

**Neue Silber(I)- und Kupfer(I)-Komplexe sowie
deren Implementierung in Polymere und Untersuchung
hinsichtlich des Absorptionsvermögens
von Röntgenstrahlung**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Anke Timm

aus Leverkusen

Köln 2002

Berichtersteller:

Prof. Dr. G. Meyer

Prof. Dr. L. Wesemann

Tag der mündlichen Prüfung:

02.07.2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Februar 1998 bis Juni 2001 unter der Leitung von
Prof. Dr. Th. Kruck am Institut für Anorganischen Chemie
der Universität zu Köln durchgeführt.

Meinem sehr verehrten akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Th. Kruck,
danke ich für die Anregung zu dem außerordentlich interessanten und
innovativen Thema, die wohlwollende fachliche und persönliche
Unterstützung meiner Person sowie die mir eröffneten
Erfahrungen und Möglichkeiten sehr herzlich.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. G. Meyer
für die hilfreiche Unterstützung
bei dem Abschluß der Arbeit.

Meinen lieben Eltern und Michael in Dankbarkeit

*Der wahre Zweck der Chemie besteht nicht darin,
Gold zu machen, sondern Medizin herzustellen.*

*Philippus Aureolus Theophrastus Paracelsus
(1493 – 1541)*

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
arom.	aromatisch
ber.	berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
COD	Cyclooctadien
dest.	destilliert
DAB	1,4-Diaza-1,3-butadien
3-DAB	N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien
4-DAB	N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien
ESR	Elektronen Spin Resonanz
h	Stunde(n)
hfac	1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato-anion
(hfac)Ag(COD)	(η^4 -1,5-Cyclooctadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluor-pentan-2,4-dionato)silber(I)
(hfac)Cu(COD)	(η^4 -1,5-Cyclooctadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluor-pentan-2,4-dionato)kupfer(I)
H ₂ fac	1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dion
IR	Infrarot (-Spektroskopie)
k. A.	keine Angaben
keV	Kilo-Elektronenvolt
Konz.	Konzentration
Lit.	Literatur
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metall
mAs	Milliamperesekunde
Me	Methyl
MeV	Mega-Elektronenvolt
min.	Minute(n)

MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
MS	Massenspektrometrie
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
Nr.	Nummer
Ph-DAB	N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien
phen	1,10-Phenanthrolin
PUR	Polyurethan
R	Organischer Rest
R-DAB	1,4-Diaza-1,3-butadien-Ligand
rel. Int.	relative Intensität
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
S.	Seite
Tab.	Tabelle
tfac	1,1,1-Trifluorpentan-2,4-dionato-anion
(tfac)Cu(COD)	(η^4 -1,5-Cyclooctadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)
thfac	1,1,1-Trifluorpentan-2,4-dion
THF	Tetrahydrofuran
Zers.bereich	Zersetzungsbereich

Spektroskopische Symbole

a) Massenspektrometrie:

M^+	Molekülion
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis

b) IR-Spektroskopie:

δ	Deformationsschwingung
ν	Streckschwingung
sym. (Index)	symmetrisch
as (Index)	asymmetrisch
oop (Index)	out of plane

Intensitätsangaben bei IR-Spektren:

vs	sehr stark (very strong)
s	stark (strong)
m	mittelstark (medium)
w	schwach (weak)

c) NMR-Spektroskopie:

δ	chemische Verschiebung
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	Protonenbreitbandenkoppeltes $^{13}\text{C-NMR}$

Multiplizitätsbezeichnungen bei NMR-Spektren:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett

Signallagen und Multiplizitäten der verwendeten Lösemittel:

CDCl_3	$^1\text{H-NMR}$:	7,24 ppm (s)
	$^{13}\text{C-NMR}$:	77,00 ppm (t)
$\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$	$^1\text{H-NMR}$:	2,04 ppm (s)
	$^{13}\text{C-NMR}$:	206,00 ppm (s)

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung.....	1
B	Allgemeiner Teil.....	4
1.	Ligandensysteme.....	4
2.	1,4-Diaza-1,3-butadiene.....	4
2.1	Eigenschaften und Synthese von 1,4-Diaza-1,3-butadienen.....	4
2.1.1	Allgemeines.....	4
2.1.2	Synthese.....	5
2.1.3	Struktur und Bindungseigenschaften.....	7
2.1.4	σ -Donor- π -Akzeptor-Verhalten.....	8
2.1.5	1,4-Diaza-1,3-butadien-Metall-Komplexe.....	9
2.2	Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung der neuen 1,4-Diaza-1,3-butadien-Liganden.....	12
2.2.1	Synthese und Eigenschaften.....	12
2.2.2	Spektroskopische Charakterisierung von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien.....	13
2.2.3	Spektroskopische Charakterisierung von N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien.....	17
2.2.4	Spektroskopische Charakterisierung von N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien.....	20
2.2.5	Spektroskopische Charakterisierung von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien.....	23
3.	β -Diketone.....	27
3.1	Eigenschaften von β -Diketonen.....	27
3.1.1	Struktur und Bindungsverhältnisse von β -Diketonen.....	27
3.2	Darstellung und Eigenschaften neuer β -Diketone.....	30
3.2.1	Synthese.....	30
3.2.2	Spektroskopische Charakterisierung von 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion....	31
3.2.3	Versuch zur Synthese von 3-(p-Iodbenzyl)-1,1,1,5,5,5-hexafluoropentan-2,4-dion.....	34
4.	Silberkomplexe.....	35

4.1	Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung der neuen (1,4-Diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)-silber(I)-Komplexe	37
4.1.1	Synthese und Eigenschaften	37
4.1.2	Spektroskopische Charakterisierung von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	39
4.1.3	Spektroskopische Charakterisierung von (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I)	44
4.1.4	Spektroskopische Charakterisierung von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	49
4.1.5	Versuch der Darstellung von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	53
4.1.6	Versuch der Darstellung (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	53
4.2	Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(p-iodphenylisonitril)silber(I)	54
4.2.1	Synthese und Eigenschaften	54
4.2.2	Spektroskopische Charakterisierung von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(p-iodphenylisonitril)silber(I)	55
4.3	Versuch der Synthese von (1,5-Cyclooctadien)(3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dionato)silber(I)	57
4.4	Versuch der Synthese von (1,5-Cyclooctadien)(5-iod-salicylat)silber(I)	58
5.	Kupferkomplexe	59
5.1	Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung der neuen (1,4-Diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)-kupfer(I)- und (1,4-Diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluor pentan-2,4-dionato)-kupfer(I)-Komplexe	61
5.1.1	Synthese und Eigenschaften	61

5.1.2	Spektroskopische Charakterisierung von (N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I).....	63
5.1.3	Spektroskopische Charakterisierung von (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I).....	68
5.1.4	Spektroskopische Charakterisierung von (N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I) .	72
5.1.5	Spektroskopische Charakterisierung von (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I) .	77
6.	Polymere in der Medizin	81
6.1	Historische Entwicklung und Eigenschaften von Herzkathetern	81
6.2	Herstellung von Herzkathetern	83
6.3	Das Herz und der Herzkatheterismus	86
7.	Röntgentechnik	91
7.1	Geschichte der Röntgendiagnostik	91
7.2	Aufbau und Funktionsweise von Röntgenanlagen	92
7.3	Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen.....	97
C	Experimenteller Teil	102
1.	Bemerkungen zur Arbeitstechnik	102
2.	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	103
2.1	(Acetylacetonato)kalium.....	103
2.2	(1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)kalium.....	104
2.3	4-Iodformanilid.....	104
2.4	1,5-Cyclooctadien(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I).....	105
2.5	1,5-Cyclooctadien(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I).....	105
2.6	(1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)	105
2.7	1,5-Cyclooctadien(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I)	106
3.	Darstellung der Liganden	107
3.1	1,4-Diaza-1,3-butadiene.....	107

3.1.1	N,N'-Bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien	107
3.1.2	N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien	107
3.1.3	N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien	108
3.1.4	N,N'-Bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien	109
3.1.5	N,N'-Bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien ^[23, 47, 87]	109
3.2	β-Diketone	110
3.2.1	3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion	110
3.2.2	Syntheseversuch von 3-(p-Iodbenzyl)-1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dion	111
3.3	p-Iodphenylisonitril	111
4.	Darstellung der Komplex-Verbindungen	112
4.1	Synthese der Silber(I)-Komplexe	112
4.1.1	(1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	112
4.1.2	(1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	113
4.1.3	(1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	113
4.1.4	Syntheseversuch von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	114
4.1.5	Syntheseversuch von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	115
4.1.6	(1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(p-iodphenylisonitril)silber(I).....	115
4.1.7	Syntheseversuch von (1,5-Cyclooctadien)(3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dionato)silber(I)	116
4.1.8	Syntheseversuch von (1,5-Cyclooctadien)(5-iod-salicylat)silber(I)	116
4.2	Synthese der Kupfer(I)-Komplexe.....	117
4.2.1	(1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I).....	117
4.2.2	(1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I).....	118

4.2.3	(N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)	118
4.2.4	(N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)	119
D	Zusammenfassung	121
E	Literaturverzeichnis	132
F	Anhang.....	137

A Einleitung

Silber und Kupfer gehören mit großer Wahrscheinlichkeit zu den ersten Metallen, die der Menschheit bekannt waren. Der erste Gebrauch von Kupfer wird gegen Ende des Neolithikums auf die Zeit um 5000 v. Chr. datiert. Um 3500 v. Chr. wurde es als das erste Metall im Mittleren Osten durch Reduktion seiner Erze mit Holzkohle gewonnen. 500 Jahre später, 3000 v. Chr. erkannte man in Indien, Mesopotamien und Griechenland die Vorteile des Legierens mit Zinn, wobei die härtere Bronze erhalten wurde. Zeitgleich, also zu Beginn der Bronzezeit um 3000 v. Chr., bediente man sich in Kleinasien eines Treibverfahrens, des Kupellierens, um Silber aus seinen Erzen zu gewinnen ^[1].

Beide Metalle kommen in der Natur sowohl in Form von Erzen, als auch gediegen vor. Das Kupfer hat seinen Namen von „aes cyprium“, später cuprum, was aus dem Lateinischen übersetzt Erz aus Zypern bedeutet. Neben den Kupfererzvorkommen in Zypern findet man es in kleinen Mengen in gediegener Form in Nordamerika, Chile und Australien. Das Symbol für Silber, Ag, leitet sich vom lateinischen argentum ab. Auch das bekannteste sulfidische Silbererz, der Argentit, hat daher seinen Namen. Im Gegensatz zum Kupfer, welches nach dem Land seiner Herkunft benannt wurde, gaben die großen südamerikanischen Silbererzvorkommen einem Land seinen Namen, Argentinien. Weitere Silbererzlagerstätten sind in Mexiko, Nevada und Kanada anzutreffen ^{[2][3]}.

Eine, besonders für die Technik sehr interessante gemeinsame Eigenschaft der beiden Münzmetalle, ist ihre hervorragende elektrische Leitfähigkeit. Silber besitzt mit $1,59\mu\Omega\text{cm}$ den niedrigsten und Kupfer mit $1,7\mu\Omega\text{cm}$ den zweit geringsten spezifischen elektrischen Widerstand aller Metalle. Hieraus resultieren für die beiden Metalle potentielle Anwendungen z.B. als Leiterbahnmaterial in mikroelektronischen Bauelementen oder als Kontaktstelle zu hochtemperatursupraleitenden Keramiken ^[4] ^{[5][6]}. Zur Erzeugung dünner Silber-, bzw. Kupferschichten auf mikroelektronischen Substraten ist die chemische Abscheidung aus der Gasphase, das CVD-Verfahren

(Chemical Vapour Deposition), prädestiniert. Die für den CVD-Prozeß entwickelten Verbindungen werden unzersetzt in die Gasphase transferiert, wobei sich auf der Oberfläche eines erhitzten Substrates unter Zersetzung des Precursors die gewünschte Metallschicht abscheidet. Die für eine erfolgreiche Verwendung im CVD-Prozeß relevanten Parameter, wie die Stabilisierung der Metallzentren durch sterische und elektronische Faktoren, die Steigerung des Dampfdrucks der Verbindungen und die Steuerung

des thermischen Abbauverhaltens, erfordern die Synthese maßgeschneiderter Precursoren. Um eine Optimierung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Precursors zu erzielen, geht man nach dem von **Th. Kruck** formulierten Konzept des „Molecular Engineering“ vor^{[7][8][9][10]}.

Die Anwendungsgebiete von Kupfer sind sehr weitreichend und beruhen nicht ausschließlich auf seiner guten elektrischen Leitfähigkeit. Wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegenüber der Luft dient es der Herstellung von Dachbedeckungen. Aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit findet es Anwendung bei der Fertigung von Kochgeschirr, Heizrohren, Kühlschlangen, Braupfannen und Wärmetauschern. Die leichte Gravier- und Polierbarkeit von Kupferplatten wurde schon früh in der Drucktechnik für die Kupferstiche genutzt.

Der Körper eines Erwachsenen enthält etwa 100 mg Kupfer, welches vorwiegend an Proteine gebunden ist und hat einen täglichen Bedarf von 3 g – 5 g Kupfer. Nicht nur beim Menschen, sondern auch in der Pflanzenwelt fungiert das Redoxpaar $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ als Elektronenübertragungsreagenz. Bei Krebsen und Weichtieren des Meeres findet sich im Blut an Stelle von eisenhaltigem Hämoglobin das kupferhaltige Hämocyanin. Das aus dem Meerwasser aufgenommene Kupfer übernimmt bei den Mollusken die Funktion eines Atmungskatalysators^{[11][12]}.

Ebenso wie für das Kupfer findet sich auch für das Silber ein weites Anwendungsspektrum. Ungefähr 30 % des weltweiten Silberverbrauchs entfallen auf die fotografische Industrie. Desweiteren dient es der Herstellung von Schmuck,

Bestecken, Spiegeln und Hochleistungsbatterien (Ag-Zn und Ag-Cd). Verschiedene Silberlegierungen finden in der Dentaltechnik ihren Einsatz. Silbernitrat wird in der Medizin zur Bekämpfung von Wucherungen eingesetzt. In Stäbchenform gepreßt ist es dort unter dem Namen „Höllenstein“ („Lapis infernalis“) bekannt.

Eine gemeinsame Eigenschaft der beiden Münzmetalle ist ihre antibakterielle Wirkung. Diese Eigenschaft prädestiniert Silber und Kupfer für ihren Einsatz in der Medizin.

In der vorliegenden Arbeit sollten neue metallorganische Silber(I)- und Kupfer(I)-Verbindungen synthetisiert und charakterisiert werden. Ein weiteres Ziel war, ihr Potential für einen Einsatz in einem medizinischen Sektor, der Darstellung von Kathetern deren Anwendungsbereich in der Herzkatheterisierung liegt, in dem sie bislang noch keine Verwendung fanden, abzuschätzen.

Ein Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese geeigneter Liganden und der dementsprechenden Silber(I)- und Kupfer(I)-Komplexverbindungen. In einem zweiten Abschnitt der Arbeit wurden die Komplexe in Polymere eingearbeitet und hinsichtlich ihrer Absorption von Röntgenstrahlung untersucht, um diesbezüglich eine Evaluierung ihrer Eignung als Katheteradditiv durchführen zu können.

B Allgemeiner Teil

1. Ligandensysteme

Um das Absorptionsvermögen von Röntgenstrahlung der neuen Silber(I)- und Kupfer(I)-Komplexverbindungen zu optimieren, sollen Liganden verwendet werden, die Röntgenstrahlung absorbieren können. Es ist zu erwarten, daß diese Eigenschaft bei iodhaltigen Liganden besonders stark ausgeprägt ist. Da die Kohlenstoff-Iod-Bindung bei aromatischen Systemen relativ stabil ist, sollten die zu synthetisierenden Ligandensysteme aromatische Kohlenstoff-Iod-Bindungen enthalten.

Literaturbekannte Ligandensysteme, die mit Silber(I) und Kupfer(I) stabile Komplexe bilden, sowie die Berücksichtigung der oben aufgeführten Aspekte sind ausschlaggebend für die Auswahl der Liganden, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden. Diese Voraussetzungen werden am besten von iodsubstituierten 1,4-Diaza-1,3-butadienen und β -Diketonen erfüllt.

2. 1,4-Diaza-1,3-butadiene

2.1 Eigenschaften und Synthese von 1,4-Diaza-1,3-butadienen

2.1.1 Allgemeines

In den Arbeiten von F. Blau im Jahre 1888 liegt der Ursprung der Koordinationschemie der α -Diimine. Durch Umsetzung der heteroaromatischen Liganden 2,2'-Bipyridin (bipy) und 1,10-Phenanthrolin (phen) mit Eisen(III)-Salzen gelang ihm die Darstellung der ersten α -Diimin-Komplexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$ und $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ [13]. Die

Fähigkeit dieser Liganden, Metalle in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren, eröffnete ein großes Feld zur Synthese weiterer Übergangsmetall-Komplexe ^[14-18].

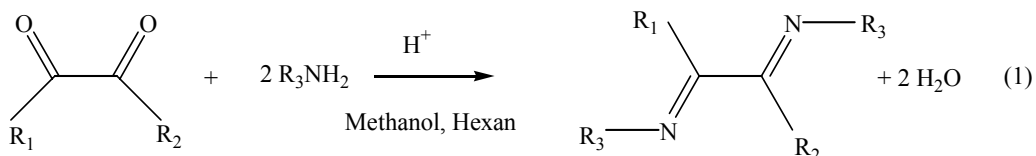
Als 1,4-Diaza-1,3-butadiene (DAB) werden Diimine der allgemeinen Formel $RN=C(R')-C(R'')=NR$ bezeichnet, die das konjugierte Doppelbindungssystem des 1,3-Butadiens enthalten. Sie haben im Gegensatz zu 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin ein flexibles $N=C-C=N$ -Gerüst und verfügen über ein ungewöhnliches σ -Donor- π -Akzeptor-Verhalten. Sie besitzen die Fähigkeit in verschiedenen Koordinationsformen agieren zu können. Neben Bindungen über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome diskutiert man auch π -M-(C=N)-Bindungen.

P. Krumholz gelang 1953 die Darstellung der ersten Eisen(II)-Komplexe mit Glyoxalbis(methylimin) und Diacetylbis(methylimin), die sich durch ihre außergewöhnliche Stabilität und ihre charakteristische Farbe auszeichneten. Diese Eigenschaften werden durch die Anwesenheit von π -Bindungen zwischen Metall und Stickstoffatom begründet ^[19]. In den folgenden Jahren gelang H. tom Dieck die Synthese von Diazabutadienkomplexen mit den Metallen Kupfer, Nickel, Molybdän, Chrom, Vanadium, Cobalt und Titan, wohingegen G. van Koten Diazabutadienkomplexe mit den Elementen Paladium, Platin und Rhodium darstellte. Deren intensive Farbe läßt sich auf Metal to Ligand Charge Transfer-Übergänge (MLCT-Übergänge) im Bereich sichtbarer Wellenlängen zurückführen ^[20-32].

2.1.2 Synthese

Diazabutadiene lassen sich grundsätzlich auf zwei unterschiedlichen Wegen synthetisieren. Zum einen durch eine Kondensationsreaktion zwischen Glyoxal ^[33-37],

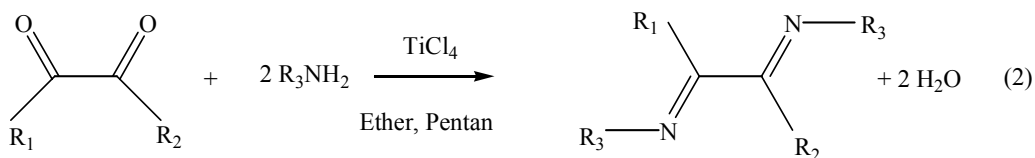
α -Ketoaldehyden [23, 24, 38] oder α,β -Diketonen [22] und primären Aminen unter katalytischer Beteiligung von Ameisensäure.



$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{z. B. H, CH}_3; \text{R}_3 = \text{Alkyl / Arylrest}$

Am Beispiel der Umsetzung von Methylglyoxal mit tert-Butylamin konnte durch Isolierung eines α -Iminoketons als Zwischenprodukt nachgewiesen werden, daß es sich hierbei um eine zweistufige Reaktion handelt [38].

Der andere Syntheseweg beschreibt die Umsetzung von Diacetyl mit primären Aminen bei Anwesenheit von TiCl_4 . Nach diesem Verfahren können Diazabutadiene dargestellt werden, die über den ersten beschriebenen Syntheseweg nicht zugänglich sind [39].



$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{CH}_3; \text{R}_3 = \text{Alkyl / Arylrest}$

2.1.3 Struktur und Bindungseigenschaften

1,4-Diaza-1,3-butadiene können formal in sechs unterschiedlichen Konformationen vorliegen ^[25]. Mittels spektroskopischer Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß 1,4-Diaza-1,3-butadien-Moleküle in Lösung über eine E-Konfiguration an beiden C=N-Doppelbindungen verfügen. Dabei liegt die zentrale C-C-Bindung wie beim 1,3-Butadien in einer s-trans-Konformation vor. Der Diederwinkel N=C-C=N erreicht Werte zwischen 90° und 140° ^[40].

Mittels Röntgenstrukturanalyse von N,N'-Bis(cyclohexyl)-1,4-diaza-1,3-butadien konnte das Vorliegen der angenommenen E-s-trans-E-Konformation im Festkörper bestätigt werden ^[41]. Wie semiempirische Berechnungen (NDDO, CNDO) ^[42, 43] und ab initio-Rechnungen ^[44, 45] an 2,2'-Bipyridin, von 1,4-Diaza-1,3-butadien und 2,3-Dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien ergaben, stellt das s-trans-anti-Konformere (a) das energetisch günstigste der sechs möglichen Konformere dar, gefolgt von dem s-cis-anti-Konformeren (b). Die Destabilisierung des s-cis-anti-Konformeren beruht hauptsächlich auf der Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome. Sie kann verstärkt werden durch die Wechselwirkung zwischen den Substituenten in 2,3-Stellung.

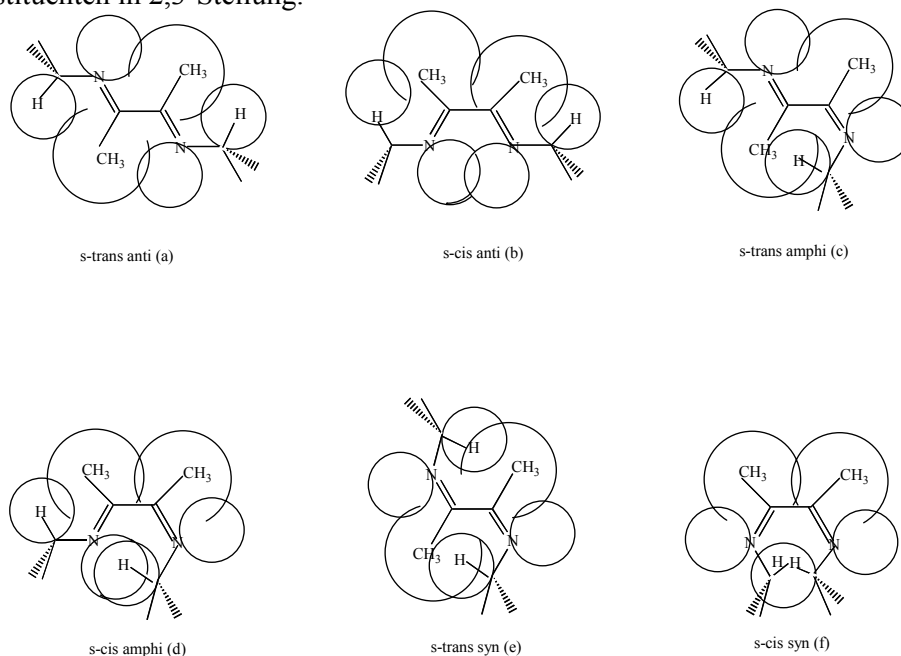


Abb. 1 Wirkungsradienmodelle von N,N'-Bis(tert-butylimin)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien ^[25]

Die berechneten Energien zur Überwindung der Rotationsbarriere liegen zwischen 20 und 28 kJmol^{-1} und müssen aufgewendet werden, um die s-cis-anti-Konformation zu erreichen, die in der Chelat-Form vieler α -Diimin-Übergangsmetall-Verbindungen realisiert ist. Der Entropieeffekt der Chelatbildung liefert diese benötigte Energie. Je größer die Substituenten in 2,3-Stellung des Diazabutadienmoleküls sind, desto stärker wird das Gleichgewicht auf die Seite des s-cis-anti-Konformeren verschoben [46].

2.1.4 σ -Donor- π -Akzeptor-Verhalten

Die Eigenschaft von 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin Metalle in niedrigen Oxidationsstufen stabilisieren zu können, entdeckten R. Taube und S. Herzog bei ihren Untersuchungen dieser Aromaten [14, 15]. Sie begründeten diese Eigenschaft mit der Anwesenheit energetisch niedrig liegender π^* -Ligandorbitale, welche eine Verschiebung von Elektronendichte aus den gefüllten Metall-d-Orbitalen in leere Ligand-Orbitale ermöglichen.

1953 gelang P. Krumholz nach der Entdeckung der aliphatischen Diimine des Glyoxals und des Diacetyls, die Synthese der Eisen(II)-Komplexe des Glyoxalbis(methylimin) [19]. Die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften dieser Komplexe ähnelten den bis dahin bekannten Komplexen mit aromatischen Diimin-Liganden wie 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin. Daß aliphatische Diimin-Liganden effektivere π -Akzeptoren sind als die klassischen Akzeptormoleküle 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin konnte durch die Erforschung der Solvatochromie der Absorption in Elektronenspektren sowie an Hand der Spindichte an den Koordinationszentren der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{N-N})]$ ($\text{N-N} = \alpha$ -Diimin) durch ESR-Spektroskopie gezeigt werden [25, 26, 47]. Neuere NDDO-Berechnungen der LUMO-Energien bestätigen die Ergebnisse und erlauben folgende Einordnung nach steigendem π -Akzeptorvermögen:

2,2'-Bipyridin < 2-Bipyridincarbaldehyd-N-methylimin < R-DAB << CN^- [48].

2.1.5 1,4-Diaza-1,3-butadien-Metall-Komplexe

1,4-Diaza-1,3-butadiene können in Metall-Komplexen auf unterschiedliche Weise als Ligand koordiniert sein. Die Koordinationsform mit dem Metall wird unter anderem durch die Stabilität der N=C-C=N-Konformation, die ihrerseits abhängig vom Raumanspruch der Substituenten R der Stickstoffatome des 1,4-Diaza-1,3-butadien-Liganden ist, beeinflusst. Weitere Faktoren, die sich auf die Koordinationsform auswirken, sind die Form der anderen, an dem Komplex beteiligten Liganden und die Natur des Zentralmetalls.

Obwohl bekannt war, daß die freien 1,4-Diaza-1,3-butadien-Moleküle in der s-trans-anti-Konformation (Abb.1. a, S.4) vorliegen und zur Koordination in der cis-Form (Abb.1. b, S. 4) eine Rotation um die zentrale C-C-Bindung stattfinden muß, konnten erst 1978 von H. W. Frühauf, G. van Koten und K. Vrieze Beispiele für andere Wechselwirkungen mit dem Metall-Zentrum gefunden werden. In vorher gefundenen Komplexen, wie z. B. $[\text{Fe}(\text{Me-DAB})_3]\text{I}_2$, trat der 1,4-Diaza-1,3-butadien-Ligand stets als Chelatligand auf^[49, 50].

Der bisher postulierte Mechanismus zur Bildung eines 1,4-Diaza-1,3-butadien-Chelatkomplexes sieht vor, daß der 1,4-Diaza-1,3-butadien-Ligand zunächst über das freie Elektronenpaar eines Stickstoffatoms an das Zentralmetall koordiniert. Danach wechselt der Ligand in die s-cis-anti-Konformation (Abb.1. b, S.4). Nachdem diese Konformation erhalten wurde, erfolgt die Bindung über das freie Elektronenpaar des anderen Stickstoffatoms des Liganden an das Zentralmetall. Die Energie, die für den Konformationswechsel des 1,4-Diaza-1,3-butadien-Liganden benötigt wird, muß bei der Koordination an das Zentralmetall kompensiert werden.

Folgende Faktoren begünstigen die Bildung eines Chelat-1,4-Diaza-1,3-butadien-Komplexes:

- Der Entropieeffekt der Chelatbildung liefert die für den Konformationswechsel benötigte Energie.

- In der s-cis-anti-Konformation besitzen die antibindenden Orbitale des 1,4-Diaza-1,3-butadien-Liganden eine besonders geeignete Symmetrie für eine Überlappung mit den besetzten d-Orbitalen des Zentralmetalls.
- Wenn der Ligand in der s-cis-anti-Konformation vorliegt, erreicht die Wechselwirkung zwischen zwei konjugierten C=N-Systemen ein Maximum. Daraus folgt eine deutliche Verbesserung der π -Akzeptoreigenschaften eines 1,4-Diaza-1,3-butadien-Liganden, da in dieser Konformation der Energieunterschied zwischen den π^* -Orbitalen und den besetzten d-Orbitalen des Zentralatoms noch geringer ist, als wenn der Ligand in der s-trans-anti-Konformation vorliegen würde ^[25].

In Komplexen, in denen die zum Konformationswechsel des Liganden benötigte Energie nicht aufgebracht werden kann, treten 1,4-Diaza-1,3-butadiene als einzähnige oder verbrückende Liganden auf.

Außerdem gibt es noch zwei weitere, seltenere Koordinationsmöglichkeiten für 1,4-Diaza-1,3-butadiene. Es gibt Komplexe, in denen diese Liganden neben der Koordination über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome auch noch eine Bindung von einem Kohlenstoffatom des 1,4-Diaza-1,3-butadien-Gerüsts zum Metallatom ausbilden.

Ein weiteres Beispiel für die Vielseitigkeit der Koordinationsmöglichkeiten von 1,4-Diaza-1,3-butadienen ist ein zweikerniger Ruthenium-1,4-Diaza-1,3-butadien-Komplex, in welchem neben der σ -Bindung über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome noch zwei η^2 -Bindungen über die C=N-Doppelbindungen zum benachbarten Rutheniumatom vorliegen. Die folgende Abbildung 2 gibt eine Übersicht über die verschiedenen beschriebenen Koordinationsmöglichkeiten der 1,4-Diaza-1,3-butadiene ^[51].

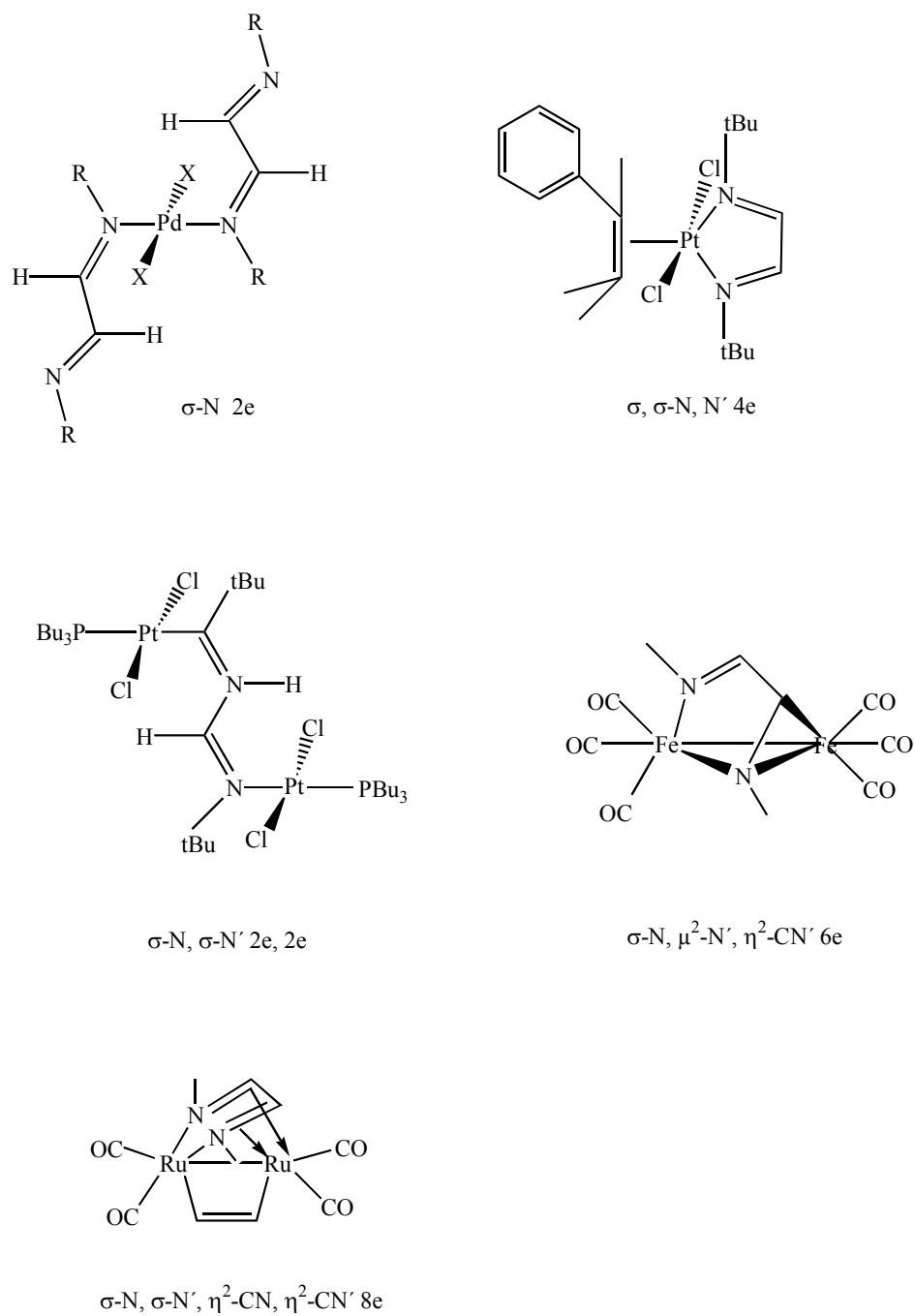
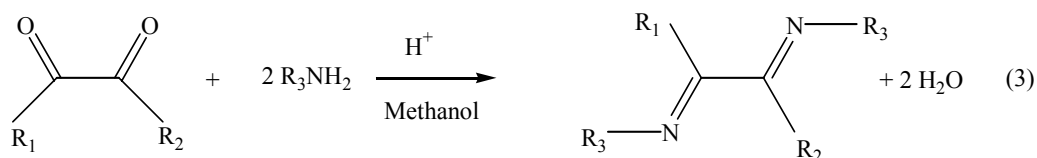


Abb. 2 Beispiele für die verschiedenen Koordinationsformen von R-DAB-Metall-Komplexen ^[51]

2.2 Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung der neuen 1,4-Diaza-1,3-butadien-Liganden

2.2.1 Synthese und Eigenschaften

Die Synthese der neuen 1,4-Diaza-1,3-butadien-Liganden erfolgt nach dem ersten, in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Weg. Glyoxal und Diacetyl wurden unter katalytischer Beteiligung von Ameisensäure in Methanol mit dem jeweiligen primären Iodanilin versetzt.



$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3; \text{R}_3 = \text{Arylrest}$

Auf diesem Weg konnten die in Tab.1 aufgeführten 1,4-Diaza-1,3-butadien-Liganden dargestellt werden. Es handelt sich bei allen neuen 1,4-Diaza-1,3-butadienen um pulverförmige, luftstabile Feststoffe, die durch Umkristallisieren gereinigt wurden. Ihr Farbspektrum reicht von blaß gelb bis braun. Sie sind in polaren Solventien löslich.

Tab. 1 Dargestellte 1,4-Diaza-1,3-butadien-Liganden und ihre Eigenschaften

	NAME	FARBE	SCHMELZ- PUNKT [°C]	AUSBEUTE [%]
R ₁ = CH ₃ R ₂ = CH ₃ R ₃ = 2-Iodphenyl	N,N'-Bis(2-iodphenyl)- 2,3-dimethyl-1,4-diaza- 1,3-butadien	Braun	129,3	55,3
R ₁ = CH ₃ R ₂ = CH ₃ R ₃ = 3-Iodphenyl	N,N'-Bis(3-iodphenyl)- 2,3-dimethyl-1,4-diaza- 1,3-butadien	Gelb	137,2	46,0
R ₁ = CH ₃ R ₂ = CH ₃ R ₃ = 4-Iodphenyl	N,N'-Bis(4-iodphenyl)- 2,3-dimethyl-1,4-diaza- 1,3-butadien	Gelb	195,6	66,7
R ₁ = H R ₂ = H R ₃ = 2-Iodphenyl	N,N'-Bis(2-iodphenyl)- 1,4-diaza-1,3-butadien	Braun	128,1	31,3

2.2.2 Spektroskopische Charakterisierung von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Der Habitus des Massenspektrums von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien gestaltet sich sehr übersichtlich. Das Molekülion erscheint bei m/z 488. Desweiteren treten die Produkte des Abbaus von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien auf. Zum einen erfolgt die Abspaltung eines Iod-Atoms m/z 361 und zum anderen tritt ein Fragment bei m/z 244 auf, das auf den Bruch an der zentralen C=C-Doppelbindung des Moleküls schließen läßt. Der Spektrenhabitus und das Fragmentierungsverhalten ist charakteristisch für alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten 1,4-Diaza-1,3-butadiene. Ein weiteres Fragmentation tritt bei m/z 219 auf. Dies kann durch eine Verunreinigung des Produktes durch das Edukt Iodanilin hervorgerufen werden, oder aber beim Zerfall der Zielverbindung im Massenspektrometer entstanden sein.

Tab. 2 Massenspektrometrische Daten von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Fragmentionen	m/z	rel. Int (%)
M ⁺	488	0,88
[M-I] ⁺	361	100
[M/2] ⁺	244	61,52
C ₆ H ₄ INH ₂ ⁺	219	23,80

Tiegeltemperatur: 140°C Ionisierungsenergie: 15eV

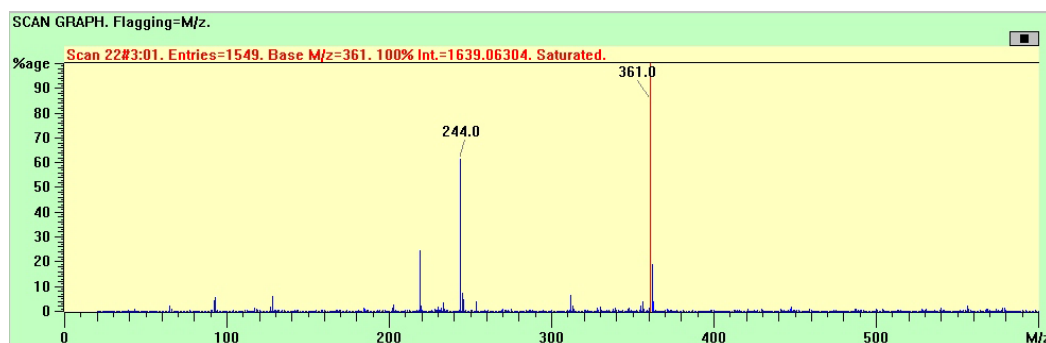
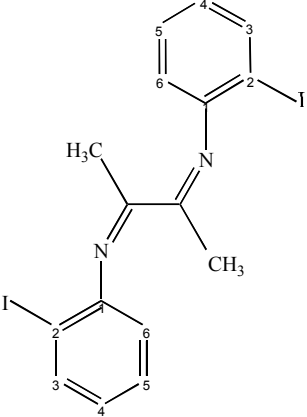


Abb. 3 Massenspektrum von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Im ¹H-NMR-Spektrum werden die aromatischen Protonen mit 4 Multipletts und die Methylprotonen als Singulett registriert. Die im protonenkoppelten Kohlenstoff-NMR-Spektrum aufgetretenen acht Singulett entsprechen dem erwarteten Spektrenhabitus und weisen nur eine geringe Intensität auf. Bei höchstem Feld, bei 18,37ppm, tritt das Singulett des Kohlenstoffatoms der Methylgruppe auf. Die chemische Verschiebung des quartären Iminkohlenstoffatoms (CH₃-C=N-) liegt bei 161,98ppm. Unter Berücksichtigung der mesomeren Effekte (+M-Effekte) der

Substituenten und des Schweratomeffektes des Iod-Atoms, lassen sich die chemischen Verschiebungen der Atome des Aromaten, wie in der Tabelle3 abgebildet, zuordnen.

Tab. 3 NMR-spektroskopische Daten von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

	Kern	Zuordnung	δ [ppm]
		^1H	-CH ₃
CH Ring 4			6,47 m
CH Ring 6			6,72 m
CH Ring 5			7,15 m
CH Ring 3			7,54 m
{ ^1H } ^{13}C		CH ₃ -C=N	18,37 s
		C Ring 2	80,83 s
		CH Ring 6	114,81 s
		CH Ring 4	119,92 s
		CH Ring 5	129,89 s
	CH Ring 3	139,73 s	
C Ring 1	159,22 s		
CH ₃ -C=N	161,98 s		
Lösungsmittel:		Meßtemperatur:	
CDCl ₃		RT	

Das IR-Spektrum wurde an Hand eines KBr-Preßlings ermittelt. Die für die Verbindung charakteristischen Banden finden sich darin wieder. Die Streck-schwingung der C=N-Bindung ruft eine starke Bande bei 1621cm^{-1} hervor. Ebenso deutlich werden die Kohlenstoff-Iod-Streckschwinung bei 1074cm^{-1} und die Deformations-Schwinungen der aromatischen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen bei 748cm^{-1} detektiert. Die Banden zwischen 3187cm^{-1} und 3458cm^{-1} werden durch

Stickstoff-Wasserstoff-Streckschwingung hervorgerufen, die auf eine Verunreinigung der Zielverbindung durch verbliebenes 2-Iodanilin hinweisen.

Tab. 4 IR-spektroskopische Daten von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Zuordnung	Bandenlage [cm ⁻¹] (rel. Intensität)
ν (NH)	3458 (w)
	3393 (m)
	3293 (w)
	3187 (w)
ν (CH _{arom.})	3059 (w)
ν (CH ₃)	2925 (w)
	2854 (w)
ν (C=N)	1621 (s)
ν (C=C)	1583 (w)
δ (CH ₃)	1476 (m)
	1380 (m)
ν (C-I)	1074 (s)
δ _{oop} (CH _{arom.})	748 (s)

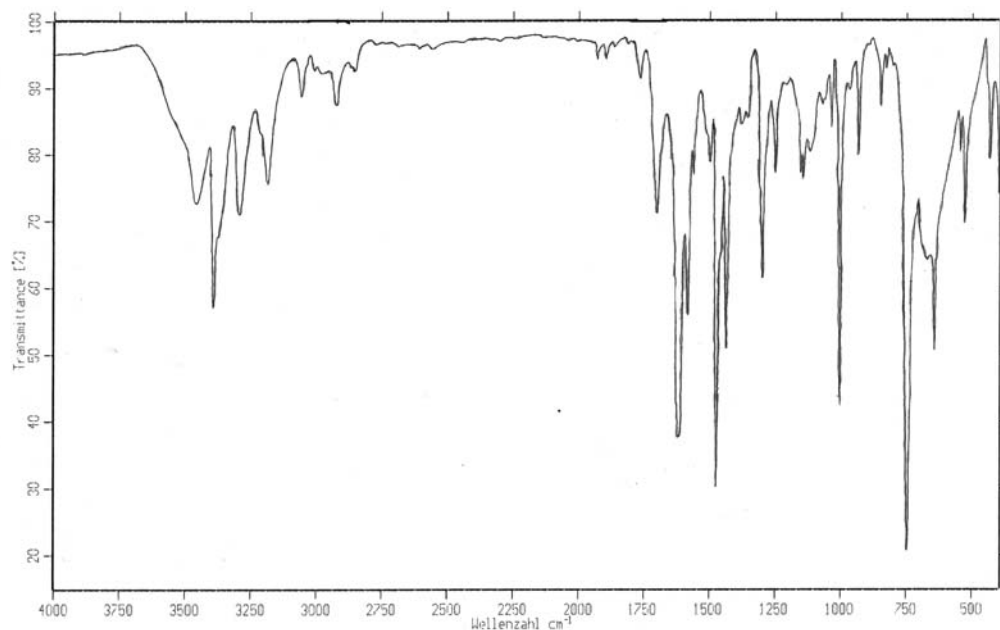


Abb. 4 IR-Spektrum von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

2.2.3 Spektroskopische Charakterisierung von N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Das Massenspektrum von N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien gestaltet sich sehr übersichtlich. Das Signal für das Molekölion bei m/z 488 repräsentiert zugleich den Basispeak des Spektrums. Es weist die für N,N'-Bis(iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadiene charakteristische geringe Anzahl an Fragmentationen auf.

Tab. 5 Massenspektrometrische Daten von N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Fragmentionen	m/z	rel. Int (%)
M ⁺	488	100
[M-I] ⁺	361	46,42
[M/2] ⁺	244	43,55
Tiegeltemperatur: 190°C		Ionisierungsenergie: 15eV

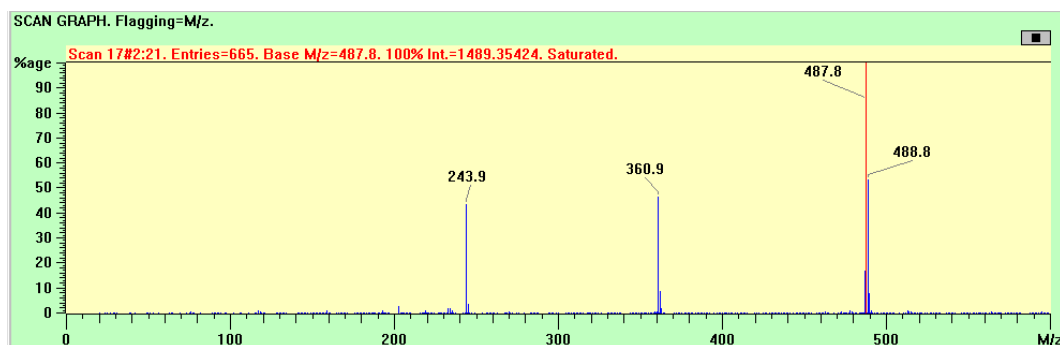
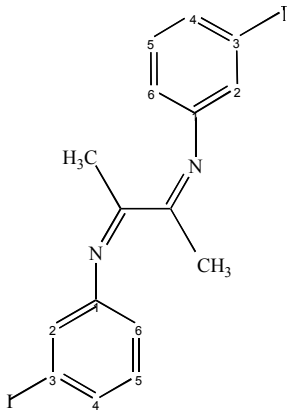


Abb. 5 Massenspektrum von N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Signale der Ringprotonen zu Multipletts aufgespalten. Das Singulett der Methylprotonen weist ein angemessenes Intensitätsverhältnis zu den Multipletts der Ringprotonen auf.

Im ¹H}¹³C-NMR-Spektrum werden alle Kohlenstoffatome als Singulett detektiert. Die Signale sind von geringer Intensität. Die in Tab.6 aufgeführte Zuordnung der Signallagen der Atome des Aromaten erfolgt unter Berücksichtigung des Schweratomeffektes des Iod-Atoms und der mesomeren Effekte der Substituenten.

Tab. 6 NMR-spektroskopische Daten von N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

	Kern	Zuordnung	δ [ppm]
	^1H	-CH ₃ CH _{Ring 6} CH _{Ring 5} CH _{Ring 4} CH _{Ring 2}	2,08 s 6,72 m 7,12 m 7,22 m 7,41 m
	{ ^1H } ^{13}C	CH ₃ -C=N C _{Ring 3} CH _{Ring 6} CH _{Ring 2} CH _{Ring 4} CH _{Ring 5} C _{Ring 1} CH ₃ -C=N	16,42 s 88,93 s 115,73 s 127,21 s 130,05 s 134,38 s 146,74 s 161,21 s
Lösemittel: CDCl ₃		Meßtemperatur: RT	

Zur Ermittlung des IR-Spektrums dient ein KBr-Pressling. Die für die Verbindung signifikanten Banden, wie die $\delta_{\text{oop}}(\text{CH}_{\text{arom.}})$ -Schwingungen bei 869cm^{-1} und 705cm^{-1} , die $\nu(\text{C-I})$ -Streckschwingung und die $\nu(\text{C=N})$ -Streckschwingung konnten detektiert werden und untermauern die anderen spektroskopischen und spektrometrischen Daten der Titelverbindung.

Tab. 7 IR-spektroskopische Daten von N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Zuordnung	Bandenlage [cm^{-1}] (rel. Intensität)
ν (CH _{arom.})	3052 (w)
ν (CH ₃)	2962 (w)
ν (C=N)	1640 (vs)
ν (C=C)	1578 (s)
δ (CH ₃)	1461 (w)
	1361 (w)
ν (C-I)	1059 (s)
δ_{oop} (CH _{arom.})	782 (m)
	705 (m)

2.2.4 Spektroskopische Charakterisierung von N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Der Basispeak im Massenspektrum von N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien entspricht dem Molekülpeak. Der sehr übersichtliche Habitus des Massenspektrums ist von den für N,N'-Bis(iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadiene typischen Signalen geprägt. Das Fragmentation bei m/z 361 entsteht durch Abspaltung von einem Iodatome. Das Fragmentation bei m/z 244 wird durch die Spaltung an der C=C-Doppelbindung hervorgerufen.

Tab. 8 Massenspektrometrische Daten von N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Fragmentionen	m/z	rel. Int (%)
M ⁺	488	100
[M-I] ⁺	361	11,76
[M/2] ⁺	244	52,18

Tiegeltemperatur: 430°C Ionisierungsenergie: 15eV

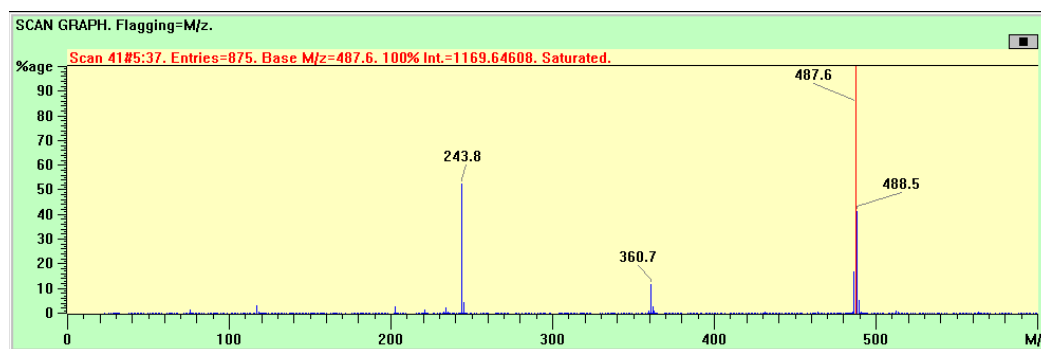
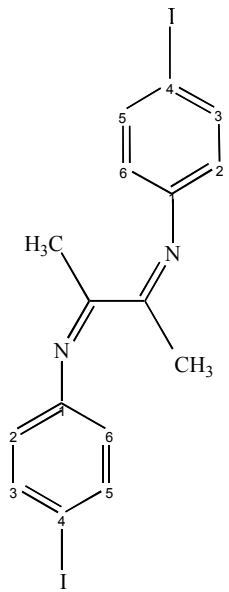


Abb. 6 Massenspektrum von N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Die im ¹H-NMR-Spektrum und im {¹H}¹³C-NMR-Spektrum registrierten Signale, bestätigen die Bildung der Titelverbindung. Die vier Protonen des Phenylringes, die im ¹H-NMR-Spektrum bei 6,67 ppm und 7,73 ppm auftreten, lassen sich zwei Gruppen von Multipletts zuordnen.

Die Signalzuordnung der Atome der Aromaten erfolgte unter Berücksichtigung des Schweratomeffektes und des mesomeren Effektes der Ringsubstituenten. Die Kohlenstoffatome des Aromaten werden im {¹H}¹³C-NMR-Spektrum in Form von vier Singulett detektiert. Das Singulett des Kohlenstoffatoms, welches durch Iod substituiert ist, tritt bei 152,02 ppm auf.

Tab. 9 NMR-spektroskopische Daten von N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

	Kern	Zuordnung	δ [ppm]
	^1H	-CH ₃	2,10 s
		CH _{Ring 2, 6}	6,67 m
		CH _{Ring 3, 5}	7,73 m
	{ ^1H } ^{13}C	CH ₃ -C=N	16,21 s
C _{Ring 4}		82,47 s	
CH _{Ring 2, 6}		122,05 s	
CH _{Ring 3, 5}		138,83 s	
C _{Ring 1}		152,02 s	
	CH ₃ -C=N	161,17 s	
Lösungsmittel:		Meßtemperatur:	
C ₃ D ₆ O		RT	

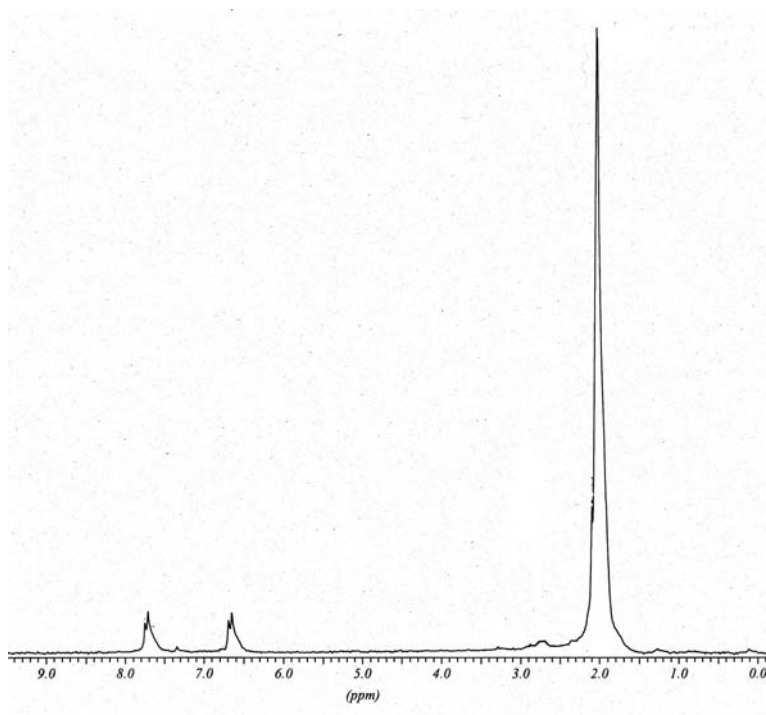


Abb. 7 ^1H -NMR-Spektrum von N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Die mittels IR-Spektroskopie erhaltenen Daten untermauern die bisher aufgeführten spektroskopischen Ergebnisse. Die charakteristische C=N-Streckschwingung liegt bei 1644cm^{-1} . Die Bande bei 837cm^{-1} verweist auf eine Para-disubstitution des Aromaten.

Tab. 10 IR-spektroskopische Daten von N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Zuordnung	Bandenlage [cm^{-1}] (rel. Intensität)
ν (CH _{arom.})	3072 (w)
ν (CH ₃)	2965 (w)
	2921 (w)
ν (C=N)	1644 (s)
ν (C=C)	1573 (w)
δ (CH ₃)	1473 (s)
	1390 (w)
ν (C-I)	1057 (m)
δ_{oop} (CH _{arom.})	837 (s)

2.2.5 Spektroskopische Charakterisierung von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien

Das mit einer Ionisierungsenergie von 15eV und einer Tiegeltemperatur von 160°C aufgenommene Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei m/z 460, sowie das durch Abspaltung von Iod entstandene Ion bei m/z 333. Als weiteres Abbauprodukt entsteht das Ion bei m/z 230. Es entsteht, wie bei den bisher aufgeführten 1,4-Diaza-1,3-butadienen, durch Spaltung der C=C-Doppelbindung.

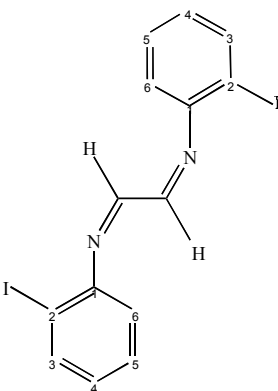
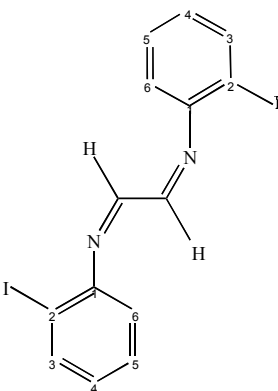
Tab. 11 Massenspektrometrische Daten von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien

Fragmentionen	m/z	rel. Int (%)
M ⁺	460	38,91
[M-I] ⁺	333	100
[M/2] ⁺	230	67,89
Tiegeltemperatur: 160°C		Ionisierungsenergie: 15eV

Im ¹H-NMR-Spektrum sind die vier Signale der aromatischen Protonen zu Multipletts aufgespalten. Das Spektrum weist den erwarteten Habitus auf.

Das protonenkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum weist für alle Kohlenstoffatome ein Singulett auf. Bei höchstem Feld wird das iodsubstituierte Kohlenstoffatom bei 79,64 ppm detektiert. Das Signal bei 161,24 ppm kann dem Kohlenstoffatom des Imingerüsts zugeordnet werden. Die Zuordnung der Signallagen der Atome des Aromaten erfolgt unter Berücksichtigung des Schweratomeffektes des Iod-Atoms und der mesomeren Effekte der Ringsubstituenten. Alle Signale werden im ¹³C-NMR nur mit geringer Intensität detektiert.

Tab. 12 NMR-spektroskopische Daten von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien

	Kern	Zuordnung	δ [ppm]	
		^1H	CH Ring 4 CH Ring 6 CH Ring 5 CH Ring 3 H-C=N	6,59 m 6,81 m 7,36 m 7,72 m 8,17 s
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$		C Ring 2 CH Ring 6 CH Ring 4 CH Ring 5 CH Ring 3 C Ring 1 H-C=N	79,64 s 113,71 s 118,83 s 127,96 s 137,95 s 159,76 s 161,24 s	
Lösungsmittel: CDCl_3		Meßtemperatur: RT		

Die im IR-Spektrum detektierten Banden bestätigen die Entstehung der Titelverbindung. Die für die Verbindungsklasse charakteristische C=N-Streckschwingung liegt bei 1620 cm^{-1} . Die Streckschwingung der Kohlenstoff-Iod-Bindung tritt erwartungsgemäß bei 1059 cm^{-1} auf. Dem entspricht auch die δ_{oop} (CH_{arom.})-Schwingung des Aromaten, die auf eine Ortho-disubstitution verweist.

Tab. 13 IR-spektroskopische Daten von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien

Zuordnung	Bandenlage [cm^{-1}] (rel. Intensität)
ν ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	3057 (w)
ν (CH)	3011 (w)
ν (C=N)	1620 (s)
ν (C=C)	1582 (w)
	1477 (w)
ν (C-I)	1059 (m)
δ_{oop} ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	755 (w)

3. β -Diketone

3.1 Eigenschaften von β -Diketonen

3.1.1 Struktur und Bindungsverhältnisse von β -Diketonen

Im Gegensatz zu einfachen Ketonen liegt bei β -Diketonen das Gleichgewicht der Keto-Enol-Tautomerie auf der Seite der Enolform. Die Bevorzugung der Enolform hat mehrere Ursachen ^[52, 53]. In der Enolform können Wasserstoffbrücken ausgebildet werden (Abb. 7), welche in dem Molekül einen spannungsarmen Sechsring formen. Dies bedeutet eine Stabilisierung des Moleküls, wobei gleichzeitig auch die hohe Ladungsdichte am carbonylischen Sauerstoffatom herabgesetzt wird.

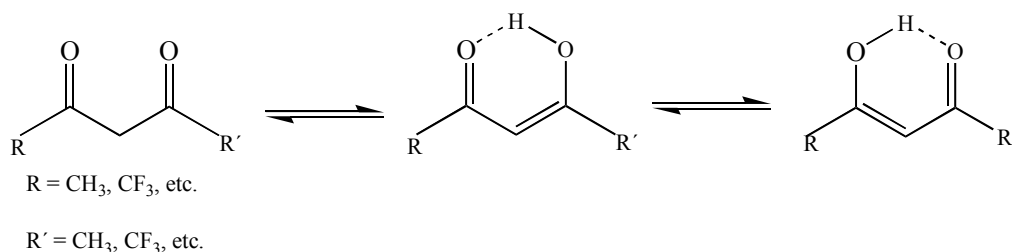


Abb. 8 Keto-Enol-Tautomerie bei β -Diketonen

Desweiteren kann das freie Elektronenpaar am hydroxylischen Sauerstoffatom über die Doppelbindung des Kohlenstoffgerüsts zum Carbonylsauerstoff hin delokalisiert werden, was zu einer Resonanzstabilisierung der Enolform führt (Abb. 9).

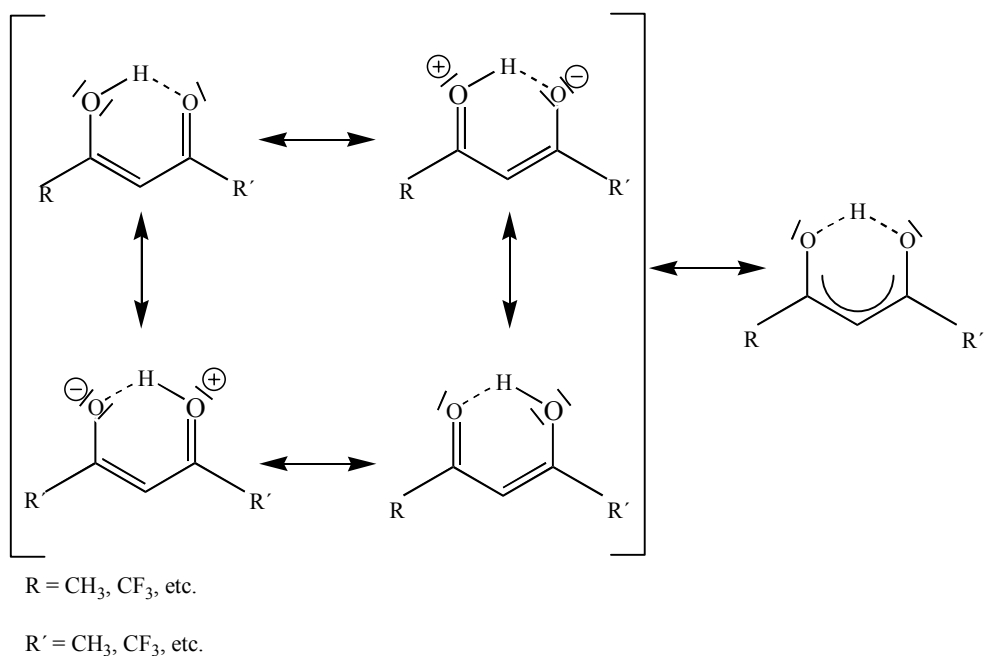


Abb. 9 Resonanzstabilisierung der Enolform bei β -Diketonen

Auch die Substituenten R und R' haben einen Einfluß auf die Gleichgewichtslage. Das ¹H-NMR-Spektrum von Acetylaceton zeigt, daß 84% der Moleküle in der Enolform vorliegen. Im Gegensatz dazu werden im ¹H-NMR-Spektrum von 1,1,1-Trifluoracetylaceton und 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylaceton keine Protonensignale detektiert, die auf die Existenz einer Enolform schließen lassen. Die Bevorzugung der Ketoform wird in diesem Fall durch den starken Elektronenzug der CF₃-Gruppen hervorgerufen ^[54].

Die β -Diketone treten als Komplexligand in Form von einfach geladenen Anionen auf, die durch Abspaltung des hydroxylischen Protons entstehen. Analog zu der Resonanzstabilisierung der Enolform, kann die Bindung zum Metallzentrum in einer Komplexverbindung betrachtet werden. Die freien Elektronenpaare an den

Sauerstoffatomen können mit der Doppelbindung des Kohlenstoffgerüsts in Konjugation treten. Dies führt zu einer resonanzstabilisierten Bindung zwischen Metallzentrum und β -Diketon (Abb. 10). Als Konsequenz daraus ergibt, daß bei β -Diketonen die beiden Sauerstoffatome chemisch äquivalent sind, was spektroskopische Messungen (IR, NMR) bestätigen.

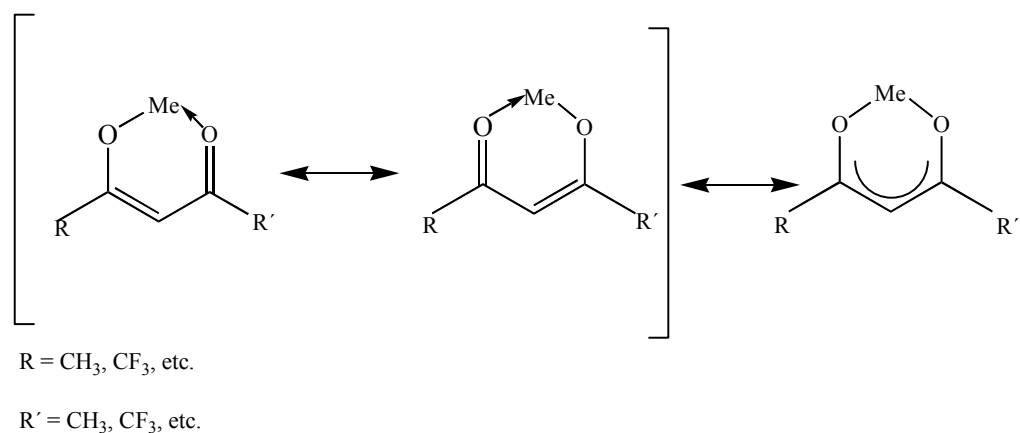


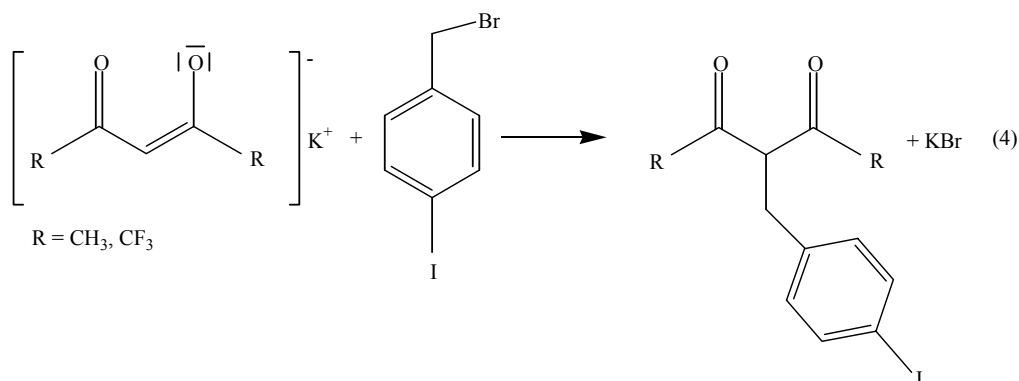
Abb. 10 Resonanzstabilisierung der Metall- β -Diketon-Bindung

Als Fazit ergibt sich aus diesen Betrachtungen, daß sich β -Diketonato-Anionen sehr gut als Chelatliganden eignen, da sie dem koordinierten Zentralmetall zwei Elektronenpaare zur Verfügung stellen.

3.2 Darstellung und Eigenschaften neuer β -Diketone

3.2.1 Synthese

Die im folgenden dargestellte Synthese basiert auf einer Methylierungsreaktion, die entsprechend variiert wurde ^[55]. Die ursprüngliche Reaktion beschreibt eine Methylierung von β -Diketonato-Kalium-Verbindungen mit Methyljodid in THF als Lösemittel. Für die Synthese von 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion wurde der ursprüngliche Syntheseweg verändert und optimiert. Wie in Gleichung 4 beschrieben, wurde die jeweilige β -Diketonato-Kalium Verbindung mit 4-Iodbenzylbromid unter inerten Bedingungen bei 79°C in absolutem Cyclohexan umgesetzt. Nach Entfernen des Lösemittels gelang es, das gewünschte 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion, einen blaß gelben Feststoff, darzustellen. Temperaturerhöhung, bzw. Erniedrigung während der Reaktion bewirken eine Verringerung der Ausbeute. Die Verbindung ist weder luft-, noch hydrolyseempfindlich.



3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung von 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion

Das mit einer Ionisierungsenergie von 15eV und einer Tiegeltemperatur von 110°C aufgenommene Massenspektrum zeigt den Basispeak bei m/z 315, sowie zwei weitere Peaks bei m/z 273 und m/z 217. Der Basispeak wird durch das 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion nach Abspaltung eines Protons hervorgerufen. Der Peak bei m/z 273 weist auf ein Abbauprodukt hin, das durch Abspaltung einer Acetylgruppe vom Produkt entstanden ist. Der Peak, der bei m/z 217 detektiert wird, wird durch ein weiteres Fragment hervorgerufen. Bei diesem Bruchstück handelt es sich um das 4-Iodbenzylradikal.

Tab. 14 Massenspektrometrische Daten von 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion

Fragmentionen	m/z	rel. Int (%)
$[M-H]^+$	315	100
$[M-CH_3CO]^+$	273	23,46
$[I-C_6H_4-CH_2]^+$	217	43,16
Tiegeltemperatur: 110°C		Ionisierungsenergie: 15eV

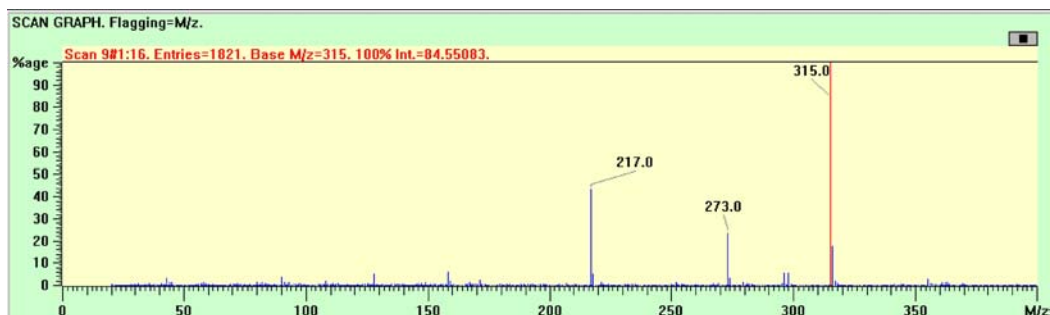


Abb. 11 Massenspektrum von 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion

Die im ^1H -NMR-Spektrum und im $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum registrierten Signale, bestätigen die Bildung der Titelverbindung.

Die Signalzuordnung der NMR-Spektren erfolgt unter Berücksichtigung des Schweratomeffektes und des mesomeren Effektes der Ringsubstituenten.

Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich neben den Protonensignalen des Produktes noch weitere Signale detektieren. Das Singulett bei 2,03ppm ist den Protonen des Lösemittels Acetons zuzuordnen. Ein weiteres kleines Singulett bei 3,65ppm weist auf Verunreinigungen durch das Edukt p-Iodbenzylbromid hin. Die Methylenprotonen des p-Iodbenzylbromid rufen dieses Signal hervor.

Das Singulett bei 1,38 ppm bestätigt eindeutig die Bildung von 3-(p-Iodbenzyl)pentan-2,4-dion, da es durch die Methylenprotonen des Produktes verursacht wird, die eine andere chemische Verschiebung besitzen als die von p-Iodbenzylbromid.

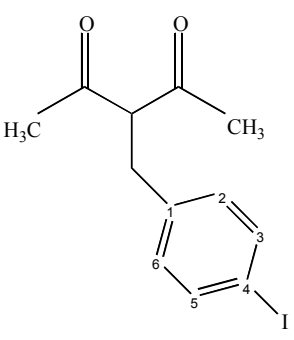
Die vier Protonen des Phenylringes lassen sich zwei Gruppen von Multipletts zuordnen.

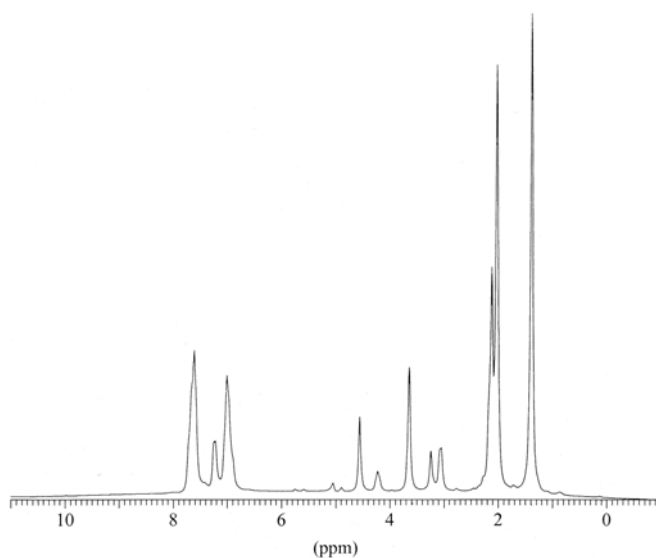
Der Schweratomeffekt des Iod-Atoms wird im $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum durch die starke Hochfeldverschiebung des Signals des Kohlenstoffatoms, an welches das Iod gebunden ist, deutlich. Dieses Kohlenstoffatom tritt bei 108,03ppm in Resonanz.

Bei höherem Feld werden die Methyl-, Methylen-, und Methinkohlenstoffatome detektiert.

Das $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weist für alle Kohlenstoffatome ein Singulett auf. Bei tiefstem Feld erscheint das Signal der carbonylischen Kohlenstoffatome bei 203,15ppm.

Tab. 15 NMR-spektroskopische Daten von 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion

	Kern	Zuordnung	δ [ppm]
		^1H	CH_2
CH_3			2,19 s
CH			3,67 s
$\text{CH}_{\text{Ring 2, 6}}$			7,11 m
$\text{CH}_{\text{Ring 3, 5}}$			7,64 m
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$		CH_2	23,83 s
		CH_3	32,92 s
		CH	37,01 s
		$\text{C}_{\text{Ring 4}}$	108,03 s
		$\text{CH}_{\text{Ring 2, 6}}$	128,92 s
	$\text{CH}_{\text{Ring 3, 5}}$	131,02 s	
	$\text{C}_{\text{Ring 1}}$	137,76 s	
$\text{CH}_3\text{-C=O}$	203,15 s		
Lösemittel: $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}/^1\text{H}$; $\text{CDCl}_3/^{13}\text{C}$		Meßtemperatur: RT	

**Abb. 12** ^1H -NMR-Spektrum von 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion

Die im IR-Spektrum detektierten Banden bestätigen die Entstehung der Titelverbindung. Auffällig sind die beiden sehr breiten Banden zwischen 3094cm^{-1} und 2800cm^{-1} , sowie zwischen 1776cm^{-1} und 1441cm^{-1} . In dem Bereich zwischen 3094cm^{-1} und 2800cm^{-1} überlagern sich die symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der aliphatischen und aromatischen Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen. Die breite Bande zwischen 1776cm^{-1} und 1441cm^{-1} wird durch die Streckschwingungen der Kohlenstoff-Kohlenstoff, sowie der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen, hervorgerufen.

Das IR-Spektrum wurde an Hand eines KBr-Pressling erstellt.

Tab. 16 IR-spektroskopische Daten von 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion

Zuordnung	Bandenlage [cm^{-1}] (rel. Intensität)
ν ($\text{CH}_{\text{arom.}}$, CH , CH_2 , CH_3)	3094-2800 (vs)
ν ($\text{C}=\text{C}$ / $\text{C}=\text{O}$)	1776-1441 (vs)
δ (CH_3)	1380 (s)
ν (C-I)	1039 (m)

3.2.3 Versuch zur Synthese von 3-(p-Iodbenzyl)-1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dion

Die Durchführung der unter 3.2.1 beschriebenen Synthese (Gleichung 4) mit (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)kalium als β -Diketonato-Kalium Verbindung führte nicht zur Darstellung von 3-(p-Iodbenzyl)-1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dion. Trotz vielseitiger Variationen von Lösemittel und Temperatur konnte die gewünschte Verbindung nicht erhalten werden.

4. Silberkomplexe

Da die Struktur der Komplexverbindung die Eigenschaften des Kunststoffes, in welchen sie mittels eines Extruders eingearbeitet wird, stark beeinflusst, ist ein Ziel die Darstellung von verschiedenartigen Silber(I)- und Kupfer(I)-Komplexen. Als Ausgangsmolekül für die Silberverbindungen dient ein Silberkomplex, der relativ luft- und lichtstabil ist und auch bedingte thermische Belastbarkeit aufweist. Es handelt sich dabei um das 1972 erstmalig durch W. Partenheimer und E. H. Johnson dargestellte $(\eta^4\text{-}1,5\text{-COD})\text{Ag}(\text{hfac})$ ^[56].

Im Gegensatz zu seinem Kupferanalogon, dem $(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})(1,1,1,5,5,5\text{-hexafluorpentan-}2,4\text{-dionato})\text{kupfer(I)}$ weist der Silberkomplex eine deutlich geringere Flüchtigkeit auf. Die Ursache darin liegt in der Struktur des Silberkomplexes. Die verminderte Flüchtigkeit dieser Silberverbindung ist darauf zurückzuführen, daß sie nicht, wie durch den Formelnamen suggeriert, monomer vorliegt, sondern, wie 1993 von T. T. Kodas und M. J. Hampden-Smith durch Röntgenstrukturanalyse festgestellt wurde, im festen Zustand eine dimere Struktur aufweist ^[57].

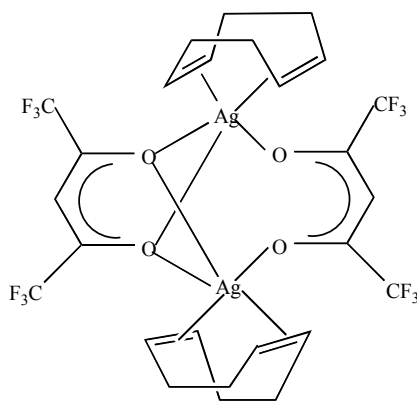


Abb. 13 Formelbild von $\text{Bis}[(\eta^4\text{-}1,5\text{-cyclooctadien})(1,1,1,5,5,5\text{-hexafluorpentan-}2,4\text{-dionato})\text{silber(I)}]$ ^[57]

Bei der in Abb. 13 dargestellten Verbindung ist jedes Silber(I)-Ion an ein 1,5-Cyclooctadien-Molekül koordiniert, welche beide jeweils als η^4 -Liganden fungieren. Die beiden 1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato-Liganden sind auf unterschiedliche Weise an die jeweiligen Silberionen gebunden. Einer der beiden hfac-Liganden wirkt verbrückend zwischen den beiden Silber(I)-Ionen, wohingegen der andere hfac-Ligand sowohl in verbrückender, als auch in chelatisierender Weise koordiniert ist.

Die dimere Struktur des $(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})(1,1,1,5,5,5\text{-hexafluorpentan-2,4-dionato})\text{silber(I)}$ erklärt dessen geringere Flüchtigkeit im Vergleich zum $(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})(1,1,1,5,5,5\text{-hexafluorpentan-2,4-dionato})\text{kupfer(I)}$, welches als Monomer vorliegt. T. T. Kostas und M. J. Hampden-Smith vermuten, daß eine mögliche Ursache für die verschiedenen Strukturen von $(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Ag}(\text{hfac})$ und $(\eta^4\text{-1,5-COD})\text{Cu}(\text{hfac})$ in den unterschiedlichen Ionenradien des Ag(I)-Ions und des Cu(I)-Ions liegt. Mit seinem größeren Ionenradius neigt das Ag(I)-Ion eher zur Dimerisierung oder Oligomerisierung und kann höhere Koordinationszahlen realisieren^[58].

Um der Tendenz der Dimerisierung oder Oligomerisierung entgegen zu wirken, kann man an Stelle des 1,5-Cyclooctadien-Moleküles einen Liganden mit anspruchsvollem Raumbedarf verwenden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll versucht werden, den 1,5-Cyclooctadien-Liganden durch die unter Kapitel 2.2 beschriebenen, iodhaltigen 1,4-Diaza-1,3-butadiene zu ersetzen. Es sollen sowohl die Synthese der $(\text{DAB})\text{Ag}(\text{hfac})$, als auch die der $(\text{DAB})\text{Cu}(\text{hfac})$ - bzw. $(\text{DAB})\text{Cu}(\text{tfac})$ -Komplexe, die in Kapitel 5 näher beschrieben werden, angestrebt werden.

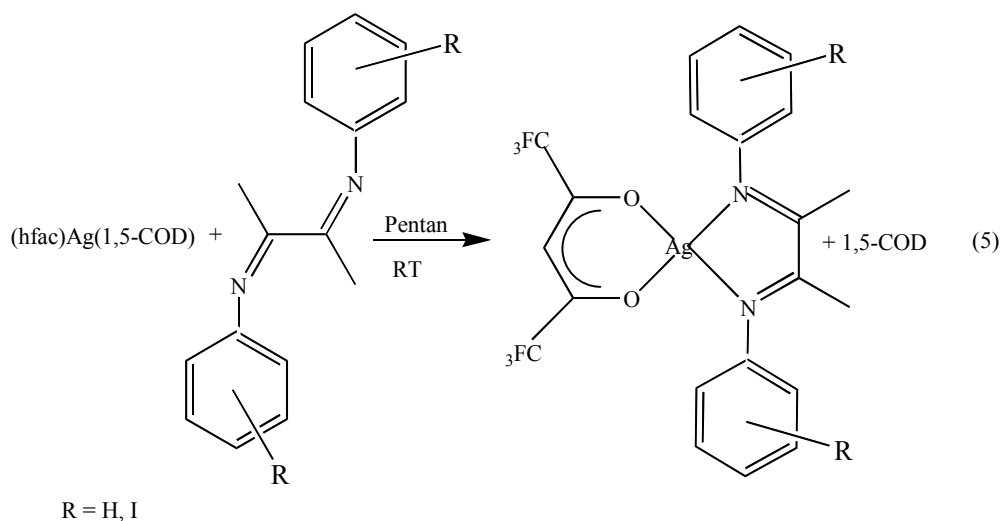
Eine weitere Alternative für einen Neutralliganden der als Ersatz für das 1,5-Cyclooctadien dienen kann, ist durch die Klasse der Isonitrile gegeben.

Ebenso kann auch ein Austausch des 1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato-Liganden durch andere iodhaltige, anionische Liganden vorgenommen werden. Hierfür bieten sich zum einen das unter Kapitel 3. beschriebene 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion und andererseits die 5-Iodsalicylsäure an.

4.1 Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung der neuen (1,4-Diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I)-Komplexe

4.1.1 Synthese und Eigenschaften

Die Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten (1,4-Diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I)-Komplexe erfolgt über eine Ligandenaustauschreaktion, bei der das im $(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})(1,1,1,5,5,5\text{-hexafluorpentan-2,4-dionato})\text{silber(I)}$ enthaltene 1,5-Cyclooctadien durch das jeweilige 1,4-Diaza-1,3-butadien ersetzt wird ^[58].



Die auf diesem Weg dargestellten neuen (1,4-Diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I)-Komplexe sind in Tabelle 17 zusammengefaßt dargestellt. Es sind pulverförmige farblose oder blaß gelbe Feststoffe. Sie sind lichtempfindlich und zersetzen sich langsam unter Einfluß von Luftsauerstoff.

Während der Sublimation dieser Verbindungen tritt direkt Zersetzung ein. Sie sind in polaren Solventien löslich, neigen aber auch zur Zersetzung.

Tab. 17 Dargestellte (1,4-Diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluor-pentan-2,4-dionato)silber(I)-Komplexe und ihre Eigenschaften

	NAME	FARBE	ZERSETZUNGSPUNKT [°C]
R = I (meta)	(1,1,1,5,5,5-Hexafluor-pentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	Blaß gelb	121,6
R = I (para)	(1,1,1,5,5,5-Hexafluor-pentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	farblos	129,3
R = H	(1,1,1,5,5,5-Hexafluor-pentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	Blaß gelb	112,9

4.1.2 Spektroskopische Charakterisierung von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)

Das mit einer Ionisierungsenergie von 20eV und einer Tiegeltemperatur von 180°C aufgenommene Massenspektrum zeigt den Basispeak bei m/z 676. Dieser Peak wird hervorgerufen durch die Abspaltung eines Iodatoms von der Titelverbindung. Der Peak bei m/z 549 liefert den Hinweis darauf, daß auch das zweite Iodatome des Komplexes abgespalten wird. Auch die Fragmentation des N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien-Liganden ohne die beiden Iod-Atome wird bei m/z 234 detektiert. Dieses Fragmentierungsmuster ähnelt dem des freien Liganden. Auch im sehr übersichtlichen Massenspektrum des freien Liganden findet man ein Fragment, das den Liganden abzüglich eines Iodatomes widerspiegelt. Die anderen Peaks lassen sich zu den für die Zielverbindung zu erwartenden Fragmentationen zuordnen.

Tab. 18 Massenspektrometrische Daten von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)

Fragmentationen	m/z	rel. Int (%)
$[M-I]^+$	676	100
$[M-2I]^+$	549	17,14
$[(C_6H_4-N=C-CH_3)_2]^+$	234	3,93
$[C_6H_4-NH_2]^+$	219	37,14
$[C_6H_4]^+$	76	10
Tiegeltemperatur: 180°C		Ionisierungsenergie: 20eV

Die Signale der Ringprotonen erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum in Form von vier Multipletts. Das Singulett bei 5,57ppm wird durch das Proton des 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato-Liganden hervorgerufen. Die Methylgruppe des N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien-Liganden verursacht das Singulett bei 2,11ppm.

Im $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden die Ringkohlenstoffatome als Singuletts detektiert. Die in Tab.19 aufgeführte Zuordnung der Signale erfolgt unter Berücksichtigung des Schweratomeffektes des Iod-Atoms und der mesomeren Effekte der Substituenten. Die Kohlenstoffatome des hfac-Liganden sind im Spektrum nur schwach zu erkennen. Die zusätzliche Abschirmung des Iminkohlenstoffatoms infolge der Komplexierung ist mit $\Delta=-3,87\text{ppm}$ sehr signifikant. Die stark erhöhte Ladungsdichte am Kohlenstoffatom der C=N-Bindung des Imins kann auf die Rückbindung zwischen den Metall-d-Orbitalen und den leeren π^* -Orbitalen des Liganden zurückgeführt werden. Ebenso wird das Kohlenstoffatom C1 des Aromaten mit einer, wenn auch geringeren, Hochfeldverschiebung detektiert. Der Effekt der Hochfeldverschiebung aufgrund der Abschirmung des Iminkohlenstoffatoms infolge der Komplexierung wird auch bei anderen Metall-Diazabutadien-Komplexen beobachtet.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum erbringt durch das scharfe Singulett bei $-76,68\text{ppm}$ den Nachweis einer fluorhaltigen Verbindung, wobei die chemische Verschiebung die acetyliche Position des Fluors bestätigt. Dieses Signal wird durch die Fluoratome des anionischen 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato-Liganden hervorgerufen.

Tab. 19 NMR-spektroskopische Daten von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)

Kern	Zuordnung	δ [ppm]	$\Delta\delta$ Komplex-Ligand [ppm]
^1H	-CH ₃	2,11 s	0,01
	HC(COCF ₃) ₂	5,57 s	-
	CH _{Ring 6}	6,74 m	0,02
	CH _{Ring 5}	7,14m	0,02
	CH _{Ring 4}	7,25 m	0,03
	CH _{Ring 2}	7,50 m	0,09
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	CH ₃ -C=N	16,64 s	0,22
	C _{Ring 3}	89,13 s	0,20
	HC(COCF ₃) ₂	92,03 s	-
	CH _{Ring 6}	115,72 s	-0,01
	COCF ₃	117,34 q	-
	CH _{Ring 2}	127,25 s	0,04
	CH _{Ring 4}	130,58 s	0,53
	CH _{Ring 5}	134,61 s	0,23
	C _{Ring 1}	144,81 s	-1,93
	CH ₃ -C=N	157,34 s	-3,87
COCF ₃	176,37 q	-	
^{19}F	-CF ₃	-76,68 s	
Lösemittel: CDCl ₃		Meßtemperatur: RT	

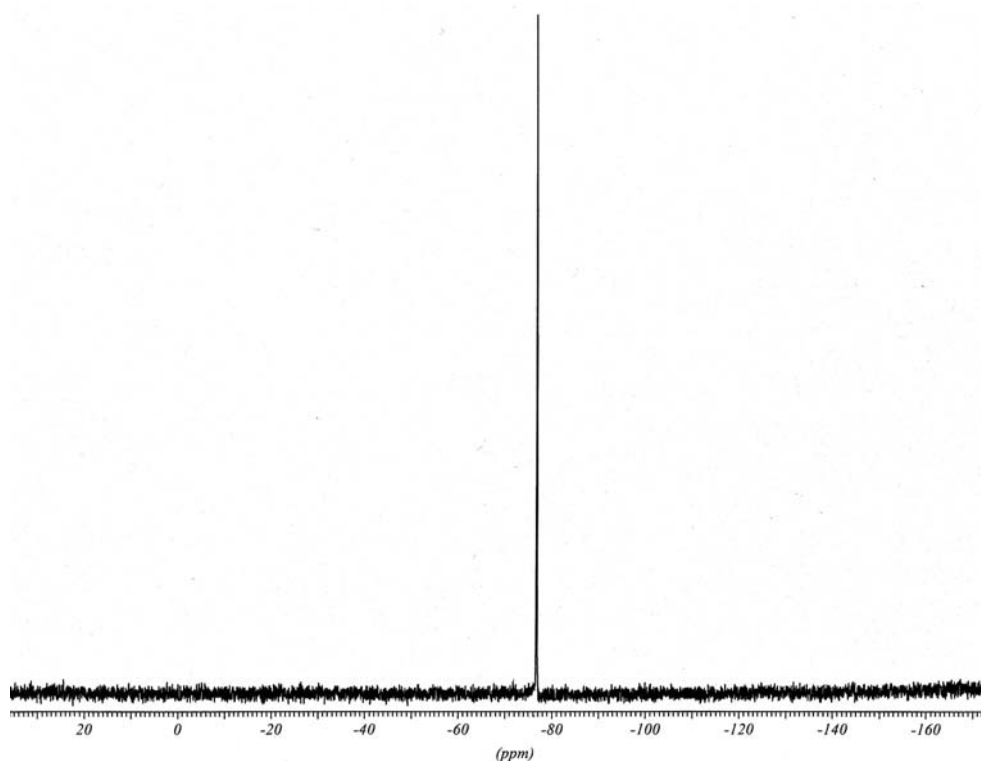


Abb. 14 ^{19}F -NMR-Spektrum von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)

Das IR-Spektrum ist sehr komplex, da in dem wichtigen Bereich zwischen 1700cm^{-1} und 1500cm^{-1} sowohl die Schwingungen der C=O/C=C-Gruppen des 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionat-Anions, als auch die Schwingungen der C=C/C=N-Gruppen des N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien liegen. Die im Ligandenspektrum aufgetretene sehr starke Absorption der C=N-Valenzschwingung bei 1640cm^{-1} tritt im Spektrum des Komplexes in dieser Form nicht mehr auf.

Eine weitere Bande, die durch die C=N-Valenzschwingung hervorgerufen wird, findet man bei 1577cm^{-1} . Aufgrund der Chelatringbildung im Komplex ist zu erwarten, daß Ringpulsationen mit Anteilen von Deformationsschwingungen auftreten, die zu einer Absenkung der Energien der entsprechenden Schwingungen führen und die C=N-Schwingung somit nicht mehr als eine reine Streckschwingung charakterisiert werden

kann. Die mit der Komplexbildung einhergehende Verschiebung zu kleineren Frequenzen kann, neben der Chelatringbildung, auch durch eine Rückbindung der Metall-d-Orbitale in das tieferliegende antibindende π^* -Orbital des Liganden erklärt werden, in deren Folge sich die Bindungsordnung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff erniedrigt. In Tab.20 ist die Zuordnung der IR-Banden dargestellt ^[59].

Tab. 20 IR-spektroskopische Daten von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)

Zuordnung	Bandenlage [cm^{-1}] (rel. Intensität)
ν (CH _{arom.})	3053 (w)
ν (CH ₃)	2961 (w)
ν (C=O / C=C)	1641 (w)
	1566 (s)
	1501 (w)
ν (C=N)	1577 (w)
δ (CH ₃)	1462 (m)
	1362 (m)
ν (C-F)	1260 (m)
	1202 (m)
	1147 (s)
ν (C-I)	1059 (s)
δ_{oop} (CH _{arom.})	782 (m)
	686 (s)

4.1.3 Spektroskopische Charakterisierung von (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I)

Das Massenspektrum der Zielverbindung gestaltet sich recht übersichtlich. Der Basispeak bei m/z 676 wird durch Abspaltung eines Iodatomes vom (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I) hervorgerufen. Desweiteren treten die Signale der beiden Liganden und deren Abbauprodukte auf. Der N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien Ligand zeigt das für diese Verbindungsklasse charakteristische Fragmentierungsverhalten.

Tab. 21 Massenspektrometrische Daten von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)

Fragmentionen	m/z	rel. Int (%)
$[M-I]^+$	676	100
$[4-DAB]^+$	488	63,51
$[4-DAB-I]^+$	361	5,97
$[4-DAB/2]^+$	244	50,32
$[HC(COFC_3)_2]^+$	207	16,34
Tiegeltemperatur: 220°C		Ionisierungsenergie: 15eV

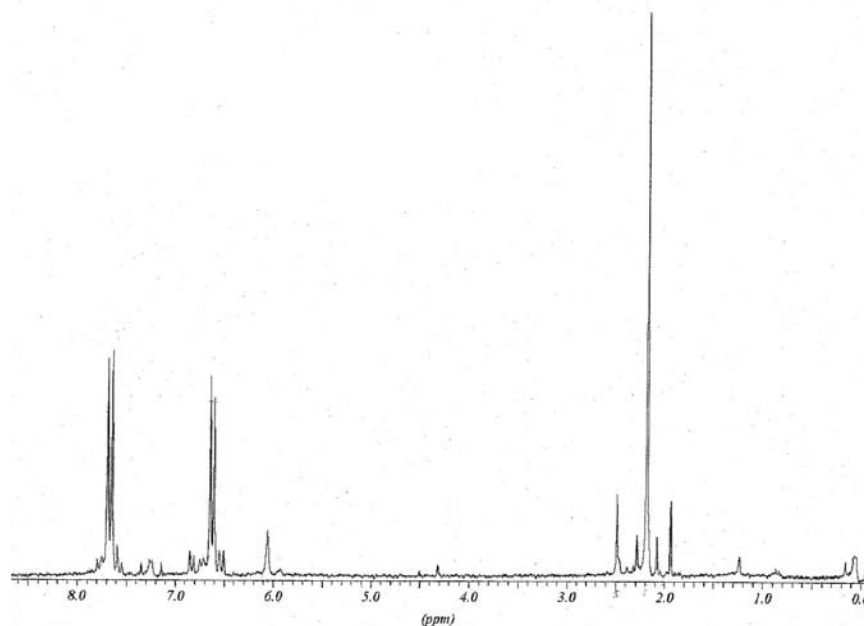


Abb. 15 ^1H -NMR-Spektrum von (1,1,1,5,5,5-Hexafluoropentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien) silber(I)

Im ^1H -NMR-Spektrum der Zielverbindung tritt bei 2,18ppm das Signal der Methylprotonen auf. Das Singulett bei 6,05ppm wird durch das Proton des 1,1,1,5,5,5-Hexafluoropentan-2,4-dionato-Liganden hervorgerufen. Die aromatischen Protonen werden in Form von zwei Multipletts detektiert.

Die in Tab.22 aufgeführte Zuordnung der Signale erfolgt unter Berücksichtigung des Schweratomeffektes des Iod-Atoms und der mesomeren Effekte der Substituenten. Auch beim (1,1,1,5,5,5-Hexafluoropentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)-Komplex tritt der Effekt der Hochfeldverschiebung aufgrund der Abschirmung des Iminkohlenstoffatoms infolge der Silber-Ligand- π -Rückbindung auf. Ebenso wie das Iminkohlenstoffatom, erfährt auch das

C1-Ringkohlenstoffatom eine Hochfeldverschiebung, wobei die Hochfeldverschiebung des Iminkohlenstoffatoms mit $-2,3\text{ppm}$ signifikanter ist. Die Intensität der Signale im $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist nur gering. Die Ringkohlenstoffatome werden als vier Singulett detektiert, was mit der Symmetrie des Aromaten konform geht.

Erwartungsgemäß erscheint im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Singulett bei $-76,79\text{ppm}$, das durch die CF_3 -Gruppen des anionischen Liganden hervorgerufen wird.

Tab. 22 NMR-spektroskopische Daten von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien) silber(I)

Kern	Zuordnung	δ [ppm]	$\Delta\delta$ Komplex-Ligand [ppm]
^1H	$-\text{CH}_3$	2,18 s	0,08
	$\text{HC}(\text{COCF}_3)_2$	6,05 s	-
	$\text{CH}_{\text{Ring 2, 6}}$	6,61 m	0,09
	$\text{CH}_{\text{Ring 3, 5}}$	7,64 m	-0,09
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}$	16,23 s	0,02
	$\text{C}_{\text{Ring 4}}$	89,13 s	0,20
	$\text{HC}(\text{COCF}_3)_2$	92,03 s	-
	COCF_3	117,51 q	-
	$\text{CH}_{\text{Ring 2,6}}$	122,74 s	0,69
	$\text{CH}_{\text{Ring 3,5}}$	138,25 s	-0,58
	$\text{C}_{\text{Ring 1}}$	150,06 s	-1,96
	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}$	158,87s	-2,30
	COCF_3	174,48 q	-
^{19}F	$-\text{CF}_3$	-76,79 s	
Lösungsmittel:		Meßtemperatur:	
CDCl_3		RT	

Im IR-Spektrum des (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)-Komplexes treten zwischen 1700cm^{-1} und 1500cm^{-1} zahlreiche Banden auf. Sowohl die Schwingungen der C=O/C=C-Gruppen des 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato-Anions, als auch die Schwingungen der C=C/C=N- Gruppen des N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien liegen in diesem Bereich.

Eine weitere schwache Bande, die durch die C=N-Valenzschwingung hervorgerufen wird, findet man bei 1573 cm^{-1} . Die Verschiebung der Frequenzen zu kleineren Signallagen geht mit der Komplexierung einher^[59]. Das IR-Spektrum wurde mittels eines KBr-Preßlings erstellt. Die Zuordnung der Signale ist in Tab. 23 dargestellt.

Tab. 23 IR-spektroskopische Daten von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien) silber(I)

Zuordnung	Bandenlage [cm^{-1}] (rel. Intensität)
v (CH _{arom.})	3051 (w)
v (CH ₃)	2964 (w)
v (C=O / C=C)	1701 (w) 1643 (m)
v (C=N)	1573 (w)
δ (CH ₃)	1473 (s) 1356 (m)
v (C-F)	1295 (m) 1206 (m) 1173 (s)
v (C-I)	1056 (m)
δ _{oop} (CH _{arom.})	837 (m)

4.1.4 Spektroskopische Charakterisierung von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)

Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei m/z 551 mit geringer Intensität. Fragmentationen aus dem Abbau des Neutralliganden prägen weitgehend den Habitus des Spektrums. Den Basispeak bei m/z 93 stellt ein Fragment dar, daß durch den Zerfall des Neutralliganden im Massenspektrometer gebildet wurde. Es handelt sich dabei um Anilin.

Tab. 24 Massenspektrometrische Daten von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien) silber(I)

Fragmentationen	m/z	rel. Int (%)
$[M]^+$	551	2,0
$[\text{Ph-DAB}]^+$	236	4,0
$[\text{Ph-DAB}/2]^+$	118	50,67
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^+$	93	100
$[\text{C}_6\text{H}_5]^+$	77	48,67
Tiegeltemperatur: 150°C		Ionisierungsenergie: 20eV

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Zielverbindung werden die aromatischen Protonen mit drei Multipletts registriert. Unter Annahme eines überwiegenden mesomeren Effektes des Phenylringes (+M-Effekt), sind die Ringprotonen in ortho- und para-Stellung stärker abgeschirmt, als die in meta-Stellung. Unter Berücksichtigung dieses Effektes ist eine eindeutige Signalzuordnung möglich. Daraus folgt, daß das Multiplett bei 6,37ppm von den Protonen in ortho-Stellung, und das bei 7,45ppm von den meta-ständigen Protonen verursacht wird. Die para-Protonen treten bei 7,30ppm in Resonanz.

Im protonenentkoppelten Kohlenstoff-NMR-Spektrum weisen die $\Delta\delta$ -Werte zwischen Komplex und N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien-Ligand ein interessantes Phänomen auf. Bedingt durch die Komplexierung kommt es

zur Aufhebung des vorher wirksamen +M-Effektes, da daß dazu benötigte freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms nun die σ -Bindung zum Metall ausbildet. Das führt zu einer verstärkten Entschirmung der ortho- und para-Positionen des Phenylringes, was an den zugehörigen Tieffeldverschiebungen der Signale erkennbar ist. Desweiteren findet eine Hochfeldverschiebung am quartären Ringkohlenstoffatom und am quartären Iminkohlenstoffatom (C=N) statt.

Die Fluoratome der CF₃-Gruppe des 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato-Anions treten bei -76,68ppm in Resonanz.

Tab. 25 NMR-spektroskopische Daten von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien) silber(I)

Kern	Zuordnung	δ [ppm]	$\Delta\delta$ Komplex-Ligand [ppm]
^1H	-CH ₃	2,36 s	0,05
	HC(COCF ₃) ₂	5,58 s	-
	CH _{Ring 2, 6}	6,63 m	0,22
	CH _{Ring 4}	7,30 m	0,06
	CH _{Ring 3, 5}	7,45 m	0,08
{ ^1H } ^{13}C	CH ₃ -C=N	18,24 s	-0,11
	HC(COCF ₃) ₂	94,13 s	-
	COCF ₃	114,54 q	-
	CH _{Ring 2,6}	121,57 s	0,54
	CH _{Ring 4}	125,47 s	0,79
	CH _{Ring 3,5}	128,63 s	-0,34
	C _{Ring 1}	143,57 s	-0,85
	CH ₃ -C=N	159,62 s	-1,81
	COCF ₃	175,24 q	-
^{19}F	-CF ₃	-76,68 s	
Lösungsmittel:		Meßtemperatur:	
CDCl ₃		RT	

Der Habitus der IR-Spektrums der Zielverbindung ist im Bereich zwischen 1700cm^{-1} und 1500cm^{-1} sehr komplex. Grundsätzlich weist das Spektrum alle zu erwartenden Banden auf. Im Gegensatz zum Spektrum des freien Neutralliganden tritt die starke Bande bei 1634cm^{-1} nicht mehr auf. Da aufgrund der Chelatbildung im Komplex die C=N-Schwingung nicht mehr als eine reine Streckschwingung charakterisiert werden kann, wie unter 4.1.2 genauer beschrieben, erfolgt eine Absenkung der Energien der entsprechenden Schwingung^[59]. Dementsprechend findet man eine schwache Bande bei 1592cm^{-1} im IR-Spektrum, das mittels KBr-Preßling aufgenommen wurde.

Tab. 26 IR-spektroskopische Daten von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien) silber(I)

Zuordnung	Bandenlage [cm^{-1}] (rel. Intensität)
v (CH _{arom.})	3062 (w)
v (CH ₃)	2967 (w)
v (C=O / C=C)	1669 (m)
	1604 (w)
	1530 (w)
v (C=N)	1592 (w)
δ (CH ₃)	1483 (w)
	1365 (m)
v (C-F)	1257 (m)
	1209 (m)
	1150 (s)
δ _{oop} (CH _{arom.})	696 (m)

4.1.5 Versuch der Darstellung von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)-(N,N'-bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)

Auf dem unter 4.1.1 beschriebenen Reaktionsweg wurde versucht (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I) darzustellen. Die spektroskopischen Untersuchungen belegten jedoch, daß der Versuch fehlgeschlagen ist.

4.1.6 Versuch der Darstellung (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)

Auch die Synthese von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I) auf dem unter 4.1.1 beschriebenen Reaktionsweg lieferte nicht das gewünschte Produkt. Da es sich bei diesem und bei dem unter 4.1.5 beschriebenen Komplex um Verbindungen handelt, die am Aromaten in meta-Stellung durch Iod substituiert sind liegt die Vermutung nahe, daß ein Zusammenhang zwischen der Ringsubstitution, bzw. der Größe des Substituenten und der Komplexbildung besteht. Es besteht die Möglichkeit, daß die Komplexbildung aufgrund der Größe des Substituenten in meta-Stellung sterisch gehindert wird.

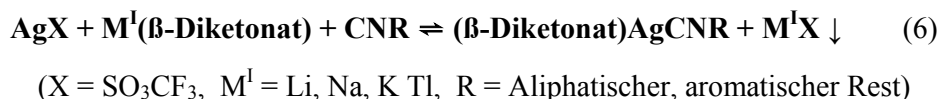
4.2 Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(p-iodphenylisonitril)silber(I)

4.2.1 Synthese und Eigenschaften

Zur Darstellung von β -Diketonato(isonitril)silber(I)-Komplexen sind grundsätzlich zwei Methoden bekannt, die Metathesereaktion und die Säure-Base-Reaktion ^[60].

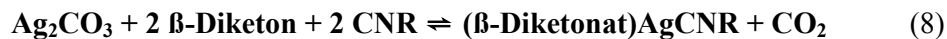
1. Die Metathesereaktion

Ihre Triebkraft erhält die Metathesereaktion aus der hohen Bildungsenthalpie der dabei entstehenden Alkalisalze. Diese Alkalisalze entziehen sich einer Gleichgewichtseinstellung, indem sie aus den unpolaren Lösemitteln, in denen diese Reaktionen durchgeführt werden, in Form eines Niederschlages ausfallen.



2. Die Säure-Base-Reaktion

Im Verlauf einer Säure-Base-Reaktion reagiert eine basische Silber(I)-verbindung, wie z.B. Silberoxid oder Silbercarbonat mit den sauren β -Diketonen in Gegenwart des entsprechenden Isonitrils unter Wasserabspaltung, bzw. Kohlendioxidfreisetzung.



(R = Aliphatischer, aromatischer Rest)

Bei den hier aufgeführten Säure-Base-Reaktionen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, deren Gleichgewicht um so weiter auf der Seite der Produkte liegt, je größer die Säurestärke des eingesetzten β -Diketones ist.

Die Titelverbindung wurde gemäß Gleichung (7) synthetisiert, wobei 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dion als β -Diketon und p-Iodphenylisonitril als Edukte eingesetzt werden.

Das Produkt ist ein farbloses, extrem luft- und lichtempfindliches Pulver, das sich bei 132,3°C zersetzt.

4.2.2 Spektroskopische Charakterisierung von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(p-iodphenylisonitril)silber(I)

Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei m/z 544. Desweiteren ist sein Habitus sehr stark durch die Fragmentierung der Liganden geprägt. Es erfolgt eine Abspaltung des para-ständige Iodatomes vom Neutralliganden. Wenige weitere Fragmente deuten darauf hin, daß das Produkt Verunreinigungen enthält.

Tab. 27 Massenspektrometrische Daten von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(p-iodphenylisonitril)silber(I)

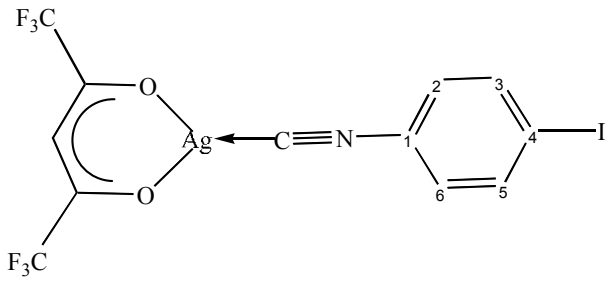
Fragmentionen	m/z	rel. Int (%)
$[M]^+$	544	1,43
$[AgHC(COCF_3)_2]^+$	315	100
$[AgHC(CO)_2CF_3]^+$	245	25,71
$[I-C_6H_4NC]^+$	229	16,43
$[C_6H_4NC]^+$	102	4,29
Tiegeltemperatur: 210°C		Ionisierungsenergie: 20eV

Das Protonenspektrum der Titelverbindung weist die erwarteten Signale auf. Die aromatischen Protonen erscheinen als zwei Multipletts bei 6,83ppm und 7,25ppm und das Methinproton als Singulett.

Im protonenkoppelten Kohlenstoff-NMR-Spektrum liefern die aromatischen Kohlenstoffatome bis auf das Atom C1 nur schwache Signale. Das Isonitril-Kohlenstoffatom und das der CF_3 -Gruppe können nicht detektiert werden. Eine durch die Komplexierung bedingte deutliche Hochfeldverschiebung erfährt das quartäre Ringkohlenstoffatom. Die ortho-Kohlenstoffatome weisen die erwartete Tieffeldverschiebung auf.

Aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit der Verbindung ist es nicht gelungen, ein aussagekräftiges IR-Spektrum zu erhalten.

Tab. 28 NMR-spektroskopische Daten von von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(p-iodphenylisonitril)silber(I)

Kern	Zuordnung	δ [ppm]	$\Delta\delta$ Komplex-Ligand [ppm]
^1H	$\text{HC}(\text{COCF}_3)_2$	6,37 s	-
	$\text{CH}_{\text{Ring 2, 6}}$	6,83 m	-0,03
	$\text{CH}_{\text{Ring 3, 5}}$	7,25 m	0,00
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	$\text{HC}(\text{COCF}_3)_2$	91,88 s	-
	$\text{C}_{\text{Ring 4}}$	95,12 s	-0,39
	$\text{C}_{\text{Ring 1}}$	126,34 s	-1,63
	$\text{CH}_{\text{Ring 2,6}}$	130,05 s	1,57
	$\text{CH}_{\text{Ring 3,5}}$	137,95 s	0,05
	COCF_3	185,49 q	-
Lösemittel: CDCl_3		Meßtemperatur: RT	
			

4.3 Versuch der Synthese von (1,5-Cyclooctadien)(3-(p-Iodbenzyl)pentan-2,4-dionato)silber(I)

In Analogie zum sehr stabilen (η^4 -1,5-Cyclooctadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I) wurde die Synthese von (1,5-Cyclooctadien)(3-(p-Iodbenzyl)pentan-2,4-dionato)silber(I) angestrebt. Die spektroskopischen Ergebnisse können die Darstellung des gewünschten Produktes nicht verifizieren.

4.4 Versuch der Synthese von (1,5-Cyclooctadien)(5-iod-salicylat)-silber(I)

Ein in der Literatur bekannter Komplex mit medizinischem Hintergrund ist das Kupferaspirinat ^[61]. In Anlehnung daran sollte die Synthese von von (1,5-Cyclooctadien)(5-iod-salicylat)silber(I) erfolgen. Die gewünschte Zielverbindung konnte auf dem gewählten Darstellungsweg nicht gewonnen werden.

5. Kupferkomplexe

Im Rahmen dieser Arbeit sollen, wie unter Kapitel 4. bereits erwähnt, sowohl Silber-, als auch Kupfer-Komplexe dargestellt und weitergehend untersucht werden. Die Entscheidung neben den Silberkomplexen auch Kupferkomplexe zu synthetisieren wurde zum einen dadurch beeinflusst, daß Kupfer sowohl im menschlichen Körper vorkommt, als auch, ebenso wie Silber, antiseptische Wirkung hat und somit für eine Anwendung am Menschen ohne das Eintreten toxischer Effekte vorstellbar ist.

Bisher sind schon zahlreiche Kupfer(I)-Komplexe mit 1,4-Diaza-1,3-butadienen als Neutralliganden bekannt. Kupfer(I)-halogenide reagieren in fast allen Solventien mit 1,4-Diaza-1,3-butadienen zu intensiv gefärbten Komplexen. Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Lösemittel und das vorhandenen Anion beeinflussen die Stöchiometrie der Komplexe maßgeblich ^[62].

Bei einigen Komplexen treten Effekte auf, die auf das Vorliegen zweier Komplex-typen in Lösung, dagegen nur einer Form im Festkörper hinweisen. Komplexe mit sperrigen Substituenten können auch im Festkörper verschiedenen Koordinationsformen des Liganden aufweisen.

Ein Beispiel dafür liefert das Bis[μ -chloro-glyoxal]bis-(diisopropylmethylimin)-kupfer(I), welches in Lösung monomer und im Festkörper als Chlor-verbrücktes Dimer (Abb.16) vorliegt.

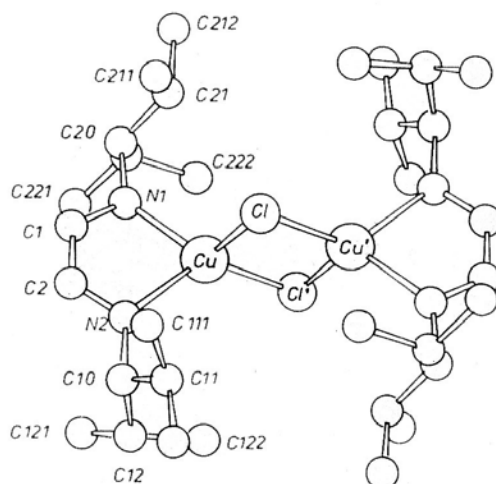


Abb. 16 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Bis[μ -chloro-glyoxal]bis-(diisopropylmethylimin)kupfer(I) ^[62]

Die Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung weist auf eine extrem verzerrte tetraedrische Struktur hin, für die bei Solvataion eine bereitwillige Dissoziation in zwei trigonale Einheiten zu erwarten ist.

Kupfer(I)-Komplexe mit α -Diimin-Liganden haben seit einiger Zeit wieder vermehrte Aufmerksamkeit erlangt, da sie für photoinduzierte Redoxreaktionen einsetzbar sind. Diese Eigenschaft ist für die Speicherung von Solarenergie von Relevanz ^[63].

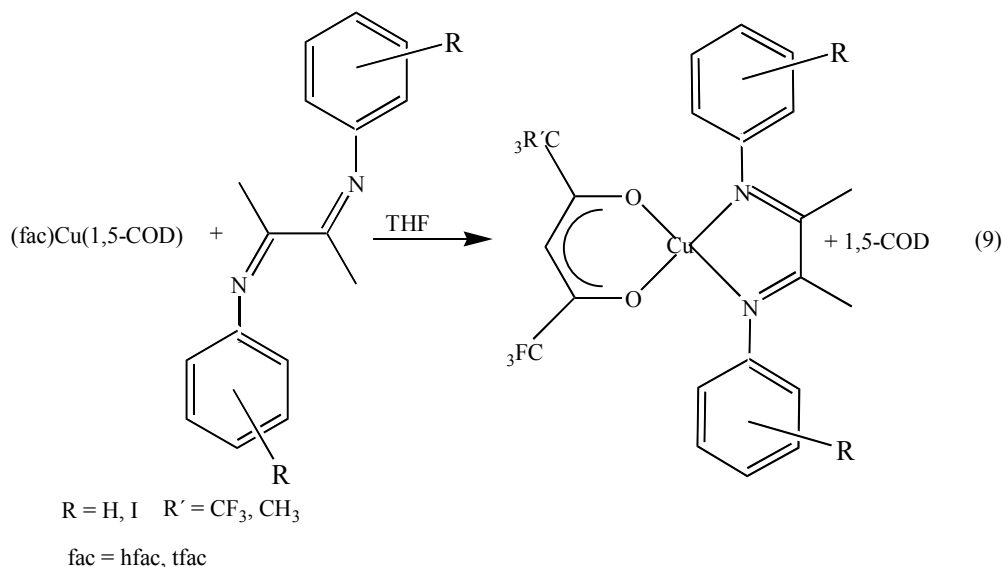
Um einen möglichst optimalen Vergleich zwischen den Silber- und Kupferkomplexen hinsichtlich ihrer Absorption von Röntgenstrahlung zu ermöglichen, werden für die Synthese der neu dargestellten Kupferkomplexe die gleichen iodhaltigen 1,4-Diaza-1,3-butadiene verwendet, die bei der Darstellung der dementsprechenden Silberkomplexe Anwendung gefunden haben.

5.1 Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung der neuen (1,4-Diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)- und (1,4-Diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluor-pentan-2,4-dionato)kupfer(I)-Komplexe

5.1.1 Synthese und Eigenschaften

Die Synthese der Kupferkomplexe erfolgt durch Ligandenaustauschreaktion an (hfac)Cu(COD), bzw. (tfac)Cu(COD), wobei das Dien durch die erstmalig dargestellten iodsubstituierten 1,4-Diaza-1,3-butadiene ausgetauscht wird. Die verwendeten iodsubstituierten 1,4-Diaza-1,3-butadiene sind bessere π -Akzeptoren als 1,5-Cyclooctadien und substituieren deshalb problemlos^[64].

Der positive Reaktionsverlauf lässt sich sehr gut an Hand des Farbwechsels der Reaktionslösung von gelb nach violett, der während der Synthese auftritt, verfolgen.



Bei den synthetisierten Verbindungen handelt es sich um intensiv farbige, pulverförmige Feststoffe. Ihr Farbspektrum reicht von sehr dunklem Violett bis zu hellem Lila. Die Verbindung mit 1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dion als

anionischem Liganden weisen größere Luftstabilität auf als ihre trifluorsubstituierten Analoga, bei denen Zersetzung eintritt, sobald sie mit Luftsauerstoff in Kontakt kommen. In Lösung zeigen diese Verbindungen rasch Anzeichen von Zersetzung, wobei die beste Löslichkeit in polaren Solventien erreicht wird. Bei der Sublimation der Verbindungen tritt deren Zersetzung ein.

Tab. 29 Dargestellte Kupfer(I)-Komplexe und ihre Eigenschaften

	NAME	FARBE	SCHMELZ-/ ZERSETZUNGSPUNKT [°C]
R = I (meta)	(1,1,1,5,5,5-Hexafluor-pentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)	violett	132
R = I (para)	(1,1,1,5,5,5-Hexafluor-pentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)	dunkel violett	140
R = I (meta)	(N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluor-pentan-2,4-dionato)kupfer(I)	hell violett	123
R = I (para)	(N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluor-pentan-2,4-dionato)kupfer(I)	violett	126

5.1.2 Spektroskopische Charakterisierung von (N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)

Das Massenspektrum der Titelverbindung weist zahlreiche Fragmente der Liganden auf. Das Fragmentation bei m/z 678 kann als Reaktionsprodukt von Komplex und Ligandenbruchstück, welches im Massenspektrometer gebildet wurde, gedeutet werden. Das, für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten 1,4-Diaza-1,3-butadiene charakteristische Fragmentierungsverhalten, spiegelt sich im Massenspektrum wider.

Tab. 30 Massenspektrometrische Daten von (N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)

Fragmentionen	m/z	rel. Int (%)
[Cu-3DAB-I] ⁺	678	3,57
[Cu-3DAB] ⁺	552	4,0
[3DAB] ⁺	488	1,2
[3DAB/2] ⁺	244	11,43
[I-C ₆ H ₄ -NH ₂] ⁺	219	28,57
H ₂ fac-CF ₃	139	100
[C ₆ H ₅ -NH] ⁺	92	30,71
CF ₃	69	40
Tiegeltemperatur: 160°C		Ionisierungsenergie: 20eV

Im ¹H-NMR-Spektrum werden wie erwartet vier Multipletts im aromatischen Bereich detektiert. Die Unterschiede zwischen den Signallagen des Komplexes im Vergleich zu denen des freien Liganden sind nicht sehr signifikant.

Auffällig ist die Hochfeldverschiebung des Iminkohlenstoffatoms im protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum, die durch die Komplexierung hervorgerufen wird. Die Ursache dafür liegt in der Erhöhung der Ladungsdichte am Kohlenstoffatom der C=N-Bindung infolge der Rückbindung zwischen den Metall-d-Orbitalen und den leeren π^* -Orbitalen des Iminliganden. Eine deutlich geringere Hochfeldverschiebung erfährt das quartäre Kohlenstoffatom des aromatischen Ringes. Die Intensität der detektierten Signale ist nur sehr gering.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird ein scharfes Singulett detektiert. Dies liefert die Bestätigung dafür, daß eine Verbindung mit nur einer Sorte von Fluoratomen vorliegt.

Die in Tab.31 aufgeführte Zuordnung der Signale erfolgt unter Berücksichtigung des Schweratomeffektes des Iod-Atoms und der mesomeren Effekte der Substituenten.

Tab. 31 NMR-spektroskopische Daten von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)

Kern	Zuordnung	δ [ppm]	$\Delta\delta$ Komplex-Ligand [ppm]
^1H	-CH ₃	2,32 s	0,24
	HC(COCF ₃) ₂	5,58 s	-
	CH _{Ring 6}	7,05 m	0,33
	CH _{Ring 5}	7,25 m	0,13
	CH _{Ring 4}	7,35 m	0,13
	CH _{Ring 2}	7,59 m	0,18
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	CH ₃ -C=N	15,97 s	-0,45
	C _{Ring 3}	88,73 s	-0,20
	HC(COCF ₃) ₂	94,46 s	-
	CH _{Ring 6}	115,87 s	0,14
	COCF ₃	117,92 q	-
	CH _{Ring 2}	127,34 s	0,13
	CH _{Ring 4}	130,03 s	-0,02
	CH _{Ring 5}	134,66 s	0,28
	C _{Ring 1}	145,93 s	-0,81
	CH ₃ -C=N	156,49 s	-4,72
COCF ₃	174,12 q	-	
^{19}F	-CF ₃	-76,68 s	
Lösemittel:		Meßtemperatur:	
CDCl ₃		RT	

Das IR-Spektrum ist sehr komplex, da in dem wichtigen Bereich zwischen 1700cm^{-1} und 1500cm^{-1} sowohl die Schwingungen der C=C/C=N- Gruppen des N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien, als auch die der C=O/C=C-Gruppen des 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionat-Anions liegen. Die ursprünglich im Ligandenspektrum aufgetretene sehr starke Absorption der C=N-Valenzschwingung bei 1640cm^{-1} tritt im Spektrum des Komplexes nicht mehr auf. Die C=O-Valenzschwingung des Diketons wird bei 1671cm^{-1} detektiert.

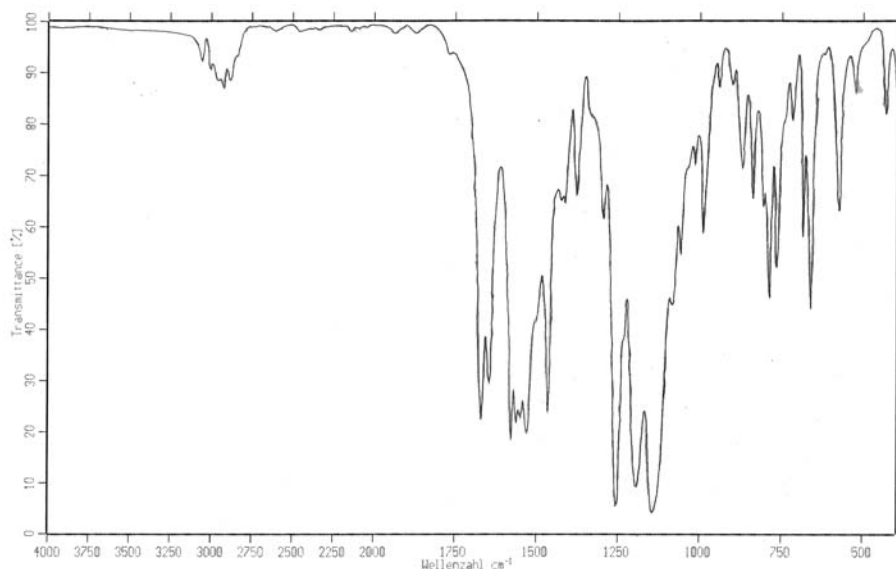


Abb. 17 IR-Spektrum von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)

Eine weitere Bande, die durch die C=N-Valenzschwingung hervorgerufen wird, findet man bei 1563cm^{-1} . Ebenso wie bei den analogen Silberkomplexen ist aufgrund der Chelatringbildung im Komplex ist zu erwarten, daß Ringpulsationen mit Anteilen von Deformationsschwingungen auftreten, die zu einer Absenkung der Energien der entsprechenden Schwingungen führen. Die C=N-Schwingung kann somit nicht mehr als eine reine Streckschwingung charakterisiert werden. Die mit der Komplexierung

einhergehende Verschiebung zu kleineren Frequenzen kann, neben der Chelatringbildung, auch durch eine Rückbindung der Metall-d-Orbitale in das tieferliegende antibindende π^* -Orbital des Liganden erklärt werden, in deren Folge sich die Bindungsordnung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff erniedrigt ^[59].

Die Zuordnung der IR-Banden ist in Tab.32 dargestellt.

Tab. 32 IR-spektroskopische Daten von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)

Zuordnung (KBr-Pressling)	Bandenlage [cm^{-1}] (rel. Intensität)
ν (CH _{arom.})	3057 (w)
ν (CH ₃)	2924 (w)
ν (C=O / C=C)	1671 (s)
	1579 (s)
ν (C=N)	1563 (w)
δ (CH ₃)	1466 (s)
	1380 (m)
ν (C-F)	1256 (s)
	1195 (s)
	1147 (s)
ν (C-I)	1060 (w)
δ_{oop} (CH _{arom.})	789 (m)
	686 (m)

5.1.3 Spektroskopische Charakterisierung von (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)

Der Habitus des Massenspektrums der Zielverbindung gestaltet sich ähnlich dem des (N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I). Auch dieses Spektrum zeigt ein sehr einfaches Fragmentierungsmuster, welches durch die Abbaustufen der Liganden charakterisiert ist. Wie im Massenspektrum des freien Liganden kann auch hier die Spaltung des Neutralliganden an der zentralen C=C-Bindung beobachtet werden.

Tab. 33 Massenspektrometrische Daten von (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)

Fragmentionen	m/z	rel. Int (%)
[Cu-4DAB-I] ⁺	678	15,71
[Cu-4DAB] ⁺	552	23,57
[4DAB] ⁺	488	58,21
[4DAB/2] ⁺	244	11,43
[I-C ₆ H ₄ -NH ₂] ⁺	219	67,14
H ₂ fac-CF ₃	139	83,57
[C ₆ H ₅ -NH] ⁺	92	50
CF ₃	69	100
Tiegeltemperatur: 150°C		Ionisierungsenergie: 20eV

Im ¹H-NMR-Spektrum werden erwartungsgemäß zwei Multipletts im aromatischen Bereich detektiert. Desweiteren treten die Methylprotonen bei 2,32ppm und das Proton des anionischen Liganden bei 5,57ppm in Resonanz.

Im protonenkoppelten Kohlenstoff-NMR-Spektrum ist zu erkennen, daß sowohl das Iminkohlenstoffatom, wie auch das quartäre Ringkohlenstoffatom in der

Komplexverbindung bei höherem Feld erscheinen, als im freien Liganden. Dies steht im Einklang mit den bisher erhaltenen Ergebnissen. Die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum treten nur mit sehr schwacher Intensität auf.

Unter Berücksichtigung der Schweratomeffektes des Iod-Atoms und der mesomeren Effekte der Ringsubstituenten erfolgt die Zuordnung der Signale, die in Tab.34 dargestellt wird.

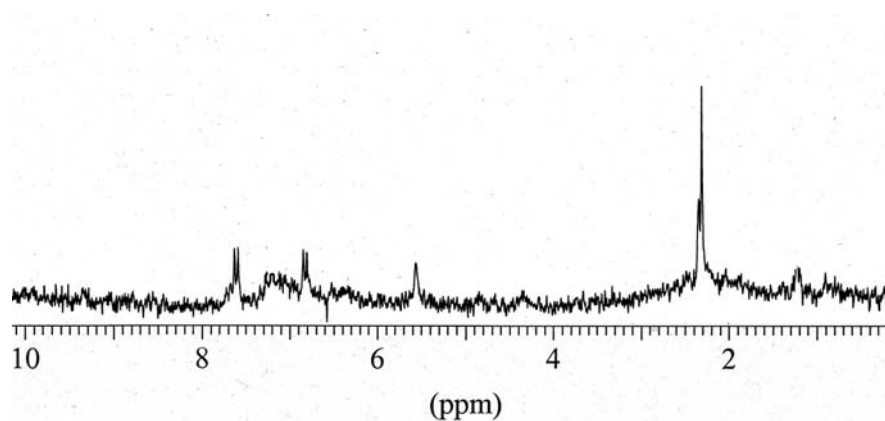


Abb. 18 ^1H -NMR-Spektrum von von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)

Tab. 34 NMR-spektroskopische Daten von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)

Kern	Zuordnung	δ [ppm]	$\Delta\delta$ Komplex-Ligand [ppm]
^1H	$-\text{CH}_3$	2,32 s	0,22
	$\text{HC}(\text{COCF}_3)_2$	5,57 s	-
	$\text{CH}_{\text{Ring 2, 6}}$	6,81 m	0,29
	$\text{CH}_{\text{Ring 3, 5}}$	7,63 m	-0,10
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}$	17,24 s	1,03
	$\text{C}_{\text{Ring 4}}$	82,04 s	-0,43
	$\text{HC}(\text{COCF}_3)_2$	91,87 s	-
	COCF_3	111,44 q	-
	$\text{CH}_{\text{Ring 2,6}}$	123,74 s	1,69
	$\text{CH}_{\text{Ring 3,5}}$	138,95 s	0,12
	$\text{C}_{\text{Ring 1}}$	151,85 s	-0,17
	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}$	160,07 s	-1,10
	COCF_3	175,12 q	-
^{19}F	$-\text{CF}_3$	-76,68 s	
Lösemittel:		Meßtemperatur:	
CDCl_3		RT	

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Singulett für die beiden CF_3 -Gruppen des 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionats.

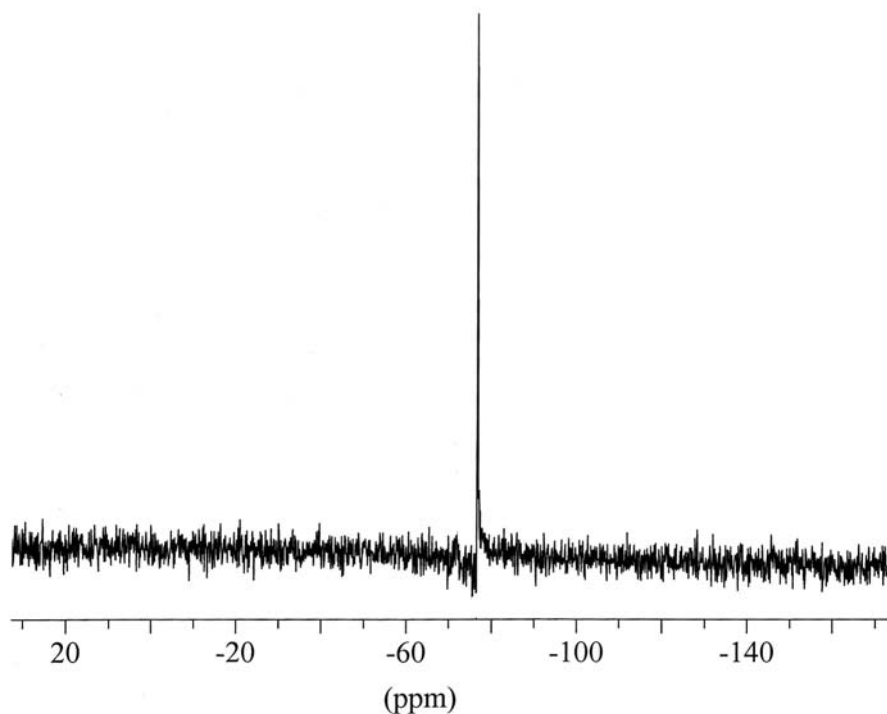


Abb. 19 ^{19}F -NMR-Spektrum von von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)

Im IR-Spektrum der Zielverbindung treten in dem Bereich zwischen 1700cm^{-1} und 1500cm^{-1} sowohl die Schwingungen der C=C/C=N-Gruppen des N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien, als auch die der C=O/C=C-Gruppen des 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionat-Anions auf.

In Analogie zum IR-Spektrum des (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I), wird die ursprünglich im Ligandenspektrum aufgetretene sehr starke Absorption der C=N-Valenzschwingung bei 1644cm^{-1} im Spektrum des Komplexes nicht mehr detektiert.

An Stelle derer wird eine schwache Bande bei 1549cm^{-1} beobachtet, die durch die C=N-Valenzschwingung hervorgerufen wird.

Tab. 35 IR-spektroskopische Daten von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)

Zuordnung	Bandenlage [cm^{-1}] (rel. Intensität)
v (CH ₃)	2924 (w)
v (C=O / C=C)	1671 (s)
	1647 (w)
	1532 (m)
v (C=N)	1549 (w)
δ (CH ₃)	1478 (s)
	1381 (m)
v (C-F)	1256 (s)
	1195 (m)
	1147 (s)
v (C-I)	1058 (w)
δ_{oop} (CH _{arom.})	835 (m)

5.1.4 Spektroskopische Charakterisierung von (N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)

Das Massenspektrums der Zielverbindung weist viele kupferhaltige Fragmente auf. Außerdem spiegelt sich darin die hohe Oxidationsempfindlichkeit der Verbindung wider. Alle kupferhaltigen Fragmente enthalten zweiwertiges Cu²⁺ an Stelle von einwertigem Cu⁺. Die Oxidation der Verbindung kann sowohl während der Probenvorbereitung, als auch innerhalb des Massenspektrometers erfolgen.

Außerdem werden Abbauprodukte der Liganden detektiert. In Analogie zum Massenspektrum des freien Liganden kann auch hier die Spaltung des Neutralliganden an der zentralen C=C-Bindung beobachtet werden.

Tab. 36 Massenspektrometrische Daten von (N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)

Fragmentionen	m/z	rel. Int (%)
[3DAB] ⁺	488	3,57
[Cu(trifac) ₂] ⁺	369	100
[Cu(trifac) ₂ -CH ₃] ⁺	327	55,71
[Cu(trifac) ₂ -CF ₃] ⁺	300	66,43
[3DAB/2] ⁺	244	21,43
[Cu(trifac) ₂ -2CF ₃] ⁺	231	56,43
[Cu(trifac)] ⁺	216	19,29
Htrifac	154	27,14
[Cu(trifac)-CF ₃] ⁺	147	84,29
Htrifac-CH ₃	139	11,43
Htrifac-CF ₃	85	80,07
CF ₃	69	33,57
Tiegeltemperatur: 90°C		Ionisierungsenergie: 20eV

Die im ¹H-NMR-Spektrum registrierten Signale entsprechen den Erwartungen. Für die aromatischen Protonen werden vier Multipletts detektiert. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgt im Protonen-NMR-Spektrum, ebenso wie im protonen-entkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum unter Berücksichtigung des Schweratomeffektes des Iod-Atoms und der mesomeren Effekte der Ringsubstituenten.

Tab. 37 NMR-spektroskopische Daten von (N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)

Kern	Zuordnung	δ [ppm]	$\Delta\delta$ Komplex-Ligand [ppm]
^1H	$\text{CH}_3\text{-C=N}$	2,16 s	0,08
	$\text{CH}_3\text{-CO}$	2,35 s	-
	$\text{HC}(\text{COCF}_3)_2$	5,58 s	-
	$\text{CH}_{\text{Ring 6}}$	6,81 m	0,29
	$\text{CH}_{\text{Ring 5}}$	7,14 m	0,02
	$\text{CH}_{\text{Ring 4}}$	7,24 m	0,02
	$\text{CH}_{\text{Ring 2}}$	7,49 m	0,08
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	$\text{CH}_3\text{-C=N}$	16,84 s	0,42
	$\text{CH}_3\text{-CO}$	18,43 s	-
	$\text{C}_{\text{Ring 3}}$	88,96 s	0,03
	$\text{HC}(\text{COCF}_3)_2$	94,73 s	-
	$\text{CH}_{\text{Ring 6}}$	115,81 s	0,08
	COCF_3	118,24 q	-
	$\text{CH}_{\text{Ring 2}}$	127,34 s	0,13
	$\text{CH}_{\text{Ring 4}}$	130,03 s	-0,02
	$\text{CH}_{\text{Ring 5}}$	134,54 s	0,16
	$\text{C}_{\text{Ring 1}}$	144,82 s	-1,92
	$\text{CH}_3\text{-C=N}$	159,83 s	-1,38
	COCF_3	184,97 q	-
^{19}F	$-\text{CF}_3$	-79,59 s	
Lösungsmittel:		Meßtemperatur:	
CDCl_3		RT	

Im $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Titelverbindung tritt das gleiche Phänomen auf, wie im analogen (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I). Durch die Komplexierung erfahren das quartäre Ringkohlenstoffatom und das Imin-Kohlenstoffatom eine Hochfeldverschiebung, deren Ursache in der Erhöhung der Ladungsdichte am Kohlenstoffatom der C=N-Bindung infolge der Rückbindung zwischen den Metall-d-Orbitalen und den leeren π^* -Orbitalen des Iminliganden liegt. Die Intensität der detektierten Signale ist nur sehr gering.

Die Fluoratome der CF_3 -Gruppe des 1,1,1-Trifluorpentan-2,4-dionato-anions treten im ^{19}F -NMR-Spektrum bei $-79,59\text{ppm}$ in Resonanz.

Das IR-Spektrum, welches mittels eines KBr-Presslings aufgenommen wurde, steht im Einklang mit den anderen spektroskopischen und spektrometrischen Ergebnissen. Die Bande bei 1640cm^{-1} erscheint zwar auch im Spektrum des (N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I), ist jedoch deutlich schwächer als im Spektrum des freien Liganden. Neben den C=O-Streckschwingungen werden auch zahlreiche C-F-Streckschwingungen detektiert.

Tab. 38 IR-spektroskopische Daten von (N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)

Zuordnung (KBr-Pressling)	Bandenlage [cm^{-1}] (rel. Intensität)
ν (CH _{arom.})	3052 (w)
ν (CH ₃)	2963 (w)
ν (C=O / C=C)	1686 (w)
	1640 (m)
	1577 (w)
	1553 (w)
	1530 (w)
	1462 (m)
δ (CH ₃)	1361 (w)
	1263 (w)
ν (C-F)	1226 (m)
	1202 (s)
	1130 (m)
	1059 (w)
ν (C-I)	1059 (w)
δ_{oop} (CH _{arom.})	782 (m)
	704 (m)

5.1.5 Spektroskopische Charakterisierung von (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)

Das Massenspektrums der Titelverbindung weist sehr große Ähnlichkeit mit dem Massenspektrum des (N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I) auf.

Auch in diesem Massenspektrum spiegelt sich die hohe Oxidationsempfindlichkeit der Verbindung dadurch wider, daß alle kupferhaltigen Fragmente zweiwertiges Cu^{2+} an Stelle von einwertigem Cu^+ enthalten. Ebenso wird die für den Iminliganden charakteristische Spaltung an der zentralen C=C-Bindung beobachtet.

Desweiteren werden die Signale der Abbauprodukte des anionischen Liganden detektiert.

Tab. 39 Massenspektrometrische Daten von (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)

Fragmentionen	m/z	rel. Int (%)
[4DAB] ⁺	488	24,29
[Cu(trifac) ₂] ⁺	369	100
[Cu(trifac) ₂ -CH ₃] ⁺	327	52,12
[Cu(trifac) ₂ -CF ₃] ⁺	300	64,29
[4DAB/2] ⁺	244	51,43
[Cu(trifac) ₂ -2CF ₃] ⁺	231	54,29
[Cu(trifac)] ⁺	216	18,57
Htrifac	154	20,07
[Cu(trifac)-CF ₃] ⁺	147	83,57
Htrifac-CH ₃	139	9,29
Htrifac-CF ₃	85	61,43
CF ₃	69	26,43
Tiegeltemperatur: 115°C		Ionisierungsenergie: 20eV

Die postulierte Titelverbindung kann durch die im ^1H -NMR-Spektrum detektierten Signale bestätigt werden. Das Spektrum weist die charakteristischen chemischen Verschiebungen für die zwei aromatischen Multipletts bei 6,55ppm und 7,65ppm auf. Die Methylgruppe des Neutralliganden wird bei 2,12ppm und die des 1,1,1-Trifluorpentan-2,4-dionats bei 2,33ppm detektiert.

Im protonenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum führt die Komplexbildung zu einer Hochfeldverschiebung des quartären Imin-Kohlenstoffatoms und des quartären Ringkohlenstoffatoms. Die Kohlenstoffatome C2 und C6 der Aromaten erfahren eine Entschirmung, die durch die starke Tieffeldverschiebung der Signale erkennbar ist. Mit der Komplexbildung kommt es zur Aufhebung des zuvor wirksamen +M-Effektes, da das dazu benötigte freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms des Iminliganden nun die σ -Bindung zum Metall ausbildet und dadurch verstärkt die ortho-Positionen des Aromaten entschirmt. Die Signale im ^{13}C -NMR werden nur schwach detektiert.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum erbringt durch das scharfe Singulett bei -77,90ppm den Nachweis einer fluorhaltigen Verbindung, wobei die chemische Verschiebung die acetylige Position des Fluors bestätigt.

Tab. 40 NMR-spektroskopische Daten von (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)

Kern	Zuordnung	δ [ppm]	$\Delta\delta$ Komplex-Ligand [ppm]
^1H	$\text{CH}_3\text{-C=N}$	2,12 s	0,02
	$\text{CH}_3\text{-CO}$	2,33 s	-
	$\text{HC}(\text{COCF}_3)_2$	5,59 s	-
	$\text{CH}_{\text{Ring 2, 6}}$	6,55 m	0,03
	$\text{CH}_{\text{Ring 3, 5}}$	7,65 m	-0,08
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	$\text{CH}_3\text{-C=N}$	17,83 s	1,62
	$\text{CH}_3\text{-CO}$	23,31 s	-
	$\text{C}_{\text{Ring 4}}$	82,53 s	0,06
	$\text{HC}(\text{COCF}_3)_2$	92,54 s	-
	COCF_3	108,42 q	-
	$\text{CH}_{\text{Ring 2,6}}$	126,01 s	3,69
	$\text{CH}_{\text{Ring 3,5}}$	138,91 s	0,08
	$\text{C}_{\text{Ring 1}}$	150,98 s	-1,04
	$\text{CH}_3\text{-C=N}$	160,05 s	-1,12
	COCF_3	174,23 q	-
^{19}F	$-\text{CF}_3$	-77,90 s	
Lösungsmittel:		Meßtemperatur:	
CDCl_3		RT	

Das IR-Spektrum von (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I) weist im Bereich von 1356cm^{-1} bis 1137cm^{-1} zahlreiche Banden für die C-F-Streckschwingung auf. Die Absorption der C=N-Valenzschwingung des freien Liganden kann nicht nachgewiesen werden. Statt dessen liegt eine Bande bei 1587cm^{-1} , die als C=N-Streckschwingung interpretiert werden kann. Diese Zuordnung steht im Einklang mit der im IR-Spektrum der analogen hfac-Verbindung anzutreffenden Absorption bei 1549cm^{-1} .

Tab. 41 IR-spektroskopische Daten von (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)

Zuordnung	Bandenlage [cm^{-1}] (rel. Intensität)
v (CH _{arom.})	3051 (w)
v (CH ₃)	2964 (w)
v (C=O / C=C)	1684 (s)
	1610 (s)
v (C=N)	1587 (m)
δ (CH ₃)	1474 (s)
	1390 (w)
v (C-F)	1356 (s)
	1307 (s)
	1206 (s)
	1157 (s)
	1137 (s)
v (C-I)	1056 (m)
v (C-N)	1029 (w)
	1002 (s)
δ _{oop} (CH _{arom.})	837 (s)

6. Polymere in der Medizin

6.1 Historische Entwicklung und Eigenschaften von Herzkathetern

Seit den 50er Jahren werden Kunststoffe großtechnisch hergestellt. In den 60er Jahren begann ihre Anwendung in der Medizin als Biomaterialien in Form von Einmalartikeln, wie z.B. Spritzen. Dabei ist als signifikanter Fortschritt zu werten, daß eine Infektion infolge nicht ausreichender Sterilität der wiederverwendbaren Artikel aus Glas und metallischen Werkstoffen durch den Einsatz von sterilen Einmalartikeln deutlich reduziert werden konnte. Seit jener Zeit nahm der Einsatz und die Entwicklung der Kunststoffe allgemein, aber auch hinsichtlich medizinischer Produkte rasant zu. Als medizinische Produkte bezeichnet man sterile Gegenstände, die direkt oder als Hilfsmittel klinisch eingesetzt werden, um Krankheiten bzw. Leiden zu heilen oder zu lindern.

Kunststoffe, die mit dem Körper direkt in Kontakt kommen oder die in den Körper eingesetzt werden, sogenannte Biomaterialien, haben inzwischen eine Vielzahl von Anwendungsbereichen. Neben den erwähnten Spritzen, sind sie in Implantaten, wie z.B. Gelenkersätzen, Knochenersatzmaterial und Zahnfüllmaterial, in Kontaktlinsen, oder aber auch in Gefäßkathetern, die unter anderem zur Herzkatheterisierung benötigt werden, sogenannten Herzkathetern, anzufinden.

Die Anforderungen, die heute an Gefäßkatheter zu stellen sind, haben sich an denjenigen zu orientieren, die man bezüglich der verwendeten Materialien an Implantate stellt. Das bedeutet, daß ein Kathetermaterial grundsätzlich gewebefreundlich sein muß. Es darf keine Bestandteile enthalten, die im Gewebe Reizungen hervorrufen oder herausgelöst und mit dem Blutstrom verteilt werden. Desweiteren sollte im Kontakt mit Blut der natürliche Gerinnungsvorgang des Blutes nicht oder so wenig wie möglich induziert werden. Außerdem sollten die mechanischen Eigenschaften und die Oberflächengüte unverändert bleiben. Der Kunststoff selbst oder dessen Begleit- oder Verarbeitungshilfsstoffe dürfen keine toxischen Reaktionen im Organismus auslösen. Desweiteren soll der Kunststoff, ohne Schaden zu nehmen, sterilisierbar sein.

Das erste Material, das in größerem Umfang zur Herstellung von Gefäßkathetern verwandt wurde, war das Polyvinylchlorid. Die Fortschritte in der Kunststofftechnologie haben dieses traditionelle Schlauchmaterial inzwischen weitgehend verdrängt. Bei der Entwicklung neuer Kathetermaterialien orientierte man sich an seinen spezifischen Eigenschaften.

Einerseits sollten die anwendungsbezogenen Eigenschaften erhalten und falls möglich, verbessert werden, andererseits sollten die sicherheitsbezogenen Eigenschaften im Hinblick auf die Biokompatibilität und Thrombogenität deutlich optimiert werden. Die neuen Kathetermaterialien sollen demzufolge möglichst inert sein und dürfen keine chemischen Substanzen an das umgebende Medium abgeben.

Die Freisetzung solcher anorganischer oder organischer Bestandteile wie Antioxidantien, Stabilisatoren, Katalysatoren, Kleber und Weichmacher stellt einen multifaktoriellen Diffusionsprozeß dar. Dieser ist von verschiedenen Faktoren wie Temperatur, Ausrichtung der Polymerketten, intermolekularen Kräften wie hydrophoben, adhäsiven und elektrostatischen Wechselwirkungen sowie den chemisch-physikalischen Eigenschaften der mit den Katheteroberflächen in Kontakt tretenden Medien und der Therapiedauer abhängig.

Das Freisetzen von Bestandteilen des Kathetermaterials kann nicht nur unerwünschte Nebenerscheinungen hervorrufen, sondern auch die physikalischen Eigenschaften des Katheters verändern.

Im Laufe der Entwicklung wurden unter Berücksichtigung der aufgeführten Voraussetzungen ausgehend vom Polyvinylchlorid auch Polyethylen, Silicon, diverse Fluorpolymere und zuletzt auch Polyurethan als Material zur Herstellung von Gefäßkathetern eingesetzt. Nach dem heutigen Kenntnisstand weisen Polyurethane im Bezug auf die mechanischen Eigenschaften, hierbei insbesondere der Flexibilität, die Biokompatibilität und die Thrombogenität die günstigsten Eigenschaften auf^[65, 66].

6.2 Herstellung von Herzkathetern

Die Herstellung von Herzkatheterschläuchen erfolgt im Extrusionsverfahren. Der Extruder (Abb.20) hat die Aufgabe, den als Pulver oder Granulat aufgegebenen Rohstoff zu fördern, zu verdichten, dabei zu entlüften oder zu entgasen, aufzuschmelzen, homogen zu mischen und schließlich in der Düse zu formen. Dazu sind grundsätzlich sowohl Ein- als auch Mehrschneckenextruder geeignet. Die Schnecken arbeiten dann gleich- oder gegenläufig und können ein- bzw. zweigängig sein.

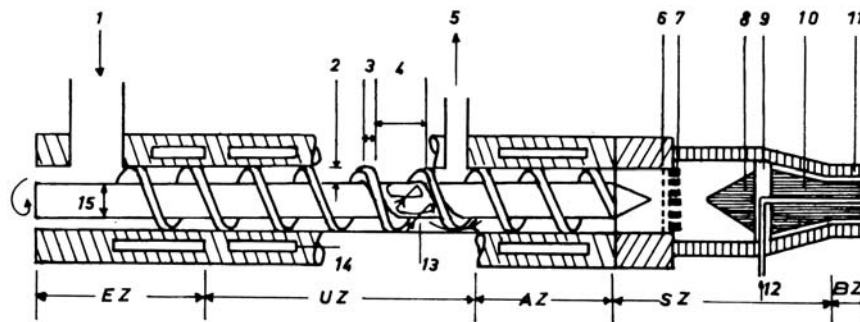


Abb. 20 Schematische Darstellung eines Einschneckenextruders mit Längsspritzkopf

1 Einfüllöffnung, 2 Gangtiefe, 3 Stegbreite, 4 Steilheit, 5 Entgasungsvorrichtung, 6 Sieb, 7 Lochscheiben (Brecher), 8 Verdränger, 9 Dornhalter, 10 Dorn, 11 Hülse (Mundstück), 12 Stützluft, 13 Strömungsverlauf (schematisch), 14 Heiz- oder Kühlelemente, 15 Rotordurchmesser; EZ Einzugszone; UZ Umwandlungszone; AZ Ausstoßzone (Meteringzone); SZ Schmelzzone; BZ Bügelzone (Profilierungszone)^[66]

Die Extruder bieten die verfahrenstechnisch wertvolle Möglichkeit, den Gegendruck in der Schmelze und die Massetemperatur am Schneckenausgang zu messen. Dadurch beherrscht man reproduzierbar die beiden wichtigsten Parameter einer jeden Kunststoffverarbeitung: Druck und Temperatur.

Eine komplette Schlauchextrusionsanlage zur Herstellung medizinischer Katheter besteht der Reihe nach aus einem Extruder mit Rohrwerkzeug, Kalibrierdüse, Kühlbad, Dickenmeßgerät, evtl. einem Signiergerät, Abzug und automatischer Schneid- und Stapelvorrichtung oder einer Aufwickleinheit.

Um das Polyurethan in einen plastischen Zustand zu versetzen und eine homogene Schmelze mit gleichmäßiger Temperatur am Extruderausgang zu erhalten, muß es erwärmt, geschmolzen, komprimiert und geschert werden. Gut geeignet für eine Polyurethanextrusion sind Polyethylenschnecken mit einem Kompressionsverhältnis von 3 : 1, welche in drei Zonen (Einzugs-, Kompressions- und Pumpzone) eingeteilt sind. Die verwendeten Düsen sollten oberflächenpoliert und äußerst strömungsgünstig sein, um Materialaufenthalte zu vermeiden. Die Düsentemperatur sollte 5 – 10°C über der Massetemperatur sein, um einen optimalen Oberflächenglanz zu erzielen.

Damit ein medizinischer Katheterschlauch einen guten Kontrast unter dem Röntgenschirm bietet, kann dem Basispolymer entweder ein in der Medizin übliches Kontrastmittel wie Bariumsulfat, Wismutcarbonat oder metallisches Wolframpulver direkt beigemischt werden, oder es können mit Hilfe eines Beistellextruders ein oder mehrere Kontraststreifen, die z.B. Metallnetze beinhalten, direkt in die Schlauchwand eingebettet werden. Die Einarbeitung von üblichen Kontrastmitteln kann im Gegensatz zu den lediglich partiell eingebetteten Kontraststreifen zu einer wesentlich höheren Oberflächenrauigkeit führen, die thrombogene Wirkung besitzt^[65, 66].

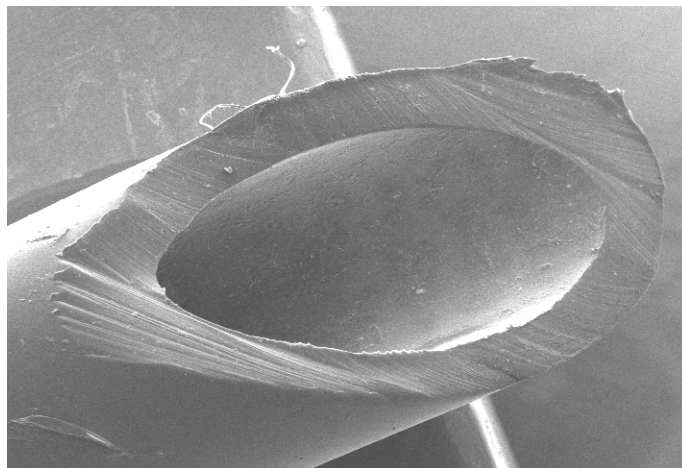


Abb. 21 REM- Aufnahme eines Katheters ohne Metallnetz^[67]

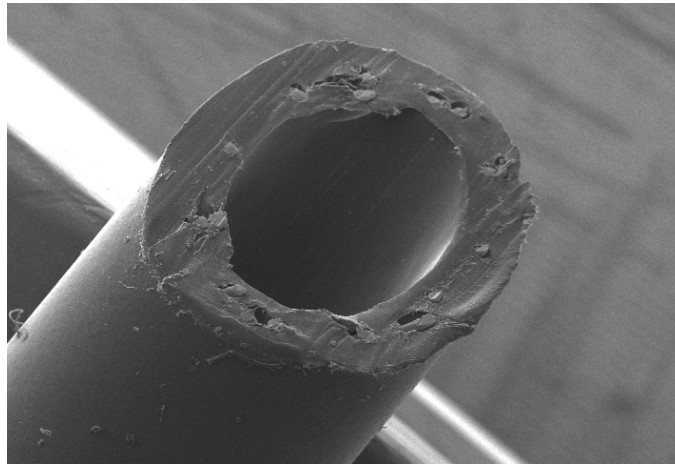


Abb. 22 REM- Aufnahmen eines Katheters mit Metallnetz ^[68]

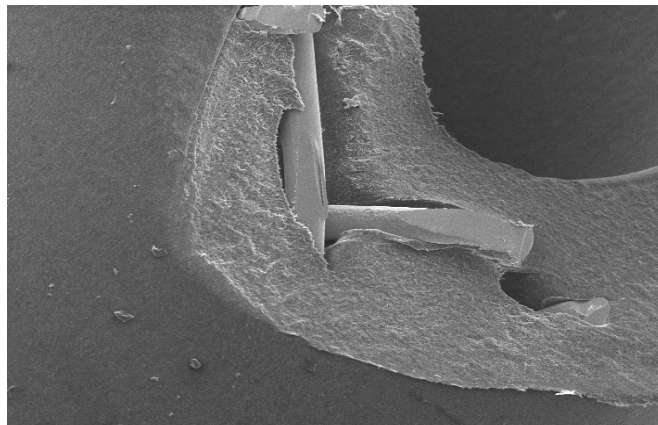


Abb. 23 REM- Aufnahmen eines Katheters mit Metallnetz ^[68]

6.3 Das Herz und der Herzkatheterismus

Der Herzkatheterismus stellt eine Methode zur Untersuchung des Herzens dar. Das Herz ist ein Hohlmuskel, dessen Größe etwa der Faust des betreffenden Menschen entspricht. Seine mittlere Masse liegt beim Mann um 300g und bei der Frau etwas darunter. Die Form des Herzens kann mit einem Kegel verglichen werden, dessen Spitze abgerundet ist und nach links unten vorn zeigt, während seine Basis nach rechts oben hinten gerichtet ist. Die Herzspitze projiziert sich etwa auf die 6. linke Rippe.

Das Herz, welches im Mediastinum (Mittelfell) zwischen den beiden Lungenflügeln gelegen ist, wird durch ein schrägverlaufendes Septum in eine rechte und linke Hälfte unterteilt. Jede Hälfte besteht ihrerseits aus einem Vorhof, dem Blut aus Venen zugeführt wird und einer Kammer, die das Blut aus dem Vorhof aufnimmt und in eine Arterie pumpt.

Die Bezeichnungen Venen und Arterien richten sich nach der Blutstromrichtung in den Gefäßen. Gefäße die das Blut herzwärts führen bezeichnet man als Venen. Demzufolge wird durch Arterien das Blut vom Herzen weggeführt. Der rechte Vorhof erhält venöses Blut aus dem Körper über die beiden großen Hohlvenen und aus dem Herzen selbst über die Herzkranzvene. Das venöse Blut gelangt dann in die rechte Kammer, die es in die Lungenschlagader befördert. Aus den Lungen kehrt das mit Sauerstoff angereicherte Blut über die Lungenvenen in den linken Vorhof des Herzens zurück und wird durch die linke Herzkammer in die große Körperschlagader (Aorta) weitergeleitet. Klappen mit Ventilfunktion sorgen dafür, daß das Blut nur in einer Richtung fließen kann^[69].

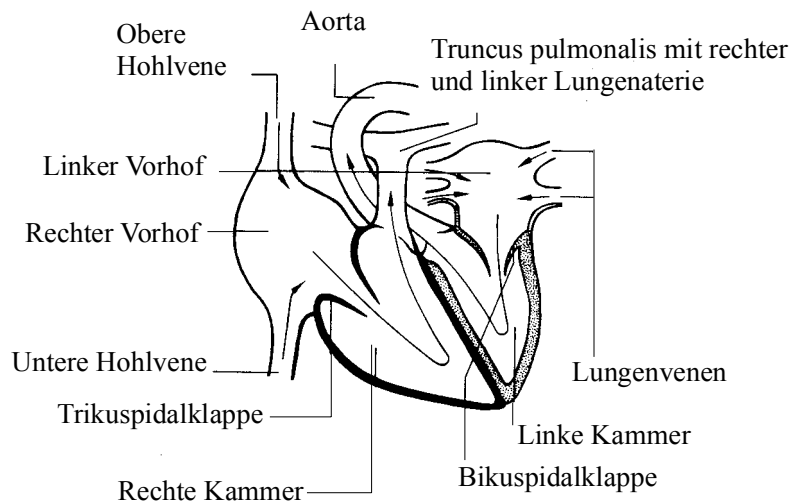


Abb. 24 Schema der Unterteilung des Herzens ^[69]

Wenn Funktionsstörungen des Herzens auftreten, ist neben der Computertomographie auch der Herzkatheterismus eine gängige Untersuchungsmethode. Dabei unterscheidet man zwischen diagnostischem und therapeutischem Herzkatheterismus.

Der diagnostische Herzkatheterismus liefert Informationen über Stenosen, Verschlüsse, Dissektionen oder andere Veränderungen in Koronararterien, Bypasses, Pulmonalarterien und der Aorta. Mit seiner Hilfe kann man die systolischen und diastolischen Drücke in den Herzhöhlen und Kreislaufgefäßen und die Größe der Herzhöhlen bestimmen. Desweiteren kann man den Sauerstoffgehalt des Blutes in den einzelnen Herz- und Gefäßabschnitten sowie das Herzminutenvolumen ermitteln. Außerdem erlaubt die selektive Angiokardiographie, eine spezielle Methode des diagnostischen Herzkatheterismus, die bildliche Aufzeichnung von Strukturveränderungen im Bereich des Herzens und der Koronararterien.

Im Gegensatz zum diagnostischen Herzkatheterismus, der zur Lieferung von verschiedensten Informationen dient, erlaubt der therapeutische Herzkatheterismus,

Therapien, bzw. Behandlungen des Herzens. Mit Hilfe des therapeutischen Herzkatheterismus werden transvenöse Schrittmacher eingesetzt, Dilatationen verengter Koronararterien durchgeführt und intrakoronar medikamentös Blutgerinnsel aufgelöst.

Man unterscheidet grundsätzlich drei Arten von Herzkatheteruntersuchungen: Den Rechtskatheter (venöse Katheterisierung), den Linkskatheter (arterielle Katheterisierung) und den transseptalen Katheter.

Bei allen drei Arten wird nach einer Lokalanästhesie ein Gefäß punktiert, wobei nur die Ventralwand durchstoßen wird. Durch die Punktionsnadel wird ein weicher, flexibler, metallischer Führungsdraht eingeführt. Danach wird die Nadel entfernt und eine flexible Kuststoffschleuse mit blutdichtendem Ventil in die Punktionsstelle eingeführt. Über diese Schleuse wird der Katheter mit Hilfe des Führungsdrahtes vorsichtig zum Herzen geführt.

Bei der Rechtsherzkatheterisierung wird der Katheter entweder über die Leistenbeugen-Vene (Vene femoralis) oder über die Ellenbeugen-Vene (Kubitalvene) eingeführt und gelangt durch die obere Hohlvene in den rechten Vorhof und die rechte Herzkammer.

Führt man den Katheter in die Arteria femoralis ein und gelangt von dort über die Aorta bis in den linken Ventrikel, spricht man von Linksherzkatheterisierung.

Der transseptale Katheter führt durch die untere Hohlvene in den rechten Vorhof. Dann wird mittels einer feinen Kanüle, die am Katheter befestigt ist, das Septum durchstoßen. Dadurch kann der Katheter dann durch den linken Vorhof in die linke Herzkammer gelangen^[70].

Die drei Möglichkeiten der Herzkatheterisierung sind in Abb. 25 dargestellt.

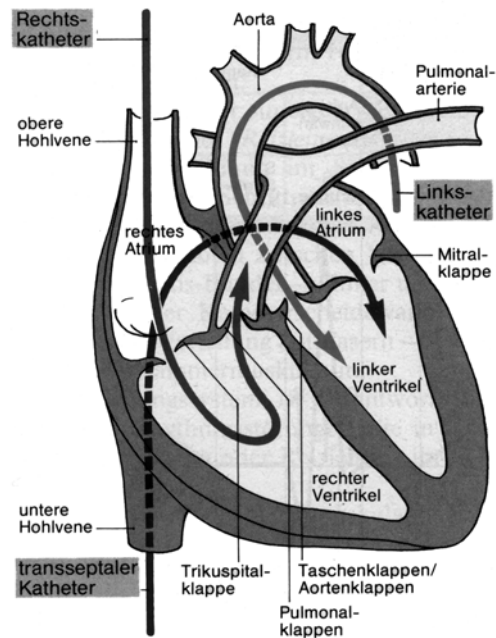


Abb. 25 Wege der verschiedenen Herzkatheter ^[70].

Bei jeder Art der Herzkatheterisierung wird das Ein- und Vorführen des Führungsdrathes und des Katheters mittels Röntgenkontrolle verfolgt (Abb.26). Wenn der Führungsdraht entfernt wurde und die Lage des Katheters überprüft werden soll, besteht einerseits die Möglichkeit, Kontrastmittel in den Katheter zu injizieren. Andererseits wird in modernen Kathetern inzwischen ein flexibles Metallnetz eingearbeitet. Diese Katheter sind erst seit einiger Zeit im Handel erhältlich und sehr kostenintensiv.

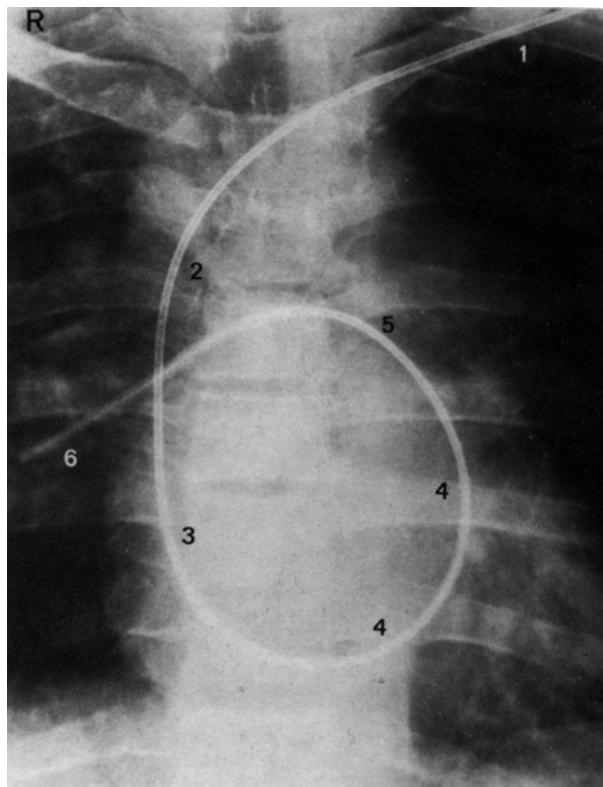


Abb. 26 Herzkatheter von der linken Kubitalvene eingeführt ^[71]

7. Röntgentechnik

7.1 Geschichte der Röntgendiagnostik

Heutzutage erscheint die Benutzung von Röntgenstrahlen in der Medizin sowohl Ärzten als auch Laien als etwas ganz Selbstverständliches, obgleich die Röntgenologie gerade erst gut 100 Jahre alt ist.

Die Entdeckung dieser bis dahin unbekanntem Strahlen durch Wilhelm Conrad Röntgen (1901 erster Nobelpreisträger im Bereich Physik) am 8. November 1895 im Physikalischen Institut der Universität Würzburg stellt ein denkwürdiges Ereignis dar, da sie den Beginn einer neuen Epoche in der Medizin, Chemie und Physik bildet.

Mit Hilfe dieser Strahlen, die er mit X-Strahlen bezeichnet, fertigt er am 22. Dezember 1895 die erste Röntgenaufnahme an, auf welcher die Hand seiner Frau abgebildet wird. 1896 finden die Röntgenstrahlen in Deutschland, England, Frankreich, Österreich und den USA ungefähr gleichzeitig ihre erste therapeutische Anwendung u. a. durch E.H. Grubbe (Brustkrebs) und E. Voigt (Narsopharynxkarzinom).

In Berlin wird 1905 die Deutsche Röntgengesellschaft gegründet. 1911 gelingt es Max von Laue nachzuweisen, daß Röntgenstrahlen elektromagnetische Wellen sind. Coolidge konstruiert 1913 die hochevakuiierende Glühkathodenröhre und Bucky entwickelt die Wabenblende gegen die Streustrahlen. Von J. Berberich und W. S. Hirsch wird 1923 die erste Röntgenuntersuchung der Venen (Armvene) am lebenden Menschen durchgeführt. Im Jahre 1924 beginnt J. Gortan mit der Entwicklung der Hartstrahltechnik, welche von E. Weber und F. Zacher 1925 weiter vorangetrieben wird.

Im Rahmen seiner Forschung führt sich der deutsche Chirurg Werner Forssmann (Nobelpreis 1956) 1929 im Selbstversuch einen Katheter in das Herz ein und entwickelt auf diesem Weg bis 1931 die Methode der Angiokardiographie.

In der Zwischenzeit, 1930, konzipiert der Holländer A. Bouwers die Drehanodenröhre.

1953 stellt S. I. Seldinger das Prinzip der perkutanen Angiographie vor, wobei er eine Kanüle mit eingeschliffenem Mandrin und stumpfer Spitze in die Aorta femoralis einführt. Diese Untersuchungsmethode ist danach weiter vervollkommen worden, hat sich aber prinzipiell durchgesetzt und läßt sich auch heute u. a. bei der Herzkatheterisierung wiederfinden [72, 73, 74].

7.2 Aufbau und Funktionsweise von Röntgenanlagen

Röntgenanlagen bestehen grundsätzlich aus einem Röntgeneratore, einem Röntgenstrahler und Röntgenuntersuchungsgerät mit Zusatzgeräten, Zubehör und Patientenlagerungsvorrichtung.

Der Röntgeneratore stellt die Gesamtheit aller dem Betrieb der Röntgenröhre dienenden elektrischen Teile der Röntgeneinrichtung dar. Dieses umfaßt Transformatoren, Gleichrichter, Hochspannungskabel, Hochspannungsschalter und den Schalttisch.

Der Röntgenstrahler setzt sich aus der Röntgenröhre und dem Röhrengehäuse zusammen. In der Röntgenröhre erfolgt die Erzeugung der Röntgenstrahlen.

Die Röntgendiagnostik stellt eine Vielzahl von Anforderungen an die Röntgenröhre. Die beiden wesentlichen Anforderungen sind zum einen, daß der Brennfleck oder auch Fokus der Röhre (Aufprallfläche des Elektronenstrahls auf der Anode) im Interesse der Bildgüte möglichst klein sein soll. Zum anderen muß sie sich durch eine hohe thermische Belastbarkeit auszeichnen, da die Anode sich beim Auftreffen der Elektronen stark erwärmt.

Bei allen modernen Röntgenröhren handelt es sich um Hochvakuumröhren mit einem Vakuum von mindestens 10^{-5} mm Hg. Sie besitzen eine Glühkathode, deren Hauptbestandteil eine Wolframdrahtwendel ist. Durch Beschicken mit einem Heizstrom wird die Wolframdrahtwendel zum Glühen gebracht und damit zur Emission von Elektronen angeregt.

Der Elektronenstrom, den man auch als Röhrenstrom bezeichnet, läßt sich durch den Heizstrom regeln. Unabhängig vom Heizstrom läßt sich die zwischen Kathode und

Anode angelegte Hochspannung bei Standardröntgenröhren zwischen 30 keV und 150 keV einstellen.

Eine hohe Spannung ist gleichbedeutend mit harten Röntgenstrahlen, die eine kurze Wellenlänge und große Durchdringungsfähigkeit besitzen. Weiche Röntgenstrahlung zeichnet sich demzufolge durch längere Wellenlänge und geringere Durchdringungsfähigkeit aus. Strahlung, die eine Photonenenergie bis 25 keV besitzt bezeichnet man als weiche, mit einer Photonenenergie im Bereich von 25 – 75keV als mittlere, mit einer Photonenergie von 100 keV bis 1 MeV als harte und mit einer Photonenenergie von über 1 MeV als ultraharte Strahlung.

Röntgenröhren für diagnostische Zwecke unterscheiden sich voneinander vor allem in der Anode, deren Herstellungsmaterial in aller Regel eine Wolfram-Rhenium-Legierung ist. Die am häufigsten verwendete Anode ist dabei die Drehanode. Bei einer Röhrenkonstruktion mit Drehanode besteht die Anode aus einem Wolfram-, oder Wolfram-Rhenium-Teller, der nach dem Elektromotorprinzip in rasche Umdrehungen versetzt wird. Die Glühkathode wird exzentrisch zur Drehachse der Anode versetzt, so daß der Elektronenstrahl auf dem Anodenteller eine Kreisbahn beschreibt. Dies führt zu einer besseren Wärmeverteilung auf der Anode und somit zu einer größeren Belastbarkeit der Röntgenröhre.

Die äußerlich aus Glas bestehende Röntgenröhre ist in ein Metallschutzgehäuse, das Röhrengehäuse, eingelassen. Der Zwischenraum zwischen Röntgenröhre und Gehäuse ist bei den meisten Röntgenstrahlern mit Öl ausgefüllt. Es dient dazu, die bei der Erzeugung von Röntgenstrahlung entstehende Wärme aufzunehmen und an die Metallhaube weiterzuleiten, die sie abstrahlt. Gleichzeitig garantiert das Öl einen Hochspannungsschutz und übernimmt mit der Röhrenhaube einen teilweisen Strahlenschutz. Lediglich ein schmaler Kegel der erzeugten Röntgenstrahlen verläßt durch die Glaswand und eine Öffnung in der Röhrenhaube die Röntgenröhre. Dieses Nutzstrahlenbündel tritt durch den als Röhrenfenster bezeichneten Teil der Glaswand hindurch. Bei der Passage werden längerwellige Bestandteile der erzeugten Röntgenstrahlen von der Glaswand und dem Öl abgefiltert, was als Eigenfilterung der Röhre und Aufhärtung der erzeugten Strahlen bezeichnet wird. Mit Zusatzfiltern kann

die Röntgenstrahlung weiter aufgehärtet oder geschwächt werden. Eigenfilter und Zusatzfilter stellen den Gesamtfiter eines Röntgenstrahlers dar. Tubusse und Blenden dienen der seitlichen Begrenzung der Nutzstrahlenbündels. Vorderblenden, wie z.B. Loch-, Schlitz- oder Tiefenblenden, begrenzen es vor dem Patienten^[72, 73, 74].

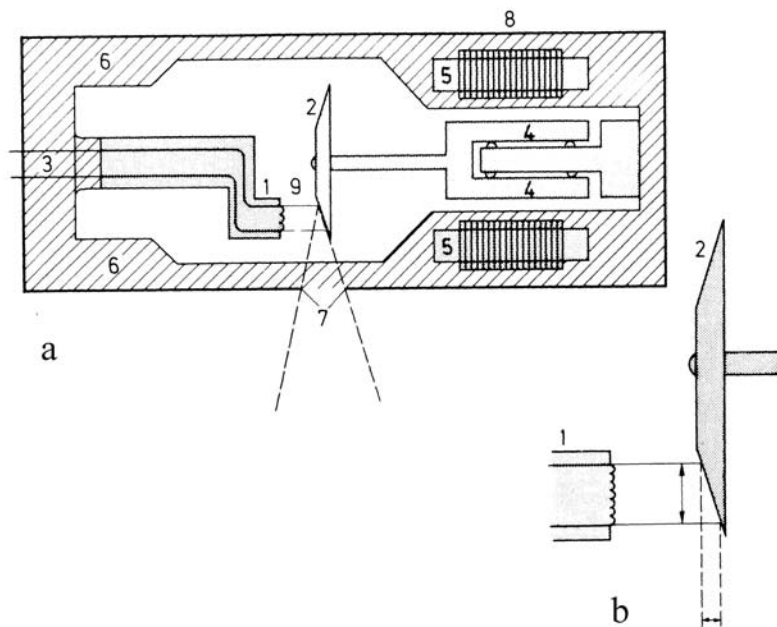


Abb. 27 a, b Schematischer Aufbau einer Drehanodendiagnostikröhre; ^[73]

- a** 1 Glühkathode, 2 Drehanode, 3 Kathodenheizung, 4 Rotor der Drehanode, 5 Stator der Drehanode, 6 Öl, 7 Röhrenfenster, 8 Röhrengehäuse, 9 Elektronenstrahl
b 1 Glühkathode, 2 Drehanode

Bei der dritten Komponente einer Röntgenanlage, dem Röntgenuntersuchungsgerät unterscheidet man zwischen zwei Grundtypen, dem Röntgenaufnahmegerät und dem Röntgendurchleuchtungsgerät.

Es gibt inzwischen eine kleine Anzahl an Geräten, in denen diese beiden Grundtypen kombiniert sind.

Durchleuchtungsgeräte unterscheiden sich von den Röntgenaufnahmegegeräten dadurch, daß sie ein Bildverstärker-Zielaufnahmegegerät besitzen. Da mit Hilfe des Durchleuchtungsgerätes Bewegungsabläufe und funktionelle Vorgänge kontrolliert werden sollen, ist das Zielaufnahmegegerät frei beweglich und mit dem Abbildungssystem derartig gekoppelt, daß der Zentralstrahl der Röhre immer auf die Mitte des Abbildungssystems gerichtet ist. Dementsprechend ist auch die Patientenlagerungseinheit beweglich.

Bei den Röntgenaufnahmegegeräten ist kein Bildverstärker-Zielaufnahmegegerät vorhanden. Grundsätzlich sind zwei verschiedene Röntgenaufnahmegegeräte bekannt, der Rasteraufnahmegegerät, auch Bucky-Tisch genannt und das Rasterwandgegerät, den Vertigraphen.

Der Bucky-Tisch ist im Gegensatz zu der Patientenlagerungseinheit der Durchleuchtungsgegeräte nicht frei beweglich. Er enthält die für die Röntgenaufnahmen erforderlichen Zusatzeinrichtungen wie das Streustrahlenraster und den Kassettenwagen, in dem sich die Röntgenkassetten befinden.

Um eine Angiographie durchzuführen benötigt man ein Geegerät, mit welchem man sowohl Durchleuchtungen als auch Röntgenaufnahmen durchführen kann. Daher ist der klassische Angiographiearbeitsplatz, wie in Abb. 28 dargestellt, mit einem C-Bogen-Geegerät ausgestattet ^[72, 73, 74].



Abb. 28 Angiographiearbeitsplatz mit C-Bogen-Gerät ^[74].

7.3 Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe hinsichtlich ihrer Absorption von Röntgenstrahlung untersucht.

Als Voruntersuchung wurde deshalb Silberiodat Röntgenstrahlung von 20keV, sowie 73keV ausgesetzt. Zu diesem Zweck wurde die Probe auf dem Röntgentisch positioniert und geröntgt.

Wie man an Hand der Abbildungen 29 und 30 erkennen kann, erfolgt in beiden Bereichen eine deutliche Absorption der Röntgenstrahlung.

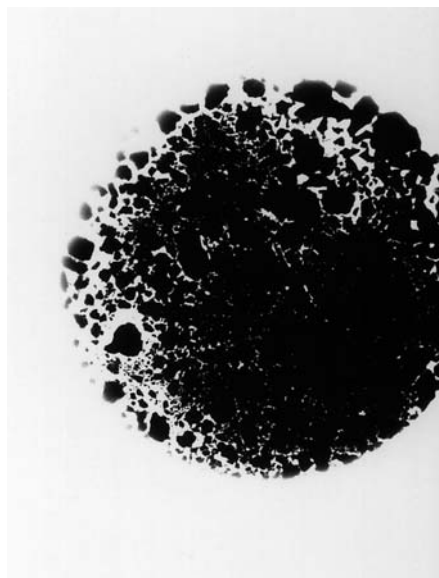


Abb. 29 Röntgenaufnahme von Silberiodat aufgenommen bei 20keV

Aus technischen Gründen erscheinen die Farben der Abbildungen 29 und 30 komplementär zu denen, die im eigentlichen Röntgenbild auftreten.



Abb. 30 Röntgenaufnahme von Silberiodat aufgenommen bei 73keV

Danach wurde 1,5-Cyclooctadien(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I) in unterschiedlichen Konzentrationen mittels eines Extruders in Polyurethan eingearbeitet und anschließend bei 40keV (2,5 mAs) geröntgt ^[75].

Die Probe mit der höchsten Konzentration an Silber war am besten auf dem erhaltenen Röntgenbild zu erkennen und wies somit die größte Absorption auf. Die Polyurthanprobe, die kein Silber enthielt, konnte auf dem Röntgenbild kaum erkannt werden, absorbiert also fast keine Röntgenstrahlung.

Tab. 42 Abhängigkeit der Absorption der Röntgenstrahlung
von der Konzentration der Silberionen

Konz. Ag [%] in PUR	Erkennbarkeit auf dem Röntgenbild
0	fast keine
1,5	gut
10	sehr gut

Desweiteren wurden die in Tabelle 43 aufgeführten Substanzen bei 40keV (2,5 mAs) geröntgt. Da zu diesem Zeitpunkt kein Extruder mehr zur Verfügung stand, mußten sie anderweitig in das Polyurethan eingearbeitet werden. Sie wurden statt dessen manuell in den Kunststoff eingerührt.

Zu diesem Zwecke wurden definierte Mengen von Polyurthan in einseitig offene Aluminiumzylinder eingewogen und in einem Ofen auf 250°C erhitzt ^[76]. Als der Kunststoff geschmolzen war wurde die jeweilige Komplexverbindung manuell mit einem Glasstab untergerührt. Nach dem Erkalten der Schmelze wurden die runden Kunststoffplättchen aus den Aluminiumzylindern entfernt und abschließend geröntgt.

Auf dem erhaltenen Röntgenbild kann man die Proben, die Komplexverbindungen mit iodsubstituierten Liganden enthalten, am besten erkennen. Die Polyurethanplättchen mit (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I) und (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I) erscheinen deutlich schwächer. Das Polyurthanplättchen, welches keinerlei Zusatz enthielt, konnte auf dem erhaltenen Röntgenbild fast gar nicht erkannt werden.

Der Zusatz der Komplexverbindungen zum Polyurethan bewirkte grundsätzlich eine Verstärkung der Absorption der Röntgenstrahlung. Eine Aussage darüber, ob kupferhaltige oder silberhaltige Verbindungen das bessere Additiv im Hinblick auf eine Verstärkung der Absorption sind, kann an Hand der durchgeführten Untersuchungen nicht getroffen werden. Das der Zusatz von iodsubstituierten Verbindungen die besten Ergebnisse liefert, bestätigt die ursprünglichen Erwartungen.

Tab. 43 Ergebnisse der Röntgenuntersuchung der Komplexverbindungen

Einwaage PUR [g]	Zugesetzter Komplex	Konz. Komplex [mmol]	Erkennbarkeit auf dem Röntgenbild
0,49		0	fast keine
0,49	(1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	0,1	mäßig
0,49	(1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	0,1	sehr gut
0,49	(1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	0,1	sehr gut

Tab. 43 Fortsetzung Ergebnisse der Röntgenuntersuchung der Komplexverbindungen

Einwaage PUR [g]	Zugesetzter Komplex	Konz. Komplex [mmol]	Erkennbarkeit auf dem Röntgenbild
0,49	(1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)	0,1	mäßig
0,49	(1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)	0,1	sehr gut
0,49	(1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)	0,1	sehr gut

C Experimenteller Teil

1. Bemerkungen zur Arbeitstechnik

Alle Arbeiten zur Synthese der dargestellten Komplexe und Liganden wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon, das zur Reinigung bei 165°C über einen Cu-BTS[®]-Katalysator der BASF AG und anschließend nacheinander durch konzentrierte Schwefelsäure, Kaliumhydroxid und Sicapent[®] geleitet wurde. Die verwendeten Lösemittel wurden nach literaturbekannten^[77] Methoden absolutiert und unter Argon destilliert und gelagert.

Alle Arbeiten, welche ein Produkt mit erwarteter Lichtempfindlichkeit zum Ziel hatten, wurden in einem mit lichtundurchlässigem Vorhang verdunkelten und Rotlicht beleuchteten Abzug durchgeführt. Desweiteren wurde Braunglas für die jeweiligen Versuche verwendet.

Insofern keine anderen Angaben gemacht werden, beziehen sich die angegebenen Ausbeuten auf das im Unterschluß eingesetzte Edukt.

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren in einer Bestimmungsapparatur der Firma Gallenkamp gemessen und sind nicht korrigiert.

Die analytischen und spektroskopischen Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

CHN-Analysen^[78]: Heraeus CHN-O-Rapid

Infrarotspektren^[79]: Nicolet 5 PC FTIR-Spektrometer

F-IR Brucker IFS66v/S

Die IR-Spektren wurden an Hand von Kaliumbromid-Presslingen erstellt.

Massenspektren ^[80]: Finnigan-Mat 90-Massenspektrometer mit Elektronenstoßionisation

Finnigan CH5-DF-Massenspektrometer

NMR-Spektren ^[81]: Bruker AC 200 P-Kernresonanzspektrometer

REM-Bilder ^[82]: Philips XL 40 mit EDAX-9800

Röntgenaufnahmen ^[83, 84]: Siemens X-Ray, Modell 0468215, G052G
Siemens Tridoros 712 MP

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

2.1 (Acetylacetonato)kalium

In einem mit einem Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben werden 23,23 g (0,232 mol) Acetylaceton in 250ml absolutem Ether suspendiert. Danach gibt man langsam unter Eiskühlung 9,3 g (0,232 mol) Kaliumhydrid hinzu. Die Lösung erwärmt sich stark. Man läßt 12 Stunden nachreagieren, entfernt das Lösemittel und wäscht das als farblosen Feststoff erhaltene Produkt in Pentan.

Ausbeute: 31,2 g (97 %)

Lit.: (k. A.)

2.4 1,5-Cyclooctadien(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)

In einem Schlenkrohr werden 2,13 g (0,015 mol) Kupfer(I)oxid sowie 3,24 g (0,03 mol) 1,5-Cyclooctadien mit zuvor ausgeheiztem Molekularsieb (3Å) in 50 ml THF suspendiert. Danach werden 6,24 g (0,03 mol) 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dion unter starkem Rühren langsam zugetropft. Das rote Kupfer(I)oxid löst sich innerhalb von 2 Stunden fast vollständig auf. Die Reaktionslösung färbt sich intensiv gelb. Zwecks Entfernung des Molekularsiebs und des verbliebenen Kupfer(I)oxids wird der Ansatz über eine Fritte (d4) gegeben und das Lösemittel abkondensiert. Der verbleibende Feststoff ist luftempfindlich^[86].

Ausbeute: 5,4 g (94 %)

Lit.: (k. A.)

2.5 1,5-Cyclooctadien(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I)

Die Synthese wurde gemäß der unter 2.4 gegebenen Vorschrift durchgeführt. Der vom Lösemittel befreite hellgelbe Feststoff ist äußerst luft- und wärmeempfindlich.

Ansatz: 2,13 g (0,015 mol) Kupfer(I)oxid
3,24 g (0,03 mol) 1,5-Cyclooctadien
4,62 g (0,03 mol) 1,1,1-Trifluorpentan-2,4-dion

Ausbeute: 4,19 g (86 %)

Lit.: (k. A.)

2.6 (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)

In einem mit einem Tropftrichter versehenen Schlenkrohr werden 1,67 g (4,4 mmol) 1,5-Cyclooctadien(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I) in 16 ml absolu-

tem THF gelöst. 1,04 g (4,4 mmol) N,N'-Bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien, welches zuvor in 40ml absolutem THF gelöst wird, läßt man langsam zu der vorgelegten kupferhaltigen Lösung unter Rühren hinzutropfen. Die Farbe der Reaktionslösung wechselt dabei von gelb nach rot-violett. Nach zweistündigem Rühren wird das Lösemittel abkondensiert und man erhält ein violettes Pulver^[64].

Ausbeute: 1,77 g (79,4 %)

Lit.: (81,8 %)

2.7 1,5-Cyclooctadien(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I)

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter werden 5,94 g (34,9 mmol) Silbernitrat in 40 ml Wasser gelöst und mit 4 ml (32,61 mmol) 1,5-Cyclooctadien unter Rühren versetzt. In einem Becherglas wird 0,92 g (23,08 mmol) NaOH in 20 ml dest. Wasser unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 5 g (24,03 mmol) 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dion. Die erhaltene klare Lösung wird dann in den Tropftrichter überführt und zu der im Dreihalskolben befindlichen Lösung zugetropft. Der erhaltene farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet^[56].

Ausbeute: 9,15 g (90 %)

Lit.: (k. A.)

Schm.pkt.: 123,5 °C

Lit.: 124 °C

Zers.pkt.: ca 150 °C

Lit.: (k. A.)

3. Darstellung der Liganden

3.1 1,4-Diaza-1,3-butadiene

3.1.1 N,N'-Bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 3,94 g (0,018 mol) 2-Iodanilin in 50 ml Methanol gelöst und danach mit ein paar Tropfen Ameisensäure versetzt. Unter Eiskühlung läßt man 0,79 ml (0,009 mol) Diacetyl zutropfen. Nach Entfernen des Lösemittels verbleibt ein hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 2,43 g (55 %)

Molmasse: 488,1 g/mol C₁₆H₁₄I₂N₂

Schmelzpunkt: 129,3°C (\triangleq Zersetzungspunkt)

Charakterisierung: IR, MS, ¹H-, und {¹H} ¹³C-NMR

Elementaranalyse:

ber.: [%]	C: 39,36	H: 2,87	N: 5,74
gef.: [%]	C: 38,71	H: 3,30	N: 5,89

3.1.2 N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Die Synthese von N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien erfolgt gemäß der Vorschrift unter 3.1.1. Im Gegensatz dazu werden lediglich 25 ml Methanol verwendet. Nach dem Zutropfen von Diacetyl läßt man vier Stunden unter Eiskühlung nachreagieren, wobei ein feiner gelber Niederschlag ausfällt. Nach Abziehen des Lösemittels verbleibt ein gelber Feststoff der über Kaliumhydroxid im Exiccator getrocknet wird.

Ansatz: 24,09 g (0,11 mol) 3-Iodanilin
 4,8 ml (0,055 mol) Diacetyl

Ausbeute: 12,36 g (46 %)

Molmasse: 488,1 g/mol C₁₆H₁₄I₂N₂

Schmelzpunkt: 137,2 °C (≙ Zersetzungspunkt)

Charakterisierung: IR, MS, ¹H-, und {¹H} ¹³C-NMR

Elementaranalyse:

ber.: [%]	C: 39,36	H: 2,87	N: 5,74
gef.: [%]	C: 39,36	H: 2,71	N: 5,76

3.1.3 N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Die Umsetzung erfolgt analog der Beschreibung in 3.1.1. Im Gegensatz dazu werden 70 ml Methanol verwendet und man läßt 12 Stunden unter Eiskühlung nach rühren. Hierbei fällt ein flockiger, kräftig gelber Niederschlag aus, der über Kaliumhydroxid im Exiccator getrocknet wird.

Ansatz: 43,8 g (0,2 mol) 4-Iodanilin
 8,7 ml (0,1 mol) Diacetyl

Ausbeute: 32,55 g (67 %)

Molmasse: 488,1 g/mol C₁₆H₁₄I₂N₂

Schmelzpunkt: 195,6 °C (≙ Zersetzungspunkt)

Charakterisierung: IR, MS, ¹H-, und {¹H} ¹³C-NMR

Elementaranalyse:

ber.: [%]	C: 39,36	H: 2,87	N: 5,74
gef.: [%]	C: 39,28	H: 3,02	N: 5,69

3.1.4 N,N'-Bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 1,96 g (8,95 mmol) 2-Iodanilin in 100 ml Methanol gelöst und danach mit ein paar Tropfen Ameisensäure versetzt. Unter Eiskühlung läßt man 0,26 g (4,47 mmol) Glyoxal zutropfen. Nach Entfernen des Lösemittels verbleibt ein hellbrauner Feststoff der durch Umkristallisation in einem Gemisch aus Methanol/Ethanol (1:1) gereinigt wird.

Ausbeute: 0,65 g (31 %)
Molmasse: 460,05 g/mol C₁₄H₁₀I₂N₂
Schmelzpunkt: 128,1°C (≙ Zersetzungspunkt)

Charakterisierung: IR, MS, ¹H-, und {¹H} ¹³C-NMR

Elementaranalyse:

ber.: [%]	C: 36,54	H: 2,17	N: 6,09
gef.: [%]	C: 36,58	H: 2,63	N: 5,65

3.1.5 N,N'-Bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien ^[23, 47, 87]

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 18,09 ml (0,2 mol) Anilin in 40 ml Methanol vorgelegt und mit ein paar Tropfen Ameisensäure versetzt. Unter Eiskühlung läßt man 8,74 ml (0,1 mol) Diacetyl zutropfen. Nach Entfernen des Lösemittels verbleibt ein hellgelber Feststoff hoher Reinheit.

Ausbeute: 11,65 g (49 %) Lit.: (k. A.)

3.2 β -Diketone

3.2.1 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion

In einem Dreihalskolben versehen mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 4,6 g (0,03 mol) Kaliumacetylacetonat in 250 ml säulenchromatographisch gereinigtem und absolutiertem Cyclohexan gelöst. Unter Rühren werden 9,9 g (0,033 mol) p-Iodbenzylbromid hinzugefügt. Man läßt bei 79°C 12 Stunden nachreagieren. Der entstandene Feststoff wird mit einer Fritte (d4) abfiltriert und das Lösemittel entfernt. Das Produkt wird als blaß gelber Feststoff erhalten. Durchführung der Reaktion bei höheren oder niedrigeren Temperaturen führt zur Minderung der Ausbeute.

Ausbeute: 8,97 g (86 %)
Molmasse: 316,13 g/mol $C_{12}H_{13}IO_2$
Zers.bereich: 112 °C – 115°C
Charakterisierung: IR, MS, 1H -, und $\{^1H\}^{13}C$ -NMR
Elementaranalyse:

ber.: [%]	C: 45,58	H: 4,12
gef.: [%]	C: 41,27	H: 3,78

3.2.2 Syntheseversuch von 3-(p-Iodbenzyl)-1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dion

Der Versuch zur Synthese von 3-(p-Iodbenzyl)-1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dion erfolgte analog zu 3.2.1. Trotz Variationen der Temperatur und des Lösemittels konnte das gewünschte Produkt nicht dargestellt werden.

Ansatz: 4,18 g (0,017 mol) Kalium-1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionat
5,12 g (0,017 mol) p-Iodbenzylbromid

3.3 p-Iodphenylisonitril

Ein mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer versehener Dreihalskolben wird mit 255 ml absolutiertem ^tButanol und 14,97 g (0,376 mol) Kalium beschickt. Nachdem unter Rühren das Kalium vollständig abreagiert ist, werden 30,86 g (0,125 mol) p-Iodformanilid in den noch heißen Kolbeninhalt eingetragen. Es resultiert eine dunkelorange Lösung, in welche man unter Rühren und Eiskühlung langsam 12,68 g (0,083 mol) Phosphoroxotrichlorid zutropfen läßt. Nach 5 Minuten wird das Reaktionsgemisch mit 12,5 g Trockeneis versetzt und in 0,75 l Eiswasser ausgegossen. Die ockerfarbene Suspension wird mehrfach mit je 30ml Petrolether extrahiert, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und bei einer Badtemperatur von 30 °C eingeengt. Bei der abschließenden Destillation im Ölpumpenvakuum geht das Produkt bei 120 °C und 250 mbar als rubinrote Flüssigkeit über^[88].

Ausbeute: 6,51 g (23 %)

Lit.:(k. A.)

4. Darstellung der Komplex-Verbindungen

4.1 Synthese der Silber(I)-Komplexe

Für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen oder Syntheseversuche von Silber(I)-Komplexen wurde, wenn nichts Gegenteiliges erwähnt wird, Braunglas verwendet.

4.1.1 (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)

In einem Schlenkrohr werden 0,85 g (2 mmol) (η^4 -1,5-Cyclooctadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I) in 20ml absolutem Pentan suspendiert. Unter Rühren läßt man 0,98 g (2 mmol) in 20ml absolutem Pentan gelöstes N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien langsam zutropfen und 12 Stunden nachrühren. Die überstehende gelbe Lösung wird mit einer Spritze abgezogen und der verbleibende gelbe Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,05 g (65 %)
 Molmasse: 803,02 g/mol $C_{21}H_{15}AgF_6I_2N_2O_2$
 Zersetzungspunkt: 121,6 °C
 Charakterisierung: IR, MS, 1H -, ^{19}F - und $\{^1H\}^{13}C$ -NMR
 Elementaranalyse:

ber.: [%]	C: 31,40	H: 1,87	N: 3,49
gef.: [%]	C: 33,45	H: 2,29	N: 3,50

4.1.2 (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)

Die Synthese dieser Verbindung verläuft analog zu 4.1.1. Man läßt lediglich nur 30 Minuten Rühren und erhält ein farbloses Pulver.

Ansatz: 0,85 g (2 mmol) (hfac)Ag(COD)
0,98 g (2 mmol) N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Ausbeute: 0,97 g (60 %)

Molmasse: 803,02 g/mol C₂₁H₁₅AgF₆I₂N₂O₂

Zersetzungspunkt: 129,3 °C

Charakterisierung: IR, MS, ¹H-, ¹⁹F- und {¹H} ¹³C-NMR

Elementaranalyse:

ber.: [%]	C: 31,40	H: 1,87	N: 3,49
gef.: [%]	C: 31,79	H: 2,10	N: 3,50

4.1.3 (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)

In Analogie zu 4.1.1 erfolgt die Darstellung der Titelverbindung. Nach einer verkürzten Reaktionszeit von 1 Stunde wird das Pentan entfernt. Die Substanz verbleibt als blaß gelbes Pulver.

Ansatz: 0,90 g (2,1 mmol) (hfac)Ag(COD)
0,5 g (2,1 mmol) N,N'-Bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Ausbeute: 0,62 g (53 %)

Molmasse: 551,23 g/mol C₂₁H₁₇AgF₆N₂O₂

Zersetzungspunkt: 112,9 °C

Charakterisierung: IR, MS, ¹H-, ¹⁹F- und {¹H} ¹³C-NMR

Elementaranalyse:

ber.: [%]	C: 45,75	H: 3,09	N: 5,08
gef.: [%]	C: 46,24	H: 3,43	N: 4,80

4.1.4 Syntheseversuch von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)

Der Versuch zur Synthese von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato) (N,N'-bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I) erfolgte analog der unter 4.1.1 beschriebenen Methode. Die spektroskopischen Untersuchungen konnten die Existenz der Verbindung nicht verifizieren.

Ansatz: 0,36 g (0,85 mmol) (hfac)Ag(COD)
0,41 g (0,85 mmol) N,N'-Bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

4.1.5 Syntheseversuch von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)

In Analogie zu 4.1.1 erfolgte der Versuch der Synthese von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I).

Die durchgeführten Analysen konnten die erfolgreiche Darstellung der Verbindung nicht bestätigen.

Ansatz: 0,90 g (2,1 mmol) (hfac)Ag(COD)
0,97 g (2,1 mmol) N,N'-Bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien

4.1.6 (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(p-iodphenylisocyanid)silber(I)

In einem Schlenkrohr werden 1,51 g (0,0065 mol) Silberoxid und 3 g (0,013 mol) p-Iodphenylisocyanid in 40ml suspendiert. Zu dieser Suspension tropft man eine Lösung von 2,7 g (0,013 mol) 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dion in 20ml THF und läßt über Nacht rühren. Danach wird über eine Fritte nicht umgesetztes Silberoxid abfiltriert und das Filtrat vom Lösemittel befreit. Der anfallende Feststoff wird durch Ausrühren mit Pentan gereinigt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es verbleibt ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 2,66 g (75 %)
Molmasse: 543,94 g/mol C₁₂H₅AgF₆INO₂
Zersetzungspunkt: 132,3 °C
Charakterisierung: MS, ¹H-, ¹⁹F- und {¹H} ¹³C-NMR
Elementaranalyse:

ber.: [%]	C: 26,48	H: 0,92	N: 2,57
gef.: [%]	C: 27,09	H: 1,67	N: 2,94

4.1.7 Syntheseversuch von (1,5-Cyclooctadien)(3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dionato)silber(I)

In einem mit einem Tropftrichter versehenen Schlenkrohr werden 0,34 g (1,99 mmol) Silbernitrat und 0,21 g (1,99 mmol) 1,5-Cyclooctadien in 30ml absolutem THF gelöst. Danach läßt man 0,63 g (1,99 mmol) in 20ml absolutem THF gelöstem 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion hinzutropfen. Der entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Existenz der Titelverbindung konnte nicht bestätigt werden.

4.1.8 Syntheseversuch von (1,5-Cyclooctadien)(5-iod-salicylat)silber(I)

In einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler ausgestatteten Dreihalskolben werden 1,24 g (7,3 mmol) Silbernitrat in 40ml Aceton unter Rühren gelöst. Es werden 0,78 g (7,3 mmol) 1,5-Cyclooctadien hinzugefügt. Danach läßt man eine Suspension von 1,93 g (7,3 mmol) 5-Iodsalicylsäure in 20ml Aceton zutropfen. Der entstehende farblose Feststoff wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es handelt sich dabei nicht um die gewünschte Zielverbindung.

4.2 Synthese der Kupfer(I)-Komplexe

4.2.1 (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)

In einem mit einem Tropftrichter versehenen Schlenkrohr werden 1,72 g (4,5 mmol) (η^4 -1,5-Cyclooctadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I) in 25ml absolutem THF gelöst. Unter Rühren läßt man eine Lösung von in 30ml absolutem THF gelöstem 2,2 g (4,5 mmol) N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien zutropfen. Während des Zutropfens wechselt die Farbe des Reaktionsgemisches direkt von gelb nach dunkelrot. Man läßt eine Stunde reagieren. Danach wird das THF abkondensiert und der zurückgebliebene violette Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Daraufhin wird der Feststoff einmal mit 30 ml Pentan ausgerührt und erneut im Ölpumpenvakuum getrocknet. Abschließend erhält man ein violettes Pulver.

Ausbeute: 3,12 g (92 %)
 Molmasse: 758,70 g/mol $C_{21}H_{15}CuF_6I_2N_2O_2$
 Zersetzungspunkt: 132,0 °C
 Charakterisierung: IR, MS, 1H -, ^{19}F - und $\{^1H\}^{13}C$ -NMR
 Elementaranalyse:

ber.: [%]	C: 33,23	H: 1,98	N: 3,69
gef.: [%]	C: 34,46	H: 2,87	N: 3,19

4.2.2 (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I)

Die Synthese von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I) verläuft analog der unter 4.2.1 beschriebenen Methode. Der erhaltene violette Feststoff wird in 30ml Pentan ausgerührt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es verbleibt ein dunkel violettes Pulver.

Ansatz: 1,88 g (5 mmol) (hfac)Cu(COD)
 2,44 g (5 mmol) N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Ausbeute: 3,09 g (82 %)

Molmasse: 758,70 g/mol C₂₁H₁₅CuF₆I₂N₂O₂

Zersetzungspunkt: 140 °C

Charakterisierung: IR, MS, ¹H-, ¹⁹F- und {¹H} ¹³C-NMR

Elementaranalyse:

ber.: [%]	C: 33,23	H: 1,98	N: 3,69
gef.: [%]	C: 35,18	H: 2,21	N: 3,42

4.2.3 (N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluor-pentan-2,4-dionato)kupfer(I)

In einem mit einem Tropftrichter versehenen Schlenkrohr werden 0,73 g (2,25 mmol) (η^4 -1,5-Cyclooctadien)(1,1,1-trifluor-pentan-2,4-dionato)kupfer(I) in 40ml absolutem THF gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung läßt man eine Lösung von in 20ml absolutem THF gelöstem 1,1 g (2,25 mmol) N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-

diaza-1,3-butadien zutropfen. Während des Zutropfens wechselt die Farbe des Reaktionsgemisches direkt von gelb nach dunkelrot bis violett und es erwärmt sich. Man läßt zwei Stunden reagieren. Danach wird das THF abkondensiert und der zurückgebliebene violette Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Daraufhin wird der Feststoff einmal mit 30 ml Pentan ausgerührt und erneut im Ölpumpenvakuum getrocknet. Abschließend erhält man ein luftempfindliches, hell violettes Pulver.

Ausbeute: 1,22 g (77 %)
 Molmasse: 704,73 g/mol $C_{21}H_{18}CuF_3I_2N_2O_2$
 Zersetzungspunkt: 123,0 °C
 Charakterisierung: IR, MS, 1H -, ^{19}F - und $\{^1H\}^{13}C$ -NMR
 Elementaranalyse:

ber.: [%]	C: 36,50	H: 2,61	N: 4,06
gef.: [%]	C: 36,36	H: 2,81	N: 4,08

4.2.4 (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluor-pentan-2,4-dionato)kupfer(I)

Analog zu der unter 4.2.3 aufgeführten Methode erfolgt die Synthese von (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluor-pentan-2,4-dionato)kupfer(I). Abschließend erhält man ein violettes, luftempfindliches Pulver.

Ansatz: 1,0 g (3 mmol) (tfac)Cu(COD)
 1,46 g (3 mmol) N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Ausbeute: 0,95 g (45 %)
Molmasse: 704,73 g/mol $C_{21}H_{18}CuF_3I_2N_2O_2$
Zersetzungspunkt: 126,0 °C
Charakterisierung: IR, MS, 1H -, ^{19}F - und $\{^1H\}^{13}C$ -NMR

Elementaranalyse:

ber.: [%]	C: 36,50	H: 2,61	N: 4,06
gef.: [%]	C: 37,22	H: 2,341	N: 4,538

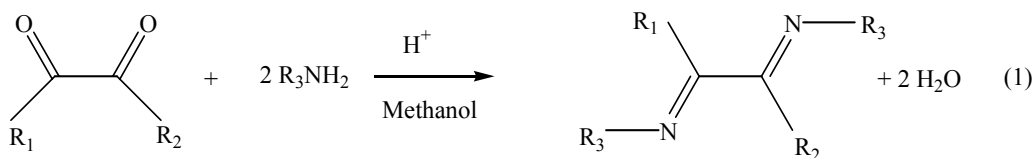
D Zusammenfassung

Die Entwicklung neuer Silber(I)- und Kupfer(I)-Komplexe als Polymeradditiv, das bei der Darstellung von Herzkathetern eingesetzt werden kann, sowie deren Untersuchung hinsichtlich des Absorptionsvermögens von Röntgenstrahlung, sind die zentralen Aspekte der vorliegenden Arbeit. Ein weiterer Aspekt ist die Darstellung von geeigneten Ligandensystemen, die gleichzeitig auch eine Optimierung des Absorptionsvermögens von Röntgenstrahlung bewirken sollen.

Um diese Forderung zu erfüllen, sollte es sich bei den Ligandensystemen um iodhaltige Verbindungen mit stabilen Iod-Kohlenstoffbindungen handeln. Dies impliziert die Verwendung von Ligandensystemen, die iodsubstituierte aromatische Komponenten aufweisen. Aufgrund des Mangels an literaturbekannten geeigneten Verbindungen, mußten neue iodhaltige Liganden gefunden und dargestellt werden.

Hierbei fiel die Wahl zum einen auf ein chelatbildendes zweizähniges Iminsystem, die **1,4-Diaza-1,3-butadiene**, als Basis für eine neue iodhaltige Neutralkomponente des jeweiligen Zielkomplexes. Zum anderen wurde durch Variation von Acetylacetonat erstmalig **3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion**, ein β -Diketon, synthetisiert, welches als anionischer Ligand eingesetzt werden kann.

Zusätzlich zu den bisher in der Literatur bekannten 1,4-Diaza-1,3-butadienen konnten die in Tabelle 1 aufgeführten iodhaltigen Verbindungen dieser Substanzklasse dargestellt werden. Ihre Synthese verläuft über eine Kondensationsreaktion zwischen Glyoxal oder Diacetyl und dem jeweiligen primären Iodanilin unter katalytischer Beteiligung von Ameisensäure.



$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3; \text{R}_3 = \text{Arylrest}$

Tab.1 Dargestellte 1,4-Diaza-1,3-butadien-Liganden

	NAME	FARBE	SCHMELZ- PUNKT [°C]
R ₁ = CH ₃ R ₂ = CH ₃ R ₃ = 2-Iodphenyl	N,N'-Bis(2-iodphenyl)- 2,3-dimethyl-1,4-diaza- 1,3-butadien	Braun	129,3
R ₁ = CH ₃ R ₂ = CH ₃ R ₃ = 3-Iodphenyl	N,N'-Bis(3-iodphenyl)- 2,3-dimethyl-1,4-diaza- 1,3-butadien	Gelb	137,2
R ₁ = CH ₃ R ₂ = CH ₃ R ₃ = 4-Iodphenyl	N,N'-Bis(4-iodphenyl)- 2,3-dimethyl-1,4-diaza- 1,3-butadien	Gelb	195,6
R ₁ = H R ₂ = H R ₃ = 2-Iodphenyl	N,N'-Bis(2-iodphenyl)- 1,4-diaza-1,3-butadien	Braun	128,1

Die neu dargestellten 1,4-Diaza-1,3-butadiene liegen als farbige, pulverförmige Feststoffe vor, sind weder luft-, noch hydrolyseempfindlich und lösen sich in polaren Solventien.

Die Summenformeln der einzelnen Verbindungen konnte mittels **C,H,N-Analysen** verifiziert werden.

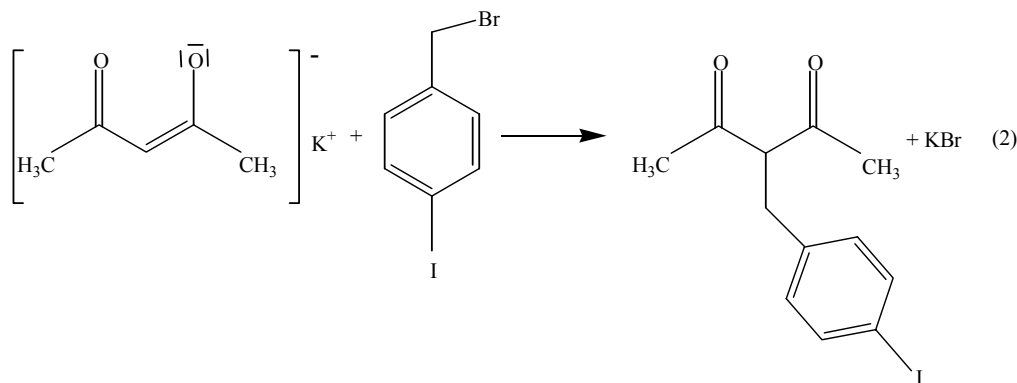
Unter Verwendung der analytischen Standard-Methoden (**IR, MS, NMR**) wurden die neuen 1,4-Diaza-1,3-butadiene untersucht.

Einen sehr übersichtlichen Habitus weisen die Massenspektren dieser Verbindungen auf. Neben dem Molekülion werden in der Regel noch zwei Abbauprodukte detektiert. Zum einen ein Fragment, dessen Masse der des Molekülions abzüglich der Masse eines Iodatoms entspricht. Außerdem tritt ein Signal auf, daß auf eine Spaltung

der Substanzen an der C=C Doppelbindung zurückzuführen ist, da es der halben Masse des Moleküls entspricht. Das geschilderte Abbauverhalten kann als Charakteristikum für die hier aufgeführten Verbindungen betrachtet werden.

Als weiterer potentieller Ligand wurde das 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion dargestellt. Das blaß gelbe Pulver ist in polaren Solventien löslich. Eine Luft-, oder Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung konnte nicht festgestellt werden.

Die Synthese basiert auf einer Methylierungsreaktion, die variiert und optimiert wurde. Für die Synthese von 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion wurde Kaliumacetylacetonat mit 4-Iodbenzylbromid unter inerten Bedingungen bei 79°C in absolutem Cyclohexan umgesetzt. Erfolgte die Reaktionsdurchführung bei höherer oder niedrigerer Temperatur, hatte das entweder eine Verringerung der Ausbeute, oder sogar die Unterbindung der Darstellung des gewünschten Produktes zur Folge.

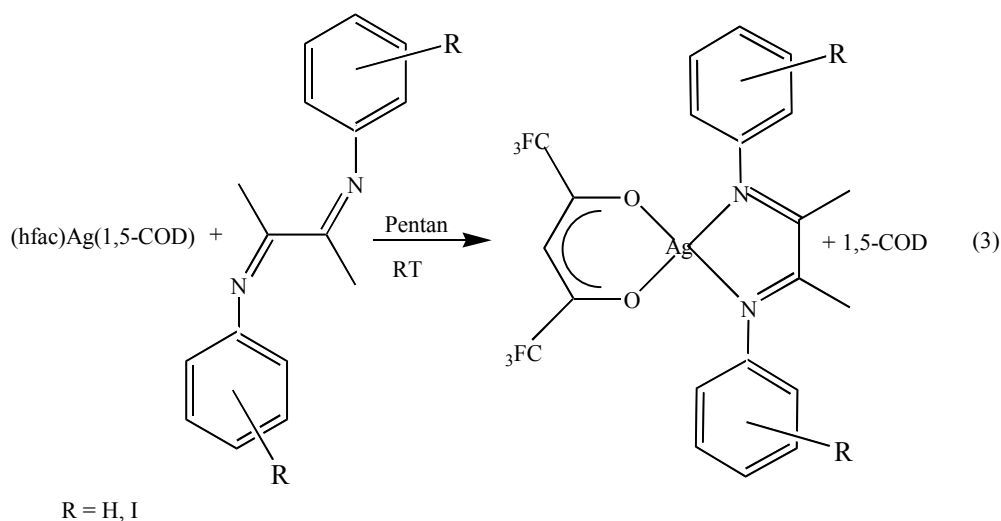


Die erhaltene **C,H,N-Analyse** verifiziert die elementare Zusammensetzung der Verbindung.

Mittels der durchgeführten analytischen Untersuchungen (**IR, MS, NMR**) konnte die Existenz von 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion bestätigt werden.

Mit einigen der neu dargestellten 1,4-Diaza-1,3-butadienen gelang die Synthese von den dementsprechenden (1,4-Diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I)-Komplexen. Analog zu den Synthesen mit den iodhaltigen Liganden erfolgte auch die Umsetzung mit N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien, um eine mögliche Referenzsubstanz, die kein Iod enthält, für die anschließenden Untersuchungen der Komplexe hinsichtlich der Absorption von Röntgenstrahlung zu erzeugen.

Die Darstellung der Silberkomplexe gelang durch eine Ligandenaustauschreaktion an $(\eta^4-1,5\text{-Cyclooctadien})(1,1,1,5,5,5\text{-hexafluorpentan-2,4-dionato})\text{silber(I)}$, wobei das 1,5-Cyclooctadien durch das jeweilige 1,4-Diaza-1,3-butadien ersetzt wurde.



Bei allen in Tab.2 aufgeführten Verbindungen handelt es sich um pulverförmige farblose oder blaß gelbe Feststoffe. Sie sind lichtempfindlich und zersetzen sich langsam unter Einfluß von Luftsauerstoff. Während der Sublimation trat direkt

Zersetzung ein. Sie sind in polaren Solventien löslich, neigen dabei aber auch zur Zersetzung.

Die **C,H,N-Analysen** der Substanzen bestätigen die angenommene stöchiometrische Zusammensetzung der Silber(I)-Komplexe.

Anhand der durchgeführten analytischen Untersuchungen (**IR, MS, NMR**) konnte die Existenz der Komplexverbindungen verifiziert werden.

Massenspektrometrisch wurde (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I) über das Molekülion nachgewiesen. Bei den beiden anderen Silberkomplexen wurde ein Fragmention detektiert, welches dem jeweiligen Komplex nach Verlust eines Iodatomes entspricht.

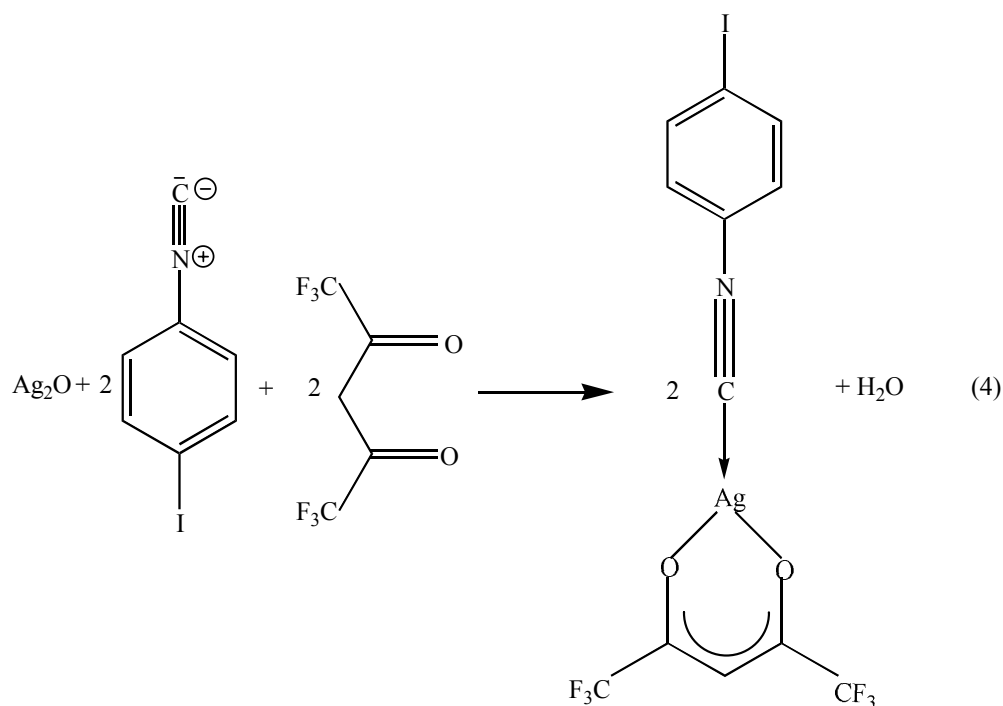
Die NMR-spektroskopischen Daten bestätigen die formulierten Verbindungen. Bei allen Silberkomplexen wird eine Hochfeldverschiebung der ^{13}C -Signale des quartären Ringkohlenstoffatoms und des quartären Imin-Kohlenstoffatoms beobachtet. Die die Hochfeldverschiebung verursachende erhöhte Ladungsdichte am Kohlenstoffatom der C=N-Bindung des Imins, kann auf die Rückbindung zwischen den Metall-d-Orbitalen und den leeren π^* -Orbitalen des Liganden zurückgeführt werden.

Tab.2 (1,4-Diaza-1,3-butadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I)-Komplexe

	NAME	FARBE	ZERSETZUNGSPUNKT [°C]
R = I (meta)	(1,1,1,5,5,5-Hexafluor-pentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	Blaß gelb	121,6
R = I (para)	(1,1,1,5,5,5-Hexafluor-pentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	farblos	129,3
R = H	(1,1,1,5,5,5-Hexafluor-pentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I)	Blaß gelb	112,9

Da die Oberflächeneigenschaften des Kunststoffes, der zur Darstellung von Kathetern verwendet wird, durch die zugefügten Beimengungen, wie z.B. die Silberkomplexe, beeinflusst wird, erfolgte die Synthese eines weiteren Silberkomplexes, dessen Neutralligand einer anderen Substanzklasse angehört.

Durch eine Säure-Base-Reaktion in deren Verlauf das basische Silberoxid mit dem sauren 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dion und p-Iodphenylisonitril umgesetzt wurde, gelang die erfolgreiche Synthese von (p-Iodphenylisonitril)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I).



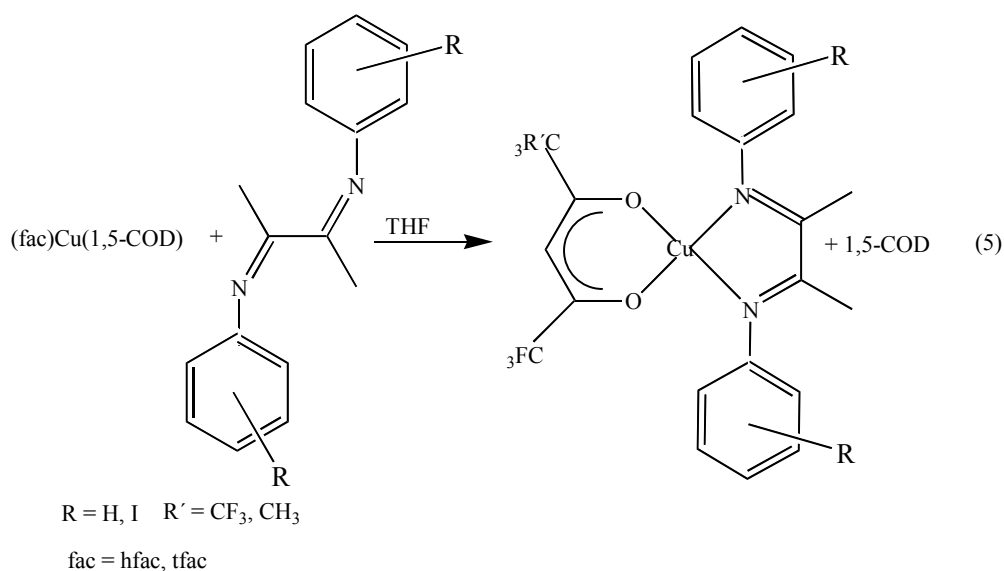
Das Produkt ist ein farbloses, extrem luft- und lichtempfindliches Pulver, das sich bei 132,3°C zersetzt.

Die Summenformel des Silber(I)-Komplexes konnte durch die **C,H,N-Analyse** verifiziert werden.

Massenspektrometrisch konnte die Substanz über das Molekülion nachgewiesen werden. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen untermauern die Ergebnisse der Massenspektroskopie.

Neben den Silber (I)-Komplexen wurden auch Kupfer(I)-Komplexe synthetisiert, welche N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien und N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien als Neutralligand enthalten. Als weitere Komplexkomponente diente das 1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionat-Anion, bzw. das dreifach fluorierte 1,1,1-Trifluorpentan-2,4-dionat-Anion.

Die Synthese der Kupferkomplexe erfolgte durch Ligandenaustauschreaktion an (hfac)Cu(COD), bzw. (tfac)Cu(COD), wobei das Dien durch die erstmalig dargestellten iodsubstituierten 1,4-Diaza-1,3-butadiene ausgetauscht wird. Die Substitution des 1,5-Cyclooctadien verlief problemlos, da die verwendeten iodsubstituierten 1,4-Diaza-1,3-butadiene bessere π -Akzeptoren sind als das Dien.



Bei den in Tabelle 3 aufgeführten, synthetisierten Verbindungen handelt es sich um intensiv farbige, pulverförmige Feststoffe. Ihr Farbspektrum reicht von sehr dunklem Violett bis zu hellem Lila. Die Verbindung mit 1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dion als anionischem Liganden weisen größere Luftstabilität auf als ihre trifluorsubstituierten Analoga, bei denen Zersetzung eintritt, sobald sie mit Luftsauerstoff in Kontakt kommen. In Lösung zeigen diese Verbindungen rasch Anzeichen von Zersetzung, wobei die beste Löslichkeit in polaren Solventien erreicht wird. Bei der Sublimation der Verbindungen tritt deren Zersetzung ein. Im Gegensatz zu den Silberverbindungen weisen die dargestellten Kupferverbindungen keine Lichtempfindlichkeit auf.

Tab. 3 Dargestellte Kupfer(I)-Komplexe

	NAME	FARBE	SCHMELZ-/ ZERSETZUNGSPUNKT [°C]
R = I (meta)	(1,1,1,5,5,5-Hexafluor- pentan-2,4-dionato)(N,N'- bis(3-iodphenyl)-2,3-di- methyl-1,4-diaza-1,3- butadien)kupfer(I)	violett	132
R = I (para)	(1,1,1,5,5,5-Hexafluor- pentan-2,4-dionato)(N,N'- bis(4-iodphenyl)-2,3-di- methyl-1,4-diaza-1,3- butadien)kupfer(I)	dunkel violett	140
R = I (meta)	(N,N'-Bis(3-iodphenyl)- 2,3-dimethyl-1,4-diaza- 1,3-butadien)(1,1,1-tri- fluorpentan-2,4- dionato)kupfer(I)	hell violett	123
R = I (para)	(N,N'-Bis(4-iodphenyl)- 2,3-dimethyl-1,4-diaza- 1,3-butadien)(1,1,1-tri- fluorpentan-2,4- dionato)kupfer(I)	violett	126

Die **C,H,N-Analysen** der Verbindungen bestätigen die angenommene stöchiometrische Zusammensetzung der Kupfer(I)-Komplexe.

Die Komplexe wurden mit den analytischen Standardmethoden (**IR, MS, NMR**) untersucht. In Analogie zu den Silberkomplexen wird auch bei den Kupferkomplexen

eine Hochfeldverschiebung der ^{13}C -Signale des quartären Ringkohlenstoffatoms und des quartären Imin-Kohlenstoffatoms beobachtet.

In den IR-Spektren von (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I), (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I) und (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I) kann die Absorption der C=N-Valenzschwingung, die in den Spektren des jeweils freien Liganden detektiert wird, nicht nachgewiesen werden. Dieses Phänomen wurde auch schon bei IR-Spektren von anderen Kupfer-Diazabutadien-Komplexen beobachtet. Unter der Annahme einer π -Rückbindung des Kupfers kommt es zu einer Schwächung der C=N-Bindung und einer Verschiebung der IR-Absorption zu kleineren Wellenzahlen.

Im Anschluß an die Synthesen wurden (η^4 -1,5-Cyclooctadien)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I), (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4dionato)(N,N'bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I), (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I), (N,N'-Bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I), (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I), (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I) und (N,N'-Bis(phenyl)2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I) mittels Extruder, oder manuell in Polyurethan eingearbeitet und hinsichtlich ihrer Absorption von Röntgenstrahlung untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß grundsätzlich alle untersuchten Verbindungen Röntgenstrahlung absorbieren. Die iodhaltigen Substanzen weisen jedoch ein deutlich besseres Absorptionsvermögen auf als die, die kein Iod enthalten. Die Untersuchungen ergaben weiterhin, daß ein Zusammenhang zwischen dem Absorptionsvermögen und der Konzentration des Komplexes in der Probe besteht. Mit zunehmender Komplexkonzentration ist ein ansteigendes Absorptionsvermögen zu beobachten.

Die aufgeführten Ergebnisse befürworten somit den Einsatz der untersuchten Komplexverbindungen als Polymeradditiv, welches bei der Darstellung von Herzkathetern verwendet werden kann. Natürlich müßten einem endgültigen Einsatz dieser Verbindungen noch eine Vielzahl an weiteren Untersuchungen vorausgehen. Neben Untersuchungen hinsichtlich der Oberflächenbeschaffenheit der mit diesen Additiven versehenen Kunststoffe und der damit in Zusammenhang stehenden Wechselwirkung mit Körperflüssigkeiten, sowie der allgemeinen Kunststoffeigenschaften, sollten auch noch Tests hinsichtlich der Toxizität durchgeführt werden. Falls die weiterführenden Untersuchungen erfolgreich verlaufen, sollte eine Optimierung des Verhältnis „Menge des Kunststoffes“ / „Konzentration des zugefügten Komplexes“ erfolgen, da dies letztendlich Auswirkungen auf die Intensität und Dauer der Bestrahlung und dadurch auch unmittelbar auf den Patienten haben würde.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse können somit einen Anstoß für weiterführende Arbeiten in diversen Bereichen der Naturwissenschaften liefern.

E Literaturverzeichnis

- [1] R. F. Tylecote, *A History of Metallurgy*, The Metals Society, London **1976**.
- [2] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Weinheim **1988**.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Berlin **1985**.
- [4] D. Lee, X. Chaud, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1992**, 35, 1286.
- [5] R. Gliem, G. Schlamp, *Met. Tech.*, **1987**, 41, 34.
- [6] D. Krug, *Chemie in unserer Zeit*, **1973**, 3, 65
- [7] Th. Kruck, F. S. Becker, D. Fuchs, H. Treichel, *Colloq. Phys. (France)*, **1988**, C4, suppl. No. 9, 541.
- [8] Th. Kruck, O. Spindler, H. Treichel, *Colloq. Phys. (France)*, **1989**, C5, 747.
- [9] Th. Kruck, Th. Sassen, *Neue Werkstoffe*, **1990**, 3, 9.
- [10] Th. Kruck, A. Gräfe, G. Kurek, *Metalloberfläche*, **1994**, 48, 894.
- [11] H. Beinert, *Coord. Chem. Rev.*, **1977**, 23, 119.
- [12] H. Siegel, *Metal Ions in Biological Systems*, Bd.13, Copper Proteins, Marcel Dekker, New York **1981**.
- [13] F. Blau, *Chem. Ber.* **1888**, 21 1077.
- [14] R. Taube, S. Herzog, *Z. Chem.* **1962**, 2, 225.
- [15] S. Herzog, *Neuere Entwicklungen der anorg. Chemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1974**.
- [16] L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* **1967**, 2, 173.
- [17] E. König, *Coord. Chem. Rev.* **1968**, 3, 471.
- [18] W. R. McWhinnie, J. D. Miller, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **1969**, 12, 135.
- [19] P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2163.

- [20] H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, 51, 241.
- [21] H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, 51, 253.
- [22] H. tom Dieck, K. – D. Franz, W. Majunke, *Z. Naturforsch.*, **1975**, 30b, 922.
- [23] H. tom Dieck, M. Svoboda, Th. Greiser, *Z. Naturforsch.*, **1981**, 36b, 823.
- [24] M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Z. Naturforsch.*, **1981**, 36b, 814.
- [25] H. Bock, H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 228.
- [26] H. tom Dieck, K. – D. Franz, F. Hohmann, *Chem. Ber.*, **1975**, 108, 163.
- [27] H. tom Dieck, M. Haarich, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 291, 71.
- [28] A. Kinzel, *Dissertation Uni Hamburg*, **1973**.
- [29] H. tom Dieck, H. Bruder, E. Kühl, D. Junghans, K. Hellfeldt, *New J. Chem.*, **1989**, 13, 259.
- [30] H. tom Dieck, H. – J. Rieger, G. Fendesack, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 177, 191.
- [31] H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chem.*, **1980**, 20, 2941.
- [32] H. van der Poel, G. van Koten, M. Kokkes, C. H. Stam, *Inorg. Chem.*, **1981**, 19, 1145.
- [33] J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron* **1970**, 26, 2555.
- [34] J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3140.
- [35] V. C. Barnay. P. W. Mitchell, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3610.
- [36] L. Horner, E. Jürgens, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2184.
- [37] J. F. Carson, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4337.
- [38] H. van der Poel, G. van Koten, *Synth. Commun.* **1978**, 8, 305.
- [39] N. de Kimpe, L. D'Hondt, E. Stanoeva, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3879.
- [40] O. Exner, J. M. Kliegman, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 2014.
- [41] J. Keijsper, G. van Koten, K. Vrieze, *Polyhedron*, in press, **1982**.

- [42] R. Benedix, P. Birner, F. Birnstock, H. Hennig, H. J. Hofmann, *J. Mol. Struct.* **1979**, 51, 99.
- [43] O. Borgen, B. Metvedt, I. Skauvik, *Acta Chem. Scand.* **1976**, Ser. A 30, 43.
- [44] I. Hargitta, R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **1976**, Ser. A 30, 540.
- [45] J. Tyrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1766.
- [46] B. Crociani, B. Bandoli, D. A. Clement, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 184, 269.
- [47] H. tom Dieck, J. W. Renk, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 110.
- [48] J. Reinhold, R. Benedix, P. Birner, H. Hennig, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 33, 209.
- [49] H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1145.
- [50] H. W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 56.
- [51] G. van Koten, K. Vrieze, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas*, **1981**, 100 (4), 129.
- [52] A. Steitwieser, C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**.
- [53] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Part A, Plenum Press, New York, London, 3rd Ed. **1990**.
- [54] R. Hüsge, *Dissertation*, Universität zu Köln, **1996**.
- [55] M. Teske, *Dissertation*, Universität zu Köln, **1993**.
- [56] W. Partenheimer, E. H. Johnson, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 2840.
- [57] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Polyhedron*, **1993**, 12, 1785.
- [58] M. Hüsge, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **1997**.
- [59] H. tom Dieck, J. W. Renk, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 92.
- [60] F. Klein, *Dissertation*, Universität zu Köln, **1997**.
- [61] E. Dudek, *J. Chem. Education*, **1977**, 54, 329.
- [62] H. tom Dieck, L. Stamp, *Z. Naturforsch.*, **1990**, 45b, 1369-1382.
- [63] P. Leupin, C. W. Schläpfer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 1635.
- [64] P. Held, *Dissertation*, Universität zu Köln, **1998**.

-
- [65] H. Planck, *Kunststoffe und Elastomere in der Medizin*, Stuttgart **1993**.
- [66] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Berlin **1993**.
- [67] Für die Überlassung des Katheters danke ich Frau Hrastnik.
- [68] Für die Überlassung des Katheters danke ich Herrn Regnery.
- [69] K. Sommer, *Der Mensch, Anatomie-Physiologie-Ontogenie*, Berlin **1979**.
- [70] L. Juchli, *Krankenpflege*, Stuttgart **1983**.
- [71] P. Thurn, E. Bücheler, *Einführung in die radiologische Diagnostik*, Stuttgart **1992**.
- [72] Kauffmann, Moser, Sauer, *Radiologie*, München **1996**.
- [73] Willich, Giorgi, Kuttig, Wenz, *Radiologie und Strahlenschutz*, Berlin **1988**.
- [74] J. Lissner, U. Fink, *Radiologie I*, Stuttgart **1992**.
- [75] Für die Durchführung der Arbeiten am Extruder danke ich der Firma Rehau.
- [76] Für die Überlassung des Kunststoffgranulates danke ich der Firma Rehau.
- [77] „Trocknen im Labor und Technikum, Broschüre der Fa. E. Merck, Darmstadt.
- [78] Für die Aufnahme der C, H, N-Analysen danke ich Frau C. Breitkopf.
- [79] Für die Aufnahme der IR-Spektren danke ich Frau A. Baum.
- [80] Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Frau A. Baum, Herrn Dr. M. Hüp und Herrn Dr. M. Rommerskirchen.
- [81] Für die Aufnahmen der NMR-Spektren danke ich Herrn Dr. M. Hüp und Herrn D. Isik.
- [82] Für die Aufnahmen der REM-Bilder danke ich Herrn Dr. Th. Rief.
- [83] Für die Aufnahmen der Röntgenbilder danke ich Herrn A. Hasanhoxa.
- [84] Für die Aufnahmen der Röntgenbilder danke ich Frau Hrastnik.
- [85] Michael, Norton, *Ber. d. Chem. Ges.*, **1960**, 11, 108.

- [86] R. Kumar, F. R. Fronczek, M. Maverick, W. Gilbertlai, G. L. Griffin,
Chem. Mater. **1992**, 4 (3), 577.
- [87] D. Sen, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 1304.
- [88] I. Ugi und R. Meyr, *Chem. Ber.*, **1960**, 93, 239.
- [89] Für die zahlreichen *Chemical-Abstracts-Online-Recherchen* danke ich
Herrn Dipl. Chem. M. Regnery.

Abschließend danke ich allen, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. M. Regnery und Herrn Dr. M. Rommerskirchen für ihre fachliche und persönliche Unterstützung, sowie die interessanten und weiterführenden Diskussionen.

F Anhang

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Th. Kruck und Herrn Prof. Dr. G. Meyer betreut worden.

Teilpublikationen: keine

Kurzzusammenfassung

Die Entwicklung neuer Silber(I)- und Kupfer(I)-Komplexe als Polymeradditiv, das bei der Darstellung von Herzkathetern eingesetzt werden kann, sowie deren Untersuchung hinsichtlich des Absorptionsvermögens von Röntgenstrahlung, sind die zentralen Aspekte der vorliegenden Arbeit. Ein weiterer Aspekt ist die Darstellung von geeigneten Ligandensystemen, die gleichzeitig auch eine Optimierung des Absorptionsvermögens von Röntgenstrahlung bewirken sollen.

Die Erfüllung dieser Forderung setzte den Einsatz von Ligandensystemen voraus, die iodsubstituierte aromatische Komponenten enthalten. Aufgrund des Mangels an literaturbekannten geeigneten Verbindungen, mußten neue iodhaltige Liganden gefunden und dargestellt werden.

Hierbei fiel die Wahl zum einen auf ein chelatbildendes zweizähniges Iminsystem, die 1,4-Diaza-1,3-butadiene, als Basis für eine neue iodhaltige Neutralkomponente des jeweiligen Zielkomplexes. Zum anderen wurde durch Variation von Acetylacetonat erstmalig 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion, ein β -Diketon, synthetisiert, welches als anionischer Ligand eingesetzt werden kann. Außerdem gelang die Synthese von N,N'-Bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien, N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien, N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien und N,N'-Bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien.

Desweiteren wurden mehrere Silber(I)- und Kupfer(I)-Komplexe erstmalig erfolgreich dargestellt. Dabei handelt es sich um (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I), (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I), (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silber(I), (p-Iodphenylisonitril)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silber(I), (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)-(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I), (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)kupfer(I), (N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)-(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I) und (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-

1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)kupfer(I). Ein Teil der Komplexe wurde hinsichtlich des Absorptionsvermögens von Röntgenstrahlung

untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß alle untersuchten Verbindungen Röntgenstrahlung absorbieren, wobei die iodhaltigen Substanzen ein besseres Absorptionsvermögen aufweisen als die, die kein Iod enthalten.

Abstract

The central aspects of these work are the development of new silver(I)- and copper(I)-complexes which can be used as an additiv of a polymer, which is applicated in the syntheses of cardiac catheter and the examination of the complexes with regard to their absorbance of x-rays. A further aspect is the preparation of suitable ligands, which should optimize the absorbance of x-rays.

The fulfillment of the demand requires the operation of systems of ligands which include iodine substituted aromatic components. New iodine substituted ligands had to be found and prepared, because of the shortage of suitable well literary known substances.

On the one hand a chelating system of Imins, the 1,4-diaza-1,3-butadienes, was chosen as basis for new iodine substituted neutral component of the refering target complex. On the other hand 3-(p-Iodbenzyl)-pentan-2,4-dion, a β -diceton, was prepared by varying of acetylacetonat. It can be used as anionic ligand.

Furthermore N,N'-Bis(2-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien, N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien, N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien and N,N'-Bis(2-iodphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien have been prepared.

It was possible to produce the following substances the first time: (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silver(I), (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silver(I), (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)silver(I), (p-Iodphenylisonitril)(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)silver(I), (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)copper(I), (1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dionato)(N,N'-bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)copper(I), (N,N'-Bis(3-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)copper(I) and (N,N'-Bis(4-iodphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien)(1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionato)-copper(I).

Some of the new complexes are examined with regard to their absorbance of x-rays.

In this connection has been discovered that all examined substances absorb x-rays. The substances, which includes iodine substituted aromatic components, have a better absorbance of x-rays than that one, which doesn't include iodine.

Lebenslauf:

Persönliche Daten:

Name, Vorname: Timm, Anke
Wohnort: Norderneystr. 21, 51377 Leverkusen
Geburtsdatum: 28. Juli 1967
Geburtsort: Leverkusen
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Eltern: Dina Timm, geb. Sass, Heinz Timm

Schullaufbahn:

1973 – 1977 Gemeinschafts Grundschule Manfort
1977 – 1986 Lise-Meitner-Gymnasium
Abitur: Mai 1986

Studium:

1986 – 1997 Immatrikulation an der Universität zu Köln
im Studiengang Chemie / Diplom
1993 Diplom-Chemiker Vorprüfung
1997 Diplom-Chemiker Hauptprüfung
März 1997 – Dez. 1997 Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. Th. Kruck
Feb. 1998 – Juni 2001 Dissertation bei Herrn Prof. Dr. Th. Kruck
2002 Abschluß des Promotionsverfahrens

2000 Immatrikulation an der Ruhr-Universität Bochum
im Studiengang Arbeitswissenschaften / Diplom

Berufliche Laufbahn:

Juli 2001 Anstellung als Projektleiterin bei der Firma
Creon·Lab·Control AG

