

Synthese und elektrochemische Charakterisierung von Komplexen des salen-Typs zur Immobilisierung auf Kieselgel-Trägermaterialien

Diplomarbeit

dem Diplomprüfungsausschuss
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen

vorgelegt von

Andreas Schank

Oktober 2011

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.

Tübingen, im Oktober 2011

Andreas Schank

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Speiser im Zeitraum vom 15. April 2011 bis 14. Oktober 2011 am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen durchgeführt.

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Bernd Speiser für das wissenschaftlich außerordentlich interessante Thema, sowie für seine stets hilfreichen Anregungen und die hervorragende Betreuung während der gesamten Arbeit.

Dem gesamten Arbeitskreis - Steffi Benthin, Rebekka Klinkhammer, Monika Passon, Adrian Ruff, Judith Schäfer und Britta Rochier - danke ich für das sehr angenehme Klima, welches ein produktives Arbeiten möglich gemacht hat. Im Besonderen möchte ich Adrian Ruff für die vielen hervorragenden Diskussionsstunden danken, sowie für seine Bereitschaft, die unzähligen an ihn gestellten Fragen zu beantworten.

Steffi Benthin und Adrian Ruff danke ich nochmals für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern und ganz besonders bei dir Natali für die moralische Unterstützung und für den immensen Rückhalt bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Problemstellung	8
3	Ergebnisse und Diskussionen	14
3.1	Darstellung der Vorstufe 11a und des Liganden 12	14
3.1.1	Darstellung von 10-Undecenylamin 4b	15
3.1.2	Darstellung von <i>N,N'</i> -Diboc-2,3-diaminopropionsäure 6a	17
3.1.3	Darstellung von <i>N,N'</i> -Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid 11a	19
3.1.4	Darstellung von <i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäure-undec-10-enylamid 12	23
3.2	Darstellung und Charakterisierung der Kobalt(II)- 14a , Nickel(II)- 14b und Kupfer(II)-Komplexe 14c von 12	27
3.3	Photochemische Anbindung	35
3.3.1	Exkurs - Photochemische Hydrosilylierung	36
3.3.2	Photochemische Anbindung von 11a an TTMSS 16 und TDMSS 19	42
3.3.3	Photochemische Anbindung von 12 an TDMSS 19	46
3.3.4	Photochemische Anbindung von 11a an hydriertes fs 2	48
3.4	Darstellung des modifizierten Materials 1a	50
3.4.1	Darstellung von 12@fs_h 24	50
3.4.2	Darstellung und Nachweis des Nickelkomplexes auf fumed Silica Ni(salDAPNundecenyl)@fs_h 1a	53
4	Zusammenfassung	57
5	Experimenteller Teil	59
5.1	Arbeitstechniken und Chemikalien	59
5.2	Analytik	60
5.3	Synthesen	61
5.3.1	Synthese von 10-Undecensäureamid 3	61
5.3.2	Synthese von 10-Undecenylamin 4b	62
5.3.3	Synthese von <i>N,N'</i> -Diboc-2,3-diaminopropionsäure (Diboc-DAPOH) 6a	62

5.3.4	Synthese von <i>N,N'</i> -Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid (Diboc-DAPNundecenyl) 11a	63
5.3.5	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid (salDAPNundecenyl) 12	64
5.3.6	Synthese von (<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid)Cobalt(II) (Co(salDAPNundecenyl)) 14a	65
5.3.7	Synthese von (<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid)nickel(II) (Ni(salDAPNundecenyl)) 14b	66
5.3.8	Synthese von (<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid)Kupfer(II) (Cu(salDAPNundecenyl)) 14c	67
5.3.9	Photochemische Anbindung von 11a an Triethoxysilan (11a@TES)	68
5.3.10	Photochemische Anbindung von 11a an Triphenylsilan (11a@TPS)	68
5.3.11	Photochemische Anbindung von 11a an Tris-(trimethylsilyl)silan (11a@TTMSS) 21	68
5.3.12	Photochemische Anbindung von 1-Hexen 20 an Tetrakis-(dimethylsilyl)silan (Hexyl@TDMSS)	69
5.3.13	Photochemische Anbindung von 11a an Tetrakis-(dimethylsilyl)silan (11a@TDMSS) 22	69
5.3.14	Photochemische Anbindung von 12 an Tetrakis-(dimethylsilyl)silan (12@TDMSS) 23	70
5.3.15	Photochemische Anbindung von <i>N,N'</i> -Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid an hydriertes fumed silica (11a@fs_h) 8b	70
5.3.16	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid auf hydriertem fs (12@fs_h) 24	71
5.3.17	Synthese von (<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid)nickel(II) auf hydriertem fs 1a	71
6	Anhang	77
6.1	Abkürzungen und Akronyme	77
6.2	Verbindungen	78
6.3	Spektren	81

1 Einleitung

Katalytisch aktive Spezies sind in der heutigen Forschung nicht mehr wegzudenkende Hilfsmittel bei der Darstellung von neuen Verbindungen und Substanzklassen.[1] Diese sind mittlerweile derart vielfältig, dass gleichsam für jede Stoffklasse ein Beispiel für einen katalytisch wirksamen Vertreter gefunden werden könnte.[2–5] Einige dieser Verbindungen weisen zusätzlich die höchst interessante Eigenschaft der Redoxaktivität auf.[6] Dies bedeutet, dass sie sowohl mittels elektroanalytischer Methoden charakterisiert, als auch in speziellen Fällen auf elektrochemischem Wege in ihren chemischen Eigenschaften modifiziert werden können.[7] Zwei der bekanntesten redoxaktiven Verbindungen, welche zudem in jedem lebenden Organismus vorgefunden werden können, sind die Coenzyme Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid und Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat, kurz NAD und NADP. Sie sind im Zusammenspiel mit vielen Enzymen an diversen katalytischen Prozessen in lebenden Zellen beteiligt.[8] Trotz ihrer Fragilität und des relativ hohen Preises werden beide häufig bei Synthesen als Reagenzien genutzt.[9, 10] Was jedoch in der Matrix einer lebenden Zelle so reibungslos funktioniert - nämlich das Durchlaufen vieler Redoxzyklen - ist *in vitro* nicht ohne Weiteres möglich. Die Regeneration der Coenzyme in ihre Ausgangskonfiguration ist nicht trivial und muss zusätzlich auf die jeweilige katalysierte Reaktion abgestimmt werden, um unerwünschte Nebenprodukte zu vermeiden.[11]

Ein alternativer Ansatz besteht darin, nicht von Verbindungen natürlichen Ursprungs auszugehen, sondern von Grund auf neue redoxaktive Spezies zu synthetisieren, welche zudem ideal auf ihre jeweiligen Aufgaben abgestimmt sind. Hierfür haben sich unter anderem organische Metallkomplexe als geeignet erwiesen.[12] Diese haben den Vorteil, dass durch die Wahl des Liganden und des Zentralmetallatoms das Redoxpotential des Komplexes über weite Bereiche variiert werden kann. Zudem lässt sich dann auch über die Wahl des Lösemittels das Potential beeinflussen.[13]

Ein Beispiel für solche redoxaktiven Verbindungen bieten Salen-Komplexe der Übergangsmetallreihe (Abb. 1.1).[14] Anhand der Eigenschaft bestimmter Verbindungen vom Co- und Mn-(salen)-Typ, Sauerstoff reversibel zu binden und auch übertragen zu können, konnten Jacobsen und Katsuki zeigen, dass mit chiralen Derivaten dieser Verbindung sowohl enantioselektive Epoxidierungen als auch Epoxidöffnungen möglich sind.[15] Diese Oxygenierungseigenschaft lässt sich auch auf weitere Reaktionen mit Sauerstoffbeteiligung anwenden, wie die asymmetrische Bayer-Villiger-Oxidation, C-H-Hydroxylierungen und C-H-Aminierungen.[16–18]

Dem Problem der anschließenden Abtrennung der Metall(salen)-Verbindung nach erfolgreicher Reaktion kann möglicherweise über eine Immobilisierung der Verbindung auf nicht löslichen Partikeln begegnet werden. Durch einen Spacer beziehungsweise Linker geeigneter Länge, welcher den Komplex mit dem Partikel verbindet, lässt sich auf molekularer Ebene eine Grenzphase erzeugen, in welcher trotz Immobilisierung des Komplexes eine Art homogene Katalyse möglich ist. Dieses Prinzip der Interphasen verknüpft die Vorteile von hoher Geschwindigkeit und Selektivität der homogenen Katalyse mit der guten Abtrennbarkeit bei der heterogenen Katalyse.[19]

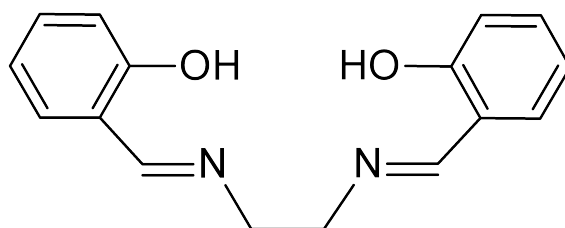


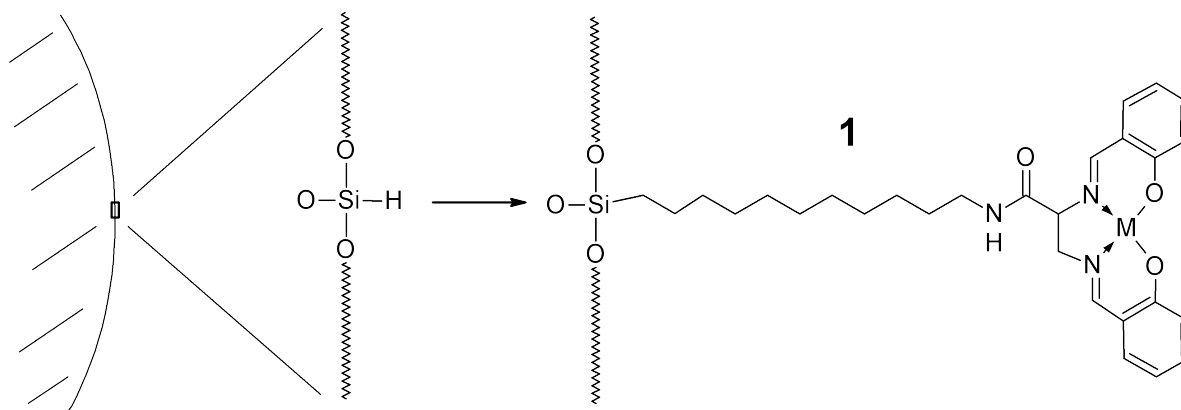
Abbildung 1.1: Salen

Mit dem Ziel der Darstellung einer solchen Verbindung lassen sich aus dem bisher Erwähnten bereits die einzelnen Bausteine wie Partikel, Linker, Ligand und Metall identifizieren. Doch die ganz konkrete Frage, wie die Verknüpfung dieser Fragmente im Einzelnen zu erfolgen hat, wird Thema dieser Arbeit sein.

2 Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Synthesestrategie für die Darstellung von Metall(salen)-modifizierten Nanopartikeln entwickelt werden. Hierbei sollen diverse Darstellungsweisen erarbeitet und bezüglich ihrer Durchführbarkeit bewertet werden. Alle verfolgten Syntheserouten sollen mit analytischen Methoden detailliert verfolgt und auf ihren Erfolg hin überprüft werden.

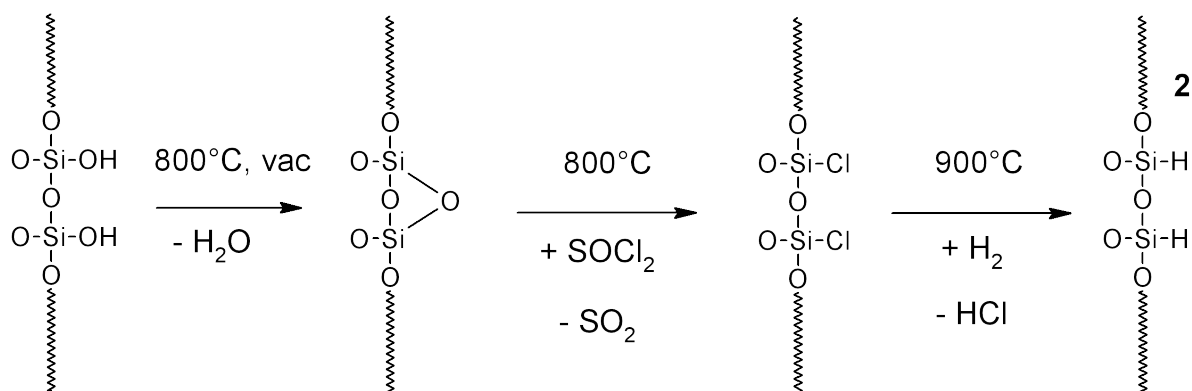
Das Synthesziel ist in Schema 2.1 dargestellt. Es soll ein Metallkomplex vom salen-Typ dargestellt werden, welcher über eine Säureamidgruppe mit einer Alkylkette an die Oberfläche eines Kieselgelpartikels angebunden ist.



Schema 2.1: Modifiziertes Material 1.

Um eine möglichst hohe Oberflächenbelegung des Partikels zu erreichen, soll ein unporöses Kieselgel mit einem großen Oberflächen- zu Volumenverhältnis gewählt werden. Hierfür eignet sich im besonderen Maße das Kieselgelmateriale „Fumed Silica“, fs. Die fs-Partikel besitzen lediglich einen Durchmesser von 7 nm und im unbehandelten Zustand eine Oberfläche von $390 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. [20] Da die Anbindung an die Partikel photochemisch über eine Hydrosilylierung einer endständigen Doppelbindung am Linker erfolgen soll, besitzt fs noch einen weiteren Vorteil. Wie gezeigt werden konnte, lässt sich bei Fumed Silica eine spezifische Oberflächenkonzentration von annähernd $500 \mu\text{mol g}^{-1}$ an Si-H-Gruppen erreichen. [21]

Die in dieser Arbeit verwendeten hydrierten Partikel **2** wurden nach einem von Plumeré entwickelten Verfahren dargestellt (Schema 2.2).[21]¹ Zunächst wird fs im Vakuum bei 800°C getempert. Hierbei kondensieren benachbarte Hydroxygruppen an der Oberfläche unter Wasserabspaltung zu Si-O-Si-Bindungen. Diese werden anschließend bei gleichbleibender Temperatur mittels Thionylchlorid aufgebrochen und reagieren unter Freisetzung von Schwefeldioxid zu Si-Cl-Gruppen. Schließlich wird die Temperatur nochmals um 100°C erhöht und Wasserstoff durchgeleitet. Hierbei findet schließlich die gewünschte Hydrierung statt.



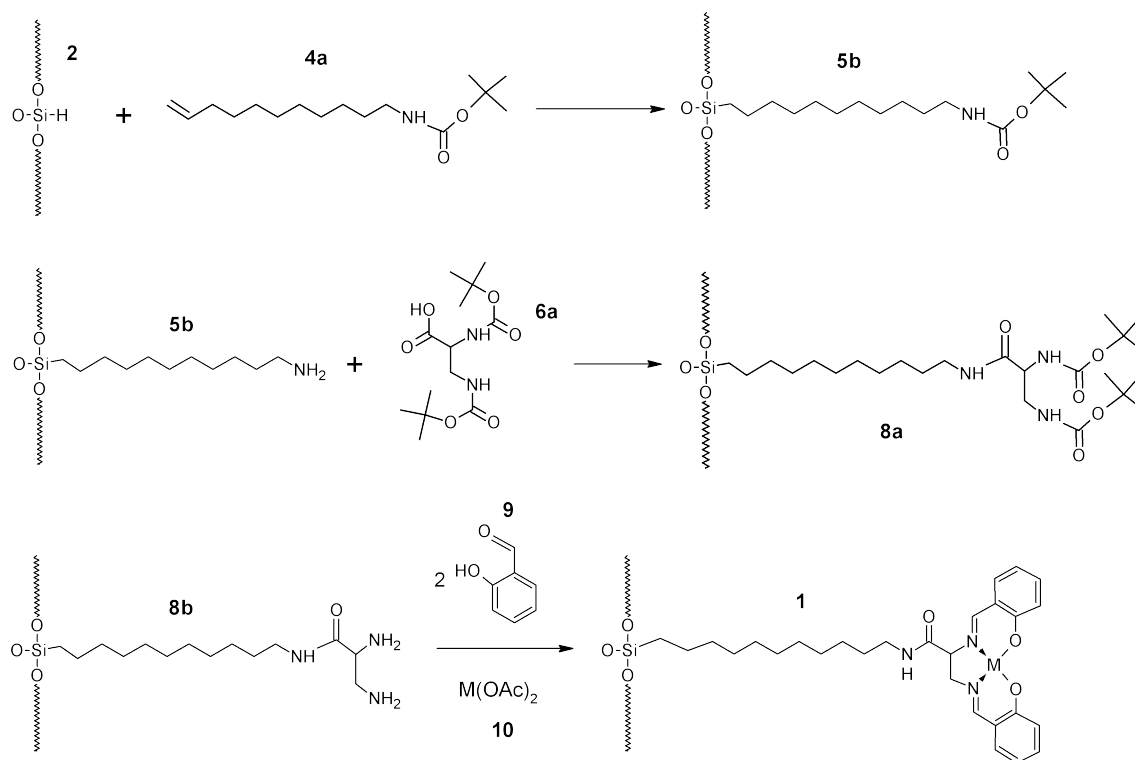
Schema 2.2: Darstellung von hydriertem fumed Silica **2**.^[21]

Für die Synthese des modifizierten Materials **1** können mehrere hypothetische Ansätze in Betracht gezogen werden.

Ansatz 1 - Festphasensynthese

Analog einer Merryfield-Peptidsynthese soll das Zielmolekül ausgehend von hydriertem fs Schritt für Schritt auf der Oberfläche aufgebaut werden (Schema 2.3).[22] Zunächst soll der Linker **4a** in einer photochemisch induzierten Hydrosilylierung auf der Oberfläche angebunden werden. Die endständige Aminogruppe muss hierbei zuvor geschützt werden, da diese ansonsten unter nukleophiler Substitution mit der Kieselgeloberfläche reagieren könnte. Nach dem Entschützen der Aminogruppe soll in einer Kupplungsreaktion die Boc-geschützte 2,3-Diaminopropionsäure (Diboc-DAPOH) **6a** angebunden und anschließend ebenfalls entschützt werden. Im nächsten Schritt soll die immobilisierte Zwischenstufe **8b** mittels zwei Äquivalenten Salicylaldehyd **9** unter Iminbildung zum immobilisierten Liganden umgesetzt werden. Im letzten Schritt soll schließlich das Metall-Ion von der Schiffischen Base zu **1** komplexiert werden.

¹Die verwendeten Partikel wurden von Ruff dargestellt und für die Anbindung bereitgestellt.[21]

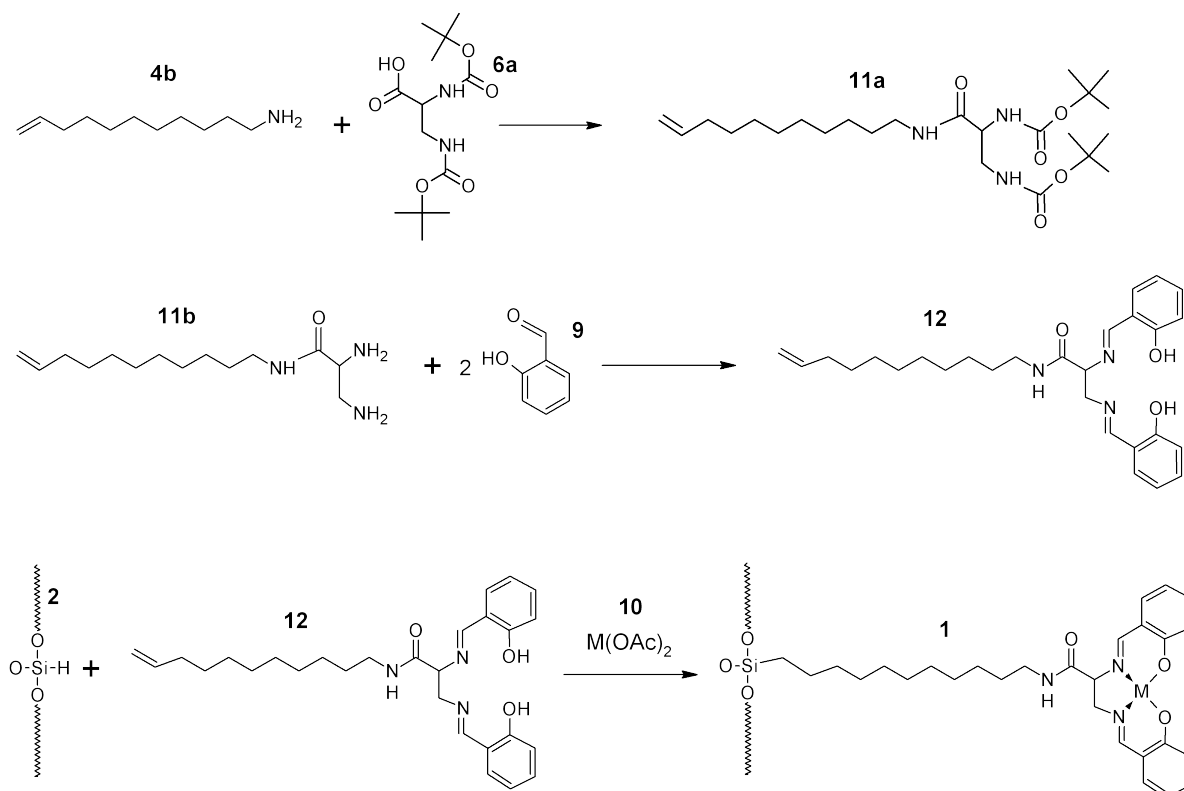


Schema 2.3: Ansatz 1 - Festphasensynthese.

Diese Methode hat den Vorteil, dass hierbei ein systematisches Vorgehen beim Aufbau des modifizierten Materials **1** möglich ist. Nachteilig kann sich jedoch die Tatsache auswirken, dass NMR-Experimente in Lösung wegen der Unlöslichkeit der Partikel in organischen Lösemitteln nicht möglich sind. Schwerer wiegt das Problem der geringen Konzentration sämtlicher Synthesestufen auf der Oberfläche bezogen auf das Gesamtmaterial. Die analytische Verfolgbarkeit der Anbindungsschritte auf dem Kieselgelpartikel wird durch das ungünstige Massen- und Größenverhältnis von Partikel zu angebundene-m Molekül erheblich beeinflusst. Festkörper-NMR-Experimente und Aufnahmen von Infrarot-Spektren würden lediglich qualitative „Ja/Nein“-Aussagen zum Vorliegen eines Moleküls auf dem Partikel ermöglichen, jedoch keine akzeptable Syntheseverfolgung erlauben. Eventuell auftretende Nebenprodukte, welche durch das zweifache Auftreten von freien Aminen auf dem Syntheseweg entstehen könnten, würden ebenso schlecht identifiziert und noch weniger von den gewünschten Molekülen auf dem Partikel abgetrennt werden können. Aufgrund der Annahme, dass die Charakterisierung der darzustellenden Stufen auf diesem Wege vermutlich nicht zufriedenstellend erreicht werden kann, wird dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Ansatz 2 - Synthese des Liganden inklusive Linker in Lösung mit anschließender Anbindung und Komplexbildung

Bei diesem Ansatz soll der Ligand, ohne eine Anbindung an den Partikel, zunächst vollständig synthetisiert werden (Schema 2.4). Der Syntheseweg verläuft hierbei analog wie in Ansatz 1 über die Knüpfung einer Säureamidbindung und eine Iminbildung. Anschließend soll der Salen-Ligand photochemisch an den Partikel angebinden und ein Metallion komplexiert werden. Die Komplexbildung des Metallions kann auch vor der photochemischen Anbindung durchgeführt werden.

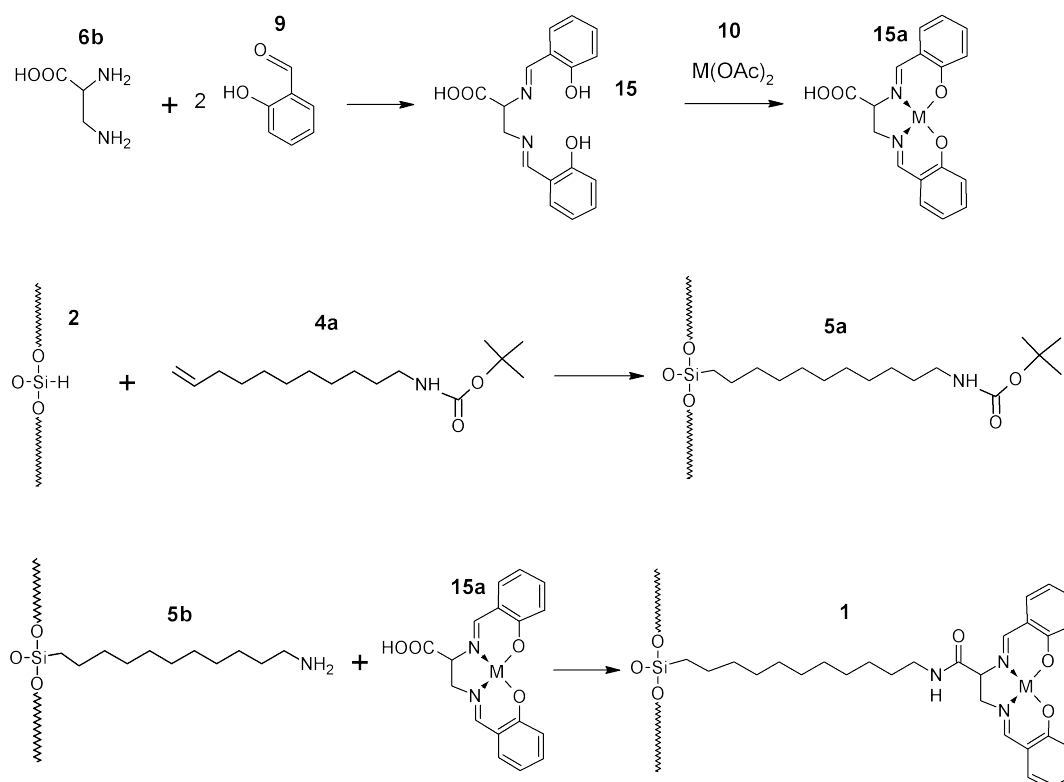


Schema 2.4: Ansatz 2 - Synthese des Liganden mit anschließender Anbindung und Komplexbildung.

Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass sämtliche Syntheseschritte und die Produkte mit NMR-Experimenten in Lösung gut verfolgbar und charakterisierbar sind. Zusätzlich stehen durch vorhergehende Arbeiten bereits Vergleichswerte für die einzelnen Synthesestufen des Komplexes zur Verfügung.[23] Aufgrund der günstigen Rahmenbedingungen soll diese Methode für die Darstellung des modifizierten Materials **1** angewendet werden.

Ansatz 3 - Synthese eines Salenkomplexes für die Anbindung an ein Linker-modifiziertes Material

Dieser Ansatz geht zunächst von der Darstellung des Salenkomplexes **15a** aus (Schema 2.5). Parallel zur Salenkomplexsynthese soll der geschützte Linker **4a** photochemisch an den Partikel **2** angebunden und entschützt werden. Zum Schluss sollen beide Fragmente über eine Säureamidbindung verknüpft werden.

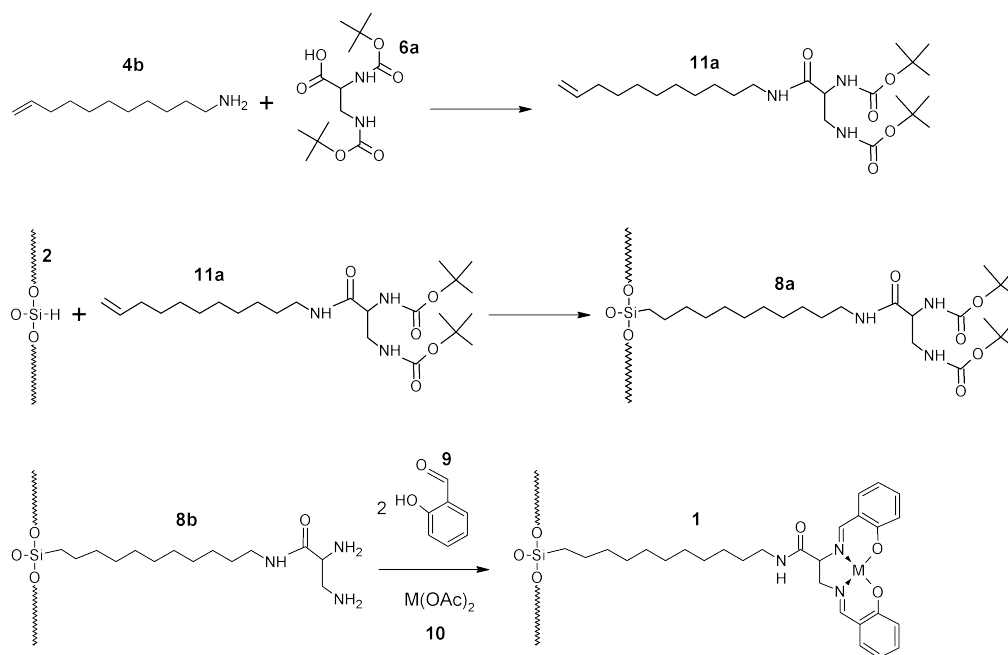


Schema 2.5: Ansatz 3 - Salenkomplexsynthese mit anschließender Anbindung an ein Linker-modifiziertes Material.

Diese Methode hat den Nachteil, dass bereits die Darstellungen des Salenliganden **15** und des Salenkomplexes **15a** nur schwer durchführbar sind. Ruff berichtete, dass der Salenligand nach seiner Darstellung nicht mehr in Lösung gebracht werden konnte.[24] Auch eine alternative Darstellung des vollständigen Komplexes **15a** in einer Eintopfreaktion erzeugte zwar eine in Dimethylformamid lösliche Spezies, diese konnte jedoch analytisch nicht eindeutig als gewünschtes Produkt klassifiziert werden.[24] Auf Grund der schlechten Löslichkeit von **15** und der vermutlich geringen erreichbaren Reinheit von **15a** wird diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt.

Ansatz 4 - Partielle Synthese in Lösung mit anschließender Festphasensynthese zum Komplex

In diesem Ansatz soll der Ligand nur bis zur Vorstufe **11a** synthetisiert werden. Der Linker **4b** soll mit dem Amino-geschützten **6a** verknüpft und photochemisch an das hydrierte **2** angebunden werden. Das Entschützen, die Darstellung der Schiffsbasis und die Komplexierung sollen hierbei auf dem Partikel erfolgen (Schema 2.6).



Schema 2.6: Ansatz 4 - Synthese einer Vorstufe mit anschließender Festphasensynthese zum Komplex

Trotz der teilweisen Festphasensynthese ab Vorstufe **11a** bis zum vollständigen Komplex auf dem Partikel **1**, erscheint auch dieser Ansatz prinzipiell durchführbar und soll ebenfalls für die Darstellung des modifizierten Materials **1** angewendet werden.

Durch die erwähnten Einschränkungen, welche sich für die einzelnen Ansätze ergeben, verbleiben somit lediglich die Ansätze 2 und 4 in der näheren Betrachtung. Für Ansatz 2 ist die vollständige Darstellung des Salen-Liganden **12** nötig. Für Ansatz 4 wird die Synthese lediglich bis zum geschützten **11a** durchgeführt.

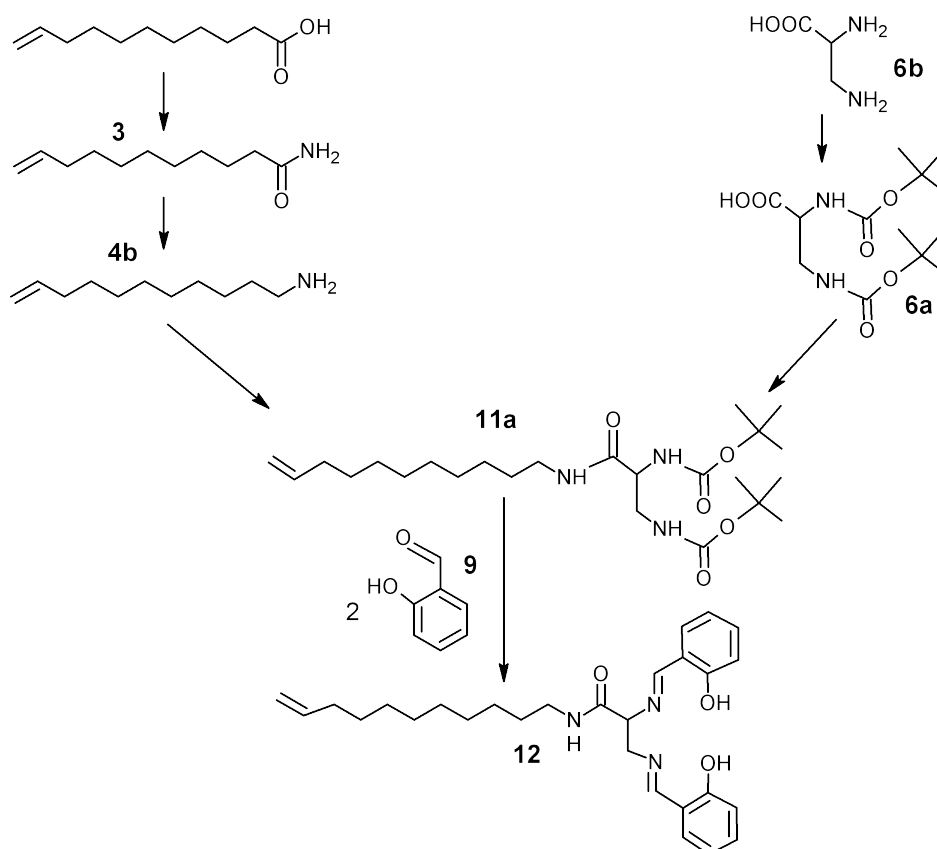
Da die Cyclovoltammetrie sich in besonderem Maße für den Nachweis von redoxaktiven Spezies auf modifizierten Partikeln eignet,[25,26] soll nach der vollständigen Synthese des Liganden **12** und Komplexierung mit zweiwertigen Metallionen von Cobalt, Nickel und Kupfer dieser cyclovoltammetrisch vermessen werden. Die Ergebnisse sollen Vergleichswerte für die anschließende elektrochemische Charakterisierung des modifizierten Materials **1** liefern.

3 Ergebnisse und Diskussionen

3.1 Darstellung der Vorstufe 11a und des Liganden 12

Die Synthese des geschützten Ethylendiaminderivats **11a** und des Liganden **12** wird gemeinsam behandelt, da **11a** eine Synthesevorstufe von **12** darstellt.

Die Synthese selbst wird in mehrere Teilabschnitte untergliedert (Schema 3.1).



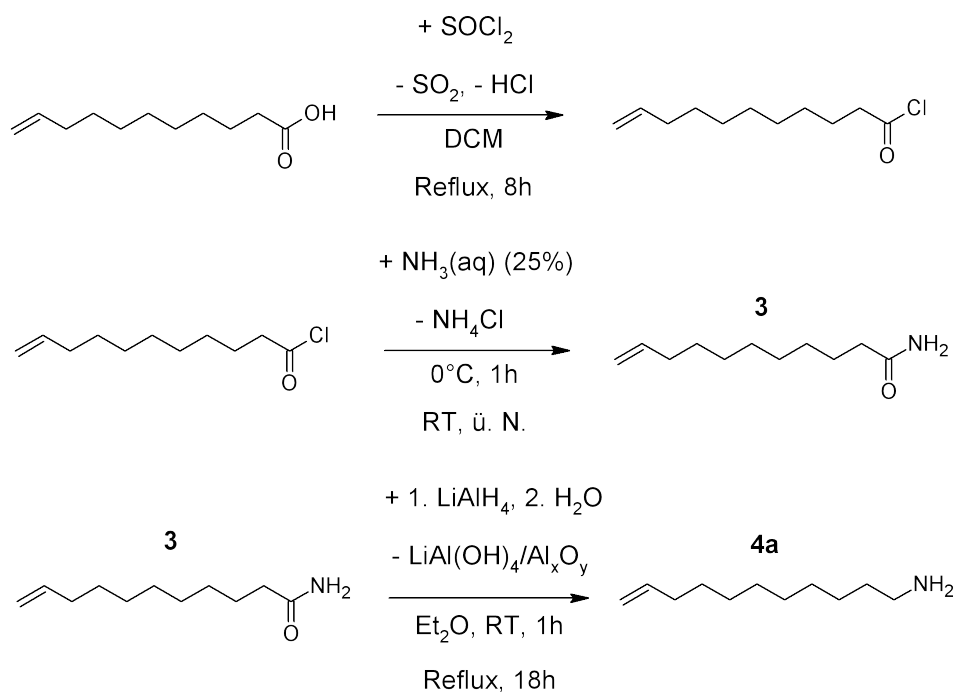
Schema 3.1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Synthese der Vorstufe **11a** und des Liganden **12**.

Zuerst wird der Linker 10-Undecenylamin **4b** dargestellt. Parallel dazu werden die Aminogruppen der 2,3-Diaminopropionsäure **6b** (DAPOH) geschützt. Das Amin **4b** und die

geschützte DAPOH **6a** werden anschließend zum Ethylendiaminderivat **11a** verbunden. Ein Teil des dargestellten **11a** wird für die Anbindung nach Ansatz 4 zurückgehalten. Der Rest wird entschützt und mit zwei äquivalenten Salicylaldehyd **9** zum Liganden **12** umgesetzt.

3.1.1 Darstellung von 10-Undecenylamin **4b**

Die Darstellung des Amins **4b** erfolgte nach Varianten von Vorschriften von Dobashi et al. und Landry et al. über drei Stufen (Schema 3.2).^[23, 27, 28] Zunächst wurde 10-Undecensäure mit Thionylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt, welches anschließend in einer ammoniakalkalischen Lösung zum 10-Undecensäureamid reagierte. Dieses wurde im letzten Schritt schließlich mit Lithiumaluminiumhydrid zum 10-Undecenylamin **4b** umgesetzt und lag nach dem Abtrennen der anorganischen Nebenprodukte als farbloses Öl vor.



Schema 3.2: Schematische Darstellung von 10-Undecenylamin **4b**.

Alle Darstellungsschritte verliefen glatt und unter hoher Ausbeute. Für den Reduktionsschritt ist allerdings sehr reines Lithiumaluminiumhydrid nötig, da ansonsten die Reduktion nicht in Gang kommt. Sowohl das ¹H-NMR-Spektrum des Säureamids (Abb. 3.1), als auch das Spektrum des Amin **4b** (Abb. 3.2) zeigen eindeutig die Bildung des jeweiligen Produkts.

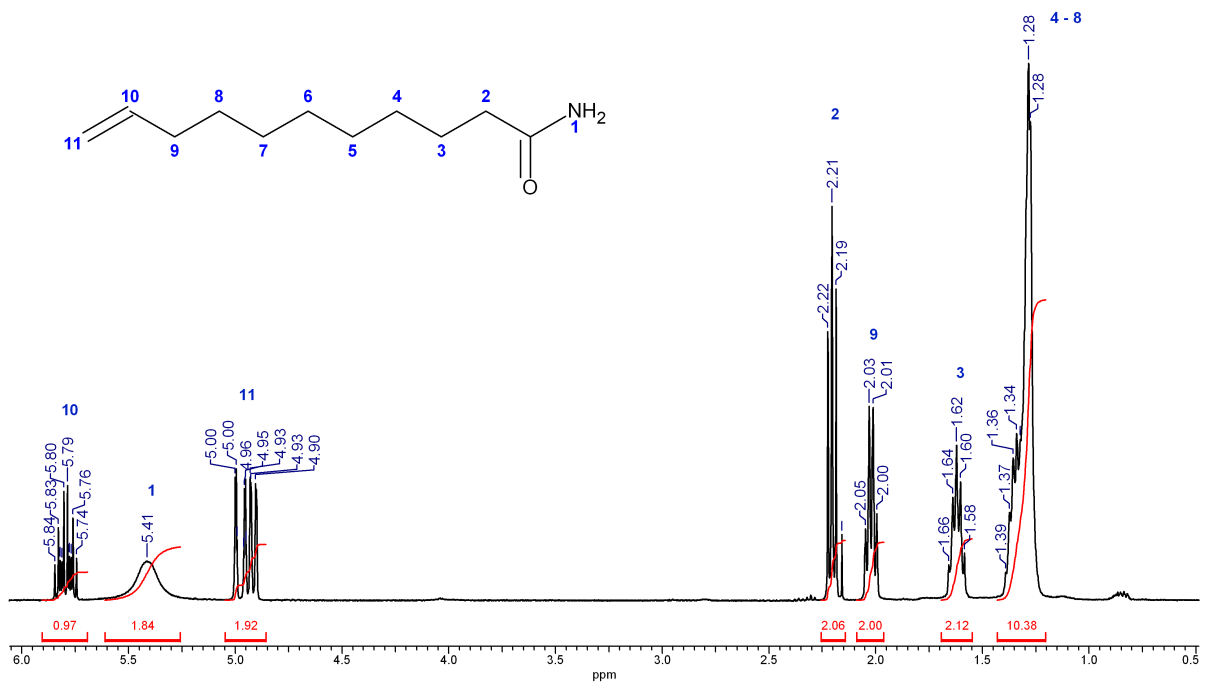


Abbildung 3.1: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400,16 MHz) von 10-Undecensäureamid **3**.

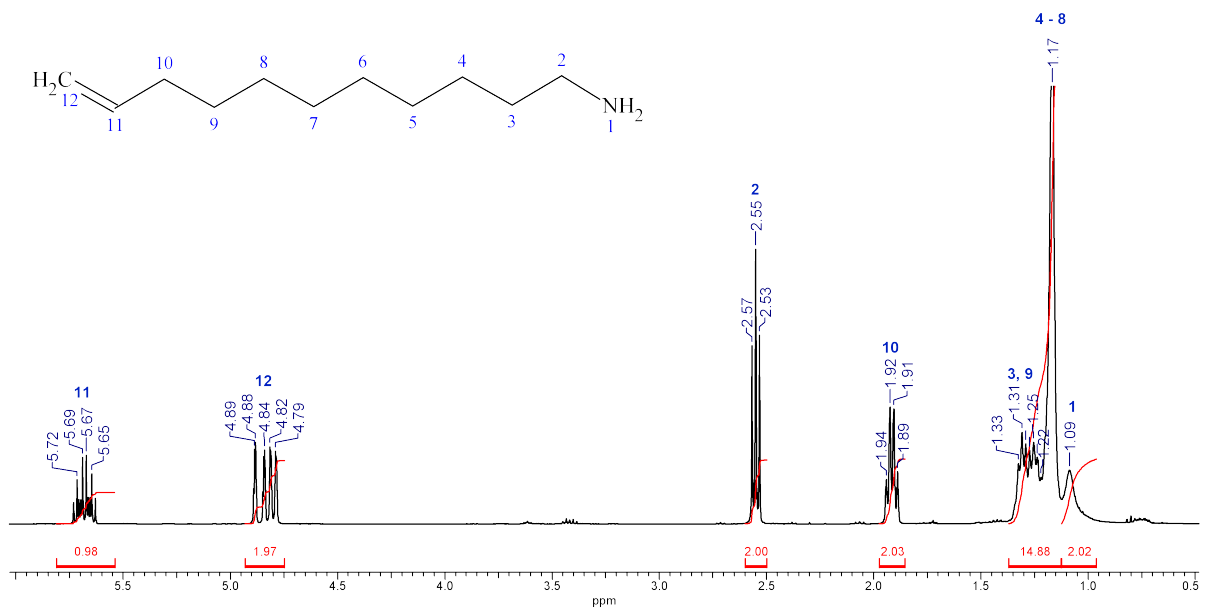


Abbildung 3.2: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400,16 MHz) von 10-Undecenylamin **4b**.

Sämtliche Signale lassen sich den jeweiligen aliphatischen und olefinischen Gruppen zuordnen (vgl. Abb. 3.2) und stimmen gut mit den Literaturwerten überein.[23] Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung des Signals 1 nach der Reduktion vom Amid zum Amin. Durch das Fehlen der entschirmenden Wirkung der CO-Gruppe findet eine Hochfeldverschiebung des Signals von 5,41 ppm im Amid (Abb. 3.1) nach 1,09 ppm im Amin (Abb. 3.2) statt. Der Nachweis der Aminsignale ließ sich auch durch D₂O-Austauschexperimente belegen (siehe Abb. 6.3 im Anhang).



Abbildung 3.3: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100,62 MHz) von 10-Undecenylamin **4b**.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum desamins **4b** entspricht den Erwartungen. Die Zuordnung der Signale der Doppelbindungskohlenstoffe ließ sich durch ein ^{13}C -DEPT-NMR-Experiment erreichen (Abb. 3.4). Das Signal bei 139 ppm konnte hierdurch dem Kohlenstoff 10 und das Signal bei 114 ppm dem Kohlenstoff 11 zugeordnet werden.

In den jeweiligen FAB-Massenspektren waren sowohl der $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Peak des Amids bei 184 m/z, als auch der $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Peak desamins bei 170 m/z eindeutig nachweisbar und belegten eindeutig die Darstellung beider Substanzen.

3.1.2 Darstellung von *N,N'*-Diboc-2,3-diaminopropionsäure **6a**

Das Schützen der Aminogruppen des DAPOH **6b** ist notwendig, da ansonsten im anschließenden Kupplungsschritt mit 10-Undecenylamin **4b** unter Anderem auch unerwünschte Kupplungen stattfinden könnten. Die Aminogruppen wurden in einer Variante einer Vorschrift von Takashima et al. mit einem Überschuss an Di-*tert*-butyldicarbonat

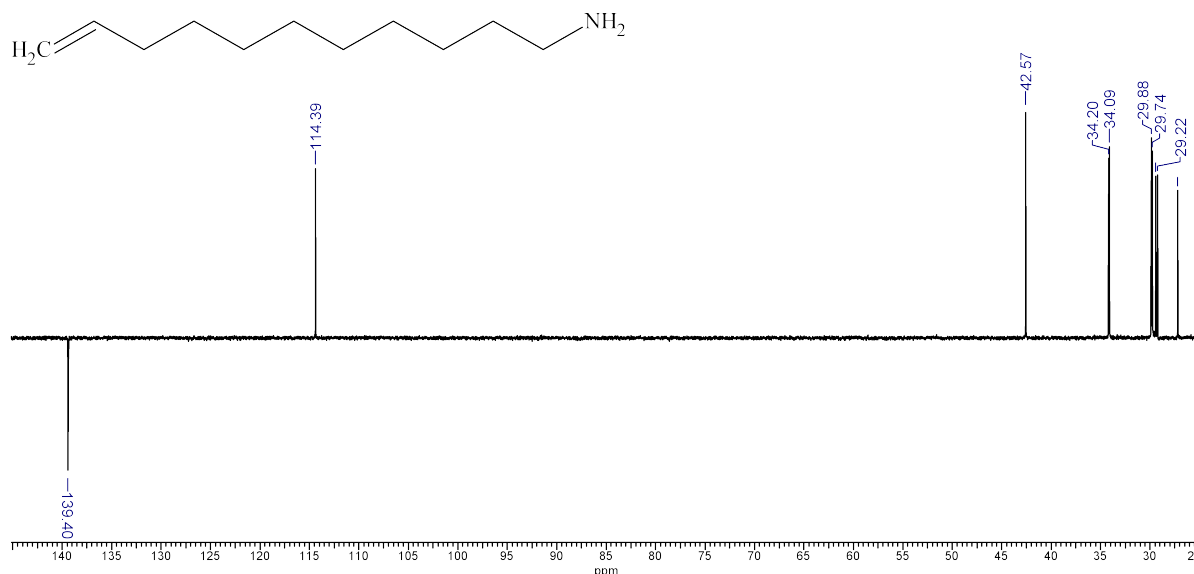
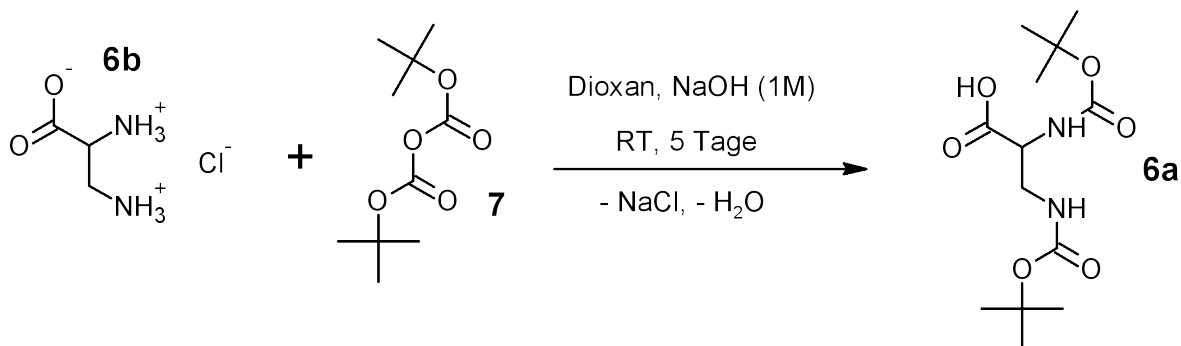


Abbildung 3.4: ^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100,62 MHz) von 10-Undecenylamin **4b**.

((Boc) $_2\text{O}$) **7** geschützt.[29] In einer vorhergehenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Reaktionszeit zu einer Ausbeutenerhöhung führt.[23] Aus diesem Grund wurde die Dauer der Kupplungsreaktion auf insgesamt fünf Tage ausgeweitet. Hierdurch konnte nach Umkristallisation die Ausbeute an farblosem Feststoff auf 91 % gesteigert werden.



Schema 3.3: Darstellung von *N,N'*-Diboc-2,3-diaminopropionsäure (Diboc-DAPOH) **6a**.

Insbesondere anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums (Abb. 3.5) lässt sich die erfolgreiche Darstellung des Produktes **6a** zeigen. Durch die asymmetrisch substituierte C2-Brücke des Moleküls sind die Kohlenstoffatome zu beiden Seiten der Brücke nicht mehr chemisch äquivalent und zeigen eine andere chemische Verschiebung. Dies gilt sowohl für die tertiären Kohlenstoffatome 6 und 7 bei 79,75 ppm und 79,89 ppm, als auch für die Carbonylkohlenstoffe 4 und 5 bei 156,92 ppm und 157,83 ppm. Die Methylkohlenstoffatome 8 der Schutzgruppen sind zu weit von der C2-Brücke entfernt, als dass die Asymmetrie der

Brücke ihre jeweiligen chemischen Verschiebungen so stark beeinflussen könnte, dass eine Aufspaltung im Spektrum noch zu sehen wäre. Die Methylgruppen erzeugen lediglich ein Signal bei 29,08 ppm. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die Aufspaltung der Methylsignale der zwei Schutzgruppen bei 1,40 ppm gerade noch auflösbar.

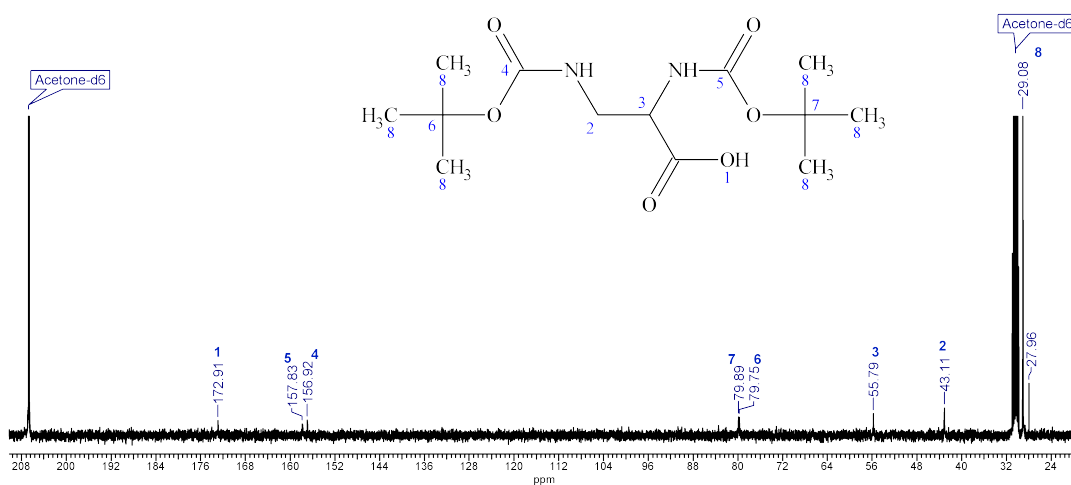
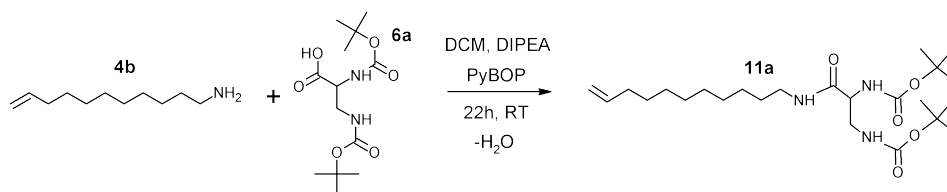


Abbildung 3.5: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Aceton D6, 100,62 MHz) von Diboc-DAPOH **6a**.

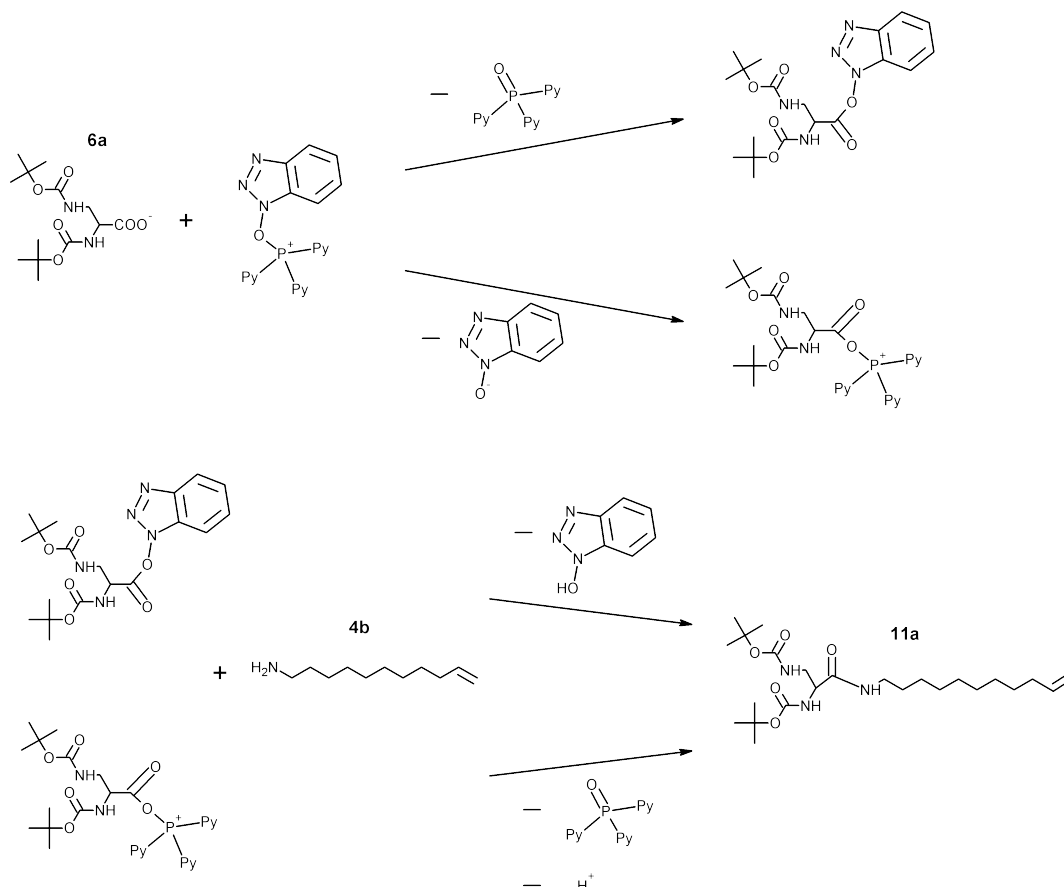
3.1.3 Darstellung von N,N' -Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid **11a**

Die beiden synthetisierten Fragmente 10-Undecenylamin **4b** und Diboc-DAPOH **6a** sollen nun in einer Kupplungsreaktion verknüpft werden (Schema 3.4). Die Kupplung wird ebenfalls über eine Variante einer Vorschrift von Takashima et al. durchgeführt.[29] Als Kupplungsagens wurde anstatt (Benzotriazol-1-yloxy)-tris(dimethylamino)-phosphonium-hexafluorophosphat (BOP) das Tripyrrolidino-Derivat (Benzotriazol-1-yloxy)-tripyrrolidino-phosphonium-hexafluorophosphat (PyBOP) verwendet. Dieses hat den Vorteil, dass als Nebenprodukt nicht Hexamethylenphosphorsäuretriamid (HMPT), sondern das leichter abtrennbare Trispyrrolidinophosphinoxid (TPPO) entsteht. Auch steht dieses, anders als HMPT[30–32] zumindest bisher noch nicht im Verdacht, Krebs hervorzurufen.



Schema 3.4: Schematische Darstellung von N,N' -Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid **11a**.

Der genaue Reaktionsmechanismus für die Kupplung mit PyBOP ist noch nicht endgültig geklärt.[33,34] Zwei mögliche Mechanismen sind in Schema 3.5 abgebildet. Ein nucleophiler Angriff des deprotonierten Diboc-DAPOH **6b** ist sowohl am Stickstoff als auch am Phosphor von PyBOP möglich. Hierbei kann sich ein Benzotriazolylester beziehungsweise ein Phosphoniumester bilden. Der jeweilige Aktivester wird im Kupplungsschritt seinerseits nucleophil vom Amin **4b** angegriffen. Unter Abspaltung der Nebenprodukte Benzotriazol/Trispyrrolidinophosphinoxid entsteht das Produkt **11a**.



Schema 3.5: Vorgeschlagene Mechanismen für die Kupplung von Diboc-DAPOH **6a** mit dem Amin **4b** mittels PyBOP nach.[30–32]

Die Reaktion wurde in Dichlormethan unter Zugabe von basischem Diisopropylethylamin (DIPEA) durchgeführt. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung gewaschen, eingengt und mittels eines Ethylacetat-Hexan-Gemischs über eine Fritte mit Kieselgel geleitet. Hierbei ließ sich relativ einfach das TTPO aus der Lösung entfernen. Nach Einrotieren der Lösung erhält man in guter Ausbeute einen farblosen NMR-reinen Feststoff.

Das FAB-Spektrum von **11a** zeigt neben dem Molekülpeak bei 478 m/z ($[M+Na]^+$) und 456 m/z ($[M+H]^+$) auch die schrittweise Entschützung von **11a** bis zum 2,3-Diamino-

propionsäureundec-10-enylamid **11b** (Tab. 3.1). Der Mechanismus wurde von Raunecker in seiner Zulassungsarbeit diskutiert.[23]

Tabelle 3.1: Zuordnung der Fragmente im FAB-Spektrum von **11a**.

Fragment	mz ⁻¹
[M+Na] ⁺	478
[M+H] ⁺	456
[M-Isopren+H] ⁺	400
[M-Isopren-CO ₂ +H] ⁺	356
[M-2Isopren+H] ⁺	344
[M-2Isopren-CO ₂ +H] ⁺	300
[M-2Isopren-2CO ₂ +H] ⁺	256

Sämtliche Signale im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3.6) lassen sich dem Produkt **11a** zuordnen. Für eine erfolgreiche Bindungsknüpfung spricht das Amidsignal 6 bei 6,60 ppm. Auch die Tieffeldverschiebung des Signals der direkt benachbarten Methylengruppe 7 von 2,55 ppm im ungebundenen Amin **4b** nach 3,24 ppm lässt auf eine Bindungsknüpfung schließen.

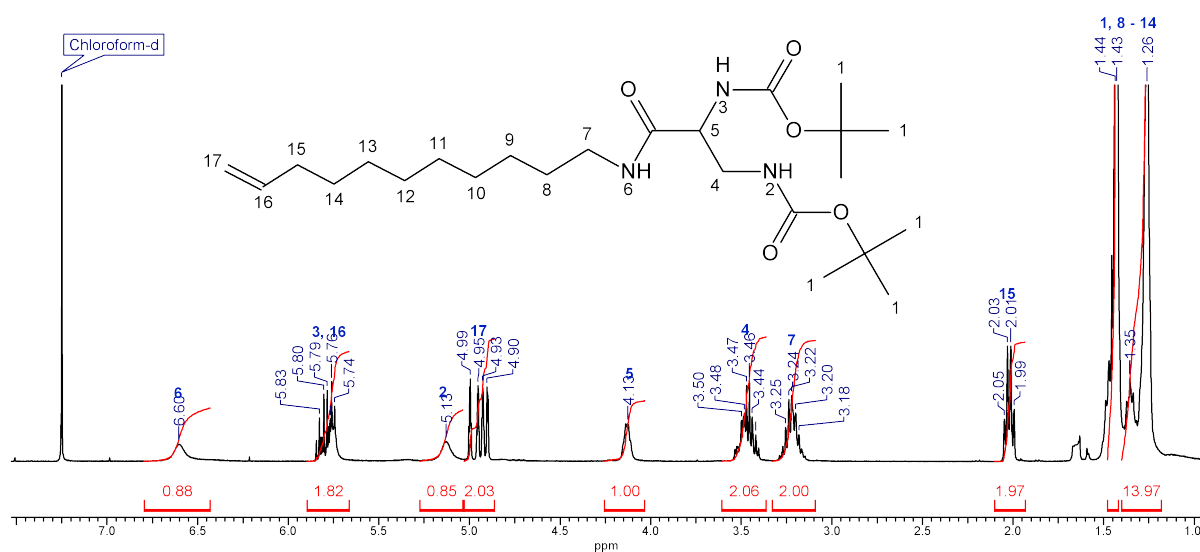


Abbildung 3.6: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400,16 MHz) von Diboc-DAPNundecenyl **11a**.

Der Nachweis für eine erfolgreiche Säureamidbildung im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 3.7) ist das Signal bei 170,37 ppm. Dieses lässt sich dem Carbonylkohlenstoff 9 der neugebildeten Säureamidgruppe zuordnen. Bei höherem Feld erscheinen weiterhin die relevanten Signale der chemisch nicht äquivalenten Urethankohlenstoffe der Schutzgruppen (157,04 ppm und 156,16 ppm), die Doppelbindungssignale (139,08 ppm und 114,06 ppm) und

die Signale der ebenfalls chemisch nicht äquivalenten tertiären Kohlenstoffatome der Schutzgruppen (80,10 ppm und 79,72 ppm). Bei chemischen Verschiebungen kleiner als die des Chloroform-Triplets lassen sich die Signale der C2-Brücke 4 und 5 (55,52 ppm und 42,41 ppm), die Signale der Linkerkette sowie der Methylkohlenstoffe 1 der Schutzgruppen nachweisen.

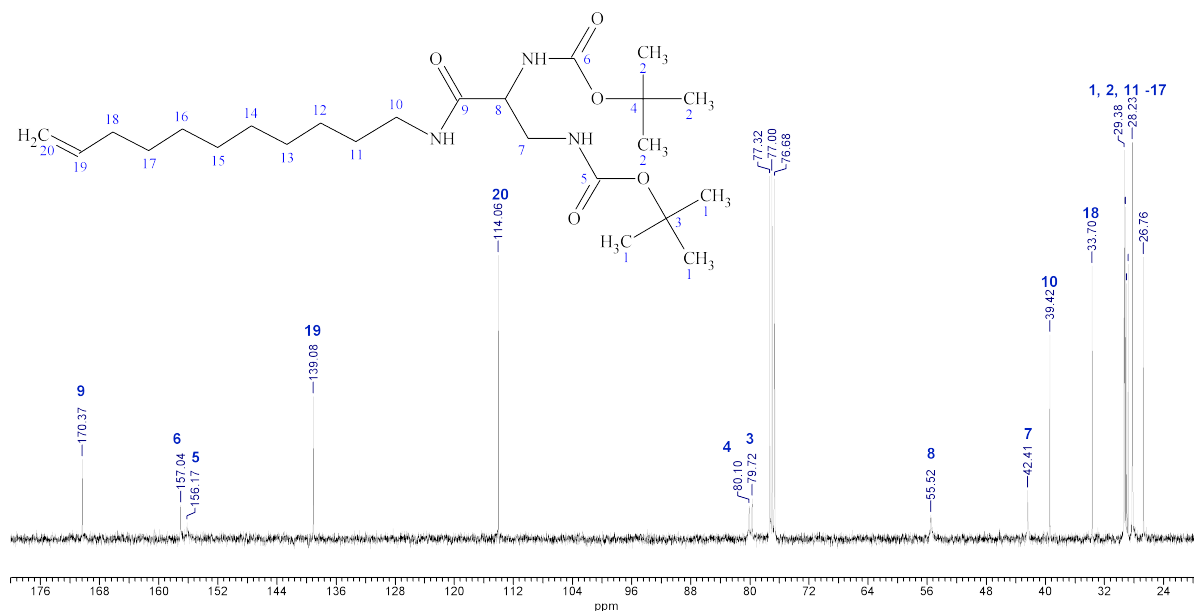


Abbildung 3.7: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100,62 MHz) von Diboc-DAPNundecenyl **11a**.

Das IR-Spektrum des Precursors **11a** (Abb. 3.8) zeigt, bei hohen Wellenzahlen beginnend, ausgeprägte Absorptionen bedingt durch die N-H- (3346 cm^{-1}) und die CH_3 -/ CH_2 -Valenzschwingungen (2980 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 2853 cm^{-1}). Die drei Amidgruppen zeigen durch die doppelte Absorption bei 1686 cm^{-1} sowie 1661 cm^{-1} sowie die Absorption bei 1531 cm^{-1} ein Amid I/II-Muster.[35] Hierbei wird sowohl für die C=O-Valenzschwingung (Amid I) als auch unter bestimmten Voraussetzungen für die N-H-Spreizschwingung (Amid II) eine Bande gefunden. Für die drei Carbonylvalenzschwingungen der Amide und die zwei N-H-Schwingungen der Urethan-Gruppen lassen sich demnach die Resonanzen bei 1686 cm^{-1} und 1661 cm^{-1} zuordnen, während die N-H-Schwingung der Kupplungsamidgruppe der Resonanz bei 1531 cm^{-1} zugeordnet werden kann.

Die genaue Betrachtung der ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektren des Precursors erfolgte im Hinblick auf ihre Aufgabe als Referenzspektren beim späteren Vergleich mit den Spektren des photochemisch angebundenen Precursors.

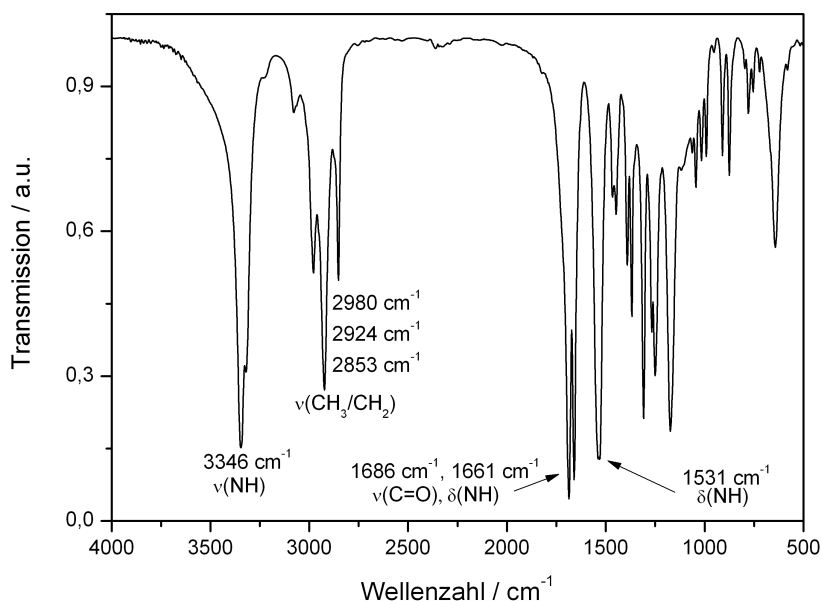
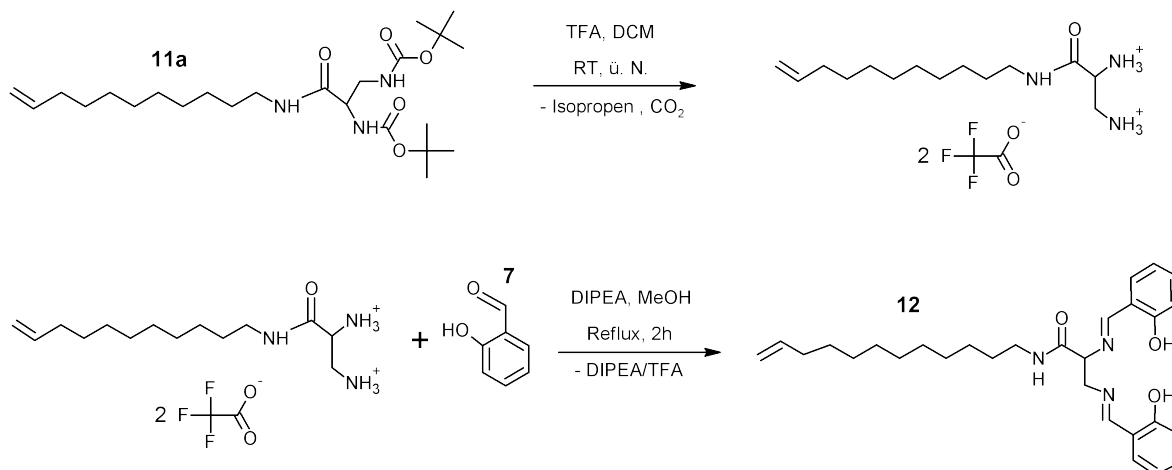


Abbildung 3.8: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von Diboc-DAPNundecenyl **11a**.

3.1.4 Darstellung von *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diimino-propionsäure-undec-10-enylamid **12**

Die Darstellung des Liganden salDAPNundecenyl **12** aus dem Ethylendiaminderivat **11a** erfolgte über zwei Stufen (Schema 3.6).[36] Im ersten Schritt wurde **11a** in wasserfreiem Dichlormethan gelöst und mit einem Überschuss an Trifluoressigsäure (TFA) entschützt. Nach Abtrennung des Lösemittels und überschüssiger Säure wurde das TFA-Salz der entschützten Vorstufe in Methanol aufgenommen und, um die Aminogruppen zu deprotonieren, mit Diisopropylethylamin (DIPEA) versetzt. Im zweiten Schritt reagierten die freien Aminogruppen unter Iminbildung mit zwei Äquivalenten Salicylaldehyd **9** zum Liganden salDAPNundecenyl **12**. Nach mehreren Aufreinigungsschritten und Umkristallisation in Ethanol lag der gelbe Feststoff, in mittlerer Ausbeute NMR-rein vor.

Bezogen auf das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11a** findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 3.9) des Liganden **12** sämtliche neu hinzugetretenen Signale bei tiefem Feld unterhalb von 6,5 ppm. Ein eindeutiges Zeichen für die erfolgreiche Iminbildung ist die Anwesenheit der Signale 3 und 4 bei 8,36 ppm und 8,41 ppm, welche den Iminwasserstoffatomen des Liganden **12** zugeordnet werden können, bei gleichzeitiger Abwesenheit des Aldehydsignals des Salicylaldehyds **9** bei 9,95 ppm. Neben den Iminsignalen spricht auch das doppelte Multiplettsystem bei 6,94 ppm und 7,31 ppm sowie die extrem tieffeldver-



Schema 3.6: Darstellung von *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid (salDAPNundecenyl) **12**.

schobenen Signale bei 12,34 ppm und 12,94 ppm für eine erfolgreiche Produktbildung. Das Multiplettsystem 1 und 2 lässt sich den aromatischen Wasserstoffatomen zuordnen, während die Signale 19 und 20 von den Wasserstoffatomen der Hydroxygruppen erzeugt werden.

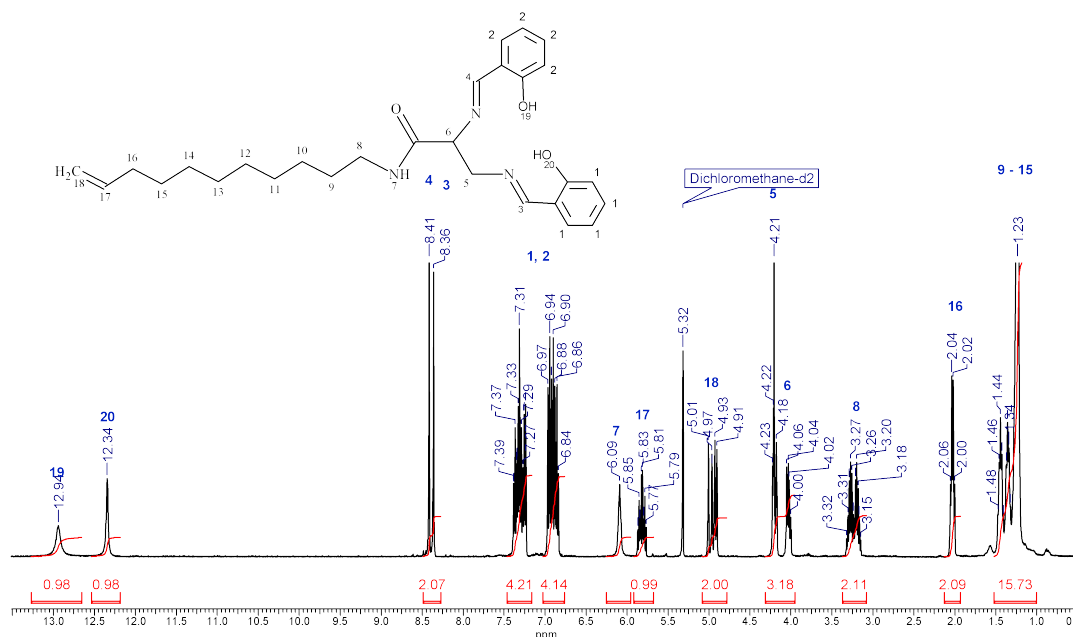


Abbildung 3.9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2 , 400,16 MHz) *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid **12**.

Eine analoge Aussage lässt sich auch für das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abb. 3.10) des Ligand-

den **12** treffen. Neu hinzugetreten sind die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome 1 - 10 im Bereich von 117,20 ppm bis 133,79 ppm und die aromatischen Kohlenstoffe mit Hydroxygruppe bei 161,15 ppm und 161,44 ppm. In erster Linie sind jedoch wieder die Signale der Iminkohlenstoffe bei 167,86 ppm und 169,29 ppm ein sicheres Zeichen für die erfolgreiche Bildung des Produktes **12**. Die C2-Brückenkohlenstoffe 15 und 16 erfahren durch die entschirmende Wirkung der Imin-Gruppen bezogen auf den Precursor **11a** eine Tieffeldverschiebung. Bedingt durch die chemische Nichtäquivalenz der Reste an der asymmetrischen C2-Brücke erzeugt deshalb jedes Kohlenstoffatom jeweils auf jeder Seite ein eigenes Signal.

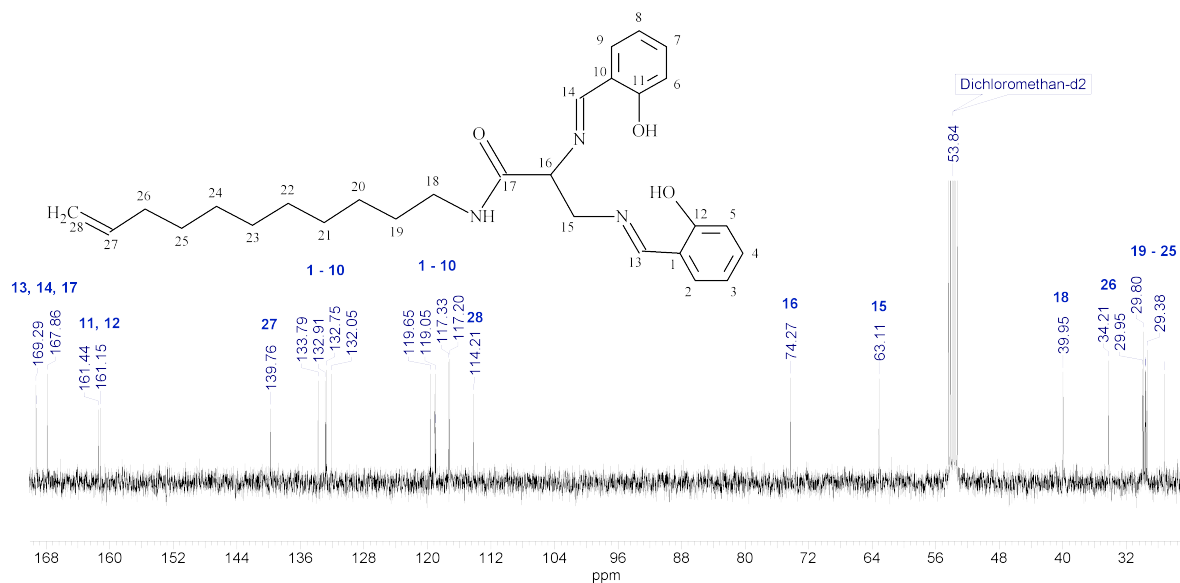


Abbildung 3.10: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 100,62 MHz) von *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid (salD-APNundecenyl) **12**.

Das IR-Spektrum von **12** weist gegenüber dem Spektrum des Precursors einige Änderungen auf (Abb. 3.11). Im Bereich der C-H-Valenzschwingungen erscheinen lediglich zwei Banden. Das Fehlen der dritten Bande, und somit auch von CH_3 -Gruppen, spricht für eine erfolgreiche Entschützung des Precursors in der ersten Stufe der Ligandsynthese. Die intensive Doppelbande mit den Transmissionsminima bei 1649 cm^{-1} und 1638 cm^{-1} wird durch die C=O-Valenzschwingungen der Amidgruppe und den C=N-Valenzschwingungen der neu gebildeten Imin-Gruppen erzeugt. Diese Bande spricht für die erfolgreiche Darstellung des Liganden in der zweiten Stufe der Synthese. Eine weitere intensive Bande lässt sich bei 752 cm^{-1} detektieren und kann den C-H-Deformationsschwingungen (out of plane) der aromatischen Systeme des Liganden **12** zugeordnet werden.[37]

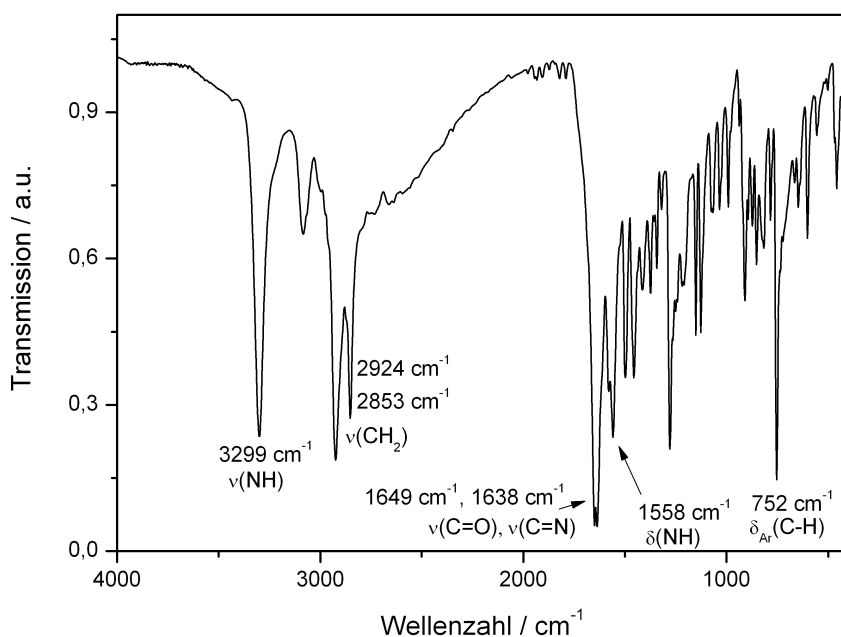


Abbildung 3.11: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von salDAPNundecenyl **12**.

Das FAB-Spektrum von salDAPNundecenyl **12** zeigt sowohl bei positiven Ionen mit 464 m/z $[M+H]^+$, als auch bei negativen Ionen mit 462 m/z $[M-H]^-$ die erfolgreiche Bildung des Liganden **12** an.

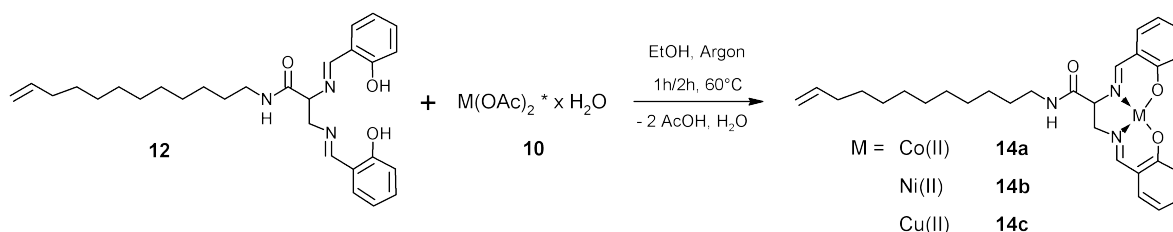
Wie bei der Vorstufe **11a** erfolgt die genaue Betrachtung der $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektren des Liganden **12** auch hier im Hinblick auf ihre Aufgabe als Referenz bei späteren Vergleichen mit den Spektren des photochemisch gebundenen Produkts.

Diese Vergleichbarkeit gilt uneingeschränkt jedoch nur für eine photochemische Anbindungen auf löslichen Partikeln oder Molekülen. Wird die Anbindung auf nicht löslichen Partikeln durchgeführt, lässt sich der angebundene Ligand nicht mehr mit NMR-spektroskopischen Analysemethoden in Lösung betrachten. Es könnten lediglich Aussagen mit der Festkörper-NMR-Spektroskopie und der Infrarot-Spektroskopie gemacht werden. Jedoch ist auch deren Aussagekraft durch das bereits erwähnte nachteilige Größenbeziehungsweise Massenverhältnis von Ligand zu Partikel eingeschränkt. Deshalb soll eine weitere Analysemethode eingeführt werden, mittels welcher es möglich sein soll, auch auf dem Partikel die angebotenen Spezies eindeutig nachweisen zu können. Hierfür lässt sich die Eigenschaft des Liganden, Metalle zu komplexieren, ausnutzen. Es lassen sich auf diesem Wege redoxaktive Spezies erzeugen, welche elektrochemisch charakterisierbar sind. Eine adäquate Methode für diese Aufgabe könnte die Cyclovoltammetrie sein.

3.2 Darstellung und Charakterisierung der Kobalt(II)- 14a, Nickel(II)- 14b und Kupfer(II)-Komplexe 14c von 12

Es wurden Kobalt(II)-, Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexe mit dem Liganden **12** dargestellt und elektrochemisch charakterisiert. Die synthetisierten Komplexe wurden anschließend im Hinblick auf ihre Eignung als Nachweiskomplex auf dem Partikel bewertet. Alle drei Komplexe sind literaturbekannt, wobei der Kobalt(II)- und der Nickel(II)-salDAPNundecenyl-Komplex bereits cyclovoltammetrisch untersucht und als quasi-reversible Systeme charakterisiert wurden.[23] Die Standardpotentiale $E^0_{M(II)/M(III)}$ wurden hierbei allerdings nur in jeweils einer einzigen Messreihe mit -427 mV für den Kobalt-Komplex und +391 mV für den Ni-Komplex bestimmt.[23]

Die Synthese der drei Komplexe erfolgte durch Umsetzung des Liganden salDAPNundecenyl **12** mit dem jeweiligen Metallacetat in sauerstofffreiem Ethanol und unter Argonatmosphäre (Schema 3.7). Während des Erhitzes der Reaktionslösungen auf 60°C fielen die entstandenen Komplexe teilweise bereits als feiner Feststoff aus. Während die Ni(II)-Komplex-Suspension zur Ausbeutenmaximierung drei Tage gekühlt werden konnte und anschließend abfiltriert wurde, musste die Filtration beim Co(II)-Komplex direkt im Anschluss an die Reaktion geschehen, da der Co(II)-Komplex offenbar bei längerem Stehenlassen durch eindiffundierenden Sauerstoff zum Co(III)-Komplex oxidiert wird.[18] Die Cu(II)-Komplex-Suspension wurde ebenfalls direkt nach der Reaktion abfiltriert. Zum Schluss wurden alle Komplexe bei erhöhter Temperatur im Vakuum getrocknet. Der Cobalt(II)-Komplex besitzt eine braunschwarze, der Nickel(II)-Komplex eine rotbraune und der Kupfer(II)-Komplex eine graue Farbe. In Lösung erscheint der Kupfer(II)-Komplex blaugrün. Die drei Komplexe sind Feststoffe mit Schmelz-/Zersetzungspunkten von über 200°C.



Schema 3.7: Schema der Darstellung eines Metall(II)(salDAPNundecenyl)-Komplexes **11**.

Die mit der FT-ICR-Massenspektrometrie gemessenen $[M+H]^+$ -Massenpeaks und die Elementaranalysen aller drei Komplexe stimmen gut mit den berechneten Werten überein (Tab. 3.2 und 3.3).

Tabelle 3.2: Berechnete und gemessene Massen/Ladungsverhältnisse $[M+H]^+$ der Komplexe **14a-c**.

m/z	Co(II)-Komplex 14a	Ni(II)-Komplex 14b	Cu(II)-Komplex 14c
Berechnet	520,20049	520,21047	525,20472
Gemessen	520,200491	520,210606	525,204588
Abweichung	0,002 ppm	0,26 ppm	0,25 ppm

Tabelle 3.3: Abweichungen der Ergebnisse der Elementaranalyse zu den theoretischen Werten der Komplexe **11a-c**.

Abweichung in %	Co(II)-Komplex 14a	Ni(II)-Komplex 14b	Cu(II)-Komplex 14c
Kohlenstoff	0,21	0,06	0,02
Stickstoff	0,03	0,19	0,21
Wasserstoff	0,09	0,09	0,02

Die IR-Spektren der Komplexe **11a-c** gleichen dem Spektrum des Liganden **12**. Lediglich die Bande der C=N-Schwingung ist zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben (Tabelle 3.4). Dieser Sachverhalt ist in der Beteiligung der Imingruppe an der Komplexbildung des Metalls begründet.[24, 38] Hierbei wird Elektronendichte aus der C=N-Bindung abgezogen und in den Komplex verlagert. Hierdurch nimmt die Kraftkonstante k der Bindung ab und nach Gleichung (3.1) folglich auch die Wellenzahl $\tilde{\nu}$.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.1)$$

Tabelle 3.4: Wellenzahlen der C=N-Schwingungen des Liganden **12** und der drei Komplexe **11a-c**.

C=N-Schwingung / cm^{-1}	Gemessen	Lit.[23]
Ligand 12	1638	1637
Co(II)-Komplex 11a	1614	1620
Ni(II)-Komplex 11b	1605	1602
Cu(II)-Komplex 11c	1620	1620

Ein wesentlicher Vorteil des Nickel(II)-Komplexes **11b** gegenüber den anderen beiden Komplexen ist die Möglichkeit an diesem NMR-Experimente durchzuführen. Diese Möglichkeit beruht auf der diamagnetischen Eigenschaft des Nickel(II)-Komplexes. Durch die nahezu quadratisch-planare Koordination des Salen-Liganden im Komplex[39] und die

d^8 -Konfiguration des Nickel(II) kann für die Elektronenkonfiguration des Zentralatoms eine low-spin Anordnung erwartet werden. Hierbei sind alle Elektronen des Komplexes gepaart.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Ni(II)salDAPNundecenyls **14b** (Abb. 3.12) ist dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Liganden **12** zum großen Teil sehr ähnlich. Durch die Komplexierung des Nickel(II)-Ions sind allerdings die Wasserstoffsignale der Hydroxygruppen nicht mehr vorhanden. Wie bereits in den IR-Spektren der Komplexe **14a-c** festgestellt, macht sich die Komplexierung des Metallions durch Elektronendichtenverschiebung an der Imingruppe bemerkbar. Dies führt zu einer Hochfeldverschiebung der Signale der Iminwasserstoffatome 3 und 4 nach 7,84 ppm sowie 7,87 ppm.

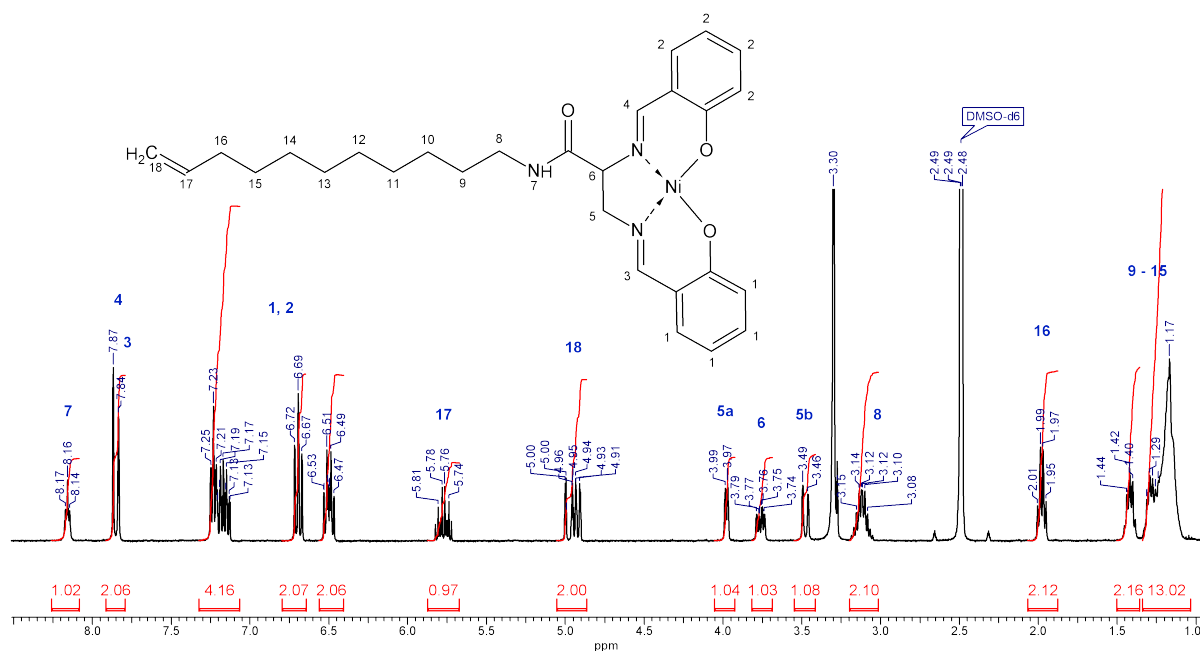


Abbildung 3.12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diimino-propionsäureundec-10-enylamidnickel(II) **11b**.

Durch die Komplexierung des Metalls ist die freie Drehbarkeit der C2-Brücke nicht mehr gegeben. Daraus folgt, dass die Wasserstoffatome an Position 5 im Mittel nicht mehr dieselbe Umgebung haben und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufspalten (Abb. 3.13). Es ergeben sich die Dupletts 5a und 5b, welche mit ihren unterschiedlichen ^3J -Kopplungskonstanten von 5,81 Hz (5a) sowie 13,14 Hz (5b) zum Proton an Kohlenstoff 6 diesen Sachverhalt belegen.

Die drei Komplexe **14a-c** wurden cyclovoltammetrisch untersucht. Mit dieser Methode lassen sich redoxaktive Substanzen auf elektrochemischem Wege reduzieren oder oxidieren. Hierbei ist es unter gewissen Bedingungen möglich, ihr Formalpotential E^0 zu bestimmen. Das Formalpotential ist ein Parameter einer redoxaktiven Spezies, der es

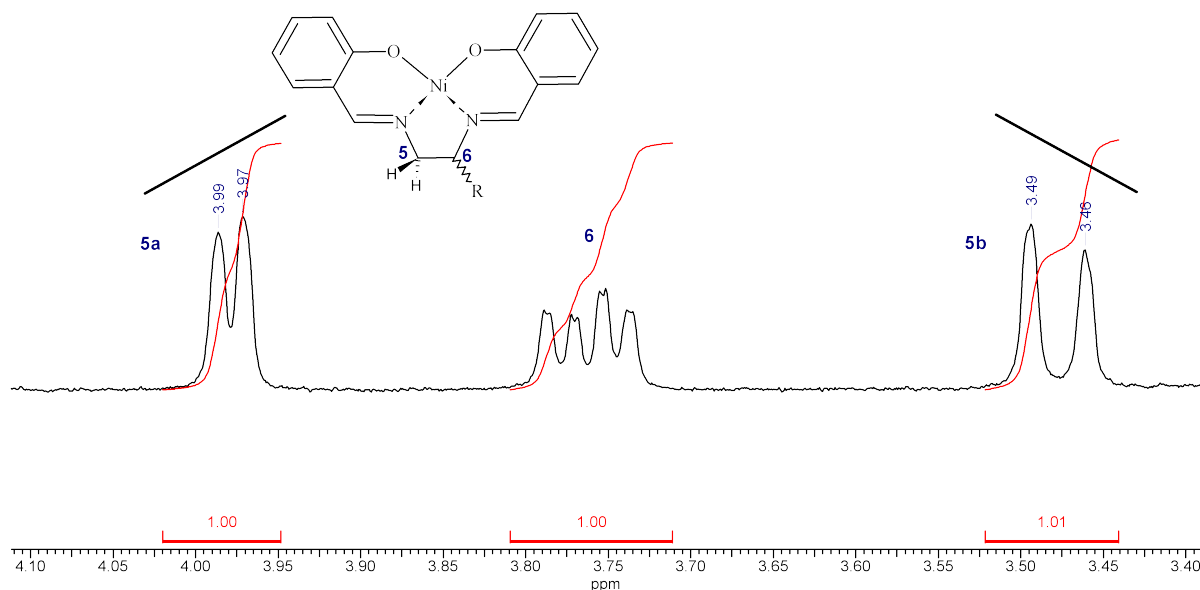


Abbildung 3.13: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrum von Ni(II)(salDAPNundecenyl).

ermöglicht diese Spezies mit anderen redoxaktiven Spezies zu vergleichen. Viel entscheidender ist jedoch die Möglichkeit anhand dieser Größe und mit Hilfe der umgeformten Nernst-Gleichung 3.2 thermodynamische Aussagen zum redoxaktiven System zu machen.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (3.2)$$

Die Reversibilität ist eine notwendige Bedingung für die Bestimmung des Formalpotentials. Ist der Elektronentransfer schnell, bezogen auf die Diffusionsgeschwindigkeit der Substanz in der Lösung, so liegt reversibles Verhalten vor. Ist der Elektronentransfer dagegen langsam und somit geschwindigkeitsbestimmend, spricht man von irreversiblen Verhalten. In diesem Fall ist das Formalpotential nicht bestimmbar. Liegen sowohl die Diffusionsgeschwindigkeit als auch die Geschwindigkeit des Elektronentransfers der redoxaktiven Spezies in etwa derselben Größenordnung, so handelt es sich um quasi-reversibles Verhalten.[40]

Die Reversibilität eines Elektronentransfers kann mit Hilfe der Methode der cyclischen Voltammetrie ermittelt werden, wobei an der Elektrode ein zeitlich dreiecksförmiges Potential angelegt wird.[41] Der Strom, welcher durch die Elektrode fließt, wird hierbei gegen das Potential aufgetragen (Cyclovoltammogramm). Über die Analyse vieler solcher Cyclovoltammogramme bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten sowie Konzentrationen lassen sich elektrochemische Charakteristika bestimmen und daraus Aussagen zu ihrem Redoxverhalten treffen.

Die cyclovoltammetrische Charakterisierung der Co(II)-, Ni(II)- und Cu(II)-Komplexe

14a-c wurde in Dimethylformamid durchgeführt, da dieses sich bereits bei elektrochemischen Charakterisierungen von Komplexen des Salen-Typs als geeignet erwiesen hat.[42] Den Ladungstransport in der Elektrolytlösung übernahm das Leitsalz Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP), welches in 0,1 molarer Konzentration in Dimethylformamid gelöst wurde.[43] Dimethylformamid stellt, verglichen mit anderen in der Elektrochemie verwendeten Lösemitteln, einen relativ starken Elektronendonator dar. Hierdurch kann es selbst als guter elektronenschiebender Ligand wirken und vermag somit die Standardpotentiale von redoxaktiven Spezies merklich zu erniedrigen.[13]

Um die Vergleichbarkeit aller bestimmten Redoxpotentiale zu ermöglichen, wurden diese gegen das Standardpotential von Ferrocen in Dimethylformamid korrigiert. Das Formalpotential von Ferrocen ($E^0 = 77$ mV) wurde aus zwei Messreihen bei verschiedenen Konzentrationen und Spannungsvorschubgeschwindigkeiten gegen das Potential einer Ag/AgClO₄-Referenzelektrode bestimmt.[44]

Die Bestimmung der Formalpotentiale E^0 der Komplexe hat den Zweck, Werte aus vorhergehenden Arbeiten zu verifizieren und durch die Messung mehrerer Messreihen diese auf eine robuste Datengrundlage zu stellen.[23] Die ermittelten Potentiale lassen sich anschließend als Vergleichswerte für die angebondenen Komplexe auf den Partikel nutzen. Auch soll durch die elektrochemische Charakterisierung der Komplexe bestimmt werden, welcher der drei Komplexe sich für eine Darstellung auf dem Partikel eventuell am ehesten eignen könnte.

Das Formalpotential $E^0_{\text{Co(II)/Co(III)}}$ von Co(II)(salDAPNundecenyl) **14a** wurde in zwei Messreihen aus 32 auswertbaren Cyclovoltammogrammen zu -412 ± 4 mV bestimmt. Der Wert liegt etwas höher als der von Raunecker bestimmte Wert von -427 mV.[23] In Abbildung 3.14 ist ein Cyclovoltammogramm von **14a** dargestellt.

Tabelle 3.5: Cyclovoltammetrie von Co(II)(salDAPNundecenyl) **14a** ($c = 0,339$ mM) in Dimethylformamid.

v/mVs^{-1}	E^{Ox}/mV	E^{Red}/mV	E^0/mV	$\Delta E_p/\text{mV}$	$i^{\text{Red}}/i^{\text{Ox}}$
20	-252	-429	-340	177	1,04
50	-228	-450	-339	222	1,05
100	-209	-470	-340	261	1,03
200	-187	-495	-341	308	0,99
500	-157	-534	-346	377	0,93

Auffällig bei allen Cyclovoltammogrammen ist die große Peakpotentialdifferenz ΔE_p (Tabelle 3.5). Ein ideal reversibler Elektronentransfer hat lediglich eine Peakpotentialdifferenz ΔE_p von 58 mV.[41] Demnach kann es sich hierbei entweder bereits um quasi-reversibles Verhalten handeln, oder die Abweichungen treten durch zu hohen Stromfluss in der Lösung auf (iR-drop). Der iR-drop gibt das Produkt aus dem Widerstand der

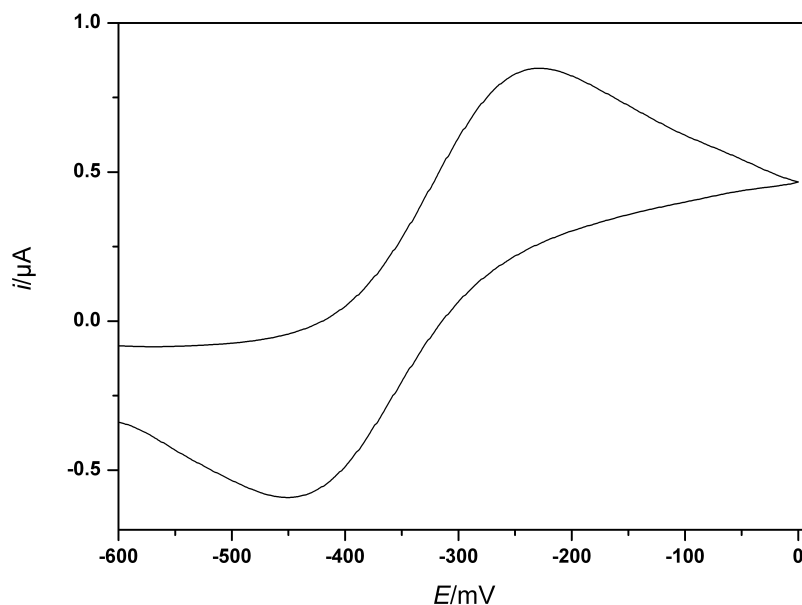


Abbildung 3.14: Cyclovoltammogramm von Co(II)(salDAPNundecenyl) **14a** ($c = 0,339$ mM) in Dimethylformamid, $v = 50$ mV/s.

Elektrolytlösung und dem fließenden Strom an und hat nach dem Ohmschen Gesetz (Gleichung (3.3)) die Einheit der elektrischen Spannung. Findet ein iR -drop bei einer Messung statt, so führt dies zu einem Spannungsabfall an den Elektroden. Abhängig von der Stärke des Effekts weichen somit Messergebnisse hierdurch mehr oder minder stark von ihrem wahren Wert ab.

$$U = RI \quad (3.3)$$

Der Widerstand der Elektrolytlösung lag beim verwendeten Aufbau in der Größenordnung um $10^2 \Omega$. Die gemessenen Ströme lagen im Bereich um $1 \mu A$ (Abb. 3.14). Nach Gleichung (3.3) liegt das Produkt dieser Werte in der Größenordnung von unter 1 mV und ist verglichen mit der Größenordnung von 10^2 mV der angelegten Spannungen und der Auflösung von ± 1 mV somit sehr gering. Durch eine programmgesteuerte iR -drop-Kompensation wird dieser Einfluss bereits während der Messung noch zusätzlich reduziert. Durch die Abschätzung der Größenordnung und die zusätzliche Kompensation kann ein iR -drop für die mehrere Hundert mV großen ΔE_p -Werte ausgeschlossen werden. Die ΔE_p -Werte, welche zusätzlich noch bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten stark ansteigen, deuten eher auf einen langsamen Elektronentransfer und demnach auf eine Quasireversibilität der Redoxreaktion hin.

Für die Bestimmung des Standardpotentials $E^0_{\text{Ni(II)/Ni(III)}}$ von Ni(II)(salDAPNundecenyl) **14b** wurden vier Messreihen beziehungsweise 114 Cyclovoltammogramme herangezogen (Abbildung 3.15). Der gegen Ferrocen korrigierte Wert wurde hierbei auf $+395 \pm 3$ mV bestimmt und stimmt mit der Literaturangabe von $+391$ mV praktisch überein.[23] Das Potential dieses Komplexes liegt somit um ca. 800 mV höher als das Potential des Nachbarbarmetalle Kobalt komplexiert durch denselben Liganden **12** in derselben formalen Oxidationsstufe. Anders als beim Co(II)(salDAPNundecenyl) **14a** liegen die einzelnen Oxidations- und Reduktionspeaks von Ni(II)(salDAPNundecenyl) **14b** bei ähnlichen Konzentrationen und Vorschubgeschwindigkeiten viel näher beieinander (Tabelle 3.6). Die ΔE_p -Werte des Nickel-Komplexes **11b** sind somit kleiner und deuten zumindest bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten auf eher reversibles Verhalten hin.

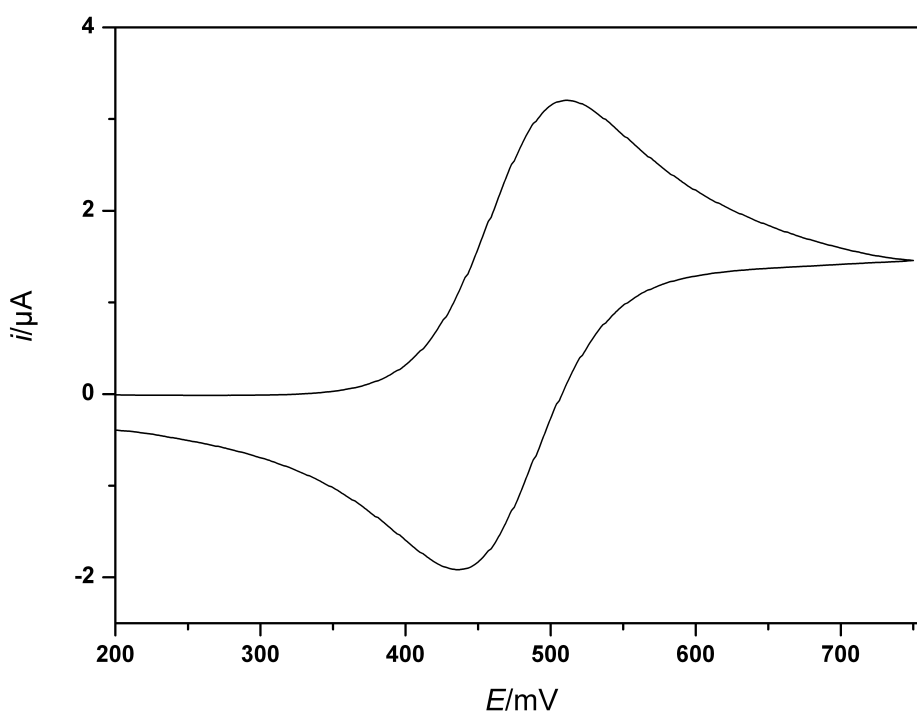


Abbildung 3.15: Cyclovoltammogramm von Ni(II)(salDAPNundecenyl) **14b** ($c = 0,267$ mM) in Dimethylformamid, $v = 100$ mV/s.

Die cyclovoltametrische Charakterisierung von Cu(II)(salDAPNundecenyl) **14c** in Dimethylformamid lieferte keine Messwerte, mit denen es möglich gewesen wäre, Formalpotentiale zu bestimmen. Im reduktiven Bereich beobachtete man Adsorptionsreaktionen auf der Elektrodenoberfläche bei ca. -960 mV. Im oxidativen Bereich von 300 mV bis 900 mV tritt eine chemisch irreversible Oxidation der Spezies auf (Abb. 3.16). Wahrscheinlich zerfällt ein primäres Oxidationsprodukt in einer chemischen Folgereaktion. Da formale wie auch tatsächliche Kupfer(III)-Spezies wenig bekannt sind, könnte es

Tabelle 3.6: Cyclovoltammetrie von Ni(II)(salDAPNundecenyl) **14b** ($c = 0,267 \text{ mM}$) in Dimethylformamid.

v/mVs^{-1}	E^{Ox}/mV	E^{Red}/mV	E^0/mV	$\Delta E_p/\text{mV}$	$i^{\text{Red}}/i^{\text{Ox}}$
50	512	437	477	75	0,86
100	511	436	473	75	0,90
200	513	435	474	78	0,93
500	517	431	474	86	0,94
1000	519	430	474	89	0,94
2000	526	424	475	102	0,94
5000	534	414	474	120	0,93

sich um eine Oxidation der aromatischen Systeme des Salengerüsts handeln.[45] Eine Charakterisierung in anderen Lösemitteln konnte aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden.

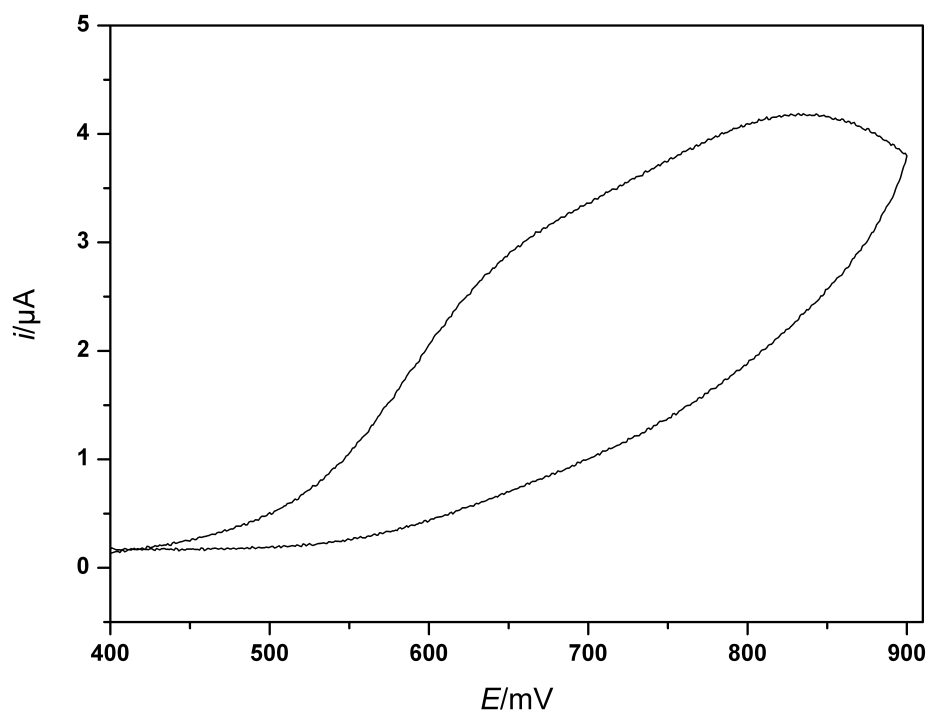
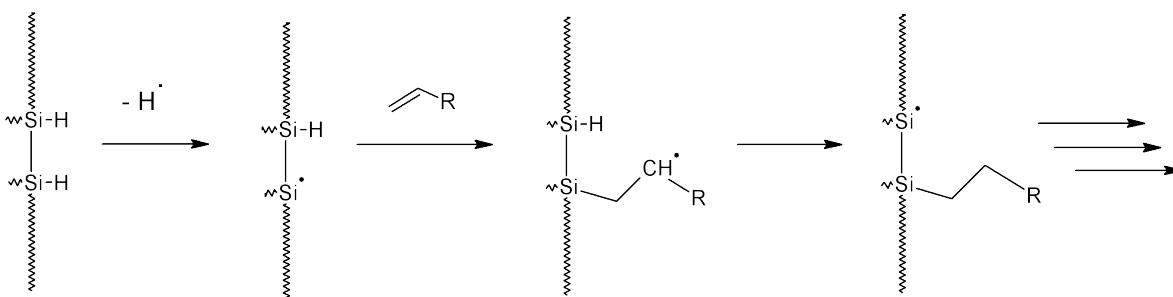


Abbildung 3.16: Irreversible Oxidation des Cu(II)(salDAPNundecenyl) **14c** in Dimethylformamid, $v = 50 \text{ mV/s}$.

Aus den gewonnenen Daten der drei Komplexe, folgt bezüglich ihrer Eignung für eine Charakterisierung auf dem Partikel: Der Kupfer-Komplex **14c** konnte cyclovoltammetrisch nicht zufriedenstellend charakterisiert werden und schied daher aus der näheren Betrachtung aus. Verglichen mit dem Kobalt-Komplex **14a** verhielt sich der Nickel-Komplex **11b** weniger sauerstoffempfindlich, was eine leichtere Handhabbarkeit bei der cyclovoltammetrischen Charakterisierung versprach. Der wesentlichste Aspekt, welcher jedoch für **14b** sprach, war seine Beobachtbarkeit in NMR-Experimenten. Diese Kombination aus guter Beobachtbarkeit in NMR-Experimenten und guter cyclovoltammetrischer Charakterisierbarkeit, führte zur Wahl des Nickel(II)salDAPNundecenyl **14b** für die Darstellung und die Anbindung auf den Partikeln.

3.3 Photochemische Anbindung

Neben der Synthese von modifizierten Partikeln lag ein weiteres Augenmerk in dieser Arbeit auf der Anbindung der dargestellten Substanzen auf einer Partikeloberfläche. Die Knüpfung von Si-C-Bindungen zur Immobilisierung von Molekülen lässt sich vorteilhaft mit Hilfe der photochemischen Hydrosilylierung von endständigen Doppelbindungen realisieren.[46] Für den Mechanismus der photochemischen Hydrosilylierung auf einer *Silizium*oberfläche schlägt Buriak eine homolytische Spaltung der Si-H-Bindung vor, welche dann radikalisch an die endständige Doppelbindung addiert.[47] Das hierbei entstehende radikalische Kohlenstoffatom abstrahiert seinerseits ein Wasserstoffatom von einer benachbarten Si-H-Bindung und der radikalische Zyklus startet von Neuem (Schema 3.8).



Schema 3.8: Vorgeschlagener Mechanismus der photochemischen Hydrosilylierung auf einer Siliziumoberfläche.[47, 48]

Die homolytische Spaltung wird in diesem Fall durch einen elektronischen Effekt der Silizium-Matrix begünstigt. Griller et al. konnten zeigen, dass Si-H-Bindungen mit zunehmendem Grad an direkten Si-Si-Bindungen leichter homolytisch spaltbar waren.[49] Kieselgelpartikel besitzen keine Si-Si-Bindungen, erlauben aber trotzdem photochemische Hydrosilylierungen.[46] Der dahinterstehende Mechanismus ist bisher noch nicht

geklärt, könnte jedoch prinzipiell dem vom Buriak et al. postuliertem Mechanismus ähnlich sein.

Um die photochemische Hydrosilylierung besser charakterisieren zu können, wurde diese Art der Anbindung mit verschiedenen niedermolekularen Verbindungen mit Si-H-Gruppen durchgeführt. Die Bestrahlungen wurden mit einer UV-Niederdruck-Quecksilberdampfampe durchgeführt, deren Emissionsbanden bei 185 nm und 254 nm liegen.[50] Sämtliche Ansätze wurden im Mikromaßstab in einem für UV-Licht durchlässigen NMR-Quarzrohr durchgeführt. Die Substanzen lagen hierbei bereits in deuteriertem Lösemittel vor und konnten auf diesem Wege jederzeit mit NMR-Experimenten charakterisiert werden.

Die Ergebnisse werden im folgenden Exkurs behandelt.

3.3.1 Exkurs - Photochemische Hydrosilylierung

Um den Erfolg einer Anbindung mittels eines NMR-Experimentes in Lösung überprüfen zu können, sollten die Reaktionsprodukte der photochemischen Hydrosilylierung weiterhin gelöst bleiben. Unlösliche Agenzien wie hydrierte Kieselgelpartikel wären ungeeignet.

Bisher nicht bekannt sind lösliche Substanzen, welche auf Kieselgel basieren und gleichzeitig Hydrosilylierungen auf photochemischem Wege erlauben. Bereits beschrieben sind jedoch photochemische Hydrosilylierungen von Doppelbindungen mit dem löslichen Tris(trimethylsilyl)silan **16** (TTMSS).[51] Raunecker zeigte, dass die Addition von **16** an 1-Hexen **20** ausschließlich das anti-Markownikow-Produkt liefert, wodurch die Farmer-Regel bestätigt wird.[23, 52, 53] TTMSS **16** ähnelt mit seinen Si-Si-Bindungen allerdings eher einer Siliziumoberfläche als einer aus Si-O-Si-Bindungen aufgebauten Kieselgeloberfläche. Um photochemische Hydrosilylierungen genauer zu charakterisieren, wurden die in Abbildung 3.17 aufgeführten Substanzen **16-19** für Hydrosilylierungsreaktionen an endständigen Doppelbindungen verwendet.

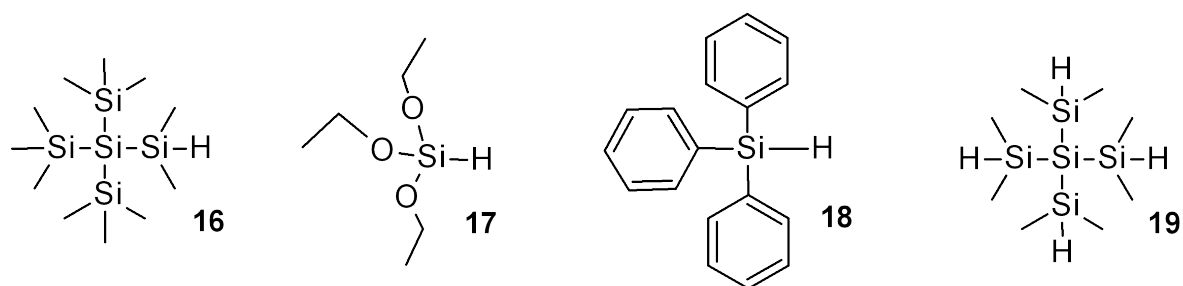


Abbildung 3.17: TTMSS **16**, Triethoxysilan **17**, Triphenylsilan **18**, TDMSS **19**.

Als Beispielverbindung für ein lösliches Monomer von Kieselgelmaterialien wurde Triethoxysilan **17** verwendet. Anders als auf hydrierten Kieselgeloberflächen von unlöslichen Partikeln fand auch nach fast eintägiger Bestrahlung mit UV-Licht keine nachweisbare Hydrosilylierung von endständigen Olefinen statt. Auch die photochemische Hydrosilylierung von Doppelbindungen mit Hilfe von Oktahydridosilsesquioxan (Abb. 3.18) konnte bisher nicht beobachtet werden.¹ Da sowohl Monomere von Kieselgelmaterialien als auch das kleine Oligomer Oktahydridosilsesquioxan nicht in der Lage sind photochemisch induziert an Doppelbindungen zu addieren, müsste das Phänomen der photochemischen Aktivierbarkeit von Si-H-Bindungen an Kieselgelmaterialien demnach ein Effekt sein, welcher bei Kieselgelmaterialien erst bei einem gewissen Durchmesser auftritt. Dabei stellt wohl nicht die Größe des Partikels die Ursache für die Hydrosilylierbarkeit dar, sondern möglicherweise das Entstehen von neuen Eigenschaften ab einer gewissen Grenzgröße. Besonders die Ausbildung einer Oberfläche, welche sich beim Übergang vom Molekül zum Partikel bildet und neue Reaktionsmöglichkeiten erlaubt, könnte hierfür verantwortlich sein.

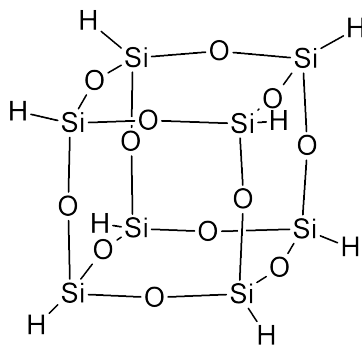


Abbildung 3.18: Oktahydridosilsesquioxan

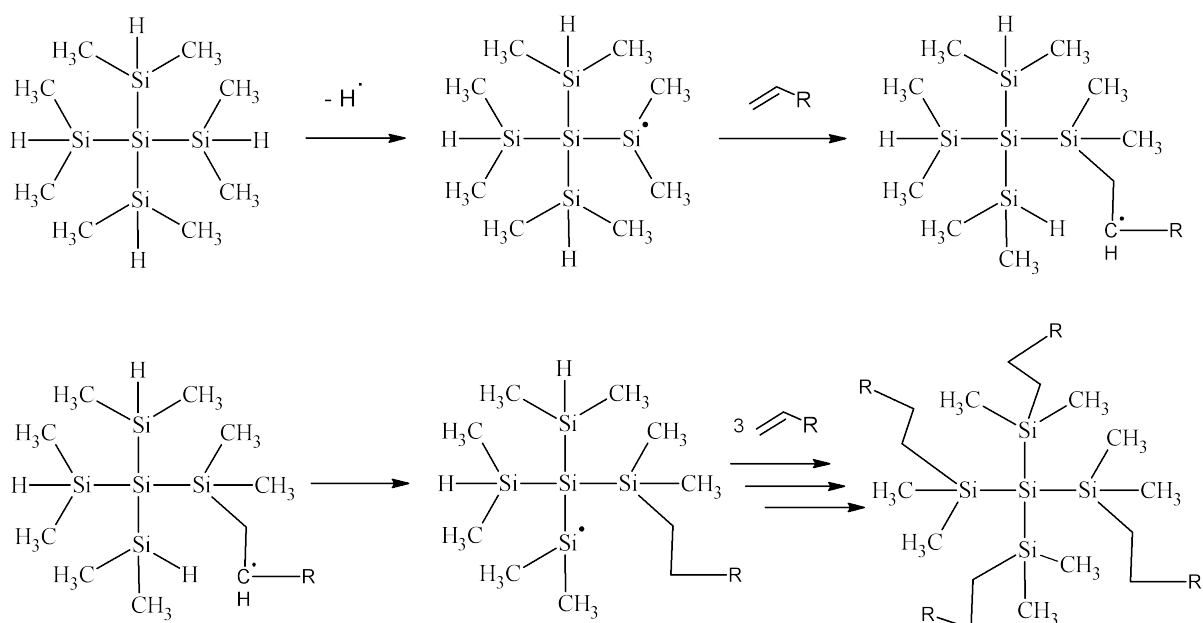
Auch mit Triphenylsilan **18**, für welches analog zu Triphenylmethan unter homolytischer Spaltung der Si-H-Bindung, ein mehr oder minder stabiles radikalischeres Reaktionsprodukt formuliert werden kann, ließ sich auch nach mehrtägiger Bestrahlung keine photochemische Hydrosilylierung einer endständigen Doppelbindung erreichen. Der Grund hierfür könnte in der UV-absorbierenden Wirkung der Phenylgruppen liegen, welche zu einer Absorption mit anschließender Desaktivierung über Rotations- und Schwingungszustände führen könnte.[54]

Als letzte Substanz wurde das dem TTMSS **16** verwandte Tetrakis(dimethylsilyl)silan (TDMSS) **19** zusammen mit 1-Hexen **20** mit UV-Licht bestrahlt. Lickiss et al. hatten gezeigt, dass mit Hilfe von **19** photochemisch induzierte Reduktionen von Bromverbindungen möglich sind.[55] Zudem lassen sich unter Zuhilfenahme eines Radikalstarters mit **19** auch Hydrosilylierungen von Doppelbindungen realisieren.[55] Demnach

¹Versuche wurden hierzu im Arbeitskreis von Prof. Dr. Mayer (Universität Tübingen, Institut für Anorganische Chemie) unternommen.

wäre auch eine photochemisch induzierte Hydrosilylierung von Doppelbindungen denkbar.

Hierfür wurden TDMSS **19** (mit vier Si-H-Gruppen) und 1-Hexen **20** im Stoffmengenverhältnis eins zu zwei zur Reaktion gebracht. Da **19** vier Si-H-Gruppen besitzt, entspricht dies zwei Moläquivalenten Si-H-Gruppen auf ein Moläquivalent Doppelbindung. Durch den Überschuss an Si-H-Bindungen sollte untersucht werden, ob der von Buriak vorgeschlagene radikalische Propagationsmechanismus auf **19** nachweisbar sein könnte. Wäre dies der Fall, so würde ein TDMSS-Molekül, welches einmal eine homolytische Si-H-Bindungsspaltung erfahren hätte, in einer radikalischen Kettenreaktion bis zum vierfachsubstituierten Produkt durchreagieren (Schema 3.9). Unter der Annahme, dass die intramolekulare radikalische Kettenreaktion schnell gegenüber anderen konkurrierenden Reaktionen verläuft, dürfte in der Reaktionslösung nachdem alles 1-Hexen **20** abreagiert hätte, nur TDMSS **19** und vierfachsubstituiertes TDMSS vorliegen. Einfach-, zweifach und dreifachsubstituiertes TDMSS dürfte demnach idealerweise nicht nachweisbar sein.



Schema 3.9: Hypothetischer Mechanismus der photochemischen Hydrosilylierung von TDMSSD **16** nach Buriak.[47]

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abb. 3.19) weist keine Doppelbindungssignale von **20** bei 4,93 ppm und 5,79 ppm mehr auf. Dafür ist ein neues Multipllett bei 0,74 ppm detektierbar. Dieses kann der Methylengruppe der neugeknüpften Si-C-Bindung zugeordnet werden.[23] Sämtliche anderen Methylensignale der Hexylgruppe treten im duplettartigem Multipllett bei 1,34 ppm in Resonanz. Das intensive Singulett bei 0,22 ppm kann nach Vergleich mit dem Eduktspektrum von **19** den Methylgruppen an nicht reagiertem TDMSS **19**, das Signal bei 4,11 ppm den nicht reagierten Si-H-Gruppen zugeordnet werden. Das Duplett bei 0,30 ppm wird von den Methylgruppen

an substituiertem TDMSS erzeugt. Das ^1H -NMR-Spektrum belegt somit die erfolgreiche Addition von Si-H-Gruppen an Doppelbindungen.

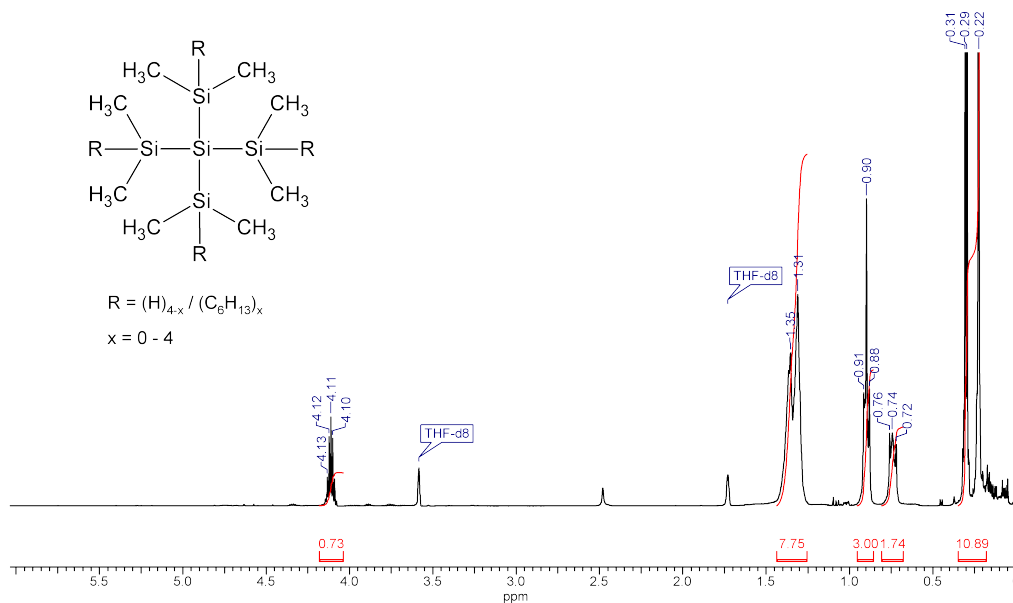


Abbildung 3.19: ^1H -NMR-Spektrum (THF d8, 400,16 MHz) von Hexyl@TDMSS.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung weist ebenfalls keine Doppelbindungssignale des 1-Hexens **20** bei 114,5 ppm und 139,7 ppm mehr auf (Abb. 3.20). Um die Produktsignale besser zuordnen zu können, wurde der Bereich von -5 ppm bis 40 ppm mit dem ^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum des Produkts verglichen (Abb. 3.21 und Abb. 3.22).

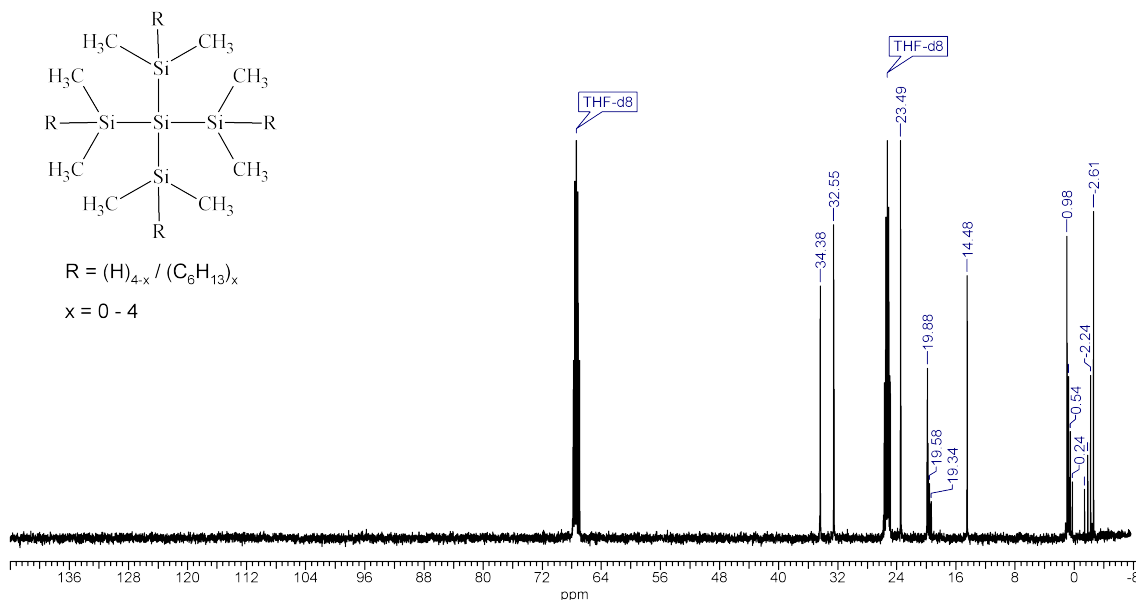


Abbildung 3.20: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (THF, 100,62 MHz) von Hexyl@TDMSS.

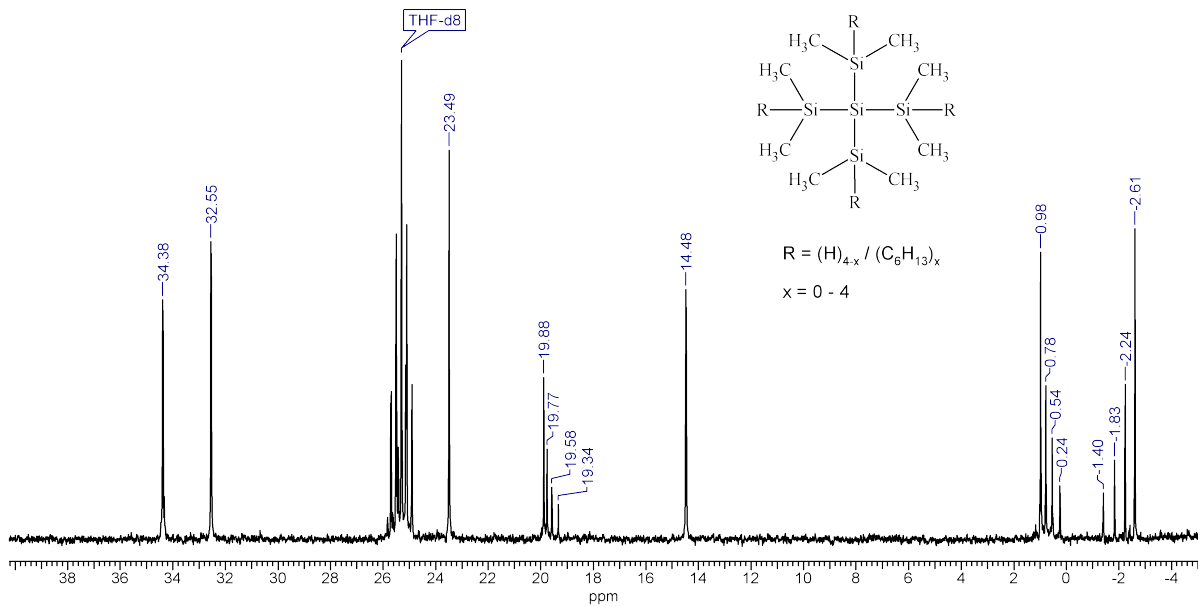


Abbildung 3.21: Vergrößertes $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (THF, 100,62 MHz) von Hexyl@TDMSS.

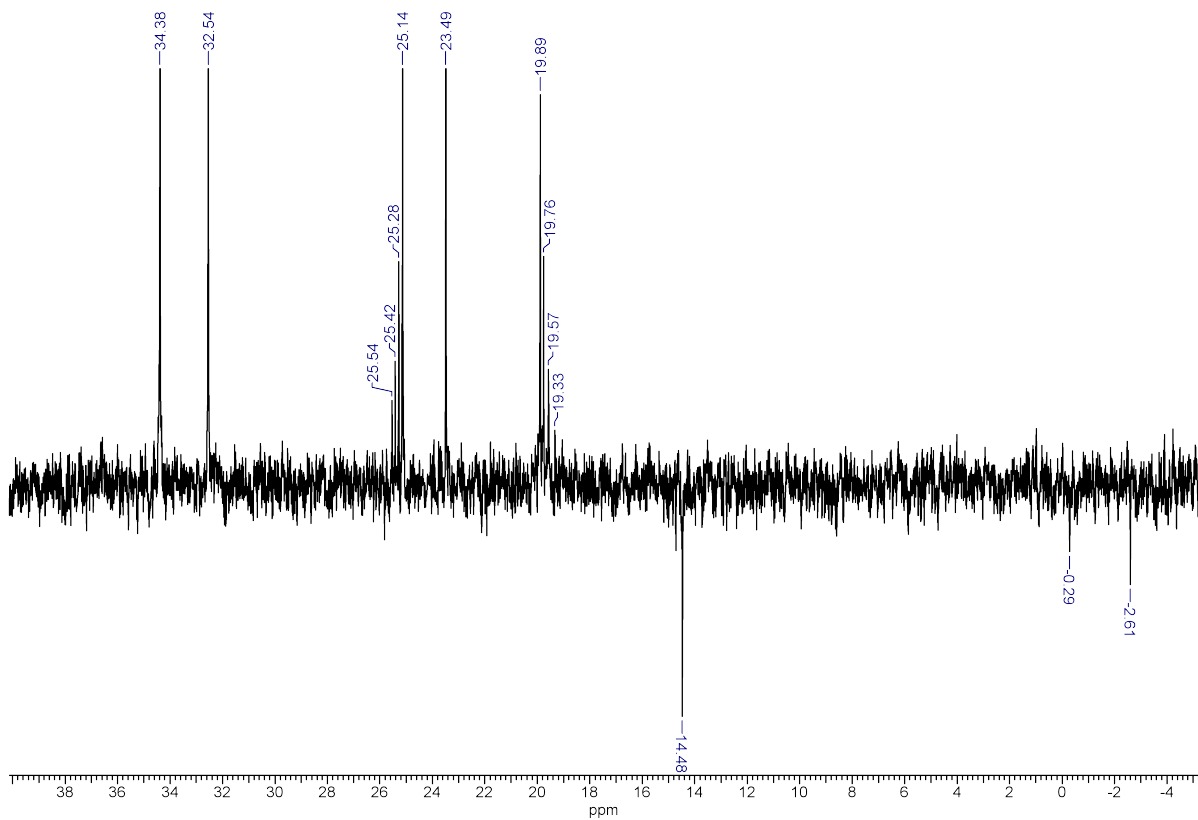


Abbildung 3.22: Vergrößertes ^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum (THF, 100,62 MHz) von Hexyl@TDMSS.

Durch den Vergleich der Methylresonanz des Hexylrestes bei 14,48 ppm und der Methylresonanz des unsubstituierten TDMSS bei -2,61 ppm in beiden Spektren ließen sich die restlichen Signale anhand ihres Vorzeichens in Methyl- und Methylenresonanzen separieren. Demnach lassen sich alle Signale bei höheren Verschiebungen als die der Methylgruppe bei 14,48 ppm dem Hexylrest zuordnen, während die tieferen Verschiebungen den Methylgruppen dem reagierten TDMSS angehören. Da im DEPT-Spektrum nur Kohlenstoffe mit C-H-Bindungen angeregt werden, ist das deuterierte Lösemittel hier nicht detektierbar und überlagert deshalb auch die Methylensignale im Bereich um 25 ppm nicht mehr. Zusammen mit der im ^{13}C -Spektrum verdeckten Signalgruppe bei 25 ppm sind somit insgesamt vier Signalgruppen zu sehen, die jeweils aus vier Signalen bestehen (Vierergruppen). Durch das DEPT-NMR-Spektrum können hiervon zwei dieser Vierergruppen Methyl- und zwei Methylengruppen zugeordnet werden. Das Auftreten dieser nahe beieinanderliegenden Signale spricht für die Bildung von vier chemisch ähnlichen Produkten. Die naheliegendste Möglichkeit ist hierbei, dass eine Mischung aus dem nicht reagierten TDMSS sowie ein-, zwei-, drei- und vierfach-substituiertem Hexyl-TDMSS vorliegt.

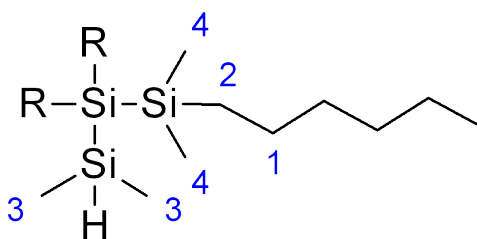


Abbildung 3.23: Zuordnung der Signalgruppen des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Hexyl@TDMSS.

Von tiefem Feld her beginnend kann demnach die zweite Vierergruppe (Methylengruppe 2 in Abbildung 3.23) den Kohlenstoffatomen der Hexylgruppen zugeordnet werden, welche direkt an der Si-C-Bindung beteiligt sind. Die Vierergruppe (Methylengruppe 1 in Abbildung 3.23), welche im ^{13}C -NMR-Spektrum vom Tetrahydrofuransignal verdeckt wird, kann den Kohlenstoffatomen, welche in der Hexylkette auf diese folgen, zugeordnet werden. Jedes Signal ist hierbei das eines unterschiedlich substituierten Produktes. Dies macht deutlich, dass der Substitutionsgrad des TDMSS bis in das zweite Kohlenstoffglied eines Hexylrestes nachweisbar ist. Da die Methylsignale ebenfalls zwei Gruppen aufweisen, müssen diese am TDMSS demnach auch in zwei chemisch unterscheidbaren Gruppen vorliegen. Da zur Gruppe mit der geringeren chemischen Verschiebung das Signal des unsubstituierten TDMSS bei -2,61 ppm gehört, kann vermutet werden, dass die anderen drei Signale dieser Gruppe den Methylgruppen gehören, welche sich an einer ungebundenen Si-H-Gruppe befinden (Methylgruppe 4 in Abbildung 3.23). Deshalb sind auch nur drei weitere Signale in dieser Gruppe detektierbar, da ein vierfachsubstituiertes TDMSS mit ungebundener Si-H-Bindung nicht existieren kann. Die andere Vierergruppe ab 0,24 ppm kann den Methylgruppen an bereits addierten Si-H-Gruppen zugeordnet werden (Methylgruppe 3 in Abbildung 3.23). Aus den Spektren lässt sich somit schlussfolgern,

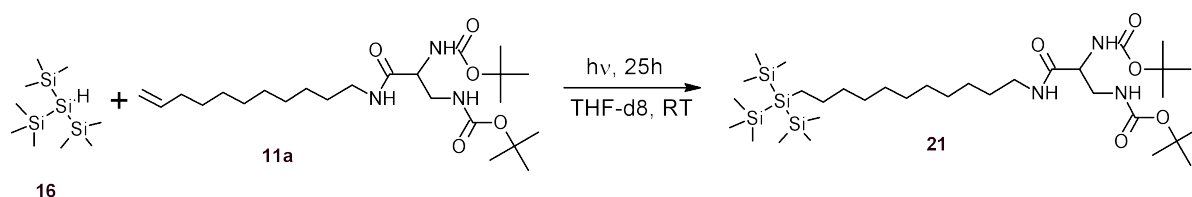
dass zwar photochemische Hydrosilylierung stattgefunden hatte, diese jedoch anhand der auftretenden unterschiedlich substituierten Spezies wahrscheinlich nicht oder nicht streng nach dem von Buriak vorgeschlagenen Mechanismus ablief.

Der Nachweis, dass die Hydrosilylierung bis zum vierfach substituierten Produkt erfolgte, konnte mittels des Molekülpeaks $[M]^+$ bei 600 m/z im EI-MS-Spektrum belegt werden. Die weitergehende analytische Charakterisierung und Auswertung der dargestellten Substanzmischung konnte aus Zeitgründen nicht weiter verfolgt werden.

Mit den Hydrosilylierungsversuchen an 1-Hexen konnte gezeigt werden, dass neben TTMSS **16** auch TDMSS **19** eine gute Modellsubstanz für photochemische Hydrosilylierungen darstellt. Einschränkend muss jedoch erwähnt werden, dass beide Substanzen mit ihren Si-Si-Bindungen eher die Verhältnisse auf einer Siliziumoberfläche darstellen, als die auf einer Kieselgeloberfläche, was man stets bei den Diskussionen der Resultate von Beobachtungen an diesen Systemen bedenken sollte. Dennoch sind sie hilfreiche Werkzeuge um die Hydrosilylierbarkeit von Substanzen auf anschauliche und vor allem eindeutige Weise zu untersuchen. Zudem scheint TDMSS **16** durch seine vier photochemisch aktivierbaren Si-H-Gruppen selbst dazu prädestiniert, als ein Partikel mit definierter „Oberfläche“ als Ausgangsmaterial für Anbindungen zu fungieren. Aus diesen Gründen wurden sowohl **11a** als auch der Ligand **12** vor ihrer Anbindung an hydriertes **2** zunächst mit diesen Agenzien auf photochemische Hydrosilylierbarkeit hin untersucht.

3.3.2 Photochemische Anbindung von **11a** an TTMSS **16** und TDMSS **19**

Wie bereits die Vorversuche wurden auch die photochemischen Hydrosilylierungsversuche an der Vorstufe **11a** in einem für UV-Licht durchlässigen NMR-Quarzrohr durchgeführt. Die Edukte wurden in deuteriertem Tetrahydrofuran gelöst, um die Ergebnisse unmittelbar im Anschluss an die Bestrahlung sowie ohne Präparationsverluste mit Hilfe der NMR-Spektroskopie beobachten zu können. Der Precursor **11a** wurde mehrere Tage bestrahlt um seine UV-Stabilität zu prüfen. Hierbei zeigten sich keine Abbaureaktionen.



Schema 3.10: Photochemische Kupplung von **11a** an **16** in deuteriertem Tetrahydrofuran.

Zuerst wurde **11a** zusammen mit TTMSS **16** 25 Stunden lang bestrahlt (Schema 3.10). Das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts **11a@TTMSS 21**, ist in Abb. 3.24 dargestellt. Die Doppelbindungssignale sind nicht mehr detektierbar. Auch das Si-H-Signal bei 2,10 ppm ist fast verschwunden. Dafür lässt sich eindeutig das charakteristische Signal der Protonen des Kohlenstoffs 17 der Si-C-Bindung bei 0,83 ppm nachweisen. Die photochemische Bindungsknüpfung war somit erfolgreich.

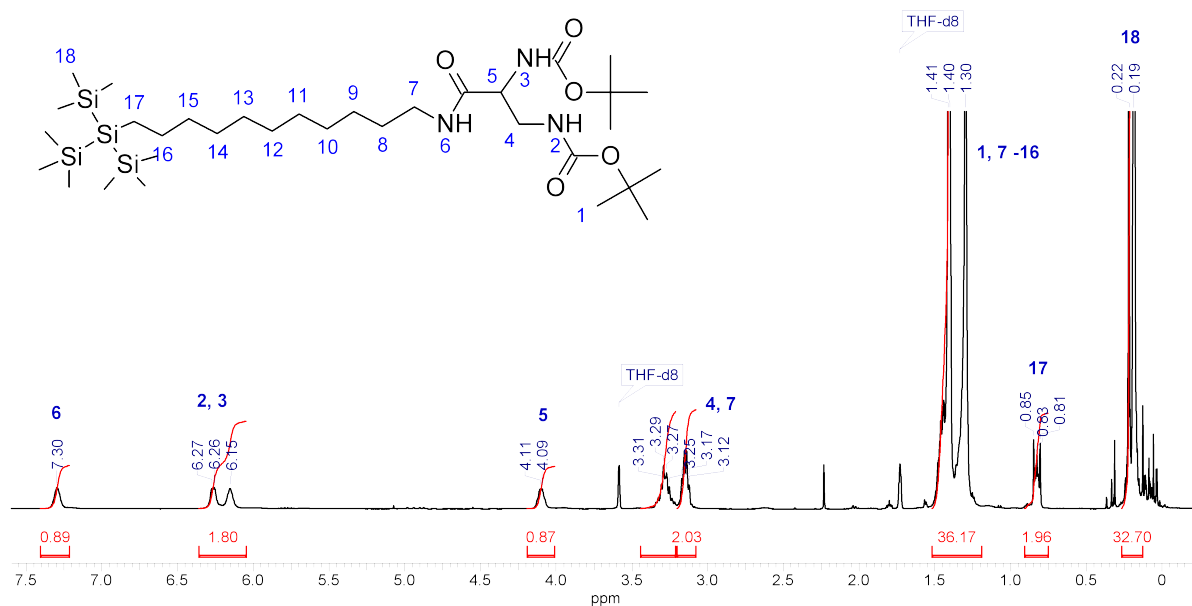


Abbildung 3.24: ^1H -NMR-Spektrum (THF d8, 400,16 MHz) von **11a@TTMSS 21**.

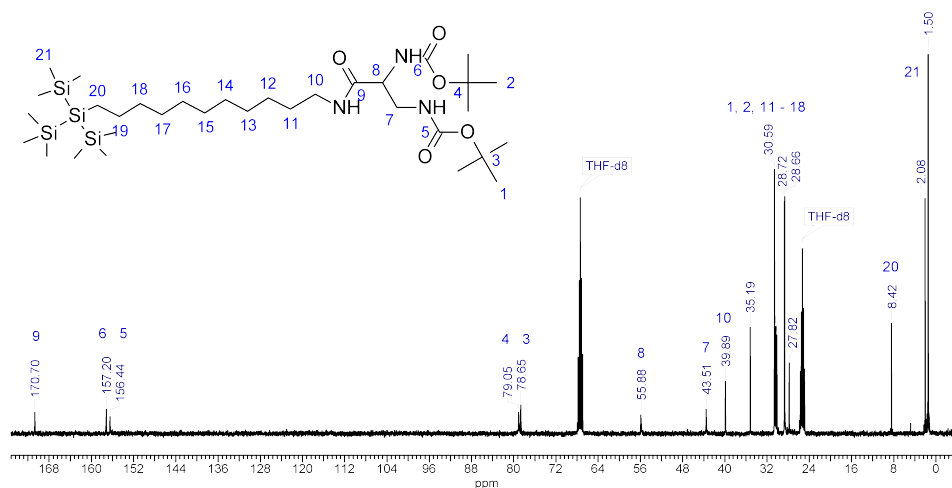


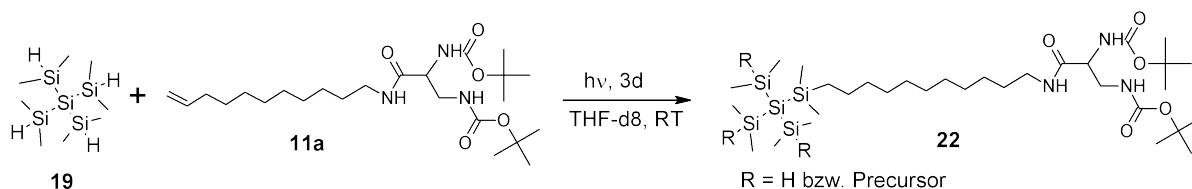
Abbildung 3.25: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (THF d8, 100,62 MHz) von **11a@TTMSS 21**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.25) lässt sich anhand des Signals 20 bei 8,42 ppm ebenfalls die geknüpfte Si-C-Bindung nachweisen. Die Doppelbindungssignale sind auch in diesem Spektrum nicht mehr erkennbar. Alle anderen Signale der angefügten

Vorstufe haben die erwarteten geringen beziehungsweise keine wesentlichen Verschiebungen zur ungebundenen Spezies erfahren. Hierdurch kann ausgeschlossen werden, dass unerwünschte Reaktionen mit anderen funktionellen Gruppen stattgefunden haben könnten.

Auch ein FAB-MS-Experiment lieferte das erwartete Produktsignal $[M+Na]^+$ von 726 m/z und bestätigte somit die erfolgreiche Produktbildung.

Verbindung **11a** wurde auch zusammen mit TDMSS **19** drei Tage lang bestrahlt (Schema 3.11). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes **11a@TDMSS 22** ist in Abb. 3.26 dargestellt. Die Doppelbindungssignale sind bei 4,9 ppm und 5,8 ppm zwar noch detektierbar, jedoch ist ihre Intensität schwach. Dafür lässt sich wie bei der Anbindung an **19** eindeutig das charakteristische Signal der Protonen des Kohlenstoffs 17 der Si-C-Bindung bei 0,82 ppm nachweisen. Die photochemische Bindungsknüpfung war somit auch mit TDMSS **19** erfolgreich. Das Integrationsverhältnis der C-H-Gruppe 5 bei 4,11 ppm weicht vom Wert 1 ab. Der Grund hierfür ist, dass diese von den Si-H-Signalen der nicht reagierten Gruppen des TDMSS **19** an dieser Stelle überlagert wird.



Schema 3.11: Photochemische Anbindung des Precursors **11a** an TDMSS **16** in deuteriertem Tetrahydrofuran.

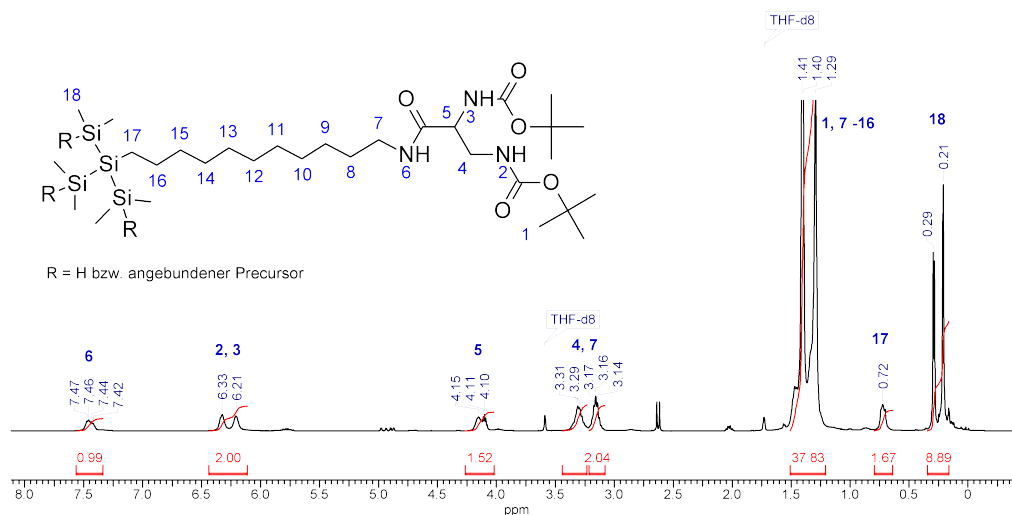


Abbildung 3.26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (THF d8, 400,16 MHz) der **11a@TDMSS 22**.

Trotz einer Bestrahlungsdauer von drei Tagen ließen sich Doppelbindungssignale im ^1H -NMR-Spektrum nachweisen. Nicht reagierte Doppelbindungen lassen sich auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.27) durch die Signale bei 139,68 ppm und 114,62 ppm detektieren. Da sowohl Si-H-Bindungen im ^1H -NMR-Spektrum als auch Doppelbindungssignale in beiden Spektren zu sehen sind, kann vermutet werden, dass wahrscheinlich sterische Effekte einen Einfluss auf die Hydrosilylierung mit TDMSS **16** haben. Je mehr Moleküle bereits angebunden sind, desto schwerer könnte demnach eine weitere Hydrosilylierung stattfinden. Analog zur Anbindung von 1-Hexen **20** an TDMSS **19** findet man auch in diesem Spektrum wieder die Vierersignalgruppen bei den erwarteten chemischen Verschiebungen. Auch die Vierergruppe der an der Si-C-Bindung beteiligten Kohlenstoffe lässt sich bei 19,31 ppm bis 19,86 ppm detektieren, was somit ebenfalls für eine erfolgreiche Bindungsknüpfung spricht. Auch in diesem Spektrum befinden sich alle anderen Signale in den erwarteten chemischen Verschiebungsbereichen.

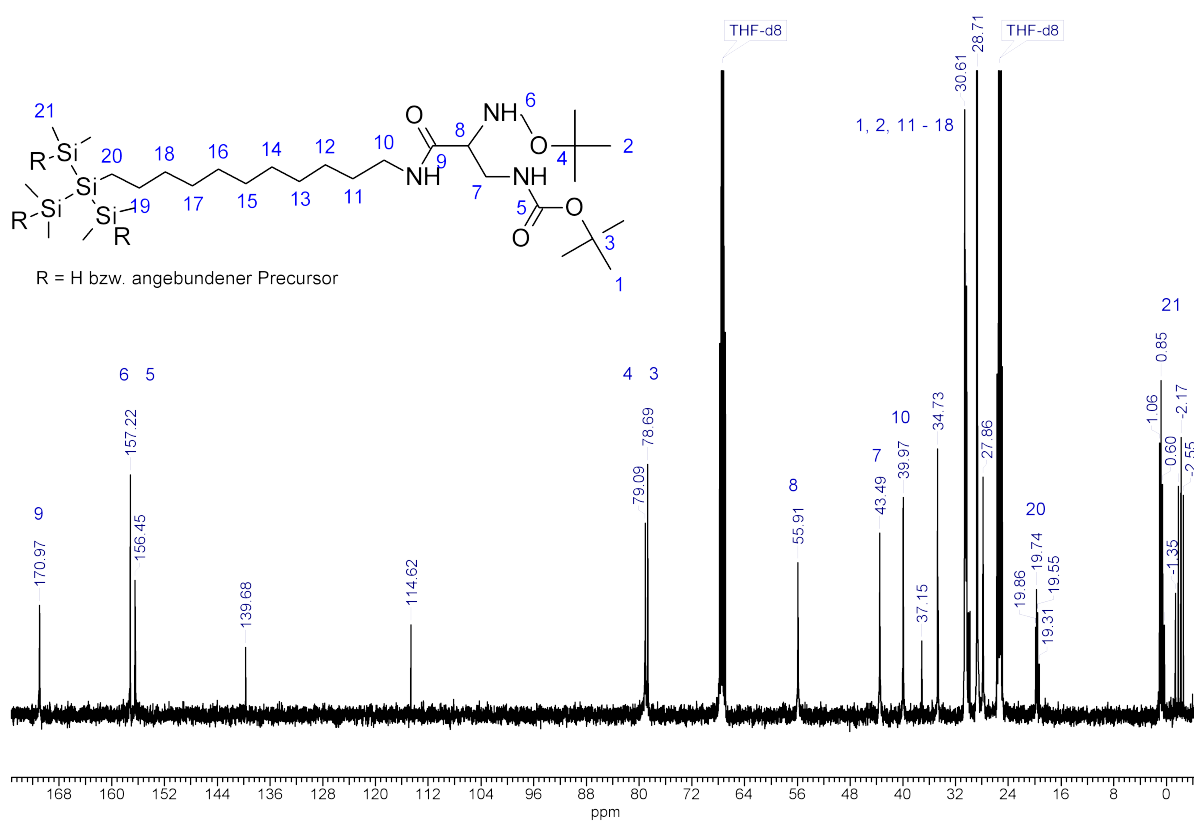


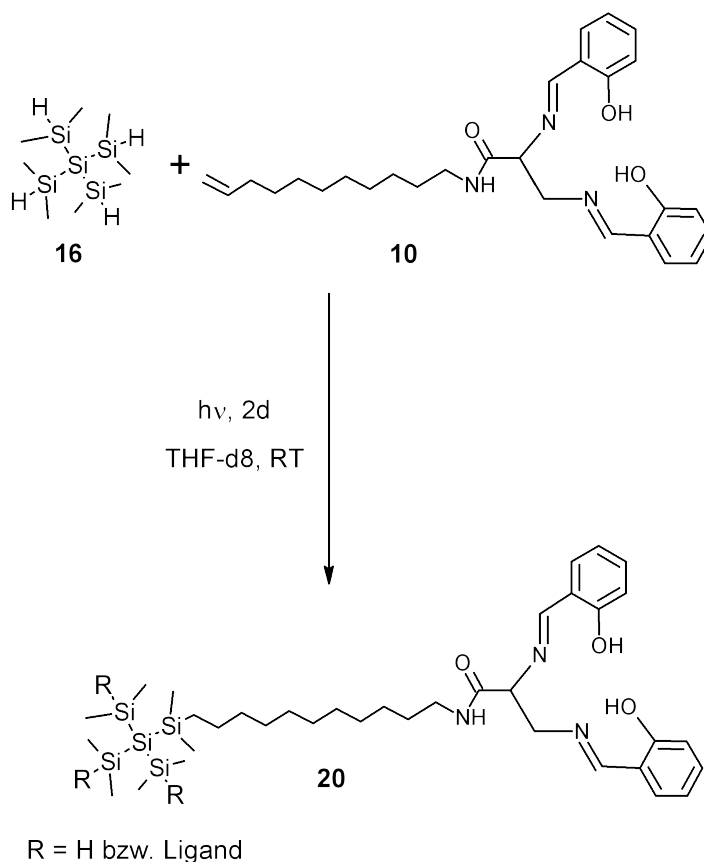
Abbildung 3.27: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (THF d8, 100,62 MHz) der 11a@TDMSS **22**.

Im Massenspektrum des Produktgemisches ließen sich die vierfach-, dreifach und zweifachsubstituierte 11a@TDMSS **22** nachweisen. Analog zum Massenspektrum der geschützten Vorstufe **11a** waren zudem die jeweiligen entschützten Spezies detektierbar. Eine weitere Charakterisierung der Produktverhältnisse beispielweise mittels HPLC-Untersuchungen ließ sich im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgen.

Aus den erfolgreich verlaufenden Anbindungen von **11a** an die Modellsubstanzen **16** und **19** ließ sich schließen, dass auch eine Anbindung an hydriertes fs **2** möglich sein könnte.

3.3.3 Photochemische Anbindung von **12** an TDMSS **19**

Da die photochemische Anbindung von **11a** an die Modellsubstanzen erfolgreich verlief, wurde ein analoger Ansatz auch mit dem Liganden **12** durchgeführt. TDMSS und eine auf dessen Si-H-Gruppen bezogene äquimolare Menge an Ligand **12** wurden im NMR-Quarz-Rohr in deuteriertem THF gelöst und zwei Tage lang mit UV-Licht bestrahlt (Schema 3.12).



Schema 3.12: Photochemische Anbindung des Liganden **12** an TDMSS **16** in deuteriertem Tetrahydrofuran.

Trotz der mehrtägigen Bestrahlung konnte keine Hydrosilylierung der Doppelbindung von **12** festgestellt werden. Beide Agenzien waren praktisch noch vollständig vorhanden. Der Grund für die nicht erfolgte Reaktion könnte, ähnlich wie bei Triphenylsilan an der Absorption durch die aromatischen Systeme liegen. Bei diesem Reaktionsansatz befinden sich die aromatischen Systeme jedoch im Liganden.

Die UV/Vis-Spektren des Salenliganden **12** und des Precursors **11a** bei ähnlicher Konzentration belegen diese Annahme (Abb. 3.28). Die π - π^* -Übergänge des aromatischen Systems von **12** absorbieren die UV-Strahlung der zur Photolyse eingesetzten Quecksilberdampfampe im relevanten Bereich um 250 nm und verhindern somit die photochemische Hydrosilylierung.[54]

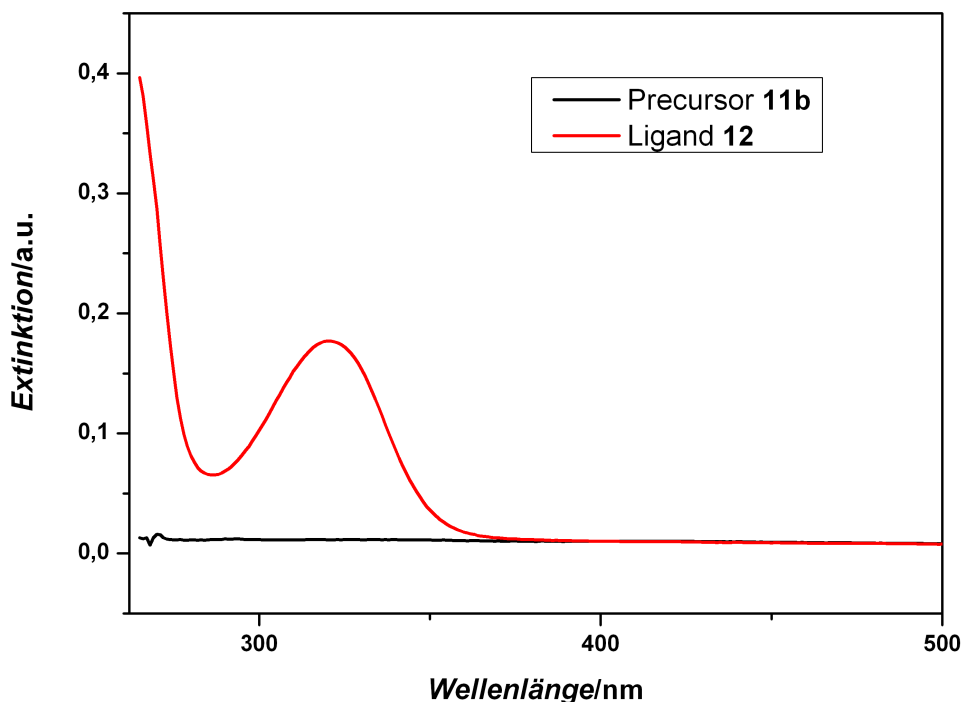


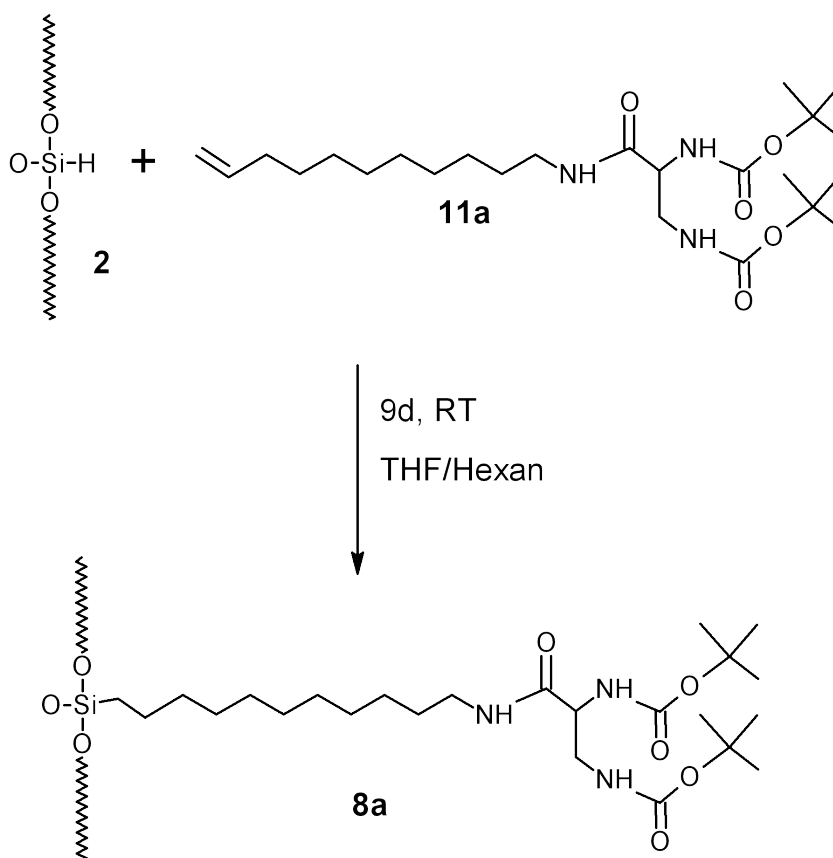
Abbildung 3.28: UV/Vis-Spektrum des Liganden **12** und der Vorstufe **11a** im Bereich von 500 nm bis 265 nm.

Die Ergebnisse des photochemischen Anbindungsversuches des Liganden **12** an TDMSS **19** führen zur Schlussfolgerung, dass auch eine Anbindung an das hydrierte Kieselgelmaterial auf Grund derselben Effekte nicht erfolgreich sein sollte. Demnach ließe sich der in der Problemstellung verfolgte Ansatz 2 nicht mehr realisieren. Dieser verlief über die Komplettsynthese von **12** mit anschließender Hydrosilylierung. Somit bleibt lediglich Ansatz 4 für die Darstellung des modifizierten Partikels übrig (Schema 2.6 in der Problemstellung).

3.3.4 Photochemische Anbindung von 11a an hydriertes fs 2

Da die Möglichkeit, den Liganden **12** photochemisch anzubinden, durch seine hohe Absorptionsfähigkeit im eingestrahlten Wellenlängenbereich verhindert wird, bleibt lediglich die Syntheseroute mit Darstellung des Komplexes auf dem Partikel über die Anbindung der Vorstufe **11a** und anschließenden Reaktionen auf der Partikeloberfläche übrig (Ansatz 4).

Die Anbindung von **11a** an das hydrierte fs **2** erfolge in einem Quarz-Schlenkrohr in einem Lösemittelgemisch aus Tetrahydrofuran und n-Hexan unter Argonatmosphäre. Die Suspension wurde neun Tage lang unter ständigem Rühren mit UV-Licht bestrahlt (Schema 3.13). Anschließend wurde die Suspension vom Lösemittel befreit und mehrmals gewaschen, in Dichlormethan aufgenommen und im Ultraschallbad dispergiert. Die Wasch- und Dispergierungsschritte wurden mehrmals wiederholt, um nicht angebundenes **11a** möglichst vollständig abzutrennen.



Schema 3.13: Photochemische Anbindung der Vorstufe **11a** an **2**.

Da es sich bei den modifizierten Partikeln um ein nicht lösliches Produkt handelte, wurde ein ^{13}C -CP/MAS-NMR-Festkörperspektrum aufgenommen (Abb. 3.29). Wegen der geringen Stoffmenge des angebondenen Precursors bezogen auf die des Partikels, ist

das Detektionsvermögen des Spektrometers auf die intensivsten Signale begrenzt. Im Spektrum ist lediglich ein eindeutiges Signal mit Schulter bei 30,57 ppm zu beobachten. Dieses ist wahrscheinlich die Summe der Signalintensitäten der Methylengruppen des Linkers und den Methylgruppen der Schutzgruppen. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass sich **11a** auf dem Partikel befindet.

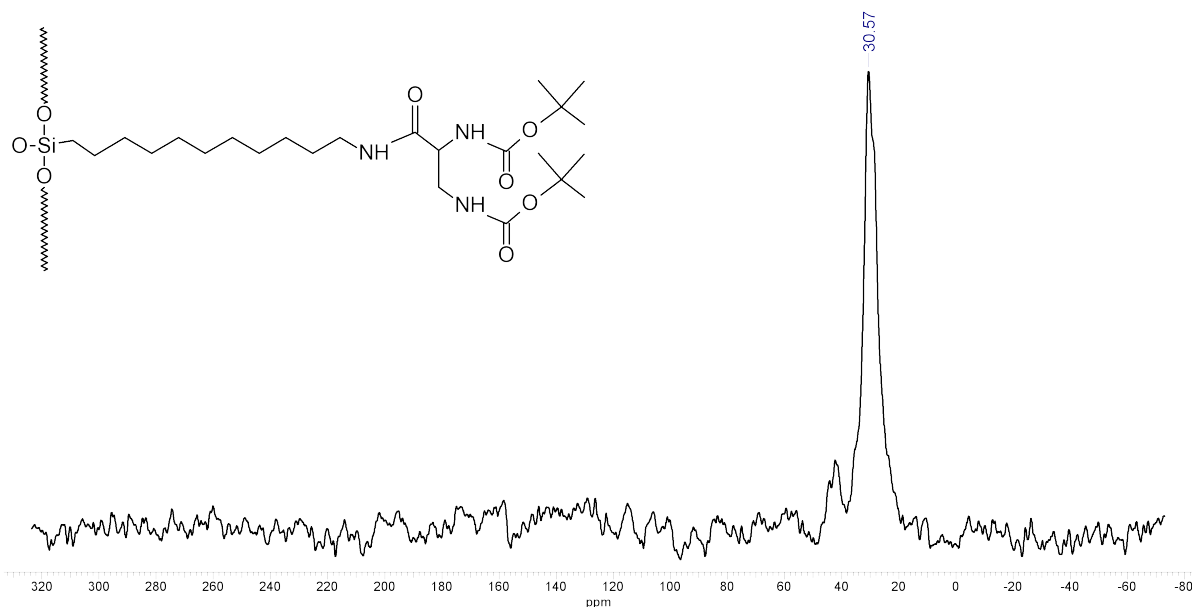


Abbildung 3.29: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum (50,32 MHz, Rf 10.000 Hz) von 11a@fs_h **8a**.

Um konkretere Aussagen zum gebildeten Produkt 11a@fs_h **8a** machen zu können, wurde ein DRIFT-Spektrum gemessen (Abb. 3.30). Diese Methode ist im besonderen Maße oberflächensensitiv und erlaubt die Charakterisierung von Feststoffen in Pulverform. Neben den intensiven Banden der Si-O-Si-Bulkschwingungen bei 1101 cm^{-1} und bei kleineren Wellenzahlen, sind auch die Banden des Precursors eindeutig zu sehen. Am auffälligsten sind die drei Banden im C-H-Valenzschwingungsbereich um 2900 cm^{-1} , welche wiederum den Methylengruppen des Linkers und den Methylgruppen der Schutzgruppen zugeordnet werden können. Weniger eindeutig, aber trotzdem bemerkbar sind die N-H-Schwingungen, welche der sonst eher breiten und rundlichen Schwingungsbande um 3300 cm^{-1} ihre spitze Form verleihen. Ebenfalls zu sehen sind die Signale der nicht vollständig abreagierten Si-H-Gruppen bei 2274 cm^{-1} und dies interessanterweise trotz der relativ langen Bestrahlungszeit von neun Tagen. Dass jedoch während der Bestrahlung Si-H-Gruppen reagiert haben müssen, konnte durch einen Intensitätsvergleich dieses Spektrums mit dem DRIFT-Spektrum von **2** vor der Reaktion festgestellt werden.

Trotz der Hinweise auf eine erfolgreiche Anbindung, darf nicht außer acht gelassen werden, dass leider weder aus dem Festkörper- noch aus dem DRIFT-Spektrum zwingend eine erfolgreiche kovalente Bindungsknüpfung abgeleitet werden darf. Der Beweis hierfür steht bisher generell noch aus.

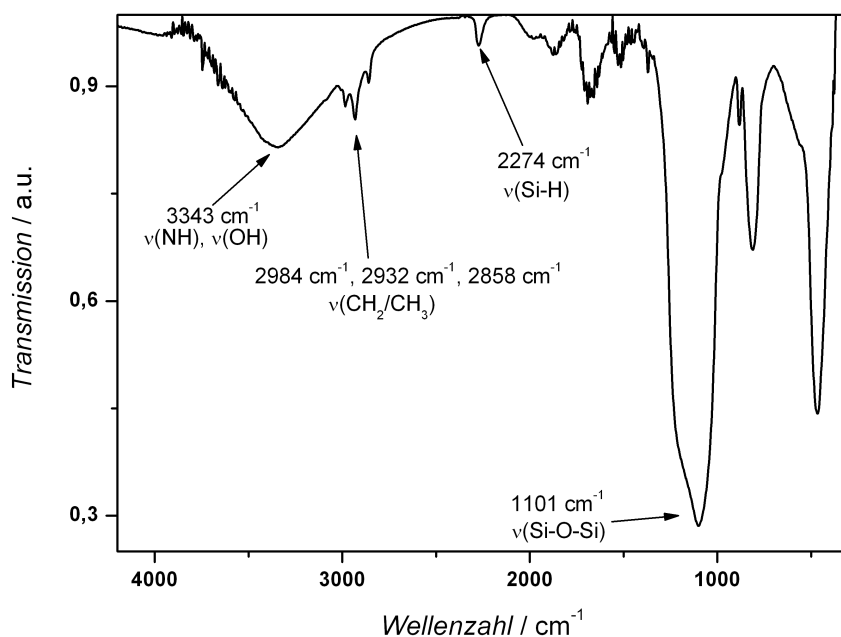
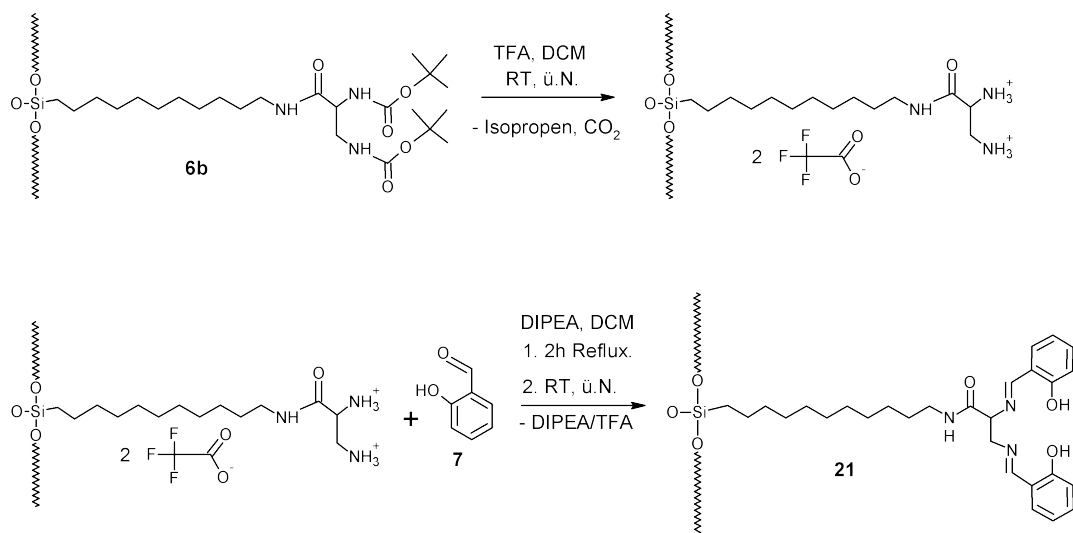


Abbildung 3.30: DRIFT-Spektrum von 11a@fs_h 8a in KBr.

3.4 Darstellung des modifizierten Materials 1a

3.4.1 Darstellung von 12@fs_h 24

Im nächsten Schritt sollte **8a** entschützt und mit Salicyladehyd **9** zum angebundenen Liganden **23** umgesetzt werden. Für die Entschütung standen zwei Wege zur Wahl. Zum Einen könnte **8a**, analog zum ungebundenen Precursor, mit Trifluoressigsäure entschützt werden. Hier bestand jedoch die Sorge, dass durch die drastischen Bedingungen unerwünschte Reaktionen, wie beispielsweise die Abspaltung des Precursors vom Partikel eintreten könnten und das TFA zudem nicht mehr vom Partikel separiert werden kann. Über eine reagenzfreie Methode berichtete Corriu.[56,57] Hierbei wird die Boc-Schutzgruppe des angebundenen Precursors bei 160°C im Vakuum eliminiert. Das Problem dieser Methode ist jedoch die hohe Temperatur. Die ungebundene Vorstufe **8a** schmilzt bei ca. 98°C und beginnt sich bei weiterer Temperaturerhöhung zu zersetzen. Inwieweit der Precursor, angebunden auf dem Partikel, eine solche Temperatur unzerstört überstehen würde, konnte nicht abgeschätzt werden. Da die Substanzmenge an 11a@fs_h **8a** für die Durchführung beider Methoden zu gering war, wurde die Entschütung mit der bewährten Methode der Zugabe von TFA durchgeführt.



Schema 3.14: Darstellung des Liganden auf fumed Silica 12@fs_h **24**.

Die schematische Darstellung des angebondenen Liganden auf fs ist in Schema 3.14 abgebildet. Das Material **8a** wurde unter Argonatmosphäre in wasserfreiem Dichlormethan gelöst und zusammen mit TFA über Nacht gerührt. Nach Abtrennen des Lösemittels und des überschüssigen TFA, wurde das Zwischenprodukt in Methanol gelöst, mit Diisopropylethylamin und Salicylaldehyd **9** versetzt und erneut über Nacht gerührt. Der verbleibende Feststoff wurde mehrmals gewaschen und am Vakuum bei erhöhter Temperatur getrocknet. Das DRIFT-Spektrum des hierbei erhaltenen Produktes 12@fs_h **24** ist in Abb. 3.31 dargestellt.

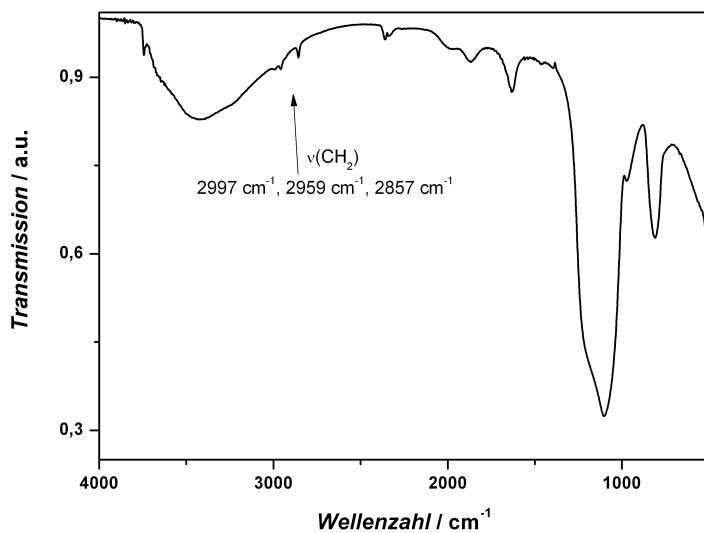


Abbildung 3.31: DRIFT-Spektrum von 12@fs_h **24** in KBr.

Die Banden der C-H-Valenzschwingungen der angebondenen Moleküle sind noch detektierbar. Jedoch sind sie bei Weitem nicht mehr so intensiv wie die Banden der Vorstufe auf dem Material **8a**. Auch ist die Si-H-Schwingungsbande nicht mehr nachweisbar. Dies lässt darauf schließen, dass durch die drastischen Bedingungen auch unerwünschte Reaktionen stattgefunden haben könnten.

Eine Aufnahme eines ^{13}C -CP/MAS-NMR-Festkörperspektrums brachte keine Ergebnisse, da die Substanzmenge an Feststoff hierfür bereits zu gering war.

Um dennoch einen Hinweis auf die erfolgreiche Bildung des Liganden zu erhalten, wurde ein UV/Vis-Spektrum des modifizierten Materials **24** aufgenommen und mit dem Spektrum des ungebundenen Liganden **12** verglichen (Abb. 3.32).

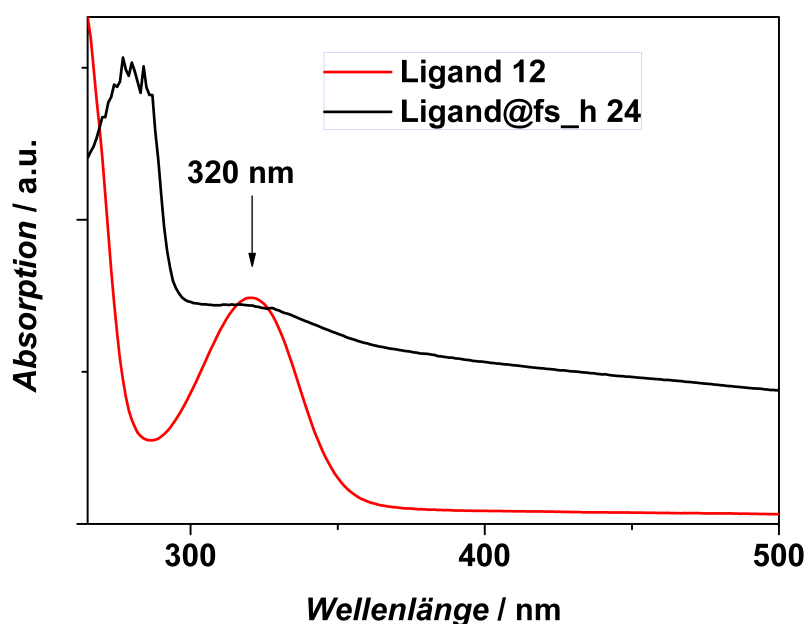


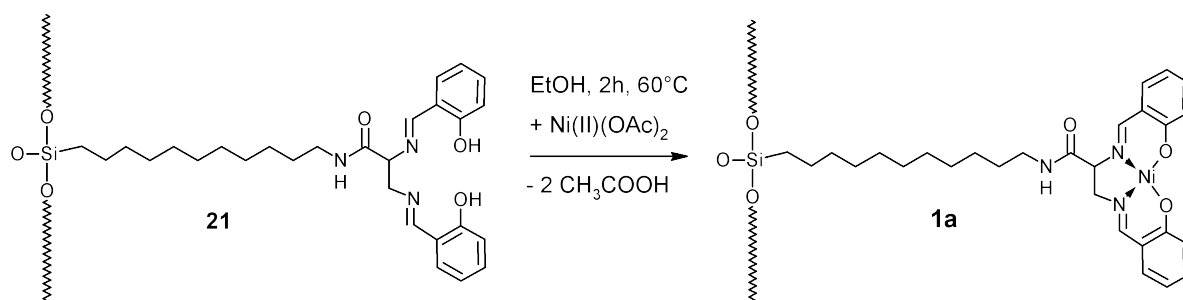
Abbildung 3.32: UV/Vis-Spektrum des ungebundenen Liganden **12** und des Materials **24** im Bereich von 500 nm bis 265 nm.

Das Spektrum des modifizierten Partikel **21** wurde vergrößert, um das Maximum bei 320 nm besser darzustellen. Der Ursprung der strukturierten Absorption der modifizierten Partikel **24** bei knapp unter 300 nm konnte im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Es könnte sich hierbei jedoch eventuell um adsorbierten, nicht abreagierten Salicylaldehyd **9** handeln.[54]

3.4.2 Darstellung und Nachweis des Nickelkomplexes auf fumed Silica Ni(salDAPNundecenyl)@fs_h 1a

Die bisherigen Hinweise für die Bildung des Liganden auf dem Partikel sind nicht eindeutig. Um die vollständige Darstellung des Liganden auf dem Partikel trotzdem nachzuweisen zu können, sollte mit diesem Liganden eine Komplexierung versucht werden. Bei der vorhergehenden Charakterisierung der ungebundenen Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Komplexe hat sich der zweitgenannte Komplex als hierfür am geeignetsten erwiesen. Obwohl seine NMR-Beobachtbarkeit wegen der geringen Menge an modifiziertem Material kein Kriterium mehr darstellt, ist seine gute Handhabbarkeit bei cyclovoltammetrischer Charakterisierung der entscheidende Aspekt, welcher für die Darstellung dieses Komplexes auf dem Partikel spricht.

Die Darstellung des angebondenen Nickel-Komplexes (Material **1a**) erfolgte mittels Zugabe von Nickeldiacetat zu einer ethanolischen Suspension von **24** (Schema 3.15). Die Lösung wurde zwei Stunden lang bei 60°C gerührt und das Lösemittel anschließend abgezogen. Um nicht komplexiertes Nickelacetat zu entfernen, wurde der erhaltene Feststoff mit mehreren Lösemitteln jeweils mehrmals gewaschen. Anschließend wurden die Partikel bei 50°C über Nacht am Vakuum getrocknet.



Schema 3.15: Darstellung des Nickelkomplexes auf fumed Silica Ni(salDAPNundecenyl)@fs_h **1a**.

Ein Farbumschlag von gelb nach rotbraun, wie dies bei der Reaktion des ungebundenen Liganden **12** mit Nickelacetat der Fall war, konnte nicht beobachtet werden. Ein Vergleich der UV/Vis-Spektren (Abb. 3.33) des ungebundenen Nickel-Komplexes **14b** und von Material **1a** lässt übereinstimmende Absorptionsmaxima bei 330 nm und 421 nm vermuten. Die Absorptionsmaxima sind jedoch beim Material **1a** sehr intensitätsschwach und könnten im Fall der Absorptionsbande bei 330 nm auch von **24** stammen, welches bei 320 nm ein Absorptionsmaximum hat.

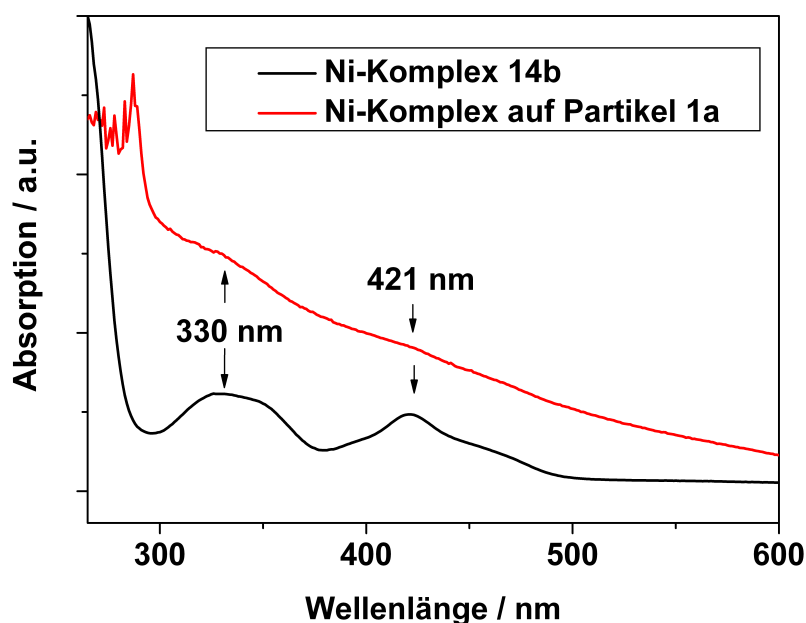


Abbildung 3.33: UV/Vis-Spektrum des ungebundenen Ni-Komplexes **14b** und des Ni-Komplexes auf dem Partikel **1a** im Bereich von 600 nm bis 265 nm.

Das DRIFT-Spektrum von **1a** ähnelt dem von **24** (Abb. 3.34). Die Banden der C-H-Valenzschwingungen haben jedoch eine noch geringere Intensität. Das Problem dieser Banden ist zudem, dass sie in die breite und intensive Bande der verbrückten O-H-Schwingungen „eingebettet“ sind und somit durch den hohen Anteil an adsorbiertem Wasser auf der Partikeloberfläche schwer zu detektieren sind.

Eine cyclovoltammetrische Charakterisierung des modifizierten Materials **1a** lieferte weder in Dimethylformamid noch in Dichlormethan messbare Ergebnisse. Auch Messungen mit der empfindlicheren Methode der Differentialpulsvoltammetrie (DPV) brachten keinen Erfolg. Wahrscheinlich ist die Oberflächenbelegung durch den Komplex zu gering. Dies könnte dazu führen, dass keine ausreichende Elektronenübertragung entlang der Partikeloberfläche stattfindet und somit auch kein Strom gemessen werden kann.

Am modifizierten Material **1a** wurde eine ICP-AES-Messung durchgeführt. Diese atomspektroskopische Methode nutzt die emittierte Strahlung der pyrolysierten Probe um qualitative und quantitative Aussagen zu den einzelnen Atomsorten in der Probe zu machen. Durch ihre Sensitivität ist die Atomemissionsspektrometrie (AES) eine ideale Methode, um auch noch Spuren einer Atomsorte in einem Substanzgemisch nachzuweisen. Das Besondere an der ICP-Variante ist die Methode der Pyrolyse. Hierbei wird die Energie mittels eines heißen Plasmas auf die Substanz übertragen (ICP / inductively coupled plasma). Durch diese Methode sind viel höhere Temperaturen als in einer

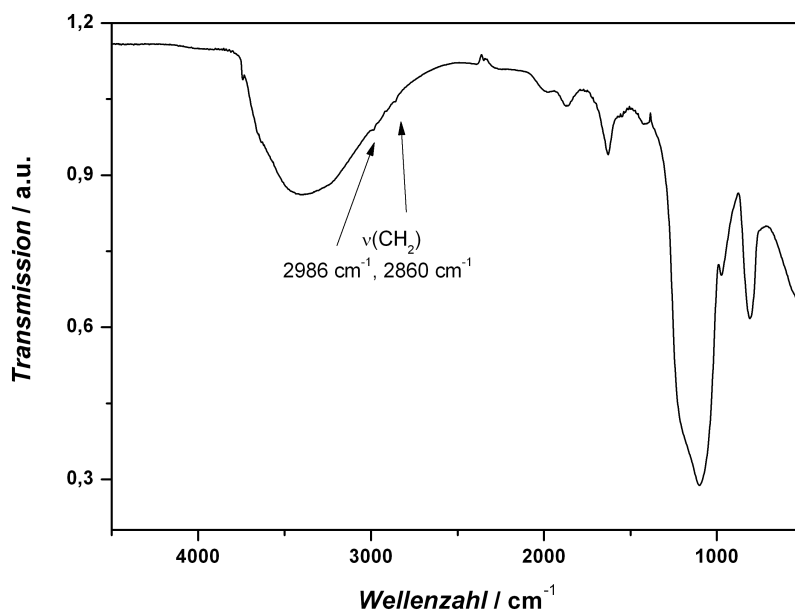


Abbildung 3.34: DRIFT-Spektrum von Ni(salDAPNundecenyl)@fs_h **1a** in KBr.

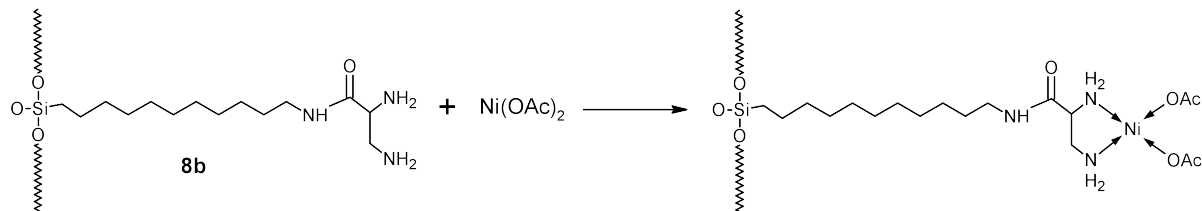
Flamme realisierbar, was zu einem höheren Atomisierungs- und Ionisierungsgrad aller Teilchen in der Probe führt. Hierdurch ist nochmals eine deutliche Empfindlichkeitssteigerung möglich.[58]

Die zwei durchgeführten ICP-AES-Messungen lieferten einen Nickelmassenanteil von 0,41% beziehungsweise 0,40% auf dem Material **1a**. Dies entspricht ca. 14% der möglichen Beladung an Komplex auf dem Partikel, wenn man von einer maximalen Bedeckung von $500 \mu\text{mol g}^{-1}$ ausgeht.[21] In absoluten Werten ausgedrückt ergibt dies eine spezifische Stoffmenge des Nickelkomplexes von $70 \mu\text{mol g}^{-1}$.

Die Elementaranalyse ergab einen Kohlenstoffmassenanteil von 1,64%. Umgerechnet auf die spezifische Stoffmenge des angebondenen Liganden ergibt dies eine Belegung von $49 \mu\text{mol g}^{-1}$. Der Gehalt an Stickstoff und Wasserstoff auf dem Material **1a** lag unter der Nachweisgrenze und konnte deshalb nicht bestimmt werden.

Die mit Hilfe des Nickel- und Kohlenstoffgehaltes bestimmten Werte liegen in einer realistischen Größenordnung für die Oberflächenbeladung eines Kieselgelmateriale durch einen Komplex.[24] Der Wert der spezifischen Nickelkonzentration von $70 \mu\text{mol g}^{-1}$ ist jedoch höher als der des angebondenen Liganden von $49 \mu\text{mol g}^{-1}$. Hieraus kann geschlossen werden, dass das Nickel neben der Koordination im Salenkomplex mindestens auf eine weitere Art auf **1a** vorliegt. Sowohl eine Adsorption direkt auf der Kieselgeloberfläche als auch eine Komplexierung durch eine entschützte Vorstufe wäre hierfür vorstellbar

(Schema 3.16). Wäre die letzte Stufe der Darstellung des Liganden auf fs nicht erfolgreich gewesen und die Synthese bei der entschützten Stufe **8b** stehengeblieben, so würde der Kohlenstoffmassenanteil aus der Elementaranalyse von 1,64% einer Belegung von $89 \mu\text{mol g}^{-1}$ entsprechen und somit eine Komplexierung des gesamten nachgewiesenen Nickels ermöglichen.



Schema 3.16: Hypothetische Komplexierung des Nickels auf dem modifizierten fs **1a**.

Zusammenfassend kann jedoch gesagt werden, dass das Material **1a** sowohl C-H-Schwingungen auf der Oberfläche als auch Kohlenstoff- und Nickel-Atome in einer realistischen Größenordnung aufweist.[24] Der Nachweis, dass diese zusammen als Komplex vorliegen, steht jedoch noch aus. Weitere cyclovoltammetrische Untersuchungen in anderen Lösemitteln könnten diesen Nachweis erbringen. Eventuell ließe sich die nähere Umgebung des Nickels auch durch ein EXAFS-Experiment bestimmen. Hierdurch ließe sich der Salenligand um das Nickel-Ion nachweisen. Da dieses Messverfahren jedoch aus der Synchrotronstrahlung entkoppelte Röntgenstrahlung zur Messung benötigt, ist diese Methode mit einem hohen apparativen Aufwand verbunden.

4 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, eine Synthesestrategie für die Darstellung von Metall(salen)-modifizierten Kieselgelmaterien zu entwickeln. Hierfür wurden aus mehreren hypothetisch möglichen Darstellungsweisen sinnvolle Routen bestimmt.

Die eine der beiden gewählten Routen sah zunächst die vollständige Synthese des Salen-Liganden **12** vor, welcher anschließend mittels einer photochemischen Hydrosilylierung seiner endständigen Doppelbindung an hydriertes fumed Silica **2** angebunden und schließlich zum Komplex umgesetzt werden könnte. Die zweite Syntheseroute sah lediglich die Darstellung der Vorstufe **11a** in Lösung vor, welche durch dieselbe Methode der photochemischen Hydrosilylierung an hydriertes fumed Silica **2** angebunden werden würde. Die Darstellung des Salenkomplexes sollte hierbei jedoch auf dem Partikel stattfinden.

Für jede Synthese wurde zunächst die jeweilige zu immobilisierende Spezies dargestellt. Sowohl die Boc-geschützte Vorstufe **11a** als auch der Salen-Ligand **12** ließen sich in guter Ausbeute synthetisieren und wurden mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Experimenten, sowie massenspektrometrisch und infrarotspektroskopisch charakterisiert. Die Kupplungsreaktion, welche zum Precursor **6b** führte, konnte durch den Austausch des Kupplungsreagenzes BOP durch PyBOP in der Durchführung optimiert werden.

Ein Teil des dargestellten Liganden **12** wurde dazu verwendet, Metal(II)-Komplexe von Kobalt, Nickel und Kupfer zu synthetisieren. Die drei Komplexe **14a-c** wurden cyclovoltammetrisch, massenspektrometrisch und infrarotspektroskopisch untersucht. Der Kobalt(II)-Komplex **14a** wies bei allen cyclovoltammetrischen Messungen relativ hohe ΔE_p -Werte auf, was auf quasireversibles Verhalten hindeutet. Das hierbei bestimmte Redoxpotential $E^0_{\text{Co(II)/Co(III)}}$ von -412 mV kann deshalb lediglich als Mittelwertspotential bezeichnet werden. Die cyclovoltammetrische Charakterisierung des Nickel(II)-Komplexes **14b** lieferte bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten relativ niedrige ΔE_p -Werte und ein Formalpotential $E^0_{\text{Ni(II)/Ni(III)}}$ von +395 mV. Wegen seiner diamagnetischen Eigenschaft konnte der Nickel(II)-Komplex **14b** zusätzlich mit NMR-Methoden charakterisiert werden. Der Kupfer(II)-Komplex **14c** entzog sich einer Charakterisierung bei cyclovoltammetrischen Messungen durch irreversibles Verhalten im gemessenen Lösemittel. Ein weiterer Grund für die Darstellung der Komplexe lag in der Bewertung ihrer Eigenschaften, bezüglich ihrer Eignung für eine Charakterisierung auf der Oberfläche von SiO_2 -Materialien. Wegen seines diamagnetischen Verhaltens und der guten Handhabbarkeit bei cyclovoltammetrischer Charakterisierung fiel die Entscheidung für die Darstellung eines Nickel(II)-Komplexes auf dem Kieselgelmaterien.

Um die photochemische Hydrosilylierbarkeit sowohl der Vorstufe **11a**, als auch die des Salen-Ligand **12** zu überprüfen, wurden diese zusammen mit TDMSS **19** und der Precursor **11a** zusätzlich auch zusammen mit TTMS **16** bestrahlt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass eine Anbindung des Liganden **12** auf photochemischem Wege nicht möglich ist. UV/Vis-Spektren des Liganden **12** zeigten eine Absorptionsbande im Bereich der UV-Strahlung der verwendeten Quecksilberdampflampe, sodass vermutet werden konnte, dass auch eine Anbindung an hydriertes Fumed Silica **2** nicht möglich sein wird.

Somit wurde lediglich der Precursor **11a** an hydriertes Fumed Silica **2** angebunden. Mit Hilfe von DRIFT- und ^{13}C -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren konnte das Molekül auf den Partikeln nachgewiesen werden. Die weitere Synthese zum angebundenen Liganden **24** und anschließend zum Komplex **1a** konnte nur noch mit DRIFT- und UV/Vis-Spektren sowie mittels ICP-AES und Elementaranalysen erfolgen. Hierbei konnten sowohl CH_2 -Schwingungen, eine Absorptionsbande des Liganden im UV/Vis-Bereich, als auch Nickel im Material nachgewiesen werden. Ein direkter Nachweis der Bildung des Komplexes auf der Partikeloberfläche konnte nicht erbracht werden, da die Aufnahme von Cyclovoltammogrammen des modifizierten Materials **1a** keine verwertbaren Daten lieferten.

Die Synthesestrategie (Ansatz 4) ist, geeignet modifizierte Materialien darzustellen. Jedoch besteht wie bei allen oberflächenmodifizierten Kieselgelpartikeln das Problem der für einen organischen Chemiker unzureichenden Charakterisierung der Moleküle auf der Oberfläche. Für zukünftige Synthesen modifizierter Materialien empfiehlt es sich daher generell, das Molekül zunächst möglichst vollständig in Lösung darzustellen und erst anschließend auf die Partikel aufzubringen. Die photochemische Hydrosilylierung hat sich hierbei als wirkungsvolle und reagenzfreie, aber auch zeitintensive Methode erwiesen. Um einen akzeptablen Grad an Oberflächenbeladung auf den Partikeln zu erreichen, sollte die Bestrahlung mindestens 9 Tage dauern. Für einen eindeutigen Nachweis der dargestellten Komplexe auf der Oberfläche sollte es immer das Ziel sein, ein cyclovoltammometrisch charakterisierbares System darzustellen, da alle anderen in dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden lediglich indirekte Beweise für eine Darstellung erbrachten.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechniken und Chemikalien

Die Darstellung des Säureamides, der Boc-geschützten Diaminopropionsäure, des Precursors und des Liganden salDAPNundecenyl erfolgte an Luft. Unter Argonatmosphäre und mittels der Schlenktechnik wurden Undecylamin, sowie der Kobalt-, Nickel- und Kupferkomplex dargestellt. Ein sauerstofffreies Vorgehen wurde auch bei sämtlichen photochemischen Reaktionen angewendet.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe der Universität Tübingen bezogen. Dichlormethan wurde zunächst über Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend über Phosphorpentoxid sowie über Kaliumcarbonat destilliert. Das Destillat wurde über basischem Aluminiumoxid (aktiviert bei 230 °C, Vac.) unter Argon aufbewahrt. Die Lösemittel Tetrahydrofuran, Diethylether und Dioxan wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb (3Å, aktiviert bei 400 °C, Vac.) aufbewahrt. Das Lösemittel Dimethylformamid, welches für die cyclovoltammetrischen Messungen benötigt wurde, wurde nach besonderer Vorschrift[44] aufgereinigt und konnte eine knappe Woche verwendet werden. Die Vorschrift wurde dahingehend abgewandelt, dass für die Destillation lediglich eine Halbmeterkolonne verwendet wurde. Deuteriertes Chloroform, Dichlormethan und Methanol für die NMR-Spektroskopie wurden von deuterio bezogen und bei +4 °C gelagert. Deuteriertes Tetrahydrofuran wurde von deuterio bezogen und bei +4 °C über aktiviertem Molekularsieb aufbewahrt. Deuteriertes Dimethylsulfoxid wurde in abgeschmolzenen Glasampullen von euriso-top bezogen und bei Raumtemperatur gelagert.

Die verwendeten Edukte beziehungsweise Reagenzien 10-Undecensäure, Lithiumaluminiumhydrid, 2,3-Diaminopropionsäure, Di-*tert*-butyldicarbonat, PyBOP, Diisopropylethylamin, Triethylamin, Trifluoressigsäure, Salicylaldehyd, Nickelacetat-Tetrahydrat, Cobaltacetat-Tetrahydrat, Kupferacetat-Dihydrat, Tris-Trimethylsilylsilan, Tetrakis-Dimethylsilylsilan, 1-Hexen, 1,5-Hexadien und fumed silica wurden über Alfa Aesar, Fluka, Merck/VWR, Sigma Aldrich oder TCI bezogen.

5.2 Analytik

NMR-Spektren in Lösung wurden auf einem Bruker Ultra Shield 400 (^1H : 400,16 MHz; ^{13}C : 100,62 MHz) gemessen. Als externer Standard wurde Tetramethylsilan genutzt. Als interner Standard wurden, soweit möglich, die Signale des jeweiligen deuterierten Lösemittels verwendet. ^{13}C - und ^{29}Si -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DSX200 (^{13}C 50,32 MHz; ^{29}Si 59,62 MHz) aufgenommen.

Die **DRIFT- und IR-Spektren** der Substanzen wurden auf einem Bruker Vertex 70 FTIR-Spektrometer in KBr-Matrix in Pulverform beziehungsweise im Pressling aufgenommen.

UV/Vis-Spektren wurden auf einem PerkinElmer Lambda 35 UV/Vis-Spektrometer aufgenommen.

Die **Elementaranalysen** wurden auf einem HEKAtech EuroEA durch Fachpersonal des Instituts für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Die **EI- und FAB-MS-Spektren** wurden auf einem Finnigan MAT TSQ 70 Massenspektrometer durch Fachpersonal der spektroskopischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Die **FT-ICR-MS-Spektren** wurden auf einem Bruker Daltonic APEX2 Massenspektrometer durch Fachpersonal der spektroskopischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Die **Atomemissionsspektren** wurden durch Fachpersonal des mikroanalytischen Labors der Fa. Pascher durchgeführt.

Die **Cyclovoltammogramme** wurden mittels eines Eco Chemie Autolab PGSTAT100 Potentiostaten erstellt. Die Messzelle wurde in einer Drei-Elektroden-Anordnung betrieben. Die Arbeitselektrode bestand aus einer 3mm-Platinscheibe, welche in einen Teflonzylinder eingefasst ist. Die Gegenelektrode bestand aus einer Wendel aus Platin. Die dritte Elektrode bestand aus einer Haber-Luggin-Doppelreferenzelektrodenanordnung, welche gegen ein Ag/AgClO_4 (0,01 M in 0,1 M TBAHFP/ Acetonitril)-System referenzierte.[59] Alle vermessenen Potentiale wurden grundstromkorrigiert und gegen das Formalpotential, den Fc/Fc^+ -Standard, korrigiert.

Schmelzpunktbestimmungen wurden mittels eines Electrothermal 9200 durchgeführt. Es wurde der Mittelwert aus zwei Messungen verwendet. Die Schmelzpunkte wurden bei Umgebungsdruck bestimmt.

5.3 Synthesen

5.3.1 Synthese von 10-Undecensäureamid 3

In einem 250ml-Dreihalsrundkolben mit aufgesetztem Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflusskühler werden 20 g (109 mmol) 10-Undecensäure vorgelegt und in 40 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Unter starkem Rühren werden zur Reaktionslösung mittels des Tropftrichters 40 ml (551 mmol) Thionylchlorid zugegeben und für acht Stunden unter Rückfluss erhitzt. Durch das Entfernen des Rückflusskühlers, bei gleichzeitigem Halten auf Rückflusstemperatur wird das Dichlormethan abgedampft. Unter vermindertem Druck und Erwärmen auf 90 °C wird die Lösung anschließend auf 30 ml eingeeengt.

Die erhaltene goldbraune Lösung wird vorsichtig unter starkem Rühren zu 400 ml einer eisbadgekühlten Ammoniaklösung (25%) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Die alkalische Suspension wird erneut im Eisbad gekühlt und vorsichtig unter starkem Rühren mit konzentrierter Salzsäure bis zur Neutralisation versetzt. Die erhaltene Lösung wird mittels eines Scheidetrichters vier Mal mit jeweils 200 ml Ethylacetat gewaschen. Die Esterphasen werden vereinigt und nacheinander mit jeweils 200 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung, einer gesättigten Ammoniumchloridlösung sowie destillierten Wasser gewaschen und schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der verbliebene blaß gelbe Feststoff in einer Lösung aus Dichlormethan, Hexan und Chloroform im Verhältnis 7:2:1 bei 8 °C über Nacht umkristallisiert. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden abfiltriert und bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Die Mutterlauge wird auf ein Drittel ihres Volumens einrotiert und erneut über Nacht auf 8 °C gekühlt. Die hierbei ausgefallenen Kristalle werden ebenfalls abfiltriert und bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 17,17 g (94 mmol), 85 % d. Th.

Smp.: 85-86 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400,16 MHz): δ (ppm) 1,28-1,37 (breit, 10H, m, $-\text{CH}_2-$); 1,62 (2H, quintett, $-\text{CH}_2-$); 2,03 (2H, q, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 2,20 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{CO}$); 4,90-5,00 (2H, m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,41 (breit, 2H, s, $-\text{NH}_2$); 5,74-5,84 (1H, m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,62 MHz): δ (ppm) 25,5 ($-\text{CH}_2-$); 28,9 ($-\text{CH}_2-$); 29,0 ($-\text{CH}_2-$); 29,2 ($-\text{CH}_2-$); 29,26 ($-\text{CH}_2-$); 29,27 ($-\text{CH}_2-$); 33,8 ($-\text{CH}_2-$); 35,9 ($-\text{CH}_2-$); 114,1 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 139,2 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 175,5 ($-\text{CONH}_2$).

FAB-MS: positive Ionen (m/z) 184 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100 %); 447; 425; 367; 281; 155; 149.

5.3.2 Synthese von 10-Undecenylamin 4b

In einen zuvor evakuierten und mit Argon gespülten 500ml-Dreihalsrundkolben werden 2,90 g (76,4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt, in 250 ml trockenem Diethylether suspendiert und eine Stunde unter Argonatmosphäre gerührt. 7,00 g (38,2 mmol) 10-Undecenamid werden in 60 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und zur Suspension zugegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung unter Argonatmosphäre für 18 Stunden lang bei unter Rückfluss gerührt.

Nach Abkühlen der Reaktionslösung im Eisbad wird bei weiterer Kühlung vorsichtig mit 10 ml Wasser versetzt. Die Suspension wird bis zum Abklingen der Gasentwicklung 30 Minuten gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und mit 100 ml Diethylether extrahiert. Die Filtrat- und die Waschlösung werden vereinigt und im Scheidetrichter dreimal mit je 80 ml einer 10%igen Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Die wässrige Phase wird ihrerseits mit 100 ml Diethylether gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das erhaltene Öl wird zwei Stunden am Vakuum vom restlichen Lösemittel befreit.

Ausbeute: 5,61 g (33,1 mmol), 87 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400,16 MHz): δ (ppm) 1,09 (2H, s, Austausch in D_2O , $-\text{NH}_2$), 1,17 (10H, s, $-\text{CH}_2-$); 1,22-1,33 (breit, 4H, m, $-\text{CH}_2-$); 1,92 (2H, q, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6,87$ Hz); 2,55 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$); 4,79-4,89 (2H, m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,63-5,73 (1H, m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,62 MHz): δ (ppm) 26,7 ($-\text{CH}_2-$); 28,7 ($-\text{CH}_2-$); 28,9 ($-\text{CH}_2-$); 29,2 ($-\text{CH}_2-$); 29,26 ($-\text{CH}_2-$); 29,33 ($-\text{CH}_2-$); 33,6 ($-\text{CH}_2-$); 33,7 ($-\text{CH}_2-$); 42,0 ($-\text{CH}_2\text{NH}_2$), 113,9 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 138,9 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

FAB-MS: positive Ionen (m/z) 170 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100 %); 320; 171.

5.3.3 Synthese von *N,N'*-Diboc-2,3-diaminopropionsäure (Diboc-DAPOH) 6a

In einen 250 ml-Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler werden 5,00 g (35,6 mmol) 2,3-Diaminopropionsäuremonohydrochlorid und 30 g (137,5 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat vorgelegt und in einer Mischung aus 100 ml Dioxan und 50 ml einer 1 M Natronlauge suspendiert. Die Suspension wird bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von fünf Tagen stark gerührt. In diesem Zeitraum verschwindet die weiße Trübung der Lösung und sie wird klar. Danach wird die Lösung zwei Stunden bei vermindertem Druck und 60 °C am Rotationsverdampfer eingedunstet. Die eingedunstete wiederum trübe Suspension wird

mit 400 ml Ethylacetat versetzt und im Scheidetrichter je drei Mal mit jeweils 200 ml einer 3mM Citronensäurelösung sowie drei Mal mit jeweils 200 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösemittelgemisch befreit. Der viskose Rückstand wird aus einer Mischung aus 30 ml Hexan und 60 ml Ethylacetat bei 8 °C über Nacht umkristallisiert. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird abfiltriert, die Mutterlauge eingengt und erneut auf 8 °C gekühlt. Die Filtrations- und Einengungsschritte werden mehrmals wiederholt. Sämtlicher gewonnener farbloser Feststoff wird 12 Stunden bei 60 °C am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 9,81 g (32,23 mmol), 91 % d. Th.

Smp.: 155 °C (Zersetzung unter Decarboxylierung)

¹H-NMR (Aceton-d₆, 400,16 MHz): δ (ppm) 1,40 + 1,40 (breit, 18H, s, s, -CH₃-); 3,49 (2H, m, -CH₂-); 4,27 (H, s, -CH-); 6,17 (2H, s, -NH-); 11,14 (breit, 1H, s, COOH).

¹³C{¹H}-NMR (Aceton-d₆, 100,62 MHz): δ (ppm) 28,6 (-CH₃); 42,6 (-CH₂-); 55,2 (-CH-); 79,2 (-C(CH₃)₃); 79,3 (-C(CH₃)₃); 156,4 (-CO-); 157,3 (-CO-); 172,3 (-COOH).

FAB-MS: negative Ionen (m/z) 303 [M-H]⁻; 229; 155 (100 %).

5.3.4 Synthese von ***N,N'*-Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid (Diboc-DAPNundecenyl) 11a**

In einen 250 ml-Rundkolben werden 3,04 g (10,0 mmol) *N,N'*-Diboc-2,3-diaminopropionsäure und 5,20 g (10,0 mmol) (Benzotriazol-1-yloxy)tripyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphat (PyBOB) vorgelegt und in 150 ml trockenem Dichlormethan und 3,4 ml (20,0 mmol) Diisopropylethylamin (DIPEA) gelöst. Die gelbe klare Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gibt man 1,7 g (10,0 mmol) 10-Undecenamin hinzu und rührt weitere 22 Stunden bei Raumtemperatur. Danach wird die Lösung drei Mal mit jeweils 200 ml einer 0,1 M Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 10 ml eingengt. Die leicht viskose gelbe Flüssigkeit wird auf eine mit Kieselgel befüllte Fritte aufgetragen und mittels 300 ml eines Lösungsmittelgemisches aus n-Hexan und Ethylacetat im Verhältnis 2:1 eluiert. Das Lösemittelgemisch wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der erhaltene farblose Feststoff 6 Stunden bei 60 °C am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,28 g (7,20 mmol), 72 % d. Th.

Smp.: 98 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400,16 MHz): δ (ppm) 1,26 (10H, s, $-\text{CH}_2-$); 1,32-1,49 (breit, 4H, m, $-\text{CH}_2-$); 1,43 und 1,44 (18H, m, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2,02 (2H, q, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,82$ Hz); 3,18-3,26 (2H, m, $-\text{CHCH}_2\text{NH}-$); 3,42-3,50 (2H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$); 4,13 (1H, d, $-\text{CH}_2\text{CHNH}-$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4,13$ Hz); 4,90-5,00 (2H, m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,13 (1H, s, $-\text{NHCOO}-$); 5,74-5,85 (1H, m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$; 1H, s, $-\text{NHCOO}-$); 6,60 (1H, s, $-\text{NHCO}-$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100,62 MHz): δ (ppm) 26,7 ($-\text{CH}_2-$); 28,27 ($-\text{CH}_3-$); 28,29 ($-\text{CH}_3-$); 28,9 ($-\text{CH}_2-$); 29,1 ($-\text{CH}_2-$); 29,2 ($-\text{CH}_2-$); 29,39 ($-\text{CH}_2-$); 29,44 ($-\text{CH}_2-$); 33,8 ($-\text{CH}_2-$); 39,5 ($-\text{CH}_2\text{NH}-$); 42,4 ($-\text{CHCH}_2\text{NH}-$); 55,5 ($-\text{CH}_2\text{CHNH}-$); 79,7 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 80,1 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 114,1 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 139,2 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 156,2 ($-\text{NHCOO}-$); 157,0 ($-\text{NHCOO}-$); 170,4 ($-\text{NHCO}-$).

FAB-MS: positive Ionen (m/z) 478 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; 456 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 400; 344; 300; 256 (100 %); 239.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3346 (s, b, $\nu_{\text{N-H}}$); 2980 (m, $\nu_{-\text{CH}_3}$); 2924 (s, $\nu_{-\text{CH}_2-}$); 2853 (m, $\nu_{-\text{CH}_2-}$); 1686 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, $\delta_{\text{N-H}}$); 1661 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, $\delta_{\text{N-H}}$); 1531 (s, $\delta_{\text{N-H}}$).

5.3.5 Synthese von *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diimino-propionsäureundec-10-enylamid (salDAPNundecenyl) 12

In einem zuvor evakuierten und mit Argon gespülten 100 ml-Stickstoffkolben werden 2,28 (5,0 mmol) *N,N'*-Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid vorgelegt und in 75 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend werden zur blaß gelben Lösung 3,1 ml (40,2 mmol) wasserfreie Trifluoressigsäure zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird bei 60 °C im Argonstrom abgedampft und der verbliebene viskose Rückstand für zwei Stunden am Vakuum weiter eingengt.

Die hochviskose braune Substanz wird unter Argonatmosphäre in 80 ml Methanol gelöst und mit 2,6 ml (15,0 mmol) Diisopropylethylamin und 1,6 ml (15,0 mmol) Salicylaldehyd versetzt. Die klare orangene Lösung wird zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluß wird das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer vom Methanol befreit und in 150 ml Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird vier Mal mit jeweils 100 ml einer 0,1 M Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen und erneut am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Der erhaltene Rückstand wird in Ethanol bei 8 °C über Nacht umkristallisiert. Durch wiederholtes Abfiltrieren des entstehenden Niederschlags und Einrotieren der Lösung lassen sich mehrere Chargen an gelbem Feststoff gewinnen. Der gesamte gewonnene Feststoff wird bei 60 °C am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,27 g (2,7 mmol), 54 % d. Th.

Smp.: 105 °C

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400,16 MHz): δ (ppm) 1,23 (breit, 10H, s, -CH₂-); 1,32-1,48 (breit, 4H, m, -CH₂-); 2,03 (2H, q, -CH₂CH=CH₂); 3,15-3,32 (2H, m, -CH₂CH₂NH-); 4,00-4,06 (1H, m, -CH₂CHNH-); 4,17-4,23 (2H, m, -CHCH₂NH-); 4,91-5,01 (2H, m, -CH=CH₂); 5,77-5,87 (1H, m, -CH=CH₂); 6,09 (1H, s, -NHCO-); 6,84-7,39 (8H, 2m, -CH-Ar); 8,36 (1H, s, -CH=N-); 8,41 (1H, s, -CH=N-); 12,34 (breit, 1H, s, -COOH); 12,94 (breit, 1H, s, -COOH).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 100,62 MHz): δ (ppm) 27,2 (-CH₂-); 29,4 (-CH₂-); 29,5 (-CH₂-); 29,6 (-CH₂-); 29,80 (-CH₂-); 29,82 (-CH₂-); 29,95 (-CH₂-); 34,21 (-CH₂-); 39,95 (-CH₂-); 63,1 (-CHCH₂N=CH-); 74,2 (-CH₂CHN=CH-); 114,2 (-CH=CH₂); 117,2 117,3 119,0 119,05 119,10 119,7 132,1 132,8 132,9 133,8 (-CH-Ar); 139,8 (-CH=CH₂); 161,2 (-COH-Ar); 161,4 (-COH-Ar); 167,9 (-CH=N-); 169,26 (-CH=N-); 169,29 (-CO-).

FAB-MS: positive Ionen (m/z) 464 [M+H]⁺ (100 %); 343; 274. FAB-MS: negative Ionen (m/z) 462 [M-H]⁻; 341 (100 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3299 (s, ν N-H); 2924 (s, ν -CH₂-); 2853 (s, ν -CH₂-); 1649 (s, ν C=O); 1638 (s, ν C=N) 752 (s, δ H-C@Ar).

UV/Vis: < 270 nm; 320 nm.

EA: %	C	N	H
Berechnet:	72,54	8,04	9,06
Gemessen:	72,57	8,17	8,82
Abweichung:	0,03	0,13	0,24

5.3.6 Synthese von (*N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid)Cobalt(II) (Co(salDAPNundecenyl)) 14a

In einem zuvor evakuierten und mit Argon gespülten 50 ml-Stickstoffkolben werden 185 mg (0,4 mmol) *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid vorgelegt, in 20 ml entgastem Ethanol gelöst und 15 Minuten weiter mit Argon entgast. Nachdem sich der Feststoff vollständig gelöst hat, werden 100 mg (0,4 mmol) Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat zugegeben. Es findet ein Farbumschlag von gelb über rot nach rotbraun statt. Die Lösung wird eine Stunde bei 60 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Hierbei bildet sich ein feiner brauner Niederschlag. Die Suspension lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert diese anschließend unter Argon ab. Der Filterkuchen wird mit etwas Ethanol nachgewaschen und neun Stunden bei 80 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 176 mg (0,34 mmol), 85 % d. Th.

Smp.: 215 °C (Zersetzung)

FT-ICR-MS: (m/z) [M]⁺ Berechnet: 520,20049; Gemessen: 520,200491; Relative Abweichung: 0,002 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3435 (w, b, $\nu_{N-H, O-H}$); 3271 (m, ν_{N-H}); 2924 (s, ν_{-CH_2-}); 2853 (s, ν_{-CH_2-}); 1670 (s, $\nu_{C=O}$); 1605 (s, $\nu_{C=N}$); 750 (m, $\delta_{H-C_{amAr}}$).

EA: %	C	N	H
Berechnet:	64,61	8,07	6,78
Gemessen:	64,82	8,04	6,87
Abweichung:	0,21	0,03	0,09

5.3.7 Synthese von (*N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid)nickel(II) (Ni(salDAPNundecenyl)) 14b

In einem zuvor evakuierten und mit Argon gespülten 100 ml-Stickstoffkolben werden 464 mg (1,0 mmol) *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid vorgelegt, in 20 ml entgastem Ethanol gelöst und zehn Minuten weiter mit Argon entgast. Nachdem sich der Feststoff vollständig gelöst hat, werden 249 mg (1,0 mmol) Nickel(II)acetat-Tetrahydrat zugegeben. Es findet hierbei ein Farbumschlag von gelb nach rotbraun statt. Die Lösung wird zunächst zwei Stunden bei 60 °C gerührt und anschließend vier Tage bei 8 °C gekühlt. Der rotbraune Niederschlag wird mittels Abpipettieren vom Lösemittel befreit und mit etwas Ethanol nachgewaschen. Der erhaltene Feststoff wird drei Tage bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,40 g (0,34 mmol), 77 % d. Th.

Smp.: 220 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400,16 MHz): δ (ppm) 1,17 (breit, 10H, s, -CH₂-); 1,24-1,31 (2H, m, -CH₂-); 1,39-1,46 (2H, m, -CH₂-); 1,98 (2H, q, -CH₂CH=CH₂, ³J_{HH} = 6,99 Hz); 3,73 (2H, dd, -CH₂CH₂NH-, ²J_{HH} = 201 Hz, ²J_{HH} = 13,14 Hz, ²J_{HH} = 5,81 Hz); 3,74-3,79 (1H, m, -CH₂CHNH-); 4,90-5,01 (2H, m, -CH=CH₂); 5,72-5,82 (1H, m, -CH=CH₂); 6,47-6,53 (2H, m, -CH-(Ar)); 6,69 (2H, t, -CH-(Ar), J_{HH} = 9,22 Hz); 7,13-7,25 (4H, m, -CH-(Ar)); 7,84 (1H, s, -CH=N-); 7,87 (1H, s, -CH=N-); 6,09 (1H, t, -NHCO-, ³J_{HH} = 5,56 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 100,62 MHz): δ (ppm) 26,32 (-CH₂-); 28,23 (-CH₂-); 28,47 (-CH₂-); 28,77 (-CH₂-); 28,81 (-CH₂-); 28,85 (-CH₂-); 28,92 (-CH₂-); 33,16 (-CH₂-); 38,93

(-CH₂-); 61,59 (-CHCH₂N=CH-); 69,50 (-CH₂CHN=CH-); 114,60 (-CH=CH₂); 119,20 119,99 120,35 120,42 132,67 133,12 133,52 133,93 (-CH-Ar); 138,82 (-CH=CH₂); 162,38 (-CH=N-); 163,90 (-C-OH); 164,45 (-CH=N-); 164,48 (-C-OH); 168,05 (-C=O).

FT-ICR-MS: (m/z) [M]⁺ Berechnet: 520,21047; Gemessen: 520,210606; Relative Abweichung: 0,26 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3433 (w, b, $\nu_{N-H, O-H}$); 3308 (m, ν_{N-H}); 2924 (s, ν_{-CH_2-}); 2853 (s, ν_{-CH_2-}); 1666 (s, $\nu_{C=O}$); 1614 (s, $\nu_{C=N}$); 750 (m, $\delta_{H-C@Ar}$).

EA: %	C	N	H
Berechnet:	64,46	8,08	6,78
Gemessen:	64,40	7,89	6,87
Abweichung:	0,06	0,19	0,09

5.3.8 Synthese von (*N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid)Kupfer(II) (Cu(salDAPNundecenyl)) 14c

In einem zuvor evakuierten und mit Argon gespülten 100 ml-Stickstoffkolben werden 232 mg (0,5 mmol) *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid vorgelegt, in 12 ml entgastem Ethanol gelöst und zehn Minuten weiter mit Argon entgast. Nachdem sich der Feststoff vollständig gelöst hat, werden 100 mg (1,0 mmol) Kupfer(II)acetat-Monohydrat zugegeben. Die Lösung wird eine Stunde bei 60 °C gerührt und anschließend vier Tage bei 8 °C gekühlt. Der graue Niederschlag wird mittels Abpipettieren vom Lösemittel befreit und mit etwas Ethanol nachgewaschen. Der erhaltene Feststoff wird bei 80 °C im Vakuum über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 82 mg (0,2 mmol), 31 % d. Th.

Smp.: 237 °C (Zersetzung)

FT-ICR-MS: (m/z) [M]⁺ Berechnet: 525,20472; Gemessen: 525,204588; Relative Abweichung: 0,25 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3306 (m, ν_{N-H}); 2924 (s, ν_{-CH_2-}); 2851 (m, ν_{-CH_2-}); 1668 (s, $\nu_{C=O}$); 1620 (s, $\nu_{C=N}$); 750 (m, $\delta_{H-C@Ar}$).

EA: %	C	N	H
Berechnet:	64,04	8,00	6,72
Gemessen:	64,02	7,79	6,77
Abweichung:	0,02	0,21	0,02

5.3.9 Photochemische Anbindung von 11a an Triethoxysilan (11a@TES)

In einem mit Argon gespülten Quarz-NMR-Rohr werden 45 mg (0,1 mmol) *N,N'*-Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid und 19 μl (0,1 mmol) Triethoxysilan vorgelegt und in 0,6 ml deuteriertem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird kurz mit Argon gespült und 21 Stunden mittels einer Quecksilberdampfampe bestrahlt.

5.3.10 Photochemische Anbindung von 11a an Triphenylsilan (11a@TPS)

In einem mit Argon gespülten Quarz-NMR-Rohr werden 50,5 mg (0,11 mmol) *N,N'*-Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid und 29 mg (0,11 mmol) Triphenylsilan vorgelegt und in 0,6 ml deuteriertem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird kurz mit Argon gespült und 2 Wochen mittels einer Quecksilberdampfampe bestrahlt.

5.3.11 Photochemische Anbindung von 11a an Tris-(trimethylsilyl)silan (11a@TTMSS) 21

In einem mit Argon gespülten Quarz-NMR-Rohr werden 45 mg (0,1 mmol) *N,N'*-Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid und 37 μl (0,12 mmol) Tris-(trimethylsilyl)silan vorgelegt und in 0,6 ml deuteriertem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird kurz mit Argon gespült und 25 Stunden mittels einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Das Lösemittel wird nach dem NMR-Experiment abgedampft.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400,16 MHz): δ (ppm) 0,19 (breit, 27H, s, -SiCH₃); 0,81-0,85 (2H, m, -CH₂Si-); 1,30 (16H, s, -CH₂-); 1,41 und 1,42 (18H, m, -C(CH₃)₃); 1,44 (2H, m, -CH₂-); 3,12-3,17 (2H, m, -CHCH₂NH-); 3,25-3,31 (2H, m, -CH₂CH₂NH-); 4,10 (1H, d, -CH₂CHNH-, $^3J_{HH} = 5,31$ Hz); 6,15 (1H, s, -NHCOO-); 6,27 (1H, s, -NHCOO-); 7,30 (1H, s, -NHCO-).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , 100,62 MHz): δ (ppm) 1,50 (-SiCH₃); 8,42 (-CH₂Si-); 27,82 (-CH₂-); 28,66 (-CH₃); 28,72 (-CH₃); 30,14 (-CH₂-); 30,31 (-CH₂-); 30,37 (-CH₂-); 30,59 (-CH₂-); 31,19 (-CH₂-); 39,89 (-CH₂NH-); 43,51 (-CHCH₂NH-); 55,88 (-CH₂CHNH-); 78,65 (-C(CH₃)₃); 79,05 (-C(CH₃)₃); 156,44 (-NHCOO-); 157,20 (-NHCOO-); 170,70 (-NHCO-).

FAB-MS: positive Ionen (m/z) 726 [M+Na]⁺ (100 %).

5.3.12 Photochemische Anbindung von 1-Hexen 20 an Tetrakis-(dimethylsilyl)silan (Hexyl@TDMSS)

In einem mit Argon gespülten Quarz-NMR-Rohr werden 25 μl (0,2 mmol) 1-Hexen und 27 mg (0,1 mmol) Tetrakis-(dimethylsilyl)silan vorgelegt und in 0,5 ml deuteriertem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird kurz mit Argon gespült und 90 Stunden mittels einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Das Lösemittel wird nach dem NMR-Experiment abgedampft.

^1H -NMR (THF- d_8 , 400,16 MHz): δ (ppm) 0,22 (s, $-\text{SiCH}_3$); 0,29 und 0,31 (d, $-\text{SiCH}_3$); 0,72-0,76 (2H, m, $-\text{CH}_2\text{Si}$ -); 0,88-0,91 (3H, m, $-\text{CH}_3$); 1,31-1,35 (breit, 2H, m, $-\text{CH}_2$ -); 4,10-4,13 (m, $-\text{Si-H}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , 100,62 MHz): δ (ppm) -2,61 (TDMSS, $-\text{SiCH}_3$); -2,24 -1,83 -1,40 ($-\text{SiCH}_3$); 0,24 0,45 0,78 0,98 ($-\text{SiCH}_3$); 14,48 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 19,34 19,58 19,77 19,88 ($-\text{CH}_2\text{Si}$ -); 23,49 ($-\text{CH}_2$ -); 25,14 25,28 25,42 25,54 ($-\text{CH}_2$ -); 32,55 ($-\text{CH}_2$ -); 34,38 ($-\text{CH}_2$ -).

EI-MS: (m/z) 600 $[\text{M}]^+$.

5.3.13 Photochemische Anbindung von 11a an Tetrakis-(dimethylsilyl)silan (11a@TDMSS) 22

In einem mit Argon gespülten Quarz-NMR-Rohr werden 182 mg (0,4 mmol) *N,N'*-Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid und 27 μl (0,1 mmol) Tetrakis-(dimethylsilyl)silan vorgelegt und in 0,5 ml deuteriertem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird kurz mit Argon gespült und 67 Stunden mittels einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Das Lösemittel wird nach dem NMR-Experiment abgedampft.

^1H -NMR (THF- d_8 , 400,16 MHz): δ (ppm) 0,21 (s, $-\text{SiCH}_3$); 0,28 und 0,29 (d, $-\text{SiCH}_3$); 0,70-0,72 (m, $-\text{CH}_2\text{Si}$ -); 1,29 (16H, s, $-\text{CH}_2$ -); 1,40 und 1,41 (18H, m, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,47 (2H, m, $-\text{CH}_2$ -); 3,11-3,17 (2H, m, $-\text{CHCH}_2\text{NH}$ -); 3,28-3,31 (2H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ -); 4,08-4,15 (m, $-\text{CH}_2\text{CHNH}$ -, $-\text{Si-H}$); 6,21 (1H, s, $-\text{NHCOO}$ -); 6,33 (1H, s, $-\text{NHCOO}$ -); 7,346 (1H, s, $-\text{NHCO}$ -).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , 100,62 MHz): δ (ppm) -2,55 (TDMSS, $-\text{SiCH}_3$); -2,17 -1,78 -1,35 ($-\text{SiCH}_3$); 0,31 0,60 0,85 1,06 ($-\text{SiCH}_3$); 19,31 19,55 19,74 19,86 ($-\text{CH}_2\text{Si}$ -); 27,86 ($-\text{CH}_2$ -); 28,71 28,76 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 29,85 30,02 ($-\text{CH}_2$ -); 30,33 30,37 30,52 30,61 ($-\text{CH}_2$ -); 34,66 34,73 ($-\text{CH}_2$ -); 37,11 37,15 ($-\text{CH}_2$ -); 39,97 ($-\text{CH}_2\text{NH}$ -); 43,49 ($-\text{CHCH}_2\text{NH}$ -); 55,91 ($-\text{CH}_2\text{CHNH}$ -); 78,69 79,09 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 114,62 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 139,68 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 156,45 ($-\text{NHCOO}$ -); 157,22 ($-\text{NHCOO}$ -); 170,97 ($-\text{NHCO}$ -).

FAB-MS: positive Ionen (m/z) 2109 [M+Na]⁺, 1987, 1887, 1653, 1531, 1198, 1031, 776, 358, 228 (100 %).

FT-ICR-MS (des zweifach substituierten Produktes, da höhersubstituierte Produkte wegen ihrer hohen Masse gerätebedingt nicht mehr messbar): (m/z) [M+Na]⁺ Berechnet: 1197,76480; Gemessen: 1197,763713; Relative Abweichung: 0,91 ppm.

5.3.14 Photochemische Anbindung von **12** an **Tetrakis-(dimethylsilyl)silan (12@TDMSS) 23**

485 mg (1,05 mmol) *N,N'*-Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid und 74 mg (0,28 mmol) Tetrakis-(dimethylsilyl)silan werden in einer Mischung aus 5 ml Tetrahydrofuran und 2 ml Hexan gelöst. Die Lösung wird kurz mit Argon gespült und 43 Stunden mittels einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Das Lösemittel wird nach dem NMR-Experiment abgedampft.

5.3.15 Photochemische Anbindung von *N,N'*-Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid an hydriertes fumed silica (**11a@fs_h**) **8b**

In einem zuvor evakuierten und mit Argon gespülten Quarzschlenkkolben werden 0,55 g hydriertes fumed silica vorgelegt und vier Stunden bei 100 °C über eine Fritte im Vakuum getrocknet. 1,82 g (4 mmol) *N,N'*-Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid werden in einer Mischung aus 10 ml Tetrahydrofuran und 25 ml Hexan gelöst und zum hydrierten fumed silica gegeben. Die Suspension wird 15 Minuten im Ultraschallbad dispergiert und anschließend eine halbe Stunde mit Argon entgast. Das Reaktionsgefäß wird mit Parafilm versiegelt und neun Tage unter Rühren mittels einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Die blaß orange-gelbe Suspension wird über eine Fritte mit Filterpapier gefiltert. Der Filterkuchen wird zunächst mehrmals mit Tetrahydrofuran und Dichlormethan gewaschen, in Dichlormethan aufgenommen und im Ultraschallbad dispergiert. Die Wasch- und Dispergierungsschritte werden mehrmals wiederholt. Zuletzt werden die Partikel vom Dichlormethan befreit und anschließend im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Nicht reagiertes *N,N'*-Diboc-2,3-diaminopropionsäureundec-10-enylamid wird durch Einrotieren des Filtrats und der Waschlösungen zurückgewonnen.

Ausbeute: 450 mg

¹³C-CP/MAS-NMR (50,32 MHz; Rf 10.000 Hz): δ (ppm) 30,57 (-CH₂-; -CH₃).

DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3343 (m, b, $\nu_{N-H, O-H}$); 2984 (w, ν_{-CH_3}); 2932 (w, ν_{-CH_2-}); 2858 (w, ν_{-CH_2-}); 2274 (w, ν_{Si-H}); 1101, 810, 467 (s, b, $\nu_{Si-O-Si}$).

EA: %	C	N	H
Gemessen:	4,798	0,42	1,047

5.3.16 Synthese von *N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diimino-propionsäureundec-10-enylamid auf hydriertem fs (12@fs_h) 24

In einem zuvor evakuierten und mit Argon gespülten 25 ml-Stickstoffkolben werden 400 mg Diboc-DAPNundecenyl@fs_h vorgelegt und in 14 ml Dichlormethan suspendiert. Die Suspension wird 10 Minuten im Ultraschallbad dispergiert, anschließend mit 100 μl (1,3 mmol) wasserfreier Trifluoressigsäure versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel und die Trifluoressigsäure werden am Vakuum abgezogen und der verbliebene blaß gelbe Pulver in 12 ml Methanol aufgenommen. Die Suspension wird im Ultraschallbad dispergiert und mit 120 μl (0,7 mmol) Diisopropylethylamin und 50 μl (0,5 mmol) Salicylaldehyd versetzt. Die Reaktionslösung wird zunächst zwei Stunden am Rückfluss erhitzt und anschließend weiter bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird mittels einer Fritte gefiltert und der Filterkuchen mehrmals mit Methanol, Ethanol und Hexan gewaschen. Der gewonnene blaß orangene Feststoff wird über Nacht bei 50 °C im Vakuum getrocknet. S.169

IR DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3431 (m, b, $O-H$); 2997, 2957, 2857 (w, ν_{-CH_2-}); 1101, 808 (s, b, $\nu_{Si-O-Si}$).

EA: %	C	N	H
Gemessen:	1,724	0,228	0,72

5.3.17 Synthese von (*N,N'*-Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,3-diimino-propionsäureundec-10-enylamid)nickel(II) auf hydriertem fs 1a

In einem zuvor evakuierten und mit Argon gespülten 25 ml-Stickstoffkolben werden 200 mg 12@fs_h vorgelegt, in 6 ml entgastem Ethanol gelöst und im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend werden 37 mg (0,15 mmol) Nickel(II)acetat-Tetrahydrat zugegeben. Die Lösung wird zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Die Suspension wird über eine Fritte abgezogen und der Feststoff jeweils mehrmals mit Methanol, Ethanol und Hexan gewaschen. Der Feststoff wird am Vakuum bei 50 °C über Nacht getrocknet.

IR DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3400 (m, b, O-H); 2986, 2860 (w, $\nu_{-\text{CH}_2-}$); 1101, 810 (s, b, $\nu_{\text{Si-O-Si}}$).

AES-ICP: Massenanteil an Nickel: 0,41%; 0,40%.

EA: %	C	N	H
Gemessen:	1,638	k.A.	k.A.

Literaturverzeichnis

- [1] G. EMIG, *Chem. unserer Zeit* 21(4), 128–137 (1987).
- [2] K. MUNIZ, *Chem. unserer Zeit* 40(2), 112–124 (2006).
- [3] L. JAENICKE, *Chem. unserer Zeit* 40(2), 86–86 (2006).
- [4] J. SEAYAD und B. LIST, *Org. Biomol. Chem.* 3, 719–724 (2005).
- [5] SYLVIA FEIL, *Chem. unserer Zeit* 40(2), 88–88 (2006).
- [6] S. MARTIC, M. LABIB, D. FREEMAN und H. KRAATZ, *Chem. Eur. J.* 17(24), 6744–6752 (2011).
- [7] J. HEINZE, *Angew. Chem.* 96, 823 – 840 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 831 – 847 (1984).
- [8] N. POLLAK, C. DÖLLE und M. ZIEGLER, *Biochem J* 402(2), 205–218 (2007).
- [9] D. J. BOUGIOUKOU und J. D. STEWART, *J. Am. Chem. Soc.* 130(24), 7655–7658 (2008).
- [10] C. A. SHULTZ, A. M. QUINN, J. PARK, R. G. HARVEY, J. L. BOLTON, E. MASER und T. M. PENNING, *Chem. Res. Toxicol. asap(0)* (2011).
- [11] B. BOONSTRA, D. A. RATHBONE, C. E. FRENCH, EDWARD H. WALKER und NEIL C. BRUCE, *Appl. Environ. Microbiol.* 66(12), 5161–5166 (2000).
- [12] F. NOVAK, B. SPEISER, E. LINDNER, Z.-L. LU und H.A. MAYER, *Angew. Chem.* 116, 2059 – 2062 (2004); *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2025 – 2028 (2004).
- [13] E. EICHHORN, A. RIEKER, B. SPEISER und H. STAHL, *Inorg. Chem.* 36, 3307 – 3317 (1997).
- [14] P. PFEIFFER, E. BREITH, E. LÜBBE und T. TSUMAKI, *Liebigs Ann. Chem.* 503(1), 84–130 (1933).

- [15] J. M. READY und E. N. JACOBSEN, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41(8), 1374–1377 (2002).
- [16] T. KATSUKI, *Synlett* 2, 279 – 280 (2003).
- [17] F. BASOLO, , in B.V. AGARVALA und K.N. MUNSHI (Hrsg.), *Facets of Coordination Chemistry* Kapitel 3, S. 24 – 45, World Scientific, Singapore (1993).
- [18] T. MATSUURA, *Tetrahedron* 33, 2869 – 2905 (1977).
- [19] Z.-L. LU, E. LINDNER und H.A. MAYER, *Chem. Rev.* 102, 3543 – 3578 (2002).
- [20] Sigma-Aldrich, Material Safety Data Sheet (MSDS), Fumed Silica.
- [21] N. PLUMERÉ, B. SPEISER, H.A. MAYER, D. JOOSTEN und L. WESEMANN, *Chem. Eur. J.* 15, 936 – 946 (2009).
- [22] R. B. MERRIFIELD, *J. Am. Chem. Soc.* 85(14), 2149–2154 (1963).
- [23] J. RAUNECKER Zulassungsarbeit, Universität Tübingen, (2009).
- [24] A. RUFF Diplomarbeit, Universität Tübingen, (2008).
- [25] A. BUDNY, F. NOVAK, N. PLUMERÉ, B. SCHETTER, B. SPEISER, D. STRAUB, H.A. MAYER und M. REGINEK, *Langmuir* 22, 10605 – 10611 (2006).
- [26] F. NOVAK, N. PLUMERÉ, B. SCHETTER, B. SPEISER, D. STRAUB, H.A. MAYER, M. REGINEK, K. ALBERT, G. FISCHER, C. MEYER, H.-J. EGELHAAF und B. BØRRESEN, *J. Solid State Electrochem.* 14, 289 – 303 (2010).
- [27] Y. DOBASHI und S. HARA, *J. Org. Chem.* 52(12), 2490–2496 (1987).
- [28] K. CHENG und C. C. LANDRY, *J. Am. Chem. Soc.* 31, 9674–9685 (2007).
- [29] C. HIRAI und K. TSUKAHARA H. TAKASHIMA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 78 (2005).
- [30] K.P. LEE und H.J. TROCHIMOWICZ, *Natl. Cancer Inst.* 68, 157–171 (1982).
- [31] H.J. TROCHIMOWICZ K.P. LEE, *Am. J. Pathol.* 106, 8–19 (1982).
- [32] M. DAVIDSON R. SNAITH D. STALKE und D. WRIGHT D. ARMSTRONG, S. BENNETT , *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 262–264 (1992).
- [33] D. HUDSON, *J. Org. Chem.* 53(3), 617–624 (1988).
- [34] C. G. LEVINS und Z. WAN, *Org. Lett.* 10(9), 1755–1758 (2008).

- [35] B. ZEEH M. HESSE, H. MEIER Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, 5. Aufl, Stuttgart, S.51-52, (1995).
- [36] A. RUFF Synthesevorschrift, (2009).
- [37] B. ZEEH M. HESSE, H. MEIER Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, 5. Aufl, Stuttgart, S.45, (1995).
- [38] P. E. ARANHA, M. P. DOS SANTOS, S. ROMERA und E. R. DOCKAL, *Polyhedron* 26(7), 1373 – 1382 (2007).
- [39] W. P. SCHAEFER und R. E. MARSH, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* 25(9), 1675–1682 Sep (1969).
- [40] E. EICHHORN Dissertation, Universität Tübingen, (1995).
- [41] B. SPEISER, *Chem. in uns. Zeit* 15, 62 – 67 (1981).
- [42] E. EICHHORN, A. RIEKER und B. SPEISER, *Angew. Chem.* 104, 1246 – 1248 (1992); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31, 1215 – 1217 (1992).
- [43] S. DÜMMLING, E. EICHHORN, S. SCHNEIDER, B. SPEISER und M. WÜRDE, *Curr. Sep.* 15, 53 – 56 (1996).
- [44] S. DÜMMLING, Einführung in die Arbeitstechniken der Elektroanalytik im AK Speiser, Einführung in die Arbeitstechniken der Elektroanalytik im AK Speiser, Universität Tübingen, (1996).
- [45] TAKUYA KURAHASHI und HIROSHI FUJII, *J. Am. Chem. Soc.* 133(21), 8307–8316 (2011).
- [46] N. PLUMERÉ und B. SPEISER, *Electrochim. Acta* 53, 1244 – 1251 (2007).
- [47] J.M. BURIK, *Chem. Rev.* 102, 1272 – 1308 (2002).
- [48] N. PLUMERÉ, B. SPEISER, B. DIETRICH, K. ALBERT, J.J. PESEK und M.T. MATYSKA, *Langmuir* 25, 13481 – 13487 (2009).
- [49] J.M. KANABUS-KAMINSKA, J.A. HAWARI, D. GRILLER und C. CHATGILIALOGLU, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 5267 – 5268 (1987).
- [50] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. Compiled by A.D.McNaught, and A.Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford., (1997).
- [51] K. J. KULICKE und B. GIESE, *Synlett* 2, 91 (1990).

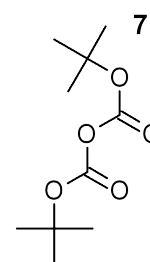
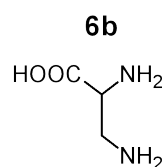
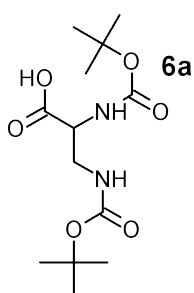
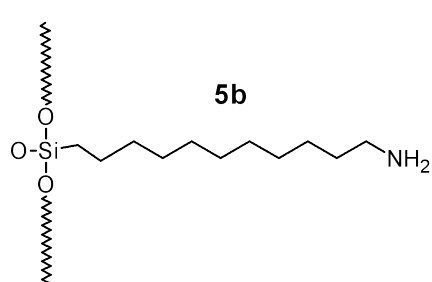
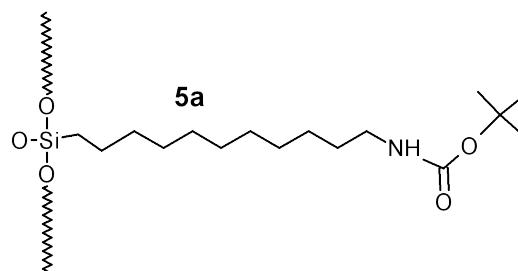
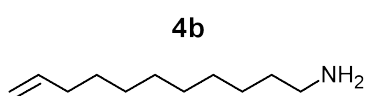
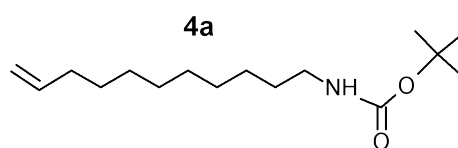
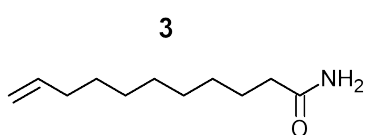
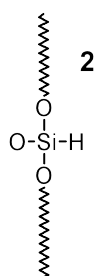
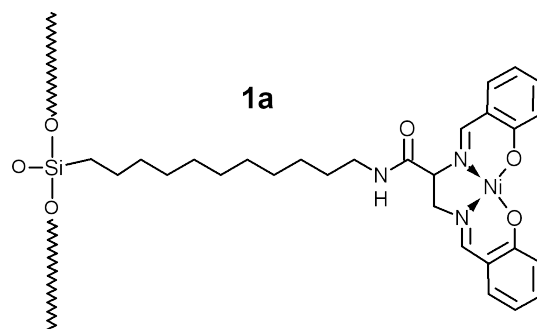
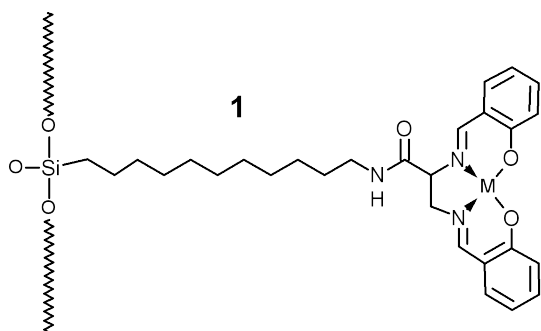
- [52] E.H. FARMER, *J. Soc. Chem. Ind.* 66, 86 (1947).
- [53] B. MARCINIEC *Comprehensive Handbook of Hydrosilylation*, Pergamon, Oxford, 1. Ed, S. 11, (2006).
- [54] B. ZEEH M. HESSE, H. MEIER *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, 5. Aufl, Stuttgart, S.14-16, (1995).
- [55] R. LUCAS A. KOWALEWSKA, P. D. LICKISS und W. A. STANCZYK, *J. Org. Chem.* 597, 111 – 115 (2000).
- [56] J. ALAUZUN, A. MEHDI, C. REYE und R. J. P. CORRIU, *J. Am. Chem. Soc.* 128(27), 8718–8719 (2006).
- [57] N. T. ANH R. CORRIU, *Sol-Gel Derived Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd., 2009.
- [58] R. S. HOUK, V. A. FASSEL, G. D. FLESCHE, H. J. SVEC, A. L. GRAY und C. E. TAYLOR, *Anal. Chem.* 52(14), 2283–2289 (1980).
- [59] B. GOLLAS, B. KRAUSS, B. SPEISER und H. STAHL, *Curr. Sep.* 13, 42 – 44 (1994).

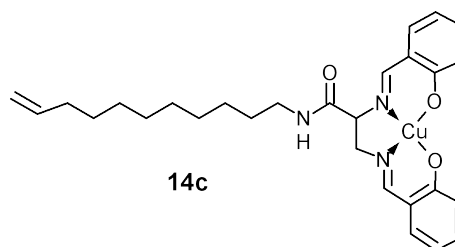
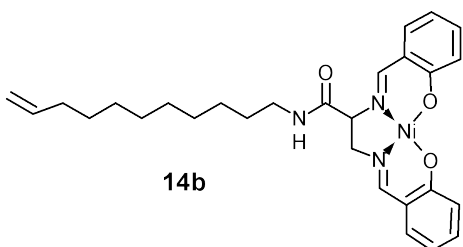
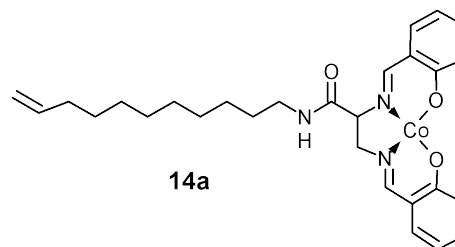
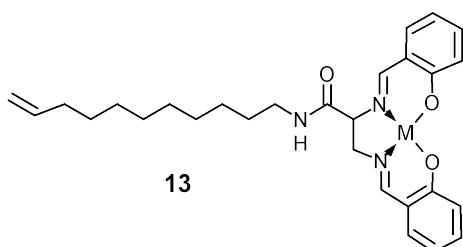
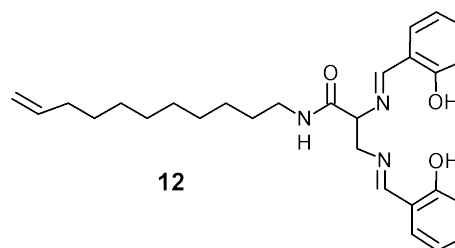
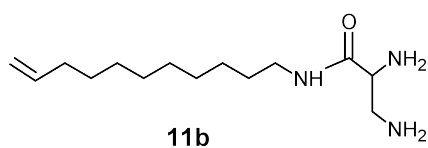
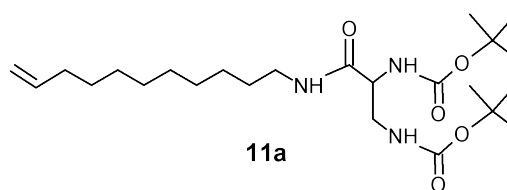
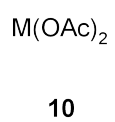
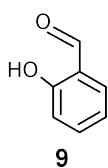
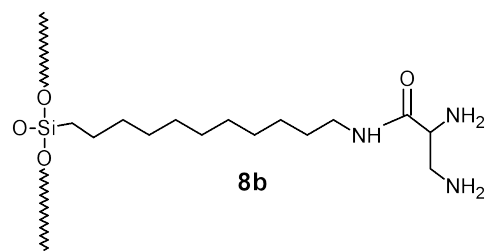
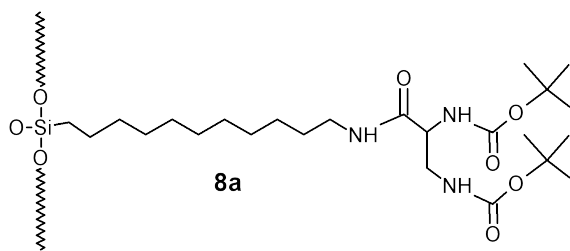
6 Anhang

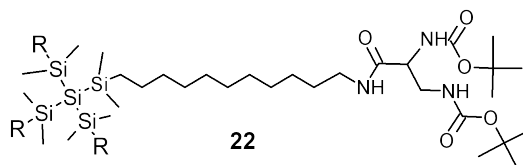
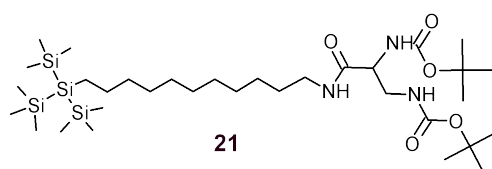
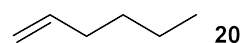
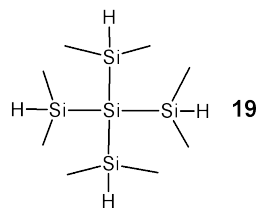
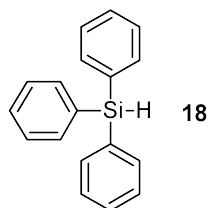
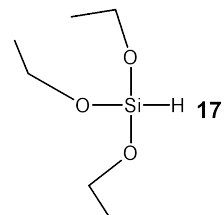
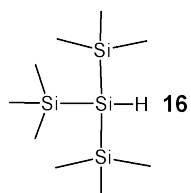
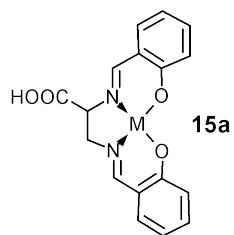
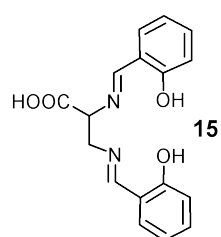
6.1 Abkürzungen und Akronyme

δ	chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
a.u.	arbitrary units
AES	Atomemissionspektrometrie
CV	Cyclovoltammetrie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRIFT	diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoß-Ionisation
FAB	fast atom bombardment
FT-ICR	Fourier transform - Ion cyclotron resonance
ICP	inductively coupled plasma
Hz	Hertz
IR	Infrarot
KBr	Kaliumbromid
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
Smp.	Schmelzpunkt
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
Vis	Visible

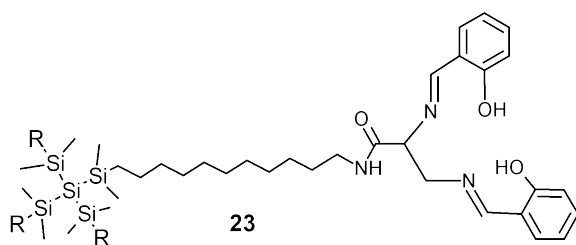
6.2 Verbindungen



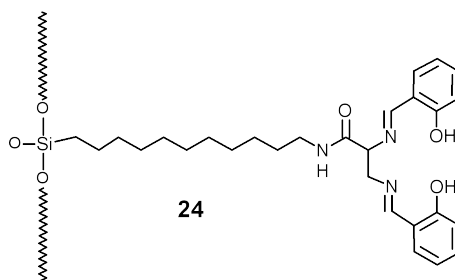




R = H bzw. Ligand



R = H bzw. Ligand



6.3 Spektren

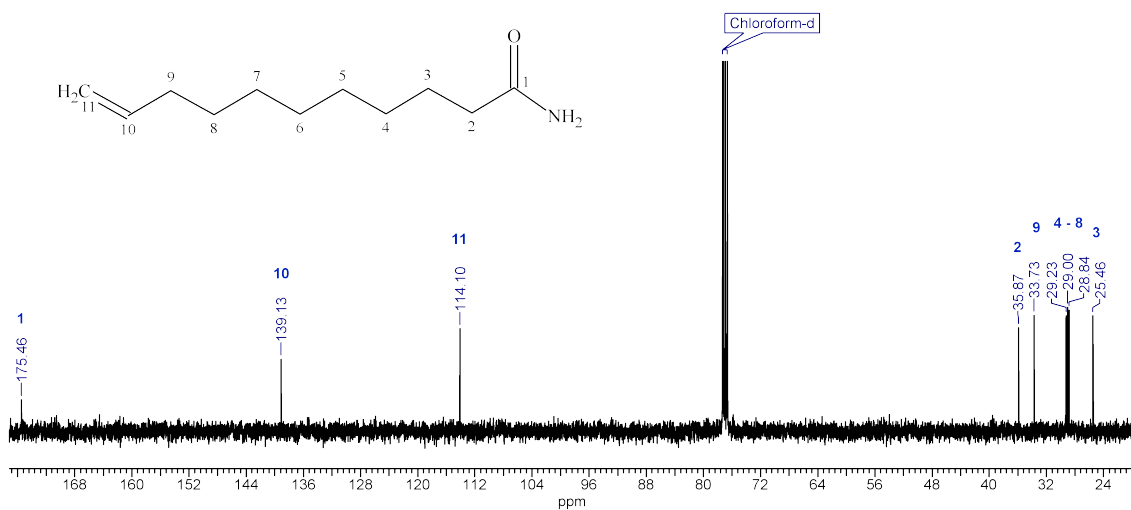


Abbildung 6.1: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100,62 MHz) von 10-Undecensäureamid **3**.

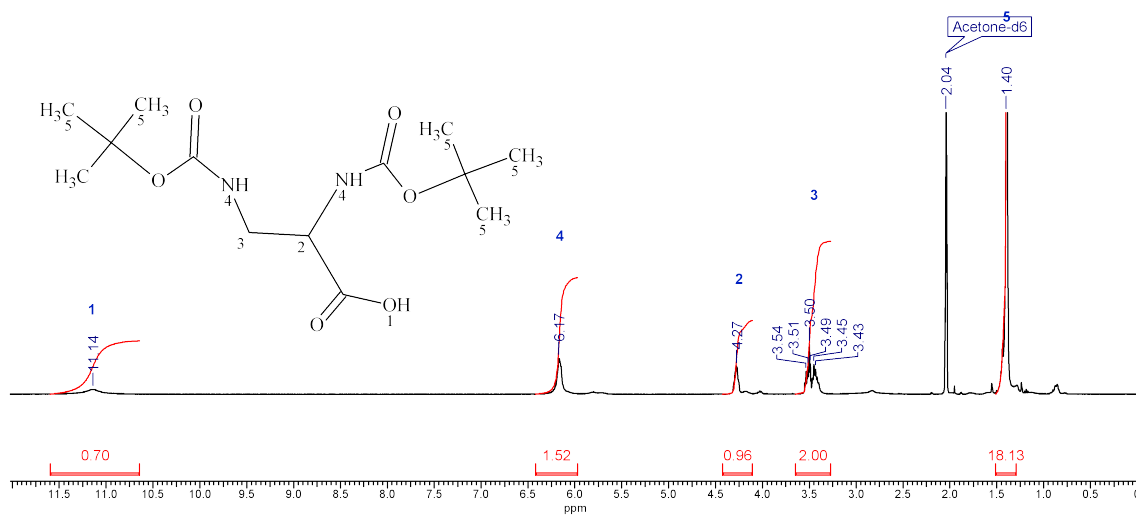


Abbildung 6.2: ^1H -NMR-Spektrum (Aceton D6, 400,16 MHz) von Diboc-DAPOH **6a**.

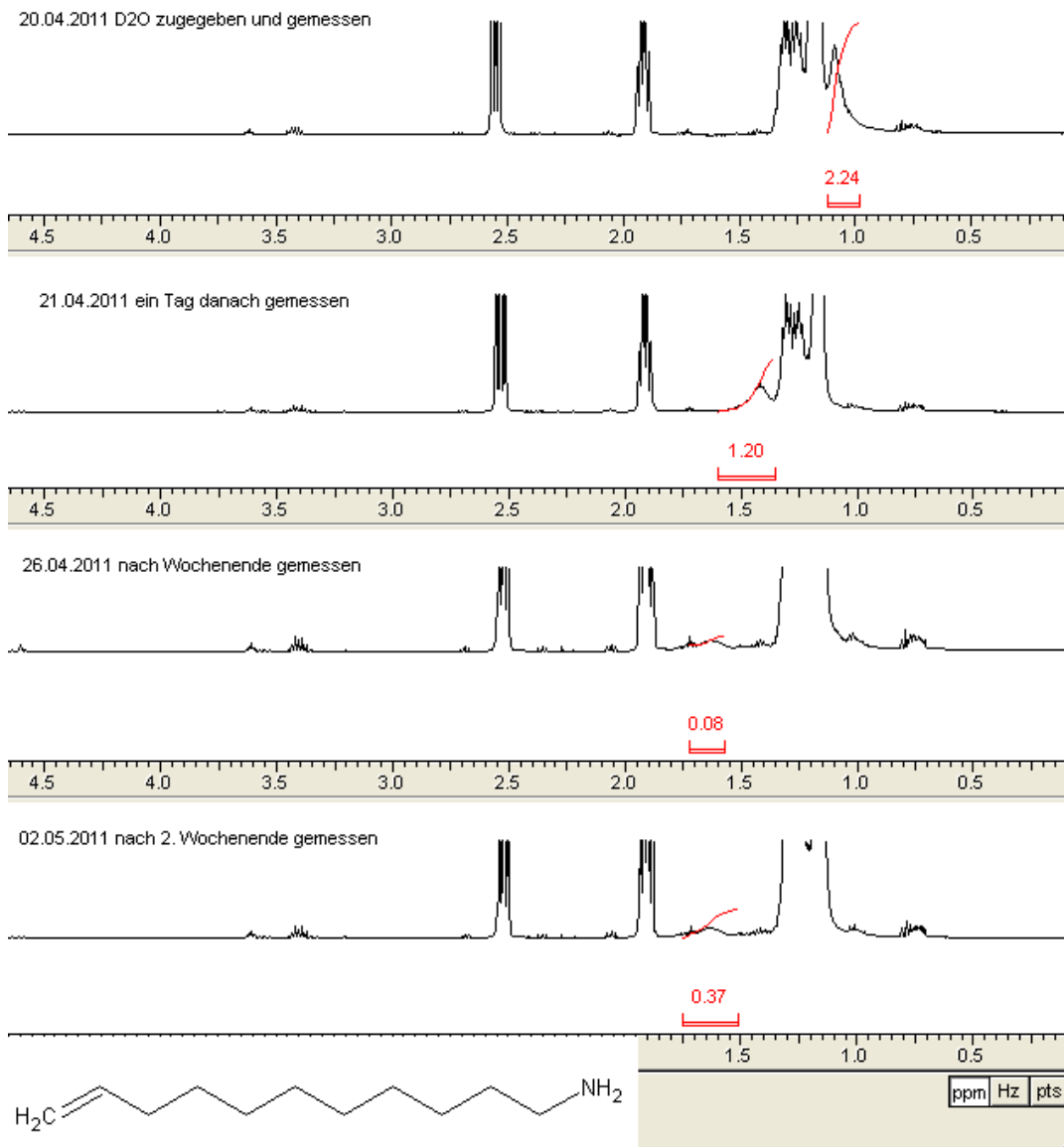


Abbildung 6.3: ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , 400,16 MHz) von 10-Undecenamin **3** nach D_2O -Zugabe.

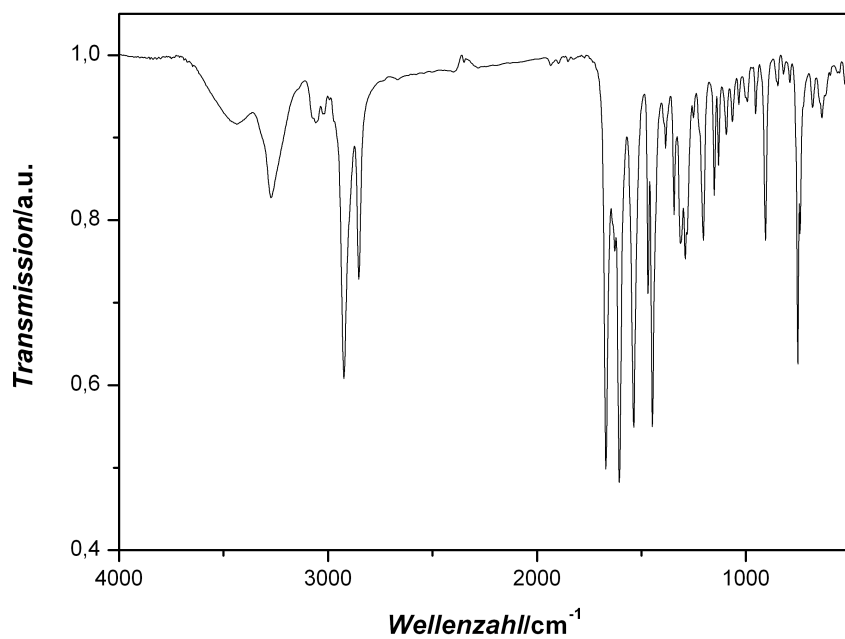


Abbildung 6.4: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von Co(salDAPNundecenyl) **14a**

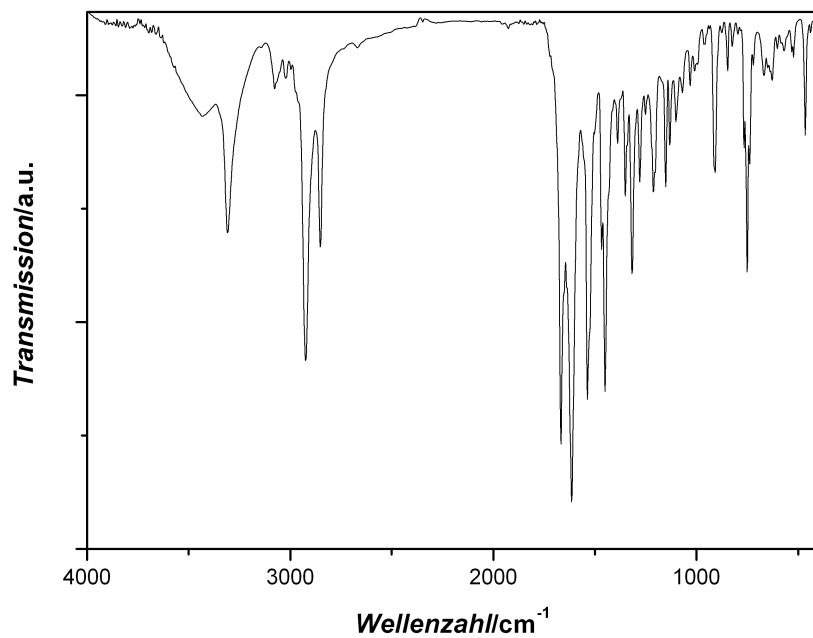


Abbildung 6.5: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von Ni(salDAPNundecenyl) **14b**

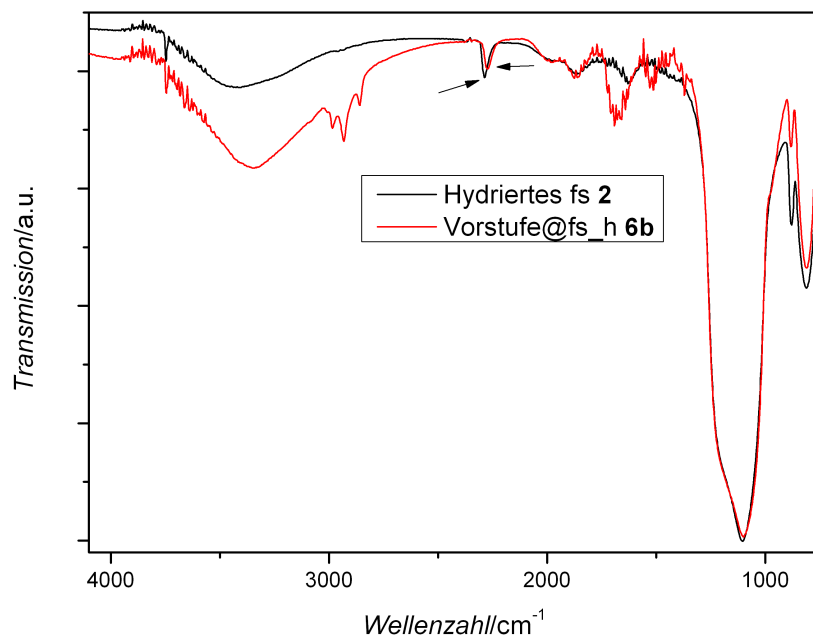


Abbildung 6.6: Vergleich der DRIFT-Spektren von hydriertem fs **2** und Vorstufe@fs.h **8a**.