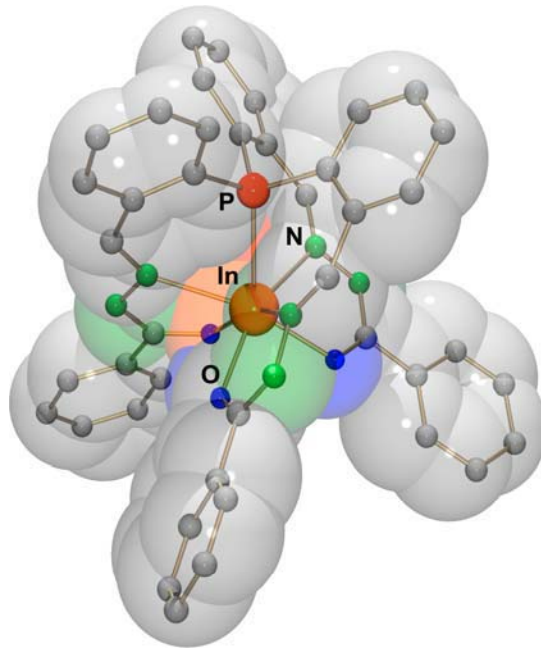


Vielzählige Hydrazonliganden zur Komplexierung
nuklearmedizinisch relevanter Metall-Ionen



Im Fachbereich
Biologie, Chemie, Pharmazie
Der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

vorgelegt von
Alexander Jagst

Berlin, Juli 2007

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Abram
 2. Gutachter: Prof. Dr. Peter Roesky
- Tag der mündlichen Prüfung: 26.10.2007

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. U. Abram für die Freiheit bei der Bearbeitung des interessanten Themas, die stets sehr engagierte Betreuung und die Möglichkeit einen Teil der Arbeit im Ausland anzufertigen.

Herrn Prof. Dr. Peter Roesky für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Reinhard Kirmse, Axel Rodenstein und Jan Griebel für die Aufnahme, Simulation und Interpretation der EPR-Spektren.

Adelheid Hagenbach für die geduldige Beantwortung meiner zahlreichen Fragen auf dem Gebiet der Strukturrechnung und für die Messung der Kristalle.

Henrik Braband für seine zahlreichen Tipps zur Anfertigung dieser Arbeit.

Jacqueline Grewe für ihre große Hilfsbereitschaft.

Ali Barandov für die zahlreichen fachlichen Diskussionen.

Der gesamten Arbeitsgruppe für die stets sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Meinen Praktikanten Alexander Oßenbach, Daniel Gökke, Bibiane Wolff, Marie Weinhart, Victoria Dashevskaja, Nora Breit, Robert Schütz, Ying Luo, Augustino Zulys und Dan Zheng.

Meiner Familie, die mich schon während des gesamten Studiums immer unterstützt hat.

Annemle Babam und ganz besonders meiner zukünftigen Frau Eda.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Ergebnisse und Diskussion	4
2.1	Lanthanoidkomplexe planarer Hydrazon-, Semicarbazon- und Thiosemicarbazonliganden	5
	Semicarbazone, Thiosemicarbazone und Benzoylhydrazon.....	5
2.1.1	Synthese der Liganden	
	Symmetrisch disubstituierte Pyridin-Liganden.....	6
	Asymmetrisch disubstituierte Pyridin-Liganden.....	8
2.1.2	Synthese der Metallkomplexe	12
2.1.2.1	Lanthanoid(III)-Komplexe symmetrischer Pyridin-bis-(semicarbazone)	13
2.1.2.2	Lanthanoid(III)-Komplexe symmetrischer Pyridin-bis-(benzoylhydrazone).....	21
2.1.2.3	Lanthanoid(III)-Komplexe asymmetrischer Pyridin-Liganden	28
2.1.2.4	Lanthanoid(III)-Komplexe mit nur einem Benzoylhydrazon-Liganden.....	38
2.1.2.5	Lanthanoidenkontraktion und Koordinationszahlen	43
2.2	Metallkomplexe tripodaler Hydrazon- und Semicarbazonliganden	50
2.2.1	Synthese der Liganden	50
2.2.2	Reaktion von Lanthanoid(III)-Ionen mit tripodalen Phosphan-Liganden....	53
2.2.3	Reaktionen von Metall-Ionen mit Tris[2-formyl-benzoylhydrazon)-phenyl]phosphan (H ₃ L1P).....	55
2.2.4	Reaktionen von Metall-Ionen mit Tris[2-formyl-4-phenylsemicarbazon)-phenyl]phosphan (H ₃ L2P).....	67
2.2.5	Reaktionen von Metall-Ionen mit tripodalen Schiffschen Basen.....	71

3 Zusammenfassung	75
4 Experimenteller Teil	85
4.1 Ausgangsverbindungen	85
4.2 Untersuchungsmethoden	85
4.3 Röntgenstrukturaufklärung.....	86
4.4 Ligand-Synthesen	
4.4.1 Pyridin-Liganden	
4.4.1.1 2,6-Diacetylpyridin-bis(benzoylhydrazon) (H_2L1^a).....	87
4.4.1.2 2,6-Diacetylpyridin-bis(4-phenylsemicarbazon) (H_2L2^a).....	88
4.4.1.3 2,6-Diacetylpyridin-4-phenylsemicarbazon (HDAPPSC)	88
4.4.1.4 2,6-Diacetylpyridin-benzoylhydrazon-4-phenylsemicarbazon (H_2L3^a)	89
4.4.1.5 2,6-Diacetylpyridin-4-phenylsemicarbazon-4-phenylthiosemi- carbazon (H_2L4^a)	90
4.4.1.6 2,6-Diformylpyridin	90
4.4.1.7 2,6-Diformylpyridin-bis(benzoylhydrazon) (H_2L1^b)	91
4.4.1.8 2,6-Diformylpyridin-bis(4-phenylsemicarbazon) (H_2L2^b).....	91
4.4.1.9 2,6-Diformylpyridin-4-phenylsemicarbazon (HDFPPSC).....	92
4.4.1.10 2,6-Diformylpyridin-benzoylhydrazon-4-phenylsemicarbazon (H_2L3^b)	93
4.4.1.11 2,6-Diformylpyridin-4-phenylsemicarbazon-4-phenylthio- semicarbazon (H_2L4^b)	94
4.4.2 Tripodale Phosphan-Liganden	
4.4.2.1 2-(2-Bromophenyl)-1,3-dioxolan.....	94
4.4.2.2 Tris-[2-(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl]phosphan	95
4.4.2.3 Tris-(2-formylphenyl)phosphan	95
4.4.2.4 Tris-[2-formyl-benzoylhydrazon)phenyl]phosphan (H_3L1P)	96
4.4.2.5 Tris-[2-formyl-4-phenylsemicarbazon)phenyl]phosphan (H_3L2P)	97
4.4.2.6 Tris-[2-(formyl-aminothiophenol)phenyl]phosphin (H_3L3P)	97
4.4.2.7 Tris-[2-(formyl-aminophenol)phenyl]phosphin (H_3L4P)	98

4.5	Synthese der Metall-Komplexe	99
4.5.1	Lanthanoid(III)-Komplexe	
4.5.1.1	[Sm(H ₂ L ^b) ₂](NO ₃) ₃	100
4.5.1.2	[Sm(H ₂ L ^b)(HL ^b)](NO ₃) ₂	100
4.5.1.3	[Sm(H ₂ L ^b) ₂]Cl ₃	101
4.5.1.4	[Eu(H ₂ L ^b) ₂]Cl ₃	101
4.5.1.5	[Tb(H ₂ L ^b) ₂]Cl ₃	102
4.5.1.6	[La(HL ^a) ₂]NO ₃	103
4.5.1.7	[Ce(H ₂ L ^a)(HL ^a)](NO ₃) ₂	103
4.5.1.8	[Nd(L ^a)(HL ^a)].....	104
4.5.1.9	[Sm(H ₂ L ^a)(HL ^a)](NO ₃) ₂	104
4.5.1.10	[Eu(H ₂ L ^a) ₂]Cl ₃	105
4.5.1.11	[Tb(H ₂ L ^b) ₂]Cl ₃	106
4.5.1.12	[La(H ₂ L ^b)(NO ₃) ₃]	107
4.5.1.13	[Yb(H ₂ O)Cl(L ^a)]	107
4.5.1.14	[Yb(H ₂ O)Cl(HL ^b)(EtOH)]	108
4.5.1.15	[Ce(HL ^{3a}) ₂] ₂ SO ₄	108
4.5.1.16	[Eu(HL ^{3a}) ₂]Cl	109
4.5.1.17	[Sm(HL ^{4b}) ₂]NO ₃	110
4.5.1.18	[Eu(H ₂ L ^{4b}) ₂]Cl ₃	110
4.5.2	Metallkomplexe tripodaler Phosphan-Liganden	
4.5.2.1	[In(L1P)].....	111
4.5.2.2	[Co(H ₃ L1P)]Cl ₃	112
4.5.2.3	[Ni(HL1P)]	112
4.5.2.4	[Cu(HL1P)]	113
4.5.2.5	[Co(L1P*OEt)].....	114
4.5.2.6	[Co(L1P*OMe)].....	115
4.5.2.7	[Ni(H ₃ L2P)](NO ₃) ₂	115
4.5.2.8	[In(L3P)].....	116
5	Kristallographischer Anhang.....	117
5.1	H ₂ L ^{4b}	117
5.2	[Sm(H ₂ L ^b)(HL ^b)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O·MeOH.....	119
5.3	[Sm(H ₂ L ^b) ₂]Cl ₃ ·2½H ₂ O·EtOH	122
5.4	[Eu(H ₂ L ^b) ₂]Cl ₃ ·H ₂ O·3EtOH	125

5.5	[La(HL1 ^a) ₂]NO ₃ ·H ₂ O	128
5.6	[Ce(H ₂ L1 ^a)(HL1 ^a)](NO ₃) ₂ ·3H ₂ O·EtOH.....	131
5.7	[Nd(L1 ^a)(HL1 ^a)]·11.75H ₂ O.....	134
5.8	[Sm(H ₂ L1 ^a)(HL1 ^a)](NO ₃) ₂ ·4H ₂ O·EtOH.....	137
5.9	[Eu(H ₂ L1 ^a) ₂]Cl ₃ ·2H ₂ O·3EtOH	140
5.10	[Tb(H ₂ L1 ^b) ₂]Cl ₃ ·1½EtOH	143
5.11	[La(H ₂ L1 ^b)(NO ₃) ₃]·EtOH.....	146
5.12	[Yb(HL1 ^a)(H ₂ O)Cl]·DMF	149
5.13	[Yb(HL1 ^b)(H ₂ O)Cl(EtOH)]Cl·EtOH	152
5.14	[Ce(HL3 ^a) ₂](SO ₄) ₂ ·7EtOH	155
5.15	[Eu(HL3 ^a) ₂]Cl H ₂ O·½Aceton·2 ⁱ PrOH.....	160
5.16	[Sm(HL4 ^b) ₂]NO ₃ ·H ₂ O	164
5.17	[Eu(H ₂ L4 ^b) ₂]Cl ₃ ·½EtOH·½H ₂ O	167
5.18	[In(L1P)]·MeOH	170
5.19	[Co(H ₃ L1P)]Cl ₃ ·2EtOH.....	173
5.20	[Ni(HL1P)]·2CHCl ₃	176
5.21	[Cu(HL1P)]·2CHCl ₃	179
5.22	[Co(L1P*OEt)].....	182
5.23	[Co(L1P*OMe)].....	185
5.24	[Ni(H ₃ L2P)](NO ₃) ₂ ·1½EtOH·H ₂ O	188
5.25	[In(L3P)].....	191
6	Literaturverzeichnis.....	195
	Publikationsliste	201
	Lebenslauf.....	203
	Eigenständigkeitserklärung	205

Verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Actn	Aceton
ber.	Berechnet
CV	Cyclovoltammogramm
d	Duplett
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et ₃ N	Triethylamin
EtOH	Ethanol
EPR	Elektroparamagnetische Resonanz
FAB	Fast Atom Bombardement
gef.	Gefunden
h	Stunden
H ₂ L1 ^a	2,6-Diacetylpyridin-bis(benzoylhydrazon)
H ₂ L1 ^b	2,6-Diformylpyridin-bis(benzoylhydrazon)
H ₂ L2 ^a	2,6-Diacetylpyridin-bis(4-phenylsemicarbazon)
H ₂ L2 ^b	2,6-Diformylpyridin-bis(4-phenylsemicarbazon)
H ₂ L3 ^a	2,6-Diacetylpyridin-benzoylhydrazon-4-phenylsemicarbazon
H ₂ L3 ^b	2,6-Diformylpyridin-benzoylhydrazon-4-phenylsemicarbazon
H ₂ L4 ^a	2,6-Diacetylpyridin-4-phenylsemicarbazon-4-phenylthiosemicarbazon
H ₂ L4 ^b	2,6-Diformylpyridin-4-phenylsemicarbazon-4-phenylthiosemicarbazon
H ₃ L1P	Tris-[2-formyl-benzoylhydrazon)phenyl]phosphan
H ₃ L2P	Tris-[2-formyl-4-phenylsemicarbazon)phenyl]phosphan
H ₃ L3P	Tris-[2-(formyl-aminothiophenol)phenyl]phosphan
H ₃ L4P	Tris-[2-(formyl-aminophenol)phenyl]phosphan
ⁱ PrOH	iso-Propanol
IR	Infrarot
Kap	Kapitel
M	Metallzentrum
m	mittel, Multiplett (NMR)
MeOH	Methanol

min	Minute
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanz)
NBu ₄	Tetrabutylammonium
s	Singulett (NMR), stark (IR)
t	Triplett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
w	weak, schwach