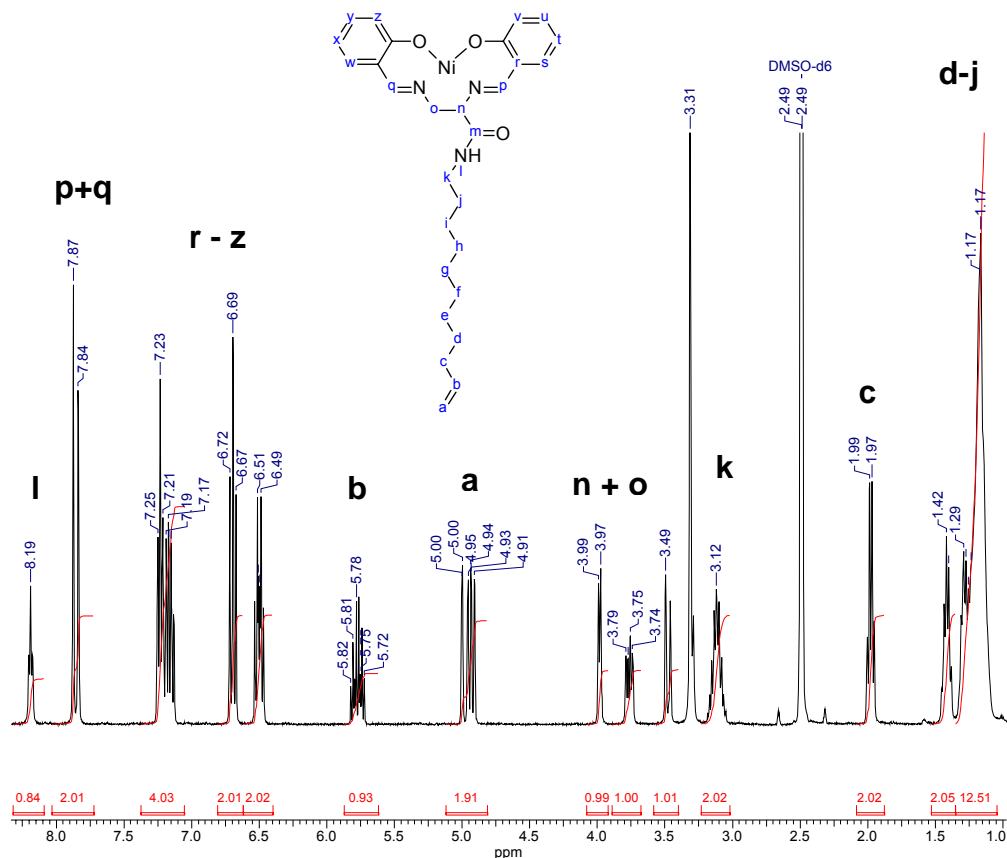
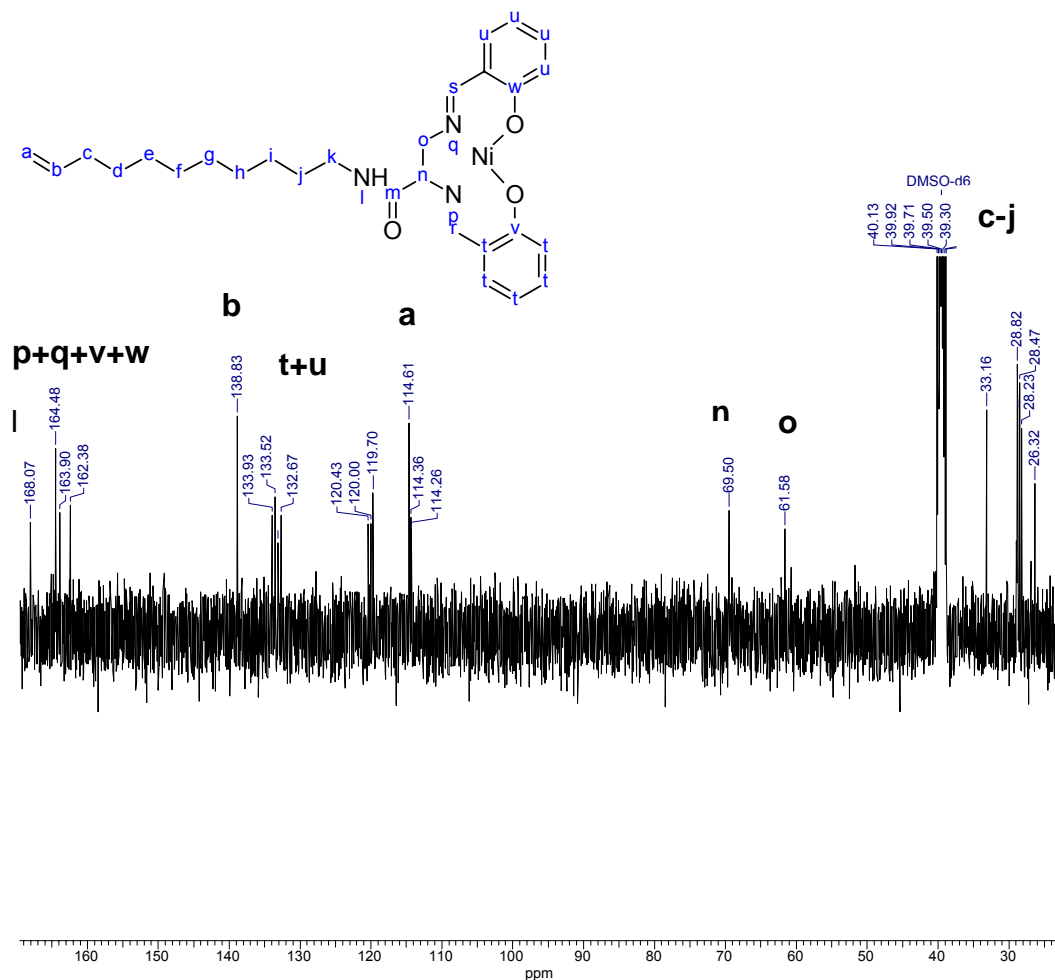


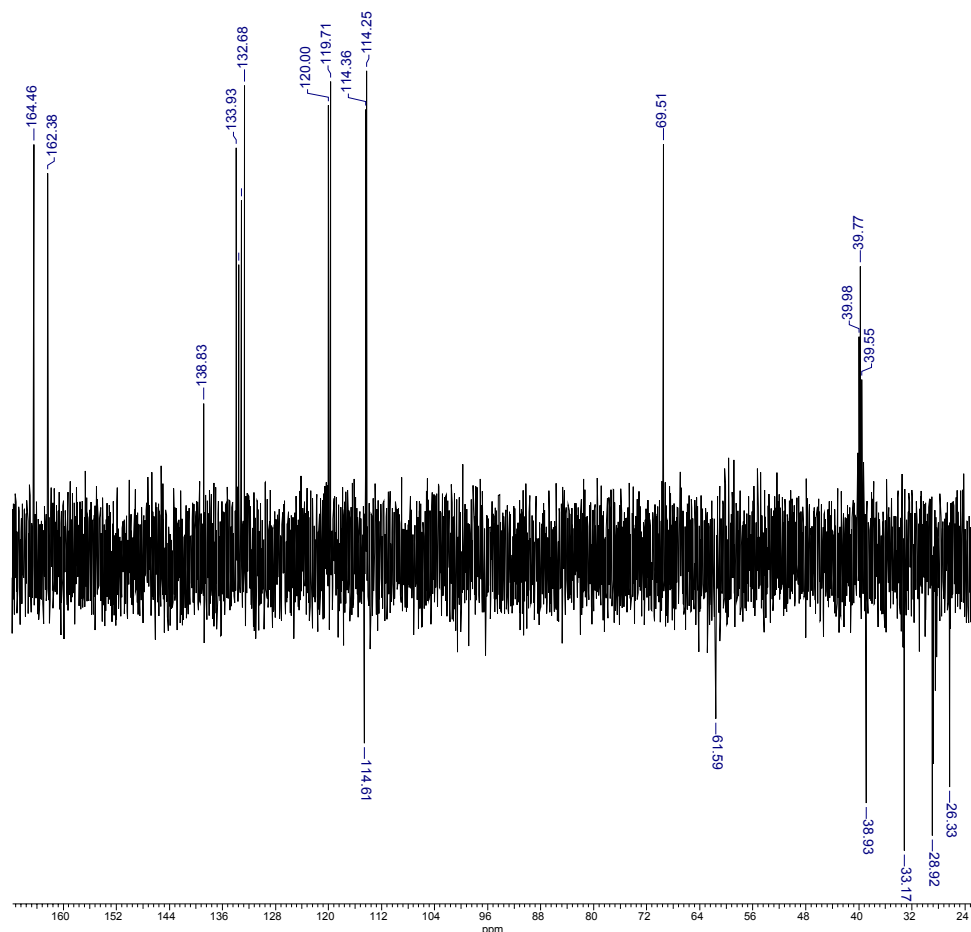
Abb. 3.3.1: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (DMSO-D<sub>6</sub>, 400,16 MHz) von Ni(salDAPNundecenyl) **13**.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist in Abbildung 3.3.2 wiedergegeben. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome **t** und **u** im Bereich von 133,93 bis 114,36 ppm, die Doppelbindungssignale **a** (114,61 ppm) und **b** (138,83 ppm) sowie die der Methylenprotonen **c-j** erscheinen bei ähnlichen chemischen Verschiebungen wie im freien Liganden **1**. Das Signal des  $\alpha$ -C-Atoms **k** wird vom denen des DMSO überlagert. Die Kohlenstoffatome der C2-Brücke erzeugen zwei Signale mit chemischen Verschiebungen von 69,50 ppm (**n**) und 61,58 ppm (**o**). Bei tiefem Feld sind fünf Signale zu erkennen. Das Kohlenstoffatom **l** der Amidgruppe tritt dabei bei 168,07 ppm in Resonanz. Die weiteren vier Signale (164,48; 164,46; 163,90; 162,38 ppm) werden von den zwei Iminkohlenstoffatomen sowie den beiden sauerstofftragenden C-Atomen erzeugt. Dabei liegen die beiden Signale bei 164,48 und 164,46 ppm fast aufeinander. Eine genaue Zuordnung ist allein aus dem <sup>13</sup>C-Spektrum nicht möglich. Dies gelingt erst mit Hilfe des *dept*-Spektrums (Abb. 3.3.3).



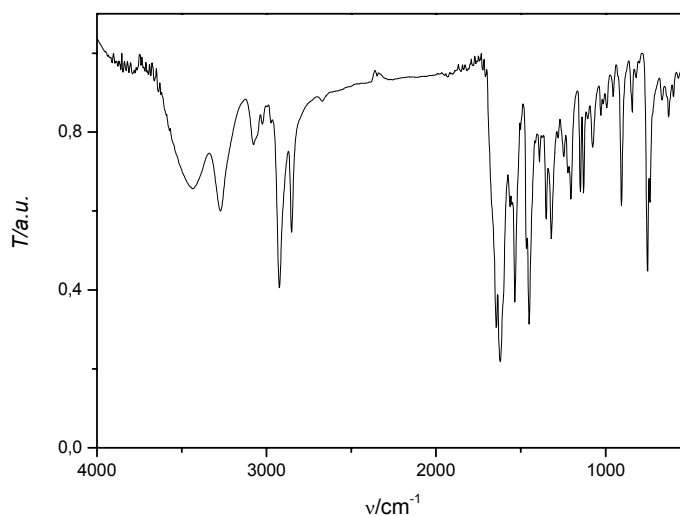
**Abb. 3.3.2:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DMSO- $D_6$ , 100,62 MHz) von Ni(salDAPNundecenyl) **13**.

Dabei werden Kohlenstoffatome ohne Proton nicht angeregt und sind nicht zu detektieren. Deshalb sind die Signale der zwei wasserstofffreien Kohlenstoffatome nicht sichtbar. Von den vier Signalen (**p**, **q**, **v**, **w**) treten im vorliegenden Fall nur die zwei Signale bei 164,46 und 162,38 ppm in Erscheinung. Diese sind nun eindeutig den Iminkohlenstoffatomen **p** und **q** zuzuordnen. Damit handelt es sich bei den Signalen bei 164,48 und 163,90 ppm um die hydroxygruppen-tragenden Kohlenstoffatome **v** und **w**.



**Abb. 3.3.3:** dept 135-NMR-Spektrum (DMSO-D<sub>6</sub>, 100,62 MHz) von Ni(salDAPNundecenyl) **13**.

Im IR-Spektrum (Abb. 3.3.4) erfährt die Bande der C=N-Schwingung ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zum Liganden **1** eine bathochrome Verschiebung. Dieses Phänomen ist bei salen-Verbindungen und ihren Komplexe in der Literatur bereits beschrieben [24], [40]. Die Ursache dieser Verschiebung ist in der koordinativen Bindung des Stickstoffs zum Metallatom zu finden. Dadurch werden dem Stickstoff Elektronen entzogen. Um diesen Verlust zu kompensieren, zieht der Stickstoff  $\pi$ -Elektronen der C=N Bindung ab und schwächt diese damit. Dadurch wird entsprechend die C=N-Schwingung zu geringeren Wellenzahlen hin verschoben. Die Lage der C=O-Bande ( $1645\text{ cm}^{-1}$ ) und der Bande der N-H-Valenzschwingung ( $3269\text{ cm}^{-1}$ ) sind im Vergleich zum freien Liganden **1** kaum verändert. Die typische C=C-Schwingung eines *ortho*-substituierten Aromaten tritt bei  $752\text{ cm}^{-1}$  in Resonanz. Bei einer Wellenzahl von  $3445\text{ cm}^{-1}$  ist eine breite Bande sichtbar. Diese wird von Wasser erzeugt und erhärtet somit die Vermutung, dass Wasser eine koordinative Bindung zum Nickelatom ausbildet.



**Abb. 3.3.4:** IR-Spektrum (KBr) von Ni(salDAPNundecenyl) **13**.

Aufgrund der hohen Massenauflösung der gemessenen Spektren wurde ein Fourier Transformation-Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrum (FT-ICR-MS) aufgenommen [41]. Der  $[M+Na]^+$ -Massenpeak erscheint bei 542,19241 m/z. Berechnet wurde für das Natriumaddukt des Nickelkomplex **13** eine Masse von 542,192839 m/z. Damit beträgt die relative Massenabweichung 0,79 ppm und eine erfolgreiche Umsetzung zum Produkt wird dadurch bestätigt.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Komplex oberhalb einer Temperatur von 220°C.

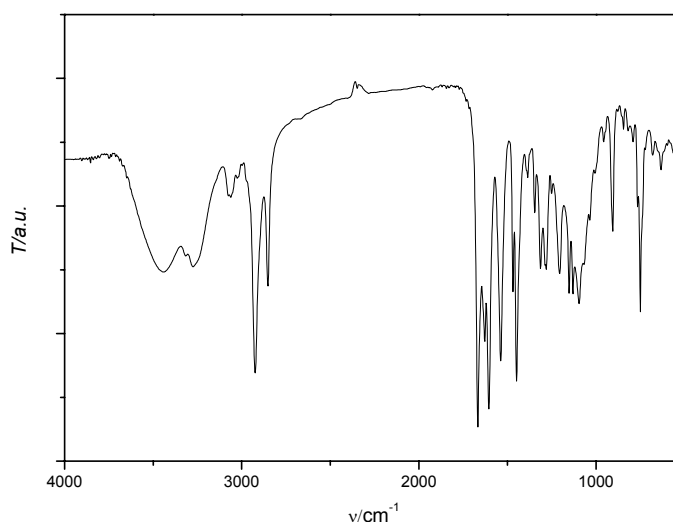
### 3.3.2 (N,N-Bis(-2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid)kobalt (Co(salDAPNundecenyl) **14**)

Co(salDANPundecenyl) **14** wurde analog dem Nickelkomplex **13** dargestellt. Hierbei war streng darauf zu achten, unter sauerstofffreien Bedingungen zu arbeiten, da das  $Co^{2+}$ -Zentralatom leicht zu  $Co^{3+}$  oxidiert wird. Beachtet man diese Voraussetzung, fällt das Produkt beim Abkühlen auf Raumtemperatur (RT) als brauner Feststoff in mittlerer Ausbeute aus der Reaktionslösung aus. Da es sich bei  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ) um eine paramagnetische Spezies handelt, ist ein NMR-Experiment nicht möglich. Die erfolgreiche Produktbildung wurde aber mit Hilfe der FT-ICR-Massenspektrometrie nachgewiesen. Das Spektrum zeigt den  $M^+$ -Peak bei 520,20049 m/z. Dies entspricht einer relativen Massenabweichung von 0,12 zur berechneten Masse (520,20049



m/z). Bei der Messung wird das  $\text{Co}^{2+}$  durch die angelegte Spannung zu  $\text{Co}^{3+}$  oxidiert und liefert damit einen geladenen Komplex, der detektiert werden kann. Deshalb ist in diesem Fall kein Natriumadduktpeak im Spektrum sichtbar. Im Gegensatz dazu wird das Zentralatom des Nickelkomplexes aufgrund seines höheren Potentials nicht von  $\text{Ni}^{2+}$  zu  $\text{Ni}^{3+}$  oxidiert (siehe Kapitel 4.3). Hinweise auf die Oxidationsstufe des Kobaltatoms in  $\text{Co}(\text{salDAPNundecenyl})$  liefern die braune Farbe, die für  $\text{Co}^{2+}$  spricht ( $\text{Co}^{3+}$ -Komplexe sind zumeist schwarz [42]), sowie die cyclovoltammetrischen Messungen, die in Kapitel 3.4 diskutiert werden.

Das IR-Spektrum (Abb.3.3.5) zeigt die für den Komplex **14** charakteristischen Wellenzahlen der N-H-, C=O-, C=N-, C=C (Orthosubstitutionsmuster eines Aromaten) sowie  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen. Diese erscheinen bei  $3275\text{ cm}^{-1}$ ,  $1668\text{ cm}^{-1}$ ,  $1602\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$ ,  $2924$  und  $2852\text{ cm}^{-1}$ . Wie beim Nickelkomplex **13** wird auch beim Kobaltkomplex eine Verschiebung der C=N-Schwingung im Vergleich zum Liganden **1** zu kleineren Wellenzahlen beobachtet. Die breite Bande bei einer Wellenzahl von  $3448\text{ cm}^{-1}$  ist wiederum Wasser zuzuordnen. Auch bei Komplex **14** liegt vermutlich eine koordinative Bindung des Wassers vor.



**Abb. 3.3.5:** IR-Spektrum (KBr) von  $\text{Co}(\text{salDAPNundecenyl})$  **14**.

$\text{Co}(\text{salen})$  ist im festen Zustand nahezu planar, nur die C2-Brücke weicht wegen der Geometrie der  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome (Winkel  $109^\circ$ ) etwas von dieser Planarität ab [43]. Auch für den Komplex **14** wird wegen des wenig veränderten salen-Grundgerüsts eine ähnliche Struktur angenommen.

### 3.3.3 Cu(*N,N*-Bis(-2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid) (Cu(salDAPNundecenyl) **15**)

Die Synthese des Kupferkomplexes **15** wurde in gleicher Weise wie die des Kobalt- bzw. Nickelkomplexes durchgeführt. Der grau-schwarze Feststoff fällt bei Raumtemperatur aus. Er zersetzt sich beim Erhitzen auf über 239 °C.

Das Ion Cu<sup>2+</sup> (d<sup>9</sup>-Konfiguration) ist wie Co<sup>2+</sup> paramagnetisch. Deshalb kann kein NMR-Spektrum des Produkts aufgenommen werden. Das FT-ICR-Massenspektrum weist jedoch auf einen erfolgreichen Reaktionsverlauf hin. Der Peak des Natriumadduktes [M+Na]<sup>+</sup> wird bei 547,18666 m/z detektiert. Berechnet wurde eine Masse von 547,18664 (relative Massenabweichung: 0,04 ppm).

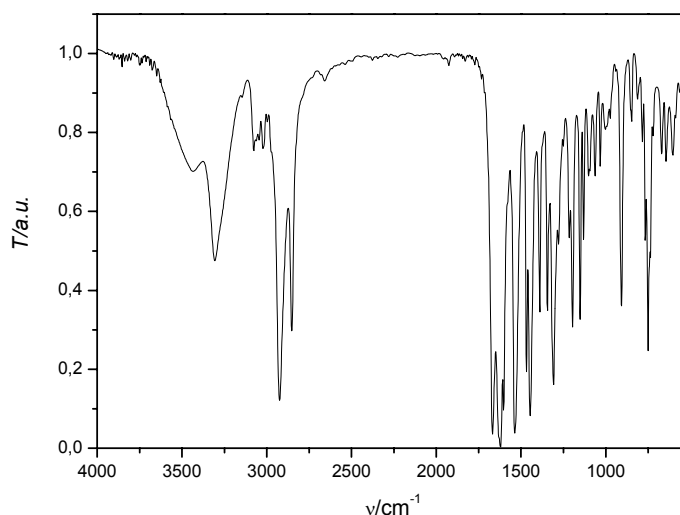


Abb. 3.3.6: IR-Spektrum (KBr) von Cu(salDAPundecenyl) **15**.

Das IR-Spektrum (Abb. 3.3.6) enthält alle zu erwartenden Banden. Die scharfe Bande bei 750 cm<sup>-1</sup> wird vom *ortho*-Substitutionsmuster der Aromaten erzeugt. Die breite Bande bei 3307 cm<sup>-1</sup> kann der N-H-Schwingung der Amidgruppe zugeordnet werden. Weiterhin sind die Banden der C=O- (1670 cm<sup>-1</sup>), sowie der CH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen (2925 und 2853 cm<sup>-1</sup>) zu erkennen. Die C=N-Valenzschwingung erscheint bei 1620 cm<sup>-1</sup> und erfährt damit wie bei **13** und **14** eine bathochrome Verschiebung im Vergleich zum freien Liganden **1**. Die Wellenzahlen der C=N-Schwingungen des freien Liganden sowie der drei Komplexe **13**, **14**, **15** sind in Tabelle 3.3.1 zusammengefasst.

**Tabelle 3.3.1:** Wellenzahlen der C=N-Schwingungen im IR-Spektrum des Liganden **1** und der Komplexe **13-15**.

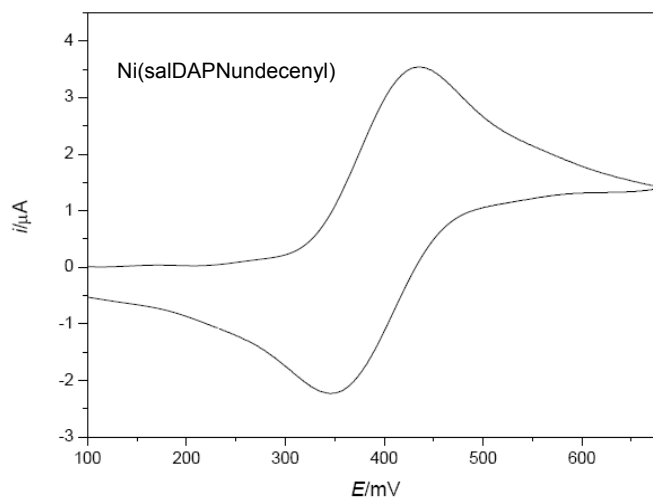
	C=N-Schwingung (cm <sup>-1</sup> )
Ligand <b>1</b>	1637
Ni(salDAPundecenyl)	1620
Co(salDAPundecenyl)	1602
Cu(salDAPundecenyl)	1620

Die Iminschwingung der Komplexe sind im Vergleich zum Liganden durchweg zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Vergleicht man die einzelnen Komplexe untereinander, so zeigt sich, dass die C=N-Schwingung des Co-Komplexes **14** am stärksten zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Zwischen **13** und **15** lässt sich dagegen kein Unterschied beobachten. Je niedriger die Wellenzahl der C=N-Absorptionen, desto schwächer ist die C=N-Bindung [40]. Diese Schwächung resultiert aus der koordinativen Bindung des Stickstoffs an das Metall. Diese ist damit vermutlich beim Kobaltatom am stärksten ausgeprägt.

### 3.4 Untersuchung der M(salDAPNundecenyl)-Komplexe mittels cyclischer Voltammetrie

Die Komplexe wurden mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie (CV) untersucht. Hierbei wird eine dreiecksförmige Spannungskurve beginnend beim Startpotential mit konstanter Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $v$  abgefahren. Das Umschaltpotential entspricht dem Wendepunkt dieser Kurve. Hier ändert sich die Vorschubrichtung, jedoch nicht der Betrag der Geschwindigkeit [44]. Im Cyclovoltammogramm lässt sich erkennen, ob ein reversibler, ein quasi-reversibler oder ein irreversibler Elektronentransfer vorliegt. Aus den Werten eines Cyclovoltammogramms lässt sich für einen reversiblen Elektronentransfer das Formalpotential  $E^0$  ermitteln. Dieses ist charakteristisch für redoxaktive Verbindungen und gibt Auskunft über die "Leichtigkeit" der Oxidation bzw. Reduktion von redoxaktiven Substanzen. Durch Vergleich mit entsprechenden Modell- oder Referenzverbindungen kann daraus auch die Oxidationsstufe des Metalls bestimmt werden.

Die Messungen des Nickel- sowie des Kobaltkomplexes wurden in Dimethylformamid (DMF), einem klassischen Lösemittel für Oxygenierungsreaktionen, durchgeführt [45]. DMF stellt einen starken Elektronendonator dar. Es sollte somit das Formalpotential der Komplexe im Vergleich zu schwachen Donoren wie z.B. DCM erheblich erniedrigen [9]. In Abbildung 3.4.1 ist ein typisches Cyclovoltammogramm des Ni(salDAPundecenyl) **13** dargestellt. **13** wurde in fünf unterschiedlichen Konzentrationen mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten im Bereich von 0,02 bis 10 V/s gemessen. Alle Werte wurden gegen das Formalpotential von Ferrocen in DMF ( $E^0 = 67$  mV gegen eine Ag/AgClO<sub>4</sub> (0,01 M in 0,1 M TBAHFP/CH<sub>3</sub>CN)-Referenzelektrode) korrigiert.



**Abb. 3.4.1:** Cyclovoltammogramm von Ni(SalDAPNundecenyl) in DMF bei  $v = 200 \text{ mV/s}$ ,  $c = 0,088 \text{ mM}$ .

In Tabelle 3.4.1 sind die Potentiallagen für Ni(salDAPNundecenyl) **13** exemplarisch bei einer Konzentration von  $0,088 \text{ mM}$  angegeben. Für **13** ergibt sich im Mittel aller gemessenen Vorschubgeschwindigkeiten und Konzentrationen ein Formalpotential von  $E^0_{\text{Ni(II)/Ni(III)}} = 391 \pm 1 \text{ mV}$ . Im Vergleich dazu besitzt das Ni(salen) ein  $E^0$  von  $343 \text{ mV}$  [46]. Die Erhöhung des Formalpotentials wird wahrscheinlich durch das eingefügte Amid verursacht. Dieses zieht Elektronen vom  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Liganden und Metall ab und erhöht somit das Potential des Redoxsystems Ni(II)/Ni(III). Das Verhältnis des Reduktionsstroms zum Oxidationsstrom  $i^{\text{red}}/i^{\text{ox}}$  ist mit  $0,89$  (für alle gemessenen Voltammogramme; Tabelle 3.4.1 gibt nur einen Ausschnitt der Daten wieder) nahe bei eins. Dies deutet auf einen chemisch reversiblen Elektronentransfer hin. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten wandern das Oxidations- und das Reduktionspotential immer weiter auseinander,  $\Delta E_p$  nimmt zu und weicht stark vom theoretischen Wert  $58 \text{ mV}$  (für einen elektrochemisch reversiblen Ein-Elektronentransfer) ab [44]. Deshalb ist anzunehmen, dass es sich hierbei um einen quasi-reversiblen Elektronentransfer handelt:

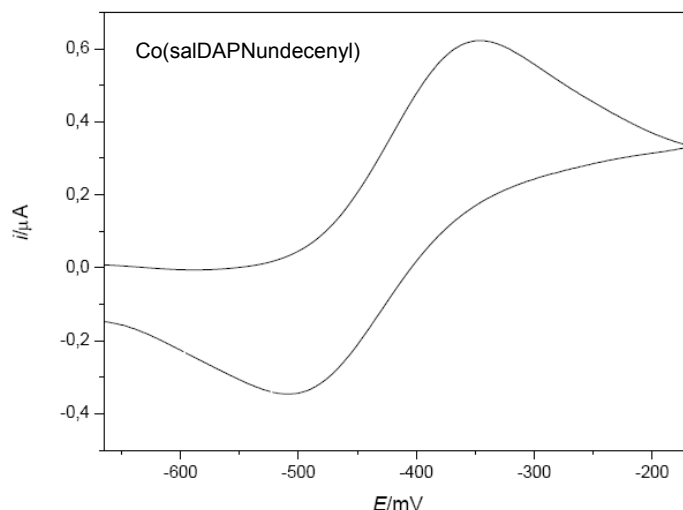
$$\text{Ni(II)(salDAPNundecenyl)} \rightleftharpoons \text{Ni(III)(salDAPNundecenyl)}^+ + e^-$$

Ein analoges Verhalten wurde auch bei Co(salen) beobachtet [10], [47].

**Tabelle 3.4.1:** Daten der Cyclovoltammogramme von Ni(salDAPNundecenyl) in DMF (c = 0,088 mM).

$v/\text{mVs}^{-1}$	$E^{\text{Ox}}/\text{mV}$	$E^{\text{red}}/\text{mV}$	$E^0/\text{mV}$	$\Delta E_p/\text{mV}$	$i^{\text{red}}/i^{\text{ox}}$
20	429	355	392	74	0,78
50	423	352	388	71	0,87
100	427	353	390	74	0,93
200	430	351	391	79	0,94
500	433	348	391	85	0,90
1000	437	344	391	93	0,91
2000	439	339	389	100	0,84
5000	450	331	391	119	0,83
10000	459	320	390	139	0,76
<b>Mittelwert</b>			<b>390</b>		<b>0,86</b>
			$\pm 1$		$\pm 0,06$

Co(salDAPNundecenyl) **14** (Abb.3.4.2) wurde ebenfalls in DMF vermessen. Signifikant ist die Verschiebung der Potentiale zu negativeren Werten im Vergleich zum Nickelkomplex **13**. Das Formalpotential  $E^0_{\text{Co(II)/Co(III)}}$  liegt bei  $-427 \pm 2$  mV. Der Kobaltkomplex lässt sich somit wesentlich leichter oxidieren als der Nickelkomplex. Bei Vorschubgeschwindigkeiten über 500 mV/s war eine Auswertung nicht mehr möglich. Die Grundströme bei diesen hohen Vorschubgeschwindigkeiten überstiegen den Reduktions- und Oxidationsstrom. Möglicherweise fand eine teilweise Zersetzung des DMF statt. Ein weiterer Grund könnte in einem großen  $iR$ -Drop zu finden sein [44].



**Abb. 3.4.2:** Cyclovoltammogramm von Co(salDAPNundecenyl) in DMF bei  $v = 50 \text{ mV/s}$ ,  $c = 0,084 \text{ mM}$ .

Das Formalpotential von Co(salDAPNundecenyl) ist im Vergleich zu Co(II)(salen), welches ein Formpotential von  $-465 \text{ mV}$  aufweist, ebenfalls erhöht [39], [40]. Aufgrund der Vergleichswerte des Co(II)(salen) kann aber das Vorliegen einer Oxidationsstufe +2 für das Kobaltatom in Komplex **14** geschlossen werden. Die Oxidation wird, wie auch bei Ni(salDAPNundecenyl) **13**, durch den elektronenziehenden Rest erschwert. Außerdem ist eine starke Zunahme von  $\Delta E_p$  (Tabelle 3.4.2) mit steigenden Vorschubgeschwindigkeiten zu beobachten. Das Verhältnis des Oxidations- zum Reduktionsstrom liefert wiederum einen Wert nahe eins. Deshalb kann man auch hier von einem quasi-reversiblen Elektronentransfer ausgehen [47]:  $\text{Co(II)(salDAPNundecenyl)} \rightleftharpoons \text{Co(III)(salDAPNundecenyl)}^+ + e^-$

**Tabelle: 3.4.2:** Daten der Cyclovoltammogramme von Co(salDAPNundecenyl) in DMF ( $c = 0,084 \text{ mM}$ )

$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E^{\text{ox}} / \text{mV}$	$E^{\text{red}} / \text{mV}$	$E^0 / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$	$i^{\text{red}} / i^{\text{ox}}$
20	-362	-497	-436	135	0,90
50	-345	-508	-427	163	0,91
100	-327	-524	-426	157	0,90
200	-308	-539	-424	231	0,85
500	-279	-568	-424	289	0,88
<b>Mittelwert:</b>			<b>-426</b>		<b>0,89</b>
			$\pm 2$		$\pm 0,01$

Das Cyclovoltammogramm vom Kupferkomplex **15** wurde aus Zeitgründen nicht gemessen.

### 3.5 Versuch zur Immobilisierung der M(SaIDAPundecenyl)-Komplexe

Moleküle mit Doppelbindung können durch photochemische Hydrosilylierung an Materialien mit Si-H-Oberflächen angebunden werden [20], [48]. Durch das Einführen eines Undecenylrestes in **13-15** sollte es also möglich sein, die Komplexe an einer Si-H modifizierten SiO<sub>2</sub>-Oberfläche zu immobilisieren.

Die UV-Niederdruck-Quecksilberlampe, die zur Anbindung verwendet wird, emittiert hauptsächlich bei den Wellenlängen 253,7 und 184,9 nm [49]. Das Lösemittel für die photochemische Hydrosilylierung sollte also in diesen Bereichen eine hohe UV-Durchlässigkeit und hohe UV-Stabilität aufweisen. n-Hexan, in dem vergleichbare Reaktion in vorangegangenen Arbeiten durchgeführt wurden [20], hat beispielsweise eine UV-Durchlässigkeit von 98% bei 250 nm [50]. Auch DCM [51] weist bei 250 nm noch eine UV-Transmission von 90% auf und sollte daher ebenfalls für eine photochemische Immobilisierung geeignet sein. Andere Lösemittel wie Tetrahydrofuran (THF) (UV-Durchlässigkeit bei 245 nm etwa 55%) [52] absorbieren in diesem Bereich mehr UV-Strahlung und sind deshalb als Lösemittel für eine photochemische Immobilisierung weniger gut geeignet.

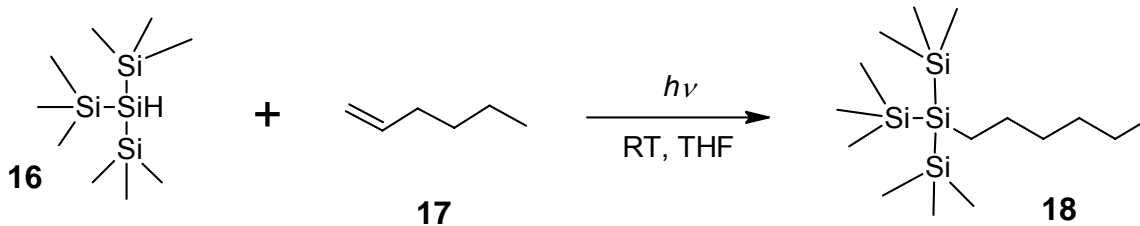
Aufgrund schlechter Löslichkeit und wahrscheinlich hoher UV-Absorption ist anzunehmen, dass sich der Komplex selbst photochemisch nur schwer anbinden lässt. Es stellt sich daher die Frage, welche Vorstufe des Komplexes angebunden werden kann. Möglich wäre eine Anbindung des *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamids **11**. Es ist jedoch als polares Molekül sehr schlecht in n-Hexan löslich. Deshalb wurden Vorversuche mit THF sowie mit DCM als Lösemittel durchgeführt, um die Möglichkeit der Anbindung und ihre UV-Stabilität zu testen.

In diesen Vorversuchen wurde Tris(trimethylsilyl)silan (TTMSS) als Modellsubstanz für eine Siliziumoberfläche (Halbleiter) verwendet. Hierbei ist zu beachten, dass diese nur bedingt mit einer SiO<sub>2</sub>-Oberfläche (Isolator) vergleichbar ist. Die Sauerstoffatome des SiO<sub>2</sub> ziehen vermutlich Elektronen von der Oberfläche ab. Die Siliziumatome wiederum versuchen wahrscheinlich diesen Elektronenmangel durch eine stärkere Anziehung der Si-H-Elektronen zu kompensieren. Somit könnte die Aktivierung der Si-H-Bindung erschwert werden.



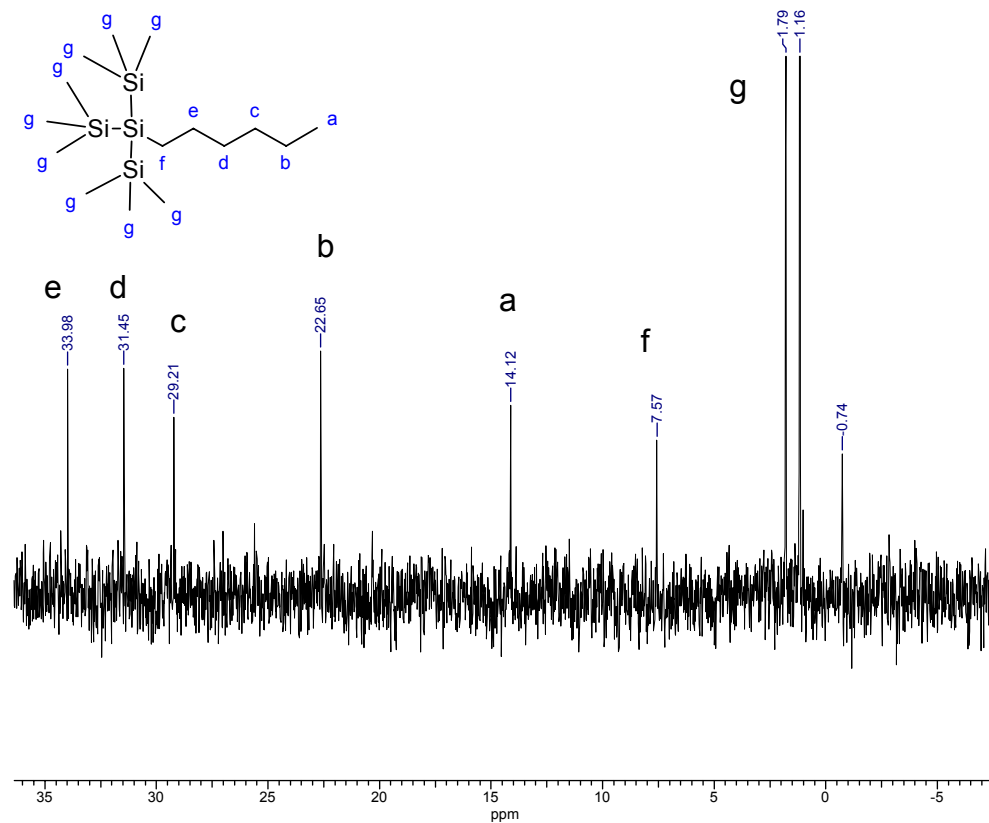
### 3.5.1 Modellversuch zur photochemischen Immobilisierung in THF

Die Möglichkeit einer photochemischen Anbindung in THF wurde in einem Modellversuch getestet. Dabei wurde eine photochemische Hydrosilylierung mit TTMSS **16** und 1-Hexen **17** versucht (Schema 3.5.1). Die Reaktionszeit wurde im Vergleich zu den Anbindungen in Hexan [20] auf fünf Stunden erhöht, um die geringere UV-Durchlässigkeit zu kompensieren.



Schema 3.5.1: Photochemische Darstellung von Tris(trimethylsilyl)hexylsilan **18** in THF.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Produkts (Abb. 3.5.1) weist auf eine erfolgreiche Anbindung hin. Die Signale der Doppelbindungs-C-Atome sind nicht mehr vorhanden. Dafür erscheint ein Signal **f** bei 7,57 ppm, das dem Kohlenstoffatom der neugeknüpften Siliziumkohlenstoffbindung zuzuordnen ist. Das intensitätsstarke Signal **g** bei 1,16 ppm wird von den Kohlenstoffatomen der  $\text{SiMe}_3$  Gruppen erzeugt. Die fünf Peaks zwischen 14,12 und 33,98 ppm sind den Kohlenstoffatomen der angebondenen Alkylkette zuzurechnen. Das Signal bei 1,79 ppm wird wahrscheinlich vom Nebenprodukt Tris(trimethylsilyl)silanol erzeugt. Dieses entsteht möglicherweise durch geringe Mengen an Wasser in der Reaktionslösung. Bei -0,74 ppm tritt das nicht umgesetzte Edukt TTMSS in Resonanz.



**Abb. 3.5.1:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 100,62 MHz) von Tris(trimethylsilyl)hexylsilan **18** (THF).

Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.5.2) von Tris(trimethylsilyl)hexylsilan sind die Doppelbindungssignale nicht zu erkennen. Die Protonen des Kohlenstoffatoms der neu gebildeten Kohlenstoffsiliziumbindung treten bei 0,75 ppm in Resonanz. Dies bestätigt die erfolgreiche Produktbildung. Das intensitätsstarke Multiplett bei 0,18 ppm wird von den 27 Protonen der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe erzeugt. Das Triplet bei 0,88 ppm lässt sich der Methylgruppe der eingefügten Hexylkette zuordnen. Die restlichen Signale des Hexylrestes finden sich bei 1,27 ppm.

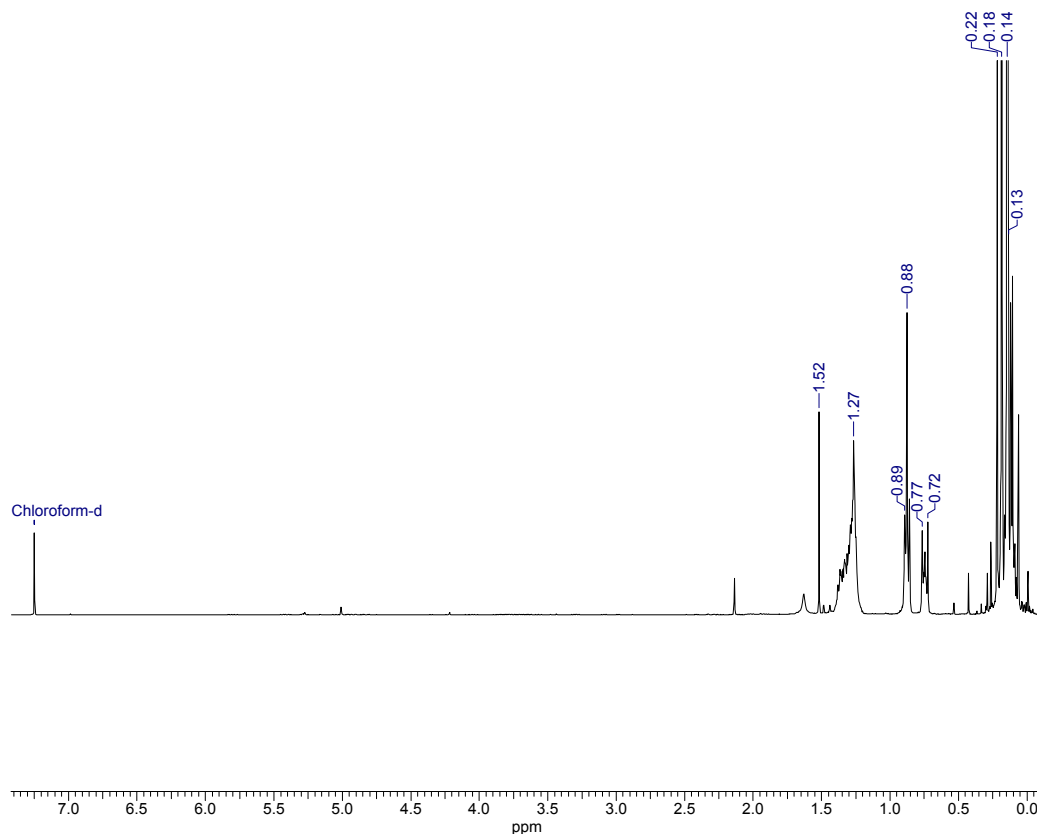
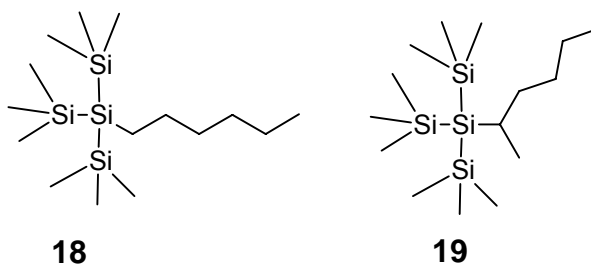


Abb. 3.5.2:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400,16 MHz) von Tris(trimethylsilyl)hexylsilan **18** (THF).

Das FAB-Massenspektrum bestätigt ebenfalls die erfolgreiche Produktbildung. Der  $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Peak erscheint bei 333 m/z.

Die photochemische Hydrosilylierung ist somit grundsätzlich auch in THF möglich.

Die photochemische Hydrosilylierung von 1-Hexen könnte prinzipiell zwei Produkte liefern, das anti-Markownikow-Produkt **18** sowie das Markownikow-Produkt **19**.



Eine Unterscheidung der beiden Isomere ist durch das *dept*-Spektrum (Abb. 3.5.3) möglich. So würde man für **19** zwei Methylsignale erwarten, für **18** eines. Nur das Signal bei 12,95 ppm besitzt dieselbe Phase wie die Kohlenstoffatome der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen (0,01 ppm). Diese weisen eine ungerade Anzahl an Protonen auf. Deshalb

handelt es sich lediglich bei dem Signal bei 12,95 ppm um ein Kohlenstoffatom mit ungerader Protonenzahl und somit um die einzige Methylgruppe des Moleküls. Damit erhält man bei der photochemischen Anbindung von 1-Hexen ausschließlich das anti-Markownikow-Produkt. Dieses Resultat bestätigt die Farmer-Regel [53].

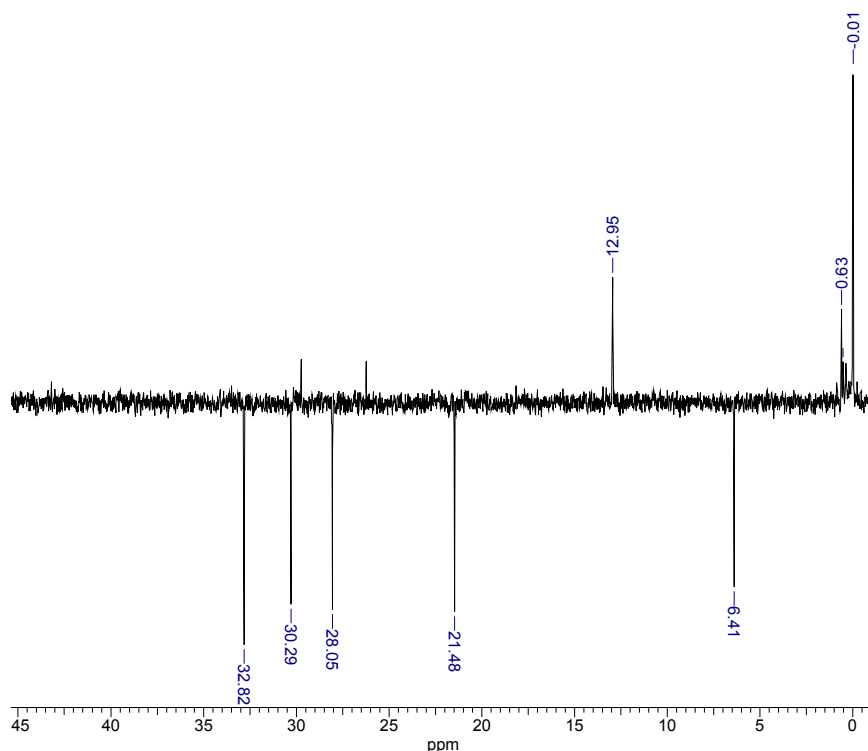


Abb. 3.5.3: *dept* <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (DMSO, 100,62 MHz) von Tris(trimethylsilyl)hexylsilan **18** (THF).

### 3.5.2 Modellversuch zur photochemischen Immobilisierung in DCM

Auch in DCM wurde versucht, 1-Hexen photochemisch an TTMSS anzubinden. Auch hier wurde eine Reaktionszeit von fünf Stunden gewählt. Die Umsetzung liefert ein Gemisch aus dem gewünschten Produkt und 1-Chlorhexan. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Abb. 3.5.4) zeigt Signale beider Produkte. Das Signal bei -0,11 ppm wird durch die Me<sub>3</sub>Si-Protonen erzeugt. Die restlichen Banden bei hohem Feld stammen wahrscheinlich vom Edukt TTMSS sowie von Tris(trimethylsilyl)silanol das durch Spuren von Wasser in Lösung entstanden sein könnte. Das Signal bei 45,13 ppm wird vom α-Kohlenstoffatom des 1-Chlorhexans erzeugt. Die Signale zwischen 32,68 und 22,49 werden von den Methylengruppen beider Produkte hervorgerufen. Die Methylgruppen des 1-Chlorhexans sowie des Tris(trimethylsilyl)hexylsilans **18** treten bei 14,01 ppm in Resonanz. Das Signal der neu geknüpften Si-C-Bindung erscheint

bei 5,04 ppm. Dieses Ergebnis könnte durch Spuren von HCl in DCM oder einer Zersetzung des DCM durch die UV-Strahlung der Niederdruck-Quecksilberlampe verursacht worden sein, was zu einer typischen radikalischen Hydrochlorierung führt.

DCM eignet sich daher nicht als Lösemittel für photochemische Anbindungen an Silane und vermutlich auch nicht an wasserstoff-terminiertes SiO<sub>2</sub>.

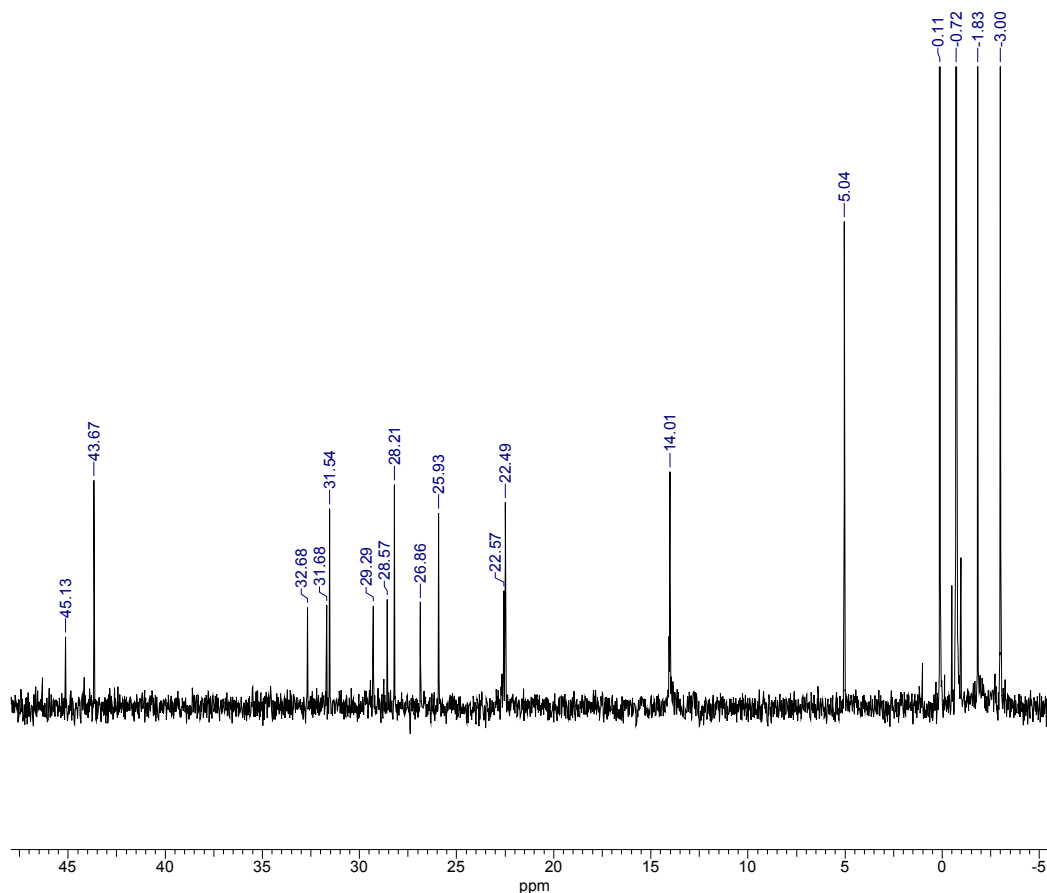


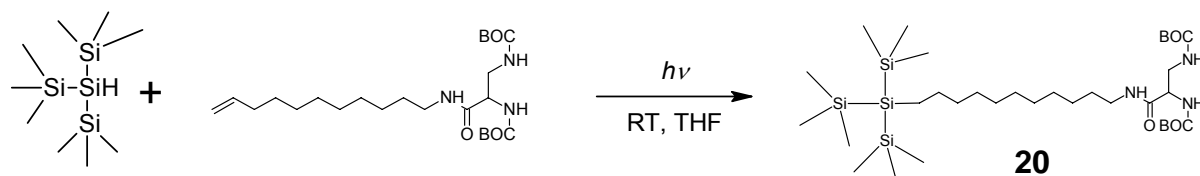
Abb. 3.5.4: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 100,62 MHz) von Tris(trimethylsilyl)hexylsilan **18** (DCM).

### 3.5.3 Anbindung von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid **11** an TTMSS

Aufgrund der Ergebnisse der Vorversuche wurde THF als Lösemittel für die photochemische Anbindung von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enyl **11** an TTMSS ausgewählt.

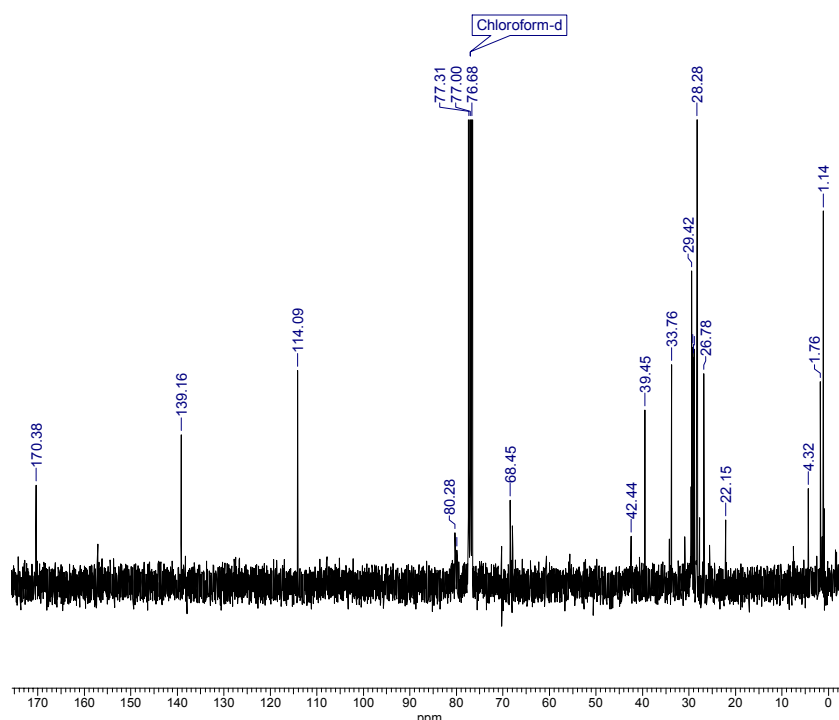
Vor der eigentlichen Anbindung wurde in einem weiteren Vorversuch die UV-Stabilität von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid **3** in THF getestet. Das NMR-Spektrum zeigt nach fünf Stunden keinerlei Spaltung oder Veränderungen des Moleküls.

Schließlich wurde das Reaktionsgemisch aus TTMS und *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid **11** in THF fünf Stunden lang bestrahlt (Schema 3.5.2).



**Schema 3.5.2:** Photochemische Anbindung von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid an TTMS in THF.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.5.5) sind sowohl Signale des Produkts **20** wie auch der Edukte sichtbar.



**Abb. 3.5.5:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 100,62 MHz) von Tris(trimethylsilyl)dibocDAPundecenylsilan **20**.

Das Signal bei 4,32 ppm ist der neu geknüpften C-Si-Bindung zuzuordnen. Jedoch werden auch bei 139,16 und 114,09 ppm die zwei Signale der Doppelbindung des nicht umgesetzten *N,N'*-Diboc-Diaminopropionsäureundec-10-enylamids beobachtet. Auch das Edukt TTMS ist im Spektrum bei 1,76 ppm noch sichtbar.

Die Reaktion erfolgte also nur teilweise, Teile der Edukte wurden nicht umgesetzt. Der Grund für die nur partielle Anbindung von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enyl **11** an TTMSS **16** könnte in einer zu kurzen Belichtungszeit mit UV-Licht liegen. In weiteren Versuchen müsste die Reaktionszeit auf mehrere Tage erhöht werden. Dies war leider aus zeitlichen Gründen im Umfang dieser Arbeit nicht mehr möglich.

Eine Alternative bietet die Immobilisierung des Amins **4**. Generell müsste überprüft werden, in wie weit der Komplex in der immobilisierten Form aufgebaut werden kann. Vor allem bei der Entschützung mit Trifluoressigsäure besteht die Gefahr, dass die Bindung an die Siliziumoberfläche wieder gebrochen wird. Ebenfalls müsste untersucht werden, ob die Anbindung an eine modifizierte SiO<sub>2</sub>-Oberfläche, wie z.B. an Stöber-Partikel, möglich ist.

#### 4. Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Zulassungsarbeit standen die Synthese von brückensubstituierten Salen-Komplexen mit terminaler Doppelbindung sowie ihre spektroskopische und elektrochemische Charakterisierung. In einem zweiten Teil sollte ihre Anbindungsmöglichkeiten an Si-H terminierte SiO<sub>2</sub>-Oberflächen untersucht werden.

Die Synthese des brückensubstituierten Liganden *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid **1** konnte erfolgreich umgesetzt werden. Die Vorstufen sowie der Ligand konnten über <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Experimente, sowie der IR-Spektroskopie, der Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Die einzelnen Syntheseschritte verlaufen bis hin zum Liganden glatt. Dieser selbst kann in mittleren Ausbeuten erhalten werden. Der dargestellte Ligand konnte allerdings nicht analysenrein gewonnen werden. Probleme traten vor allem bei der Entschützung des *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enyl auf. Deshalb sollte dieser Syntheseschritt in zukünftigen Arbeiten optimiert werden.

Die Darstellung der gewünschten Nickel-, Kobalt- sowie Kupferkomplexe gelang problemlos. Die Untersuchung mittels cyclischer Voltammetrie ergab für Ni(salDAPNundecenyl) und Co(salDAPNundecenyl) ein Formalpotential von 391 mV bzw. -427 mV. Diese sind im Vergleich zu klassischen M(salen)-Komplexen [46] zu positiveren Formalpotentialen verschoben. Dieser Effekt ist vermutlich auf die elektronenziehenden des Amidsubstituenten zurückzuführen. In zukünftigen Arbeiten sollte eine detailliertere elektrochemische Untersuchung erfolgen, die auch Informationen über Diffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten des Elektronenübergangs zugänglich macht.

Die Vorversuche zur Immobilisierung zeigten, dass die photochemische Hydrosilylierung nicht nur in Hexan [20], sondern am Modellsystem TTMSS/Hexen auch in TFH möglich ist. Die Reaktionszeit wurde dabei jedoch aufgrund der geringeren Durchlässigkeit erhöht.



Die Hydrosilylierung mit TTMSS an *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enyl **11** wurde mit einer Belichtungszeit von fünf Stunden durchgeführt. Dabei ließ sich jedoch kein eindeutiger spektroskopischer Beweis für eine erfolgreiche Anbindung finden. In zukünftigen Arbeiten sollte dieser Schritt mit längeren Belichtungszeiten sowie mit anderen Vorstufen versucht werden. Auch der Aufbau der kompletten Komplexe auf dem Partikel durch Anbindung des 1-Aminoundec-10-en stellt eine interessante Aufgabe für die Zukunft dar.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Arbeitstechniken und Chemikalien

Die Darstellung des 1-Aminoundec-10-en **4**, sowie des Nickel-, Kobalt-, und Kupferkomplexes **13-15** wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bei der Synthese der Komplexe wurde die Lösung zusätzlich mit Argon entgast. Alle anderen Darstellungen erfolgten unter aeroben Bedingungen.

Die Lösemittel Diethylether sowie Tetrahydrofuran wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet und unter Argonatmosphäre in einem Stickstoffkolben (Braunglas) über Molekularsieb (3 Å, aktiviert bei 400 °C) gelagert.

Dichlormethan wurde zuerst mit Phosphorpentoxid, anschließend über  $K_2CO_3$  destilliert und in einem Stickstoffkolben (Braunglas) über basischem  $Al_2O_3$  (aktiviert bei 140 °C ü. N.) unter Argon gelagert.

Dimethylformamid wurde mit aktiviertem Molsieb vorgetrocknet und anschließend dreimal unter Vakuum destilliert. Ca. 10% Vorlauf wurden jeweils verworfen. Der Rückstand wurde ebenfalls verworfen [54].

Die deuterierten Lösemittel  $CDCl_3$ ,  $CD_2Cl_2$ , Methanol-D4 sowie Aceton-D6 wurden bei einer Temperatur von 4 °C gelagert. DMSO-D6 wurde bei RT gelagert.

Alle Lösungsmittel wurden, soweit nicht gesondert vermerkt, von der Chemikalienausgabe der Universität Tübingen bezogen.

Die Chemikalien Undecensäure,  $LiAlH_4$ , Diaminopropionsäure,  $(Boc)_2O$ , BOP, Diisopropylethylamin, Trifluoressigsäure, Triethylamin, Salicylaldehyd,  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$ ,  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  wurden von Alfa Aesar, Sigma Aldrich bzw. von Fluka bezogen.

## 5.2 Geräte

Für die Charakterisierung der Präparate wurden folgende Geräte verwendet:

**$^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren:** Bruker Ultra Shield 400; der externen Standard war TMS

**IR-Spektren:** Bruker Vertex 70

**EI- und FAB-MS-Spektren:** TSQ 70-Spektrometer (Finnigan MAT); durchgeführt von den Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilungen der Universität Tübingen

**FT-ICR-MS:** Bruker Daltonic APEX2-Spektrometer durchgeführt von den Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilungen der Universität Tübingen

**Elementaranalysen:** EuroEA von HEKAtech; durchgeführt von den Mitarbeitern des AK Zieglers

**Cyclovoltammogramme:** Autolab PGstat 100; Tetra(n-butyl)-ammoniumhexafluorophosphat diente als Leitsalz für die Messungen. Als Potentialstandard wurde eine Haber-Luggin-Doppelreferenzelektrode mit einem  $\text{Ag}/\text{AgClO}_4$  (0,01 M in 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ / Acetonitril) -System verwendet [55].

## 5.3 Synthesen

### 5.3.1 Darstellung von Undec-1-ensäureamid 9 [25]

In einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler werden 4 g (21,8 mmol) Undecensäure vorgelegt, in 100 ml wasserfreien Dichlormethan gelöst und anschließend mit 16 ml (218 mmol) Thionylchlorid versetzt. Man erhitzt auf 50 °C und rührt 10 h lang. Danach wird das Dichlormethan im Argonstrom bei 50 °C abgedampft und das restliche Thionylchlorid am Vakuum abgezogen. Man erhält ein braunes Öl, das nicht weiter aufgereinigt wird.

Das rohe Undecensäurechlorid wird in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und in einen Dreihalsrundkolben, der 100 ml NH<sub>4</sub>Cl (25%) enthält gegeben. Anschließend wird bei Raumtemperatur 2 h lang gerührt. Nun wird die Lösung mit 300 ml Ethylacetat und 250 ml HCl (1 M) versetzt und im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die organische Phase wird nacheinander mit 170 ml einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, mit 100 ml einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung sowie mit 100 ml destilliertem Wasser gewaschen und abschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der farblose Rückstand wird aus 70 ml Dichlormethan, 20 ml Hexan und 10 ml Chloroform umkristallisiert und am Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 2,40 g (13 mmol), 60 % d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400,16 MHz): δ (ppm) 1,28 - 1,66 (12H, m, -CH<sub>2</sub>-); 2,02 (2H, q, -CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>-, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>= 6,82); 2,21 (2H, t, -NHCH<sub>2</sub>-); 4,90 - 5,00 (2H, m, -CH=CH<sub>2</sub>); 5,50 (breites Signal, 2H, s, -NH<sub>2</sub>); 5,74 - 5,84 (1H, m, -CH=CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 100,62 MHz): δ (ppm) 25,4 (-CH<sub>2</sub>-); 28,9 (-CH<sub>2</sub>-); 29,3 (-CH<sub>2</sub>-); 33,8 (-CH<sub>2</sub>-); 35,9 (-CH<sub>2</sub>-); 114,1 (-CH=CH<sub>2</sub>); 139,2 (-CH=CH<sub>2</sub>); 174,7(OCNH).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3360 (s  $\nu_{\text{-NH}_2}$ ); 3191 (m  $\nu_{\text{-NH}_2}$ ); 2922 (s  $\nu_{\text{-CH}_2}$ ); 2851 (s  $\nu_{\text{-CH}_2}$ ); 1632 (s  $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1660 (s  $\nu_{\text{C=O}}$ ).

**FAB-MS**: pos. Ionen (m/z) 184  $[\text{M}+\text{H}]^+$

**Smp.:** 86°C-87°C

### 5.3.2 Darstellung von 1-Aminoundec-10-en 4 [26]

Es werden 2,48 g (64 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in einem 500 ml Dreihalskolben mit Hahn vorgelegt und in 200 ml trockenen Diethylether eine Stunde lang unter Argonatmosphäre aufgeschlämmt. Anschließend wird eine Suspension aus 4 g (24 mmol) Undec-1-ensäureamid in 100 ml trockenen Diethylether langsam zugetropft.

Das Gemisch wird 18 Stunden lang am Rückfluss und unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend gibt man unter Eiskühlung vorsichtig tropfenweise Wasser hinzu, bis keine Gasentwicklung mehr auftritt. Die entstehenden Aluminiumsalze werden abfiltriert. Das Filtrat wird dreimal mit 80 ml destilliertem Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden dreimal mit 50 ml Diethylether ausgeethert. Man trocknet die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und zieht den Diethylether am Rotationsverdampfer ab. Es bleibt eine farbloses Öl zurück.

Ausbeute: 2,61 g (14,8 mmol), 62 % d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400,16 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,22 - 1,37 (14H, m,  $\text{-CH}_2\text{-}$ ); 1,97 (2H, q,  $\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,82$ ); 2,61 (2H, t,  $\text{-NHCH}_2\text{-}$ ); 4,85 - 4,95 (2H, m,  $\text{-CH=CH}_2$ ); 5,69 - 5,79 (1H, m,  $\text{-CH=CH}_2$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR** {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 100,62 MHz): δ (ppm) 26,76 (-CH<sub>2</sub>-); 28,80 (-CH<sub>2</sub>-); 29,00 (-CH<sub>2</sub>-); 29,32 (-CH<sub>2</sub>-); 29,45 (-CH<sub>2</sub>-); 33,68, (-CH<sub>2</sub>-); 42,09 (-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>); 113,98 (-CH=CH<sub>2</sub>); 139,06(-CH=CH<sub>2</sub>).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) 3374 (b  $\nu$ -NH<sub>2</sub>); 2925 (s  $\nu$ -CH<sub>2</sub>-); 2854 (s  $\nu$ -CH<sub>2</sub>-).

**FAB-MS:** pos. Ionen (m/z) 170 [M+H]<sup>+</sup>

#### 5.3.4 Darstellung von *N,N'*-Diboc- 1,2-Diaminopropionsäure **10** [27]

In einem Gemisch aus 30 ml Dioxan und 15 ml einer 1 M Natronlauge werden 1,5 g (10,67 mmol) 1,2-Diaminopropionsäuremonohydrochlorid gelöst. Anschließend werden 10 g (45,82 mmol) (Boc)<sub>2</sub>O zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei RT drei Tage lang stark gerührt. Das Dioxan und das Wasser werden am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird in 250 ml Ethylacetat resuspendiert und mit 200 ml einer wässrigen Zitronensäurelösung (pH3, Konzentration ungefähr 3mmol/l) ausgeschüttelt. Man wäscht die organische Phase noch dreimal mit 100 ml destilliertem Wasser und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Ethylacetat wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Es bleibt ein farbloses Öl zurück. Dieses wird mit 15 ml Hexan digeriert und über Nacht gekühlt auf 6°C. Das Hexan wird abdekantiert, und der verbleibende Feststoff aus einem Gemisch von 80 ml Ethylacetat und 30 ml Hexan umkristallisiert. Der gebildete farblose Niederschlag wird abfiltriert und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,63 g (8,64 mmol), 80 % d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (Aceton D6, 400,16 MHz): δ (ppm) 1,39 + 1,40 (18H, s -CH<sub>3</sub>) 3,48 (2H, m, -CH<sub>2</sub>-); 4,28 (1H, m, -CH-); 6,17 (breites Signal 1H, s, -NHCOO-); 11,14 (breites Signal, 1H, s, -OH).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) 3350 (s  $\nu_{\text{-NH}_2}$ ); 2983 (m  $\nu_{\text{-CH}_2}$ ); 2533 (w  $\nu_{\text{-CH}_3}$ ); 1730 (s  $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1689 (s  $\nu_{\text{C=O}}$ ).

**FAB-MS**: neg. Ionen (m/z) 303,1 [M-H]<sup>-</sup>; 229; 154,9

**Smp.**: >162 °C Zersetzung unter Decarboxylierung

### 5.3.5 Darstellung von *N,N'*-Diboc-diaminopropionsäureundecenylamid 11

In einen Dreihalsrundkolben mit Hahn werden 0,41 g (1,36 mmol) *N,N'*-Diboc-Diaminopropionsäure vorgelegt und in 30 ml wasserfreien Dichlormethan gelöst. Anschließend gibt man 0,47 ml (2,72 mmol) Diisopropylethylamin sowie 0,60 g (1,36 mmol) BOP hinzu und rührt bei RT eine Stunde lang. Nun versetzt man das Gemisch mit 0,23 g (1,36 mmol) 1-Aminoundec-10-en und rührt 18 h lang bei RT. Das Gemisch wird achtmal mit 50 ml destilliertem Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Dichlormethan am Rotationsverdampfer abgezogen. Das farblose Öl wird mit 20 ml Hexan versetzt und auf 6 °C gekühlt. Der ausfallende, feine, farblose Feststoff wird abfiltriert und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,32 g (0,70 mmol), 52 % d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400,16 MHz): δ (ppm) 1,26 - 1,34 (14 H, mehrere Signale, -CH<sub>2</sub>-); 1,43 und 1,44 (18H, -CH<sub>3</sub>); 2,02 (2H, q, -CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,82) 3,22 (2H, m, -

NHCH<sub>2</sub>- ); 3,47 (2H, m, -CH<sub>2</sub>N-); 4,13 (1H, s, -OCHN-); 4,90 – 4,99 (2H, m, -CH=CH<sub>2</sub>); 5,11 (1H, s, -NH-); 5,77 – 5,83 (1H, m, -CH=CH<sub>2</sub> + 1H -NH-); 6,60 (1H, s, -NHCO-).

<sup>13</sup>C-NMR {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 100,62 MHz): δ (ppm), 28,23 (-CH<sub>3</sub>); 28,84 - 33,73 (-CH<sub>2</sub>-); 39,42 (-NHCH<sub>2</sub>-); 42,41 (-NHCH<sub>2</sub>CH-); 55,57 (-NHCH-); 79,87 und 80,21 (-C(CH<sub>3</sub>)); 114,07 (-CH=CH<sub>2</sub>); 139,13(-CH=CH<sub>2</sub>); 156,20 und 157,11 (-NHCOO-); 170,34 (OCNH).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) 3346 (s  $\nu$ -NH<sub>2</sub>); 2978 (m  $\nu$ -CH<sub>2</sub>-); 2924 (s  $\nu$ -CH<sub>2</sub>-); 2852 (m -CH<sub>2</sub>-); 1685 (s  $\nu$ C=O); 1660 ( $\nu$ C=O).

**FAB-MS:** pos. Ionen (m/z) 456,2 [M+H]<sup>+</sup>; 400,2; 344,2; 300,2; 256,2; 239,3; 170,3.

**EA:** Ber.: C 63,27 %; H 9,95 %; N 9,22 %

Exp.: C 63,35 %; H 10,38 %, N 9,14 %

**Smp.:** > 100°C Zersetzung

### 5.3.6 Darstellung von *N,N'*-Diaminopropionsäureundecenylamid•2 TFA 12

Unter Argonatmosphäre werden 1,44 g (3,16 mmol) *N,N'*-Diboc-Diaminopropionsäure-*N*-undecenyl in 40 ml wasserfreien Dichlormethan gelöst. Man versetzt die Lösung mit 1,93 ml (25 mmol) Trifluoressigsäure und rührt bei RT 18 h lang. Anschließend wird das Dichlormethan unter leichtem Argonfluss bei 50°C abgedampft. Die restliche Trifluoressigsäure wird über Nacht bei 40°C am Vakuum



abgezogen. Das Produkt, eine braune, zähe Masse, wird mit Petrolether (40/60) gewaschen und getrocknet.

**<sup>1</sup>H-NMR** (MeOD, 400,16 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,30 - 1,57 (15 H, mehrere Signale, -CH<sub>2</sub>-); 2,04 (2H, q, -CH<sub>2</sub>-, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>= 6,99) 3,22 (2H, m, -CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 3,47 (2H, m, -CH<sub>2</sub>N-); 4,13 (1H, s, -COCHN-); 4,90 – 4,99 (2H, m, -CH=CH<sub>2</sub>); 5,11 (1H, s, -NH-); 5,77 – 5,83 (1H, m, -CH=CH<sub>2</sub> + 1H -NH-); 6,60 (1H, s, -NHCO-).

**FAB-MS:** pos. Ionen (m/z) 256 [M+H]<sup>+</sup>

### 5.3.7 Darstellung des Liganden *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid 1

Es werden 1,1 g (2,3 mmol) *N,N'*-Diaminopropionsäureundecenylamid•2 TFA (ohne weitere Aufarbeitung) in einem 100 ml Dreihalskolben unter Argonatmosphäre in 35 ml Ethanol gelöst. Anschließend gibt man 0,49 ml (4,6 mmol) Salicylaldehyd sowie 0,64 ml (4,6 mmol) Triethylamin zu und rührt zuerst bei 70°C 2 Stunden lang und anschließend über Nacht bei RT. Das Ethanol wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der gelbe Rückstand wird in 100 ml Chloroform resuspendiert. Danach wäscht man viermal mit 80 ml destilliertem Wasser und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Anschließend wird das Chloroform abrotiert. Der gelbe Feststoff wird in Aceton umkristallisiert und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,65 g (1,40 mmol), 61 % d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400,16 MHz): δ (ppm) 1,23 - 1,44 (14 H, mehrere Signale, -CH<sub>2</sub>-); 2,03 (2H, q, -CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>= 6,82) 3,23 (2H, m, -NHCH<sub>2</sub>-); 4,04 (1H, m, -COCHN-); 4,21 (2H, m, -CHCH<sub>2</sub>N-); 4,96 (2H, m, -CH=CH<sub>2</sub>); 5,83 (1H, m, -CH=CH<sub>2</sub>) 6,10 (1H, s, -NHCO-); 6,84 – 7,39 (8H, mehrere Signale, -CH-(Ar)); 8,36 (1H, s, -N=CH-), 8,42 (1H, s, -N=CH-); 12,35 (1H, s, -COH); 12,96 (1H, s, -COH).

**<sup>13</sup>C-NMR** {<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100,62 MHz): δ (ppm) 27,58 - 40,30 (9 Signale -CH<sub>2</sub>-); 63,46 + 74,60 (2 Signale -CHCH<sub>2</sub>-Ethylenbrücke); 114,58 (-CH=CH<sub>2</sub>); 117,58 - 134,14 (10 Signale -CH-(ar)); 140,11 (-CH=CH<sub>2</sub>); 161,78 + 161,78 (2 Signale, -CHOH (Ar)); 168,22 + 169,64 (2 Signale, -C=N-).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) 3298 (w  $\nu$ -NH<sub>2</sub>); 2925 ( $\nu$ -CH<sub>2</sub>-); 2852 ( $\nu$ -CH<sub>2</sub>-); 1649 ( $\nu$ <sub>C=O</sub>); 1635 ( $\nu$ <sub>C=N</sub>); 752 ( $\delta$ <sub>C-H</sub> 4H an Ar).

**FAB-MS**: pos. Ionen (m/z) 464 [M+H]<sup>+</sup>; 342; 295; 274; 267

**Smp.:** > 106°C (Zersetzung)

### 5.3.8 Darstellung von (*N,N*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid)nickel(II) 13

In einem Dreihalsrundkolben werden 0,44 g (0,95 mmol) *N,N*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid unter Argonatmosphäre in 40 ml Ethanol suspendiert. Die Lösung wird 15 min lang mit Argon entgast. Anschließend werden 0,24 g (0,95 mmol) Ni(ac)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O zugegeben. Die rot-braune Reaktionslösung wird 150 min lang bei 60 °C gerührt und

anschließend drei Tage lang bei 6 °C gekühlt. Der ausgefallene dunkelrote Feststoff wird abfiltriert und über Nacht bei 100 °C am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,28 g (0,54 mmol), 57 % d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400,16 MHz): δ (ppm) 1,17 - 1,42 (14 H, mehrere Signale, -CH<sub>2</sub>-); 1,98 (2H, q, -CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>= 6,99) 3,12 (2H, m, -NHCH<sub>2</sub>-); 3,48 + 3,77 + 3,98 (3x 1H, d, -CH<sub>2</sub>CH-Ethylenbrücke) 4,95 (2H, m, -CH=CH<sub>2</sub>); 5,75 (1H, m, -CH=CH<sub>2</sub>); 6,50 (2H, m, -CH-(Ar)); 6,69 (2H, m, -CH-(Ar)); 7,21 (4H, m, -CH-(Ar)); 7,84 (1H, s, -N=CH-); 7,87 (1H, s, -N=CH-); 8,19 (1H, s, -NHCO-).

**<sup>13</sup>C-NMR** {<sup>1</sup>H} (DMSO-D<sub>6</sub>, 100,62 MHz): δ (ppm) 26,32 - 33,16 (9 Signale -CH<sub>2</sub>-); 61,58 + 69,50 (2 Signale -CHCH<sub>2</sub>-Ethylenbrücke); 114,61 (-CH=CH<sub>2</sub>); 119,70 - 133,93 (10 Signale -CH-(Ar)); 138,83 (-CH=CH<sub>2</sub>); 162,38 + 163,90 (2 Signale, -CHOH (Ar)); 164,46 + 169,48 (2 Signale, -C=N-); 168,07 (-NHCO-).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) 3271 (m  $\nu_{N-H}$ ); 2924 (s  $\nu_{-CH_2-}$ ); 2852 (s  $\nu_{-CH_2-}$ ); 1644 (m  $\nu_{C=O}$ ); 1622 (s  $\nu_{C=N}$ ); 752 (m  $\delta_{C-H}$  4H an Ar).

#### **FT-ICR-MS:**

berechnet: 542,19241[M+Na]<sup>+</sup>

Gemessen: 542,19284 [M+Na]<sup>+</sup>

Relative Massenabweichung: 0,79 ppm

**Smp.:** > 220 °C (Zersetzung)

### 5.3.9 Darstellung von (*N,N*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid)kobalt(II) 14

Es werden 0,21 g (0,45 mmol) salDAPNundecenyl unter Argonatmosphäre in 15 ml Ethanol gelöst. Anschließend wird die Lösung 15 min lang mit Argon entgast. Man gibt 0,11 g (0,45 mmol)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu und rührt bei 60 °C 150 Minuten lang. Nach Abkühlen auf RT fällt ein brauner Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und über Nacht am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,11 g (0,21 mmol), 47 % d. Th.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3267 (m  $\nu_{\text{N-H}}$ ); 2924 (s  $\nu_{\text{-CH}_2\text{-}}$ ); 2852 (m  $\nu_{\text{-CH}_2\text{-}}$ ); 1666 (s  $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1605 (s  $\nu_{\text{C=N}}$ ); 750 (m  $\delta_{\text{C-H}}$  4H an Ar).

#### FT-ICR-MS:

berechnet:	542,20049 [M] <sup>+</sup>
Gemessen:	542,200433 [M] <sup>+</sup>
Relative Massenabweichung:	0,12 ppm

**Smp.:** > 216 °C (Zersetzung)

### 5.3.10 Darstellung des Komplexes (*N,N*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2-3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid)kupfer(II) 15

In einem 100 ml Dreihalskolben werden unter Argonstrom 0,15 g (0,35 mmol) salDAPNundecenyl gelöst und die Lösung anschließend 15 min lang entgast. Nach Zugabe von 0,069 g  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird die Lösung 90 min lang unter Rühren

auf 60° erhitzt. Nach Abkühlen auf RT fällt ein grau-schwarzer Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,09 g (0,17 mmol), 49 % d. Th.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) 3303 (m  $\nu_{\text{N-H}}$ ); 2924 (s  $\nu_{\text{-CH}_2}$ ); 2853 (m  $\nu_{\text{-CH}_2}$ ); 1668 (s  $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1620 (s  $\nu_{\text{C=N}}$ ); 750 (m  $\delta_{\text{C-H}}$  4H an Ar).

#### **FT-ICR-MS:**

berechnet:	547,18666 [M+Na] <sup>+</sup>
Gemessen:	542,186640 [M+Na] <sup>+</sup>
Relative Massenabweichung:	0,04 ppm

**Smp.:** > 239°C (Zersetzung)

#### **5.3.10 Photochemische Anbindung von 1-Hexen an TTMSS**

In einem Quarz-Schlenkkolben werden unter Argonatmosphäre 75 ml THF (DCM) vorgelegt und 20 min mit Argon entgast. Anschließend werden 0,44 ml (1,43 mmol) TTMSS und 0,18 ml (1,43 mmol) 1-Hexen bzw. zugegeben. Die Lösung wird unter Rühren bei RT 5 Stunden lang mit einer Niederdruck-Quecksilberdampfampe bestrahlt. Nach Reaktionsende lässt man abkühlen und zieht das THF (DCM) am Rotationsverdampfer ab. Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 0,12 g (26% d. Th.)

**<sup>13</sup>C-NMR** {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 100,62 MHz): δ (ppm) 1,79 (Si-CH<sub>3</sub>); 7,57 (Si-CH<sub>2</sub>); 14,12 (-CH<sub>3</sub>); 22,65 (-CH<sub>2</sub>-); 29,21 (-CH<sub>2</sub>-); 31,45 (-CH<sub>2</sub>-); 33,98 (-CH<sub>2</sub>-);

**FAB-MS:** pos. Ionen (m/z) 333 [M+H]<sup>+</sup>

### **5.3.11 Photochemische Anbindung von *N,N'*-Diboc-Diaminopropionsäure-*N*-undecenylamid an TTMSS**

Es werden 0,116 g (0,25 mmol) *N,N'*-Diboc-Diaminopropionsäure-*N*-undecenylamid in einem Quarz-Schlenkkolben vorgelegt und in 40 ml wasserfreiem entgastem THF gelöst. Anschließend gibt man 0,078 ml (0,25 mmol) TTMSS mit einer Eppendorfpipette hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden lang mit einer Niederdruck-Quecksilberdampf Lampe bestrahlt. Anschließend wird das THF am Rotationsverdampfer abgezogen und die farblose Flüssigkeit am Rotationsverdampfer getrocknet.

## 6. Anhang

### 6.1 Ausgewählte Spektren

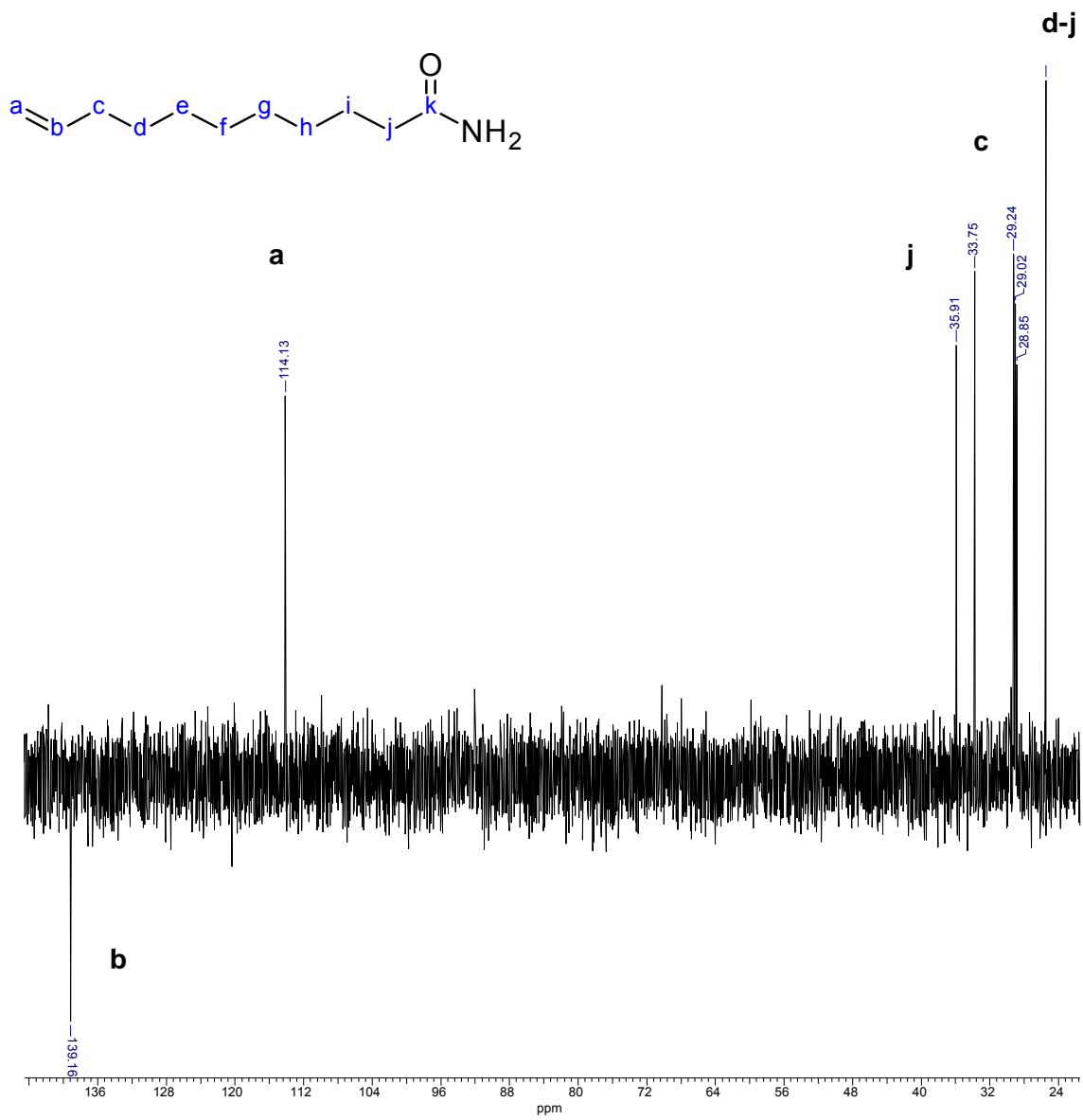


Abb. 6.1.1:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 100,62 MHz) von Undecensäureamid 9.

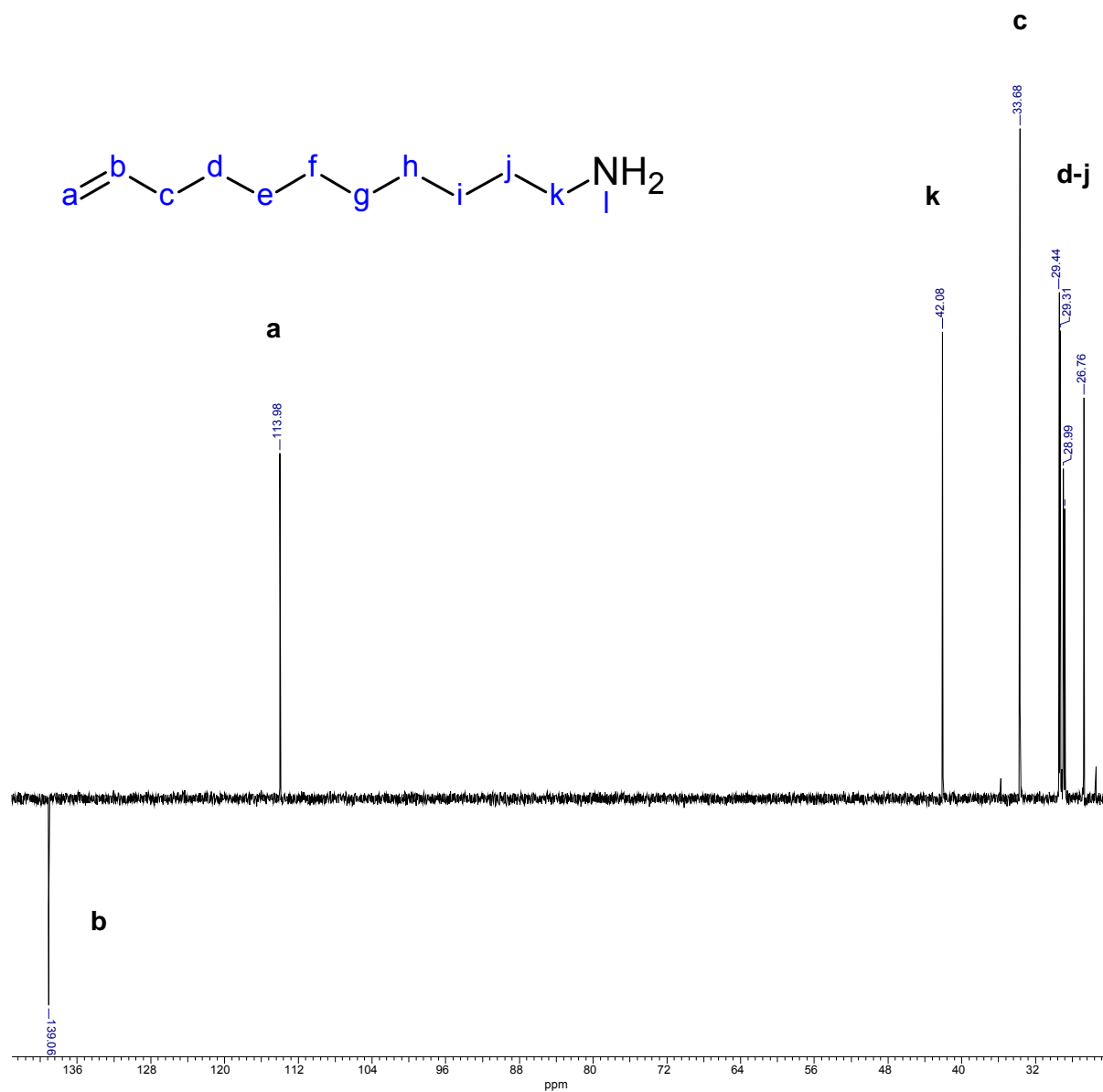
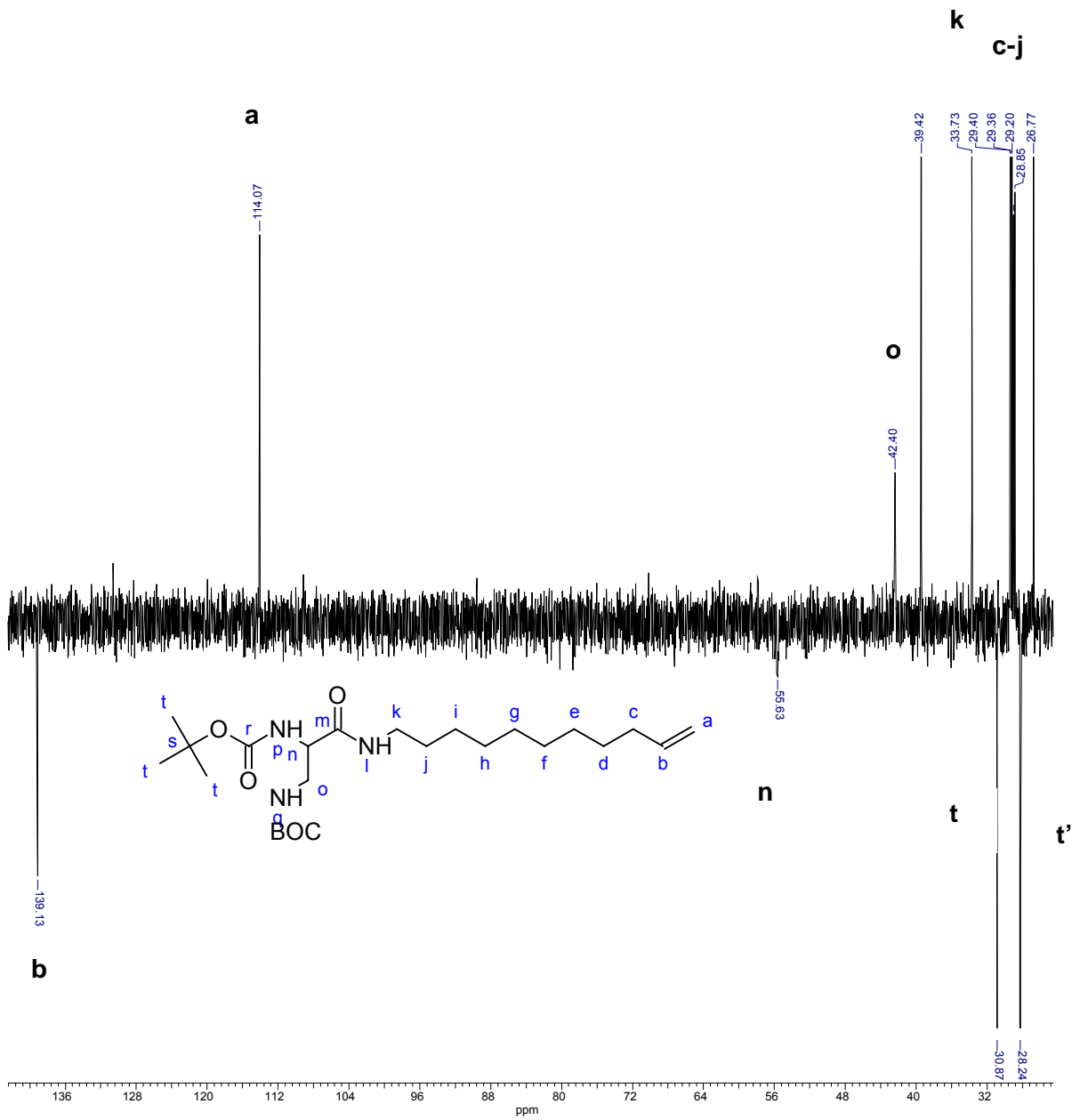
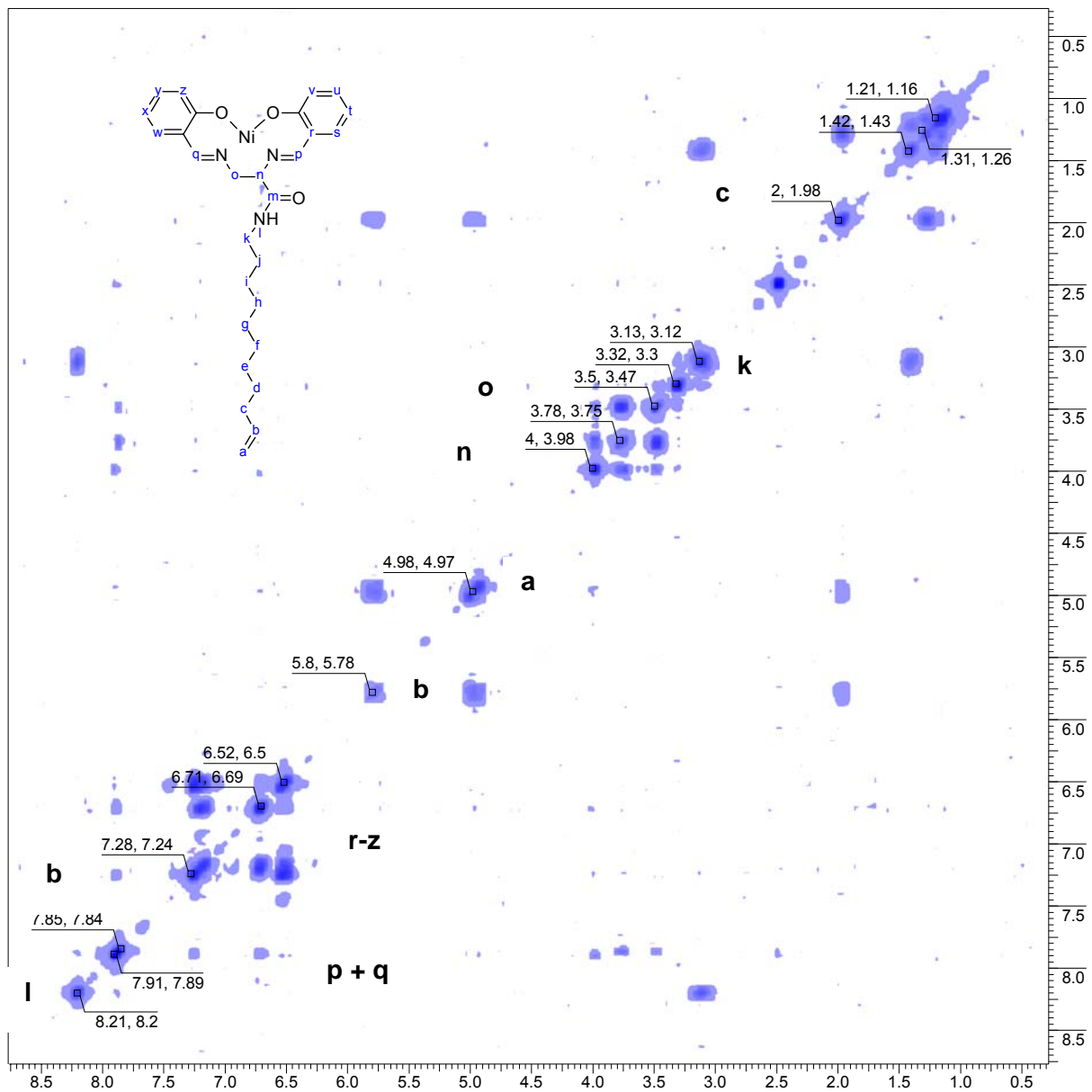


Abb. 6.1.2:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 100,62 MHz) von 1-Aminoundec-10-en 4.





**Abb. 6.1.3:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 100,62 MHz) von *N, N'*-Diboc-diaminopropionsäureundec-10-enylamid **11**.



**Abb. 6.1.4:**  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum Ni(salDAPundecenyl) 13

## 7. Literatur

- [1] R. Jones, D. A. Summerville und F. Basolo, Chem. Rev., 79, **1979**, 139-179.
- [2] M. Calvin, R. H. Bailes und W. K. Wilmarth, J. Am. Chem. Soc., 68, **1946**, 2254-2256.
- [3] T. Matsuura, Tetrahedron, 33, **1977**, 2869-2905.
- [4] A. Nishinaga, T. Tojo und T. Matsuura, J. Chem. Soc. Chem. Comm., **1974**, 896-897.
- [5] A. Nishinaga, S. Yamazaki und T. Matsuura, Tetrahedron Lett., 29, **1988**, 4115-4118.
- [6] C. Baleizao und M. Garcia, Chem. Rev., 106, **2006**, 3987-4043.
- [7] K. Peretti, H. Ajiro, C. Cohen, E. Lobovsky und G. Coates, J. Am. Chem. Soc., 127, **2005**, 11566-11567.
- [8] M. Takunaga, J. Larrow, F. Kakiuchi und E. N. Jacobsen, Science, 277, **1997**, 936-938.
- [9] E. Eichhorn, A. Rieker, B. Speiser und H. Stahl, Inorg. Chem., 36, **1997**, 3307-3317.
- [10] A. Kapturkiewicz und B. Behr, Inorg. Chim. Acta 69, **1983**, 247-251.
- [11] M. Hirotsu, M. Kojima, K. Nakajima, S. Kashino und Y. Yoshikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, **1996**, 2549-2557.
- [12] S. Wezenberg und A. Kleij, Angew. Chem., 120, **2008**, 2388-2399; Angew. Chem. Int. Ed., 47, **2008**, 2354-2364.
- [13] Z. Lu, E. Lindner und H. A. Mayer, Chem. Rev., 102, **2002**, 3543-3578.
- [14] A. Budny, F. Novak, N. Plumeré, B. Schetter, B. Speiser, D. Straub, H. A. Mayer und M. Reginek, Langmuir, 22, **2006**, 10605-10611.
- [15] T. Belser und E. N. Jacobsen, Adv. Synth. Catal., 350, **2008**, 967-971.

- [16] R. Breinbauer und E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.*, 112, **2000**, 3750-3753  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, **2000**, 3604-3607;
- [17] M. Beigi, S. Roller, R. Haag und A. Liese, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 2135-2141.
- [18] J. Wöltinger, J.-E. Bäckvall und Á. Zsigmond, *Chem. Eur. J.*, 5, **1999**, 1460-1467.
- [19] W. Stöber, A. Fink und E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, **1968**, 62-69.
- [20] N. Plumeré und B. Speiser, *Electrochim. Acta*, 53, **2007**, 1244-1251.
- [21] N. Plumeré, B. Speiser, H. A. Mayer, D. Joosten und L. Wesemann, *Chem. Eur. J.*, 15, **2009**, 936-946.
- [22] H. Molinari und F. Montanari, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1977**, 639-641.
- [23] B. R. Bodsgard, R.W. Clark, A. W. Ehrbar und J. N. Burstyn, *Dalton Trans*, **2009**, 2365-2373.
- [24] A. Ruff, Diplomarbeit, Universität Tübingen **2008**.
- [25] Y. Dobashi und S. Hara, *J. Org. Chem.*, 52, **1987**, 2490-2496.
- [26] K. Cheng und C. C. Landry, *J. Am. Chem. Soc.*, 31, **2007**, 9674-9685.
- [27] H. Takashima, C. Hirai und K. Tsukahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78, **2005**, 1629-1634.
- [28] Z.-K. Wan, S. Wacharasindhu, C.G. Levins, M. Lin, K. Tabei und T.S. Mansour, *J. Org. Chem.*, **2007**, 10194-10210.
- [29] D. Hudson, *J. Org. Chem.*, 53, **1988**, 617-624.
- [30] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der org. Chemie*, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1995**, S.104.
- [31] Lit. [30], S. 93.
- [32] Lit. [30], S. 44-58.
- [33] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, München 3. Auflage, **2004**, 280-281.

- [34] D.R. Armstrong, S. Bennett, M.G. Davidson, R. Snaith, D. Stalke und D.S. Wright, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1992**, 262-264
- [35] [http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa\\_compilation.pdf](http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa_compilation.pdf)
- [36] J. C. Pessoa, S. Marcão, J. Correia, H. Gonçalves, A. Dörnyei, T. Kiss, T. Jakusch, J. Tomaz, M. Margarida, C. A. Castro, C. F. G. C. Geraldes und F. Avecilla, Eur. J. Inorg. Chem, **2006**, 3595-3606.
- [37] T. M. Krygowski, J. E. Zachara-Horeglad, M. Palusiak, S. Pelloni und P. Lazzeretti, J. Org. Chem., 73, **2008**, 2138-2145.
- [38] T. M. Krygowski und J. E. Zachara, Theor. Chem. Acc., 114, **2005**, 229
- [39] E. Riedel, Anorganische Chemie, de Gruyter, Berlin, 6.Auflage, **2004**
- [40] P. E. Aranha, M. P. dos Santos, S. Romera, E. R. Dockal, Polyhedron, 26, **2007**, 1373-1382
- [41] F. W. McLafferty und F. Tureček, *Interpretation von Massenspektren*, Spektrum, Heidelberg, 3. Auflage, **1993**, S.9-11.
- [42] Persönliche Mitteilung von Adrian Ruff
- [43] W. P. Schaefer und R. E. Marsh, Acta Cryst, 25, **1969**, 1675-1682
- [44] B. Speiser, Chem. in uns. Zeit, 2, **1981**, 62-67.
- [45] A. Nishinaga, H. Ohara, H. Tomita und T. Matsuura, Tetrahedron Lett., 24, **1983**, 213-126.
- [46] A. Ruff, N. Plumeré, B. Speiser, Synthesis and Elektrochemical Characterization of Transition Metall Schiff Base Complexes for the Modification of Silica, Poster beim 5<sup>th</sup> ECHEMS Meeting, Weingarten, **2009**.
- [47] E. Eichhorn, Dissertation, Universität Tübingen, **1995**.
- [48] J. M. Buriak, Chem. Rev., 102, **2002**, 1271-1308.
- [49] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford **1997**.

- [50] Material Safety Data Sheet (MSDS) n-Hexan, Sigma Aldrich.
- [51] Material Safety Data Sheet (MSDS) Dichlormethan, Merck.
- [52] Material Safety Data Sheet (MSDS) Tetrahydrofuran, Sigma Aldrich.
- [53] B. Marciniec, Comprehensive Handbook of Hydrosilylation, Pergamon, Oxford, 1. Ed, S. 11, **2006**.
- [54] H. Stahl. Dissertation, Universität Tübingen, **1995**.
- [55] B. Gollas, B. Krauß, B. Speiser und H. Stahl, 13:2, Current Separations, **1994**, 42-44.