

Helicat basierte Kronenetherstrukturen: Synthesen und Reaktionen

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

Vorgelegt von

Matthias Brückner
Master of Science

aus Kaarst

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Markus Albrecht
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Iris Oppel

Tag der mündlichen Prüfung: 27.03.2025

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar.

HWPO

,Hard Work Pays Off'

-Mathew Fraser-

Eidesstaatliche Erklärung

Ich, Matthias Brückner, M.Sc.,

erklärt hiermit, dass diese Dissertation und die darin dargelegten Inhalte die eigenen sind und selbstständig, als Ergebnis der eigenen Forschung generiert wurden.

Hiermit erkläre ich an Eides statt

1. Diese Arbeit wurde vollständig oder größtenteils in der Phase als Doktorand dieser Fakultät und Universität angefertigt;

2. Sofern irgendein Bestandteil dieser Dissertation zuvor für einen akademischen Abschluss oder eine andere Qualifikation an dieser oder einer anderen Institution verwendet wurde, wurde dies klar angezeigt;

3. Wenn immer andere eigene- oder Veröffentlichungen Dritter herangezogen wurden, wurden diese klar benannt;

4. Wenn aus anderen eigenen- oder Veröffentlichungen Dritter zitiert wurde, wurden stets die Quellen hierfür angegeben. Diese Dissertation ist vollständig meine eigene Arbeit, mit der Ausnahme solcher Zitate;

5. Alle wesentlichen Quellen von Unterstützung wurden benannt;

6. Wenn immer ein Teil dieser Dissertation auf der Zusammenarbeit mit anderen basiert, wurde von mir klar gekennzeichnet, was von anderen und was von mir selbst erarbeitet wurde;

7. Ein Teil oder Teile dieser Arbeit wurden zuvor Veröffentlicht und zwar in:

„Helicates with Ether-Substituted Catechol Esters as Ligands“

C. Mevissen, A. C. N. Kwamen, L. Himmel, X. Chen, M. Brückner, S. Huda, C. Göb, J. Jenniches, I. Oppel, J. S. Ward et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 32, 5161-5172.

Matthias Brückner

Kaarst, den 2.12.2024

Die in dieser Dissertation beschriebenen Arbeiten wurden am Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen University unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Markus Albrecht durchgeführt.

Teile der in dieser Dissertation aufgeführten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht.

“Helicates with Ether-Substituted Catechol Esters as Ligands”, C. Mevissen, C. Kwamen, L. Himmel, X. Chen, M. Brückner, S. Huda, C. Göb, J. Jenniches, I. Oppel, J. Ward, K. Rissanen, M. Albrecht, *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, 32, 5161-5172.

Teile der hier gezeigten Arbeiten wurden im Rahmen einer Masterarbeit von Gilles Soares de Macedo,

in den Bachelorarbeiten von Julia Michels und Olga Vonier,

Sowie den Forschungsarbeiten von Niklas Polter und Maximilian Hofmeister

durchgeführt.

Die in der vorliegenden Arbeit präsentierten CD-Spektren wurden eigenständig von mir aufgenommen und den Studierenden zur weiteren Verwendung in ihren Master-, Bachelor- und Forschungsarbeiten bereitgestellt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, ohne deren Mithilfe die Anfertigung dieser Doktorarbeit nicht gelungen wäre.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Markus Albrecht für die Betreuung meiner Arbeit bedanken. Seine stets offene Tür, um kleine und große Probleme zu diskutieren, haben maßgeblich dabei geholfen diese Arbeit zu erstellen.

Auch bei Prof. Dr. Iris Ooppel möchte ich mich bedanken für ihre Bemühungen als Zweitprüferin und für die Diskussionen in unseren gemeinsamen Seminaren.

Mein Dank gilt auch dem gesamten AK Albrecht aka „SupraMolChe“ für drei großartige Jahre im und außerhalb des Labors. Dr. Christian Mevissen, Dr. Marcel Schlottmann, Dr. Saskia Grüninger, Dr. Tobias Krüchel, Steffen Schauerte, Christian Cremer, Dr. Wei Wang und Dr. Jingyu Zhang waren stets mit gutem Rat zur Stelle. Und wenn nicht, dann mit einem aufmunternden Spruch.

Dem AK Ooppel möchte ich Danken für die erstellten röntgendiffraktometrischen Analysen und die spannenden Seminare.

Dr. Christoph Räuber, Dr. Wolfgang Bettray und allen Mitarbeitern der analytischen Abteilung möchte ich für die Analyse der synthetisierten Verbindungen danken.

Bedanken will ich mich auch bei all meinen Master-, Bachelor- und Forschungsstudenten, für ihren Anteil an dieser Arbeit. Mein Dank gilt Gilles Soares de Macedo, Julia Michel, Olga Vonier, Niklas Polter und Maximilian Hofmeister.

Meiner Freundin, Jana Piepel, gilt ein ganz besonderer Dank. Sie hat mich durch die vielen Höhen und Tiefen während der Promotion begleitet, und mir immer neuen Mut gegeben nicht aufzuhören und immer weiterzumachen. Ohne sie würde es diese Arbeit nicht geben.

Meinen Eltern gilt ebenfalls ein besonderer Dank. Sie haben mich vom Anfang des Studiums bis hierhin immer bedingungslos unterstützt.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IX
Abbildungsverzeichnis:	XI
Schemataverzeichnis	XIII
1 Theoretischer Hintergrund:	1
1.1 <i>Supramolekulare Chemie</i>	1
1.2 <i>Helicate</i>	4
1.3 <i>Rotaxane</i>	7
2 Ergebnisse:	11
2.1 <i>⁷Li-NMR von Kronenetherstrukturen auf Helicatbasis</i>	11
2.1.1 Aufgabenstellung	11
2.1.2 Liganden- und Komplexsynthese	11
2.1.3 Ergebnisse	20
2.2 <i>Helicate als Rezeptoren für Aminosäuren</i>	22
2.2.1 Aufgabenstellung	22
2.2.2 Synthese der Liganden	22
2.2.3 Synthese der Komplexe und Austausch des Gegenions	23
2.2.4 Ergebnisse	31
2.3 <i>Rotaxane auf Helicatbasis</i>	32
2.3.1 Einleitung	32
2.3.2 Liganden und Komplexsynthese	33
2.3.3 Ergebnisse	38
2.4 <i>Neuartige Liganden für Titan(IV)-Helicate</i>	40
2.5 <i>BINOL-Ligand</i>	41
2.5.1 Einleitung	41
2.5.2 Liganden und Komplexsynthese	41
2.5.3 Ergebnisse	46
2.6 <i>Terephthalsäure-Ligand</i>	48
2.6.1 Einleitung	48
2.6.2 Liganden- und Komplexsynthese	49

2.6.3	Ergebnisse	53
2.7	<i>Tricarboxysäure-Ligand</i>	54
2.7.1	Einleitung	54
2.7.2	Liganden und Komplexsynthese	54
2.7.3	Ergebnisse	60
3	Zusammenfassung & Ausblick:	61
4	Experimenteller Teil:	63
5	Literatur:	134
6	Anhang	140

Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
CD	Circulardichroismus
d	Dublett
DBA	Dibenzylammonium
DCM	Dichlormethan
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
EA	Elementaranalyse
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
et. al.	et alia
ges.	gesättigt
h	Stunden
Hz	Hertz
IR	Infrarot
iso-DBA	Bis(4-isopropylbenzyl)ammonium
L	Ligand
m	Multiplett
M	Methyl
MS	Massenspektrometrie
n.b.	nicht bestimmt
NMR	Kernspinnresonanz
Ph	Phenyl
Ppm	Anteile pro Million
q	Quartett
quant.	Quantitativ
rt	Raumtemperatur

RT	Reaktionszeit
s	Singulett
t	Triplett
tert-DBA	Bis(4-(tert-butyl)benzyl)ammonium

Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Puzzles.	1
Abbildung 2: Skulptur einer DNS-Doppelhelix im Botanischen Garten in Münster. Foto aufgenommen 2023 von Matthias Brückner.	2
Abbildung 3: Zweisträngiges trinukleares Helicat. ^[24]	4
Abbildung 4: Dreisträngige dinukleare Helicate von Raymond ^[71] , Williams ^[28] und Stack ^[29]	5
Abbildung 5: Dreisträngige dinucleare meso-helicate von Albrecht ^[25,30] und Raymond ^[26]	6
Abbildung 6: Zeichnerische Darstellung eines Pseudorotaxans, Semirotaxans und Rotaxans.	8
Abbildung 7: Typische Makrozyklen die für Synthesen von Rotaxanen benutzt werden.	10
Abbildung 8: Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren von den Komplexen Li[Li ₃ (Ln) ₃ Ti ₂] (n = 3-9, 11).	14
Abbildung 9: ⁷ Li-NMR-Spektren der Komplexe Li[Li ₃ (Ln) ₃ Ti ₂] (n = 3-9, 11)...	15
Abbildung 10: Ausschnitte aus dem ¹ H- & ⁷ Li-NMR-Spektrum von Komplex Li[Li ₃ (L4) ₃ Ti ₂].	16
Abbildung 11: ⁷ Li-NMR-Spektren von Komplex Na[Li ₃ (Ln) ₃ Ti ₂] (n = 3-9, 11). 17	
Abbildung 12: ⁷ Li-NMR-Spektrum von Komplex K[Li ₃ (Ln) ₃ Ti ₂] (n = 3-9, 11)..	18
Abbildung 13: Vergleich der ¹ H- und ⁷ Li-NMR-Spektren der Komplexe Li[Li ₃ (L5) ₃ Ti ₂], Na[Li ₃ (L5) ₃ Ti ₂] und K[Li ₃ (L5) ₃ Ti ₂].	19
Abbildung 14: ¹ H-NMR-Spektrum von Li[Li ₃ (L5) ₃ Ti ₂] und Zugabe von 1/4/10/15 Äq. 28 in DMSO-d ₆	25
Abbildung 15: CD-Spektrum von Li[Li ₃ (L5) ₃ Ti ₂] nach Zugabe von 1,4,10,15 Äq. L-Leucin-methyl-ester hydrochlorid (28).	26
Abbildung 16: CD-Spektrum einer 2 mmol/L Lösung von L-Leucin-methylesterhydrochlorid (28) als Referenz.	26
Abbildung 17: ¹ H-NMR-Spektrum in DMSO-d ₆ von Li[Li ₃ (L5) ₃ Ti ₂] und der Zugabe von 1/4 Äq. L-Phenylalanin-methylesterhydrochlorid (27).	27
Abbildung 18: CD-Spektrum von Li[Li ₃ (L5) ₃ Ti ₂] nach Zugabe von 1/4 Äq. Phenylalanin-methylesterhydrochlorid (27) (c = 2 mmol/L).	28

Abbildung 19: ^1H -NMR-Spektrum in DMSO- d_6 von $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5})_3\text{Ti}_2]$ nach Zugabe von 1/4 Äq. L-Prolin-methylester-hydrochlorid (29).....	29
Abbildung 20: ^7Li -NMR-Spektrum von $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5})_3\text{Ti}_2]$ nach Zugabe des jeweiligen Aminosäuremethylesters.	30
Abbildung 21: Von Stoddart et al. hergestelltes Rotaxan aus DB24C8 und einem sekundären Dialkylammoniumion. ^[79]	32
Abbildung 22: Erwarteter Rotaxan-Komplex.	33
Abbildung 23: ^1H -NMR-Spektren aufgenommen in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1) der Rotaxan-Synthese von 32 $[\text{Li}_3(\mathbf{L5})_3\text{Ti}_2]$ im zeitlichen Verlauf, 0 - 96 h. Aus Platzgründen wurden einige Teile herausgeschnitten.	36
Abbildung 24: Vergrößerter Aromatischer (oben) und Alkylbereich (unten) der ^1H -NMR-Spektren der zeitaufgelösten Rotaxansynthese von 32 $[\text{Li}_3(\mathbf{L5})_3\text{Ti}_2]$.37	
Abbildung 25: Vereinfachte Darstellung der Komplexe. R ersetzt die Liganden 41 und 42	43
Abbildung 26: ^1H -NMR-Spektrum von Ligand 41 und Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{41})_3\text{Ti}_2]$	43
Abbildung 27: ^1H -NMR-Spektrum des Liganden 42 und der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{42})_3\text{Ti}_2]$ und $\text{Na}_4[(\mathbf{42})_3\text{Ti}_2]$	44
Abbildung 28: CD-Spektrum von R-BINOL 34	45
Abbildung 29: CD-Spektrum von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{41})_3\text{Ti}_2]$	46
Abbildung 30: Schematische Darstellung und Vergleich zwischen der von Albrecht et al. ^[16,17] hergestellten molekularen Feder (links) und der neuen Variante (rechts).	48
Abbildung 31: Oben: ^7Li -NMR-Spektrum von Komplex $[\text{Li}_6(\mathbf{53})_3\text{Ti}_3]$. Unten: ^1H -NMR-Spektrum von Komplex $[\text{Li}_6(\mathbf{53})_3\text{Ti}_3]$	52
Abbildung 32: ^1H -NMR-Spektrum von Ligand 59 und Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{59})_3\text{Ti}_2]$	56
Abbildung 33: ^7Li -NMR-Spektrum von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{59})_3\text{Ti}_2]$	57
Abbildung 34: ^1H -NMR-Spektrum von Ligand 63 und Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{63})_3\text{Ti}_2]$	59
Abbildung 35: ^7Li -NMR-Spektrum von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{63})_3\text{Ti}_2]$	60

Schemataverzeichnis

Schema 1: Syntheseroute der Liganden L3 – L11.....	12
Schema 2: Synthese der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$) und $\text{M}[\text{Li}_3(\text{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$), $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$	13
Schema 3: Syntheseroute von Ligand L5	23
Schema 4: Syntheseroute von Komplex 27 $[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$, 28 $[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ und 29 $[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$	24
Schema 5: Synthese der Liganden L5, L6	34
Schema 6: Synthese der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L6})_3\text{Ti}_2]$	34
Schema 7: Syntheschema der Rotaxane.	35
Schema 8: Syntheseroute der Liganden 41 und 42	42
Schema 9: Syntheseroute der Komplexe.	42
Schema 10: Synthese des Liganden 48	49
Schema 11: Komplexierung des Liganden 48	50
Schema 12: Synthese des Liganden 53 und 54	51
Schema 13: Syntheseroute der Verbindung 59	55
Schema 14: Komplexierung von Verbindung 59	55
Schema 15: Syntheseroute von Verbindung 63	58
Schema 16: Komplexierung von Verbindung 63	58

1 Theoretischer Hintergrund:

1.1 Supramolekulare Chemie

Die Supramolekulare Chemie, auch als Chemie jenseits des Moleküls bezeichnet, ist ein Fachgebiet innerhalb der Chemie, das nicht ausschließlich auf kovalenten Bindungen basiert, sondern den Fokus auf nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehr Molekülen legt.^[1] Zu diesen Wechselwirkungen gehören Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte, π - π -Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Ion-Dipol-Wechselwirkungen, sowie Ion-Ion-Wechselwirkungen.^[2] Die Entstehung von supramolekularen Strukturen durch Selbstassemblierung^[3] ist meist reversibel und kann durch äußere Faktoren in verschiedene Zustände geschaltet werden. Diese Interaktionen ermöglichen die Bildung komplexer Strukturen, die sich in einem molekularen Erkennungsschritt aus einzelnen Bausteinen selbstständig anordnen, vergleichbar mit den Teilen eines Puzzles (siehe Abbildung 1). Dieses Konzept bietet zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten im Bereich Host-Guest-Chemie^[4], molekularen Muskeln^[5] oder molekularen Shuttlesystemen.^[6] Somit bildet die supramolekulare Chemie eine Verbindung zwischen den Fachbereichen der Chemie, Biologie, Physik und der Materialwissenschaft.^[7]

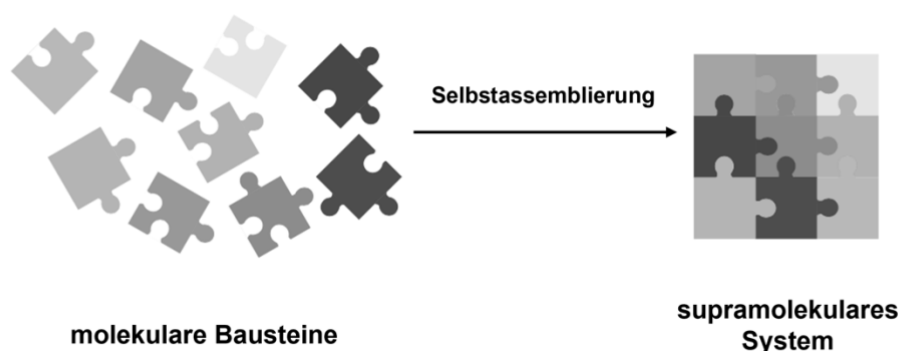


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Puzzles.

Durch das präzise Zusammenspiel von Rezeptor und Substrat können diese supramolekularen Verbindungen eine Vielzahl von Formen annehmen.^[8] Eine bedeutende Form ist die Helix, die in verschiedenen Bereichen unseres Alltags

vorkommt, beispielsweise in Wendeltreppen, Schrauben oder Schalen von Ammoniten. Auch in der Natur ist die Helix ein entscheidendes Strukturmotiv. Dies sieht man am Grundbaustein des Lebens, der DNS. Die DNS bildet eine supramolekulare Doppelhelix, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den komplementären Basenpaaren entsteht.^[9] Diese Doppelhelix zeigt rechtsgängige Helizität. (siehe Abbildung 2).



Abbildung 2: Skulptur einer DNS-Doppelhelix im Botanischen Garten in Münster. Foto aufgenommen 2023 von Matthias Brückner.

Als eigenständiges Forschungsfeld begann die Zeit der Supramolekularen Chemie erst in den 1970er Jahren. In dieser Zeit entwickelte einer der wichtigsten Supramolekularen Chemiker, Charles Pedersen, die Klasse der Kronenether. Hier handelt es sich um zyklische Verbindungen, die in der Lage sind, Metallionen^[10] oder organische Kationen^[11] zu komplexieren. Die Größe der Kavität des Kronenethers bestimmt hierbei die molekulare Erkennung. Dadurch können unterschiedliche Metallionen komplexiert werden. Zum Beispiel tendiert Dibenzo[18]-Krone-6 eher zur Komplexierung von K^+ -Ionen, während Perhydrobenzo[15]-Krone-5 vor allem Na^+ -Ionen komplexiert.^[12]

Ein weiterer wichtiger Supramolekularer Chemiker, Jean-Marie Lehn, erweiterte das System der Kronenether zu Cryptanden. Er ersetzte zwei Sauerstoffeinheiten durch Stickstoff, um so eine zusätzliche Brücke zu erzeugen, und Metallkationen noch

besser zu binden.^[13,14] Der dritte wichtige Supramolekulare Chemiker war Donald J. Cram. Er definierte die Substanzklasse der Spähranden, die auf Kronenethern und Cryptanden basiert. Spähranden umschließen ein Metallkation durch eine sphärische Koordinationsumgebung. Zusätzlich entwickelte er Sphäranden, die im Gegensatz zu ihren Vorgängern nur geringe Konformationsänderungen durchlaufen, bevor sie in der Lage sind, ein Metallkation zu komplexieren. Die besondere Struktur dieser Sphäranden ermöglicht die Aufrechterhaltung der Kavität auch im nicht komplexierten Zustand.^[15,16] Basierend auf diesen Strukturen entwickelte Cram das Prinzip der Wirt-Gast-Chemie, bei dem Moleküle wie die Teile eines Puzzles in einer spezifischen Anordnung zueinanderpassen (siehe Abbildung 1).^[17]

Im Jahr 1987 erhielten schließlich Jean-Marie Lehn, Donald J. Cram und Charles J. Pedersen den Nobelpreis für Chemie. Sie hatten unabhängig voneinander innovative Methoden zur Synthese makrozyklischer Verbindungen entwickelt. Diese bahnbereitenden Fortschritte legten die Grundlage für das Forschungsfeld der Supramolekularen Chemie.

1.2 Helicate

Die Homochiralität ist eine der fundamentalsten Eigenschaften des Lebens und essenziell für verschiedenste biologische Funktionen.^[18] Die Helizität steht nämlich in enger Verbindung zur axialen Chiralität. Somit ist sie ein unverzichtbarer Bestandteil von Biopolymeren wie der DNS und Proteinen. Sie spielt daher eine entscheidende Rolle im Verständnis biochemischer Prozesse.^[19,20] Helizität und enantiomere Reinheit werden sowohl in der DNS, als auch in Proteinen durch die stereogenen Zentren ihrer molekularen Bausteine, nämlich den D-Zuckern bzw. L-Aminosäuren, ermöglicht. Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen führt zur Bildung von Sekundärstrukturen mit definierten helikalen Richtungen, wie der rechtsgängigen DNS-Doppelhelix^[21] und der Protein- α -Helix.^[22] Die Nutzung intermolekularer Wechselwirkungen hat sich als vorteilhaft erwiesen, um gut definierte künstliche helikale Strukturen zu entwerfen. Ein Fokus lag auf dem Aufbau von Strukturen, die durch molekulare Selbstorganisation entstehen. Die molekularen Ligandenstränge sollen sich um Metallkationen winden und helikale, oligonukleare Komplexe bilden. Sie bilden eine Klasse von Strukturen die von Lehn als "Helicate" bezeichnet wurden.^[23] Unter den ersten Beispielen von Helicaten befanden sich komplexe Verbindungen, die aus Oligobipyridin-Liganden mit drei 2,2'-Bipyridin-Untereinheiten hergestellt wurden.^[24]

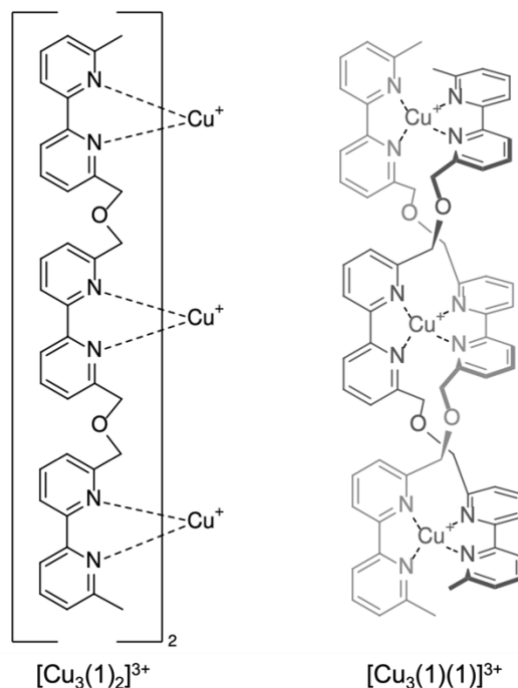


Abbildung 3: Zweisträngiges trinukleares Helicat.^[24]

Hierbei kann jede Bipyridineinheit als bidentaler Chelatligand wirken und eine pseudotetraedrische Koordinationsgeometrie mit Kupfer(I)-Kationen bilden. Dadurch entsteht ein doppelsträngiges, trinukleares Helicat. Jede der Untereinheiten in einem Helicat kann entweder eine Δ - (rechtsgängige Helix) oder eine Λ - (linksgängige Helix) Konfiguration induzieren. Daher führt die Verwendung nicht-enantiomerenreiner Liganden zur Bildung von zwei möglichen helikalen Enantiomeren ($\Delta\Delta$ und $\Lambda\Lambda$). Wenn jedoch die Nuklei in einem Koordinationskomplex entgegengesetzte Konfigurationen haben, entstehen die diastereomeren Analoga ($\Delta\Lambda$), eine Klasse von Komplexen, die als "Meso-Helicate"^[25] oder "Mesokate"^[26] bezeichnet wurde.

1985 berichteten Raymond et al. über die Struktur von $[\text{Fe}_2(\mathbf{2})_3]$ (Abbildung 4), bei dem zwei Fe(III)-Kationen pseudo-oktaedrisch von jeweils drei bidentaten Hydroxypyridonat-Gruppen koordiniert werden und dabei eine linksgängige Schraubenkonformation ($\Delta\Delta$) realisieren.^[27] Williams et al. beschrieben ein dreifach-helikales Kation. Bei diesem wickeln sich drei Bis(bidentate) Benzimidazoliganden um zwei Co(II)-Zentren $[\text{Co}_2(\mathbf{3})_3]^{4+}$ (Abbildung 4).^[28] In beiden Beispielen resultierte die Annahme einer chiralen Struktur aus achiralen Liganden aufgrund der Auflösung während des Kristallisationsprozesses.^[27,28] Im Gegensatz dazu führten Stack et al. einen enantiomerenreinen Catechol-Liganden $\mathbf{4}$ ein. Dieser bildete in einer stereospezifischen Helixbildung mit Ga(III) das ($\Lambda\Lambda$)-helikale Hexaanion $[\text{Ga}_2(\mathbf{4})_3]^{6-}$ (Abbildung 4).^[29]

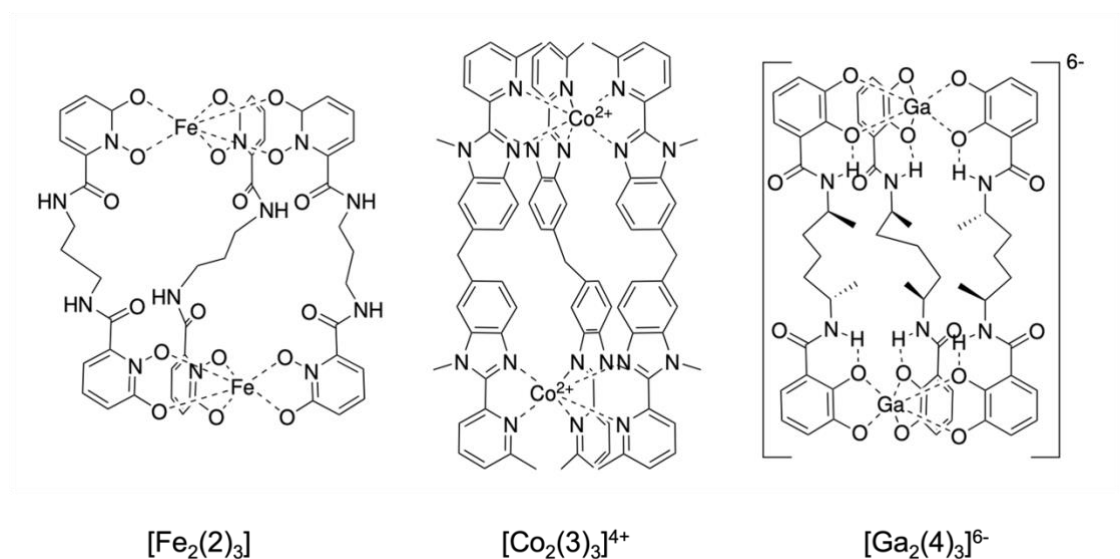


Abbildung 4: Dreisträngige dinukleare Helicate von Raymond^[27], Williams^[28] und Stack^[29].

Albrecht et al. lieferten frühe Beispiele für die Herstellung von dreisträngigen meso-Helicaten in einer diastereoselektiven metallgesteuerten Selbstorganisation unter Verwendung des verbrückten (bis)Catechol-Systems **5** und Ti(IV)-Kationen (Abbildung 5).^[25] Anschließend berichteten sie über die spontane Selbstorganisation des verbrückten Bis(2,2'-Bipyridin)-Liganden **6** in Anwesenheit von Fe(II)-Ionen. Dadurch entstand das dreisträngige Tetrakation $[\text{Fe}_2(\mathbf{6})_3]^{4+}$ (Abbildung 5).^[30] Raymond et al. zeigten, dass der Ligand **7** eine Verbindung mit Ga(III)-Ionen bildete, die als Mesokat $[\text{Ga}_2(\mathbf{7})_3]$ kristallisierte und dabei in DMSO- d_6 ein Helicat-Mesokat-Gleichgewicht bildete.^[26]

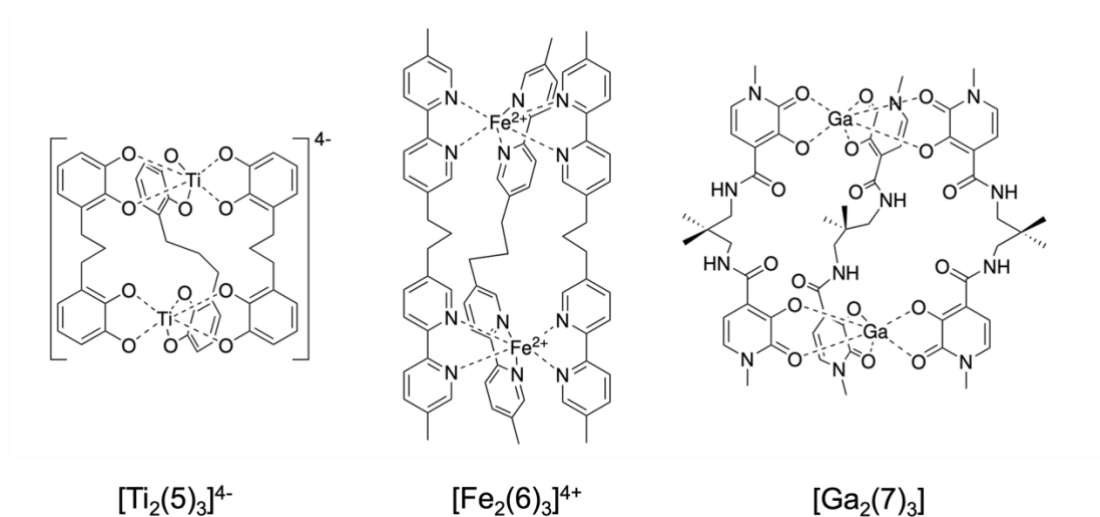


Abbildung 5: Dreisträngige dinucleare meso-helicate von Albrecht^[25,30] und Raymond^[26].

1.3 Rotaxane

Die Geschichte der isomeren Typen organischer Moleküle hat mehrere wichtige Etappen durchlaufen: (1) Moleküle, die sich durch unterschiedliche Anzahl und Art der Atome voneinander unterscheiden; (2) konstitutionelle Isomere mit typischer Abfolge und Art der Bindung zwischen diesen Atomen; (3) Stereoisomere, die sich durch die räumliche Anordnung um ein Atom oder Zentrum unterscheiden; und (4) topologische Isomere mit unterschiedlichen topologischen Geometrien. Die letzte Form der Isomerie führt zu mechanisch verschränkten Molekülen (MIMs) wie Catenanen, Rotaxanen und Knoten. Diese sind von verschiedenen natürlichen Objekten inspiriert.^[31-35] Chemiker befassen sich seit mehr als 50 Jahren mit der Herstellung mechanisch verzahnter Moleküle (mechanically interlocked molecules MIMs), nicht nur wegen ihrer ästhetischen Schönheit, sondern auch wegen ihrer potenziellen Anwendungen als molekulare Geräte für die Informationsspeicherung und -verarbeitung usw.^[36] Als eine Art von verschränkten Molekülen gilt die Rotaxan-Architektur als vielseitige Plattform für den Bau funktioneller künstlicher Nanomaschinen.^[37]

Der Begriff "Rotaxan" leitet sich von den lateinischen Wörtern für "Rad" und "Achse" ab. Er beschreibt eine Verbindung, die aus einer linearen Spezies (manchmal als stäbchenartiger Teil oder Gast bezeichnet) und einer zyklischen Spezies (manchmal als perlenartiger Teil oder Wirt bezeichnet) besteht, die durch nichtkovalente Kräfte in einer fadenförmigen Struktur miteinander verbunden sind.

Pseudorotaxan, Semirotaxan und Rotaxan sind in Abbildung 6 zeichnerisch dargestellt. Die grauen Kugeln stellen hier Stopper dar, bei denen es sich um sperrige Gruppen handelt, die das Ausfädeln der zyklischen Komponente verhindern können.

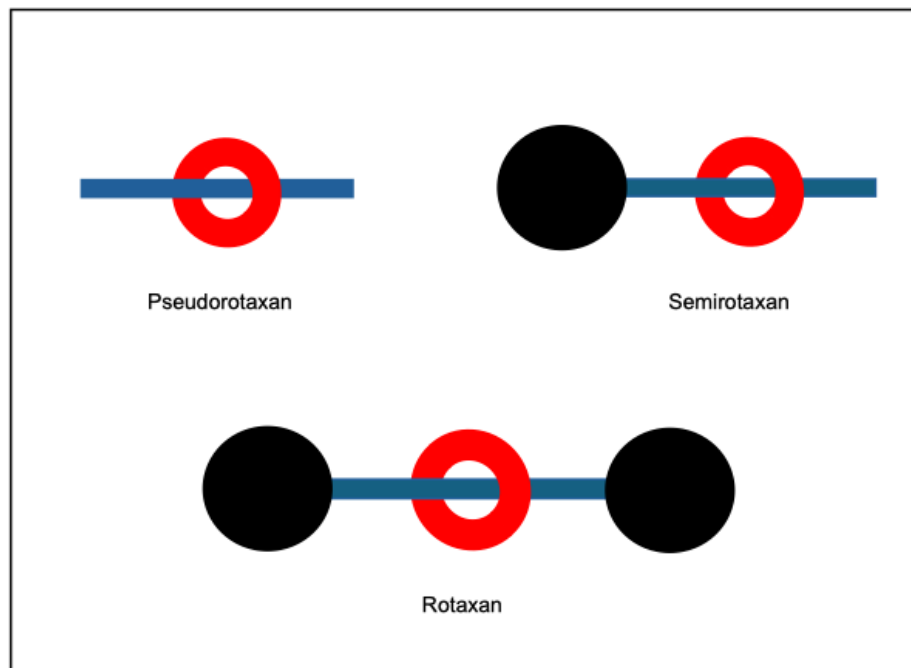


Abbildung 6: Zeichnerische Darstellung eines Pseudorotaxans, Semirotaxans und Rotaxans.

Die Strategien für die Synthese von Rotaxanen entwickelten sich vom statistischen Einfädeln zur gerichteten Templat-Synthese.^[38,39] Im Laufe der letzten 30 Jahre wurden Rotaxane mit Hilfe von Templat-Methoden^[39], die auf π - π -Stapelwechselwirkungen^[40], Wasserstoffbrückenbindungen^[41], hydrophoben Wechselwirkungen^[42], Metallionenkoordination^[43] und Anion-Templates^[44] beruhen, leicht zugänglich. Eine der populärsten Methoden zur Synthese von Rotaxanen ist die "Klick-Chemie".^[45] Dieser Durchbruch in der Synthese macht diese Verbindungen leichter zugänglich und ermöglicht die Einführung verschiedener funktioneller Gruppen und eine komplexere Struktur. Die Systemkomplexität reicht von einfachen [1]-Rotaxanen^[46] oder [2]-Rotaxanen^[47] über Gänseblümchenkettens^[48] und Oligorotaxane^[49] bis hin zu Polyrotaxanen.^[50] Mit ihren einzigartigen Strukturmerkmalen haben Rotaxane breite Anwendungsmöglichkeiten in Chemie und Physik.

Das Interesse an supramolekularen Strukturen wurde zunächst durch die ineinandergreifenden Strukturen geweckt, zusätzlich aber auch durch ihre einzigartige Beweglichkeit. Diese ergibt sich aus dem hohen Freiheitsgrad der relativ unabhängigen stabförmigen oder linearen Komponenten. Die Mobilitäten können

durch chemische oder physikalische Stimuli wie Säure/Base, Anion, Kation, Photochemie und Elektrochemie gesteuert werden. Bei Pseudorotaxanen gibt es vor allem die Assoziations- und Dissoziationsmobilität sowie in einigen wenigen Beispielen die Pendelbewegung der Räder auf nicht gestoppten linearen Einheiten. Auf der Grundlage der dynamischen Eigenschaft der Assoziation und Dissoziation können Pseudorotaxane mit den Funktionen Kontrolle/Freigabe und Schloss/Schlüssel ausgestattet werden. Dadurch können sie bei der Konstruktion verschiedener molekularer Bauelemente wie Schalter,^[51,52] Logikgatter,^[53] Sensoren^[54] und Nanoventile eingesetzt werden.^[55]

Seitdem die Mobilität von Rotaxanen beobachtet wurde, wurden intensive Untersuchungen durchgeführt, die von der Kontrolle der Bewegungsrate^[56] oder sogar der Unterbrechung des Verhaltens^[57] bis zur willkürlichen Beeinflussung der Bewegung durch äußere Reize^[58] reichen. Auf Stimuli reagierende molekulare Shuttles bieten Rotaxanen eine vielversprechende Grundlage für künstliche molekulare Maschinen wie Nanomotoren,^[59] Aufzüge^[60] oder molekulare Raketen.^[61] Unter den verschiedenen Arten von Rotaxanen haben Gänseblümchenkettensysteme aufgrund ihrer einzigartigen muskelähnlichen Mobilität besondere Aufmerksamkeit erlangt.^[48]

Neben den verschiedenen Bewegungsformen in Lösung wurden Rotaxane auch im festen Zustand,^[62] auf Oberflächen,^[63] oder als Teil von metallorganischen Gerüsten (MOFs) hergestellt.^[64] Die Übertragung der Molekül-Maschinen-Technologie auf feste Substrate ist ein wichtiger Schritt für die Entwicklung vieler potenzieller Anwendungen von Rotaxanen als intelligente Materialien mit schaltbaren Eigenschaften in der molekularen Elektronik und anderen Arten von molekularer Maschinerie.^[65] Aus diesem Grund wurden Catenane und Rotaxane als wichtige Werkzeuge für die Entwicklung molekularer Geräte und Maschinen identifiziert.^[66] Dieses Interesse wurde durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie 2016 an Jean-Pierre Sauvage, J. Fraser Stoddart und Bernard L. Feringa unterstrichen „*for the design and synthesis of molecular machines*“. Sauvage gelang 1983 die Synthese des ersten Catenans,^[67] Stoddart entwickelte Anfang der 1990er Jahre funktionale Rotaxane,^{[68].}^[69] während Feringa 1999 den ersten molekularen Motor präsentierte, der sich gezielt und dauerhaft in eine Richtung drehen konnte.^[70] Diese wegweisenden Arbeiten legten den Grundstein für die moderne molekulare Nanotechnologie.^[71]

Durch den Einbau von Pseudorotaxan- oder Rotaxan-Anteilen in Polymere können Polypseudorotaxane und Polyrotaxane in verschiedenen Typen konstruiert werden.^[72] Andererseits können Pseudorotaxane oder Rotaxane auch eingesetzt werden, um sich durch nicht-kovalente Wechselwirkungen selbst zu supramolekularen Polymeren zusammensetzen.^[73,74] Aufgrund ihrer reversiblen Natur haben diese supramolekularen Systeme neuartige Anwendungen bei der Herstellung von polymeren Materialien wie Hydrogelen, molekularen Muskeln, Nanopartikeln und Mizellen.^[75] Die auf Stimuli reagierenden supramolekularen polymeren Materialien wurden in den letzten Jahren für biomedizinische und pharmazeutische Anwendungen untersucht, die dementsprechend einen starken Einfluss auf die Materialwissenschaft haben.^[75,76]

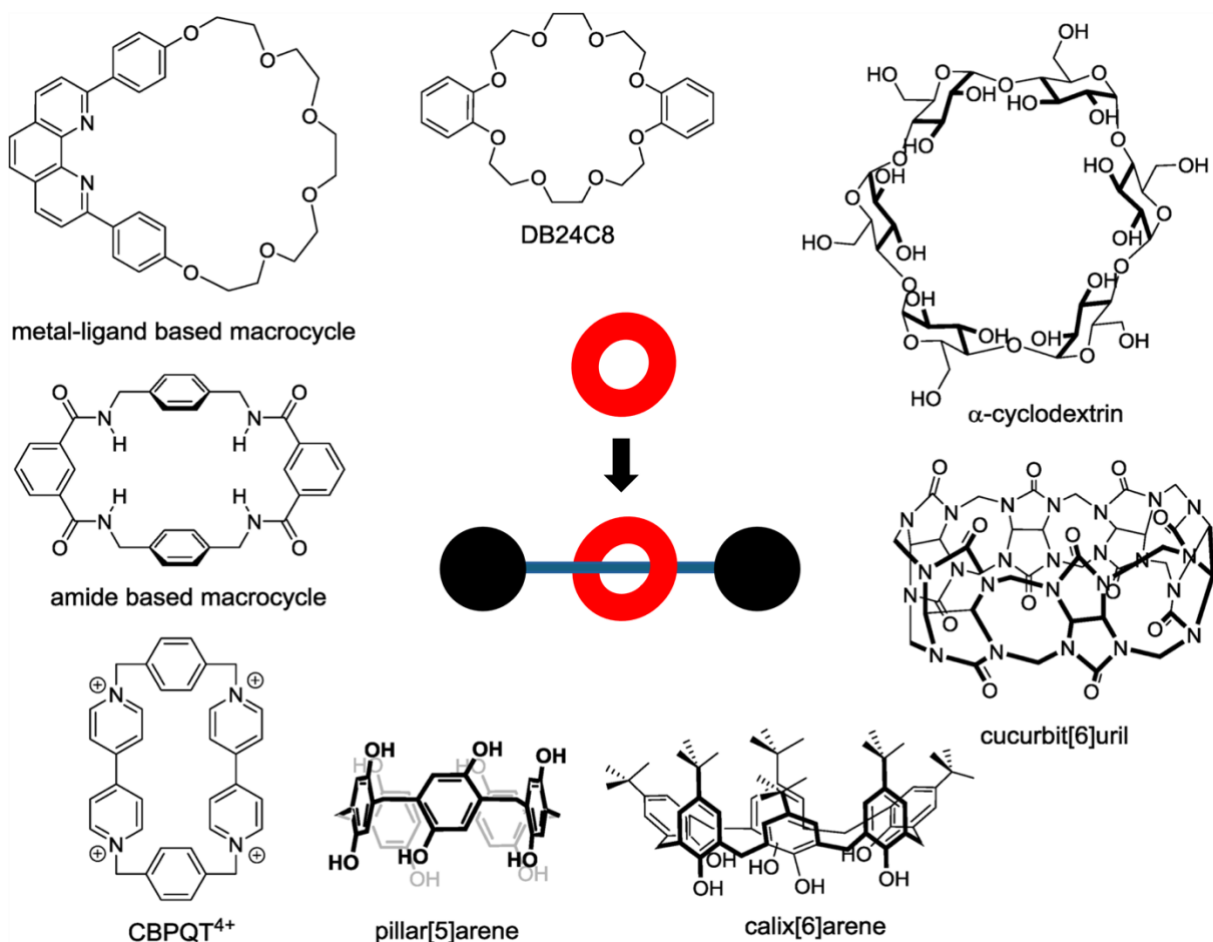


Abbildung 7: Typische Makrozyklen die für Synthesen von Rotaxanen benutzt werden.

2 Ergebnisse:

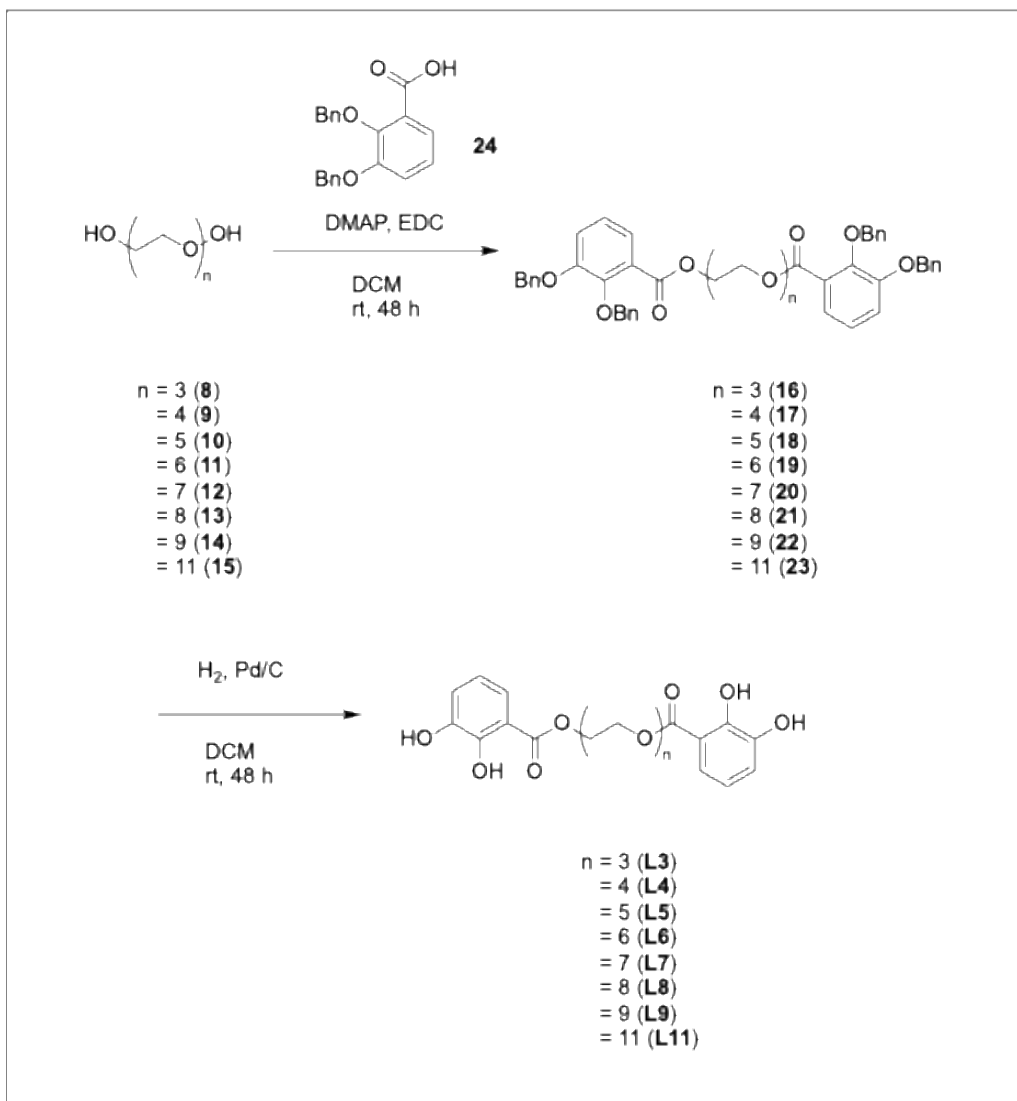
2.1 ^7Li -NMR von Kronenetherstrukturen auf Helicatbasis

2.1.1 Aufgabenstellung

Kronenether sind eine Klasse vollsynthetischer makrozyklischer Moleküle, die in der Lage sind, Kationen, strukturspezifisch und hochselektiv nach dem Host-Guest-Mechanismus zu koordinieren. In einer frühen Arbeit zur Metallo-supramolekularchemie berichtete Pedersen über die außergewöhnliche Stabilität von Komplexen, die von makrozyklischen Kronenethern und Alkalimetallkationen gebildet werden.^[77,78] Bis- und Tris-Kronenether wurden zur Bindung mehrerer Kationensubstrate verwendet^[79] und bei der Konstruktion molekularer Maschinen wie einem molekularen Aufzug eingesetzt.^[80] Im Allgemeinen weisen Kronenether eine Kationenselektivität auf, die auf der Größenkomplementarität zwischen dem Kronenether-Makrozyklus und dem Ionenradius des eingebauten Metallkations beruht.^[81] Darüber hinaus beeinflussen eine Reihe anderer Faktoren wie die Anzahl der Wechselwirkungen und die freie Solvatationsenergie des gebundenen Kations die ionophorische Aktivität von Kronenethern gegenüber verschiedenen Metallkationen.^[82] Das folgende Kapitel soll durch die Analyse mit ^7Li -NMR zeigen, dass dieses Verfahren geeignet ist, um den Einbau von Li-Kationen im Tris-Kronenether-Typ darzustellen. Es stellt somit eine weitere einfache Methode für die Analyse der Verbindungen bereit.

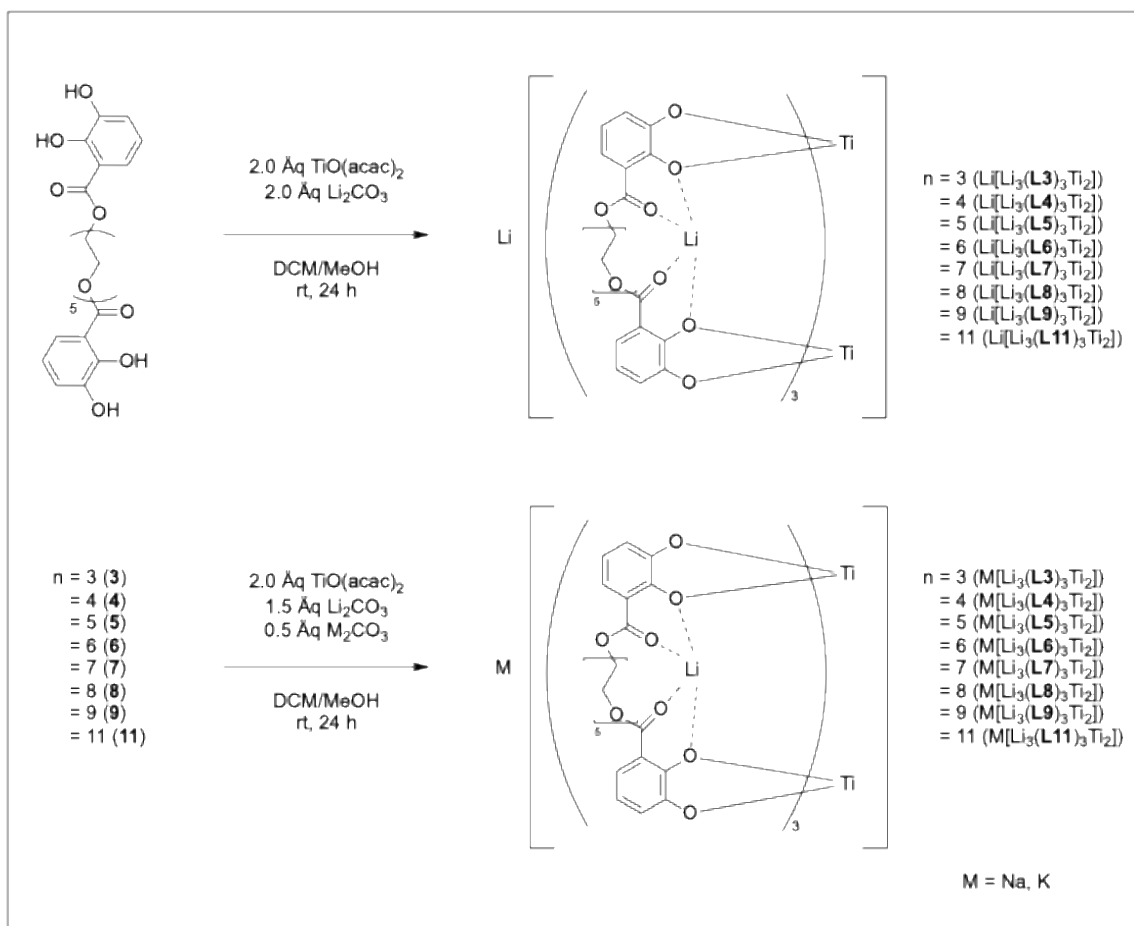
2.1.2 Liganden- und Komplexsynthese

Um die Polyethylenglycol basierten Liganden L3-L11 zu erhalten, wurde folgende Synthese entwickelt. Kommerziell erhältliche Polyethylenglycole $\text{HO}(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n\text{H}$ ($n = 3 - 6$) sowie die von C. Mevissen^[83] zuvor hergestellten Polyethylenglycole $\text{HO}(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n\text{H}$ ($n = 7 - 9, 11$) wurden einer Steglichveresterung^[84] mit 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure unterzogen. (Schema 1)



Schema 1: Syntheseroute der Liganden L3 – L11.

Nach erfolgreicher Ligandensynthese erfolgte die Herstellung von verbrückten zweikernigen Titan(IV)-Helicaten unter der Verwendung von Li_2CO_3 , Na_2CO_3 und K_2CO_3 . Diese ergaben die Komplexe $\text{M1}[\text{M1}_3(\text{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($\text{M} = \text{Li}$) sowie die Komplexe $\text{M2}[\text{M1}_3(\text{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($\text{M1} = \text{Li}$; $\text{M2} = \text{Na}, \text{K}$) (Schema 2).



Schema 2: Synthese der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$) und $\text{M}[\text{Li}_3(\mathbf{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$), $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$.

Alle Liganden \mathbf{Ln} ($n = 3-9, 11$) bilden mit Li_2CO_3 Ti(IV)-Komplexe mit der allgemeinen Formel $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$). Die entsprechenden anionischen Spezies $[\text{Li}_3(\mathbf{Ln})_3\text{Ti}_2]^-$ ($n = 3-9, 11$) können beobachtet und durch negative ESI-MS identifiziert werden $m/z = 1371.2078$ ($[\text{Li}_3(\mathbf{L3})_3\text{Ti}_2]^-$), $m/z = 1517.3228$ ($[\text{Li}_3(\mathbf{L4})_3\text{Ti}_2]^-$), $m/z = 1635.3604$ ($[\text{Li}_3(\mathbf{L5})_3\text{Ti}_2]^-$), $m/z = 1767.4514$ ($[\text{Li}_3(\mathbf{L6})_3\text{Ti}_2]^-$), $m/z = 1899.5290$ ($[\text{Li}_3(\mathbf{L7})_3\text{Ti}_2]^-$), $m/z = 2031.5876$ ($[\text{Li}_3(\mathbf{L8})_3\text{Ti}_2]^-$), $m/z = 2164.6732$ ($[\text{Li}_3(\mathbf{L9})_3\text{Ti}_2]^-$) und $m/z = 2428.8436$ ($[\text{Li}_3(\mathbf{L11})_3\text{Ti}_2]^-$). Positive ESI-MS-Signale werden für $\text{Li}_2[\text{Li}_3(\mathbf{L3})_3\text{Ti}_2]^+$ ($m/z = 1385.2489$), $\text{Li}_2[\text{Li}_3(\mathbf{L4})_3\text{Ti}_2]^+$ ($m/z = 1517.3228$), $\text{Li}_2[\text{Li}_3(\mathbf{L5})_3\text{Ti}_2]^+$ ($m/z = 1635.3717$), $\text{Li}_2[\text{Li}_3(\mathbf{L6})_3\text{Ti}_2]^+$ ($m/z = 1781.4818$), $\text{Li}_2[\text{Li}_3(\mathbf{L7})_3\text{Ti}_2]^+$ ($m/z = 1913.5606$), $\text{Li}_2[\text{Li}_3(\mathbf{L8})_3\text{Ti}_2]^+$ ($m/z = 2031.5876$), $\text{Li}_2[\text{Li}_3(\mathbf{L9})_3\text{Ti}_2]^+$ ($m/z = 2177.7159$) und $\text{Li}_2[\text{Li}_3(\mathbf{L11})_3\text{Ti}_2]^+$ ($m/z = 2458.8458$).

Die ^1H -NMR-Spektren der gebildeten Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$) zeigen alle aromatische Protonensignale bei ca. $\delta = 6.97$ (dd), 6.50 (t), und 6.41 (dd) ppm. Diese Signale zeigen eine erfolgreiche Komplexierung an. Die zusätzlichen Signale in diesen Bereichen lassen sich dadurch erklären, dass die Liganden zum einen nicht vollständig komplexiert haben, und zum anderen dass sich hoch symmetrische Isomere gebildet haben. Diese entstehen durch die räumliche Anordnung der Polyethylenglykolketten.^[83]

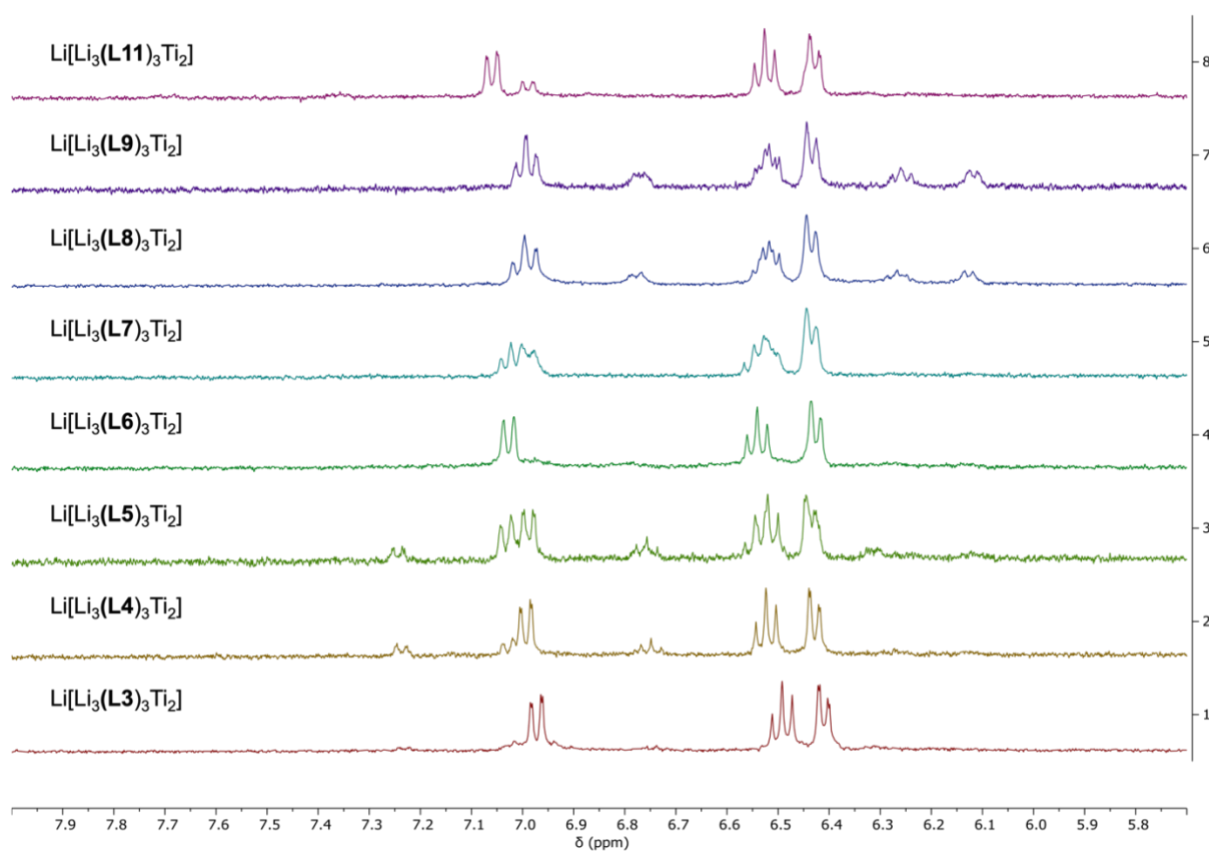


Abbildung 8: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von den Komplexen $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$).

In den ^7Li -NMR-Spektren der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$) (Abbildung 8) lassen sich nun zwei scharfe Signale erkennen. Das erste liegt bei ca. $\delta = 1.24$ ppm und das zweite bei $\delta = -1.55$ ppm. Das Signal bei $\delta = 1.24$ ppm kann den Li-Kationen, die im Inneren des Komplexes liegen, und das zweite bei $\delta = -1.55$ ppm dem äußeren Li-Kation zugeordnet werden. Durch Integration der Signale lässt sich jetzt eine Aussage treffen über das Verhältnis von gestrecktem und gestauchtem Komplex.

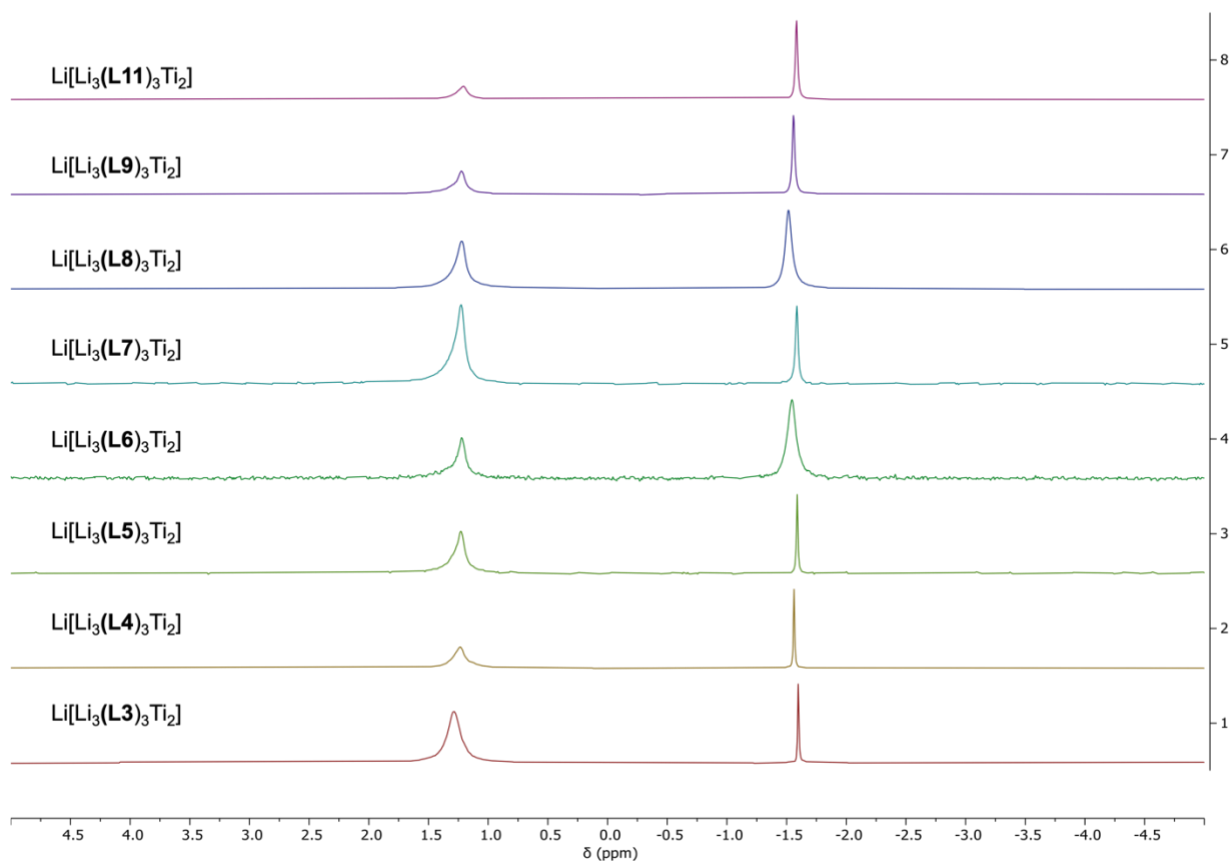


Abbildung 9: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}_n)_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$).

Exemplarisch ist das ${}^1\text{H}$ -NMR- und das ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}_4)_3\text{Ti}_2]$ in Abbildung 10 dargestellt. Wie bereits beschrieben, kann man in dem ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum zwei Signale erkennen. Das Signal bei $\delta = 1.24$ ppm kann den intern liegenden Li-Kationen und das bei $\delta = -1.56$ ppm dem äußeren Li-Kation zugeordnet werden. Die Integrale zeigen das genau zugesetzte Verhältnis der Lithiumatome an. Es liegt ein Verhältnis von 3:1 vor. Dies weist auf einen Komplex in einem gestauchten Zustand hin. Die Abweichungen in den Integralen können dann von mehreren Punkten kommen. So wird bei einigen Komplexierungen beobachtet, dass diese nicht vollständig ablaufen. Dadurch werden nicht alle Li-Kationen gebunden, und es gibt weitere freie Kationen in der Lösung. Diese werden dann zu den freien Ionen addiert und vergrößern das Integral. Tritt dies auf, kann es aber im dazugehörigen ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes identifiziert werden. Hier erhält man zu dem typischen Satz von Signalen der komplexierten Catecholprotonen noch einen weiteren Satz an Signalen. Diese sind dann die Signale der Catecholprotonen des freien Liganden. Als

zweiten Punkt kann man den allgemeinen Messfehler beim Einwiegen des Li_2CO_3 , oder Ungenauigkeiten beim Integrieren nennen.

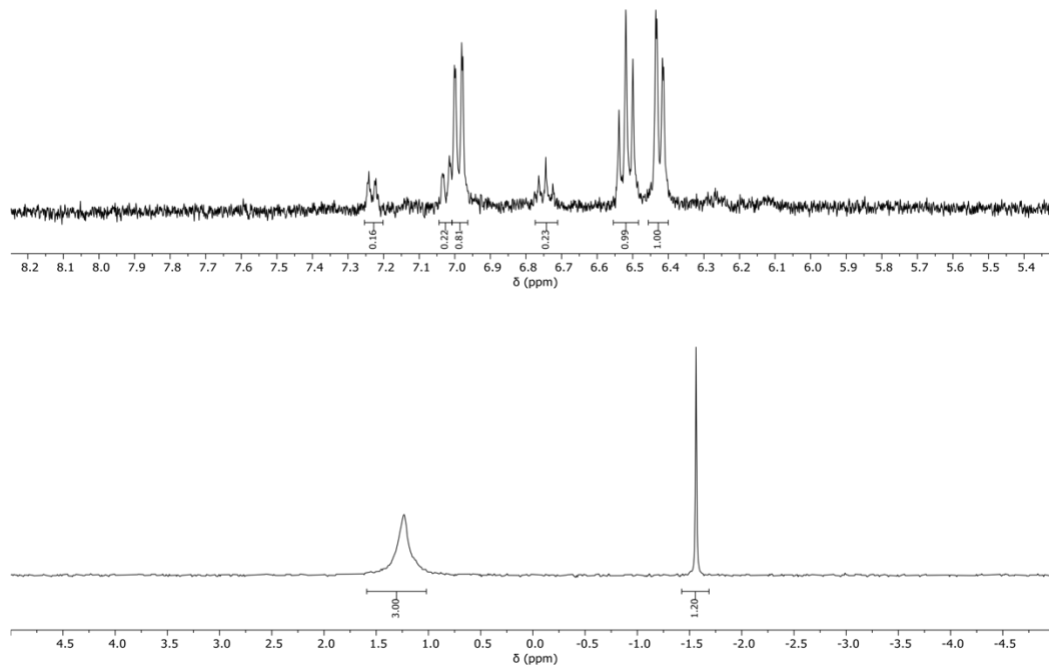


Abbildung 10: Ausschnitte aus dem ^1H - & ^7Li -NMR-Spektrum von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L4})_3\text{Ti}_2]$.

Wenn die äußeren Li-Kationen in den Komplexen $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$) durch andere Kationen ersetzt werden, werden Komplexe mit der Struktur $\text{M}[\text{Li}_3(\text{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$) ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) gebildet. Es verändert sich das Verhältnis von gestauchtem und gestrecktem Komplex. Dieser Effekt lässt sich teilweise gut durch vorangegangene Studien zeigen. Durch die ^7Li -NMR Analyse gibt es nun eine weitere Methode, um dies darzustellen.

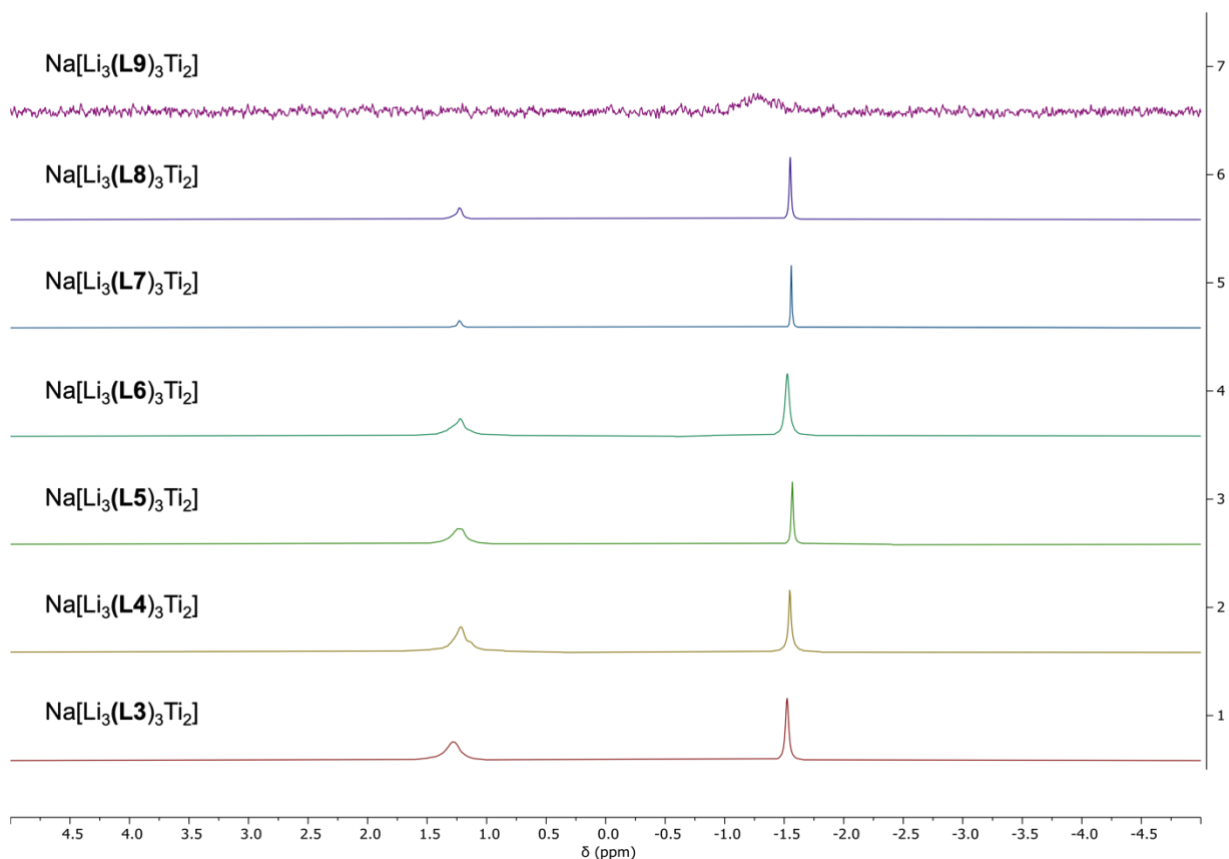


Abbildung 11: ^7Li -NMR-Spektren von Komplex $\text{Na}[\text{Li}_3(\text{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$).

Abbildung 11 zeigt die ^7Li -NMR-Spektren der Komplexe $\text{Na}[\text{Li}_3(\text{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9$). Auch ohne Integration der Signale lässt sich erkennen, dass die Signale für die gebundenen Li-Kationen, bzw. für den gestauchten Komplex kleiner geworden sind im Vergleich zu den Komplexen $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$).

Abbildung 12 zeigt die ^7Li -Spektren für die Komplexe $\text{K}[\text{Li}_3(\text{Ln})_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$). Auch hier lassen sich die Veränderung der Signale schon ohne die Integration dieser erkennen.

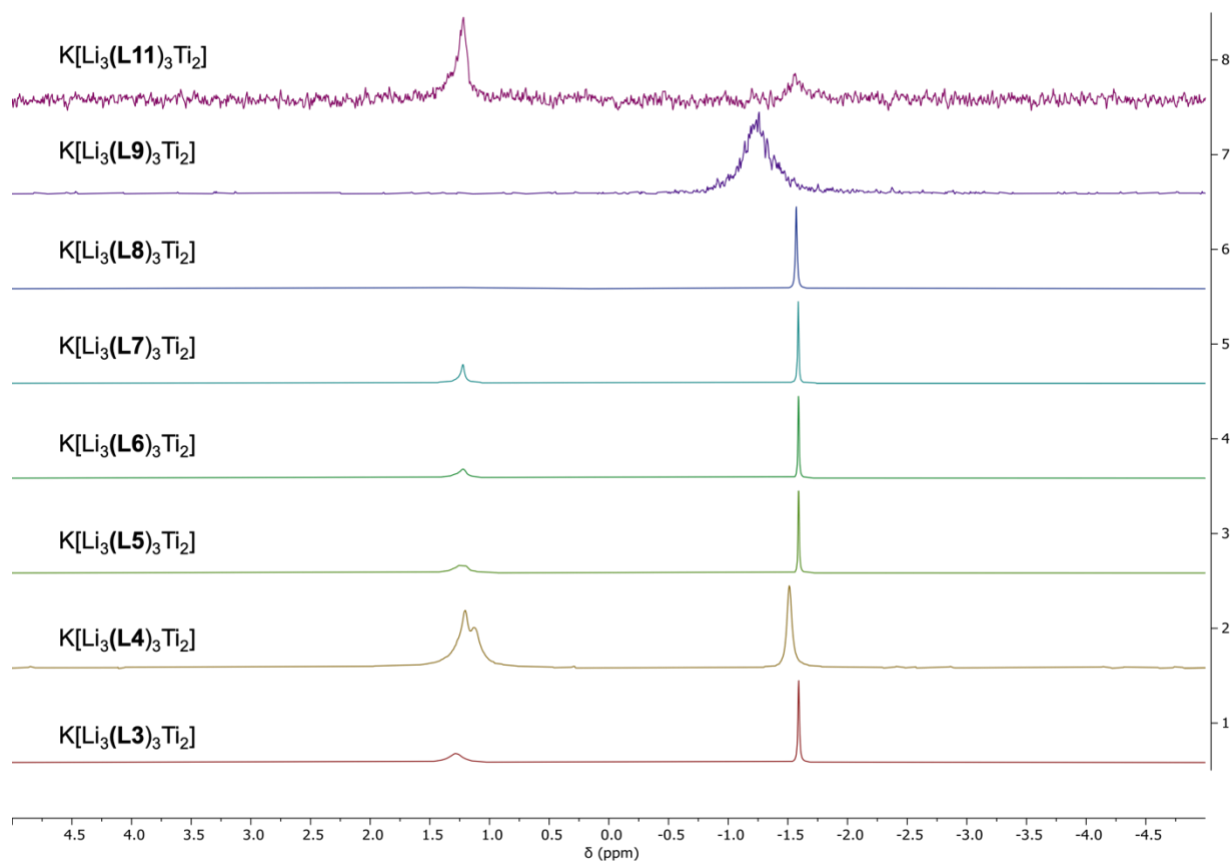


Abbildung 12: ^7Li -NMR-Spektrum von Komplex $\text{K}[\text{Li}_3(\text{L}_n)_3\text{Ti}_2]$ ($n = 3-9, 11$).

Exemplarisch werden die ^1H - & die ^7Li -NMR-Spektren von ausgewählten Komplexen besprochen. In Abbildung 13 sind die ^1H - & ^7Li -NMR-Spektren von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}_5)_3\text{Ti}_2]$, $\text{Na}[\text{Li}_3(\text{L}_5)_3\text{Ti}_2]$ und $\text{K}[\text{Li}_3(\text{L}_5)_3\text{Ti}_2]$ dargestellt.

Im ^1H -NMR-Spektrum von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}_5)_3\text{Ti}_2]$ sind drei große Signale (a) zu erkennen. Diese haben die charakteristische Verschiebung des gestauchten Komplexes. Die drei kleinen Signale (a*) können nicht komplexierten Liganden zugeordnet werden. Das ^7Li -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale an. Das linke Signal gehört zu den innenliegenden Li-Kationen und zeigt an, dass der Komplex im gestauchten Zustand vorliegt. Das rechte Signal gehört zum außenliegenden Li-Kation und zeigt an, wie viele freie Kationen vorhanden sind. Dieser Wert kann genutzt werden, um zu identifizieren, wie viel vom Komplex im gestreckten Zustand vorliegt. Durch Integration der Signale im ^7Li -NMR-Spektrum kommt ein Verhältnis von 1:0.3 zustande. Es bestätigt dadurch das Verhältnis von gestauchtem zu gestrecktem Komplex von 1:0 im ^1H -NMR-Spektrum.

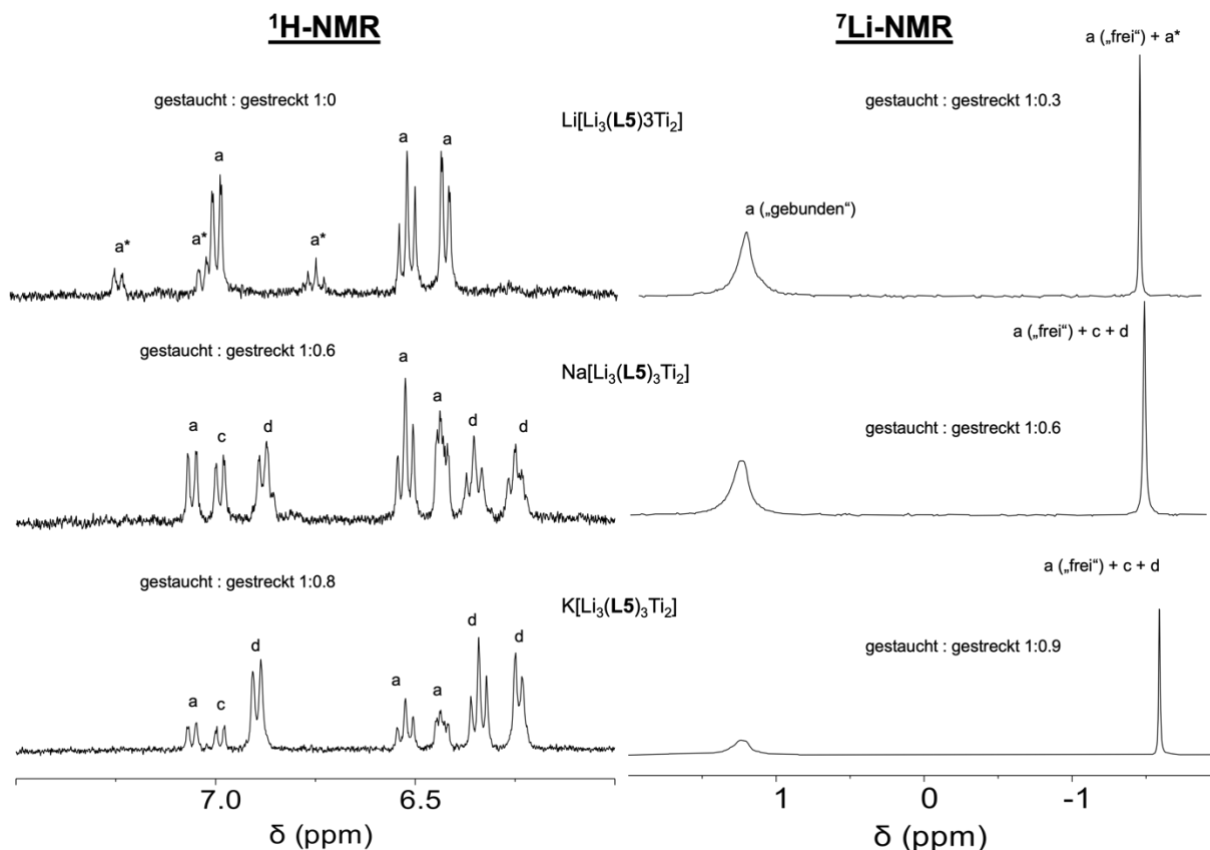


Abbildung 13: Vergleich der ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$, $\text{Na}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ und $\text{K}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$.

Nach dem Austausch eines Li-Kations durch ein Na-Kation verändert sich das Verhältnis von gestaucht zu gestrecktem Komplex. Dies lässt sich im ^1H - und ^7Li -NMR-Spektrum von Komplex $\text{Na}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ darstellen. Die charakteristischen Signale für einen gestauchten Komplex (a) sind weiterhin vorhanden. Gleichzeitig lässt sich das Signal eines Isomeres des Komplexes identifizieren (c). Die mit d gekennzeichneten Signale können dem gestreckten Komplex zugeordnet werden. Durch Integration der Signale lässt sich somit ein Verhältnis von gestaucht zu gestrecktem Komplex von 1:0.6 im ^1H -NMR-Spektrum identifizieren. Im Vergleich dazu lassen sich im ^7Li -NMR-Spektrum des Komplexes $\text{Na}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ wieder zwei Signale identifizieren. Durch Integration der beiden Signale kann ein Verhältnis von gestaucht zu gestrecktem Komplex von 1:0.6 ausgemacht werden. Beim letzten Komplex wurde ein Li-Kation durch ein K-Kation ersetzt. Und auch hier können die Signale für den gestauchten Komplex sowie für dessen Isomer identifiziert werden (a + c). Des Weiteren können auch hier die mit d gekennzeichneten Signale dem

gestreckten Komplex zugeordnet werden. Es ist zu erkennen, dass die Signale des gestreckten Komplexes nun deutlich größer geworden sind im Verhältnis zu dem des anderen Komplexes mit Na-Kation. Dies spiegelt sich auch im Verhältnis von gestauchtem zu gestrecktem Komplex wider. Dieser liegt jetzt bei 1:0.8. Im ^7Li -NMR-Spektrum des Komplexes sind auch wieder die zwei charakteristischen Signale zu detektieren. Auch hier ist zu erkennen, dass das Signal des gestauchten Komplexes kleiner geworden ist. Dies bestätigt die Integration der Signale. Das Verhältnis von gestauchtem zu gestrecktem Komplex beträgt hier 1:0.9.

2.1.3 Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden die verschiedenen Liganden (**L3 – L9, L11**) synthetisiert und dann mit Li_2CO_3 , Na_2CO_3 und K_2CO_3 komplexiert. Es wurden drei verschiedene Arten von Komplexen erhalten: $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$, $\text{Na}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ und $\text{K}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$. Diese Komplexe wurden per ^1H - und ^7Li -NMR-Analyse untersucht. Besonders die ^7Li -NMR-Analyse stand hier im Vordergrund, weil mit ihr eine zusätzliche Methode erforscht wurde, um das Verhältnis von gestauchtem zu gestrecktem Komplex zu bestimmen. Wie in Abbildung 13 zu sehen lässt sich durch die Integration der Signale im ^1H - sowie im ^7Li -NMR-Spektrum eine gute Abschätzung machen, wie das Verhältnis von gestauchtem zu gestrecktem Komplex vorliegt. Besonders genau lässt sich dieses Verhältnis im „reinen“ Lithiumkomplex bestimmen. Hier zeigt sich beim Vergleich der beiden NMR-Methoden die größte und genaueste Übereinstimmung. Beim Austausch eines Li-Kations mit einem Na-Kation lässt sich beim ^1H -NMR-Spektrum erkennen, dass es eine Verschiebung gibt von nahezu komplett gestauchtem Komplex zu einem Teil, der nun als gestreckter Komplex vorliegt. Das ist ein Beispiel für „translocation based isomerism“ und wurde bereits in einigen Arbeiten besprochen.^[83,85,92] Das Verhältnis von gestauchtem zu gestrecktem Komplex lag im ^1H -NMR-Spektrum bei 1:0.6 und konnte durch das ^7Li -NMR-Spektrum bestätigt werden. Bei dem Komplex $\text{K}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ zeigt sich der oben angegebene Effekt ebenso. Das hier erhaltene Verhältnis von gestauchtem zu gestrecktem Komplex wurde im ^1H -NMR-Spektrum auf 1:0.8 ermittelt. Im ^7Li -NMR-Spektrum lag es mit 1:0.9 geringfügig höher.

Durch die Einführung der ^7Li -NMR-Methode für die vorliegenden Komplexe wurde eine zusätzliche Methode gefunden, das Verhältnis von gestauchtem zu gestrecktem

Komplex auf einfache Art und Weise zu ermitteln. Die angegebenen Verhältnisse sind fast identisch mit den ermittelten Verhältnissen des ^1H -NMR-Spektrums. Somit lässt sich die ^7Li -NMR-Methode bedenkenlos für zukünftige Arbeiten einsetzen.

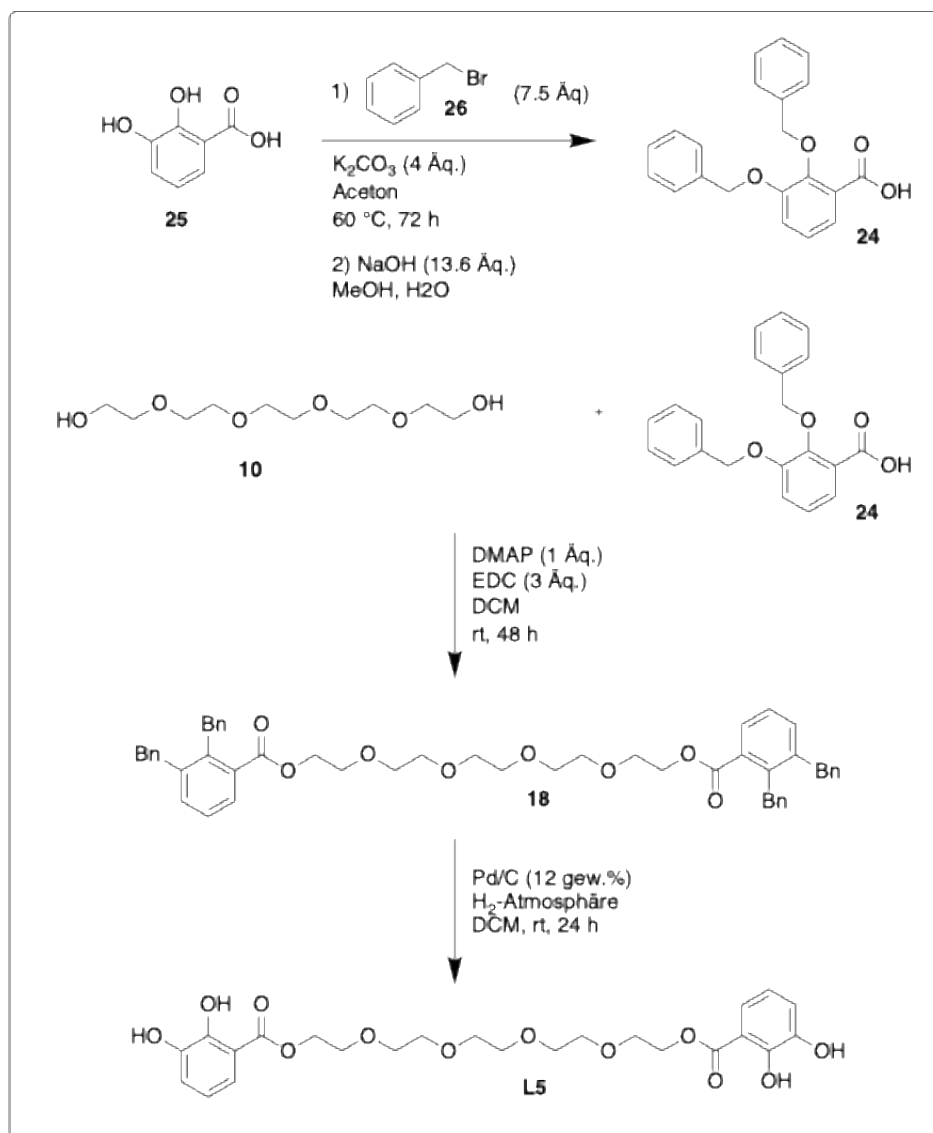
2.2 Helicate als Rezeptoren für Aminosäuren

2.2.1 Aufgabenstellung

Die Komplexierung des Liganden **5** führt, wie oben besprochen, zu einem Komplex mit einer schlaufenartigen Struktur. Diese ähnelt der Struktur eines Kronenethers. Das Konzept des Kronenethers, mit seiner Eigenschaft, Kationen in sich einzulagern, soll hier adaptiert und untersucht werden. Im Gegensatz zu den vorherigen Forschungen soll hier aber versucht werden, nicht ein Alkalimetall in die Schlaufe einzubauen, sondern ein Ammonium-Kation in der Form eines L-Aminosäure-Methylesterhydrochlorids. Dies soll einen Einblick darauf geben, ob die schlaufenähnliche Struktur der Ether-Spacer die gleiche Reaktivität aufweisen wie Kronenether gegenüber Ammonium-Kationen.

2.2.2 Synthese der Liganden

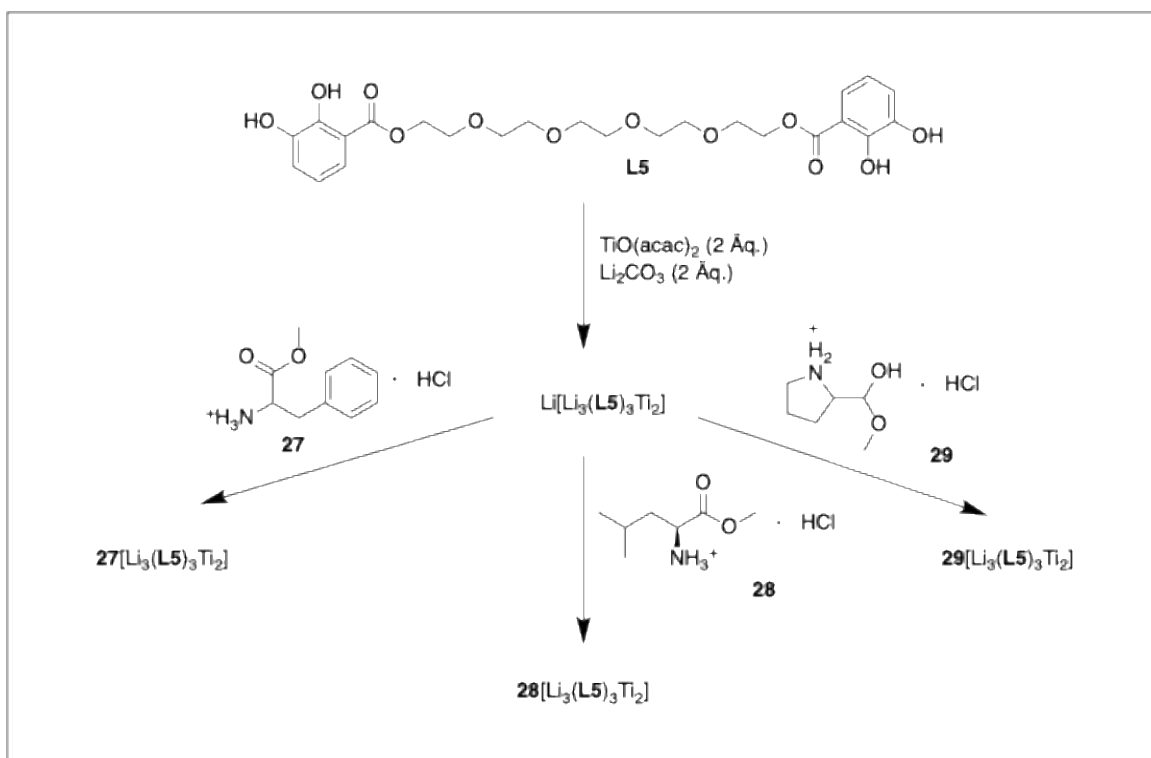
Der Ligand **L5** wurde wie in Schema 3 ausgehend von 2,3-Dihydroxybenzoesäure und Pentaethylenglycol hergestellt. Die Schützung der OH-Gruppen der 2,3-Dihydroxybenzoesäure erfolgte durch Benzylierung. Die Benzyl-Geschützte 2,3-Dihydroxybenzoesäure wurde anschließend über eine Steglichveresterung^[84] mit Pentaethylenglycol, DMAP und EDC zum Benzyl-geschützten Liganden **5** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wurde **5** in einer Standard Benzyl-Entschützungreaktion mit Palladium auf Kohle unter Wasserstoffatmosphäre zum gewünschten Liganden **L5** umgesetzt. Die Ausbeute betrug 64 %. Die komplette Syntheseroute ist in Schema 3 dargestellt.



Schema 3: Syntheseroute von Ligand **L5**.

2.2.3 Synthese der Komplexe und Austausch des Gegenions

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L5** in DCM und MeOH. $\text{TiO}(\text{acac})_2$ und Li_2CO_3 wurden hinzugegeben und für 24 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel dann bei Raumtemperatur verdampft. Die Komplexe wurden dann als orangefarbener Feststoff erhalten und konnten ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet werden. Hierzu wurde der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ wieder in DCM und MeOH gelöst und es wurden die drei verschiedenen Aminosäuremethylester hinzugegeben. In Schema 4 ist die Syntheseroute dargestellt.



Schema 4: Syntheseroute von Komplex $27[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$, $28[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ und $29[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$.

Die erhaltenen Komplexe werden im ersten Schritt durch ESI-MS Messungen untersucht. Durch die Zugabe eines Äquivalents L-Leucin-methylester-hydrochlorid **28** konnte der gewünschte Komplex $28[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ im ESI-MS nicht detektiert werden (berechnet: $m/z = 1781.48929$, gefunden: $m/z = 1635.37135$). Die im ESI-MS gefundene Masse entspricht einem Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ bei dem ein Li^+ -Ion abgespalten wurde. Somit entsteht ein negativ geladener Komplex mit der gefundenen Masse. Das erhaltene Isotopenaufspaltung von 1 m/z um den Hauptpeak entsteht durch die natürliche Verteilung der Isotope und verdeutlicht das vorhandensein einer einfach geladenen Spezies. Das Spektrum ist im Anhang zu finden. Im zweiten Schritt erfolgt die Bestimmung durch eine $^1\text{H-NMR}$ -Messung. Die Protonen der Ammoniumfunktion von **28** liegen bei 8.59 ppm. Durch die Einbettung in der Schlaufe des Komplexes sollte sich die chemische Verschiebung der Protonen ändern. Desweiteren sollte sich auch die chemische Verschiebung der Protonen der Alkylgruppen der Ethylenglykoleinheiten ändern, da durch den Einbau von **28** die elektronische Struktur geändert wird. Unglücklicherweise lässt sich keine der beiden Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennen (siehe Abbildung 14). Um die Wahrscheinlichkeit des Einfädels in die Schlaufe zu erhöhen, wurden die

hinzugegebenen Äquivalente von **28** erhöht. Leider lässt sich auch hier keine Verschiebung der Protonensignale detektieren.

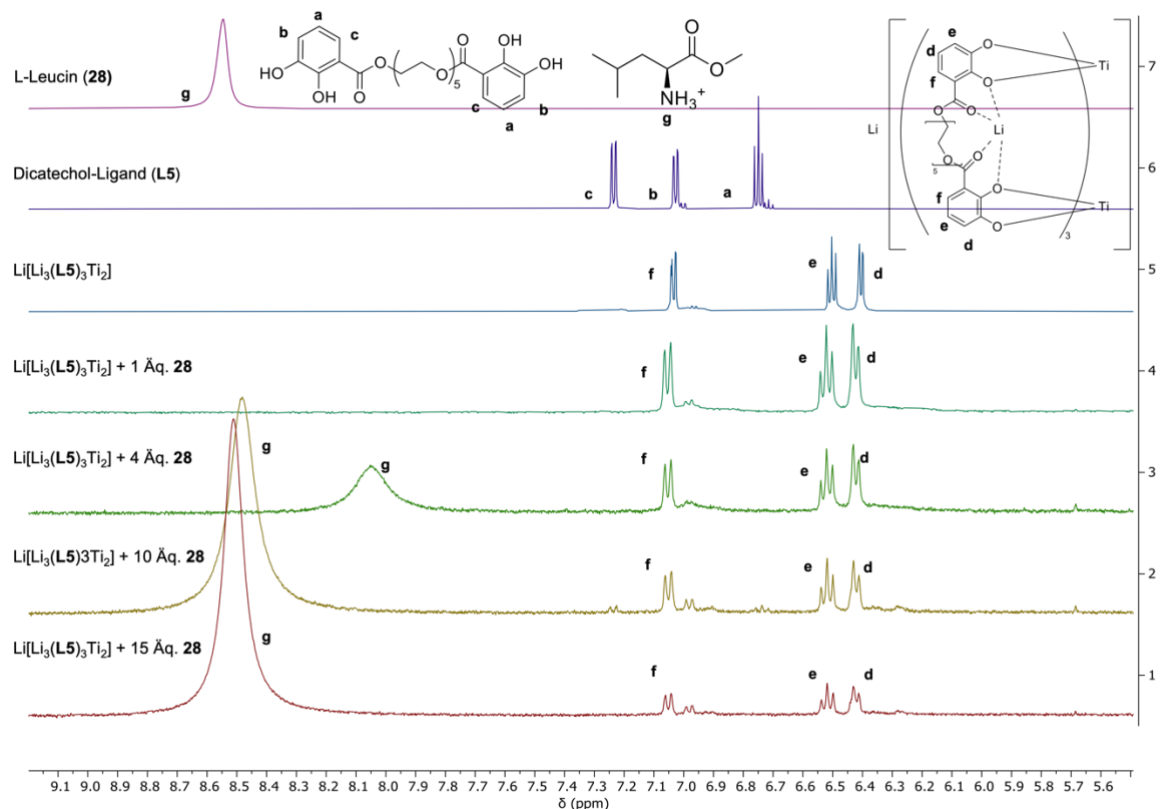


Abbildung 14: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ und Zugabe von 1/4/10/15 Äq. **28** in DMSO-d_6 .

Zur Überprüfung der $^1\text{H-NMR}$ -Beobachtungen wurden alle Lösungen via CD-Spektroskopie untersucht. Die Messungen wurden in Methanol mit einer Konzentration von 2 mmol/L durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 dargestellt und bestätigen die Ergebnisse aus den $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen. Da das dreisträngige Lithiumverbrückte Helicat ($\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$) als racemisches Gemisch vorliegt, wird die CD-Messung des Komplexes keine Auslenkung aufweisen. Chirale dreisträngige Lithiumverbrückte Helicate wie von Mevissen^[83], weisen charakteristische Auslenkungen bei 350 – 450 nm auf. In diesem Fall wird nur die Auslenkung von 190 – 240 nm beobachtet (siehe Abbildung 16). Da die Messung abhängig von der Konzentration der eingesetzten Spezies ist, ist die Auslenkung der Kurve stärker, je höher die Konzentration ist.

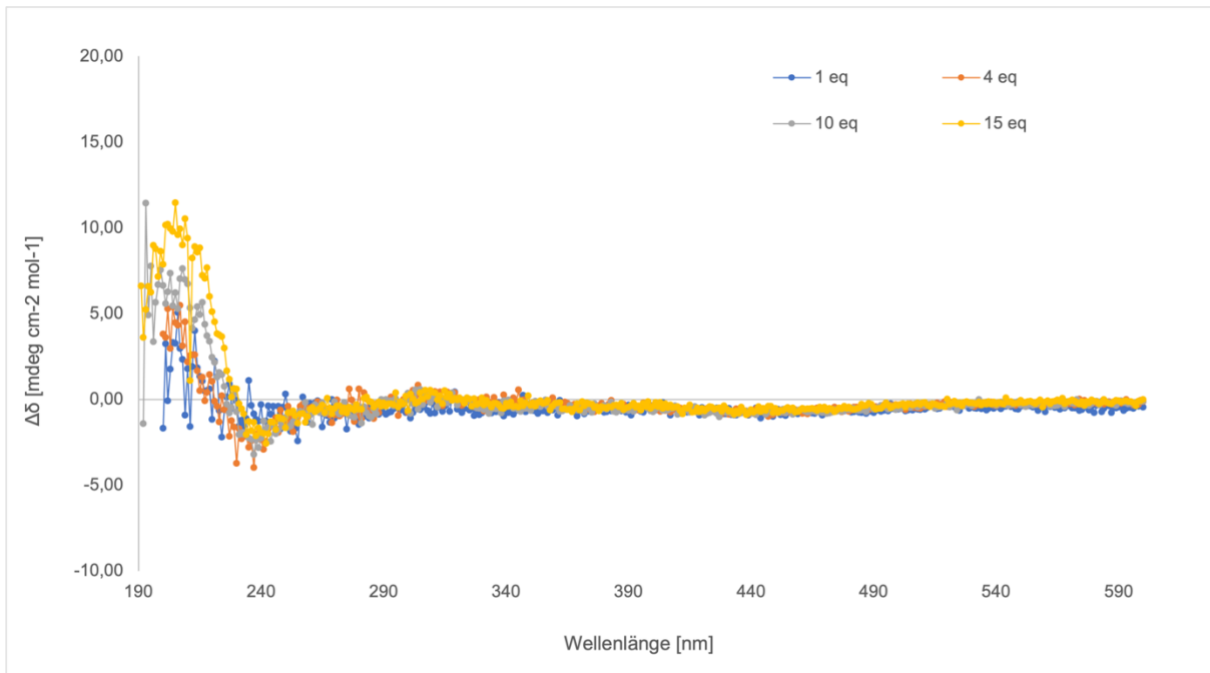


Abbildung 15: CD-Spektrum von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ nach Zugabe von 1, 4, 10, 15 Äq. L-Leucin-methyl-ester hydrochlorid (**28**).

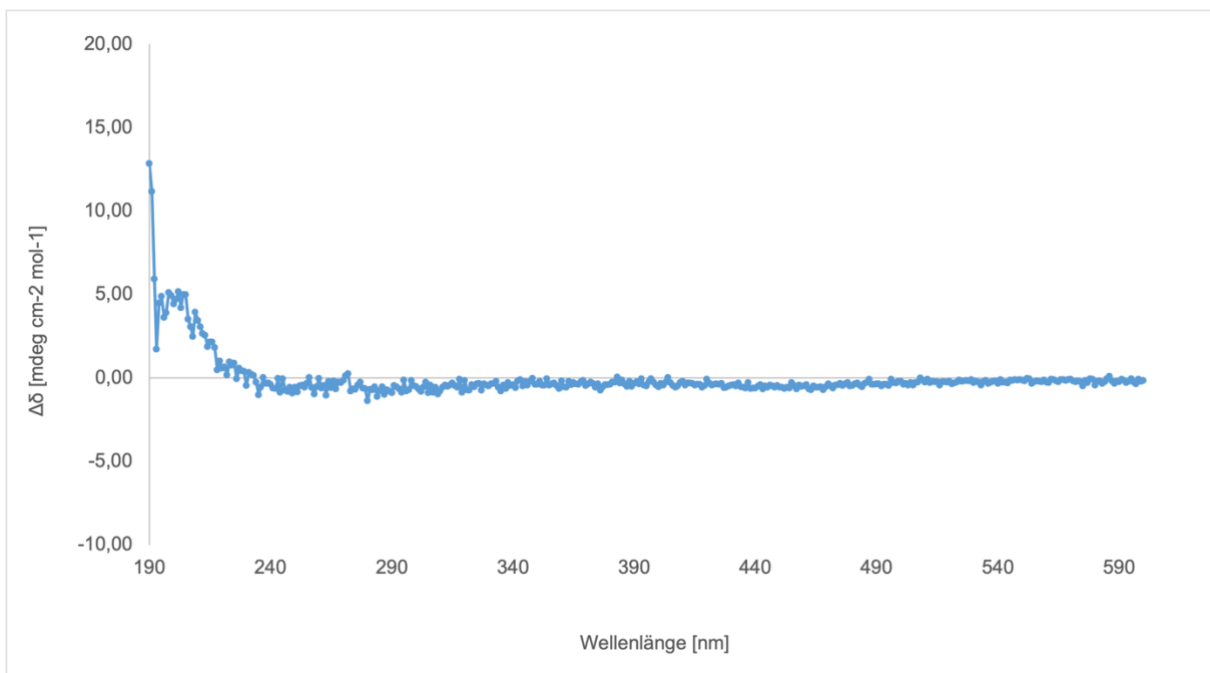


Abbildung 16: CD-Spektrum einer 2 mmol/L Lösung von L-Leucin-methylester-hydrochlorid (**28**) als Referenz.

Für das zweite Experiment wurde ein Austausch des Gegenions mit L-Phenylalanin-methylester-hydrochlorid (**27**) versucht. Auch hier kam es zu keinem Ergebnis. Es konnte keine Änderung der charakteristischen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet werden (Abbildung 17). Desweiteren konnte bei den darauffolgenden CD-spektroskopischen Messungen keine spezifische Auslenkung im Bereich von 350 – 450 nm beobachtet werden (Abbildung 18).

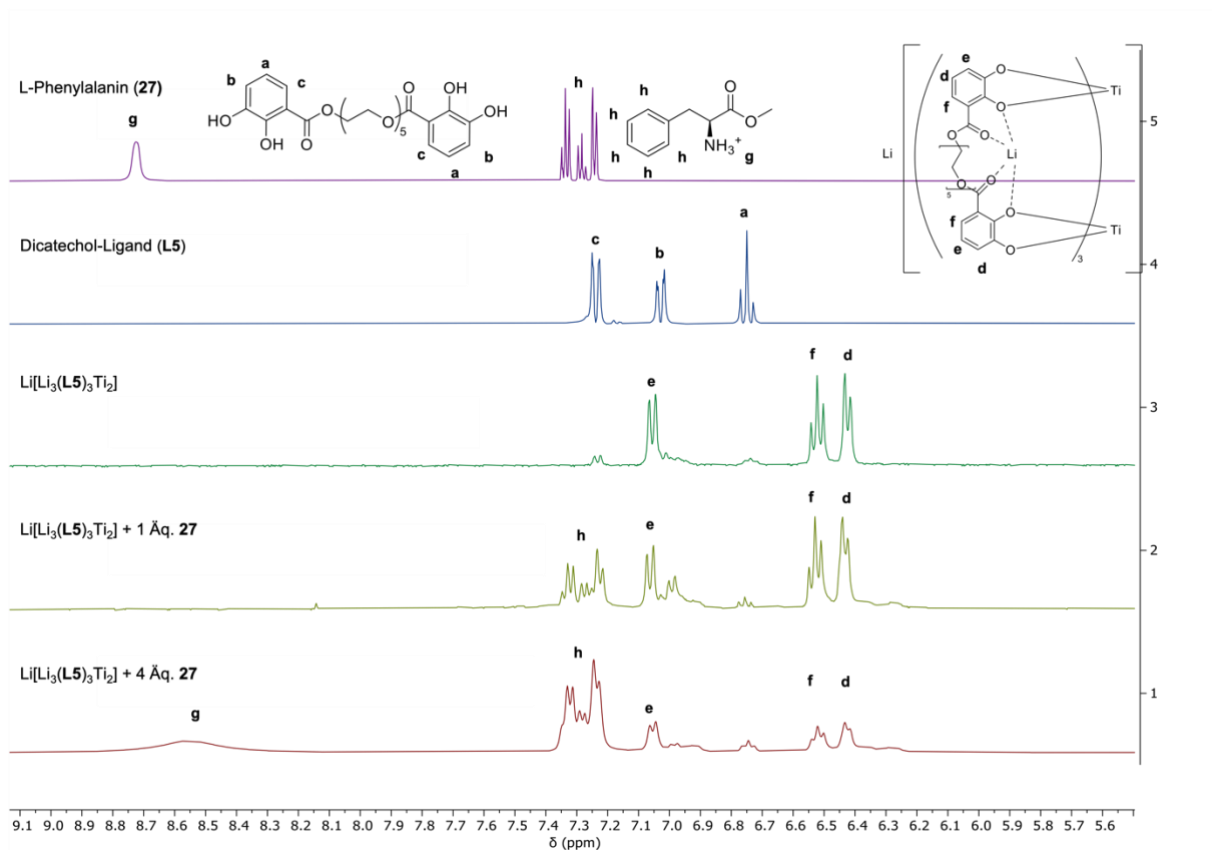


Abbildung 17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in DMSO-d_6 von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ und der Zugabe von $1/4$ Äq. L-Phenylalanin-methylester-hydrochlorid (**27**).

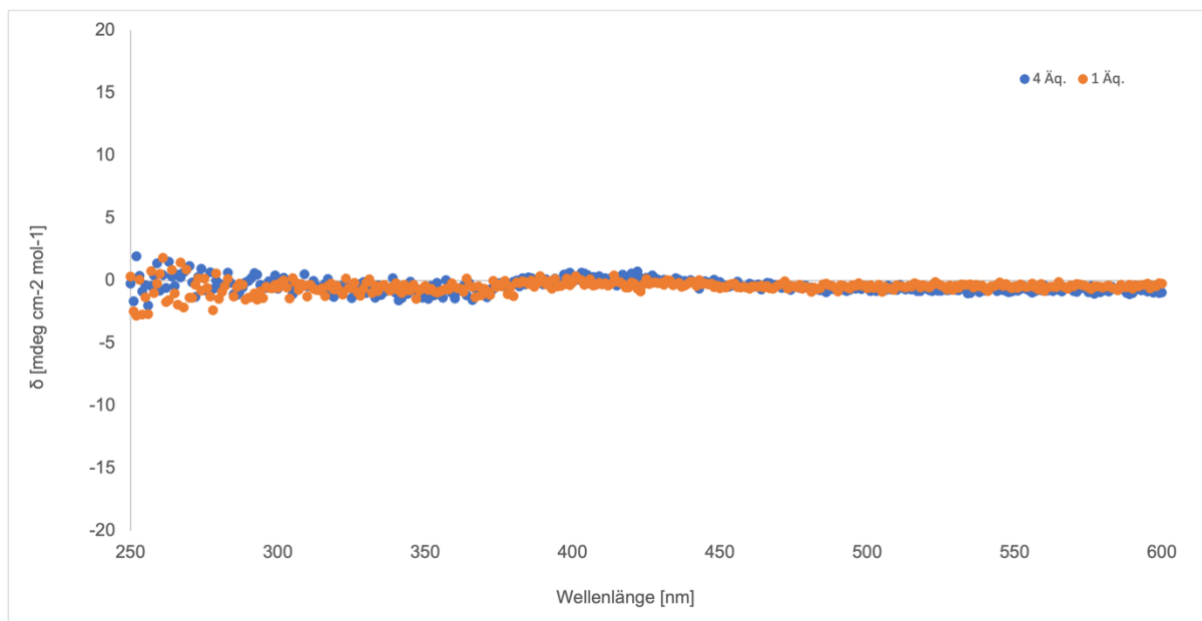


Abbildung 18: CD-Spektrum von $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5})_3\text{Ti}_2]$ nach Zugabe von 1/4 Äq. Phenylalanin-methylesterhydrochlorid (**27**) ($c = 2 \text{ mmol/L}$).

Bei der Zugabe von L-Prolin-methylester (**29**) findet, analog zu den vorherigen Beispielen, kein Austausch des Gegenions statt. Die charakteristischen Signale der Catecholeinheiten von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5})_3\text{Ti}_2]$ (siehe Abbildung 19) weisen keinerlei Abweichung nach der Zugabe des L-Prolins (**29**) auf. Die wieder auftauchenden Signale des Dicatechol-Liganden (**L5**) (Signale a, b, c und h) ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Ansatz keine vollständige Komplexierung des Dicatechol-Liganden zu Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5})_3\text{Ti}_2]$ stattgefunden hat.

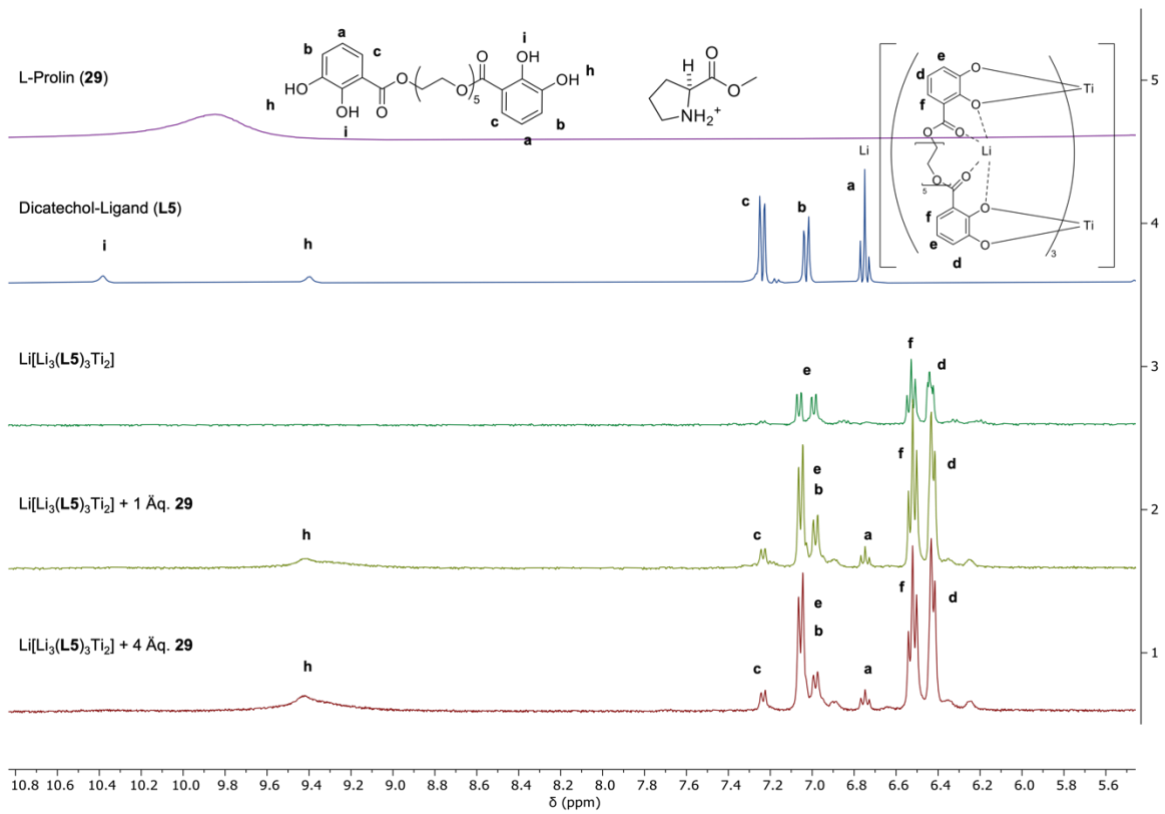


Abbildung 19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in DMSO-d_6 von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ nach Zugabe von 1/4 Äq. L-Proline-methylester-hydrochlorid (**29**).

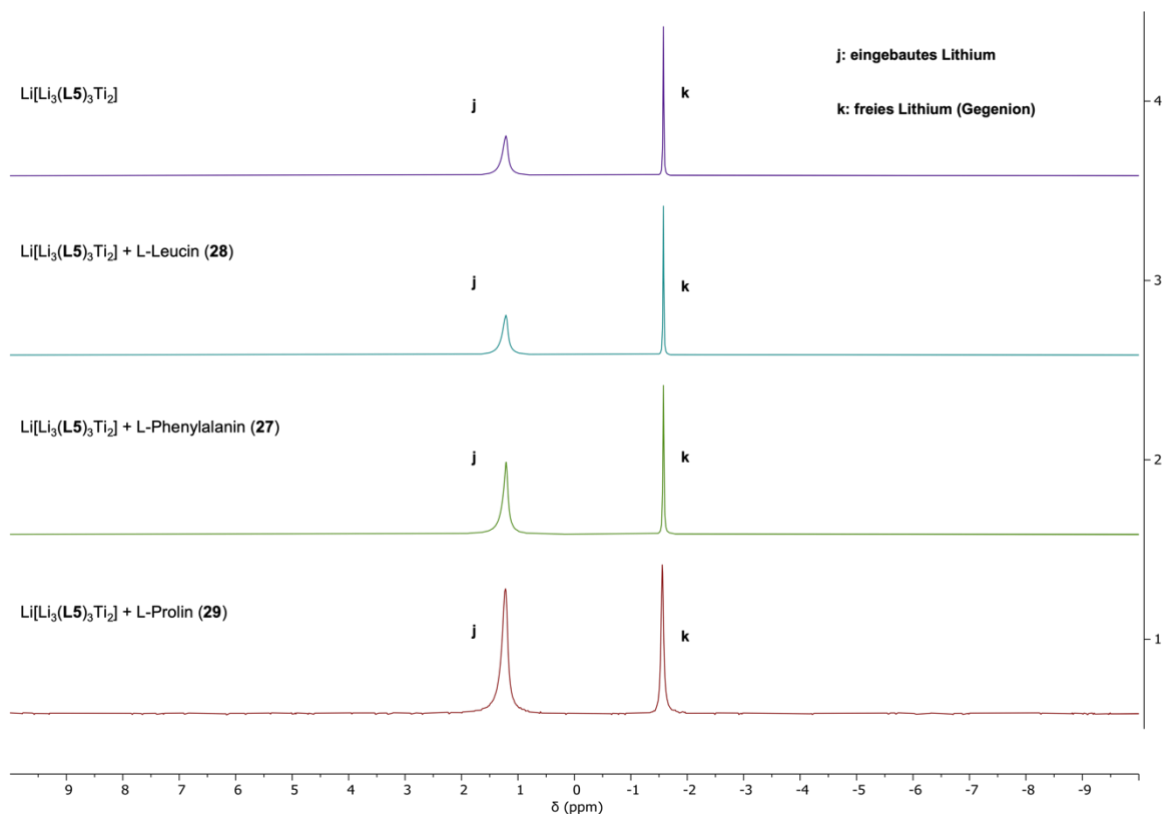


Abbildung 20: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ nach Zugabe des jeweiligen Aminosäuremethylesters.

Abbildung 20 zeigt die ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ mit den drei eingesetzten Aminosäuremethylestern (**27**, **28** und **29**). Dabei ist zu erkennen, dass es keine Verschiebung der Signale, nach der Zugabe der Aminosäuren gibt. Weder bei dem eingebauten noch bei dem freien Lithium ist eine Verschiebung des Signals zu erkennen. Auch die Integrale der Signale von eingebautem zu freiem Lithium veränderten sich nach der Zugabe der Aminosäuren nicht. Hier beträgt das Verhältnis weiterhin 3:1 (j:k) und liegt somit bei dem gleichen Wert wie bei Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$.

2.2.4 Ergebnisse

Es wurde der bestehende Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5})_3\text{Ti}_2]$ mit drei verschiedenen Aminosäuremethylestern versetzt, um zu testen, wie gut sich diese in die schlaufenartige Struktur des Komplexes einlagern lassen. Es konnte durch ^1H - und ^7Li -NMR-Analyse gezeigt werden, dass die Aminosäuren in diesem Versuchsansatz keine Affinität zum Einbau in die Schlaufe des Komplexes aufweisen.

2.3 Rotaxane auf Helicatbasis

2.3.1 Einleitung

Die in Kapitel 2.1 gezeigten Komplexe besitzen im gestauchten Zustand eine große Ähnlichkeit zu Kronenethern. Das Konzept des Einlagerns von Kationen soll nun auch hier adaptiert werden. Diesmal aber nicht mit Aminosäuremethylestern, sondern mit einem sekundären Dialkylammoniumion, nach der Vorlage von Stoddart et al.^[85] Sie konnten ein Rotaxan herstellen, das aus dem makrozyklischen Polyether Dibenzo[24]Krone-8 und einem sekundären Dialkylammoniumion besteht. Der Komplex ist in Abbildung 21 dargestellt.

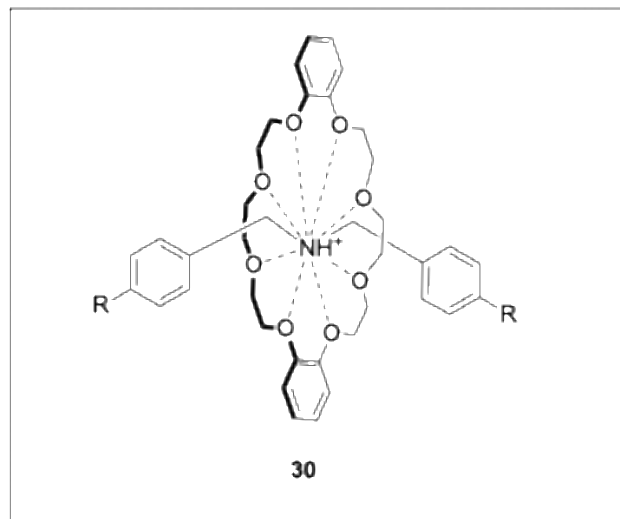


Abbildung 21: Von Stoddart et al. hergestelltes Rotaxan aus DB24C8 und einem sekundären Dialkylammoniumion.^[79]

In diesem Kapitel geht es um die Zusammenführung der Konzepte der von Albrecht et al. hergestellten helicalen Komplexe, mit der schlaufenartigen Struktur im gestauchten Zustand, und der hantelartigen Struktur des sekundären Dialkylammoniumions. Es soll untersucht werden, inwieweit die erhaltene Schlaufe der Komplexe eine derartige Kavität aufweist, damit das Dialkylammoniumion in diese hineingleiten kann und damit ein Rotaxan nach dem Vorbild von Stoddart et al.^[85] entsteht. Der erwartete Komplex ist in Abbildung 22 dargestellt.

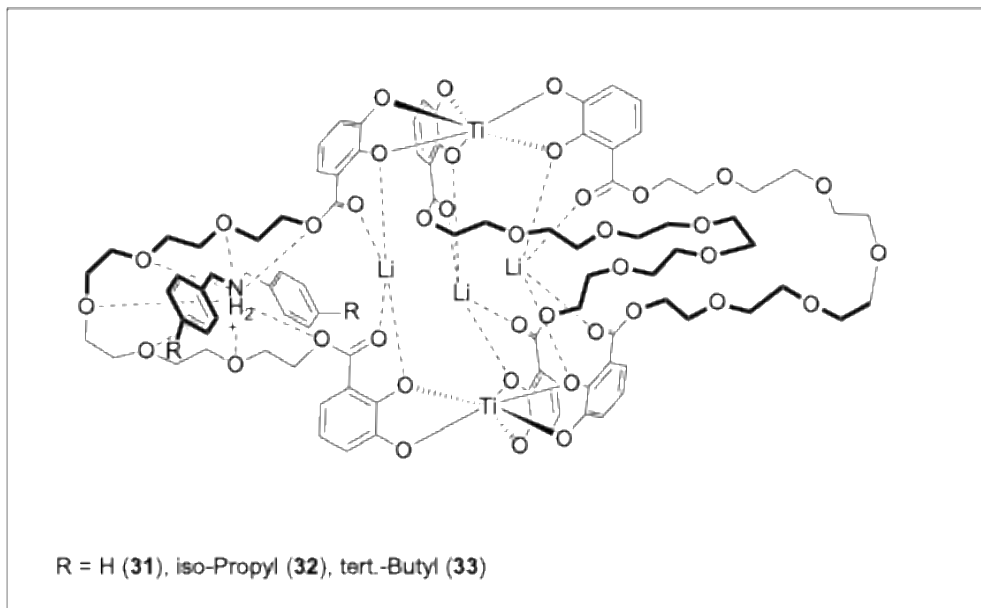
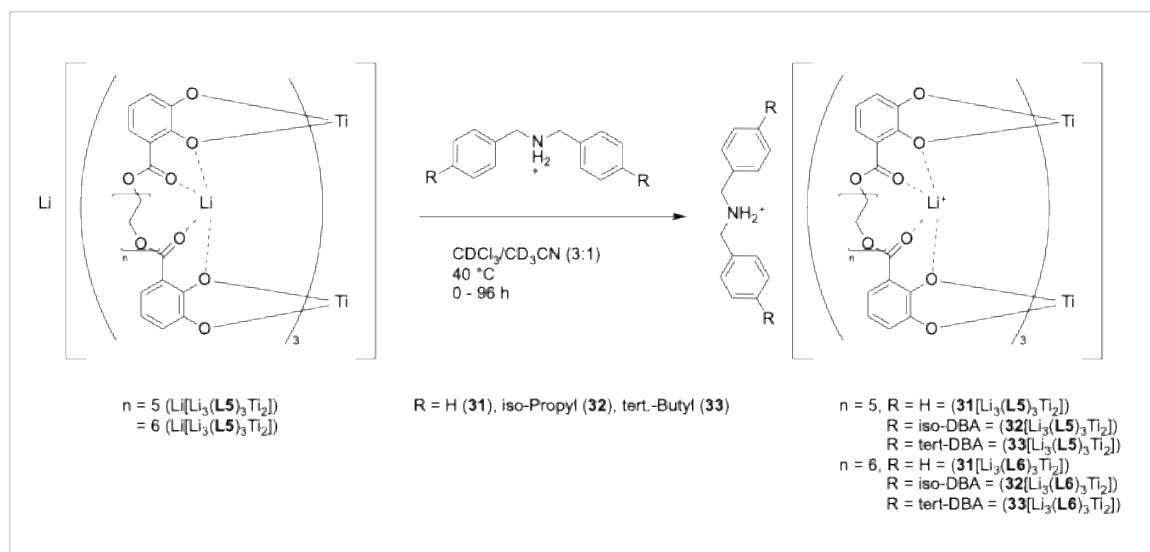


Abbildung 22: Erwarteter Rotaxan-Komplex.

2.3.2 Liganden und Komplexsynthese

Die Synthese der Liganden verläuft über die standardmäßige Steglichveresterung^[84] von Penta- und Hexaethylglykol (**5**, **6**) mit der benzylgeschützten 2,3-Dihydroxybenzoesäure (**24**). Nach anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung wurden die Liganden via Standardentschutzungsreaktion mit Pd/C in einer Wasserstoffatmosphäre entschützt (Schema 5).

Um zu überprüfen, welcher Komplex mit welchem Dialkylammoniumsalz die besten Ergebnisse liefert, wurden alle Ansätze in Reaktionsröhrchen durchgeführt. Diese bieten den Vorteil, dass man sie sehr ordentlich verschließen kann und dass mehrere Ansätze gleichzeitig in einem Aluminiumheizblock geheizt werden können. Dies wurde notwendig, weil als sekundäres Dialkylammoniumion wurde auf Dibenzylammoniumchlorid (DBA, **31**), Bis(4-(tert-butyl)benzyl)ammoniumchlorid (tert-DBA, **33**) und Bis(4-isopropylbenzyl)-ammoniumchlorid (iso-DBA **32**) gesetzt. Sie bieten mit ihren großen Benzolringen und den tert-Butyl- bzw. iso-Propyl-Gruppen Barrieren, um ein Herausgleiten aus der Schlaufe zu verhindern. Gleichzeitig muss aber auch das Hineingleiten in die Schlaufe gewährleistet sein. Um das zu können, wurden beide Komponenten in der Lösung erhitzt, damit die freie Aktivierungsenergie ΔG^{\ddagger}_{on} überwunden werden kann und die „Hantel“ hineingleiten kann. Beim Abkühlen der Lösung sollten dann die nicht kovalenten Bindungswechselwirkungen die rotaxanartige Struktur stabilisieren und ein Herausgleiten der Hantel verhindern. Schema 7 zeigt die Synthese.



Schema 7: Syntheschema der Rotaxane.

Die Zugabe des jeweiligen Dialkylammoniumions erfolgte im leichten Überschuss (1.6 Äq.). Die vielversprechendsten Ergebnisse konnten mit der Kombination aus Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2]$ und Bis(4-isopropylbenzyl)ammoniumchlorid (iso-DBA, **32**) erzielt werden. Das zeitaufgelöste $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 0 – 96 h ist in Abbildung 23

dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden einige Teilabschnitte aus den Spektren herausgeschnitten. Die kompletten Spektren sind im Anhang zu finden.

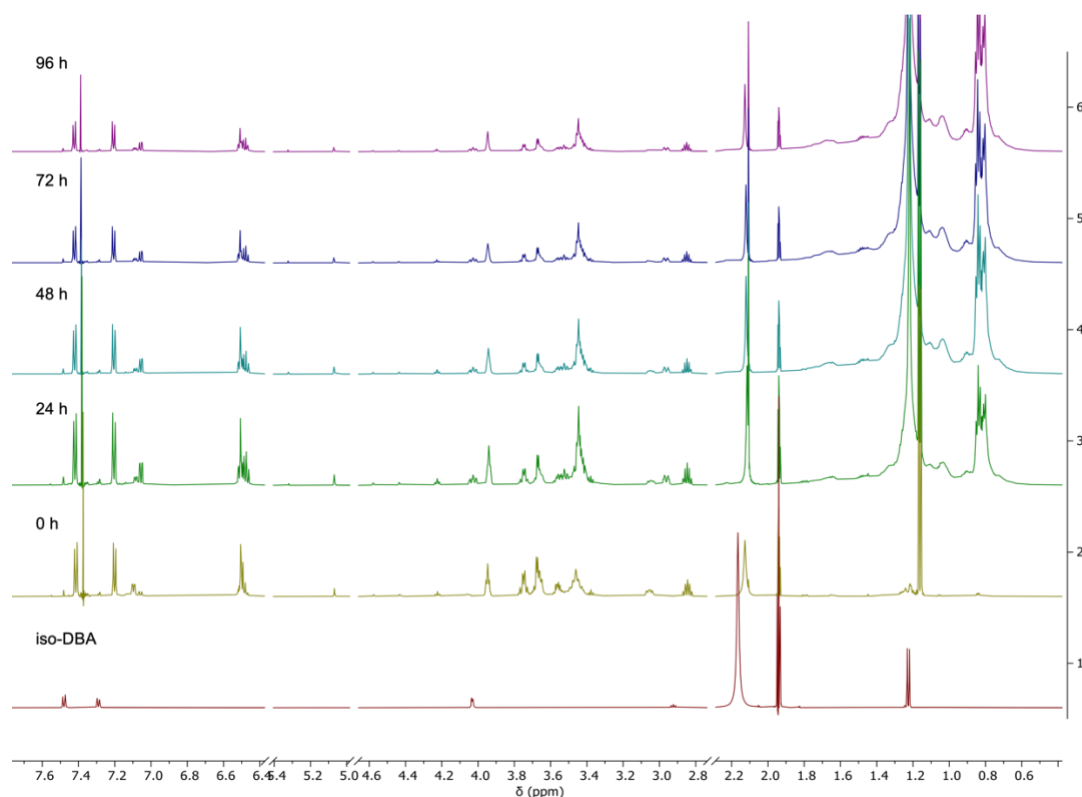


Abbildung 23: ^1H -NMR-Spektren aufgenommen in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1) der Rotaxan-Synthese von $\mathbf{32}[\text{Li}_3(\mathbf{L5})_3\text{Ti}_2]$ im zeitlichen Verlauf, 0 - 96 h. Aus Platzgründen wurden einige Teile herausgeschnitten.

Die Spektren in Abbildung 23 zeigen eine Veränderung auf molekularer Ebene an. Auch im zeitlichen Verlauf der Reaktion ist zu erkennen, dass sich ein gewisses Gleichgewicht eingestellt hat. Im aromatischen Bereich ist eine Verschiebung der beiden Dubletts des iso-DBA **32** von $\delta = 7.47$ und 7.29 ppm ins Hochfeld zu $\delta = 7.42$ und 7.40 ppm zu erkennen. Ferner sind das charakteristische Dublett und Triplet des Komplexes bei ca. $\delta = 6.50$ ppm schon direkt nach der Zugabe zusammengerückt und erzeugen ein eher multiplettartiges Signal. Der dritte Punkt, der im aromatischen Bereich auffällt, ist das Dublett vom Dublett bei $\delta = 7.09$ ppm, das auch dem Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5})_3\text{Ti}_2]$ zugeordnet werden kann. Hier ist zu erkennen, dass zu Beginn das eine Isomer des Komplexes im Überschuss vorliegt, dann aber nach 24 h ein anderes Isomer eher bevorzugt wird. Im Alkylbereich der Spektren sticht ein Signal besonders heraus, das Septett der iso-Propylgruppe bei $\delta = 2.92$ ppm. Auffällig ist die

Verschiebung des Signals in das Hochfeld auf $\delta = 2.84$ ppm. Desweiteren tauchen ab 24 h zwei weitere Signale auf. Das eine Signal ist eine Art Triplet bei $\delta = 3.05$ ppm und das andere ein Dublett vom Triplet bei $\delta = 2.95$ ppm. Die Intensität der Signale verändert sich über den zeitlichen Verlauf der Reaktion. Nach 24 h ist das Signal bei $\delta = 3.05$ ppm noch größer als das Signal bei $\delta = 2.95$ ppm. Ab 48 h kehrt sich dieses Verhältnis um, und das Triplet vom Dublett bei $\delta = 2.95$ ppm ist nun deutlich größer als das Triplet bei $\delta = 3.05$ ppm. Das Signal der Methylgruppen des iso-Propyls ist ein Dublett. Dieses liegt normal bei $\delta = 1.22$ ppm. Auch hier ist nach 24 h bereits eine Hochfeldverschiebung zu $\delta = 1.16$ ppm zu beobachten. Nach 48 h kommen zu dem Signal zwei weitere starke Signale hinzu. Das eine ist ein Singulett und liegt bei $\delta = 1.22$ ppm. Das andere ist ein Multipllett und liegt bei $\delta = 0.78 - 0.85$ ppm.

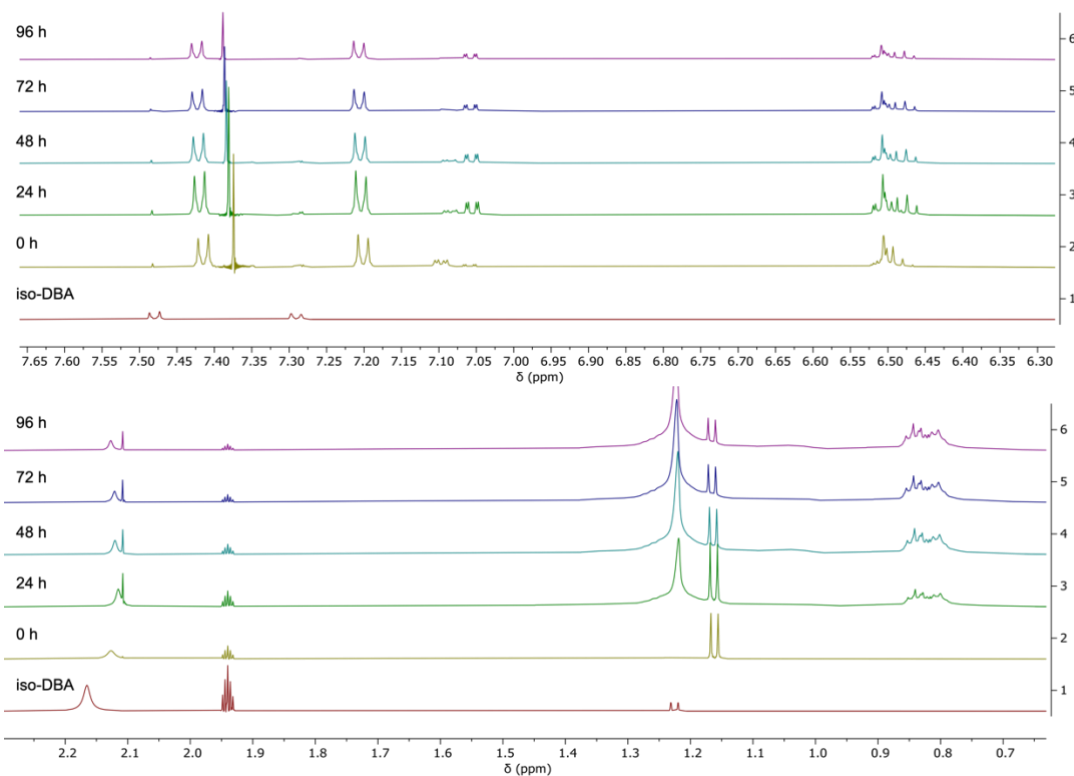


Abbildung 24: Vergrößerter Aromatischer (oben) und Alkylbereich (unten) der ¹H-NMR-Spektren der zeitaufgelösten Rotaxansynthese von **32**[Li₃(L₅)₃Ti₂].

Wie in Abbildung 23 und Abbildung 24 zu erkennen, bilden sich nach einer gewissen Zeitspanne neue Signale. Diese können vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass sich ein Komplex gebildet hat, der aber nicht zu 100% in die neue Konfiguration übergeht. Die besprochenen Signale zeigen eindeutig eine Veränderung der

elektronischen Struktur im Molekül an. Es kann aber keine eindeutige Aussage über die Struktur des Komplexes getroffen werden. Als zusätzliche Analyse wurde auf ESI-MS Messungen gesetzt. Der berechnete Wert des Komplexes beträgt m/z : berechnet für $C_{112}H_{1134}Li_3O_{36}Ti_2N_2^+$ [M+isoDBA]⁺: 2200.81834 und gefunden wurde ein Wert von $m/z = 2200.81637$. Die Isotopenaufspaltung von m/z : 1 um den Hauptpeak zeigt das der Komplex als einfach geladene Spezies vorliegt. Möglich wären hier 2- oder 3-fach geladene Komplexe, diese sind aber im ESI-MS nicht zu detektieren. Das komplette Spektrum ist im Anhang zu finden. Kombiniert man diese beiden Analysen kann man davon ausgehen, dass es zu einer Komplexierung in der Art von Abbildung 22 gekommen ist.

Aufgrund der beobachteten Signale von komplexiertem und freiem iso-DBA scheint es sich hier um ein Pseudorotaxan anstatt eines Rotaxans zu handeln. Damit ist die $\Delta G^{\ddagger}_{off}$ Barriere nicht hoch genug, um ein Herausgleiten der Hantel zu verhindern.

Im Vergleich dazu können im ¹H-NMR-Spektrum von Komplex $Li[Li_3(L5)_3Ti_2]$ und tert-DBA **33** keine Signale identifiziert werden, die auf eine Komplexierung hindeuten. Es scheint, als ob die sterisch anspruchsvolleren tert-Butylgruppen kein Hineingleiten des tert-DBA in die Schlaufe des Komplexes zulassen. Selbst bei der Reaktionstemperatur von 40 °C ist es so, als ob die ΔG^{\ddagger}_{on} Barriere unüberwindbar ist. Dies lässt auf ein größsensensitives Agieren der Kavität der Schlaufe schließen.

Und auch die Kombinationen von tert-DBA **33** und Komplex $Li[Li_3(L6)_3Ti_2]$ sowie iso-DBA **32** mit Komplex $Li[Li_3(L6)_3Ti_2]$ zeigten keine positiven Ergebnisse. Auch hier lässt es sich wahrscheinlich auf die nicht passende Kavität der Schlaufe zurückführen, dass kein stabiler Komplex gebildet werden konnte.

2.3.3 Ergebnisse

Die Synthese des Liganden erfolgte durch das Mischen des bereits synthetisierten Komplexes $Li[Li_3(L5)_3Ti_2]$ mit iso-DBA **32** im leichten Überschuss. Die Reaktionskontrolle erfolgte alle 24 h durch eine ¹H-NMR-Analyse. Hierbei konnte Folgendes gezeigt werden. Bereits nach den ersten 24 h haben sich die

Bindungsverhältnisse im Komplex verändert. Die Verschiebung von spezifischen Signalen deutet darauf hin, dass sich ein iso-DBA-Molekül in die Schlaufe des Komplexes einlagern konnte. Nach weiteren 24 h nehmen die Signale des neuen iso-DBA Komplexes weiter zu und die Signale des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5})_3\text{Ti}_2]$ weiter ab. Nach weiteren 24 h bleibt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weitestgehend unverändert, somit hat sich ab diesem Zeitpunkt ein Gleichgewicht eingestellt. In diesem Gleichgewicht sind weiterhin beide Formen des Komplexes vorhanden. Dies führt zu dem Ergebnis, dass der neue Komplex kein Rotaxan ist, sondern es sich um ein Pseudorotaxan handelt. Hierbei ist die Energiebarriere $\Delta G^{\ddagger}_{\text{off}}$ zu gering, um das Herausgleiten des iso-DBA **32** aus der Schlaufe des Komplexes zu verhindern. Dies resultiert in den beiden Signalsätzen des unkomplexierten und des komplexierten iso-DBA **32**, und somit in einem Pseudorotaxan.

Obwohl mehrere Ansätze verfolgt wurden, konnte bisher kein Kristall des Komplexes generiert werden.

2.4 Neuartige Liganden für Titan(IV)-Helicate

In diesem Kapitel soll es um die Synthese neuartiger Liganden gehen. Die bisherigen Komplexe bestanden aus Liganden, die schon über einen längeren Zeitraum im Arbeitskreis Albrecht bekannt sind. Sie bestehen aus einer Alky- oder (Poly-)ethylenglykolkette in der Mitte. An beiden Enden befindet sich ein 2,3-Dihydroxycatechol über das dann mittels Titan-Kationen komplexiert werden kann.

Der erste Ligand besteht aus einem zentralen R-BINOL und hat an den Hydroxygruppen zwei angelagerte Alky- oder Polyethylenglykolketten woran dann die Catechole angelagert werden. Das R-BINOL bietet die Möglichkeit einen Liganden herzustellen, der eine chirale Information in den Liganden bzw. in den Komplex einbringen kann.

Der zweite Ligand hat in der Mitte der eine 2,3-Dihydroxyterephthalsäure. Hier wird an die Carboxylgruppen jeweils auch eine Alky- oder Polyethylenglykolkette angebunden, und an deren Ende wieder die bekannten Catechole. Hier könnte sich im Komplex die Möglichkeit ergeben, eine zweite Ebene zum Schalten der Konfiguration zu erhalten.

Der dritte Ligand geht in eine andere Richtung. Es wird als Basis ein 1,3,5-Tricarboxybenzol genommen. An jede der Carboxylgruppen wird entweder eine Alky- oder Polyethylenglykolkette angebunden. Auch hier kommt an die Enden der Kette jeweils ein Catechol. Dieser Ligand hat somit eine komplett andere Struktur zu den bisher synthetisierten Liganden für Titan(IV)-Helicate. Ein Komplex besteht hier nicht aus drei einzelnen Liganden, die als Brücke zwischen zwei Catecholen dienen, sondern ein Ligand hat die drei Catechole die komplexiert werden in einem Molekül.

2.5 BINOL-Ligand

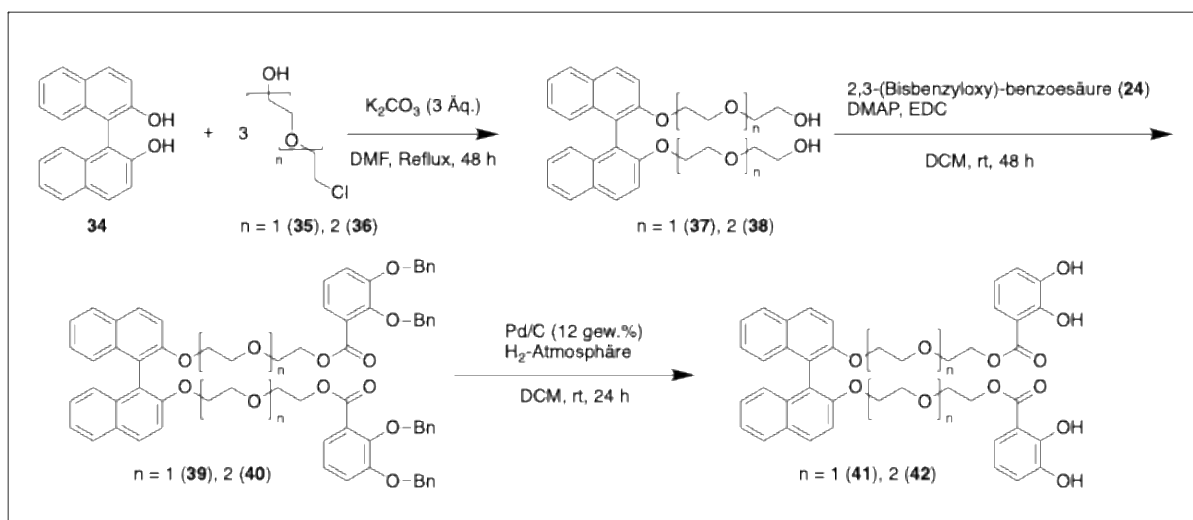
2.5.1 Einleitung

Das Verständnis und die Beschreibung der grundlegenden Wechselwirkungen von supramolekularen Einheiten ist nach wie vor ein wichtiges Forschungsgebiet. Darüber hinaus zielt die Konstruktion molekularer Schalter und Federn letztlich auf die Anwendung funktioneller Einheiten ab.^[86] Ein solches, funktionelles Gerät könnte mit dem BINOL als Ligand dargestellt werden. BINOL (1,1'-Bi-2-naphthol) ist bekannt als Ligand für Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen, wie beispielsweise Diels-Alder-^[87] oder Enreaktionen^[88]. Je nach gewünschtem Produkt wird dabei entweder (R)-(+)-BINOL oder (S)-(-)-BINOL verwendet. Das BINOL erhält sein Strukturmotiv und dadurch seine Chiralität durch seine Naphthalineinheit, bei der die oberen und unteren Ringsysteme durch sterische und elektronische Effekte daran gehindert werden, sich gegeneinander zu drehen. Dies führt zu den Enantiomeren (R)-(+)-BINOL und (S)-(-)-BINOL.

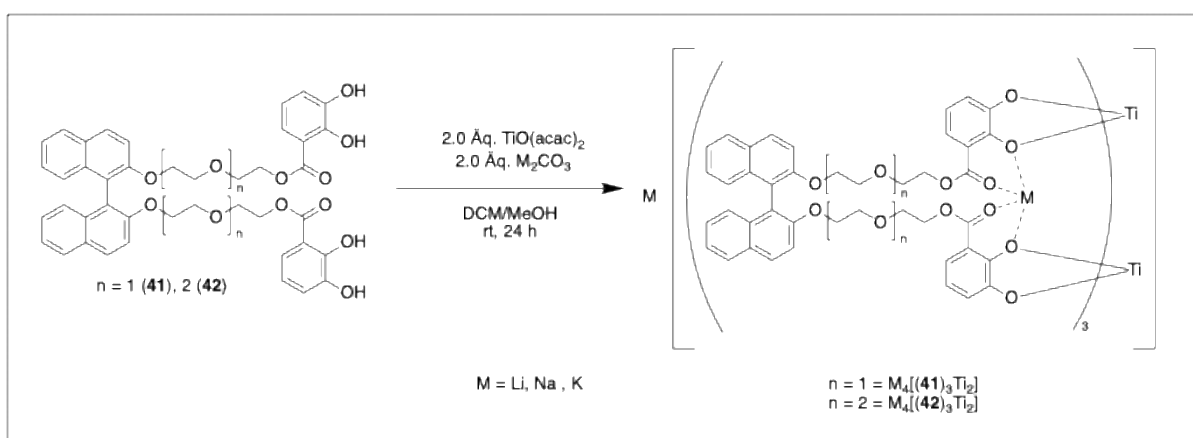
Der enantiomerenreine Einsatz von (R)-(+)-BINOL **34** soll zur Erstellung eines Liganden genutzt werden, der die Möglichkeit bietet, die Struktur des (R)-(+)-BINOL als Rezeptor für die Trennung von enantiomeren Aminosäuresalzen zu einzusetzen. Damit könnte ein grundlegendes Konzept der Natur auf ein synthetisches System übertragen werden.^[89,90]

2.5.2 Liganden und Komplexsynthese

Um die BINOL-Liganden zu erhalten, wird eine dreistufige Synthese, wie in Schema 8 gezeigt, genutzt. Zuerst wird (R)-(+)-BINOL **34** mit 2-(2-chloroethoxy)ethan-1-ol **35** und für den zweiten Liganden 2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethan-1-ol **36** umgesetzt. Im Anschluss erfolgt eine Steglichveresterung^[84] von **35** oder **36** mit der benzylgeschützten 2,3-Dihydroxybenzoesäure **24**. Im dritten Schritt werden die Benzylschutzgruppen entfernt. Dies geschieht mittels einer Standardentschutzungsreaktion mit Palladium auf Kohle in einer Wasserstoffatmosphäre.



Schema 8: Syntheseroute der Liganden **41** und **42**.



Schema 9: Syntheseroute der Komplexe.

Die erhaltenen Liganden **41** und **42** werden nun mit $TiO(acac)_2$ und jeweils mit einem Alkalimetallsalz ($M = Li, Na, K$) komplexiert. Es ergeben sich dadurch Titan(IV)-Helicate. Die Komplexe mit Ligand **41**, Li_2CO_3 und Na_2CO_3 konnten jeweils durch ESI-MS Messungen bestätigt werden, berechnet für $[M-Li^+]$ $m/z = 2308.72055$ gefunden: $m/z = 2308.54969$, und berechnet für $[M-Na^+]$ $m/z = 2355.40803$ gefunden: $m/z = 2355.40803$. Die Isotopenaufspaltung zeigt auch hier einen Wert von $m/z = 1$. Die Spektren sind im Anhang zu finden. Darüber hinaus konnte durch den Vergleich des aromatischen Bereichs im 1H -NMR-Spektrum gezeigt werden, dass es zu einer Veränderung des typischen Ligandensignalsatzes kommt. Dieser ergibt sich durch die Komplexierung der OH-Gruppen der Catechole und zeigt das Stattfinden einer

Komplexierung an. Die Veränderung des aromatischen Bereichs ist in Abbildung 26 dargestellt. Der Komplex mit K_2CO_3 konnte weder bei ESI-MS-, noch bei 1H -NMR-Messungen detektiert werden.

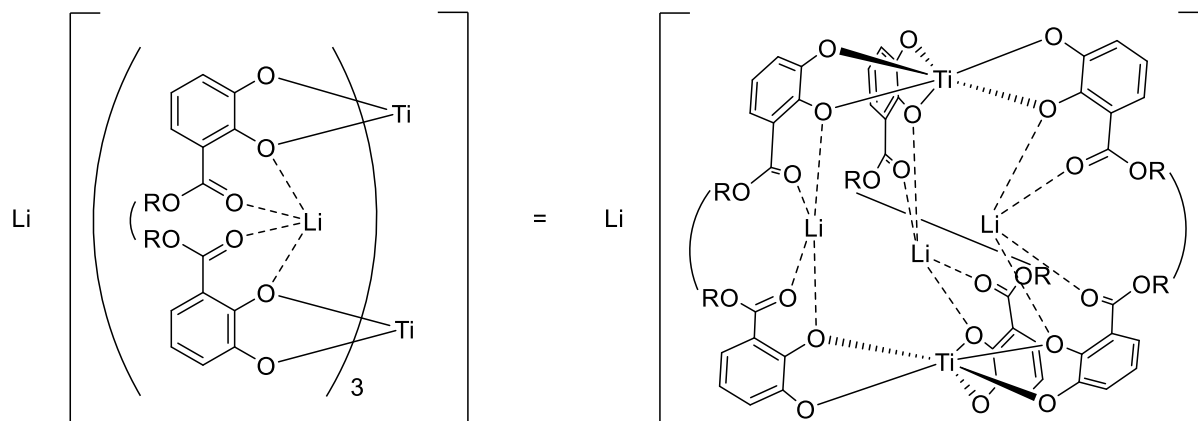


Abbildung 25: Vereinfachte Darstellung der Komplexe. R ersetzt die Liganden **41** und **42**.

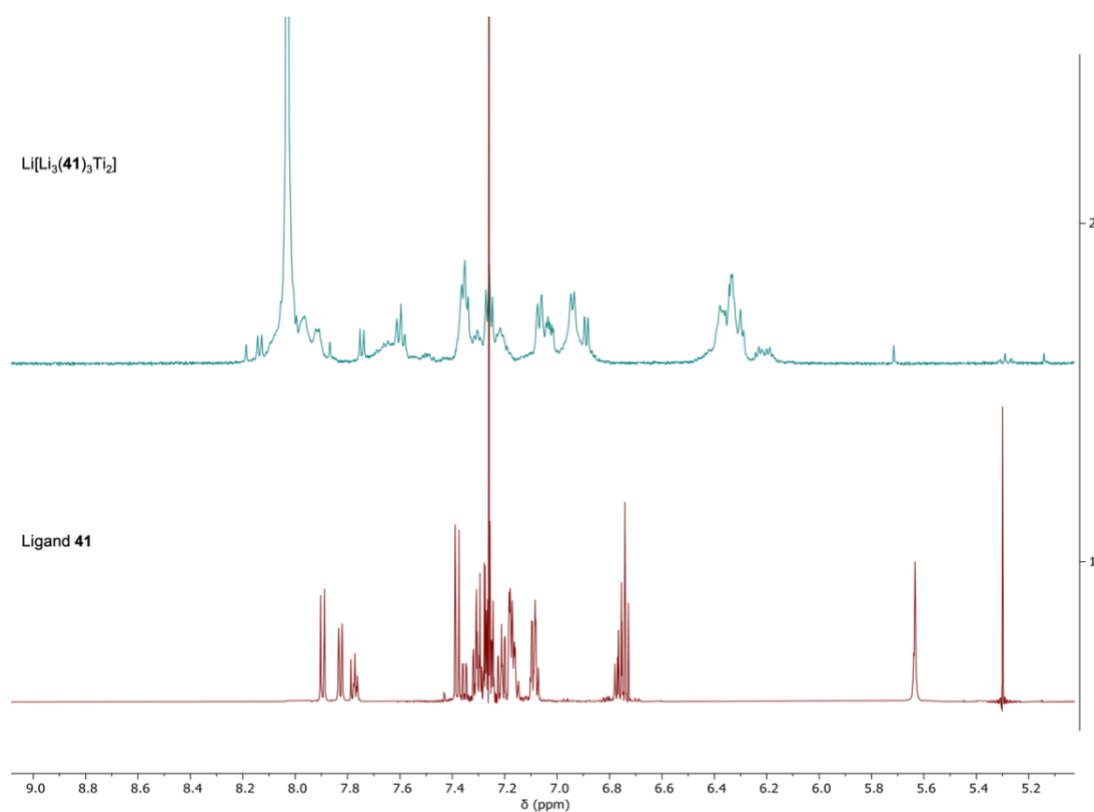


Abbildung 26: 1H -NMR-Spektrum von Ligand **41** und Komplex $Li[L_3(\mathbf{41})_3Ti_2]$.

Abbildung 26 zeigt einen Teilbereich des 1H -NMR-Spektrums von Ligand **41** und Komplex $Li[L_3(\mathbf{41})_3Ti_2]$ in $DMF-d_6$. Das durch die Komplexbildung erhaltene NMR von

$\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{41})_3\text{Ti}_2]$ zeigt einen deutlichen Unterschied zu dem von Ligand **41**. Durch die schlechte Löslichkeit des Komplexes ist die Auflösung des NMRs nicht ausreichend, um genaue Aussagen zu treffen. Allerdings ist eine Veränderung feststellbar. Durch die zusätzliche Analyse des ESI-MS lässt sich die erfolgreiche Synthese des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{41})_3\text{Ti}_2]$ formulieren. Aufgrund der nicht vorhandenen Löslichkeit des Komplexes $\text{K}_4[(\mathbf{41})_3\text{Ti}_2]$ konnte kein brauchbares ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Hier bleibt das positive Ergebnis der gefundenen Molekülmasse der ESI-MS Analyse.

Um die Löslichkeit zu erhöhen, wurde anstatt einer Diethylenglykoleinheit eine Triethylglykoleinheit in den Liganden eingebaut, und anschließend ebenso mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ und jeweils einem Alkalimetallsalz ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) komplexiert. Die Ergebnisse der ^1H -NMR-Analyse der Komplexe sind in

Abbildung 27 dargestellt.

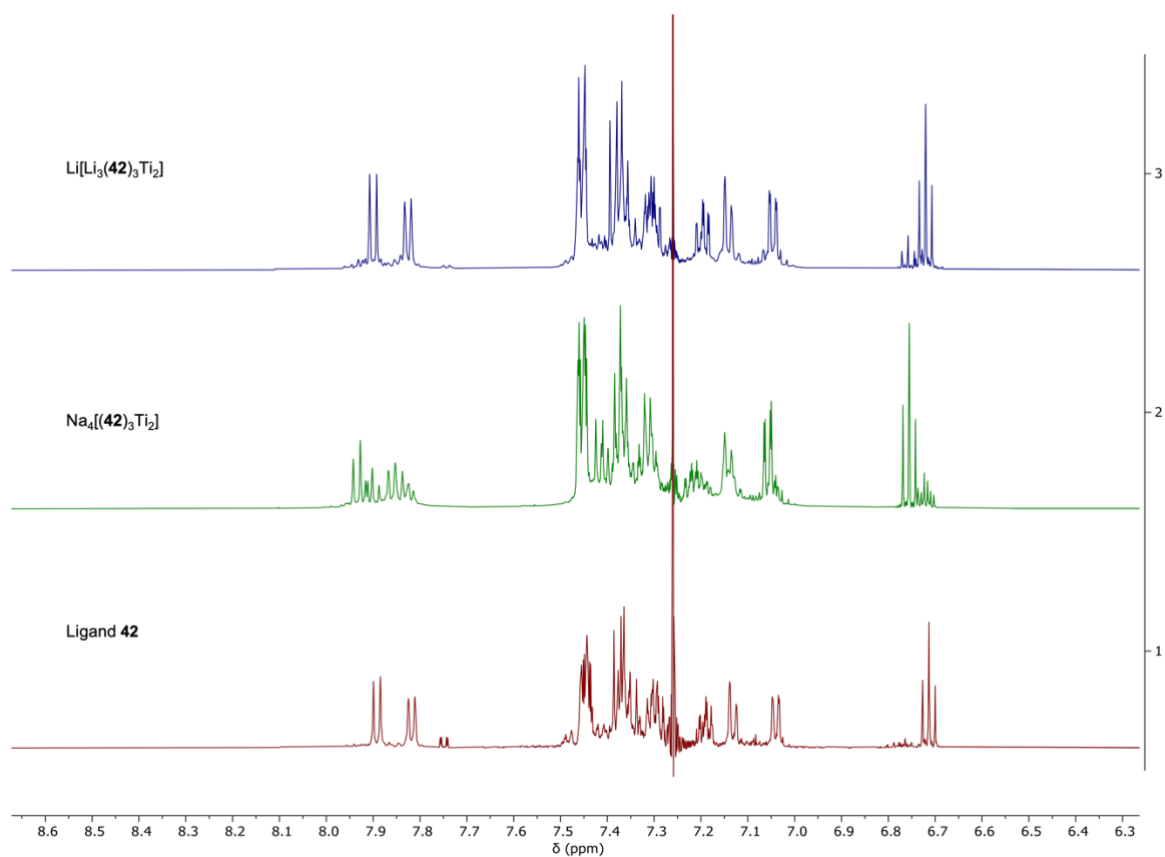


Abbildung 27: ^1H -NMR-Spektrum des Liganden **42** und der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{42})_3\text{Ti}_2]$ und $\text{Na}_4[(\mathbf{42})_3\text{Ti}_2]$.

Abbildung 27 zeigt den aromatischen Bereich des Liganden **42** und der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{42})_3\text{Ti}_2]$ und $\text{Na}_4[(\mathbf{42})_3\text{Ti}_2]$ in CDCl_3 . Es ist zu erkennen, dass der Einbau einer weiteren Ethylenglykoleinheit zum Erfolg geführt hat. Die Löslichkeit der Komplexe konnte dadurch stark verbessert werden. Dies äußert sich dadurch, dass das Lösungsmittel für die NMR-Proben von DMF-d_6 auf CDCl_3 geändert werden konnte. Nichtsdestotrotz können auch hier nur qualitative Aussagen über die Komplexierung getroffen werden, da die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse nicht die gewünschte detaillierte Auflösung der Molekülsignale gibt. Eine Veränderung in der Aufspaltung der Signale ist aber erkennbar. Gepaart mit den positiven Ergebnissen der ESI-MS Analyse der Komplexe kann auch hier der Schluss gezogen werden, dass die Komplexierung erfolgreich verlaufen ist.

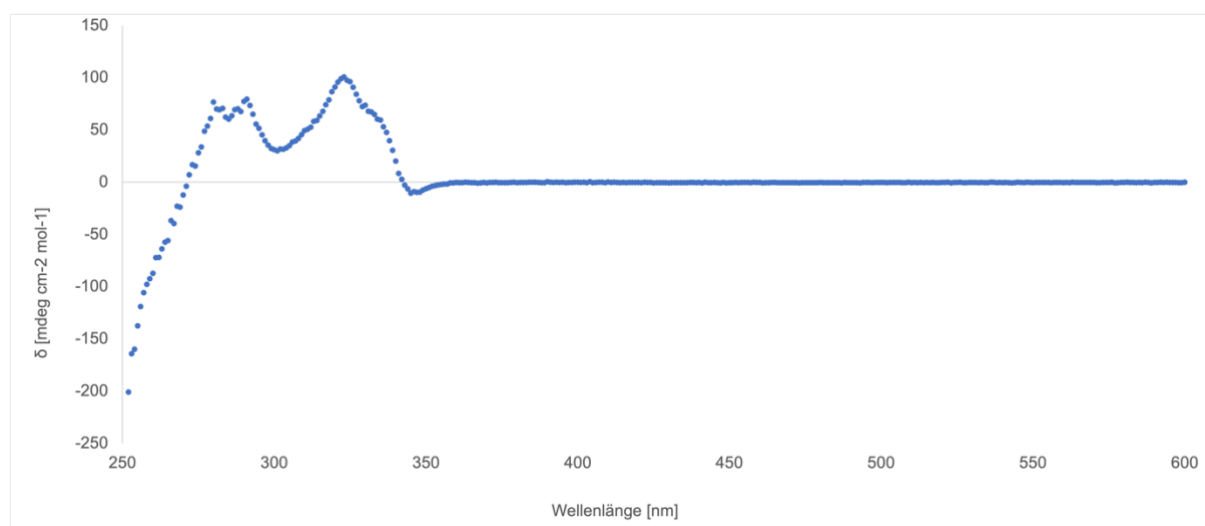


Abbildung 28: CD-Spektrum von R-BINOL **34**.

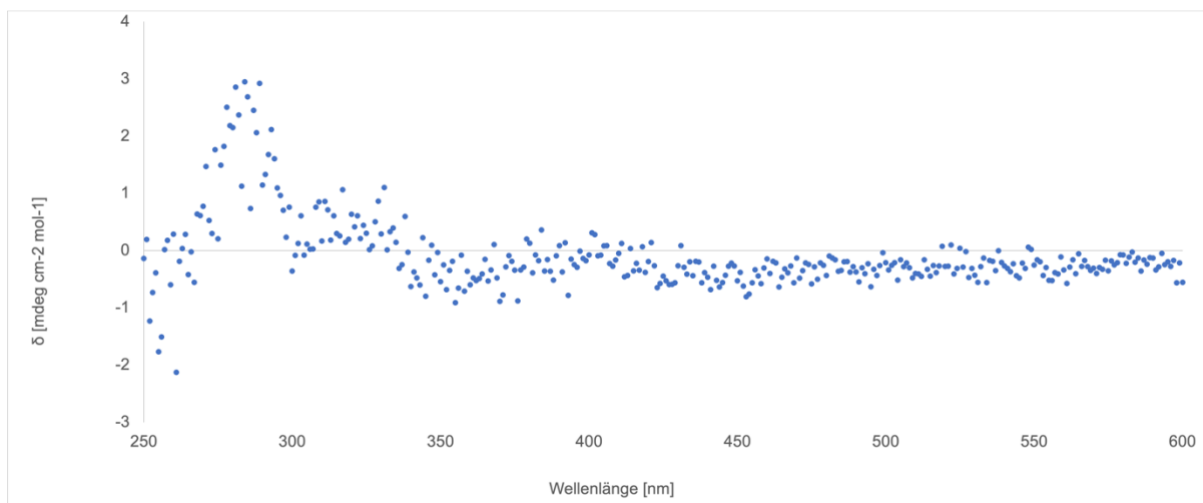


Abbildung 29: CD-Spektrum von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{41})_3\text{Ti}_2]$.

Um den Erhalt der Chiralität des R-BINOLS **34** zu bestätigen, wurde Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{41})_3\text{Ti}_2]$ via CD-Spektroskopie untersucht. Durch die weiterhin nicht ausreichende Löslichkeit des Komplexes kann hier keine quantitative Aussage, sondern nur eine qualitative Aussage getroffen werden. Abbildung 28 zeigt das CD-Spektrum des reinen R-BINOLS **34**. Es ist ein positiver Cotton-Effekt zu erkennen. Zum Vergleich zeigt Abbildung 29 das CD-Spektrum des Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{41})_3\text{Ti}_2]$. Auch hier zeigt sich ein positiver Cotton-Effekt. Aufgrund der positiven Auslenkung bei beiden Kurven lässt sich schlussfolgern, dass die R Konfiguration des BINOLS durch die Komplexierung nicht beeinflusst wurde.

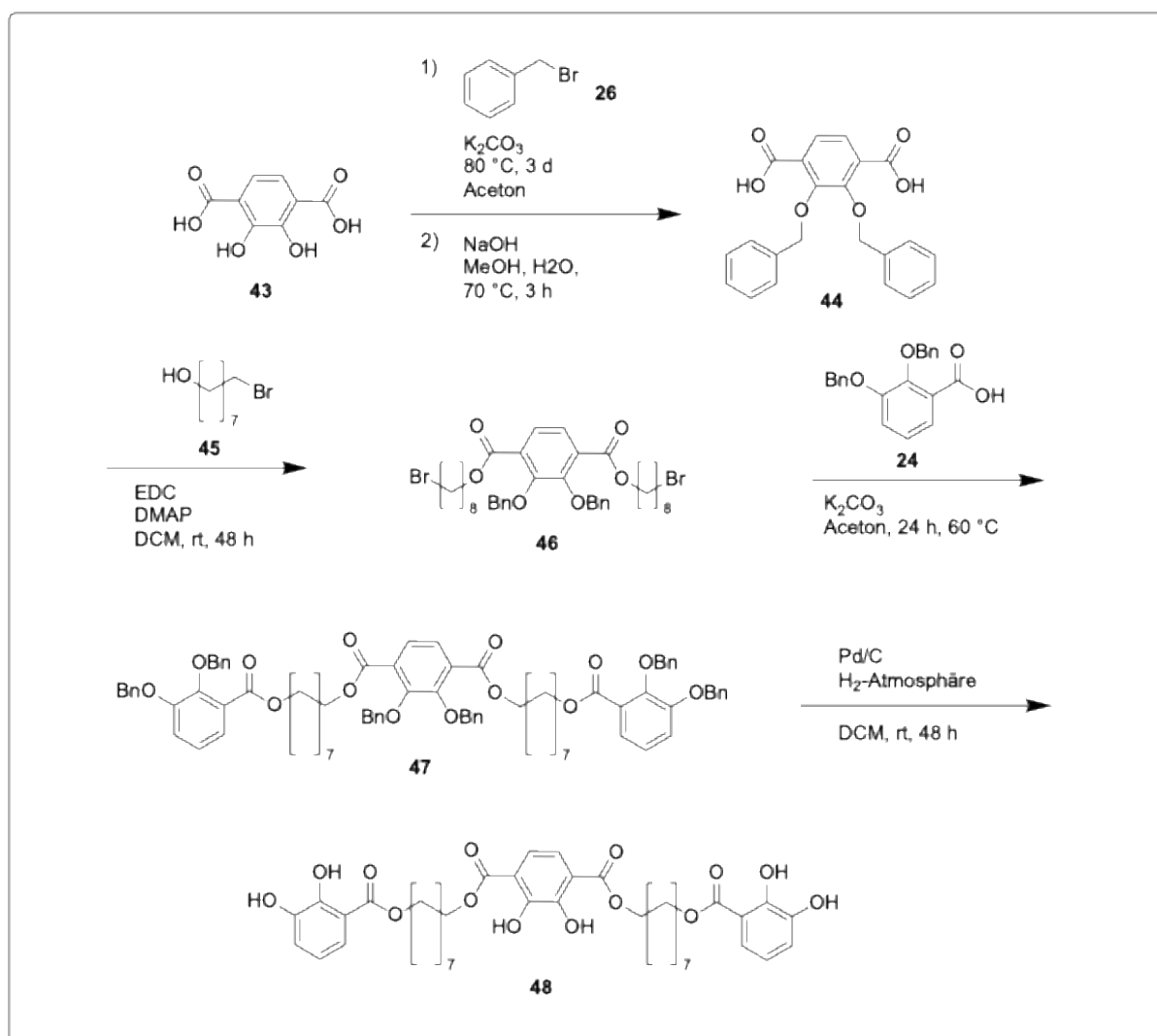
2.5.3 Ergebnisse

Es konnten zwei neue Liganden und damit drei neue Komplexe erzeugt werden. Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{41})_3\text{Ti}_2]$ zeigt aber eine deutlich schlechtere Solvatisierung als Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{42})_3\text{Ti}_2]$ und $\text{Na}_4[(\mathbf{42})_3\text{Ti}_2]$. Dies könnte auf die Länge der Spacer zurückzuführen sein. Durch den Einbau einer weiteren Ethylenglykoleinheit wird der Platz für den Einbau eines Li- oder Na-Kation vergrößert. Dies könnte der nötige Platz sein, um einen besseren Einbau zu gewährleisten und damit eine bessere Solvation zu schaffen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Stereoinformation des eingesetzten R-BINOLS **34** durch die Komplexierung erhalten bleibt.

Die Probleme der Solvation der Komplexe, und die bessere Charakterisierung dieser, stellt neue Herausforderungen für die Zukunft dar.

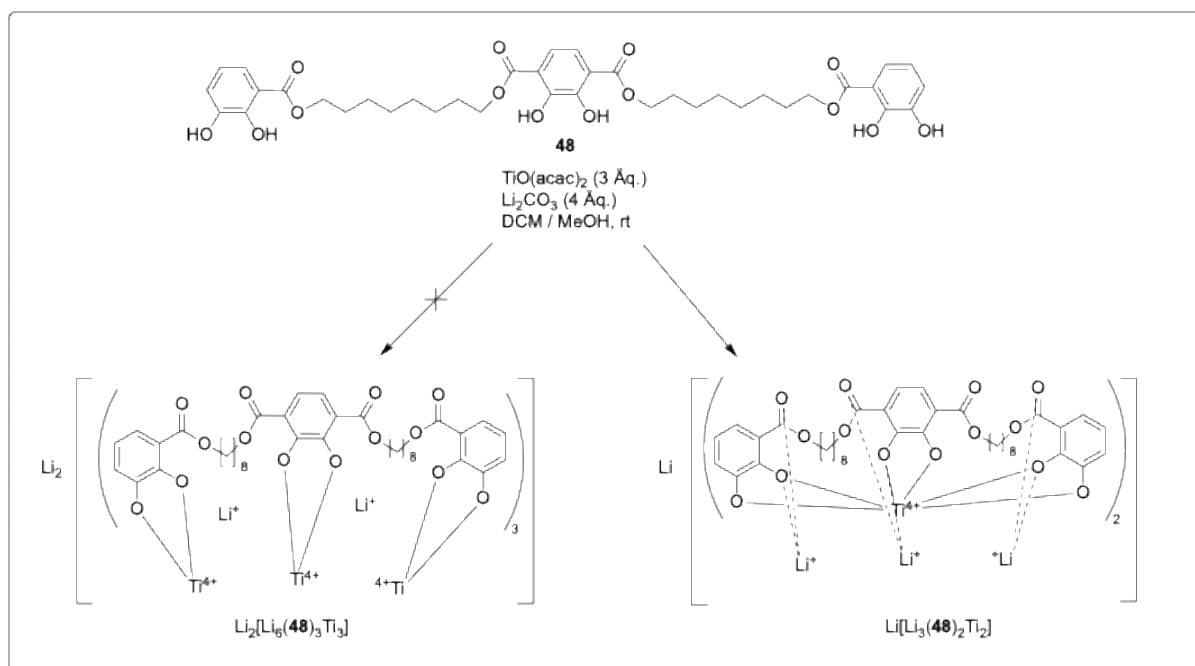
2.6.2 Liganden- und Komplexsynthese

Die Benzylierung der 2,3-Dihydroxyterephthalsäure **43** erfolgte über eine Williamson-Ethersynthese mit Benzylbromid **26** im basischen Aceton. Die erhaltene 2,3-Bis(benzyloxy)terephthalsäure **44** wurde anschließend durch eine Steglichveresterung^[78] mit 8-Bromooctan-1-ol **45** zum Bis(8-bromooctyl) 2,3-Bis(benzyloxy)terephthalat **46** umgesetzt. Die anschließende Veresterung von **46** und **24** ergab Bis(8-((2,3-bis(benzyloxy)benzoyl)octyl) 2,3-Bis(benzyloxy)terephthalat **47**. Die anschließende Entfernung der Benzyl-Schutzgruppen erfolgte via Palladium auf Kohle in einer H₂-Atmosphäre.



Schema 10: Synthese des Liganden **48**.

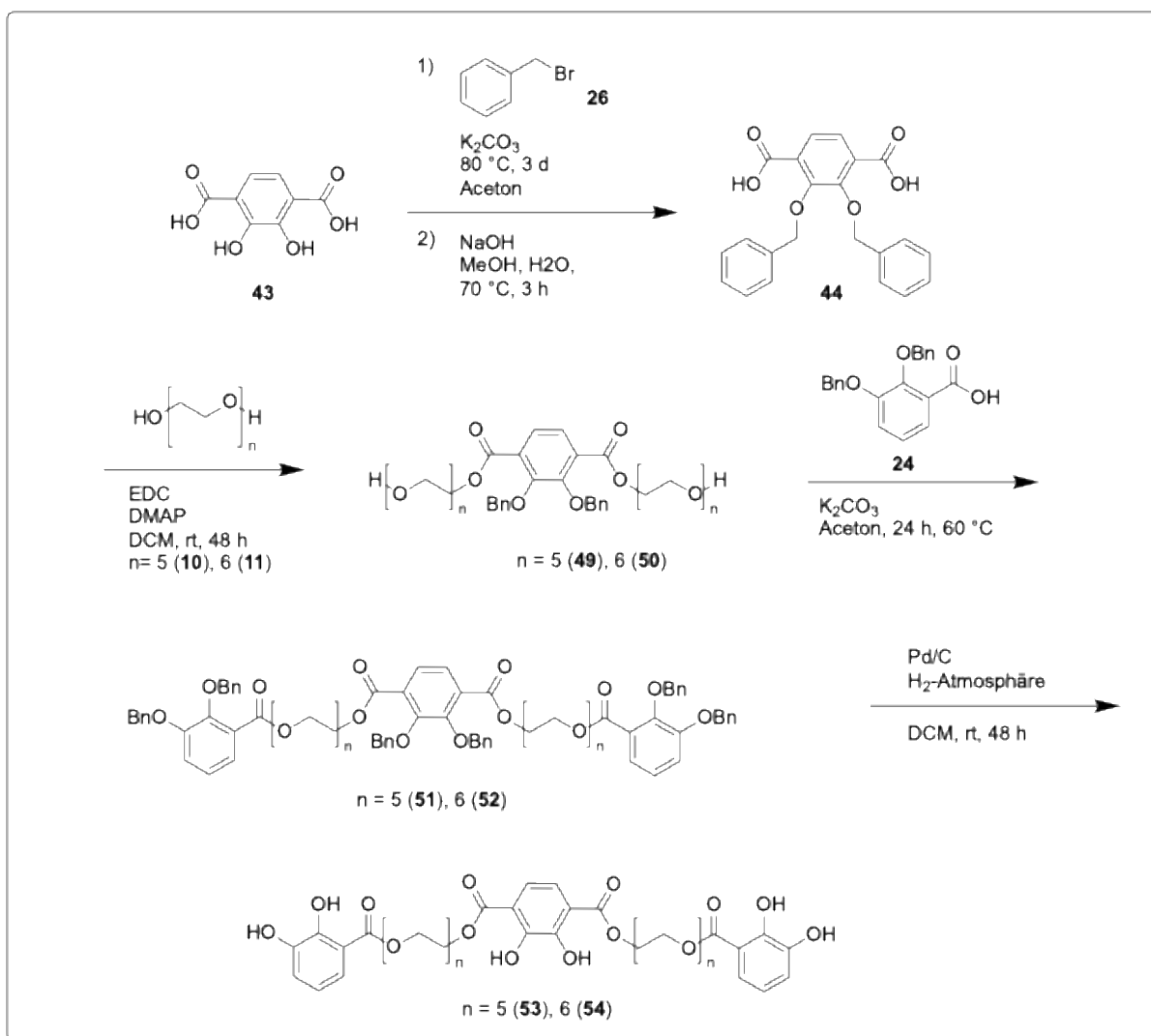
Die Komplexierung des Liganden **48** erfolgte via $\text{TiO}(\text{acac})_2$ und Li_2CO_3 (siehe Schema 11).



Schema 11: Komplexierung des Liganden **48**.

In der nachfolgenden Analyse der Proben mittels ^1H -NMR und ESI-MS konnte der gewünschte Komplex $\text{Li}_2[\text{Li}_6(\mathbf{48})_3\text{Ti}_3]$ mit drei Ligandensträngen nicht identifiziert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte breite, undefinierbare Signale und konnte daher nicht zur Identifizierung der Molekülstruktur beitragen. Stattdessen konnte im ESI-MS die Masse für einen zweisträngigen Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{48})_2\text{Ti}_2]$ detektiert werden. Ebenso waren im ^7Li -NMR-Spektrum zwei Signale zu finden. Dies zeigt, dass definitiv eine Komplexierung stattgefunden hat. Es lässt sich aber nicht genau nachvollziehen was für ein Komplex entstanden ist.

Aufgrund der schlechten ^1H -NMR-Spektren wurden zwei zusätzliche Liganden synthetisiert und dabei auf die schon erfolgreich getesteten Ligandensysteme gesetzt. Damit wurden auch hier als Spacer die bekannten Penta- und Hexaethylglykolketten verwendet. Die Syntheseroute ist in Schema 12 dargestellt.



Schema 12: Synthese des Liganden **53** und **54**.

Die Benzylierung der 2,3-Dihydroxyterephthalsäure **43** erfolgte auch hier über eine Williamson-Ethersynthese mit Benzylbromid **26** im basischen Aceton. Die erhaltene 2,3 Bis(benzyloxy)terephthalsäure **24** wurde anschließend durch eine Steglichveresterung^[78] entweder mit Pentaethylenglykol **10** zu **49** oder Hexaethylenglykol **11** zu **50** umgesetzt. Die Veresterung von **49** und **50** mit **24** und die anschließende Entschützung ergibt die Liganden **53** und **54**.

Die Komplexierung der beiden Liganden erfolgte mit $TiO(acac)_2$ und Li_2CO_3 . Leider konnten bei den aufgenommenen 1H -NMR-Spektren keine eindeutigen Signale identifiziert werden, die auf das Bilden des Komplexes hindeuten. Bei der Komplexierung mit Ligand **53** kann man durch die Verschiebung der Signale im

aromatischen Bereich noch am ehesten davon ausgehen, dass eine Komplexierung stattgefunden hat (siehe Abbildung 31). Bei den aufgenommenen ESI-MS Messungen konnte nur der Komplex $[\text{Li}_6(\mathbf{53})_3\text{Ti}_3]$ detektiert werden berechnet für $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 2900.74166$, gefunden: 2900.86546. Das erhaltene Isotopenmuster zeigt einen Wert von $m/z = 1$. Dies zeigt, dass der Komplex einfach geladene vorliegt. Das Spektrum ist im Anhang zu finden. Für die Komplexierung mit Ligand **54** konnten keine Signale detektiert werden, weder im ^1H -NMR- noch im ^7Li -NMR-Spektrum. Besonders im ^7Li -NMR-Spektrum lässt sich dies gut erkennen. Hier sollten zwei Peaks vorhanden sein. Es ist aber nur einer zu identifizieren. Dies zeigt, dass keine Komplexierung im gewünschten Sinn stattgefunden hat. Im ^7Li -NMR-Spektrum von Komplex $[\text{Li}_6(\mathbf{53})_3\text{Ti}_3]$ konnten genau diese zwei Peaks detektiert werden. Dies spricht für einen Einbau eines Li-Kations in die Struktur (siehe Abbildung 31). Gepaart mit der gefundenen Masse im ESI-MS kann ein erfolgreicher Verlauf der Komplexierung angenommen werden.

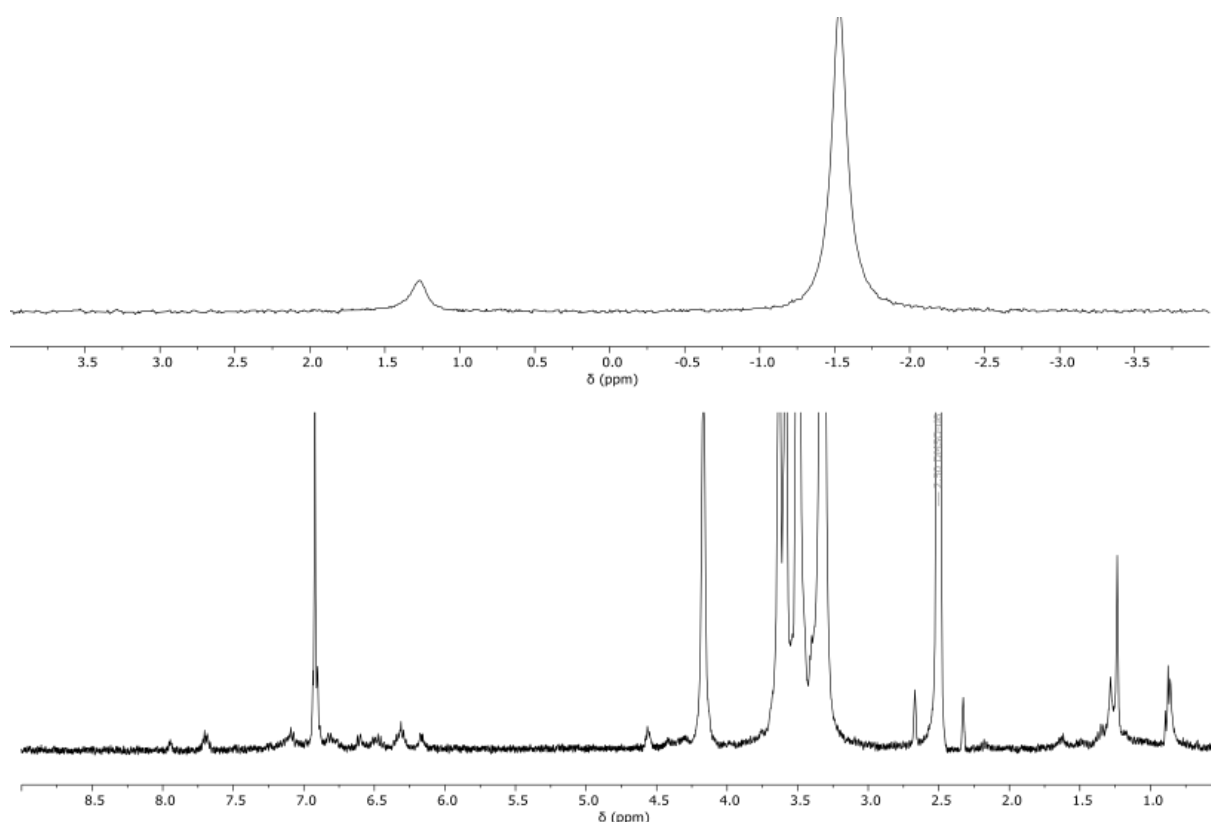


Abbildung 31: Oben: ^7Li -NMR-Spektrum von Komplex $[\text{Li}_6(\mathbf{53})_3\text{Ti}_3]$. Unten: ^1H -NMR-Spektrum von Komplex $[\text{Li}_6(\mathbf{53})_3\text{Ti}_3]$.

2.6.3 Ergebnisse

Es konnten mehrere neue Liganden synthetisiert werden, wovon leider nur bei einem davon auszugehen ist, dass er in der Lage ist, die gestapelten Ti(IV)-Helicate zu bilden. Durch die Stapelung einer zweiten Ebene auf das vorhandene Ligandensystem entstehen bei der Synthese deutlich mehr Nebenreaktionen. Die Unterdrückung der Nebenreaktion sowie die Steigerung der Ausbeute und die bessere Analyse der Komplexe sind definitiv die Aufgaben für zukünftige Forschungen.

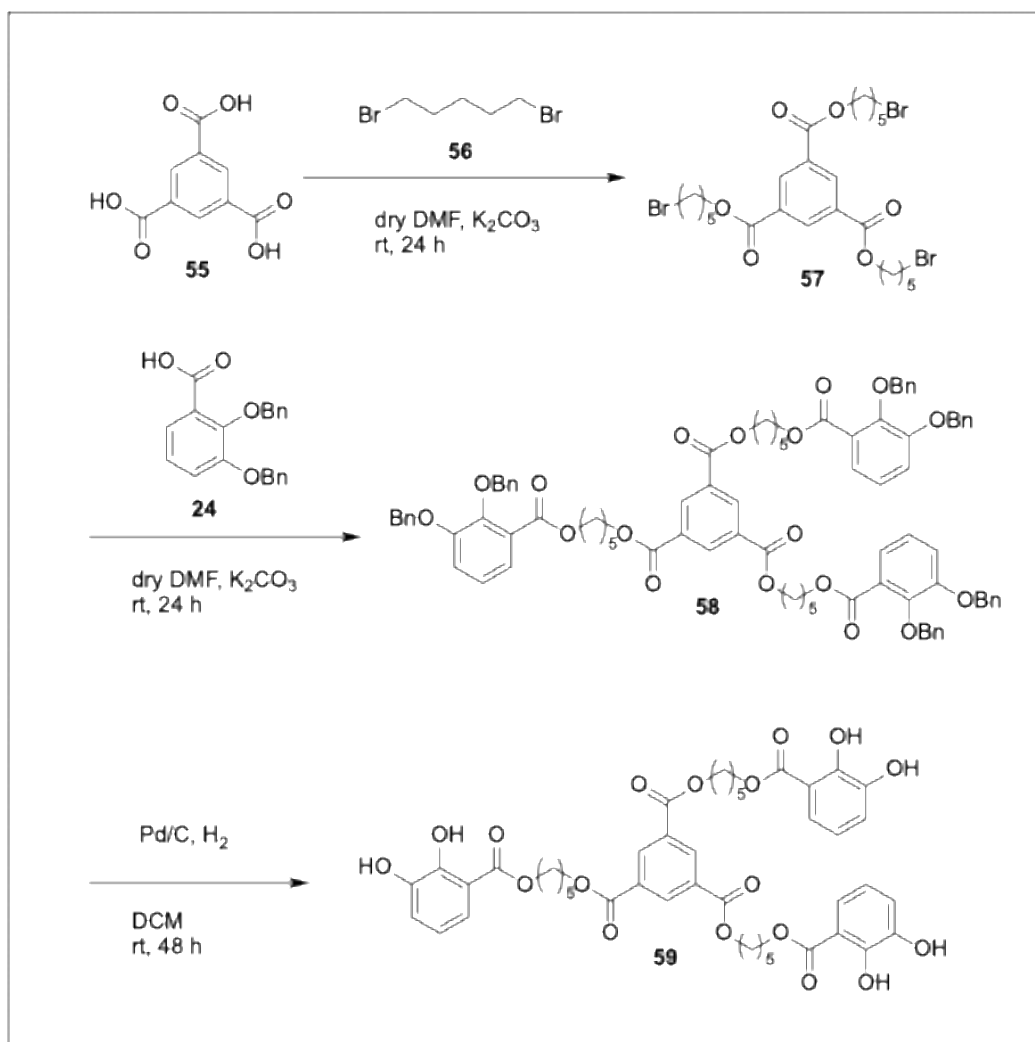
2.7 Tricarboxysäure-Ligand

2.7.1 Einleitung

Die bisher hergestellten Liganden bestanden aus drei einzelnen Ligandensträngen die auf beiden Seiten über die Catecholeinheiten und das Titan verbrückt wurden. Hier soll nun eine andere Art von Ligand hergestellt werden. Die drei Ligandenarme sind über eine Basis miteinander verbunden, und eine Seite des Liganden koordiniert mit dem Titan. Dies führt zu einem komplett neuen Gerüst für den ganzen Komplex. Auch hier sollen zwei verschiedene Arten von Spacern genutzt werden. Zum einen soll hier eine reine Alkylkette als Spacer fungieren, und zum anderen soll eine Polyethylenglykolkette eingesetzt werden.

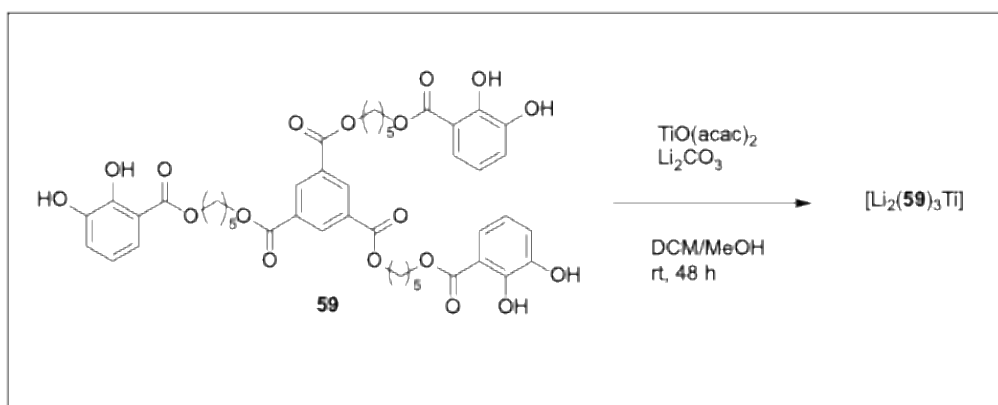
2.7.2 Liganden und Komplexsynthese

Der Ligand **59** wird entsprechend Schema 13 hergestellt. Das 1,3,5-Tricarboxybenzol wird mit einem Überschuss an 1,5-Dibrompentan **56** verestert. An das daraus erhaltene Produkt **57** wird 2,3-(Bisbenzyloxy)-benzoesäure **24** in einer gleichen Reaktion angelagert. In einem letzten Reaktionsschritt werden die sechs Benzylschutzgruppen via Standardentschutzungsreaktion mit Pd/C (12 gew.%) in einer H₂-Atmosphäre abgespalten, um die entsprechenden Hydroxygruppen des Liganden **59** zu erhalten.



Schema 13: Syntheseroute der Verbindung **59**.

Die Komplexierung von Ligand **59** erfolgt mittels $TiO(acac)_2$ und Li_2CO_3 . Es ergibt sich der Komplex $Li[Li_3(59)_3Ti]$.



Schema 14: Komplexierung von Verbindung **59**.

Im ^1H -NMR-Spektrum wird eine Veränderung bei der Komplexbildung von Ligand **59** deutlich (Abbildung 32). Anhand der Verschiebung der Catecholsignale ($\delta = 6.0 - 7.3$ ppm) zeigt sich, dass eine Komplexbildung stattgefunden hat. Dabei werden die Signale in diesem Bereich zum einen Hochfeldverschoben und zum anderen kommen neue Signale hinzu. Dies weist auf eine nicht ganz selektiv ablaufende Koordination der Ligandenarme hin. Durch die lange C_5 -Kette des Spacers besitzt der Ligand eine hohe Flexibilität. Damit kann er sich in verschiedenen räumlichen Konformationen anordnen. Dadurch lassen sich die breiten Signale im ^1H -NMR-Spektrum erklären. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Komplexbildung nicht vollständig abgelaufen ist, da noch einige Signale des Liganden beobachtet werden.

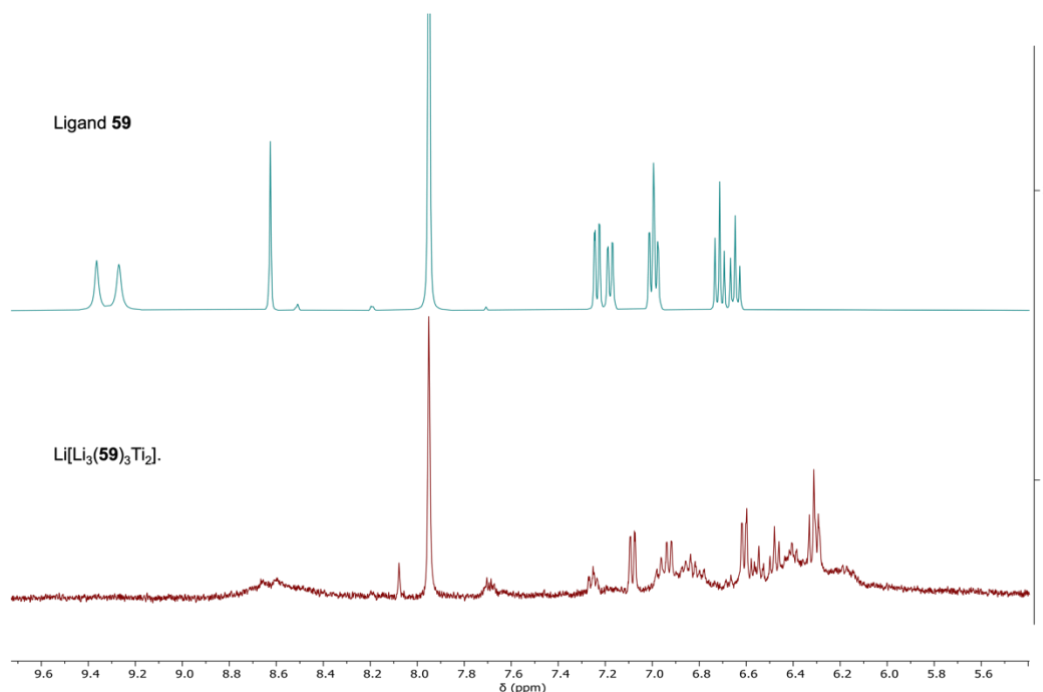


Abbildung 32: ^1H -NMR-Spektrum von Ligand **59** und Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{59})_3\text{Ti}_2]$.

Die zwei vorhandenen Signale im ^7Li -NMR-Spektrum weisen auf zwei verschiedene Lithium-Spezies im Komplex hin. Vermutlich wird es sich auch hier um ein eingebautes Lithium-Kation und um ein äußeres Lithium-Kation handeln, da die chemischen Verschiebungen der Signale gut mit den Werten von bereits synthetisierten Komplexen übereinstimmen.

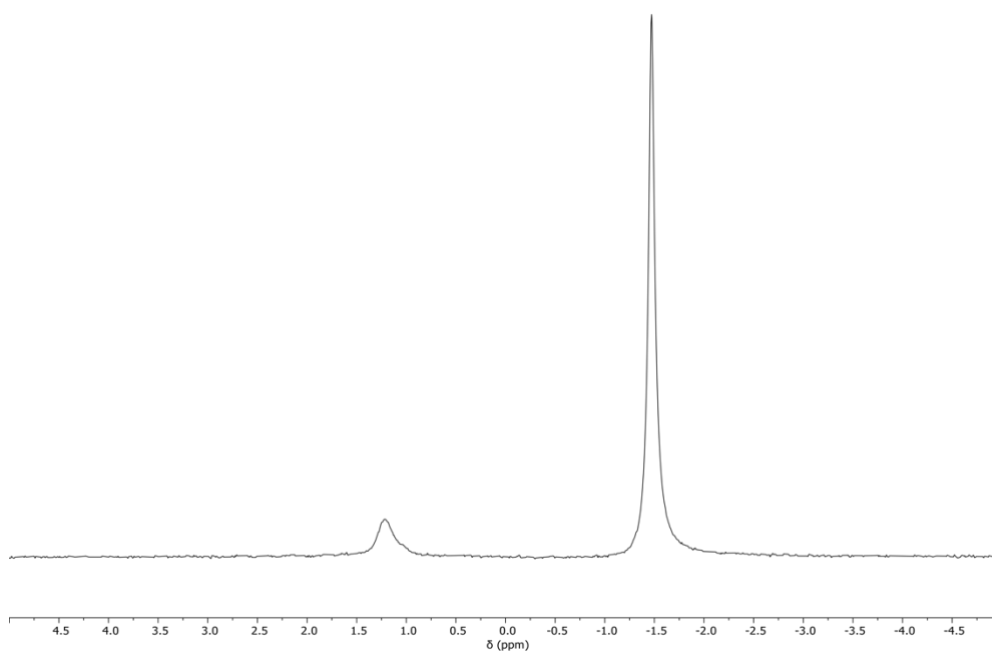
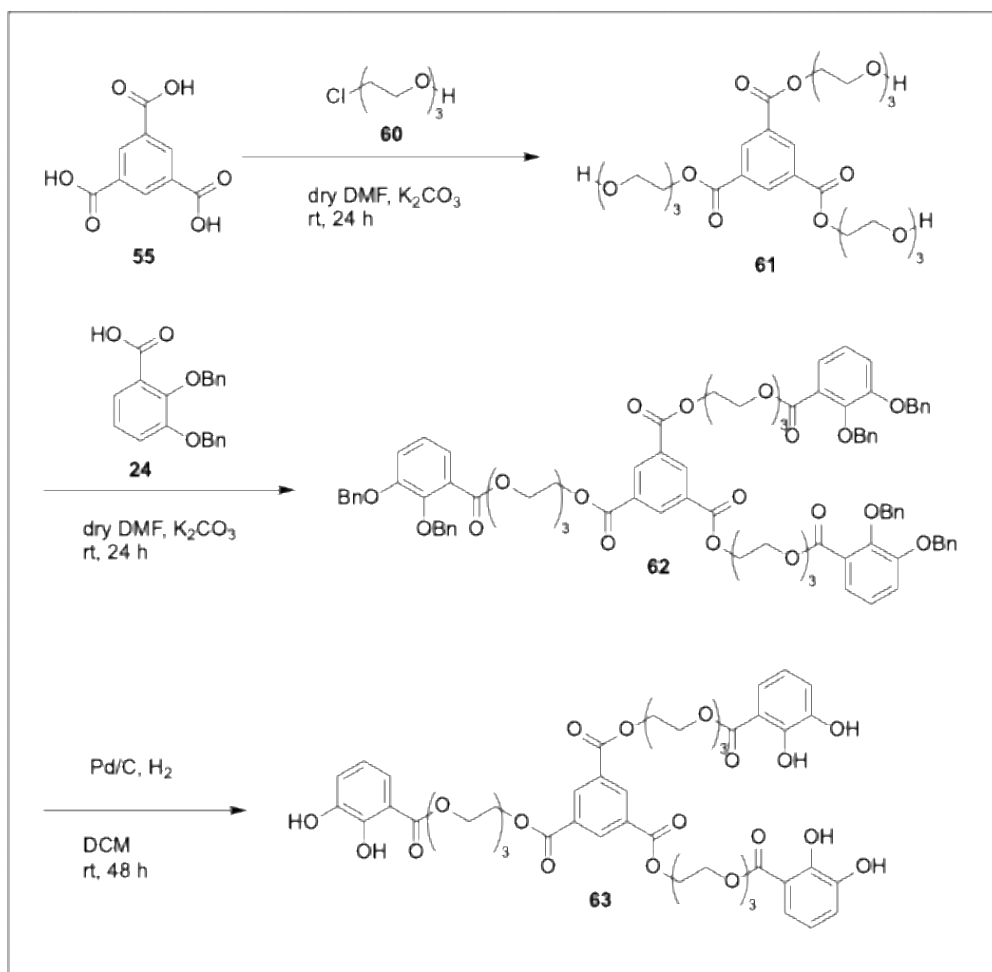


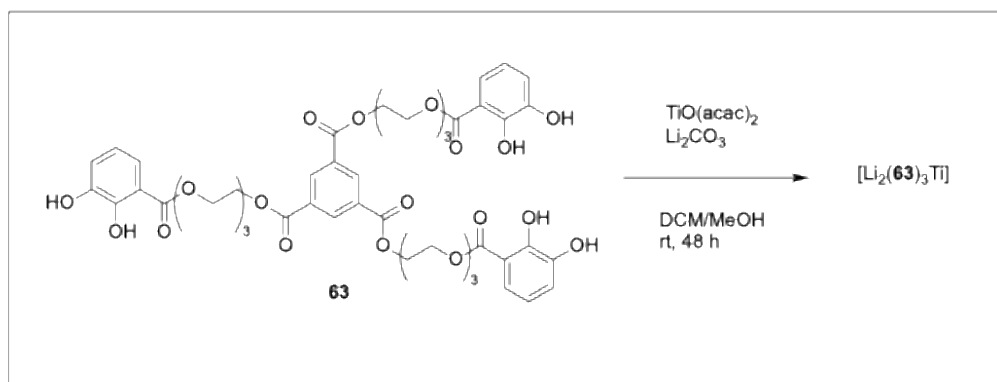
Abbildung 33: ^7Li -NMR-Spektrum von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{59})_3\text{Ti}_2]$.

Analog zu den vorherigen Ligandensynthesen wurde auch hier als zweiter Ligand auf eine Ethylenglykolkette gesetzt. Die Synthese des Liganden **63** erfolgte analog zu der von Ligand **59**. Das 1,3,5-Tricarboxybenzol **55** wird mit einem Überschuss an 2-(2-(2-Chloroethoxy)ethoxy)ethan-1-ol **60** verestert. An das daraus erhaltene Produkt **61** wird 2,3-(Bisbenzyloxy)-benzoesäure **24** in einer gleichen Reaktion angelagert. In einem letzten Reaktionsschritt werden die sechs Benzylschutzgruppen via Pd/C (12 gew.%) in einer Wasserstoffatmosphäre abgespalten, um die entsprechenden Hydroxygruppen des Liganden **63** zu erhalten.



Schema 15: Syntheseroute von Verbindung **63**.

Auch hier wurde analog zur Komplexierung von $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{59})_3\text{Ti}_2]$ der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{63})_3\text{Ti}_2]$ hergestellt. Ligand **63** wurde mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ und Li_2CO_3 umgesetzt.



Schema 16: Komplexierung von Verbindung **63**.

Die Ergebnisse der Umsetzungen mit dem Ligand **63** verhalten sich analog zu den Ergebnissen des Alkyliganden. Der Bereich bei $\delta = 9.0 - 7.5$ ppm und der Bereich

$\delta = 4.5 - 0.5$ ppm verändern sich nicht im Vergleich zum reinen Liganden. Dies weist daraufhin, dass die Polyethylenglykoleinheiten und die Estergruppen der Tricarboxysäureeinheit nicht an der Koordination teilnehmen. Die aromatischen Catecholsignale zeigen eine Koordination an. Aus den drei Signalen des Liganden werden mehrere sich teilweise überlagernde und unscharfe Signale zwischen $\delta = 7.2$ und 6.1 ppm. Ebenfalls ist zu erkennen, dass die Signale des Liganden, die eine größere chemische Verschiebung als $\delta = 9.0$ ppm haben, nicht mehr vorhanden sind. Hierbei handelt es sich unter anderem um die Hydroxid-Signale der Catecholate. Das Fehlen der Signale bei den Komplexumsetzungen zeigt eine vollständige Deprotonierung der Catecholate.

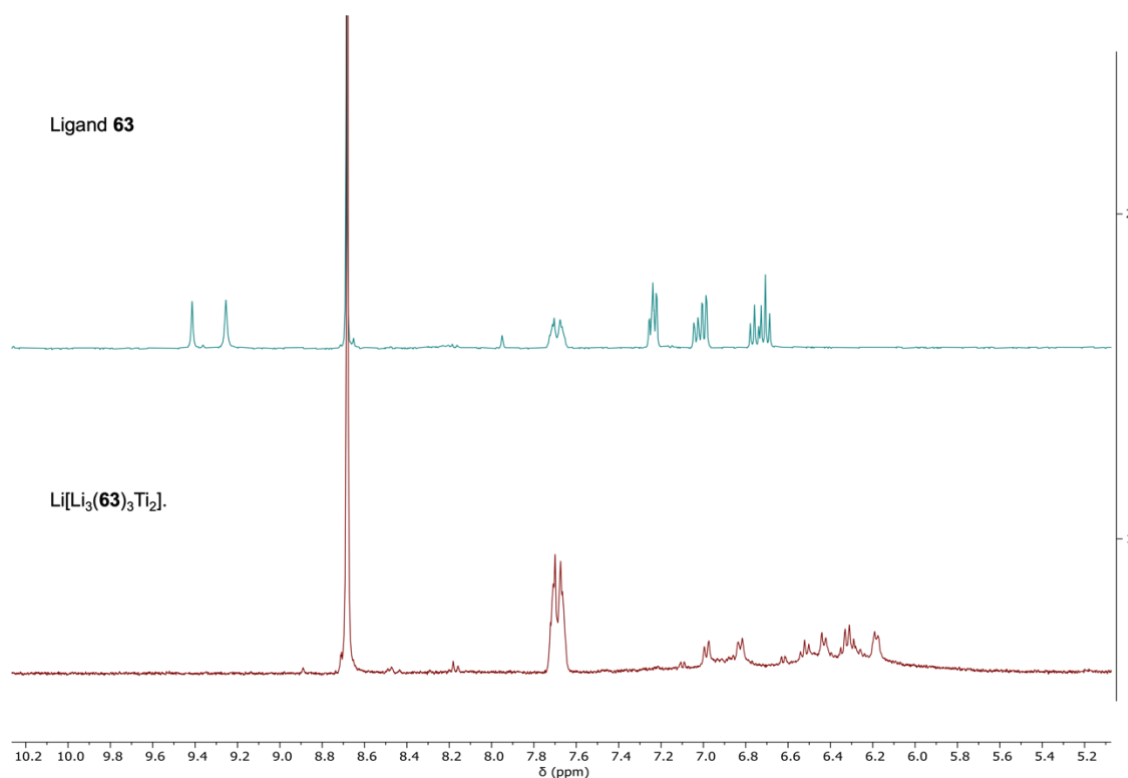


Abbildung 34: ¹H-NMR-Spektrum von Ligand **63** und Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{63})_3\text{Ti}_2]$.

Das ⁷Li-NMR-Spektrum von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{63})_3\text{Ti}_2]$ zeigt, es gibt zwei verschiedene Signale für Lithium-Kation. Somit liegen zwei verschiedene Lithiumspezies im Komplex vor (Abbildung 35). Bei diesem ⁷Li-NMR-Spektrum ist aber zu erkennen, dass das rechte Signal deutlich Tieffeldverschoben ist im Vergleich zum $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{59})_3\text{Ti}_2]$.

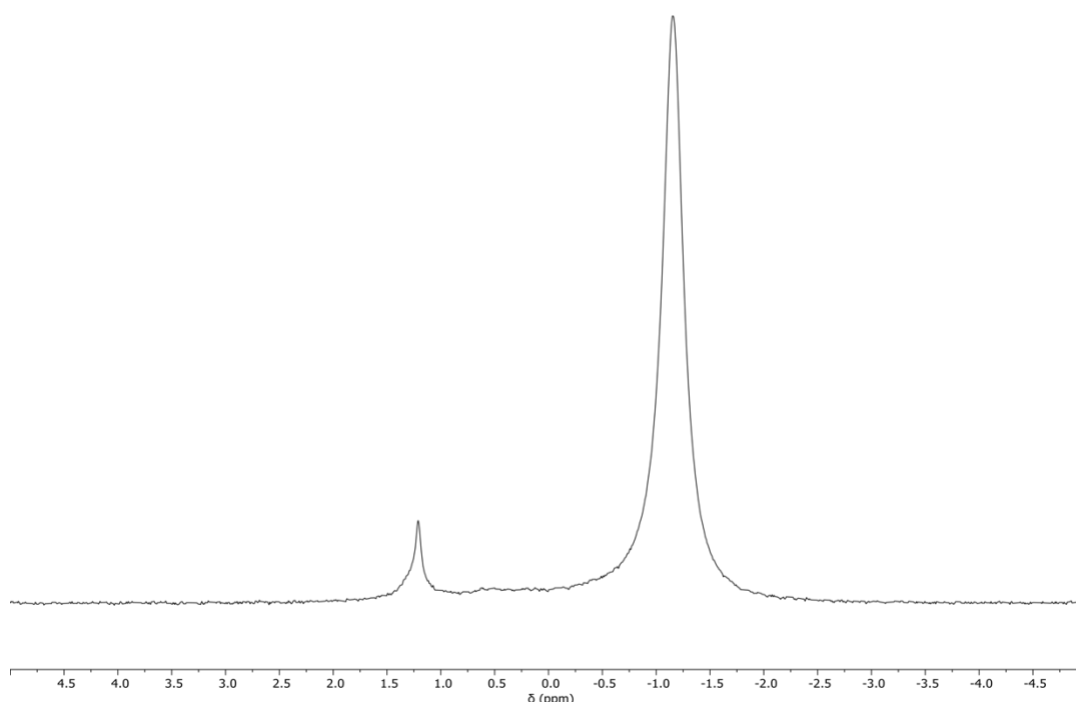


Abbildung 35: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{63})_3\text{Ti}_2]$.

2.7.3 Ergebnisse

Es konnten zwei neuartige Liganden synthetisiert werden, die vermutlich auch beide zu Komplexen mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ und Li_2CO_3 umgesetzt werden konnten. Die ${}^1\text{H}$ -NMR-Analysen der beiden Versuchsansätze geben keine 100%ige Aussage darüber, ob der gewünschte Komplex entstanden ist. Dies liegt an der komplexen Aufspaltung der Signale im aromatischen Bereich. Hier sind durch die nicht vollständige Komplexierung der Liganden mehrere Moleküle entstanden, die sich im NMR-Spektrum nicht genau unterscheiden lassen. Dennoch lassen sich im ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum zwei Signale identifizieren. Dies spricht für eine Komplexierung des Liganden mit einem Einbau einer Lithiumspezies und einem freien Lithium-Kation. Dies gilt auch für den Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{63})_3\text{Ti}_2]$. Auch hier sind zwei Signale im ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum zu identifizieren.

Um einen genauen Blick auf die Gegebenheiten im Molekül zu bekommen, wäre eine Einkristallstruktur von großem Vorteil. Die Ansätze gibt es bereits. Leider ist es aber bisher zu keinem Erfolg gekommen.

3 Zusammenfassung & Ausblick:

In dieser Arbeit wurden bereits bestehende und neue Catecholliganden synthetisiert, die durch die Zugabe von Titan- und Alkalimetallsalzen in der Lage sind, helicale Strukturen in Form von Titan(IV)-Triscatecholatkomplexen zu bilden.

Zunächst wurden die bereits bekannten glykolbasierten Ti(IV)-Triscatecholatkomplexe synthetisiert und dann via ^7Li -NMR-Analyse untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die ^7Li -NMR-Analyse eine gute Alternative zur Analyse der von Albrecht et al. hergestellten Komplexen darstellt. Die Ergebnisse, die hier erzielt wurden, ähneln sehr stark den Ergebnissen der ^1H -NMR-Analyse. Ihr großer Vorteil ist aber die Einfachheit des ausgegebenen NMR-Spektrums. Da das ^7Li -NMR-Spektrum nur noch aus zwei Signalen besteht, lässt sich hier gut erkennen, ob die Reaktion erfolgreich war oder nicht. Auch die Integration der Signale ist hier deutlich einfacher als bei einem ^1H -NMR-Spektrum. Somit bietet die Analyse per ^7Li -NMR ein weiteres Werkzeug zur vollständigen Analyse der Komplexe.

Als Nächstes wurden die bekannten glykolbasierten Ti(IV)-Triscatecholatkomplexe genutzt, um in die kronenetherartige Schlaufe des gestauchten Komplexes anstatt eines Alkalimetallkations einen Aminosäuremethylester einzulagern. Es wurden drei verschiedene Aminosäuremethylester ausprobiert. Leider konnte bei keinem der Experimente eine Einlagerung der Aminosäure in die Schlaufe festgestellt werden. Aus diesem Grund wurde anstatt der Aminosäuremethylester auf sekundäre Dialkylammoniumionen zurückgegriffen. Die besten Ergebnisse konnten mit dem Pentaethylenglykol verbrückten Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5})_3\text{Ti}_2]$ und dem Bis(4-isopropylbenzyl)-ammoniumchlorid (iso-DBA **32**) erzielt werden. Es konnte gezeigt werden, dass komplexiertes und unkomplexiertes iso-DBA gleichzeitig in der Lösung vorliegen. Dies bedeutet, dass die freie Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger_{\text{on}}$ überwunden werden kann und ein Komplex gebildet wird. Die nicht kovalenten Wechselwirkungen im Komplex reichen aber nicht aus, um die $\Delta G^\ddagger_{\text{off}}$ Barriere so hoch zu setzen, damit das iso-DBA nicht wieder herausgleitet. Somit ist der entstandene Komplex nicht wie gewünscht ein Rotaxan, sondern es handelt sich um ein Pseudorotaxan.

Um das Feld der Ti(IV)-Triscatecholatkomplexe zu erweitern, wurde dann auf die Synthese neuartiger Liganden gesetzt. Hierbei sind drei Liganden entstanden. Als Erstes wurde R-BINOL als Brücke zwischen den Catecholaten eingesetzt. Der Ligand konnte erfolgreich synthetisiert werden und mit ihm noch drei Komplexe. In diesen Komplexen konnte die Stereoinformation des R-BINOLS erfolgreich erhalten werden. Dadurch könnte der Ligand für spätere Reaktionen noch interessant werden.

Als Zweites wurde ein Ligand entwickelt, bei dem es sich nicht um ein Dicatechol, sondern um ein Tricatechol handelt. Hierfür wurde in die Mitte der Brücke noch eine Terephthalsäureeinheit eingebaut. Somit entsteht ein gestapelter Komplex. Die Synthese gelang leider nicht in zufriedenstellendem Ausmaß. Durch die langen Ketten kommt es bei der Ligandensynthese zu vielen Nebenreaktionen. Des Weiteren wird die Löslichkeit in sämtlichen Lösungsmitteln so weit herabgesetzt, dass eine Analyse oft sehr schwer möglich ist. Hier bietet sich dadurch noch ein großer Raum für weiterführende Forschung.

Als dritten Liganden wurde auf ein komplett neues System gesetzt. Die drei Ligandenarme sind hier über eine 1,3,5-Tricarboxylbenzolbasis miteinander verbunden und bilden nicht wie sonst drei eigenständige Liganden. Die Synthese des Liganden konnte erfolgreich vollzogen werden. Doch die Komplexierung war nicht so erfolgreich. Durch die Analyse mit NMR und ESI-MS lässt sich nicht eindeutig sagen, ob sich ein Komplex nach dem gewünschten Muster gebildet hat. Durch die zwei typischen Signale im ^7Li -NMR-Spektrum kann aber davon ausgegangen werden, dass sich ein Komplex nach dem Vorbild der anderen, in dieser Arbeit besprochenen, Komplexe gebildet hat. Auch hier bietet die nicht eindeutige Analyse der Komplexe einen großen Raum für weitergehende Forschung.

Leider konnte bisher bei keinem der neuen Liganden ein Kristall gezüchtet werden. Hier finden sich für künftige Arbeiten noch einige Vertiefungsansätze, um die wahren Gegebenheiten im Molekül herauszufinden.

4 Experimenteller Teil:

Verwendete Lösungsmittel und Substanzen

Alle aufgeführten Edukte bzw. Lösungsmittel werden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Reaktionskontrolle

Die Reaktionskontrolle erfolgte mit Dünnschichtchromatographieplatten der Firma Merck (Silica 60, F 254, 0.25 mm Schichtdicke) unter UV-Licht bei 254 nm. Eine zusätzliche Anfärbung der DC-Platten erfolgt mit Kaliumpermanganatlösung.

Charakterisierungsmethoden

¹H-NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren werden die Geräte Varian Mercury 300 (300 MHz), Varian Inova 400 (400 MHz), Bruker AVANCHE NEO (400 MHz), Varian Inova (600 MHz) und Bruker AVANCHE NEO (600 MHz). Die chemische Verschiebung (δ) ist in ppm angegeben. Als interne Standards dienen die Restprotonensignale des jeweils verwendeten Lösungsmittels:

Lösungsmittel	¹ H-NMR-Signal [ppm]
Tetramethylsilan	0.00
Chloroform-d ₁	7.26
Dimethylsulfoxid-d ₆	2.50
Tetrahydrofuran-d ₈	1.72
Acetonitril-d ₃	3.31

Den Spinmultiplizitäten sind die nachfolgenden Abkürzungen zugeordnet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, dd = Dublett von Dubletts, dt = Dublett von Triplets, td = Triplett von Dubletts, m = Mutliplett. Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben.

¹³C-NMR-Spektroskopie

Die ¹³C- NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian Mercury 300 (75 MHz), Varian Inova 400 (100 MHz), Varian Inova (150 MHz) und AVANCHE NEO (150 MHz) aufgenommen. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben. Als interner Standard dienen die Kohlenstoffatome des verwendeten Lösungsmittels (Chloroform-d₁, $\delta = 77.0$ ppm; Dimethylsulfoxid-d₆, $\delta = 39.5$ ppm; Acetonitril-d₃ $\delta = 1.32$ ppm, 118.36 ppm).

Massenspektrometrie

Die Elektronenstoßionisations-Massenspektren (EI) werden mit dem Gerät Finnigan SSQ 7000 bei einer Ionisationsspannung von 70 eV aufgenommen. Die Elektrosprayionisations-Massenspektren (ESI-MS) werden mit dem Spektrometer LTQ Orbitrap XL aufgezeichnet.

Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgt mit einem Perkin Elmer 100 FTIR-Spektrometer. Die Absorptionsbanden werden in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben.

Elementaranalyse

Die Analysen wurden mit dem Gerät Elementar Vario EL durchgeführt. Angegeben werden die berechneten und die gemessenen prozentualen Massenanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff.

CD-Spektroskopie

Die CD-Messungen werden mit dem Gerät 62Ds der Firma Lakewood mit einer 1 mm dicken Küvette durchgeführt. Die Konzentrationen der verwendeten Lösungen beträgt $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Bei den Messungen wird der Winkel (θ) in mdeg gegen die Wellenlänge (λ) in nm aufgetragen. Der molare Zirkulardichroismuskoeffizient ($\Delta \epsilon$) wird aus dem Winkel (θ) nach der nachfolgenden Gleichung berechnet.

$$\Delta \epsilon = \frac{\theta}{32.982 * c * l}$$

$\Delta \epsilon$: Molekularer Zirkulardichroismuskoeffizient [$1000 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]

c: Konzentration [mol L^{-1}]

l: Küvettendicke [cm]

Allgemeine Versuchsvorschriften

AVV1

Synthese von 2,3-Dibenzylbenzoesäure

2,3-Dihydroxybenzoesäure (**25**) (1 Äq.), Benzylbromid (7.5 Äq.) und Kaliumcarbonat (4 Äq.) werden in Aceton vorgelegt und für 72 Stunden auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach der Reaktionszeit erfolgt eine Abkühlung auf Raumtemperatur und anschließende Filtration der Reaktionslösung. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in einer Mischung aus Methanol (63 mL) und Wasser (7 mL) gelöst und mit Natriumhydroxid (15 Äq.) versetzt und für drei Stunden auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Anschließend wird das Methanol unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 100 mL) extrahiert. Aus der wässrigen Phase wird das Produkt mit konz. Salzsäure bei $\text{pH} = 2$ ausgefällt und abfiltriert. Anschließend wird das Produkt mit Wasser gewaschen (3 x 50 mL) und unter Hochvakuum getrocknet.

AVV2

Entschützung von benzylgeschützten Brenzkatechinestern

Die nach **AVV 1** hergestellten benzylgeschützten Brenzkatechinester werden mit Palladium auf Kohle versetzt und in Wasserstoffatmosphäre entschützt. Dazu wird der benzylgeschützte Catecholester mit 13 % (m/m) Pd/C (10 wt. % loading) versetzt und in Dichlormethan ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) gelöst. Nach Anlegen einer Wasserstoffatmosphäre wird die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird die Wasserstoffquelle entfernt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erfolgt die Aufreinigung des Produkts über Säulenchromatographie.

AVV 3

Synthese von geschützten Brenzkatechinestern nach Steglich

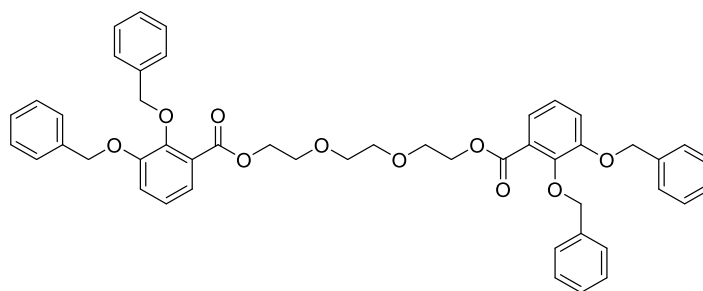
Die entsprechend geschützte Benzooesäure **24** (1.5 Äq.) wird mit DMAP (1.1 Äq.), EDC HCl (2 Äq.) und dem zugehörigen Alkohol (1 Äq.) vorgelegt und in DCM ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Reaktionszeit wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Reaktionsrückstand mittels Säulenchromatographie aufgereinigt

AVV4

Synthese von Titan(IV)-Helicaten $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L})_3\text{Ti}_2]$

Der Catecholesterligand (**L**) (3. Äq.) wird mit Titanylacetylacetonat (1 Äq.) und Lithiumcarbonat (1 Äq.) in einem Reaktionskolben vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird in Methanol (0.2 mol L^{-1}) gelöst und für 24 Stunden intensiv gerührt. Im Verlauf der Komplexierung geht die entstandene gelborange Dispersion in eine klare orangefarbene Lösung über. Nach 24 Stunden wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Die Titan(IV)-Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L})_3\text{Ti}_2]$ werden als orangefarbener Feststoff erhalten.

(Ethan-1,2-diylbis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl) bis(2,3-bis(benzyloxy)benzoat) 16



Synthese:

16 wurde über eine Steglichveresterung erhalten. Triethylenglykol **8** (451 mg, 3.0 mmol, 1.0 Äq.) und 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **24** (3009 mg, 9.0 mmol, 3.0 Äq.) wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde 4-Dimethylaminopyridin (366 mg, 3.0 mmol, 1.0 Äq.) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (1725 mg, 9.0 mmol, 3.0 Äq.) hinzugegeben und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, 3:2 Pentan: Ethylacetat), um die Titelverbindung als weißen Feststoff zu erhalten (1374 mg, 1.75 mmol, 59 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Brueckner_MB_257): δ = 7.45 (m, 4H), 7.39 - 7.29 (m, 12H), 7.25 (td, J = 4.6, 2.5 Hz, 6H), 7.19 (dt, J = 7.9, 1.1 Hz, 2H), 7.12 (td, J = 7.9, 1.1 Hz, 2H), 5.16 (s, 4H), 4.97 (s, 4H), 4.26 (dd, J = 5.7, 3.8 Hz, 4H), 3.59 (dd, J = 5.7, 3.8 Hz, 4H), 3.46 - 3.43 (m, 4H) ppm.

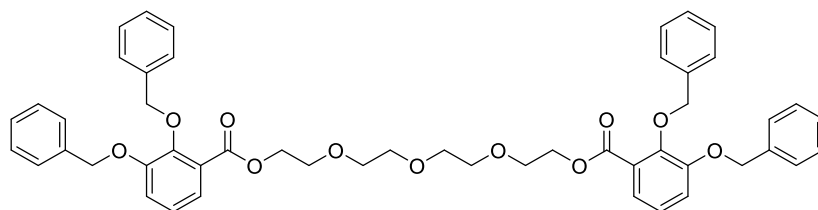
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Brueckner_MB_257): δ = 166.13, 152.68, 147.17, 137.75, 137.05, 128.87, 128.55, 128.49, 128.44, 128.25, 128.21, 127.01, 124.70, 122.01, 118.01, 75.16, 70.64, 70.11, 68.63, 64.42 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für C₄₈H₄₆NaO₁₀⁺ ([M+Na]⁺): 805.2983; gefunden: 805.2982.

Elementaranalyse: berechnet für C₄₈H₄₆O₁₀: C: 73.64%, H: 5.92%; gefunden: C: 73.56%, H: 5.96%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3063, 3036, 2953, 2914, 2884, 1702, 1579, 1457, 1370, 1292, 1254, 1205, 1123, 1086, 1036, 965, 914, 853, 819, 747, 696.

((Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl)bis(2,3-bis(benzyloxy)benzoat) 17



Synthese:

17 wurde über eine Steglichveresterung erhalten. Tetraethylglykol **9** (388 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) und.), 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **24** (3344 mg, 6.0 mmol, 3.0 Äq.) wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde 4-Dimethylaminopyridin (244 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (1551 mg, 6.0 mmol, 3.0 Äq.) hinzugegeben und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, 3:2 Pentan: Ethylacetat), um die Titelverbindung als weißen Feststoff zu erhalten (982 mg, 0.64 mmol, 59 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Bruockner_MB_255): δ = 7.49 - 7.46 (m, 4H), 7.37 (dq, J = 11.0, 8.7, 7.9 Hz, 12H), 7.30 - 7.26 (m, 6H), 7.22 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 2H), 7.16 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 5.18 (s, 4H), 5.00 (s, 4H), 4.33 - 4.21 (m, 4H), 3.61 (dd, J = 5.6, 3.9 Hz, 4H), 3.46 (dd, J = 6.2, 3.5 Hz, 4H), 3.43 - 3.40 (m, 4H) ppm.

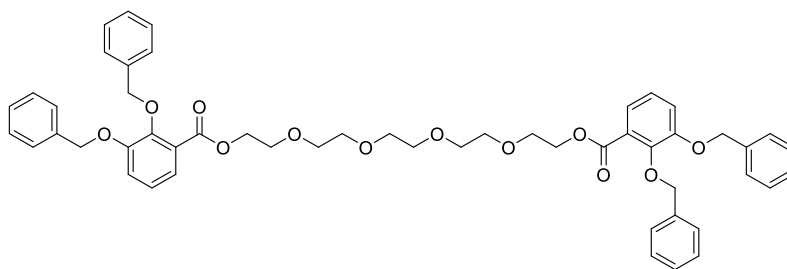
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Bruockner_MB_255): δ = 166.1, 152.8, 147.2, 137.8, 137.1, 128.7, 128.6, 128.5, 128.5, 128.3, 128.2, 127.0, 124.7, 122.0, 118.0, 75.2, 70.6, 70.2, 70.1, 68.6, 64.4 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für C₅₀H₅₀NaO₁₁⁺ ($[M+Na]^+$): 849.3245; gefunden: 849.3242.

Elementaranalyse: berechnet für: C₅₀H₅₀O₁₁: C: 72.62%, H: 6.09%; gefunden: C: 72.08%, H: 6.09%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3064, 3032, 2875, 2327, 1722, 1579, 1460, 1373, 1260, 1129, 1086, 1046, 917, 853, 747, 697.

3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1,14-diyl bis(2,3-bis(benzyloxy)benzoat) 18



Synthese:

18 wurde über eine Steglichveresterung erhalten. Pentaethylenglykol **10** (476 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) und 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **24** (2006 mg, 6.0 mmol, 3.0 Äq.) wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde 4-Dimethylaminopyridin (244 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (930 mg, 6.0 mmol, 3.0 Äq.) hinzugegeben und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, 2:1 Pentan: Ethylacetat), um die Titelverbindung als weißen Feststoff zu erhalten (997 mg, 1.14 mmol, 57 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Brueckner_MB046): δ = 7.50 - 7.45 (m, 4H), 7.43 - 7.32 (m, 12H), 7.29 (dd, J = 5.0, 2.0 Hz, 6H), 7.22 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 2H), 7.17 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 5.18 (s, 4H), 5.00 (s, 4H), 4.38 - 4.21 (m, 4H), 3.66 - 3.59 (m, 4H), 3.47 (dd, J = 5.9, 3.5 Hz, 4H), 3.42 (dd, J = 5.8, 3.5 Hz, 4H), 3.40 (s, 4H) ppm.

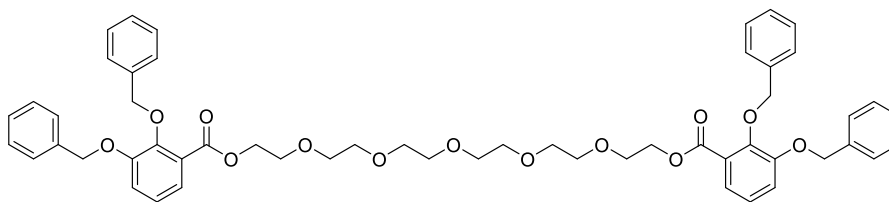
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Brueckner_MB046): δ = 165.7, 152.3, 146.7, 137.3, 136.6, 128.4, 128.2, 128.1, 128.0, 127.8, 127.8, 126.6, 124.3, 121.6, 117.6, 74.8, 70.2, 69.7, 69.7, 69.7, 68.2, 64.0 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für C₅₂H₅₄NaO₁₂⁺ ($[M+Na]^+$): 893.3507; gefunden: 893.3501.

Elementaranalyse: berechnet für C₅₂H₅₄O₁₂: C: 71.71%, H: 6.25%; gefunden: C: 71.67%, H: 6.30%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3063, 3031, 2873, 2328, 2087, 1912, 1722, 1579, 1460, 1373, 1260, 1088, 1046, 918, 854, 750, 697.

3,6,9,12,15-Pentaoxaheptadecan-1,17-diyl bis(2,3-bis(benzyloxy)benzoat) **19**



Synthese:

19 wurde über eine Steglichveresterung erhalten. Hexaethylenglykol **11** (565 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) und 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **24** (2006 mg, 6.0 mmol, 3.0 Äq.) wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde 4-Dimethylaminopyridin (244 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (931 mg, 6.0 mmol, 3.0 Äq.) hinzugegeben und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, 2:1 Pentan: Ethylacetat), um die Titelverbindung als weißen Feststoff zu erhalten (942 mg, 0.69 mmol, 52 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Bruockner_MB050): δ = 7.24 (dt, J = 7.49 - 7.43 (m, 4H), 7.42 - 7.30 (m, 12H), 7.27 (dtd, J = 6.2, 4.4, 1.9 Hz, 6H), 7.20 (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 7.15 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 5.17 (s, 3H), 4.99 (s, 4H), 4.32 - 4.27 (m, 4H), 3.66 - 3.60 (m, 3H), 3.47 (dd, J = 5.9, 3.5 Hz, 3H), 3.42 (dd, J = 5.9, 3.5 Hz, 3H), 3.39 (s, 6H) ppm.

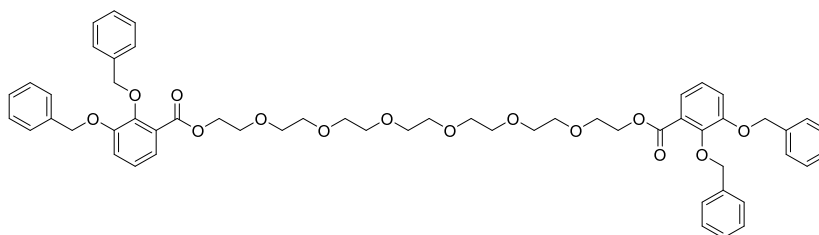
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Mevissen_cm639): δ = 166.2, 152.7, 147.2, 137.8, 137.1, 128.9, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.1, 124.7, 122.0, 118.0, 75.2, 70.6, 70.1, 68.6, 64.5 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für: C₅₄H₅₈NaO₁₃⁺ ([M+Na]⁺): 937.3775; gefunden: 937.3773.

Elementaranalyse: berechnet für C₅₄H₅₈O₁₃: C: 70.88%, H: 6.39%; gefunden: C: 70.84%, H: 6.31%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3410, 2874, 1670, 1466, 1377, 1301, 1268, 1235, 1123, 1034, 947, 843, 752.

3,6,9,12,15,18-Hexaoxaicosan-1,20-diyl bis(2,3-bis(benzyloxy)benzoat) 20



Synthese:

20 wurde über eine Steglichveresterung erhalten. Heptaethylenglykol **12** (486 mg, 1.49 mmol, 1.0 Äq.) und 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **24** (1494 mg, 4.47 mmol, 3.0 Äq.) wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde 4-Dimethylaminopyridin (182 mg, 1.49 mmol, 1.0 Äq.) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (1156 mg, 7.45 mmol, 3.0 Äq.) hinzugegeben und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, 2:1 Pentan: Ethylacetat bis 1:0 Ethylacetat), um die Titelverbindung als weißen Feststoff zu erhalten (884 mg, 0.92 mmol, 62 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Mevissen_CM-644): δ = 7.52 - 7.45 (m, 4H), 7.42 - 7.32 (m, 12H), 7.32 - 7.27 (m, 6H), 7.23 (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 7.17 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 5.19 (s, 4H), 5.01 (s, 4H), 4.34 - 4.30 (m, 4H), 3.67 - 3.62 (m, 4H), 3.49 (dd, J = 5.9, 3.4 Hz, 4H), 3.45 (dd, J = 5.9, 3.4 Hz, 4H), 3.44 - 3.40 (m, 12H) ppm.

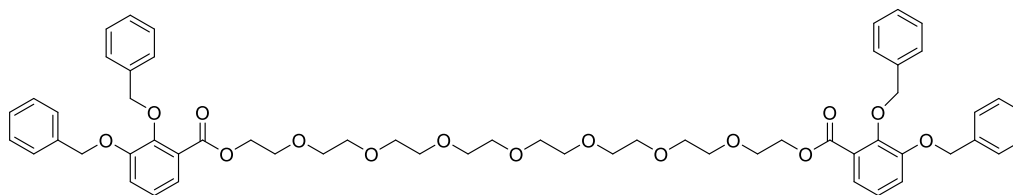
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, mevissen_CM-644): δ = 165.7, 152.3, 146.75, 137.3, 136.6, 128.4, 128.1, 128.1, 128.0, 127.8, 126.6, 124.3, 121.6, 117.6, 74.7, 70.2, 69.7, 68.2, 64.0 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für C₅₆H₆₂NaO₁₄⁺ ([M+Na]⁺): 981.4032; gefunden: 981.4048.

Elementaranalyse: berechnet für C₅₆H₆₂O₁₄: C: 70.12%, H: 6.52%; gefunden: C: 70.48%, H: 6.65%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3448, 3065, 3033, 2873, 1722, 1580, 1460, 1374, 1260, 1091, 1045, 852, 749, 697.

3,6,9,12,15,18,21-Heptaooxatricosan-1,23-diyl bis(2,3-bis(benzyloxy)benzoat) 21



Synthese:

21 wurde über eine Steglichveresterung erhalten. Oktaethylenglykol **13** (550 mg, 1.33 mmol, 1.0 Äq.) und., 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **24** (1331 mg, 3.98 mmol, 3.0 Äq.) wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde 4-Dimethylaminopyridin (182 mg, 1.49 mmol, 1.0 Äq.) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (1156 mg, 7.45 mmol, 3.0 Äq.) hinzugegeben und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, 2:1 Pentan: Ethylacetat bis 20: 1 Ethylacetat: Methanol), um die Titelverbindung als weißen Feststoff zu erhalten (465 mg, 0.44 mmol, 33 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Mevissen_CM-645): δ = 7.50 - 7.46 (m, 4H), 7.42 - 7.36 (m, 10H), 7.36 - 7.33 (m, 2H), 7.32 - 7.27 (m, 6H), 7.23 (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 7.17 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 5.19 (s, 5H), 5.01 (s, 4H), 4.35 - 4.29 (m, 4H), 3.68 - 3.62 (m, 4H), 3.51 - 3.48 (m, 4H), 3.47 - 3.44 (m, 4H), 3.44 (s, 16H) ppm.

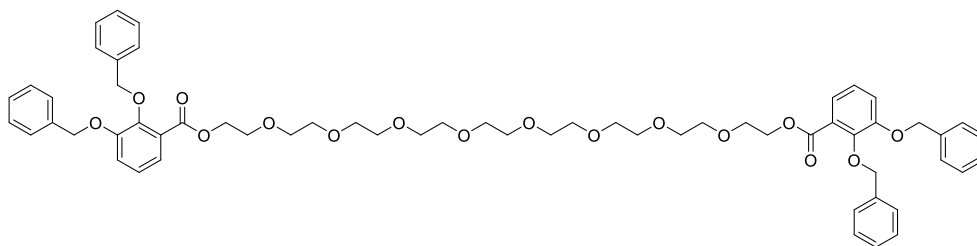
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Mevissen_CM-645): δ = 165.7, 152.3, 146.8, 137.3, 136.6, 128.4, 128.1, 128.1, 128.0, 127.8, 126.6, 124.3, 121.6, 117.6, 74.7, 70.2, 69.7, 68.2, 64.0 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₅₈H₆₆NaO₁₅⁺ ([M+Na]⁺): 1025.4294; found: 1025.4283.

Elementaranalyse: berechnet für C₅₈H₆₆O₁₅: C: 69.44%, H: 6.63%; gefunden: C: 69.76%, H: 6.64%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3065, 3032, 2873, 2084, 1422, 1579, 1460, 1373, 1260, 1099, 1045, 852, 749, 697.

3,6,9,12,15,18,21,24-Octaoxahexacosan-1,26-diyl-bis(2,3-bis(benzyloxy)-benzoat) 22



Synthese:

22 wurde über eine Steglichveresterung erhalten. Nonaethylenglykol **14** (550 mg, 1.48 mmol, 1.0 Äq.) und 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **24** (1489 mg, 4.45 mmol, 3.0 Äq.) wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde 4-Dimethylaminopyridin (181 mg, 1.48 mmol, 1.0 Äq.) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (1152 mg, 7.42 mmol, 3.0 Äq.) hinzugegeben und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, 2:1 Pentan: Ethylacetat bis 20: 1 Ethylacetat: Methanol), um die Titelverbindung als farbloses Öl zu erhalten (602 mg, 0.60 mmol, 41 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Mevissen CM-719): δ = 7.49 (dd, J = 7.6, 5.6 Hz, 4H), 7.43 - 7.32 (m, 12H), 7.32 - 7.28 (m, 6H), 7.22 (td, J = 8.1, 1.5 Hz, 2H), 7.16 (dt, J = 17.9, 7.9 Hz, 2H), 5.19 (s, 4H), 5.01 (s, 4H), 4.32 (dd, J = 5.6, 3.7 Hz, 4H), 3.65 (dd, J = 5.6, 3.7 Hz, 4H), 3.50 (dd, J = 6.1, 3.4 Hz, 4H), 3.48 - 3.43 (m, 20H) ppm.

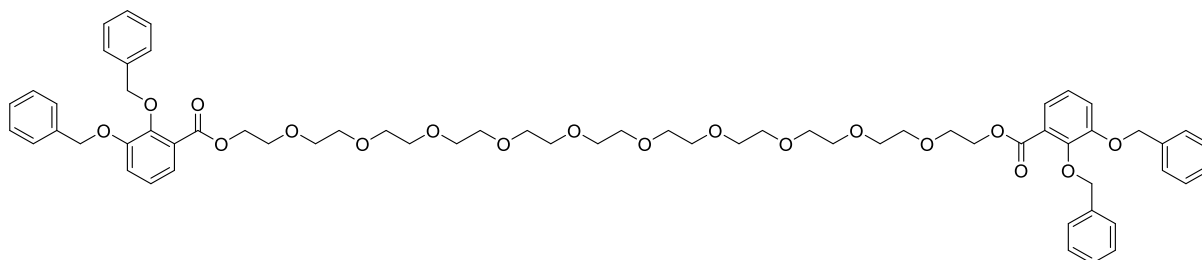
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Mevissen CM-719): δ = 165.7, 152.3, 137.3, 136.6, 128.4, 128.1, 128.1, 128.0, 127.8, 124.3, 121.6, 117.6, 74.7, 70.2, 69.7, 68.2, 64.0.

ESI-MS: m/z : berechnet für C₆₀H₇₀NaO₁₆⁺ ([M+Na]⁺): 1069.4556; gefunden: 1069.4544.

Elementaranalyse: berechnet für C₆₀H₇₀O₁₆: C: 68.82%, H: 6.74%; gefunden: C: 68.81%, H: 6.75%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3063, 3032, 2872, 2327, 2084, 1722, 1578, 1463, 1374, 1259, 1092, 1039, 967, 918, 853, 749, 697.

3,6,9,12,15,18,21,24,27,30-Decaoxadotriacontan-1,32-diyl bis(2,3-bis(benzyloxy)benzoat) 23



Synthese:

23 wurde über eine Steglichveresterung erhalten. Undecanethylenglykol **15** (400 mg, 0.80 mmol, 1.0 Äq.) und., 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **24** (789 mg, 2.39 mmol, 3.0 Äq.) wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde 4-Dimethylaminopyridin (97 mg, 0.80 mmol, 1.0 Äq.) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (618 mg, 3.98 mmol, 3.0 Äq.) hinzugegeben und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, 2:1 Pentan: Ethylacetat bis 20: 1 Ethylacetat: Methanol), um die Titelverbindung als farbloses Öl zu erhalten (137 mg, 0.12 mmol, 15 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Mevissen_CM-718): δ = 7.50 - 7.46 (m, 4H), 7.38 (td, J = 13.0, 7.0, 4.8 Hz, 14H), 7.30 (ddd, J = 9.0, 4.7, 2.8 Hz, 5H), 7.26 - 7.10 (m, 4H), 5.19 (d, J = 1.9 Hz, 4H), 5.01 (d, J = 1.9 Hz, 4H), 4.32 (t, J = 4.5 Hz, 3H), 3.74 - 3.62 (m, 3H), 3.53 - 3.48 (m, 3H), 3.48 - 3.41 (m, 18H) ppm.

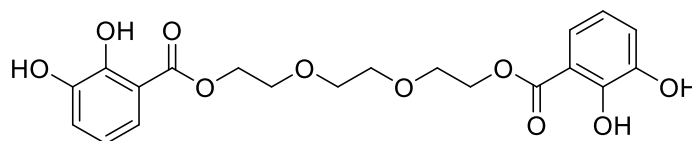
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Mevissen_CM-718): δ = 165.2, 152.7, 137.1, 128.9, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.1, 124.7, 122.0, 118.0, 75.2, 70.7, 70.2, 68.7, 64.5.

ESI-MS: m/z : berechnet für C₆₄H₆₈NaO₁₈⁺ ([M+Na]⁺): 1157.5080; gefunden: 1157.5040.

Elementaranalyse: berechnet für C₆₄H₇₈O₁₈: C: 67.71%, H: 6.89%; gefunden: C: 67.61%, H: 6.93%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3064, 3032, 2872, 2325, 2088, 1722, 1578, 1462, 1374, 1259, 1093, 1039, 964, 851, 749, 697, 570, 543, 520.

((Ethan-1,2-diylbis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl) bis(2,3-dihydroxybenzoat) L3



Synthese:

L3 wurde durch eine Standard Benzyl-Entschützungsreaktion erhalten. Dazu wurde **16** in 50 ml DCM gelöst. Zu der Lösung wurde 13 gew. % Pd/C hinzugegeben und unter H₂ Atmosphäre und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff erhalten (165 mg, 0.41 mmol, 52 %).

1H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Bruecker MB-257): δ = 7.22 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 2H), 7.02 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 6.73 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 4.44 - 4.35 (m, 4H), 3.80 - 3.71 (m, 4H), 3.61 (s, 4H) ppm.

13C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Bruecker MB-257): δ = 169.8, 150.0, 146.5, 121.2, 120.0, 119.3, 113.4, 70.3, 68.5, 64.9 ppm.

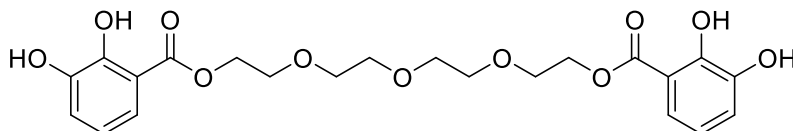
ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₂₂H₂₆NaO₁₁⁺ ([M+Na]⁺): 445.1105; gefunden: 489.1101.

Elementaranalyse: berechnet für C₂₂H₂₆O₁₁: C: 56.87%, H: 5.25%; gefunden: C: 56.97%, H: 5.54%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3479, 3111, 2917, 2871, 1662, 1603, 1465, 1371, 1319, 1263, 1132, 1067, 1001, 972, 940, 870, 840, 740, 682.

((Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl)bis(2,3-dihydroxybenzoat)

L4



Synthese:

L4 wurde durch eine Standard Benzyl-Entschützungsreaktion erhalten. Dazu wurde **17** in 50 ml DCM gelöst. Zu der Lösung wurde 13 gew. % Pd/C hinzugegeben und

unter H₂ Atmosphäre und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff erhalten (201 mg, 0.44 mmol, 83 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-256): δ = 7.23 (dt, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 7.02 (dt, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 6.74 (td, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 2H), 4.40 (ddd, *J* = 6.1, 2.9, 1.2 Hz, 4H), 3.73 (ddd, *J* = 6.1, 2.9, 1.2 Hz, 4H), 3.60 - 3.50 (m, 8H) ppm.

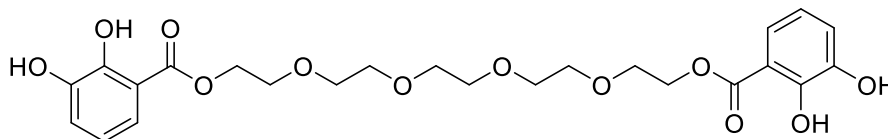
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-256): δ = 169.3, 149.5, 146.1, 120.8, 119.6, 118.9, 113.0, 69.8, 69.8, 68.1, 64.4 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₂₂H₂₆NaO₁₁⁺ ([M+Na]⁺): 489.1367; gefunden: 489.1365.

Elementaranalyse: berechnet für C₂₂H₂₆O₁₁: C: 56.65%, H: 5.62%; gefunden: C: 56.67%, H: 4.91%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3385, 3240, 3102, 1668, 1620, 1592, 1465, 1373, 1302, 1269, 1227, 1159, 1128, 1087, 1032, 1006, 919, 880, 845, 816, 746.

3,6,9,12-Tetraoxatetradecane-1,14-diyl bis(2,3-dihydroxybenzoat) L5



Synthese:

L5 wurde durch eine Standard Benzyl-Entschützungsreaktion erhalten. Dazu wurde **18** in 50 ml DCM gelöst. Zu der Lösung wurde 13 gew. % Pd/C hinzugegeben und unter H₂ Atmosphäre und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff erhalten (472 mg, 0.92 mmol, 77 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-047): δ = 7.23 (dt, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 7.03 (dt, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 6.75 (td, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 4.52 - 4.35 (m, 4H), 3.74 (ddd, *J* = 6.3, 3.0, 1.5 Hz, 4H), 3.57 (ddd, *J* = 5.7, 3.5, 1.4 Hz, 4H), 3.51 (ddd, *J* = 6.3, 3.5, 1.5 Hz, 4H), 3.48 (d, *J* = 1.5 Hz, 4H) ppm.

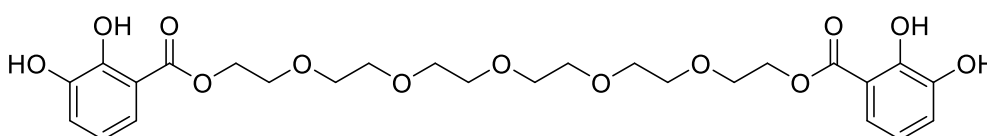
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-047): δ = 169.3, 149.6, 146.1, 120.7, 119.6, 118.9, 113.0, 69.8, 69.8, 69.7, 68.1, 64.4 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₂₄H₃₀NaO₁₂⁺ ([M+Na]⁺): 533.1635; gefunden: 533.1643.

Elementaranalyse: berechnet für C₂₄H₃₀O₁₂: C: 56.47%, H: 5.92%; gefunden: C: 55.70%, H: 6.0%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3352, 3141, 2905, 1674, 1466, 1370, 1298, 1264, 1092, 974, 944, 843, 791, 745, 712.

3,6,9,12,15-Pentaoxaheptadecan-1,17-diyl bis(2,3-dihydroxybenzoat) L6



Synthese:

L6 wurde durch eine Standard Benzyl-Entschützensreaktion erhalten. Dazu wurde **19** in 50 ml DCM gelöst. Zu der Lösung wurde 13 gew. % Pd/C hinzugegeben und unter H₂ Atmosphäre und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff erhalten (284 mg, 0.51 mmol, 84 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Bruockner MB-042): δ = 7.24 (dt, J = 7.9, 1.0 Hz, 2H), 7.05 - 6.98 (m, 2H), 6.75 (td, J = 7.9, 1.0 Hz, 2H), 4.44 - 4.40 (m, 4H), 3.77 - 3.72 (m, 4H), 3.57 (dd, J = 5.8, 3.6 Hz, 4H), 3.51 (dd, J = 5.8, 3.6 Hz, 4H), 3.49 - 3.44 (m, 8H) ppm.

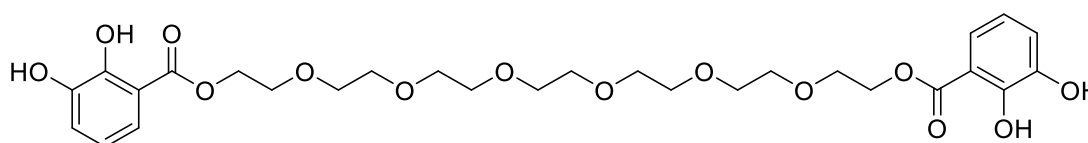
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Bruockner MB-042): δ = 169.3, 149.5, 146.1, 120.8, 119.6, 118.9, 113.0, 69.9, 69.8, 69.7, 68.1, 64.4 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für C₂₆H₃₄NaO₁₃⁺ ([M+Na]⁺): 577.1892; gefunden: 577.1893.

Elementaranalyse: berechnet für C₂₆H₃₄O₁₃: C: 56.31%, H: 6.18%; gefunden: C: 55.70%, H: 6.33%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3410, 2874, 2327, 2087, 1915, 1670, 1466, 1377, 1301, 1268, 1235, 1123, 1034, 947, 843, 752.

3,6,9,12,15,18-Hexaoxaicosan-1,20-diyl bis(2,3-dihydroxybenzoat) L7



Synthese:

L7 wurde durch eine Standard Benzyl-Entschützungreaktion erhalten. Dazu wurde **20** in 50 ml DCM gelöst. Zu der Lösung wurde 13 gew. % Pd/C hinzugegeben und unter H₂ Atmosphäre und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff erhalten (314 mg, 0.52 mmol, 78 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-283): δ = 7.24 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 2H), 7.03 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 2H), 6.75 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 4.44 - 4.39 (m, 4H), 3.76 - 3.73 (m, 4H), 3.58 (dd, J = 5.8, 3.6 Hz, 4H), 3.52 (dd, J = 5.8, 3.6 Hz, 4H), 3.50 - 3.48 (m, 4H), 3.46 (d, J = 5.2 Hz, 8H) ppm.

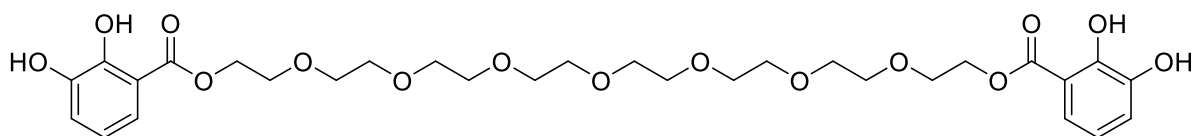
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Mevissen CM-668): δ = 169.3, 149.4, 146.1, 120.8, 119.7, 118.9, 113.1, 69.9, 69.8, 69.7, 68.1, 64.4 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für C₂₈H₃₈NaO₁₄⁺ ([M+Na]⁺): 621.2154; gefunden: 621.2159.

Elementaranalyse: berechnet für C₂₈H₃₈O₁₄: C: 56.18%, H: 6.40%; gefunden: C: 55.170%, H: 6.17%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3414, 2873, 2327, 2083, 1912, 1670, 1466, 1377, 1302, 1269, 1235, 1107, 1034, 947, 843, 752.

3,6,9,12,15,18,21-Heptaoxatricosan-1,23-diyl bis(2,3-dihydroxybenzoat) L8



Synthese:

L8 wurde durch eine Standard Benzyl-Entschützungreaktion erhalten. Dazu wurde **21** in 50 ml DCM gelöst. Zu der Lösung wurde 13 gew. % Pd/C hinzugegeben und unter H₂ Atmosphäre und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff erhalten (367 mg, 0.57 mmol, 64 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-251): δ = 7.24 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 7.03 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 6.75 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 4.44 - 4.39 (m, 4H), 3.78 - 3.72 (m, 4H), 3.58 (dd, J = 5.8, 3.5 Hz, 4H), 3.53 - 3.51 (m, 4H), 3.50 (ddd, J = 5.8, 3.5, 1.2 Hz, 4H), 3.48 - 3.45 (m, 12H) ppm.

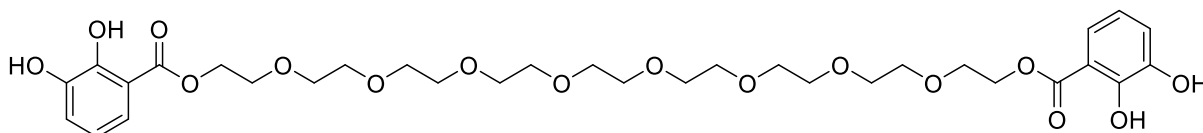
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-251): δ = 169.4, 149.5, 146.1, 120.8, 119.6, 118.9, 113.0, 69.8, 68.1, 64.5 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₃₀H₄₂NaO₁₅⁺ ([M+Na]⁺): 665.2416; gefunden: 621.2411.

Elementaranalyse: berechnet für C₃₀H₄₂O₁₅: C: 56.07%, H: 6.59%; gefunden: C: 55.27%, H: 7.01%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3413, 2871, 2158, 1646, 1458, 1351, 1293, 1247, 1095, 942, 884, 838, 684.

3,6,9,12,15,18,21,24-Octaoxahexacosan-1,26-diyl bis(2,3-dihydroxybenzoat) L9



Synthese:

L9 wurde durch eine Standard Benzyl-Entschützensreaktion erhalten. Dazu wurde **22** in 50 ml DCM gelöst. Zu der Lösung wurde 13 gew. % Pd/C hinzugegeben und unter H₂ Atmosphäre und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff erhalten (367 mg, 0.57 mmol, 64 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Mevissen_cm779): δ = 7.24 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.03 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 6.75 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 4.42 (td, *J* = 4.4, 1.9 Hz, 4H), 3.75 (td, *J* = 4.4, 1.9 Hz, 4H), 3.60 - 3.57 (m, 4H), 3.52 (dt, *J* = 5.8, 2.6 Hz, 4H), 3.51 - 3.49 (m, 4H), 3.47 (q, *J* = 2.6, 2.0 Hz, 16H) ppm.

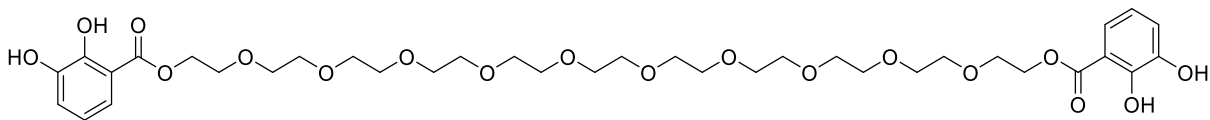
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Mevissen_cm779): δ = 169.3, 149.5, 146.1, 120.8, 119.6, 118.9, 113.0, 69.9, 69.8, 68.1 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₃₂H₄₆NaO₁₆⁺ ([M+Na]⁺): 709.2679; gefunden: 709.2678.

Elementaranalyse: berechnet für C₃₂H₄₆O₁₆: C: 55.97%, H: 6.75%; gefunden: C: 55.97%, H: 6.77%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3397, 2872, 2161, 1918, 1670, 1466, 1376, 1302, 1271, 1235, 1102, 1034, 949, 843, 753, 716.

3,6,9,12,15,18,21,24,27,30-Decaoxadotriacontan-1,32-diyl bis(2,3-dihydroxybenzoat) L11



Synthese:

L11 wurde durch eine Standard Benzyl-Entschützungsreaktion erhalten. Dazu wurde **23** in 50 ml DCM gelöst. Zu der Lösung wurde 13 gew. % Pd/C hinzugegeben und unter H₂ Atmosphäre und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff erhalten (145 mg, 0.18 mmol, 24 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-259): δ = 7.58 (dt, J = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 7.37 (dt, J = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 7.10 (td, J = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 4.78 - 4.75 (m, 4H), 4.11 - 4.07 (m, 4H), 3.93 (ddd, J = 5.8, 3.4, 1.3 Hz, 4H), 3.89 - 3.85 (m, 4H), 3.82 (td, J = 4.0, 1.8 Hz, 30H) ppm.

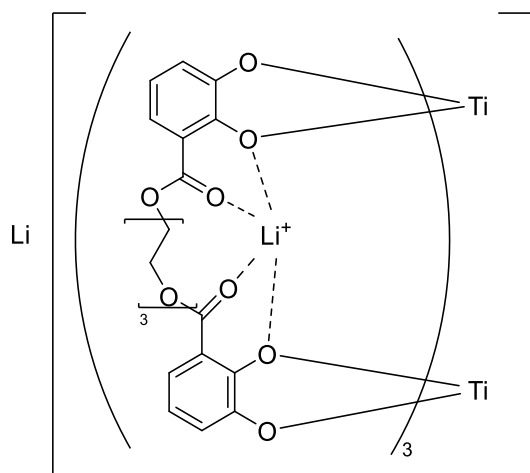
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-259): δ = 169.3, 149.5, 146.1, 120.8, 119.6, 118.9, 113.0, 69.9, 69.8, 69.8, 68.1, 64.5 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für C₃₆H₅₄NaO₁₈⁺ ([M+Na]⁺): 797.3203; gefunden: 797.3198.

Elementaranalyse: berechnet für C₃₆H₅₄O₁₈: C: 55.81%, H: 7.03%; gefunden: C: 54.88%, H: 7.13%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3283, 2871, 2160, 2079, 1995, 1723, 1670, 1466, 1375, 1301, 1272, 1235, 1102, 1035, 948, 843, 754, 715.

Li[Li₃(L3)₃Ti₂]:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L3** (0.50 mmol, 21.1 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.33 mmol, 8.74 mg, 2 Äq.), und Li₂CO₃ (0.33 mol, 2.46 mg, 2 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, brueckner mb-3eg-li): δ = 6.95 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 6H), 6.47 (t, *J* = 7.9 Hz, 6H), 6.39 (d, *J* = 7.9, 6H), 4.28 (t, *J* = 11.7 Hz, 6H), 3.49 - 3.38 (m, 6H), 3.20 (ddd, *J* = 14.3, 9.8, 3.6 Hz, 12H), 3.02 (td, *J* = 12.2, 11.0, 7.7 Hz, 12H) ppm.

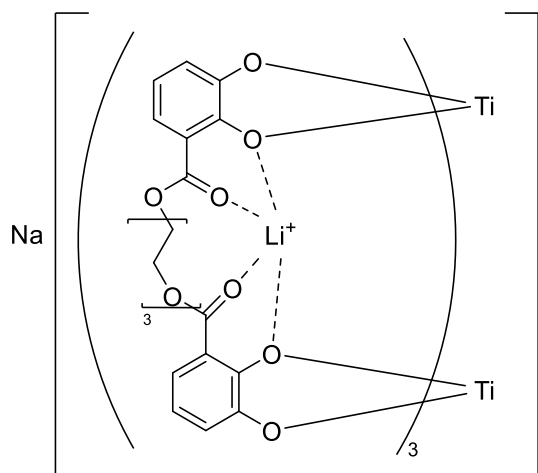
⁷Li-NMR (400 MHz; DMSO-d₆, brueckner mb-3eg-li): 1.29, -1.60 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₆₀H₅₄Li₄O₃₀Ti₂⁺[M+Li⁺]: 1385.2454; gefunden: 1385.2489.

Elementaranalyse: berechnet für C₆₀H₅₄Li₃O₃₀Ti₂: C: 52.28 %, H: 3.95 %, gefunden: C: 49.20 %, H: 4.43 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3412, 2866, 2348, 1679, 1593, 1559, 1442, 1378, 1294, 1250, 1214, 1153, 1064, 1033, 957, 851, 793, 743, 681.

Na[Li₃(L3)₃Ti₂]:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L3** (0.50 mmol, 21.1 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.33 mmol, 8.74 mg, 2 Äq.), Li₂CO₃ (2.5 mol, 1.85 mg, 1.5 Äq.) und Na₂CO₃ (0.08 mmol, 0.8 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

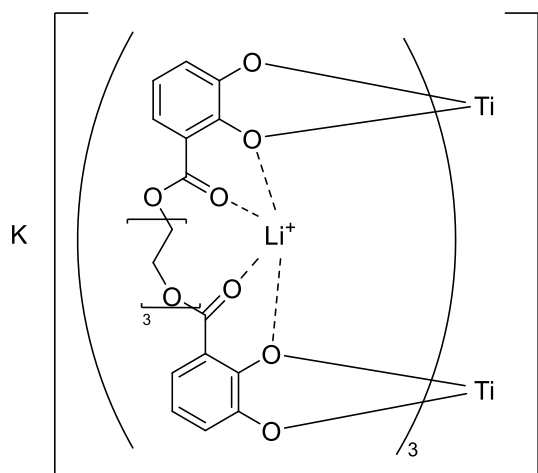
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-271): δ = 6.95 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 6.87 (dd, *J* = 8.1, 1.6 Hz, 2H), 6.47 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.39 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 6.38-6.33 (m, 8H), 6.25 (d, *J* = 7.6 Hz, 3H), 4.36 - 4.09 (m, 12H), 3.74 - 3.58 (m, 6H), 3.54 (s, 1H), 3.20 (ddd, *J* = 14.1, 9.5, 3.4 Hz, 3H), 3.09 - 2.93 (m, 3H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

⁷Li-NMR (156 MHz; DMSO-d₆, Brueckner MB-271): δ = 1.28, -1.52 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₆₀H₅₄Li₄NaO₃₀Ti₂⁺[M+Li⁺]: 1401.21912; gefunden: 1401.22003

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3412, 2866, 2348, 1679, 1593, 1559, 1442, 1378, 1294, 1250, 1214, 1153, 1064, 1033, 957, 851, 793, 743, 681.

$K[Li_3(L3)_3Ti_2]$:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L3** (0.50 mmol, 21.1 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). $TiO(acac)_2$ (0.33 mmol, 8.74 mg, 2 Äq.), Li_2CO_3 (0.25 mol, 1.85 mg, 1.5 Äq.) und K_2CO_3 (0.08 mmol, 1.15 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

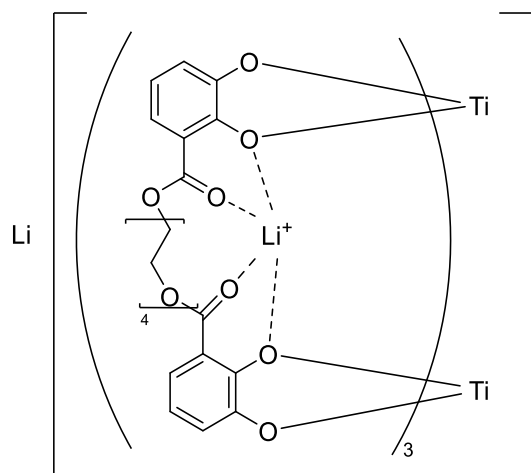
1H -NMR(600MHz,DMSO- d_6 , Brueckner MB-282): δ = 6.51 (ddd, J = 14.6, 8.3, 1.5 Hz, 3H), 6.42 (d, J = 8.2Hz, 1H), 6.04 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 5.99 - 5.95 (m, 1H), 5.90 (dt, J = 15.8, 7.8 Hz, 3H), 5.79 (dd, J = 19.8, 7.4 Hz, 3H), 3.94 - 3.77 (m, 9H), 3.32 (td, J = 9.5, 4.6 Hz, 2H), 3.28 - 3.14 (m, 8H), 3.11 (d, J = 16.7 Hz, 2H), 2.77 (ddd, J = 14.1, 9.6, 3.5 Hz, 3H), 2.64 - 2.54 (m, 2H) ppm.

7Li -NMR (156 MHz; DMSO- d_6 , Brueckner MB-282): δ = 1.20, -1.57 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für $C_{60}H_{54}Li_3K_2O_{30}Ti_2^+[M+K^+]$: 1449.14076; gefunden: 1449.14005.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3412, 2866, 2348, 1679, 1593, 1559, 1442, 1378, 1294, 1250, 1214, 1153, 1064, 1033, 957, 851, 793, 743, 681.

Li[Li₃(L4)₃Ti₂]:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L4** (0.50 mmol, 23.31 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.33 mmol, 8.74 mg, 2 Äq.) und Li₂CO₃ (0.33 mol, 2.46 mg, 2 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, brueckner mb-4eg-li): δ = 6.97 (dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, 6H), 6.50 (t, *J* = 7.9 Hz, 7H), 6.41 (dd, *J* = 7.6, 1.7 Hz, 6H), 3.97 (ddd, *J* = 11.9, 8.4, 3.1 Hz, 6H), 3.46 (ddd, *J* = 11.6, 8.6, 3.2 Hz, 6H), 3.32 - 3.30 (m, 12H), 3.27 (dd, *J* = 6.4, 3.4 Hz, 12H), 2.97 (dt, *J* = 12.2, 3.7 Hz, 6H) ppm.

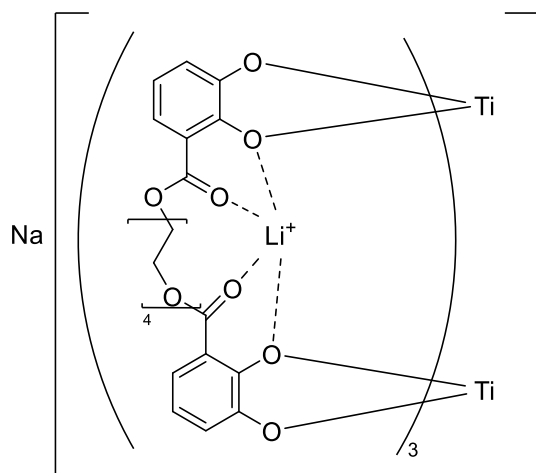
⁷Li-NMR (156 MHz; DMSO-d₆, brueckner mb-4eg-li): δ = 1.24, -1.56 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₆₆H₆₆Li₄O₃₃Ti₂⁺[M+Li⁺]: 1517.2340; gefunden: 1517.2388.

Elementaranalyse: berechnet für C₆₆H₆₆Li₄O₃₃Ti₂: C: 52.23 %, H: 3.38 %, gefunden: C: 49.15 %, H: 4.39 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3396, 2874, 2293, 2168, 1674, 1594, 1562, 1444, 1376, 1296, 1253, 1214, 1132, 1067, 986, 853, 804, 744, 682.

Na[Li₃(L4)₃Ti₂]:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L4** (0.50 mmol, 23.3 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.33 mmol, 8.74 mg, 2 Äq.), Li₂CO₃ (0.25 mol, 1.85 mg, 1.5 Äq.) und Na₂CO₃ (0.08 mmol, 0.88 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

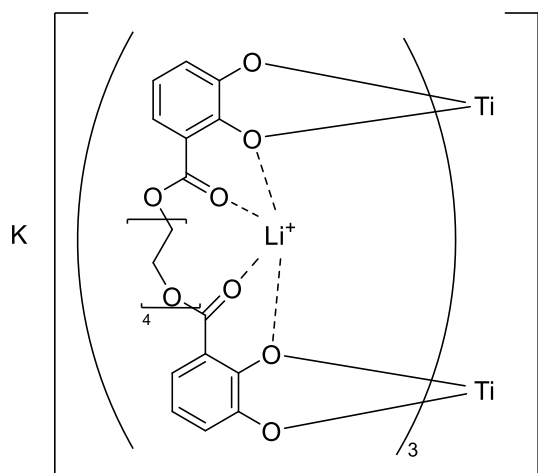
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Bruockner MB-260): δ = 7.03 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 8.2Hz, 3H), 6.89 (d, *J* = 8.2Hz, 2H), 6.59 (t, *J* = 7.0Hz, 1H), 6.50 (t, *J* = 7.7Hz, 4H), 6.41 (d, *J* = 7.6Hz, 4H), 6.35 (t, *J* = 7.8Hz, 3H), 6.24 (d, *J* = 7.6Hz, 2H), 3.97 (td, *J* = 9.7, 7.7, 3.0Hz, 5H), 3.50 (ddt, *J* = 31.1, 20.5, 8.0 Hz, 16H), 2.99 - 2.86 (m, 5H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

⁷Li-NMR (156 MHz; DMSO-d₆, Bruockner MB-260): δ = 1.22, -1.55 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₆₆H₆₆Li₃Na₂O₃₃Ti₂⁺[M+Na⁺]: 1549.2716; gefunden: 1549.2738

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3412, 2872, 2167, 2004, 1911, 1676, 1593, 1561, 1444, 1378, 1296, 1254, 1214, 1132, 853, 743.

$K[Li_3(L4)_3Ti_2]$:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L4** (0.50 mmol, 23.3 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). $TiO(acac)_2$ (0.33 mmol, 8.74 mg, 2 Äq.), Li_2CO_3 (0.25 mol, 1.85 mg, 1.5 Äq.) und K_2CO_3 (0.08 mmol, 1.15 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

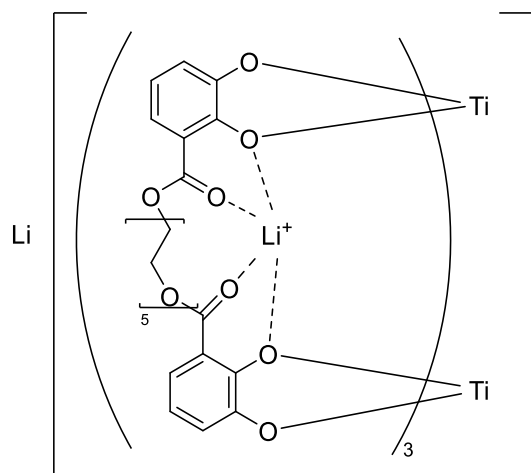
1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , Bruockner MB-261): δ = 6.91 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 6.88 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 6.80 (s, 1H), 6.39 - 6.27 (m, 6H), 6.23 (q, J = 9.8, 8.9 Hz, 7H), 4.70 (d, J = 12.1 Hz, 2H), 4.46 (d, J = 12.1 Hz, 2H), 4.29 - 4.14 (m, 16H), 3.78 - 3.45 (m, 69H) ppm

7Li -NMR (156 MHz; DMSO- d_6 , Bruockner MB-261): δ = 1.29, -1.59 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für $C_{66}H_{66}Li_3K_2O_{33}Ti_2^+[M+K^+]$: 1581.2195; gefunden: 1581.21962

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3410, 2873, 2320, 2164, 2079, 1910, 1678, 1591, 1558, 1443, 1382, 1291, 1252, 1211, 1117, 1062, 979, 854, 743.

Li[Li₃(L5)₃Ti₂]:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L5** (0.50 mmol, 25.5 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.33 mmol, 8.74 mg, 2 Äq.) und Li₂CO₃ (0.33 mol, 2.46 mg, 2 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, brueckner mb-5eg-li): δ = 7.05 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 6.98 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 6.52 (td, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 2H), 6.43 (ddd, *J* = 8.2, 6.2, 1.6 Hz, 2H), 3.82 (ddd, *J* = 11.7, 8.1, 3.2 Hz, 1H), 2.98 (ddd, *J* = 12.2, 6.7, 2.9 Hz, 2H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

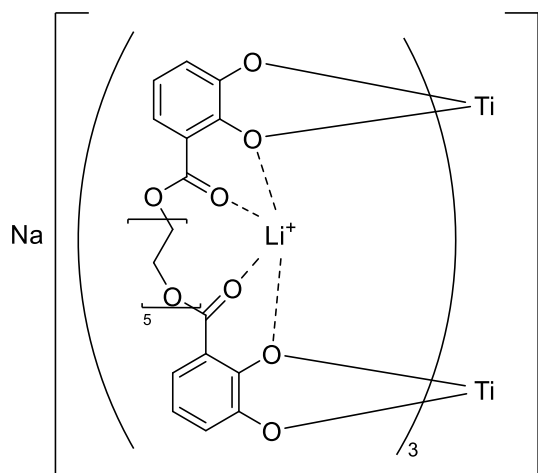
⁷Li-NMR (156 MHz; DMSO-d₆, brueckner mb-5eg-li): δ = 1.23, -1.59 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₇₂H₇₈Li₅O₃₆Ti₂⁺[M+Li⁺]: 1649.4143; gefunden: 1649.4026.

Elementaranalyse: berechnet für C₇₂H₇₈Li₅O₃₆Ti₂: C: 52.64 %, H: 4.79 %, gefunden: C: 48.44 %, H: 5.12 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3405, 2870, 1675, 1593, 1560, 1443, 1378, 1295, 1253, 1214, 1126, 1064, 985, 940, 855, 802, 742, 681.

Na[Li₃(L5)₃Ti₂]:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L5** (0.50 mmol, 25.5 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.33 mmol, 8.74 mg, 2 Äq.), Li₂CO₃ (0.25 mol, 1.85 mg, 1.5 Äq.) und Na₂CO₃ (0.8 mmol, 0.88 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

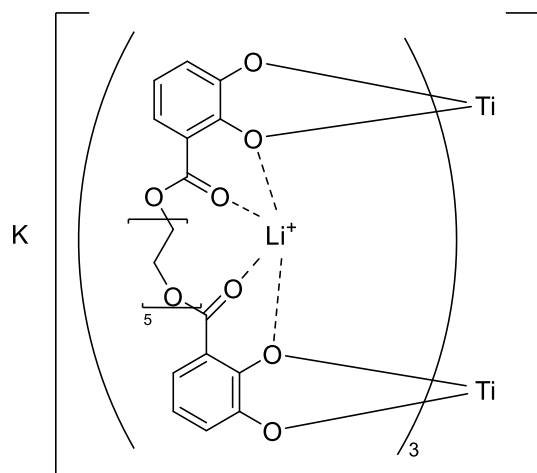
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Bruockner MB-274): δ = 7.06 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 2H), 6.99 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 2H), 6.92 (dd, *J* = 7.6, 1.7 Hz, 5H), 6.78 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 6.57 - 6.45 (m, 6H), 6.43 (dd, *J* = 7.6, 1.7 Hz, 5H), 6.38 (t, *J* = 7.8 Hz, 6H), 6.31 - 6.26 (m, 6H), 6.24 - 6.19 (m, 1H), 6.09 (dd, *J* = 7.3, 1.6 Hz, 1H) ppm.

⁷Li-NMR (156 MHz; DMSO-d₆, Bruockner MB-274): δ = 1.29, -1.59 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₇₂H₇₈Li₃Na₂O₃₆Ti₂⁺[M+Na⁺]: 1681.35018; gefunden: 1681.34937.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3405, 2871, 1670, 1595, 1555, 1440, 1378, 1295, 1253, 1214, 1126, 1064, 985, 940, 855, 802, 742.

$K[Li_3(L5)_3Ti_2]$:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L5** (0.50 mmol, 25.5 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). $TiO(acac)_2$ (0.33 mmol, 8.74 mg, 2 Äq.), Li_2CO_3 (0.25 mol, 1.85 mg, 1.5 Äq.) und K_2CO_3 (0.08 mmol, 1.15 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

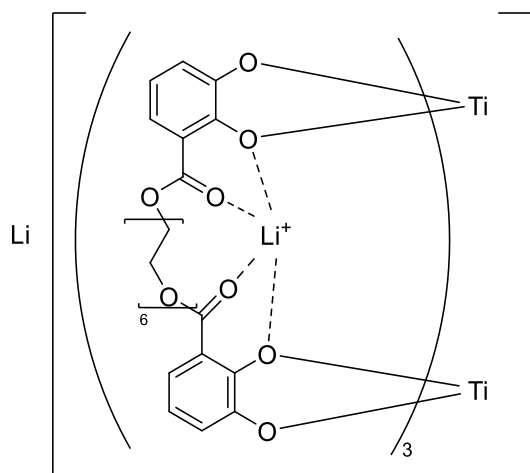
1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$, Brueckner MB-275): δ = 6.91 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 6.35 (m, J = 7.8 Hz, 2H), 6.25 (m, 2H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

7Li -NMR (156 MHz; $DMSO-d_6$, Brueckner MB-275): δ = 1.22, -1.59 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für $C_{72}H_{78}Li_3K_2O_{36}Ti_2^+[M+K^+]$: 1713.29805; gefunden: 1713.29754

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3447, 2869, 2295, 2103, 1998, 1919, 1678, 1592, 1558, 1444, 1293, 1213, 1109, 1064, 985, 853, 744.

Li[Li₃(L6)₃Ti₂]:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L6** (0.50 mmol, 8.74 mg, 2 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.33 mol, 27.2 mg, 3 Äq.) und Li₂CO₃ (0.33 mol, 2.46 mg, 2 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

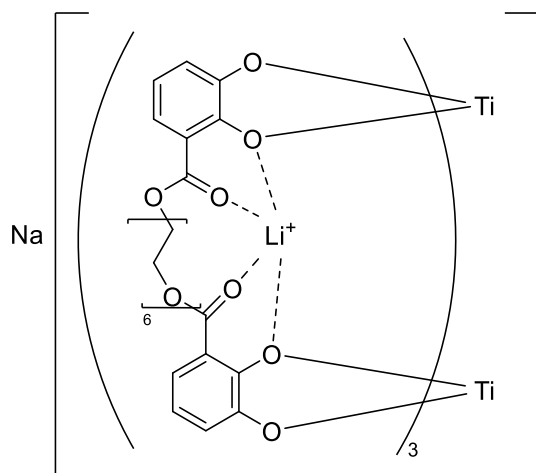
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Bruecker mb6eg-li): δ = 7.01 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 6.97 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 6.51 (dt, *J* = 15.6, 7.9 Hz, 2H), 6.41 (ddd, *J* = 7.6, 4.7, 1.6 Hz, 3H), 3.69 (ddd, *J* = 11.4, 7.8, 3.2 Hz, 2H), 3.01 (ddd, *J* = 11.2, 8.9, 5.2 Hz, 3H). Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

⁷Li-NMR (156 MHz; DMSO-d₆, Bruecker mb6eg-li): δ = 1.22, -1.54 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₇₈H₉₀Li₅O₃₉Ti₂⁺[M+Li⁺]: 1781.48129; gefunden: 1781.48181

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3439, 2874, 2694, 2489, 2158, 1977, 1675, 1593, 1560, 1444, 1359, 1295, 1251, 1215, 1101, 1064, 986, 801, 744, 680.

Na[Li₃(L6)₃Ti₂]:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L6** (0.50 mmol, 27.10 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.33 mol, 8.74 mg, 2 Äq.), Li₂CO₃ (0.25 mol, 1.85 mg, 1.5 Äq.) und Na₂CO₃ (0.08 mmol, 0.88 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

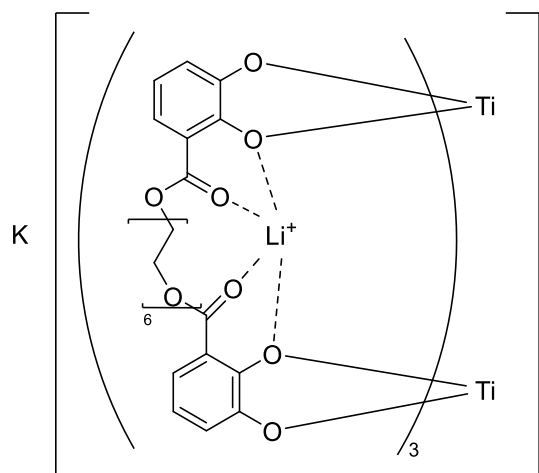
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Bruockner MB265) δ = 7.01 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 2H), 6.97 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 2H), 6.90 (ddd, *J* = 9.4, 4.4, 2.3 Hz, 5H), 6.51 (dt, *J* = 15.4, 7.9 Hz, 5H), 6.41 (ddd, *J* = 7.6, 4.6, 1.6 Hz, 5H), 6.37 (ddd, *J* = 7.7, 5.1, 2.7 Hz, 5H), 6.31 - 6.23 (m, 5H), 4.36 - 4.15 (m, 8H), 3.74 (dd, *J* = 6.3, 4.5 Hz, 2H), 3.68 (dq, *J* = 19.1, 3.4, 2.8 Hz, 13H), 3.61 - 3.50 (m, 23H), 3.47 (dq, *J* = 5.3, 3.0 Hz, 5H), 3.45 - 3.36 (m, 26H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

⁷Li-NMR (156 MHz; DMSO-d₆, Bruockner MB-265): δ = 1.22, -1.54 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₇₈H₉₀Li₂Na₂O₃₉Ti₂⁺[M+Na⁺]: 1813.42882; gefunden: 1813.42867

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3444, 3065, 2872, 2291, 2220, 2178, 2106, 2048, 1996, 1922, 1677, 1592, 1559, 1444, 1379, 1294, 1253, 1214, 1063, 986, 854, 804, 743, 680.

$K[Li_3(L6)_3Ti_2]$:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L6** (0.50 mmol, 27.10 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). $TiO(acac)_2$ (0.33 mol, 8.74 mg, 2 Äq.), Li_2CO_3 (0.25 mol, 1.85 mg, 1.5 Äq.) und K_2CO_3 (0.08 mmol, 1.15 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

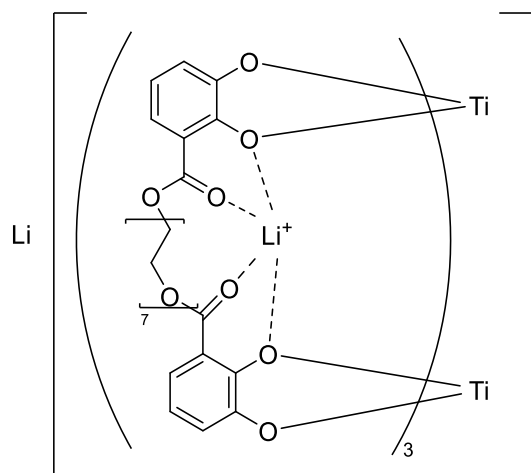
1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , Brueckner MB-266): δ = 7.01 (dd, J = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 6.97 (dd, J = 8.2, 1.6 Hz, 3H), 6.88 (d, J = 8.1 Hz, 13H), 6.51 (dt, J = 15.6, 7.9 Hz, 4H), 6.41 (ddd, J = 7.6, 4.4, 1.6 Hz, 4H), 6.33 (t, J = 7.8 Hz, 14H), 6.23 (d, J = 7.5 Hz, 13H), 4.30 - 4.17 (m, 32H), 3.72 - 3.60 (m, 44H), 3.60 - 3.56 (m, 7H), 3.53 (dq, J = 8.0, 6.2, 5.6 Hz, 14H), 3.50 - 3.40 (m, 43H), 3.40 - 3.35 (m, 20H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

7Li -NMR (156 MHz; DMSO- d_6 , Brueckner MB-266): δ = 1.23, -1.59 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für $C_{78}H_{90}Li_3K_2O_{39}Ti_2^+[M+K^+]$: 1845.37669; gefunden: 1845.37573.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3445, 3064, 2870, 2294, 2103, 1994, 1920, 1677, 1592, 1559, 1444, 1379, 1353, 1294, 1253, 1214, 1112, 1064, 984, 946, 854, 744, 679.

Li[Li₃(L7)₃Ti₂]:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L7** (0.50 mmol, 29.91 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.33 mol, 8.74 mg, 2 Äq.) und Li₂CO₃ (0.33 mol, 2.46 mg, 2 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

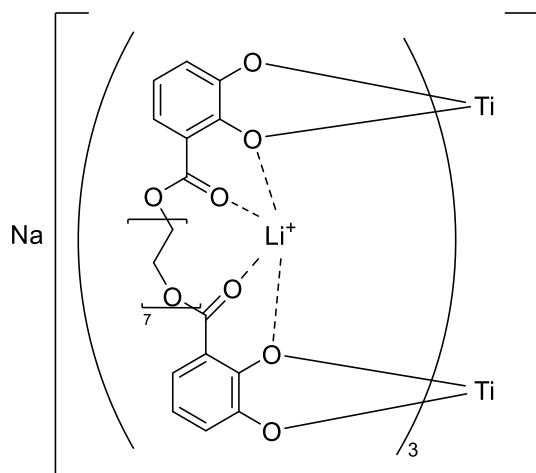
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, brueckner mb-7eg-li): δ = 7.04 - 6.93 (m, 6H), 6.51 (dq, *J* = 9.3, 7.1, 6.3 Hz, 6H), 6.46 - 6.37 (m, 6H), 3.63 - 3.48 (m, 26H), 3.48 - 3.36 (m, 19H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

⁷Li-NMR (156 MHz; DMSO-d₆, brueckner mb-7eg-li): δ = 1.29, -1.59 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₈₄H₁₀₂Li₅O₄₂Ti₂⁺[M+Li⁺]: 1913.5599; gefunden: 1913.57411.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3429, 2871, 2162, 1675, 1592, 1559, 1443, 1376, 1295, 1253, 1214, 1103, 1065, 986, 944, 854, 803, 743, 681.

Na[Li₃(L7)₃Ti₂]:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L7** (0.50 mmol, 29.91 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.33 mol, 8.74 mg, 2 Äq.), Li₂CO₃ (0.25 mol, 1.85 mg, 1.5 Äq.) und Na₂CO₃ (0.08 mmol, 0.08 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

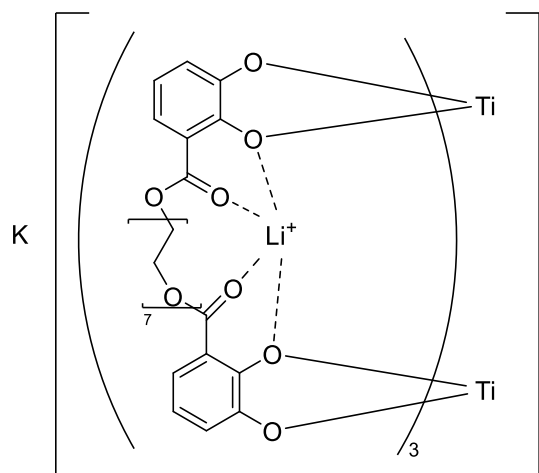
¹H-NMR(600MHz,DMSO-d₆, Brueckner MB-243): δ = 7.02 - 6.94 (m, 1H), 6.87 (d, J = 8.2Hz, 1H), 6.50 (q, J = 7.5Hz, 1H), 6.42 (t, J = 1.4Hz, 1H), 6.35 (td, J = 7.9, 3.2Hz, 1H), 6.30 - 6.20 (m, 1H), 4.22 (s, 2H), 3.67 (ddd, J = 9.9, 7.2, 4.2 Hz, 3H), 3.60 - 3.54 (m, 6H), 3.53 - 3.50 (m, 1H), 3.50 - 3.46 (m, 1H), 3.46 - 3.42 (m, 1H), 3.41 - 3.37 (m, 3H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

⁷Li-NMR (156 MHz; DMSO-d₆, Brueckner MB-243): δ = 1.23, -1.56 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₈₄H₁₀₂Li₄NaO₄₂Ti₂⁺[M+Li]⁺: 1929.53370; gefunden: 1929.53919.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3465, 3066, 2871, 2291, 2078, 1995, 1953, 1675, 1593, 1559, 1354, 1444, 1295, 1253, 1215, 1065, 987, 949, 853, 804, 744, 682.

$K[Li_3(L7)_3Ti_2]$:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L7** (0.50 mmol, 29.91 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). $TiO(acac)_2$ (0.33 mol, 8.74 mg, 2 Äq.), Li_2CO_3 (0.25 mol, 1.85 mg, 1.5 Äq.) und K_2CO_3 (0.08 mmol, 1.15 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

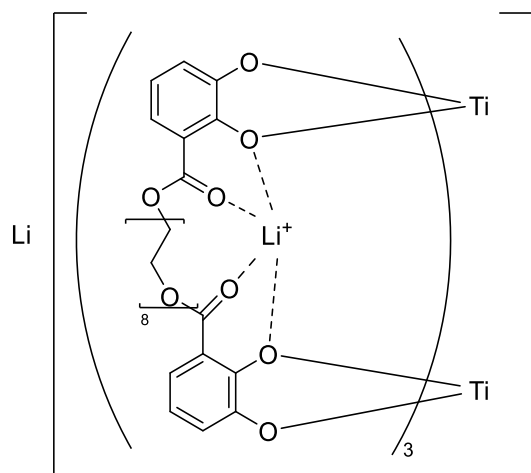
1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , Brueckner MB-244): δ = 6.99 (p, J = 9.3, 8.2 Hz, 6H), 6.89 (t, J = 6.9 Hz, 13H), 6.51 (t, J = 7.8 Hz, 4H), 6.42 (d, J = 7.4 Hz, 5H), 6.32 (t, J = 7.9 Hz, 13H), 6.23 (d, J = 7.5 Hz, 12H), 4.25 (dq, J = 14.7, 5.0 Hz, 25H), 3.67 (dq, J = 15.3, 5.9, 4.5 Hz, 35H), 3.62 - 3.41 (m, 91H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

7Li -NMR (156 MHz; DMSO- d_6 , Brueckner MB-244): δ = 1.29, -1.59 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für $C_{84}H_{102}Li_3NaKO_{42}Ti_2^+[M+Na^+]$: 1961.48140; gefunden: 1961.48278.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3469, 3065, 2869, 2323, 2112, 1992, 1676, 1593, 1558, 1444, 1377, 1296, 1253, 1214, 1103, 1066, 987, 947, 853, 804, 743, 681.

Li[Li₃(L8)₃Ti₂]:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L8** (0.50 mmol, 32.13 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.33 mol, 8.74 mg, 2 Äq.) und Li₂CO₃ (0.33 mol, 2.46 mg, 2 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

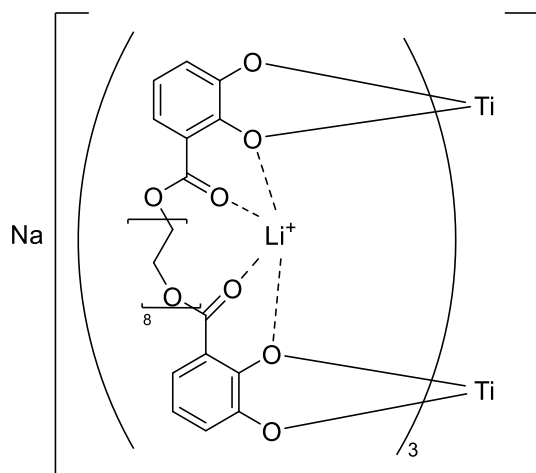
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, brueckner mb-8eg-li): δ = 6.97 (ddd, *J* = 14.2, 8.2, 1.6 Hz, 6H), 6.78 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.50 (q, *J* = 7.5 Hz, 7H), 6.45 - 6.36 (m, 7H), 6.27 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.14 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.16 (s, 5H), 3.53 (s, 28H), 3.52 - 3.49 (m, 7H), 3.46 (dd, *J* = 8.8, 4.0 Hz, 17H), 3.42 - 3.38 (m, 35H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

⁷Li-NMR (156 MHz; DMSO-d₆, brueckner mb-8eg-li): δ = 1.29, -1.59 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₉₀H₁₁₄Li₅O₄₅Ti₂⁺[M+Li⁺]: 2045.63858; gefunden: 2045.6449.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3438, 2870, 2161, 1676, 1593, 1558, 1444, 1354, 1296, 1253, 1214, 1098, 1064, 987, 947, 854, 803, 743, 681, 637, 575, 527.

Na[Li₃(L8)₃Ti₂]:



Synthese:

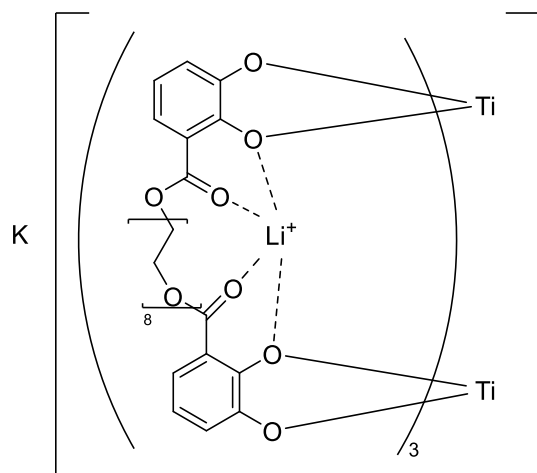
Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L8** (0.50 mmol, 32.13 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.33 mol, 8.74 mg, 2 Äq.), Li₂CO₃ (0.25 mol, 1.85 mg, 1.5 Äq.) und Na₂CO₃ (0.08 mmol, 0.88 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Bruockner MB-290): δ = 6.97 (ddt, *J* = 14.2, 8.2, 1.6 Hz, 6H), 6.90 - 6.84 (m, 9H), 6.53 - 6.47 (m, 7H), 6.43 - 6.40 (m, 6H), 6.37 - 6.31 (m, 9H), 6.24 (ddt, *J* = 7.3, 3.9, 1.8 Hz, 7H), 4.31 - 4.09 (m, 22H), 3.68 (dt, *J* = 14.3, 5.0 Hz, 27H), 3.61 - 3.55 (m, 13H), 3.53 (d, *J* = 1.3 Hz, 27H), 3.50 (ddd, *J* = 10.2, 5.1, 2.4 Hz, 20H), 3.47 - 3.43 (m, 29H), 3.43 - 3.35 (m, 53H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

⁷Li-NMR (156 MHz; DMSO-d₆, Bruockner MB-290): δ = 1.23, -1.57 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₉₀H₁₁₄Li₄NaO₄₅Ti₂⁺[M+Li⁺]: 2061.61234; gefunden: 2061.60967.

$K[Li_3(L8)_3Ti_2]$:



Synthese:

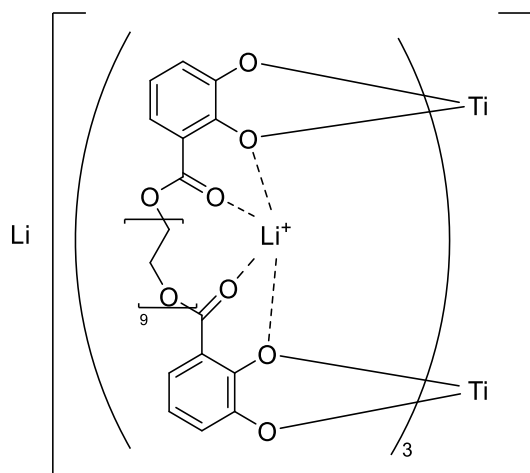
Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L8** (0.50 mmol, 32.13 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). $TiO(acac)_2$ (0.33 mol, 8.74 mg, 2 Äq.), Li_2CO_3 (0.25 mol, 1.85 mg, 1.5 Äq.) und K_2CO_3 (0.08 mmol, 1.15 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$, Bruockner MB-291): δ = 6.89 (d, J = 7.8 Hz, 6H), 6.32 (t, J = 7.9 Hz, 7H), 6.22 (d, J = 7.5 Hz, 7H), 4.25 (dt, J = 20.2, 5.7 Hz, 19H), 3.67 (dt, J = 9.8, 4.7 Hz, 20H), 3.62 - 3.50 (m, 23H), 3.47 (dd, J = 14.4, 5.0 Hz, 23H), 3.43 - 3.36 (m, 144H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

7Li -NMR (156 MHz; $DMSO-d_6$, Bruockner MB-291): δ = 1.22, -1.55 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für $C_{90}H_{114}Li_3K_2O_{45}Ti_2^+[M+K^+]$: 2109.53398; gefunden: 2109.52967.

Li[Li₃(L9)₃Ti₂]:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L9** (0.50 mmol, 3.43 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.33 mol, 8.74 mg, 2 Äq.) und Li₂CO₃ (0.25 mmol, 2.46 mg, 2 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

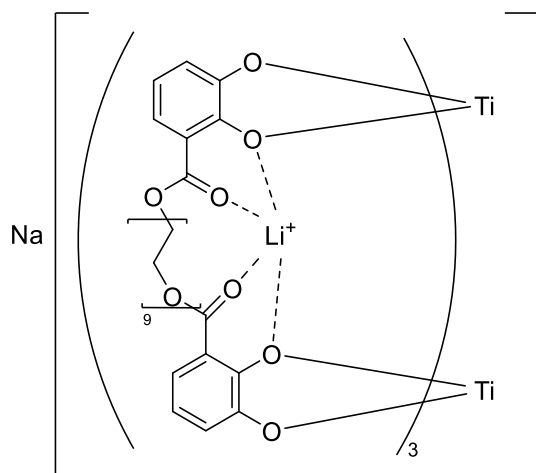
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, brueckner mb-9eg-li): δ = 6.97 (ddd, *J* = 12.0, 8.1, 1.7 Hz, 6H), 6.50 (td, *J* = 7.9, 4.9 Hz, 6H), 6.41 (dt, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 6H), 3.54 - 3.50 (m, 28H), 3.47 (dt, *J* = 7.1, 5.2 Hz, 16H), 3.43 - 3.38 (m, 46H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

⁷Li-NMR (156 MHz; DMSO-d₆, brueckner mb-9eg-li): δ = 1.29, -1.59 ppm.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₉₆H₁₂₆Li₅O₄₈Ti₂⁺[M+Li⁺]: 2177.7172; gefunden: 2177.7159.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3476, 2870, 2162, 1676, 1592, 1558, 1444, 1352, 1295, 1253, 1214, 1064, 986, 947, 853, 803, 742, 680.

Na[Li₃(L9)₃Ti₂]:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L9** (0.50 mmol, 3.43 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.33 mol, 8.74 mg, 2 Äq.), Li₂CO₃ (0.13 mmol, 0.92 mg, 1.5 Äq.) und Na₂CO₃ (0.04 mmol, 0.44 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

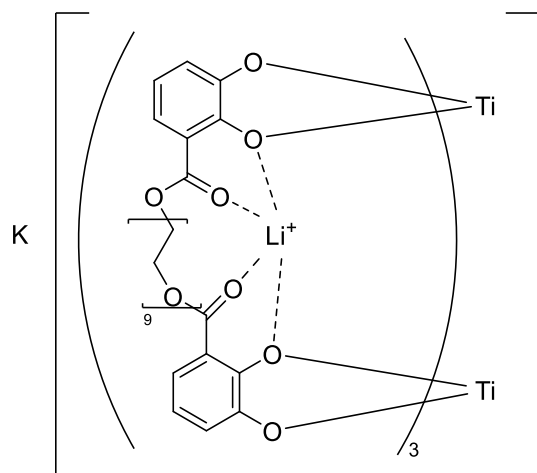
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Bruecker MB-284): δ = 7.14 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H), 6.97 (dd, *J* = 12.2, 8.2 Hz, 6H), 6.87 (t, *J* = 10.0 Hz, 13H), 6.50 (td, *J* = 7.8, 4.9 Hz, 6H), 6.41 (d, *J* = 7.4 Hz, 6H), 6.34 (q, *J* = 7.0, 6.1 Hz, 10H), 6.25 (d, *J* = 7.5 Hz, 10H), 4.37 - 4.29 (m, 7H), 4.28 - 4.17 (m, 24H), 3.75 - 3.64 (m, 36H), 3.57 (dq, *J* = 9.5, 4.7 Hz, 34H), 3.52 (s, 21H), 3.50 - 3.38 (m, 180H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

⁷Li-NMR (156 MHz; DMSO-d₆, Bruecker MB-284): δ =

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₉₆H₁₂₆Li₃Na₂O₄₈Ti₂⁺[M+Na]⁺: 2210.6682; gefunden: 2210.6694.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3490, 2872, 2160, 1970, 1675, 1590, 1559, 1445, 1292, 1250, 1210, 1091, 985, 947, 852, 801, 733, 670.

$K[Li_3(L9)_3Ti_2]$:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L9** (0.50 mmol, 3.43 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). $TiO(acac)_2$ (0.33 mol, 8.74 mg, 2 Äq.), Li_2CO_3 (0.13 mmol, 0.92 mg, 1.5 Äq.) und K_2CO_3 (0.04 mmol, 0.58 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

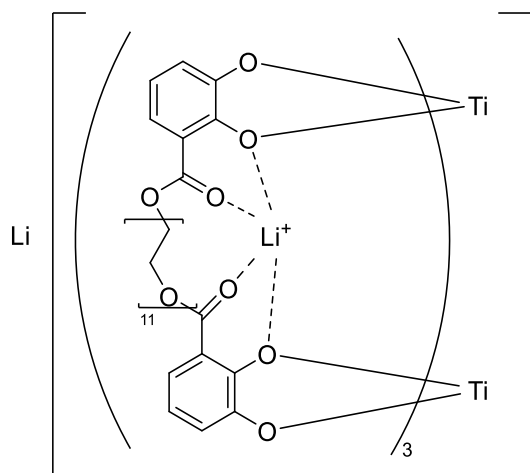
1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , Bruockner MB-285): δ = 7.13 (t, J = 9.5Hz, 1H), 6.92 - 6.75 (m, 4H), 6.32 (t, J = 7.9Hz, 3H), 6.23 (d, J = 7.4Hz, 3H), 4.32 (dd, J = 10.1, 5.2Hz, 2H), 4.26 (d, J = 26.8 Hz, 6H), 3.70 (s, 3H), 3.66 (t, J = 5.2 Hz, 6H), 3.52 - 3.25 (m, 66H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

7Li -NMR (156 MHz; DMSO- d_6 , Bruockner MB-285): δ = 1.29, -1.59 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für $C_{96}H_{126}Li_3K_2O_{48}Ti_2^+$ [$M+K^+$]: 2241.6084; gefunden: 2241.6160.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3446, 2870, 2163, 1971, 1667, 1580, 1554, 1373, 1342, 1270, 1212, 1091, 963, 803, 745, 669.

$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L11})_3\text{Ti}_2]$:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L11** (0.50 mmol, 2.46 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (0.33 mol, 8.74 mg, 2 Äq.) und Li_2CO_3 (0.25 mmol, 2.46 mg, 2 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

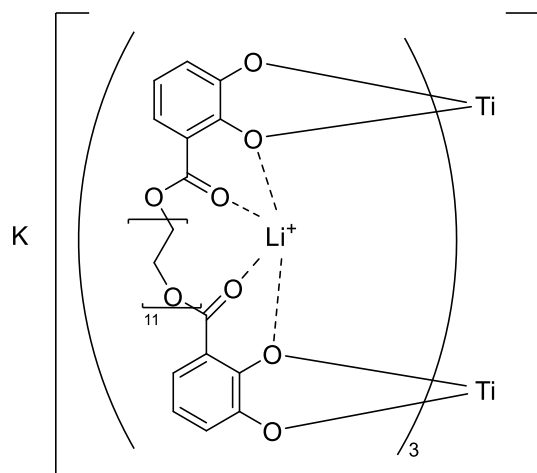
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6 , brueckner mb-11eg-li): $\delta = 7.06 - 6.93$ (m, 6H), 6.51 (tt, $J = 9.2, 4.9$ Hz, 6H), 6.43 (p, $J = 7.1$ Hz, 6H), 3.69 - 3.66 (m, 3H), 3.58 - 3.45 (m, 93H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

$^7\text{Li-NMR}$ (156 MHz; DMSO-d_6 , brueckner mb-11eg-li): $\delta = 1.23, -1.58$ ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für $\text{C}_{108}\text{H}_{150}\text{Li}_5\text{O}_{54}\text{Ti}_2^+[\text{M}+\text{Li}^+]$: 2441.87451; gefunden: 2441.87156.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3444, 2917, 2864, 2165, 1676, 1592, 1558, 1443, 1296, 1254, 1215, 1095, 987, 948, 854, 804, 743, 681.

$K[Li_3(L11)_3Ti_2]$:



Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **L11** (0.25 mmol, 19.36 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). $TiO(acac)_2$ (0.17 mol, 4.37 mg, 2 Äq.), Li_2CO_3 (0.13 mmol, 0.92 mg, 1.5 Äq.) und K_2CO_3 (0.04 mmol, 0.58 mg, 0.5 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , Bruockner MB-263): δ = 6.88 (d, J = 8.1 Hz, 6H), 6.36 - 6.30 (m, 6H), 6.23 (d, J = 7.4 Hz, 6H), 4.30 - 4.25 (m, 3H), 4.25 (s, 4H), 3.66 (q, J = 4.4, 4.0 Hz, 14H), 3.57 (ddd, J = 18.3, 7.7, 4.3 Hz, 15H), 3.52 - 3.46 (m, 17H), 3.46 - 3.39 (m, 110H) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

7Li -NMR (156 MHz; DMSO- d_6 , Bruockner MB-263): δ = 1.29, -1.59 ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für $C_{108}H_{150}Li_3K_2O_{54}Ti_2^+[M+K^+]$: 2506.7733; gefunden: 2506.7666.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3512, 2867, 2150, 2010, 1670, 1591, 1556, 1292, 1250, 1010, 970, 934, 851, 803, 743, 672.

27[Li₃(L5)₃Ti₂]

Synthese:

Der Komplex Li[Li₃(L5)₃Ti₂] (0.05 mmol, 82.14 mg, 1 Äq.) und L-Phenylalaninmethylesterhydrochlorid (0.017 mmol, 3.59 mg, 1 Äq.) wurden in DCM (5 ml) und 1 ml Methanol (1 ml) gelöst, und für 24h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde nicht erhalten.

28[Li₃(L5)₃Ti₂]

Synthese:

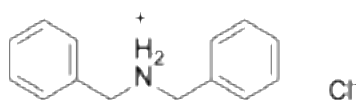
Der Komplex Li[Li₃(L5)₃Ti₂] (0.05 mmol, 82.14 mg, 1 Äq.) und L-Leucinmethylesterhydrochlorid (0.017 mmol, 3.03 mg, 1 Äq.) wurden in DCM (5 ml) und 1 ml Methanol (1 ml) gelöst, und für 24h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde nicht erhalten.

29[Li₃(L5)₃Ti₂]

Synthese:

Der Komplex Li[Li₃(L5)₃Ti₂] (0.05 mmol, 82.14 mg, 1 Äq.) und L-Prolinmethylesterhydrochlorid (0.017 mmol, 2.76 mg, 1 Äq.) wurden in DCM (5 ml) und 1 ml Methanol (1 ml) gelöst, und für 24h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde nicht erhalten.

Dibenzylammonium 31



Synthese:

Die Synthese erfolgte durch das Lösen von Dibenzylamin (10 mmol, 1.97 g) in 100 ml 2N HCl. Anschließend wurde das Gemisch für 4 h gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet (0.009 mol, 1.851 g, 93 %).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-108): δ = 4.20 (s, 4H), 7.39 – 7.53 (m, 10H), 9.19 (s, 2H) ppm.

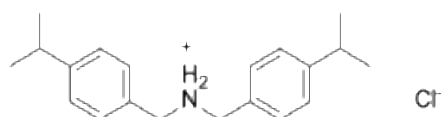
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-108): δ = 150.3, 128.8, 129.1, 130.0, 131.9.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₁₄H₁₆N⁺[M⁺]: 198.12773; gefunden: 198.12791.

Elementaranalyse: berechnet für C₁₄H₁₆N⁺: C: 71.94 %, H: 6.51 %, N: 5.99 %
gefunden: C: 71.66 %, H: 6.51 %, N: 6.01 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3039, 2910, 2787, 2736, 2598, 2367, 2112, 1957, 1900, 1822, 1640, 1569, 1496, 1455, 1426, 1341, 1287, 1212, 1154, 1089, 979, 744, 699.

Bis(4-isopropylbenzyl)ammonium 32



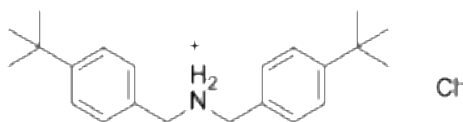
Synthese:

Eine Lösung aus p-Isopropylbenzaldehyd (1 mmol, 0.162 g, 1 Äq.) und p-Isopropylbenzylamin (1 mmol, 0.163 g, 1 Äq.) wurden in Toluol (50 ml) unter Rühren und Rückfluss für 19 h erhitzt. Das entstandene Wasser und das Lösungsmittel wurden abgetrennt, und das Produkt (p-Isopropylbenzylidene-p-isopropylbenzylamin (0.95 mmol, 0.264 g, 95 %) als gelbes Öl erhalten. Zu einer Lösung aus THF/MeOH (1:1) und dem Öl, wurde NaBH₄ hinzugegeben und gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 3 h wurde eine weitere Portion NaBH₄ hinzugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 18 h wurde die Lösung mit 6N HCl versetzt, die Lösung eingeeengt und der Rückstand mit 2.5N KOH und DCM gewaschen. Die wässrige Phase wurde weitere Male mit DCM gewaschen. Die organischen Phasen wurden gesammelt, mit H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, gefiltert und dann eingeeengt um dann Bis(p-isopropylbenzyl)amin (0.80 mmol, 0.227 g, 85 %) zu erhalten. Bis(p-isopropylbenzyl)amin wurde dann in 6N HCl für 24 h erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand filtriert und über MgSO₄ getrocknet um die Titelverbindung als weißes Pulver (0.80 mmol, 0.227 g, 85 %) zu erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner MB-139-A): δ = 1.15 (d, 12H), 2.79 – 2.86 (septet, 2H), 3.79 (s, 2H), 7.22 (d, 4 H), 7.42 (d, 4H), 10.15 (s, 2H) ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für $C_{20}H_{28}N^+[M^+]$: 282.22162; gefunden: 282.22231

Bis(4-(tert-butyl)benzyl)ammonium 33



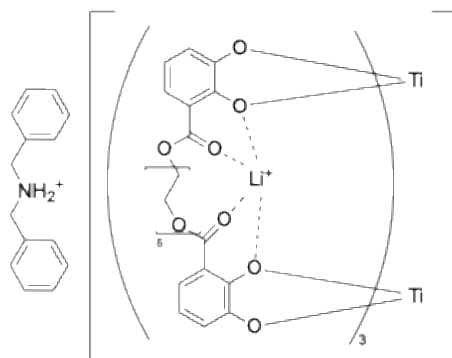
Synthese:

Eine Lösung aus p-tert-Butylbenzaldehyd (0.6 mmol, 0.097 g, 1 Äq.) und p-tert-Butylbenzylamin (0.6 mmol, 0.098 g, 1 Äq.) wurden in Toluol unter Rühren und Rückfluss für 19 h erhitzt. Das entstandene Wasser und das Lösungsmittel wurden abgetrennt. Die Lösung wurde heiß abfiltriert und dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt um p-tert-Butylbenzyliden-p-tert-butylbenzylamin (0.53 mmol, 0.165 g, 90 %) als gelbliches Öl zu erhalten. Zu einer Lösung aus THF/MeOH (1:1) und dem Öl, wurde $NaBH_4$ hinzugegeben und gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wurde eine weitere Portion $NaBH_4$ hinzugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 27.5 h wurde die Lösung mit 6N HCl versetzt, die Lösung eingeeengt und der Rückstand mit 2.5N KOH und DCM gewaschen. Die wässrige Phase wurde weitere Male mit DCM gewaschen. Die organischen Phasen wurden gesammelt, mit H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, gefiltert, eingeeengt um dann Bis(p-tert-butylbenzyl)amin (0.46 mmol, 0.143 g, 87 %) zu erhalten. Bis(p-tert-butylbenzyl)amin wurde dann in 12N HCl für 22 h erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand filtriert und über $MgSO_4$ getrocknet um die Titelverbindung als weißes Pulver (0.43 mmol, 0.135 g, 95 %) zu erhalten.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, Bruecker MB-132-2): δ = 1.22 (s, 18H), 3.79 (s, 4H), 7.37 – 7.39 (s, 4H), 7.44 – 7.46 (s, 4H), 10.15 (s, 2H) ppm.

ESI-MS: m/z : berechnet für $C_{22}H_{32}N^+[M+H^+]$: 310.25293; gefunden: 310.25208.

DBA[Li₃(L5)₃Ti₂]



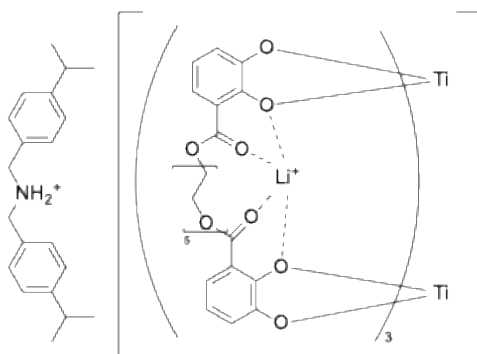
Synthese:

Die Synthese erfolgte durch das Lösen von Komplex Li[Li₃(L5)₃Ti₂] (0.006 mmol, 0.012 g, 1 Äq.) in 4 ml Lösungsmittel (CDCl₃: CD₃CN 3:1) und der Zugabe von **31** (0.01 mmol, 0.003 g, 1.6 Äq.).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Bruecker MB-263): δ = 2.94 – 2.98 (m), 3.04 – 3.07 (m), 4.02 – 4.04 (m), 6.46 – 6.52 (m), 7.06 (dd), 7.09 (dd), 7.34 – 7.36 (m), 7.52 (dd) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₁₀₀H₁₁₀Li₃O₃₆Ti₂N₂⁺[M+DBA⁺]: 2032.63054; gefunden: 2032.62292.

iso-DBA[Li₃(L5)₃Ti₂]



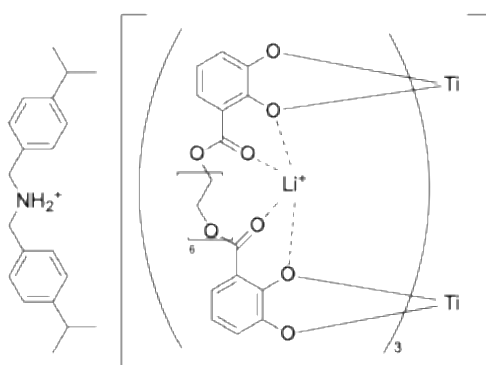
Synthese:

Die Synthese erfolgte durch das Lösen von Komplex Li[Li₃(L5)₃Ti₂] (0.01 mmol, 0.016 g, 1 Äq.) in 4 ml Lösungsmittel (CDCl₃: CD₃CN 3:1) und der Zugabe von **32** (0.016 mmol, 0.005 g, 1.6 Äq.).

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN, Bruecker MB-263): δ = 0.80 – 0.85 (m), 1.16 (d), 2.85 (sept), 2.95 – 2.98 (dt), 3.03 – 3.07 (m), 3.95 (s), 4.01 – 4.05 (m), 4.23 (t), 4.44 (s), 4.58(s), 5.07 (s), 6.46 – 6.52 (m), 7.05 (dd), 7.09 (dd), 7.20 (d), 7.42 (d) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

ESI-MS: *m/z*: berechnet für C₁₁₂H₁₁₃₄Li₃O₃₆Ti₂N₂⁺[M+isoDBA]: 2200.81834; gefunden: 2200.81637.

iso-DBA[Li₃(L6)₃Ti₂]



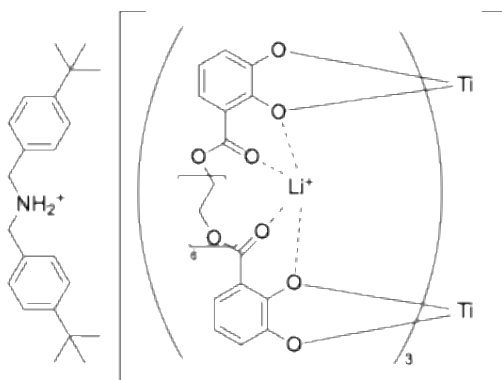
Synthese:

Die Synthese erfolgte durch das Lösen von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L6})_3\text{Ti}_2]$ (0.01 mmol, 0.017 g, 1 Äq.) in 4 ml Lösungsmittel (CDCl_3 : CD_3CN 3:1) und der Zugabe von **32** (0.016 mmol, 0.0049 g, 1.6 Äq.).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3CN , Brueckner MB-263): $\delta = 0.79 - 0.85$ (m), 1.16 (d), 2.85 (sept), 3.02 – 3.08 (m), 3.95 (m), 4.42 (s), 4.58 (s), 6.45 – 6.53 (m), 7.04 – 7.07 (dt), 7.21 (d), 7.42 (d), 9.47 (s) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

ESI-MS: m/z : berechnet für $\text{C}_{118}\text{H}_{146}\text{Li}_3\text{O}_{39}\text{Ti}_2\text{N}_2^+[\text{M}+\text{isoDBA}]^+$: 2332.89698; gefunden: 2200.81637.

tert-DBA[Li₃(L6)Ti₂]

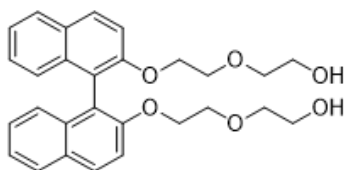


Synthese:

Die Synthese erfolgte durch das Lösen von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L6})_3\text{Ti}_2]$ (0.01 mmol, 0.017 g, 1 Äq.) in 4 ml Lösungsmittel (CDCl_3 : CD_3CN 3:1) und der Zugabe von **33** (0.0016 mmol, 0.0049 g, 1.6 Äq.).

ESI-MS: m/z : berechnet für $\text{C}_{122}\text{H}_{154}\text{Li}_3\text{O}_{39}\text{Ti}_2\text{N}^+[\text{M}+\text{tert-DBA}]^+$: 2388.95958; gefunden: 2388.94615.

(R)-2,2'-(((1,1'-Binaphthyl]-2,2'-diylbis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-1-ol) **34**



Synthese:

Es wurde (R)-(+)-1,1'-Bi-2-naphthol **34** (429 mg, 1.50 mmol, 1.0 Äq.), 2-(2-Chloroethoxy)ethanol **35** (561 mg, 0.50 ml, 4.50 mmol, 3.0 Äq.) sowie K₂CO₃ (622 mg, 4.50 mmol, 3.0 Äq.) in DMF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei 125°C für 48 h gerührt. Das Gemisch wurde mit Ethylacetat versetzt und nacheinander mit Wasser (75 ml), 2 M NaOH (75 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (75 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (SiO₂, 3:0.1 Ethylacetat: Methanol) gereinigt, um die Titelverbindung **6** (370 mg, 0.80 mmol, 53%) als gelblich ölige Substanz zu erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Bruecker_MBJMR9nS1): δ = 7.95 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.34 (m, 2H), 7.22 (m, 2H), 7.15 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 4.17-4.13 (m, 2H), 4.03-3.99 (m, 2H), 3.53-3.49 (m, 2H), 3.45 – 3.38 (m, 6H), 3.23 – 3.15 (m, 4H), 2.96 (s, 1H), 2.89 (s, 1H) ppm.

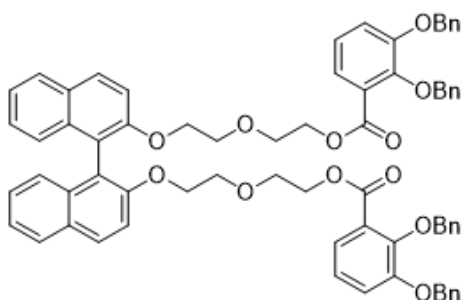
¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, Bruecker_MBJMR9nS1): δ = 154.4, 134.2, 129.6, 129.5, 128.0, 126.5, 125.6, 123.9, 120.7, 116.1, 72.5, 70.0, 69.7, 61.7 ppm.

ESI-MS (al-mb-jm10d2): m/z: berechnet für C₂₈H₃₀NaO₆⁺ ([M+Na]⁺): 485.19346; gefunden: 485.19417. m/z: berechnet für C₂₈H₃₀KO₆⁺ ([M+K]⁺): 501.16740; gefunden: 501.16746.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3860, 3413, 3056, 2928, 2871, 2493, 2325, 2162, 2097, 2000, 1916, 1731, 1664, 1620, 1591, 1506, 1456, 1354, 1327, 1243, 1127, 1064, 980, 934, 868, 809, 750, 669.

Elementar-Analyse Theoretische Werte für C₂₈H₃₀O₆: C: 72.71%, H: 6.54%; gefundene Werte: C: 70.18%, H: 6.48%.

(((1,1'-Binaphthyl)-2,2'-diylbis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl) bis(2,3-bis(benzyloxy)benzoat) 39



Synthese:

39 wurde mittels Steglichveresterung hergestellt. Hierfür wurde Verbindung **37** mit 2,3Bis(benzyloxy)benzoesäure **24** (802 mg, 2.40 mmol, 3.0 Äq.), EDC (460 mg, 2.40 mmol, 3.0 Äq.) und DMAP (97.0 mg, 0.80 mmol, 1.0 Äq.) versetzt und in DCM (50 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h gerührt und daraufhin das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (SiO₂, 3:1 Ethylacetat: Pentan) gereinigt, um die Titelverbindung (465 mg, 0.42 mmol, 53%) als gelblich ölige Substanz zu erhalten.

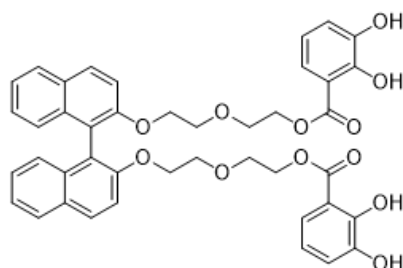
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Bruockner_MBJMR9nscf1): δ = 7.86 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 7.80 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.40 (m, 8H), 7.37 - 7.32 (m, 8H), 7.30 - 7.27 (m, 4H), 7.26 - 7.24 (m, 5H), 7.19 (t, J = 8.5 Hz, 2H), 7.15 (s, 1H), 7.14 (s, 1H), 7.11 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.10 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.02 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 5.11 (s, 4H), 5.05 (s, 4H), 4.05 - 3.93 (m, 9H), 3.38 (t, J = 4.7 Hz, 4H), 3.16 - 3.05 (m, 4H) ppm.

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, Bruockner_MBJMR9nscf1): δ = 137.8, 136.7, 134.2, 129.5, 128.7, 128.5, 128.3, 128.2, 127.9, 127.7, 127.1, 126.43, 125.6, 123.6, 123.1, 118.1, 115.7, 75.6 ppm.

ESI-MS (al-mb-jmr4n5c1): m/z: berechnet für C₇₀H₆₂NaO₁₂⁺ ([M+Na]⁺): 1117.41335; gefunden: 1117.41456 (100%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3448, 3061, 3033, 2939, 2875, 2326, 2162, 2807, 1905, 1726, 1620, 1587, 1502, 1459, 1372, 1257, 1133, 1083, 1046, 980, 918, 858, 808, 748, 697.

(((1,1'-Binaphthyl)-2,2'-diylbis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl) bis(2,3-dihydroxybenzoat) **41**



Synthese:

Für die Herstellung des Liganden **41** wurde **39** in DCM (50 ml) gelöst, mit Pd/C (12 wt% Pd auf C, 53 mg) versetzt und unter H₂-Atmosphäre bei Raumtemperatur für 48 h gerührt. Um das endgültige Produkt **41** (293 mg, 0.40 mmol, 98%) als zähe, milchig weiße Substanz zu erhalten, wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_mbjmr96sc): δ = 10.79 (s, 1H), 7.90 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.77 (t, 1H), 7.39 – 7.26 (m, 5H), 7.26 – 7.24 (m, 2H), 7.21 (m, 1H), 7.19 – 7.13 (m, 3H), 7.11 – 7.06 (m, 2H), 6.78 – 6.72 (m, 2H), 5.64 (s, 1H), 5.30 (s, 1H), 4.29 (t, J = 4.8 Hz, 1H), 4.18 – 4.06 (m, 3H), 3.99 (m, 4H), 3.70 (t, J = 4.7 Hz, 1H), 3.60 – 3.54 (m, 1H), 3.50 (m, 2H), 3.43 (t, J = 4.6 Hz, 1H), 3.20 – 3.10 (m, 2H), 3.07 – 2.95 (m, 1H), 2.79 (q, J = 6.5 Hz, 1H) ppm.

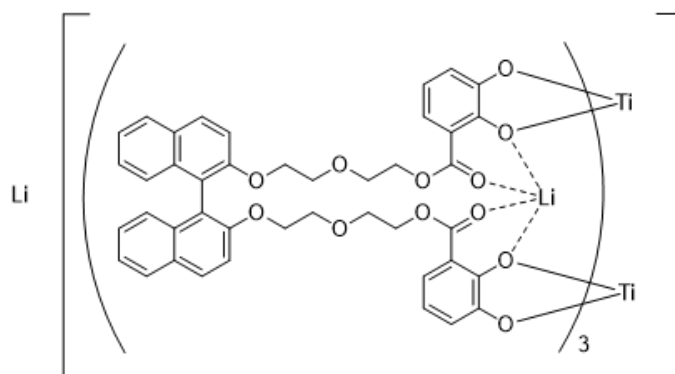
¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_mbjmr96sc): δ = 169.9, 154.1, 145.0, 134.0, 129.4, 129.0, 128.2, 127.8, 126.3, 125.4, 124.9, 123.8, 120.8, 120.5, 119.8, 119.1, 115.6, 115.4, 112.4, 109.8, 70.2, 69.9, 69.7, 69.4, 69.0, 69.6, 64.4 ppm.

ESI-MS (al-mb-jmr4nesc): m/z: berechnet für C₄₂H₃₇O₁₂⁻ ([M-H⁺]): 733.22905; gefunden: 733.22623 (100%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3629, 3422, 3184, 3056, 2927, 2871, 2737, 2347, 2155, 2074, 1967, 1897, 1724, 1670, 1619, 1592, 1505, 1467, 1375, 1301, 1263, 1129, 1070, 1038, 971, 870, 843, 808, 749, 695.

Elementar-Analyse Theoretische Werte für C₄₂H₃₈O₁₂: C: 68.66%, H: 5.21%; gefundene Werte: C: 69.34%, H: 5.71%

Li[Li₃(**41**)₃Ti₂]



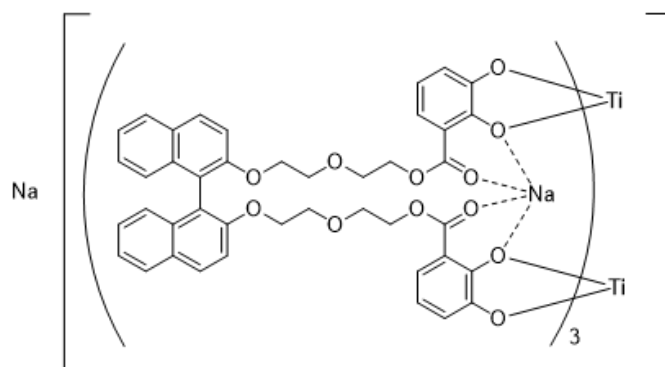
Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **41** (0.05 mmol, 36.7 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.03 mmol, 2.4 mg, 2 Äq.) und Li₂CO₃ (0.03 mmol, 2.4 mg, 2 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

ESI-MS (al-mb-jmk2): m/z: berechnet für C₁₂₆H₁₀₂Li₃O₃₆Ti₂⁻ [M-Li⁺]: 2308.72055; gefunden: 2308.54969. m/z: berechnet für C₁₂₆H₁₀₂KLi₄O₃₆Ti₂⁺ [(M+K)⁺]: 2353.53815; gefunden: 2353.54688.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3363, 3060, 2926, 2160, 1989, 1904, 1680, 1622, 1593, 1507, 1445, 1379, 1296, 1253, 1217, 1135, 1064, 979, 859, 808, 745, 683.

Na₄[(41)₃Ti₂]



Synthese:

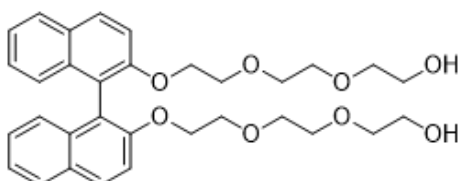
Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **41** (0.05 mmol, 36.7 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.03 mmol, 8.6 mg, 2 Äq.) und Na₂CO₃ (0.03 mmol, 3.5 mg, 2 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMF-d₇, Brueckner_MBJMK3nd): δ = 7.77 – 7.56 (m, 2H), 7.39 – 7.20 (m, 5H), 7.10 – 6.86 (m, 5H), 6.41 – 6.28 (m, 4H), 4.34 – 4.11 (m, 5H), 3.95 (s, 2H), 3.50 (s, 49H), 3.00 – 2.88 (m, 13H), 2.84 – 2.70 (m, 14H), 2.02 (d, J = 48.7 Hz, 1H), 1.75 – 1.52 (m, 2H) ppm.

ESI-MS (al-mb-jmk3): m/z: berechnet für C₁₂₆H₁₀₂Na₃O₃₆Ti₂⁻ [M-Na⁺]: 2355.40803; gefunden: 2355.46146. m/z: berechnet für C₁₂₆H₁₀₂Na₅O₃₆Ti₂⁺ [(M+Na)⁺]: 2401.45927; gefunden: 2401.44562.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3363, 3059, 2923, 2163, 2038, 1901, 1687, 1622, 1591, 1507, 1447, 1358, 1286, 1253, 1216, 1130, 1059, 977, 857, 805, 744, 671.

2,2'-((((([1,1'-Binaphthyl]-2,2'-diylbis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-1-ol) 38



Synthese:

(R)-(+)-1,1'-Bi-2-naphthol **34** (286 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.), 2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethan-1-ol **36** (505 mg, 0.44 ml, 3.00 mmol, 3.0 Äq.) und K₂CO₃ (415 mg, 3.00 mmol, 3.0 Äq.) wurden in DMF (40 ml) gelöst und 48 h bei 125°C gerührt. Das Gemisch wurde mit Ethylacetat versetzt und nacheinander mit Wasser (75 ml), 2 M NaOH (75 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (75 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (SiO₂, 3:0.1 Ethylacetat: Methanol) gereinigt. Die Titelverbindung **36** (149 mg, 0.27 mmol, 27%) wurde als gelblich ölige Substanz erhalten.

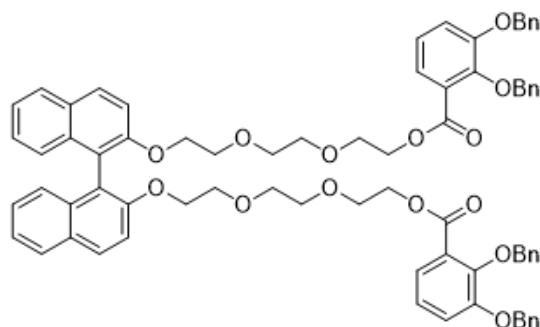
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_MBJM10ns1): δ = 7.93 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.85 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.32 (m, 2H), 7.22 (m, 2H), 7.15 (s, 1H), 7.14 (s, 1H), 4.16-4.12 (m, 2H), 4.09-4.06 (m, 2H), 3.63 (m, 4H), 3.51 (m, 2H), 3.48 – 3.43 (m, 6H), 3.26 (t, J = 4.5 Hz, 4H), 3.17 (m, 2H), 3.12 – 3.08 (m, 2H), 2.96 (s, 1H), 2.88 (s, 1H) ppm.

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_MBJM10ns1): δ = 154.2, 134.1, 129.4, 129.3, 127.8, 126.3, 125.5, 123.7, 120.5, 115.6, 72.3, 70.6, 70.2, 69.9, 69.7, 61.6 ppm.

ESI-MS (al-mb-jmr10s1): m/z: berechnet für C₃₂H₃₈NaO₈⁺ ([M+Na]⁺): 573.24589; gefunden: 573.24298 (100%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3423, 3056, 2871, 2326, 2159, 1940, 1732, 1664, 1620, 1591, 1506, 1456, 1353, 1328, 1243, 1065, 982, 938, 870, 810, 750, 681.

((((([1,1'-Binaphthyl]-2,2'-diylbis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis-(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl)bis(2,3-bis(benzyloxy)benzoat) 40



Synthese:

40 wurde mittels Steglichveresterung hergestellt. Hierfür wurde das Produkt **38** mit 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure (153 mg, 0.458 mmol, 3.0 Äq.), EDC (88 mg, 0.458 mmol, 3.0 Äq.) sowie DMAP (19 mg, 0.153 mmol, 1.0 Äq.) versetzt, in DCM (50 ml) gelöst und 48 h gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde abschließend mittels Säulenchromatographie (SiO₂, 3:1 Ethylacetat: Pentan) gereinigt. Die Titelverbindung **40** (128 mg, 0.11 mmol, 40%) wurde als gelblich ölige Substanz erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Bruockner_MBJMR10nSc): δ = 7.87 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.80 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.43 (m, 10H), 7.37 – 7.32 (m, 12H), 7.29 – 7.27 (m, 6H), 7.20 – 7.16 (m, 3H), 7.12 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.05 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 5.11 (d, J = 10.6 Hz, 9H), 4.32 (t, J = 5.7 Hz, 4H), 3.54 (t, J = 6.1 Hz, 4H), 3.41 (m, 4H), 3.15 (m, 4H), 3.06 (m, 2H), 3.00 (m, 2H) ppm.

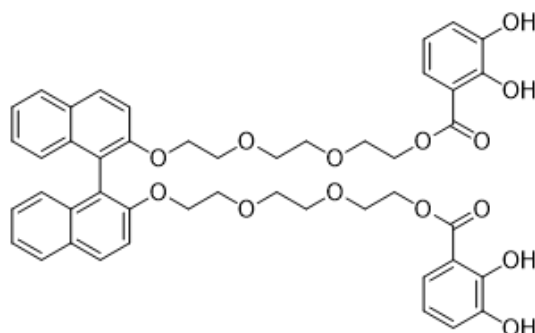
¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, Bruockner_MBJMR10nSc): δ = 166.1, 154.3, 152.8, 148.3, 137.6, 136.6, 134.0, 129.3, 128.8, 128.5, 128.1, 127.8, 127.5, 126.9, 126.2, 125.5, 124.5, 123.9, 123.6, 122.9, 75.5, 71.3, 70.4, 69.9, 69.5, 68.8 ppm.

ESI-MS (al-mb-jmr10nsc): m/z: berechnet für C₇₄H₇₀NaO₁₄⁺ ([M+Na]⁺): 1205.46578; gefunden: 1205.46143.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3062, 3033, 2930, 2874, 2341, 2162, 1813, 1722, 1619, 1584, 1500, 1459, 1374, 1259, 1132, 1083, 1046, 980, 917, 861, 809, 747, 697.

Elementar-Analyse Theoretische Werte für C₇₄H₇₀O₁₄: C: 75.11%, H: 5.96%. Gefundene Werte: C: 74.60%, H: 5.99%.

(((([1,1'-Binaphthyl]-2,2'-diylbis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis-(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl))bis(2,3-dihydroxybenzoat) 42



Synthese:

Das Reaktionsgemisch **40** wurde zunächst entschützt, indem es mit Palladium auf Kohle (12 wt% Pd auf C, 15 mg) versetzt, in DCM (50 ml) gelöst und unter H₂-Atmosphäre für 48 h gerührt wurde. Daraufhin wurde das Gemisch filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, um die Titelverbindung **42** (70 mg, 0.09 mmol, 84%) als zähe, milchig weiße Substanz zu erhalten.

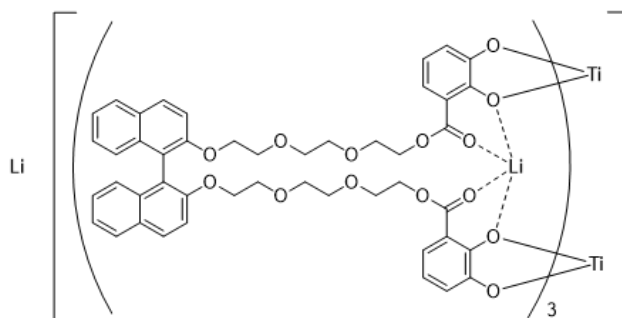
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_mbjmr7esc2): δ = 10.97 (s, 1H), 7.89 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.47 – 7.28 (m, 16H), 7.21 – 7.17 (m, 2H), 7.13 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.04 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.71 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.18 (d, 4H), 4.40 – 4.36 (m, 3H), 3.60 (m, 3H), 3.50 – 3.39 (m, 4H), 3.22 (m, 3H), 3.09 (m, 3H) ppm.

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_mbjmr7esc2): δ = 171.2, 154.3, 152.7, 136.8, 134.1, 136.8, 129.3, 128.6, 127.9, 127.4, 126.3, 125.5, 123.7, 122.0, 119.7, 118.4, 115.5, 112.9, 71.3, 70.5, 69.9, 69.6, 68.6, 64.5 ppm.

ESI-MS (al-mb-jmr7nesc): m/z: berechnet für C₄₆H₄₅O₁₄⁻ ([M-H⁺]): 821.28148; gefunden: 821.27738.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060, 2873, 2162, 1725, 1671, 1617, 1589, 1502, 1458, 1379, 1242, 1129, 1082, 1047, 983, 865, 839, 810, 747, 697.

Li[Li₃(**42**)₃Ti₂]



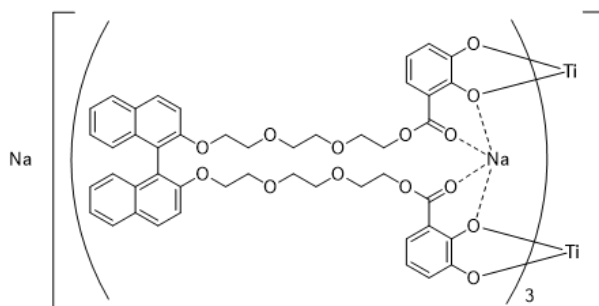
Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **42** (0.05 mmol, 41.1 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.03 mmol, 8.6 mg, 2 Äq.) und Li₂CO₃ (0.03 mmol, 2.4 mg, 2 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Bruecker_MBJMK5): δ = 10.99 (s, 3H), 7.99 – 7.88 (d, 4H), 7.83 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.50 – 7.27 (m, 34H), 7.20 (m, 4H), 7.14 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.08 – 7.02 (m, 5H), 6.79 – 6.69 (m, 4H), 5.21 – 5.06 (m, 11H), 4.52 (s, 1H), 4.49 – 4.24 (m, 7H), 4.23 – 4.00 (m, 8H), 3.98 – 3.80 (m, 3H), 3.77 – 3.35 (m, 18H), 3.30 – 3.18 (m, 8H), 3.10 (m, 8H) ppm.

ESI-MS: m/z: berechnet für C₁₃₈H₁₂₆Li₅O₄₂Ti₂⁺ [M+Li⁺]: 2585.74773; gefunden: 2585.73462.

Na₄[(42)₃Ti₂]



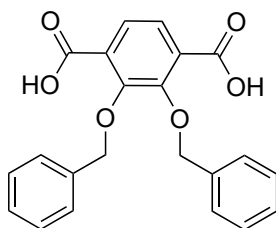
Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **42** (0.004 mmol, 3.0 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.004 mmol, 1 mg, 2 Äq.) und Na₂CO₃ (0.009 mmol, 1.0 mg, 6 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_MBJMK6): δ = 11.00 (d, 3H), 8.01 – 7.77 (m, 8H), 7.55 – 7.28 (m, 33H), 7.24 – 7.17 (m, 5H), 7.17 – 7.11 (m, 5H), 7.08 - 7.02 (m, 5H), 6.79 – 6.69 (m, 3H), 5.22 – 5.00 (m, 10H), 4.52 (s, 1H), 4.42 – 4.30 (m, 3H), 4.16 (m, 2H), 4.12 – 3.98 (m, 6H), 3.95 (s, 7H), 3.71 – 3.58 (m, 8H), 3.53 (m, 2H), 3.49 – 3.38 (m, 9H), 3.35 (m, 2H), 3.32 – 3.02 (m, 14H) ppm.

ESI-MS: m/z: berechnet für C₁₃₈H₁₂₆Na₄O₄₂Ti₂⁻ [M-Na⁺]: 2619.63812; gefunden: 2619.25931.

Synthese von 2,3-Bis(benzyloxy)terephthalsäure **44**

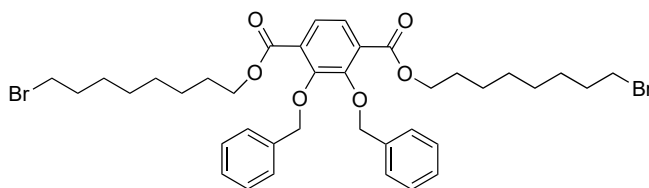


2,3-Dihydroxyterephthalsäure **43** (1.45 g; 7.33 mmol; 1 Äq.) wurde mit Benzylbromid **26** (8.70 ml; 12.53 g; 73.3 mmol; 10 Äq.) und K₂CO₃ (4.05 g; 29.32 mmol; 4 Äq.) in 100

ml Aceton gelöst. Die Reaktion wurde für 72 h bei 60 °C refluxiert. Nach dem Abkühlen wurde das Kaliumcarbonat abfiltriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde in 140 mL Methanol, 10 mL H₂O gelöst. Hinzugegeben wurde NaOH (6.00 g; 0.15 mmol; 6.80 Äq.) und die Reaktion wurde für 3 h refluxiert. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 200 mL H₂O versetzt und mit n-Hexan (3x150 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit konz. HCl auf pH = 1 angesäuert. Die Titelverbindung wurde nach Filtration als farbloser Feststoff erhalten (1.518 g, 4.01 mmol, 54%).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_MB-NP01) δ (ppm) = 7.92 (s, 2H); 7.39 (m, 10H), 5.29 (s, 4H).

Synthese von Bis(8-bromooctyl) 2,3-bis(benzyloxy)terephthalat **46**



Synthese:

2,3-Bis(benzyloxy)terephthalsäure **43** (400 mg; 1.057 mmol; 1 Äq) und 8-Bromooctan-1-ol **45** (1.326 g; 6.342 mmol; 6 Äq) wurden mit 4-Dimethylaminopyridin (129 mg; 1.057 mmol; 1 Äq.) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (492 mg; 3.171 mmol; 3 Äq.) in 40 mL DCM gelöst. Die Reaktion wurde für 48h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgte durch eine Säulenchromatographie mit n-Pentan/Et₂O (1:1). Die Titelverbindung wurde als leicht gelbliches Öl mit einer Ausbeute von 0.374 g (47%; 0.492 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_MB-NP25a1) δ = 7.53 (s, 2H), 7.42 – 7.39 (m, 4H), 7.35 – 7.30 (m, 6H), 5.12 (s, 4H), 4.27 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H), 3.41 – 3.38 (m, 4H), 1.71 – 1.65 (m, 4H), 1.55 (s, 2H), 1.45 – 1.26 (m, 22H) ppm.

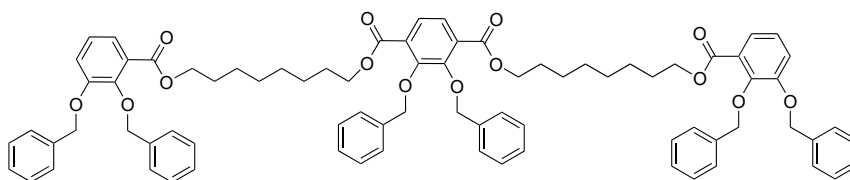
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, Brueckner_MB-NP25a1) δ = 165.43; 152.69; 136.82; 130.54; 128.53; 128.35; 128.11; 125.45; 76.31; 65.59; 33.94; 32.73; 29.03; 28.59; 28.53; 28.04; 25,86 ppm.

ESI-MS (positives ESI-FTMS, MeOH, angesäuert, al-mb-np25a1): m/z : Berechnet für $C_{38}H_{48}Br_2NaO_6^+$ ($[M+Na]^+$): 783.16894; gefunden: 783.17208

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3864, 3442, 3063, 3032, 2929, 2858, 2325, 2086, 1723, 1604, 1563, 1457, 1430, 1368, 1280, 1230, 1147, 1000, 907, 846, 739, 697.

Elementaranalyse: berechnet für $C_{38}H_{48}Br_2O_6$: C: 60.01%; H: 6.36%; gefunden: C: 61.75%; H: 6.86%.

Synthese von Bis(8-((2,3-bis(benzyloxy)benzoyl)oxy)octyl) 2,3-bis(benzyloxy)terephthalat 47



Synthese:

Bis(8-bromooctyl) 2,3-bis(benzyloxy)terephthalat **46** (374 mg; 0.492 mmol, 1 Äq.) und 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **24** (658 mg; 1.967 mmol, 4 Äq.) wurden in 100 mL Aceton gelöst. Hinzugegeben wurde Kaliumcarbonat (204 mg; 1.475 mmol, 3 Äq.) und die Reaktion wurde für 24 h bei 60 °C gerührt. Das Kaliumcarbonat wurde abfiltriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Es erfolgte weitere Aufreinigung über Säulenchromatographie mit n-Pentan/Et₂O (10:1). Die Titelverbindung wurde mit einer Ausbeute von 356 mg (57%; 0,281 mmol) als weißer Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_MB-NP29a) δ = 7.53 (s, 2H), 7.45 – 7.26 (m; 30H), 7.36 – 7.34 (m, 2H), 7.14 (m, 2H), 7.09 – 7.05 (m, 4H), 5.14 – 5.10 (m, 12H), 4.28 – 4.22 (m, 8H), 1.70 – 1.62 (m, 8H), 1.39 – 1.23 (m, 24H) ppm.

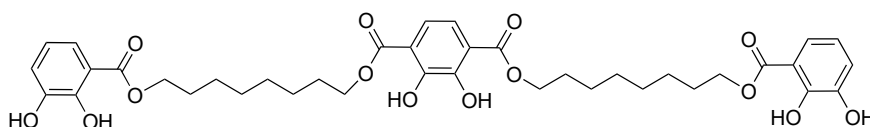
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, Brueckner_MB-NP29a) δ (ppm) = 166.45; 165.43; 152.76; 152.68; 148.16; 137.53; 136.83; 136.56; 130.53; 128.56; 128.37; 128.21; 128.06; 127.83; 127.51; 125.46; 123.95; 122.73; 117.75; 76.30; 75.56; 71.24; 65.62; 65.24; 29.12; 28.62; 28.55; 25.94; 25.89 ppm.

ESI-MS (positives ESI-FTMS, MeOH, angesäuert, al-mb-np29): m/z : Berechnet für $C_{80}H_{82}NaO_{14}^+$ ($[M+Na]^+$): 1289.55968; gefunden: 1289.56262.

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3444, 3064, 3032, 2931, 2858, 2161, 2016, 1970, 1720, 1580, 1460, 143, 1372, 1263, 1148, 1081, 1027, 910, 848, 812, 745, 696.

Elementaranalyse: berechnet für C₈₀H₈₂O₁₄: C: 75.81%; H: 6.52%; gefunden: C: 75.85%; H: 6.491%.

Synthese von Bis(8-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)octyl) 2,3-dihydroxyterephthalat 48



Synthese:

Bis(8-((2,3-bis(benzyloxy)benzoyl)oxy)octyl) 2,3-bis(benzyloxy)terephthalat **47** (356 mg; 0.281 mmol; 1 Äq.) wurde in einen Schlenk-Kolben gegeben. Dazu wurde 80 mL DCM und 12 gew.% Palladium auf Kohle (43 mg) gegeben. Der Kolben wurde evakuiert und mit H₂ Gas gefüllt. Die Mischung wurde für zwei Tage bei Raumtemperatur rühren gelassen. Danach wurde die Mischung filtriert und das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Die Titelverbindung wurde mit einer Ausbeute von 152 mg (74%; 0.209 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, brueckner_mb-np44): δ = 11.00 – 10.96 (m, 4H), 7.36 (dd; J = 8.1; 1.5 Hz; 2H), 7.30 (s, 2H), 7.10 (dd; J = 7.9; 2.1 Hz; 2H), 6.79 (t; J = 8.0 Hz; 2H), 5.63 (s, 2H), 4.39 – 4.31 (m, 8H), 1.82 – 1.74 (m, 8H), 1.49 – 1.41 (m, 8H), 1.41 – 1.35 (m, 8H) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, brueckner_mb-np44): δ (ppm) = 120.47; 118.16; 113.80; 65.57; 46.23; 32.84; 29.05; 28.46; 25.82 ppm.

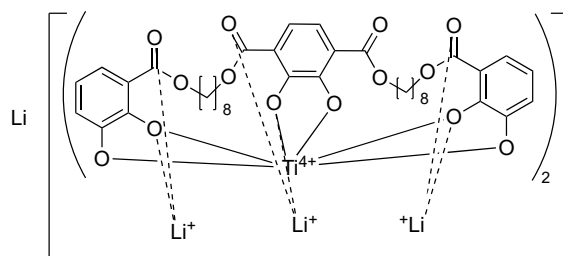
ESI-MS (positives ESI-FTMS, MeOH, angesäuert, al-mb-np-44): m/z : Berechnet für C₃₈H₄₆NaO₁₄⁺ ([M+Na]⁺): 749.27798; gefunden: 749.27897; Berechnet für C₃₈H₄₆KO₁₄⁺ ([M+K]⁺): 765.25191; gefunden: 765.25286.

ESI-MS (negatives ESI-FTMS, MeOH, angesäuert, al-mb-np-44): m/z : Berechnet für C₃₈H₄₅O₁₄⁻ ([M-H]⁻): 725.28148; gefunden: 725.28334.

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3543, 3478, 3110, 2933, 2856, 2160, 2025, 1942, 1670, 1625, 1465, 1430, 1401, 1367, 1314, 1261, 1216, 1161, 1070, 1008, 972, 922, 839, 755, 723.

Elementaranalyse: berechnet für C₃₈H₄₆O₁₄: C: 62.80%; H: 6.38%; gefunden: C: 63.40%; H: 6.72%.

Li[Li₃(**48**)₂Ti₂]

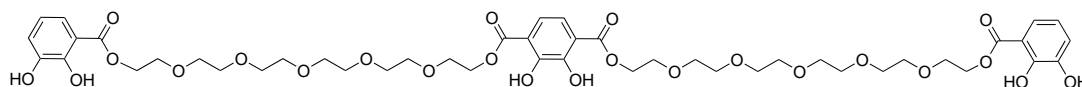


Synthese:

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **48** (0.05 mmol, 36.3 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.05 mmol, 13.1 mg, 3 Äq.) Li₂CO₃ (0.05 mmol, 3.7 mg, 3 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

ESI-MS (positives ESI-FTMS, MeOH, al-mb-np16): *m/z*: Berechnet für C₇₆H₈₀Li₅O₂₈Ti₂⁺ ([M+Li]⁺): 1571,45898; gefunden: 1571,46216.

Synthese von Bis(1-(2,3-dihydroxyphenyl)-1-oxo-2,5,8,11,14,17-hexaoxonadecan-19-yl) 2,3-dihydroxyterephthalat **54**



Synthese:

Bis(1-(2,3-bis(benzyloxy)phenyl)-1-oxo-2,5,8,11,14,17-hexaoxonadecan-19-yl) 2,3-bis(benzyloxy)terephthalat **52** (221 mg; 0.143 mmol; 1 Äq.) wurde in einen Schlenk-Kolben gegeben. Dazu wurde 40 ml DCM und 12 gew.% Palladium auf Kohle (12 mg) gegeben. Der Kolben wurde evakuiert und mit H₂ Gas gefüllt. Die Mischung wurde für zwei Tage bei Raumtemperatur rühren gelassen. Danach wurde die Mischung filtriert und das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Die Titelverbindung wurde mit einer Ausbeute von 74 mg (51%; 0.074 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_MB-NP40a): δ = 10.86 – 10.76 (m, 4H), 7.44 (s, 2H), 7.41 (dd; *J* = 8.0; 1.4 Hz; 2H), 7.15 (dd; *J* = 7.9; 1.5 Hz; 2H), 6.83 (t; *J* = 8.0 Hz; 2H), 5.67 (s, 2H), 4.57 – 4.47 (m, 8H), 3.76 – 3.59 (m, 40H) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, Brueckner_MB-NP40a): δ = 159.29; 124.30; 118.62; 71.28; 70.81; 70.32; 68.42; 64.89 ppm.

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3526, 2870, 2582, 1875, 1663, 1465, 1347, 1301, 1225, 1139, 1072, 942, 885, 835, 750, 688.

Elementaranalyse: berechnet für C₄₆H₆₂O₂₄: C: 55.31%; H: 6.26%; gefunden: C: 54.46%; H: 4.964%.

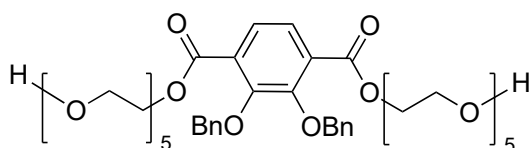
Komplexierung von Bis(1-(2,3-dihydroxyphenyl)-1-oxo-2,5,8,11,14,17-hexaoxonadecan-19-yl) 2,3-dihydroxyterephthalat

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **54** (0.0285 mmol, 26.0 mg, 3 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.046 mmol, 12.1 mg, 3 Äq.) Li₂CO₃ (0.046 mmol, 3.4 mg, 3 Äq.) wurden hinzugegeben und für 24 h bei

Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3427, 2923, 2870, 2527, 2163, 2076, 1999, 1910, 1675, 1619, 1565, 1445, 1379, 1299, 1210, 1150, 1065, 971, 867, 813, 746, 675.

Synthese von Bis(14-hydroxy-3,6,9,12-tetraoxatetradecyl) 2,3-bis(benzyloxy)terephthalat **49**

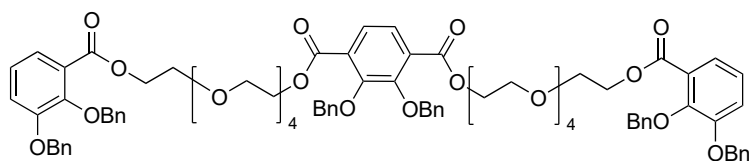


Synthese:

2,3-Bis(benzyloxy)terephthalsäure **44** (378 mg; 1,00 mmol; 1 Äq) und Pentaethylenglykol **10** (0.714 g; 3.00 mmol; 3 Äq) wurden mit 4-Dimethylaminopyridin (122 mg; 1.00 mmol; 1 Äq.) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (465 mg; 3 mmol; 3 Äq.) in 40 mL DCM gelöst. Die Reaktion wurde für 48h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch mit DCM/MeOH (20:1). Die Titelverbindung wurde als leicht gelbliches Öl mit einer Ausbeute von 0.116 g (14%; 0.142 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6 , Brueckner_MB194): δ = 7.68 (s, 2H), 7.41 – 7.38 (m, 4H), 7.37 – 7.33 (m, 6H), 5.07 (s, 2H), 4.39 – 4.32 (m, 4H), 3.42 – 3.39 (m, 36H) ppm.

Synthese von Bis(1-(2,3-bis(benzyloxy)phenyl)-1-oxo-2,5,8,11,14-pentaoxahexadecan-16-yl) 2,3-bis(benzyloxy)terephthalat 51



Synthese:

Bis(14-hydroxy-3,6,9,12-tetraoxatetradecyl) 2,3-bis(benzyloxy)terephthalat **49** (0.082 mg; 0.10 mmol; 1 Äq.) und 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **24** (0.10 mg; 0.30 mmol; 3 Äq.) wurden mit 4-Dimethylaminopyridin (0.012 mg; 0.10 mmol; 1 Äq.) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (0.047 mg; 0.30 mmol; 3 Äq.) in 40 mL DCM gelöst. Die Reaktion wurde für 48h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch mit EtOAc/n-Pentan (4:1). Die Titelverbindung wurde als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 0.059 g (40%) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_MB-NP23a1): δ = 7.79 (d; J = 2.2 Hz; 4H), 7.50 – 7.27 (m, 30H), 7.27 (s, 2H), 7.22 – 7.04 (m, 2H), 5.28 – 5.09 (m, 12H), 4.44 (m, 8H), 3.77 – 3.56 (m, 32H) ppm.

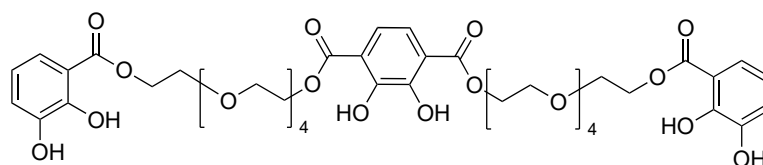
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, Brueckner_MB-NP23a1): δ = 164.54; 152.79; 136.77; 130.26; 129.00; 128.36; 126.56; 76.51; 70.98; 70.55; 70.47; 68.52; 64.11 ppm.

ESI-MS (positives ESI-FTMS, MeOH, angesäuert, al-mb-np23a1): m/z : Berechnet für C₈₄H₉₄KNO₂₂²⁺ ([M+K+NH₄]²⁺): 753.79468; gefunden: 753.34750.

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3432, 3066, 3033, 2951, 2898, 2322, 2164, 2083, 1950, 1721, 1580, 1457, 1429, 1359, 1266, 1234, 1137, 1036, 994, 930, 859, 807, 750, 693.

Elementaranalyse: berechnet für C₈₄H₉₀O₂₂: C: 69.50%; H: 6.25%; gefunden: C: 68.23%; H: 6.497%.

Synthese von Bis(1-(2,3-dihydroxyphenyl)-1-oxo-2,5,8,11,14-pentaoxahehexadecan-16-yl) 2,3-dihydroxyterephthalat **53**

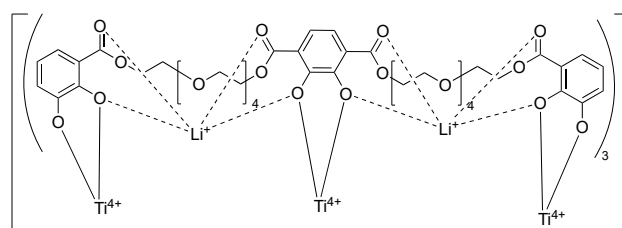


Synthese:

Bis(1-(2,3-bis(benzyloxy)phenyl)-1-oxo-2,5,8,11,14-pentaoxahehexadecan-16-yl) 2,3-Bis(benzyloxy)terephthalat **51** (59 mg; 0.040 mmol; 1 Äq.) wurde in einen Schlenk-Kolben gegeben. Dazu wurde 40 mL DCM und 12 gew.% Palladium auf Kohle (7 mg) gegeben. Der Kolben wurde evakuiert und mit H₂ Gas gefüllt. Die Mischung wurde für zwei Tage bei Raumtemperatur rühren gelassen. Danach wurde die Mischung filtriert und das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Die Titelverbindung wurde mit einer Ausbeute von 26 mg (70%; 0.028 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Bruecker_MB-NP32): δ = 10.64 (s, 4H), 7.51 (s, 2H), 7.41 – 7.34 (m, 2H), 7.12 – 7.05 (m, 2H), 6.80 – 6.74 (m, 2H), 5.29 (s, 2H), 4.52 – 4.49 (m, 8H), 3.80 – 3.54 (m, 32H) ppm.

[Li₆(**53**)₃Ti₃]:

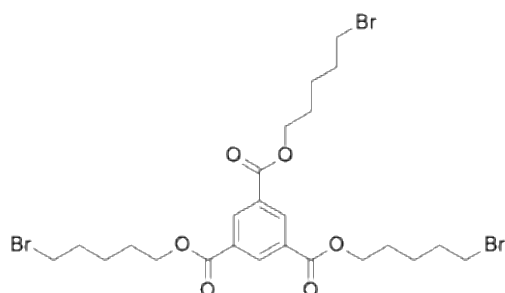


Synthese:

Es wurden Bis(1-(2,3-dihydroxyphenyl)-1-oxo-2,5,8,11,14-pentaoxahehexadecan-16-yl) 2,3-dihydroxyterephthalat **53** (26.0 mg; 0.0285 mmol; 3 Äq.), TiO(acac)₂ (7.5 mg; 0.0285 mmol, 3 Äq.) und Li₂CO₃ (2.1 mg; 0.0285 mmol; 3 Äq.) in einen 100 mL Kolben gegeben. Dazu wurden 24 mL DCM und 10 mL Methanol gegeben und die Mischung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert und über Nacht abdampfen gelassen.

ESI-MS (positives ESI-FTMS, MeOH, al-mb-np-36): *m/z*: Berechnet für $C_{126}H_{145}Li_6O_{66}Ti_3^+$ ($[M+H]^+$): 2900.74166; gefunden: 2900.86546.

Tris(5-bromopentyl) benzen-1,3,5-tricarboxylat **57**



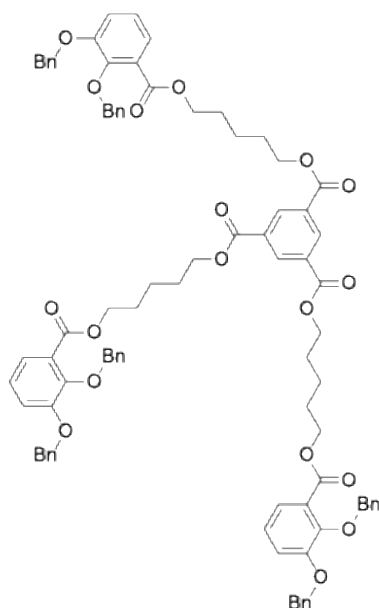
Synthese:

1,3,5-Tricarboxybenzylsäure **55** (1,210 mg; 1,00 mmol; 1 Äq.) wurde zusammen mit 1,5-Dibrompentan **56** (2; 1,38 mg; 0,82 ml; 6,00 mmol; 6 Äq.) und Kaliumcarbonat (829 mg; 6,00 mmol; 6 Äq.) in 50 ml trockenem DMF gelöst, 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Pentan:EtOAc = 10:1). Die Zielverbindung wurde als gelbliches Öl erhalten (190 mg; 29 %).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, brueckner mb-mh-09-1.10) δ = 8.85 (s, 3H), 4.41 (t, J = 6.6 Hz, 6 H), 3.46 (t, J = 6.7 Hz, 6 H), 1.96 (m, 6H), 1.86 (m, 6H), 1.64 (m, 6H) ppm.

MS (positives ESI-FTMS, MEOH, al-mb-mh-06): *m/z*: für $C_{24}H_{33}Br_3O_6K^+$ ($[M+K]^+$) berechnet: 694.94384; gefunden: 696.94296.

Tris(5-((2,3-bis(benzyloxy)benzoyl)pentyl) benzen-1,3,5- tricarboxylat **58**



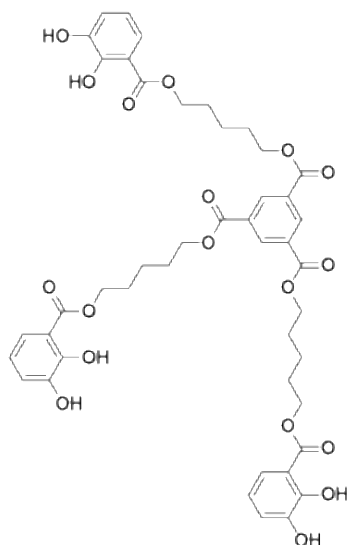
Synthese:

57 (2,0 mmol; 1,304 g; 1 Äq.) wurde mit 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **24** (12,0 mmol; 4,01 g; 6 Äq.) und K_2CO_3 (12,0 mmol; 1,66 g; 6 Äq.) in trockenem DMF 24 Stunden gerührt, anschließend abfiltriert und unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch (Pentan:EtOAc = 10:1) gereinigt. Die Titelverbindung wurde als gelbliches Öl erhalten (2,175 g, 77%).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, brueckner_mb-mh-15-9) δ = 8.79 (s, 3H), 7.38-7.02 (m, Integral durch Überlagerungen nicht genau bestimmbar), 4.27 (d, J = 7.1 Hz, 13 H), 1.74 (m, 17H), 1.50 (m, 7H), 1.19 (m, 7H) ppm.

MS (positives ESI-FTMS, MEOH, al-mb-mw-15-9): m/z: für $C_{87}H_{84}O_{18}Na^+$ ($[M+Na]^+$) berechnet: 1439.55554; gefunden: 1439.55042.

Tris(5-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)pentyl) benzen-1,3,5- tricarboxylat 59



Synthese:

58 (1,5 mmol, 2,174 g, 1 Äq.) wurde in DCM mit 10 Gew.-% Pd/C 48 h in einer Wasserstoffatmosphäre gerührt und anschließend abfiltriert. Die Titelverbindung wurde als gelbliches Öl erhalten (1,2 g, 80 %).

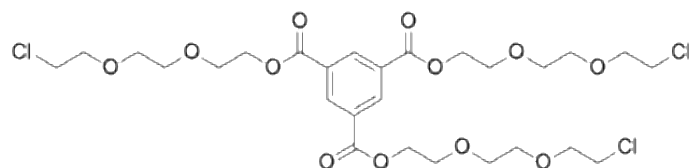
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, brueckner_mb-mh-18) δ = 11.35 (br, 3H), 10.90 (s, 3H), 8.81 (s, 3H), 7.42 (m, 3H), 7.31 (m, 2H), 7.08 (m, 6H), 4.38 (m, 13 H), 1.87 (m, 13H), 1.60 (m, 7H) ppm.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, brueckner mb-mh-18d.26) δ = 10.47 (s, 3H), 9.36 (s, 3H), 8.63 (s, 3H), 7.23 (m, 3H), 7,18 (m, 3H), 6.99 (m, 6H), 4.34 (m, 13 H), 1.80 (m, 13H), 1.54 (m, 6H) ppm.

¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, brueckner mb-mh-18d.24) δ = 172.45, 169.59, 164.07, 150.41, 149.61, 146.06, 145.91, 133.32, 131.14, 120.68, 119.93, 119.36, 118.78, 118.54, 113.12, 112.95, 65.27, 64.93, 27.58, 27.53, 21.92 ppm.

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3084, 2932, 2345, 2090, 1994, 1919, 1724, 1662, 1465, 1385, 1305, 1233, 1157, 1097, 979, 837, 750, 667.

Tris(2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethyl benzen-1,3,5- tricarboxylat 61



Synthese:

55 (1,00 mmol, 210 mg, 1 Äq.) wurde mit **60** (8,6 mmol, 1,01 g, 0,87 ml, 6 Äq.) und EDC (12 mmol, 1,86 g, 12 Äq.) sowie DMAP (6,6 mmol, 806 mg, 6,6 Äq.) 48 h bei Raumtemperatur in DCM gerührt. Anschließend wird die Mischung abfiltriert, das Lösungsmittel durch verminderten Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (EtOAc: n-Pentan 1:2) aufgereinigt.

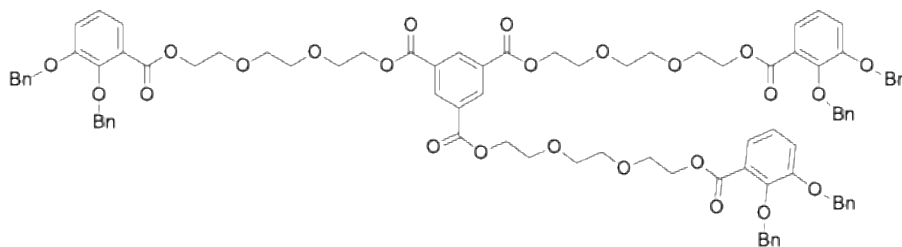
Die Titelverbindung wurde als gelbliches Öl erhalten (0,660 mg, 100%)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner MB-MH-07P) δ = 8.87 (s, 3H), 4.53 (m, 6H), 3.86 (m, 6 H), 3.60-3.78 (m) ppm.

MS (negatives ESI-FTMS, MEOH, al-mb-mh-07p): m/z: für C₂₇H₃₉Cl₃O₁₈Na⁻ ([9+Cl]⁻) berechnet: 697.11716; gefunden: 697.11835.

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3449, 2872, 2327, 2163, 2089, 1727, 1607, 1450, 1356, 1297, 1239, 1112, 927, 886, 816, 741, 663.

Tris(2-(2-(2-((2,3-bis(benzoyloxy)oxy)ethoxy)ethoxy)ethyl) benzen-1,3,5- tricarboxylat 62



Synthese:

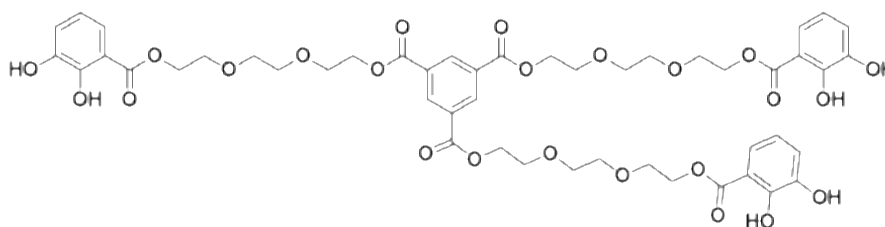
60 (0,001 mol, 662 mg, 1 eq.) wurde zusammen mit 2,3-Bis(benzoyloxy)benzoesäure **24** (0,006 mol, 2,00 g, 6 eq.) und K₂CO₃ (0,006 mol, 830 mg, 6 eq.) 24 h in trockenen

DMF gerührt und anschließend säulenchromatographisch (EtOAc: n-Pentan: MeOH; 1: 4: 0,15) aufgereinigt.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_MB_MH-12-5) δ = 8.86 (s, 3H), 7.45-7.07, 4.53 (m, 8 H), 3.86 (m, 8H), 3.74-3.60 (m,) ppm.

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_MB_MH-12-5) δ = 165.04, 134.94, 131.28, 129.36, 128.90, 128.68, 128.34, 128.19, 127.87, 127.64, 124.09, 123.02, 118.10, 71.52, 70.78, 69.21, 64.81, 42.87, 36.61, 31.55, 25.45 ppm.

Tris(2-(2-(2-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)ethoxy)ethoxy)ethyl) benzen-1,3,5-tricarboxylat 62



Synthese:

61 (0,77 mmol, 1,2 g, 1 eq.) wird in DCM mit 10 Gew.-% Pd/C 48 h in einer Wasserstoffatmosphäre gerührt und anschließend abfiltriert. Die Titelverbindung wurde als gelbliches Öl erhalten (276 mg, 35%).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_MB-MH-16) δ = 10.70 (br, 1H), 8.83 (s, 3H), 7.52 – 6.76(m, 7H), 4.54 (m, 9 H), 3.88 – 3.61 (m) ppm.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-MH-16-D) δ = 10.37 (s, 1H), 9.41 (s, 1H), 9.25 (s, 2H) 8.69 (s, 5H), 7.70 (m, 3H), 7,24 (m, 3H), 6.99 (m, 3H), 6.81 (m, 3H), 4.48 (m, 10 H), 3.80 – 3.33 (m,) ppm.

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, Brueckner_MB-MH-16) δ = 172.79, 165.07, 149.45, 145.14, 134.92, 131.23, 131.05, 128.96, 121.38, 120.90, 120.46, 120.21, 119.43, 119.30, 112.01, 72.56, 71.54, 71.47, 70.91, 70.78, 70.49, 70.45, 69.25, 69.02, 66.37, 64.80,64.48,61.89, 42.86, 42.82, 35.11 ppm.

¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-MH-16-D) δ = 164.13, 133.61, 131.12, 119.94, 118.47, 72.35, 70.53, 69.80, 69.65, 68.20, 64.81, 43.50 ppm.

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3855, 3433, 2871, 2323, 2109, 1994, 1914, 1725, 1671, 1609, 1467, 1379, 1236, 1116, 1036, 932, 838, 739, 665.

Li[Li₃(59)₃Ti₂]

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **59** (0.028 mmol, 25.00 mg, 1 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.028 mol, 7.80 mg, 1 Äq.), Li₂CO₃ (0.028 mmol, 0.21 mg, 1 Äq./ 0.042 mmol, 0.32 mg, 1.5 Äq./ 0.057 mmol, 0.57 mg, 2 Äq. wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-MH-19) δ = 8.65 (s, 3H), 7.95 (m, 3H), 7.24 - 6.20 (m), 4.30 - 4.13 (m, 9 H), 1.59 - 0.86 (m) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

⁷Li-NMR (156 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-MH-19) δ = 1.21, -1.47 ppm.

Li[Li₃(63)₃Ti₂]

Die Komplexierung erfolgte durch das Lösen des Liganden **63** (0.028 mmol, 25.00 mg, 1 Äq.) in DCM (1 ml/mg) und Methanol (0.4 ml/mg). TiO(acac)₂ (0.028 mol, 7.80 mg, 1 Äq.), Li₂CO₃ (0.028 mmol, 0.21 mg, 1 Äq./ 0.042 mmol, 0.32 mg, 1.5 Äq./ 0.057 mmol, 0.57 mg, 2 Äq. wurden hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff (Ausbeute = Quantitativ) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-MH-17) δ = 8.65 (s, 3H), 7.72 - 7.67 (m, 1H), 6.86 - 6.20 (m), 4.20 (m, 1 H), 1.64 - 0.73 (m) ppm. Nicht aufgeführte Signale überschneiden sich und können nicht zugeordnet werden.

⁷Li-NMR (156 MHz, DMSO-d₆, Brueckner MB-MH-17) δ = 1.22, -1.16 ppm.

5 Literatur:

- [1] J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 89–112.
- [2] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 871–892.
- [3] S. M. So, K. Moozeh, A. J. Lough, J. Chin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 829-832.
- [4] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39,3348-3391.
- [5] M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3284-3287.
- [6] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131-5133.
- [7] F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 68-69.
- [8] M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 1304–1319.
- [9] J. D. Watson, F. H. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737–738.
- [10] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017–7036.
- [11] E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2564–2571.
- [12] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1021–1027.
- [13] J. M. Lehn, *Science* **1985**, 227, 849–856.
- [14] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron* **1973**, 29, 1647–1658.
- [15] D. J. Cram, T. Kaneda, G. M. Lein, R. C. Helgeson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 948b.
- [16] D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6752–6754.

- [17] D. J. Cram, J. M. Cram, *Science* **1974**, *183*, 803–809.
- [18] K. P. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1985**, *127*, 1–76.
- [19] A. Wada, A. Suyama, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1986**, *47*, 113–157.
- [20] W. Kabsch, C. Sander, *Biopolymers* **1983**, *22*, 2577–2637.
- [21] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737–738.
- [22] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1951**, *37*, 205–211.
- [23] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457–3498.
- [24] J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1987**, *84*, 2565–2569.
- [25] M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2134–2137.
- [26] J. Xu, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2878–2882.
- [27] R. C. Scarrow, D. L. White, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6540–6546.
- [28] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1490–1492.
- [29] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 996–998.
- [30] M. Albrecht, C. Riether, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 829–832.
- [31] Frisch, H. L.; Wasserman, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789.
- [32] Breault, G. A.; Hunter, C. A.; Mayers, P. C. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5265.
- [33] Forgan, R. S.; Sauvage, J.-P.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5434.
- [34] Li, S.; Huang, J.; Cook, T. R.; Pollock, J. B.; Kim, H.; Chi, K.-W.; Stang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2084.

- [35] Li, S.; Huang, J.; Zhou, F.; Cook, T. R.; Yan, X.; Ye, Y.; Zhu, B.; Zheng, B.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5908.
- [36] Yang, W.; Li, Y.; Liu, H.; Chi, L.; Li, Y. *Small* **2012**, *8*, 504. (8) Harrison, I. T.; Harrison, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723.
- [37] Harrison, I. T.; Harrison, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723.
- [38] Amabilino, D. B.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725.
- [39] Asakawa, M.; Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Belohradsky, M.; Gandolfi, M. T.; Kocian, O.; Prodi, L.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Venturi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 302.
- [40] Schalley, C. A.; Weilandt, T.; Brüggemann, J.; Vögtle, F. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *248*, 141.
- [41] Nepogodiev, S. A.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1959.
- [42] Chambron, J.-C.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12378.
- [43] Sambrook, M. R.; Beer, P. D.; Lankshear, M. D.; Ludlow, R. F.; Wisner, J. A. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 1529.
- [44] Hañni, K. D.; Leigh, D. A. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1240.
- [45] Xue, Z.; Mayer, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3274
- [46] Li, Z.-T. *Chin. J. Org. Chem.* **2000**, *20*, 655.
- [47] Hmadeh, M.; Fang, L.; Trabolsi, A.; Elhabiri, M.; Albrecht-Gary, A.-M.; Stoddart, J. F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3422
- [48] Belowich, M. E.; Valente, C.; Smaldone, R. A.; Friedman, D. C.; Thiel, J.; Cronin, L.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5243.
- [49] Harada, A.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5974

- [50] Liu, Y.; Saha, S.; Vignon, S. A.; Flood, A. H.; Stoddart, J. F. *Synthesis*, **2005**, 3437
- [51] Share, A. I.; Parimal, K.; Flood, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1665.
- [52] Credi, A.; Balzani, V.; Langford, S. J.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2679.
- [53] Yamauchi, A.; Sakashita, Y.; Hirose, K.; Hayashita, T.; Suzuki, I. *Chem. Commun.* **2006**, 4312.
- [54] Saha, S.; Leung, K. C.-F.; Nguyen, T. D.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 685.
- [55] Benniston, A. C.; Harriman, A.; Lynch, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5275.
- [56] Leigh, D. A.; Lusby, P. J.; Slawin, A. M. Z.; Walker, D. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4557.
- [57] Kay, E. R.; Leigh, D. A.; Zerbetto, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 72.
- [58] Balzani, V.; Clemente-Leoń, M.; Credi, A.; Ferrer, B.; Venturi, M.; Flood, A. H.; Stoddart, J. F. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 1178.
- [59] Badjić, J. D.; Balzani, V.; Credi, A.; Silvi, S.; Stoddart, J. F. *Science* **2004**, *303*, 1845.
- [60] Chatterjee, M. N.; Kay, E. R.; Leigh, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4058.
- [61] Frisčić, T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3493.
- [62] Davis, J. J.; Orłowski, G. A.; Rahman, H.; Beer, P. D. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 54.
- [63] Deng, H. X.; Olson, M. A.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 439.

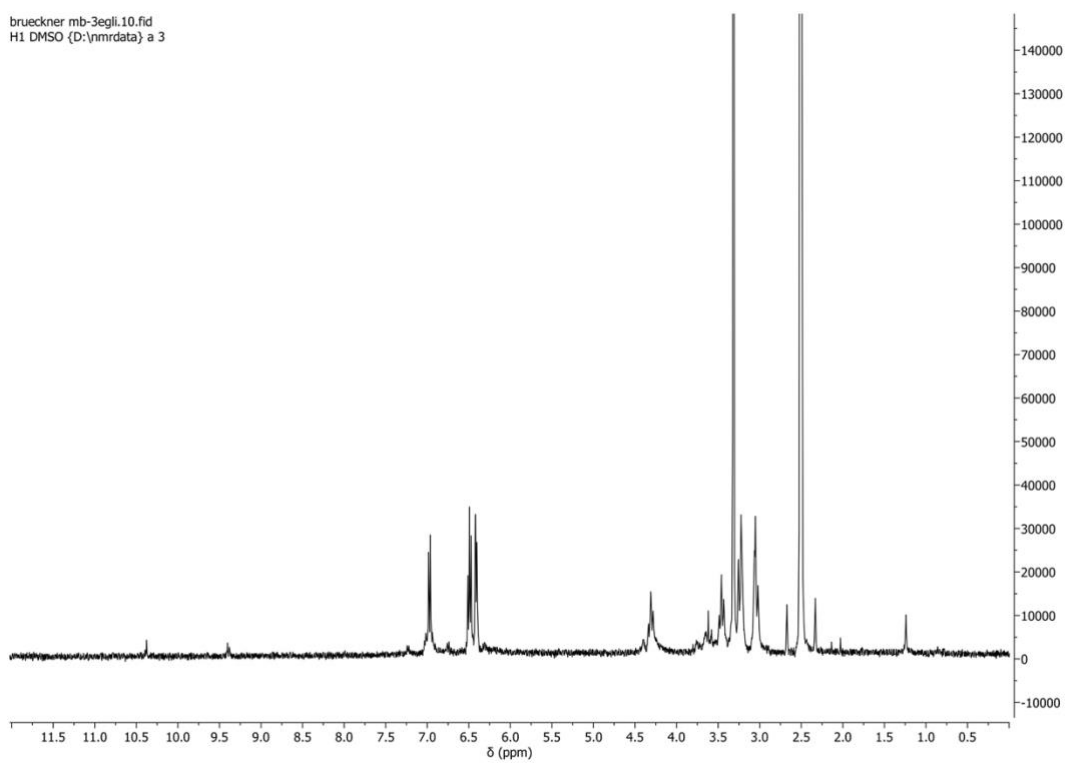
- [64] Coronado, E.; Gaviña, P.; Tatay, S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1674.
- [65] Huang, F.; Gibson, H. W. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 982.
- [66] Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Chambron, J.-C.; Guillerez, S.; Coudret, C. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (5), 1735–1758.
- [67] Sauvage, J.-P.; Dietrich-Buchecker, C. *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots: A Journey Through the World of Molecular Topology*; Wiley-VCH: Weinheim, **1999**.
- [68] Ashton, P. R. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10641–10651.
- [69] Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (19), 3348–3391.
- [70] Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L. *Nature* **1999**, *401*, 152–155.
- [71] Nobel Media AB. *The Nobel Prize in Chemistry 2016 – Scientific Background*.
- [72] Yan, X.; Wang, F.; Zheng, B.; Huang, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6042.
- [73] Yang, L.; Liu, X.; Tan, X.; Yang, H.; Wang, Z.; Zhang, X. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 323.
- [74] Appel, E. A.; del Barrio, J.; Loh, X. J.; Scherman, O. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6195.
- [75] de Greef, T. F. A.; Meijer, E. W. *Nature* **2008**, *453*, 171.
- [76] Ikkala, O.; ten Brinke, G. *Science* **2002**, *295*, 2407.
- [77] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495–2496.
- [78] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021–1027.
- [79] J. D. Badjić, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2288–2289.

- [80] J. D. Badjic, *Science* **2004**, 303, 1845–1849.
- [81] G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2723–2750.
- [82] G. W. Gokel, L. J. Barbour, S. L. D. Wall, E. S. Meadows, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 127–154.
- [83] C. Mevissen, Diss. RWTH Aachen University, Aachen.
- [84] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17, 522–524.
- [85] P.R. Ashton, I. Baxter, M.C.T. Fyfe, F.M. Raymo, N. Spencer, J.F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Am. Soc.* **1998**, 120, 2297 – 2307.
- [86] P. M. V. Prof. Vincenzo Balzani, Prof. Alberto Credi, *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld, Second Edition*, **2008**.
- [87] S. Matsukawa, K. Mikami, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 815–816.
- [88] K. Mikami, M. Shimizu, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1021–1050.
- [89] S. Kubik, *Supramolecular Chemistry. From Concepts to Applications*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2021**.
- [90] P. Wu, Y. Wu, J. Zhang, Z. Lu, M. Zhang, X. Chen, L. Yuan, *Chin. J. Chem.* **2017**, 35, 1037.
- [91] M. Albrecht, X. Chen, D. Van Craen, *Chem. Eur. J* **2019**, 4265-4273.
- [92] C. Mevissen, A. C. N. Kwamen, L. Himmel, X. Chen, M. Brückner, S. Huda, C. Göb, J. Jenniches, I. Opperl, J. S. Ward, K. Rissanen, M. Albrecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 32, 5161-5172.

6 Anhang

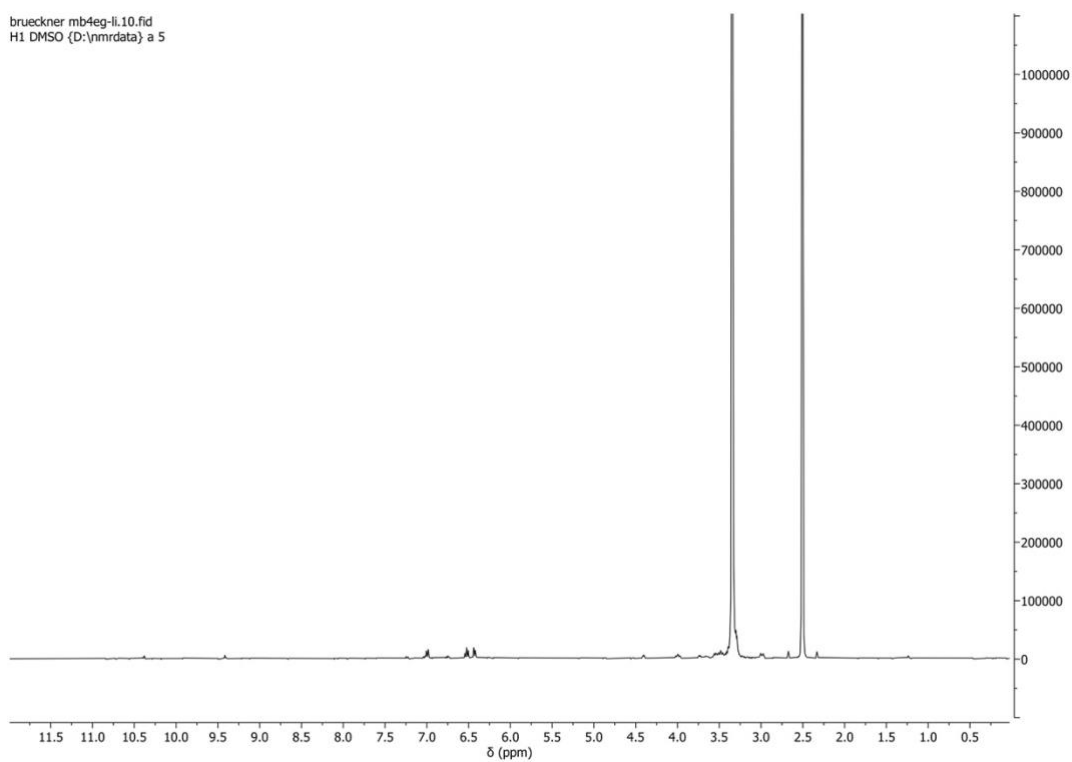
Li[Li₃(L3)₃Ti₂]:

brueckner mb-3egli.10.fid
H1 DMSO (D:\nmrdata) a 3



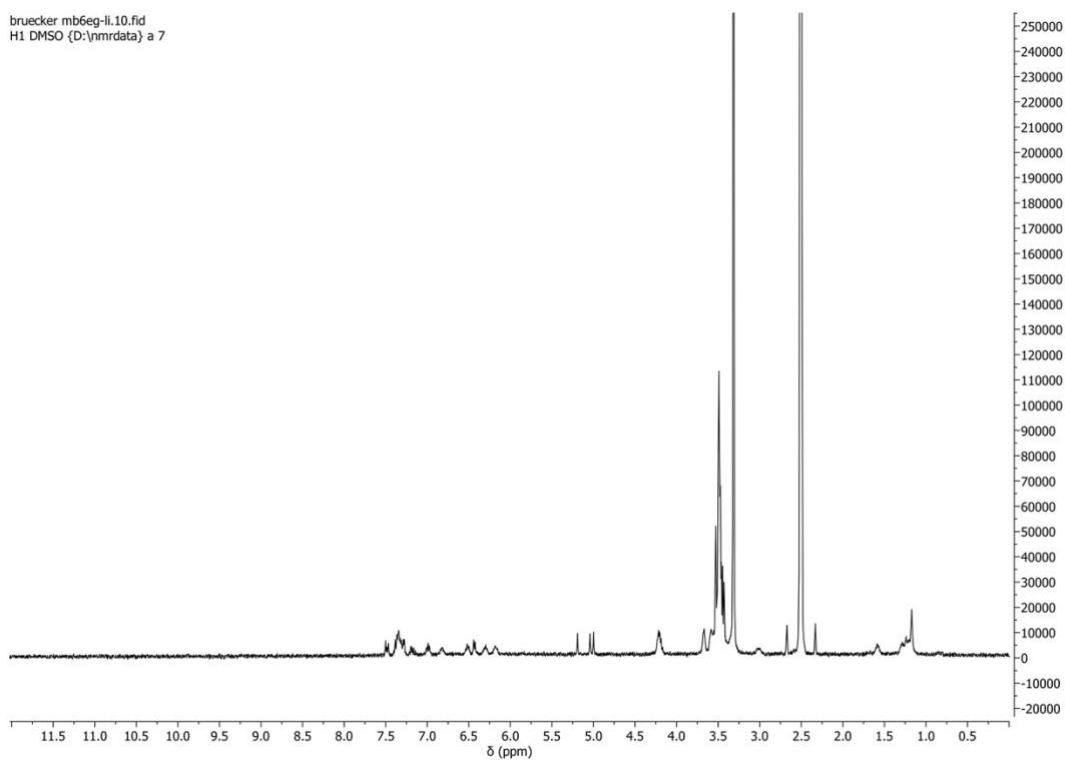
Li[Li₃(L4)₃Ti₂]:

brueckner mb4eg-ii.10.fid
H1 DMSO (D:\nmrdata) a 5



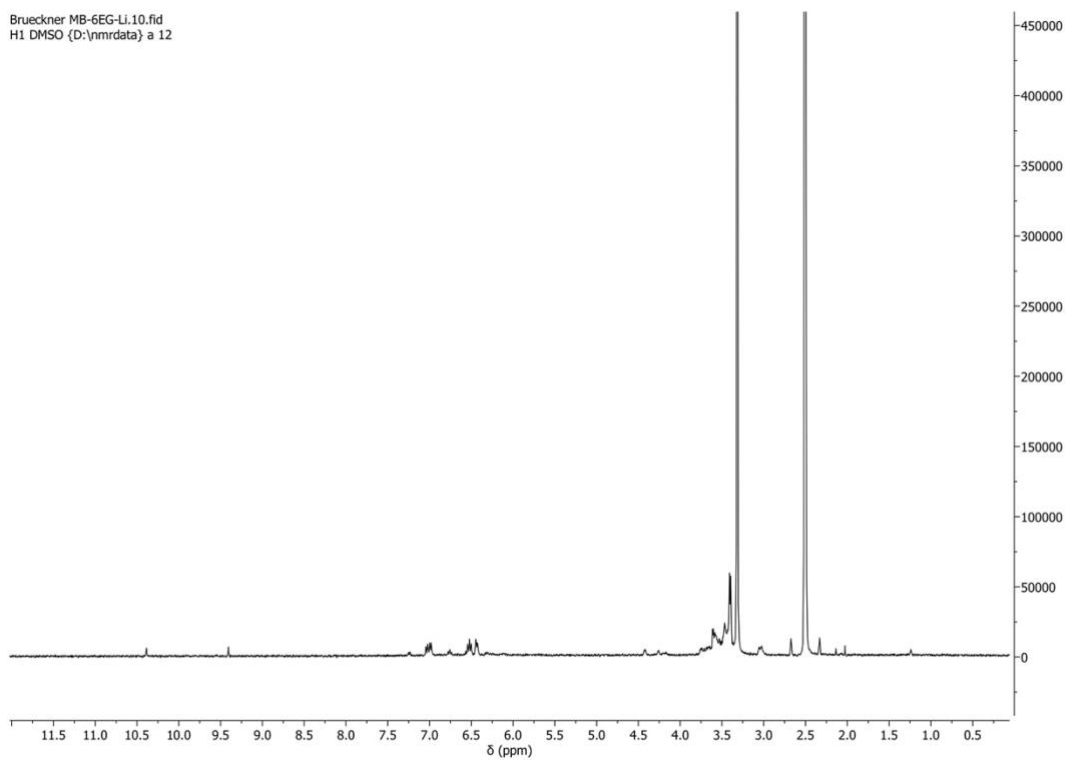
Li[Li₃(L5)₃Ti₂]:

bruecker mb6eg-li.10.fid
H1 DMSO (D:\nmrdata) a 7



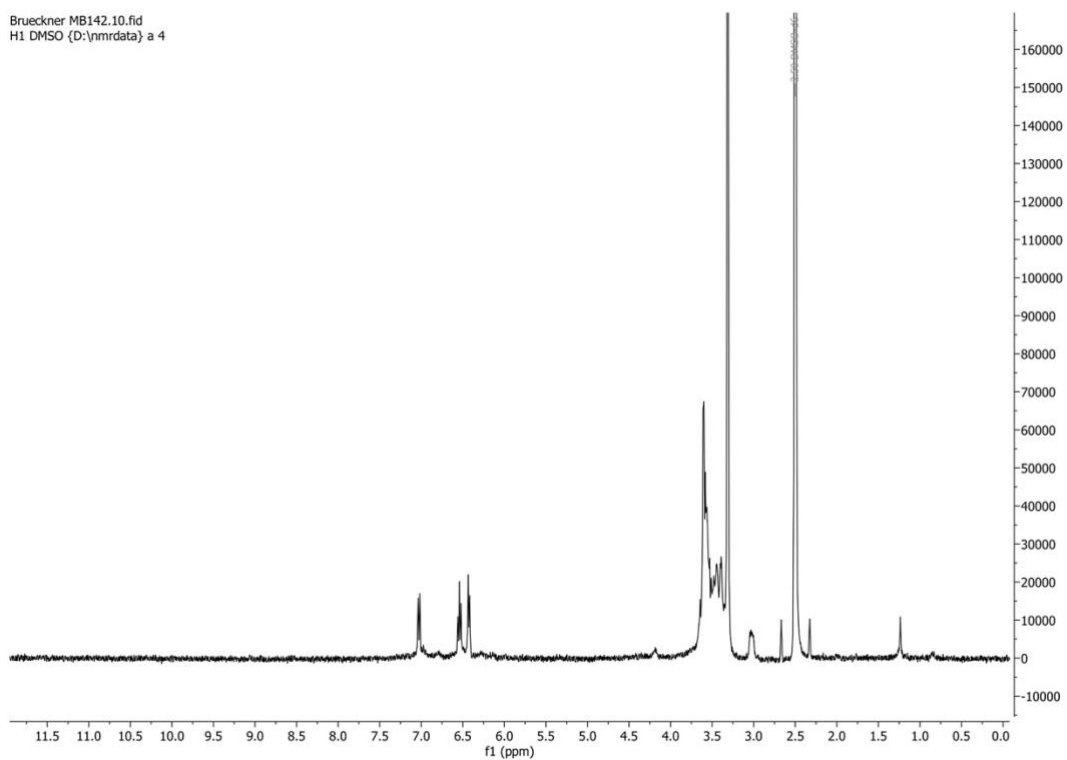
Li[Li₃(L6)₃Ti₂]:

Brueckner MB-6EG-Li.10.fid
H1 DMSO (D:\nmrdata) a 12



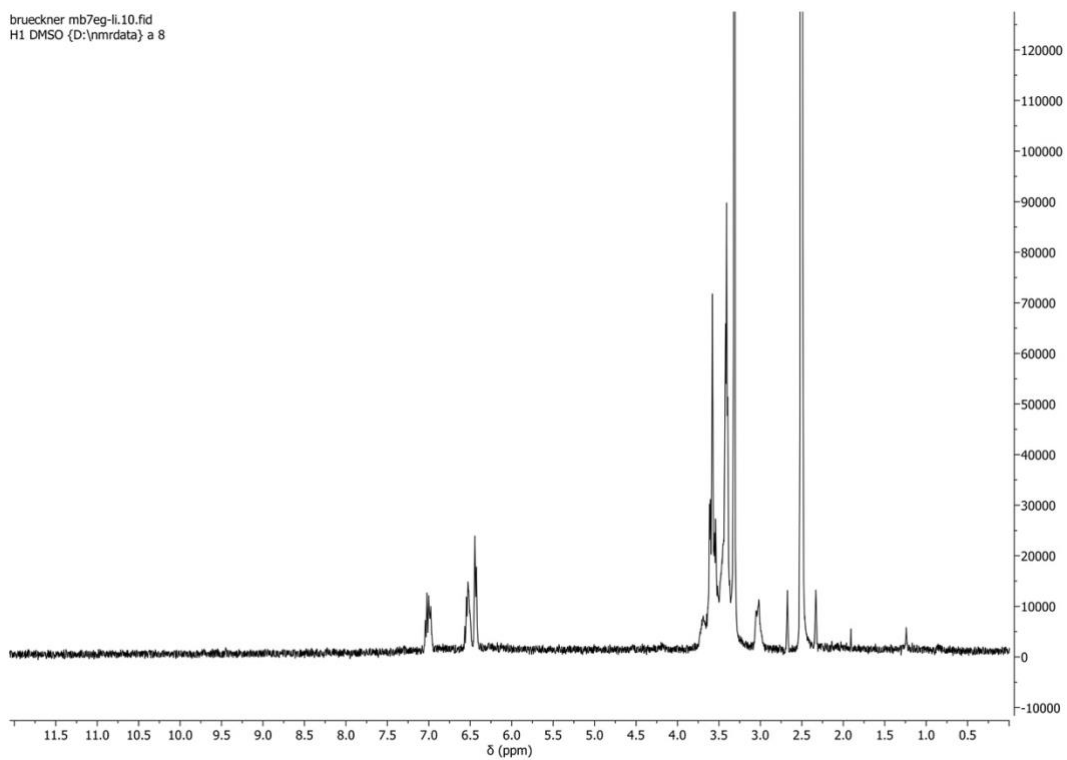
Li[Li₃(L6)₃Ti₂]:

Brueckner MB142.10.fid
H1 DMSO (D:\nmrdata) a 4



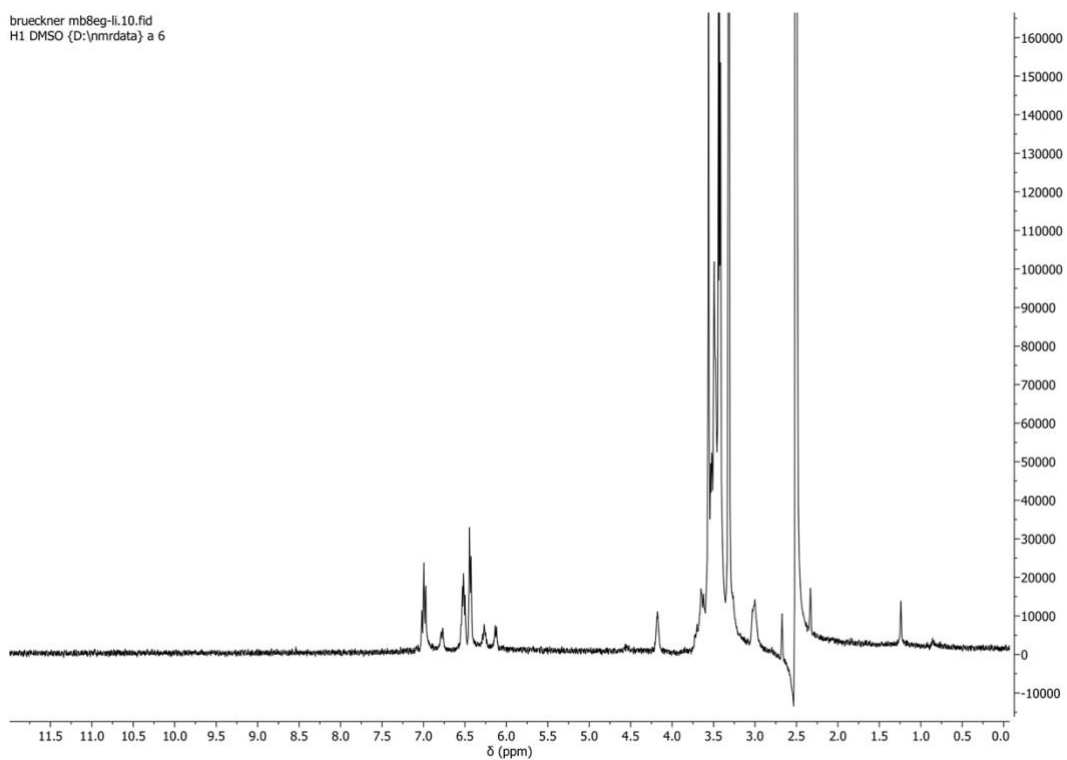
Li[Li₃(L7)₃Ti₂]:

brueckner mb7eg-li.10.fid
H1 DMSO (D:\nmrdata) a 8



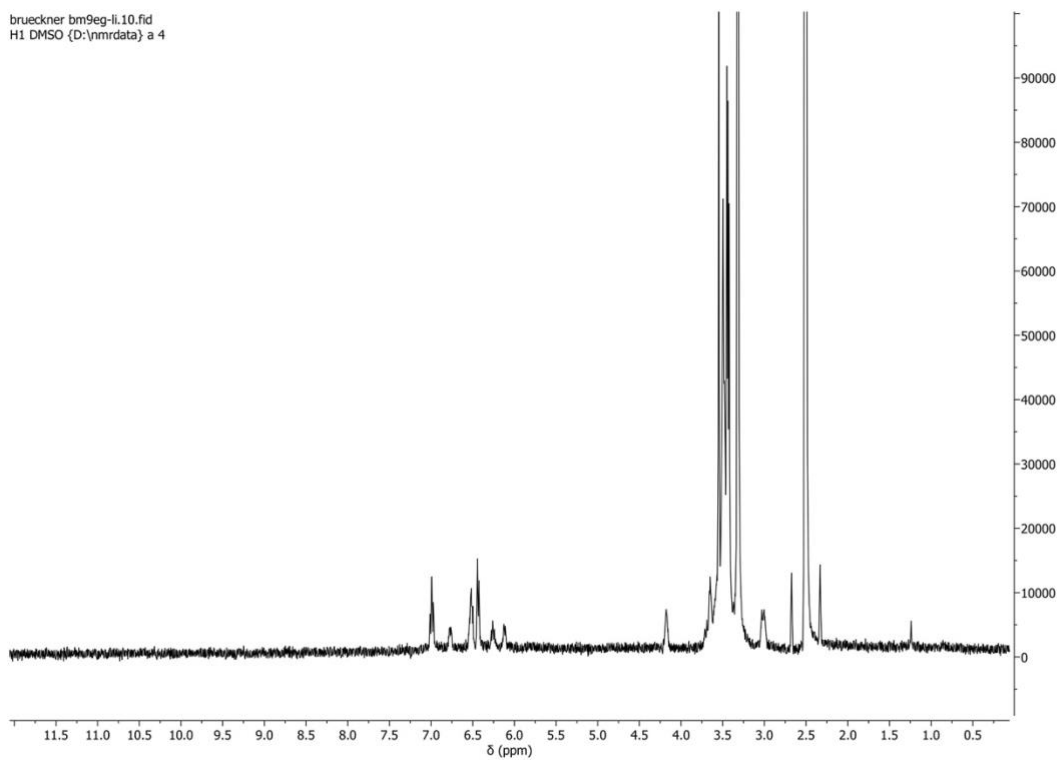
Li[Li₃(L8)₃Ti₂]:

brueckner mb8eg-ii.10.fid
H1 DMSO (D:\nmrdata) a 6



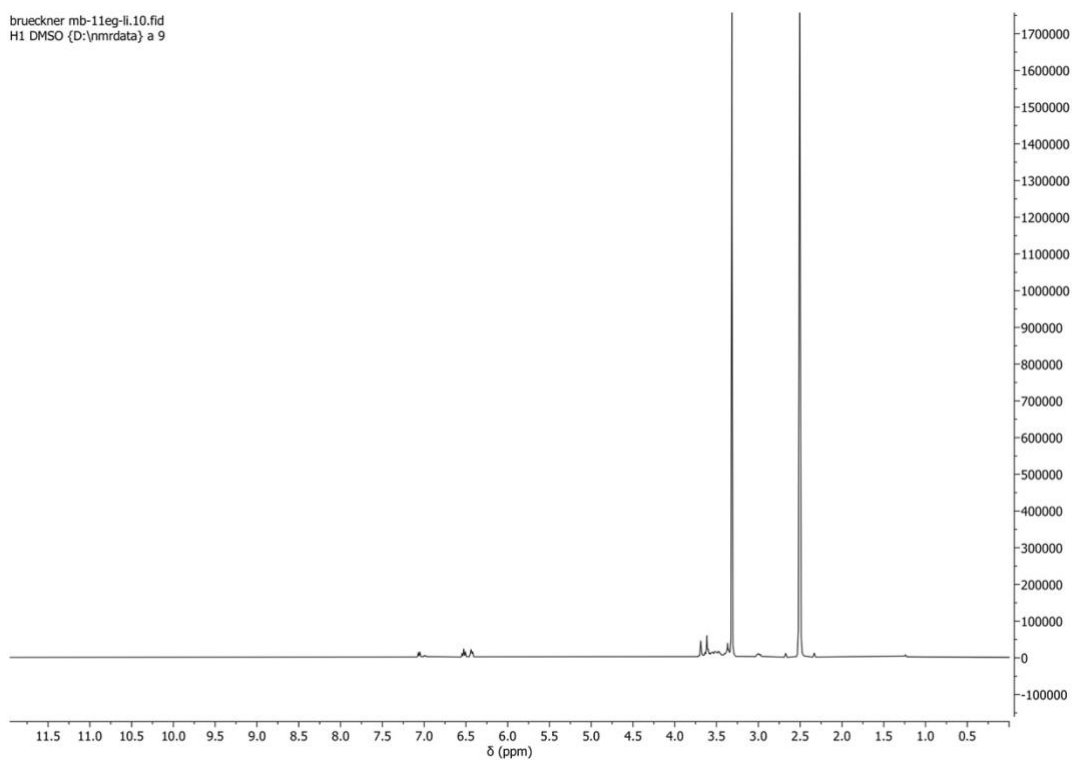
Li[Li₃(L9)₃Ti₂]:

brueckner bm9eg-ii.10.fid
H1 DMSO (D:\nmrdata) a 4

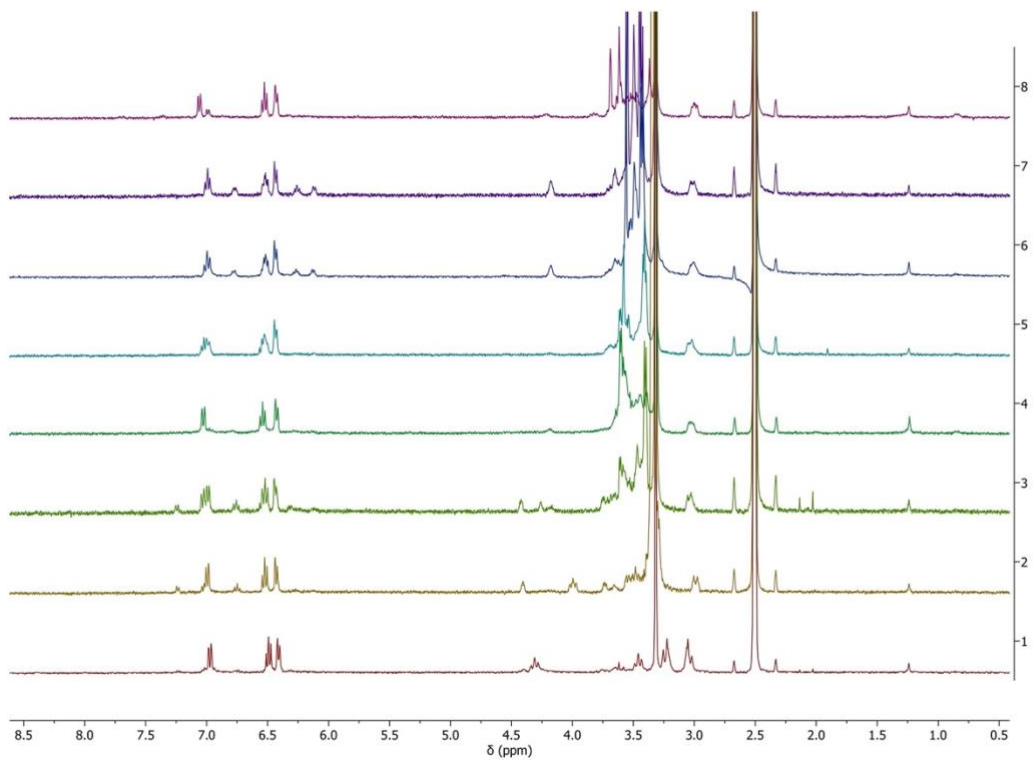


Li[Li₃(L11)₃Ti₂]:

brueckner mb-11eg-li.10.fid
H1 DMSO (D:\nmrdata) a 9

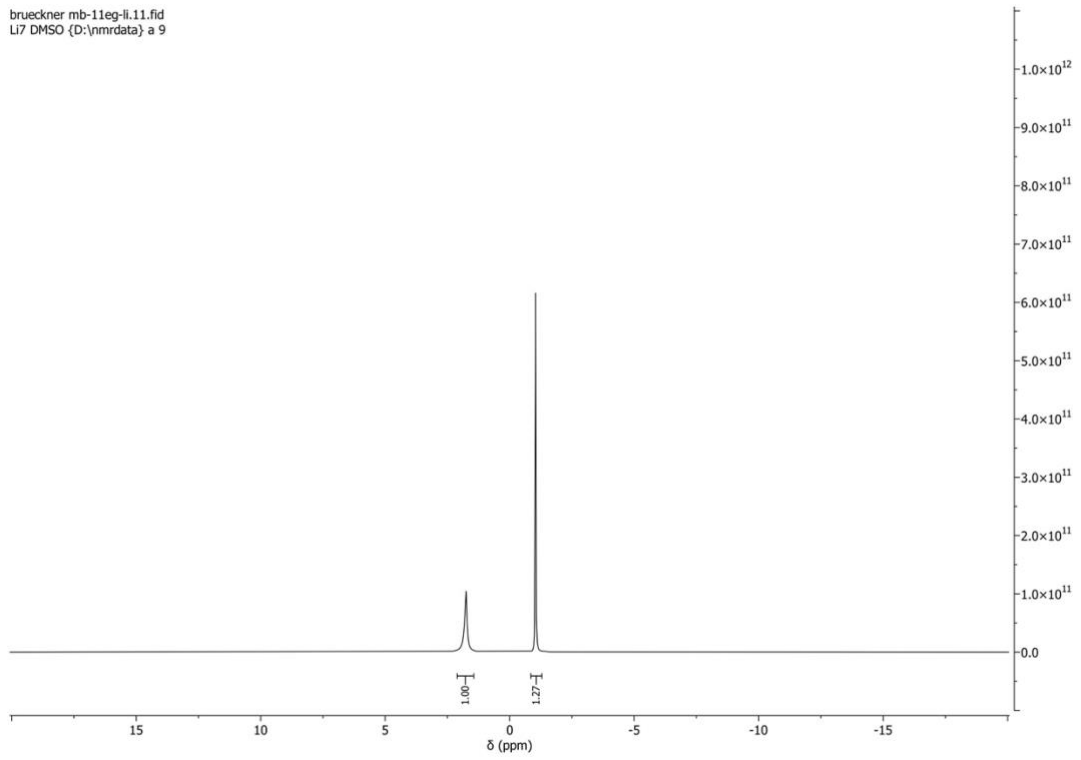


Stack Li[Li₃(L3-L9,L11)₃Ti₂]:



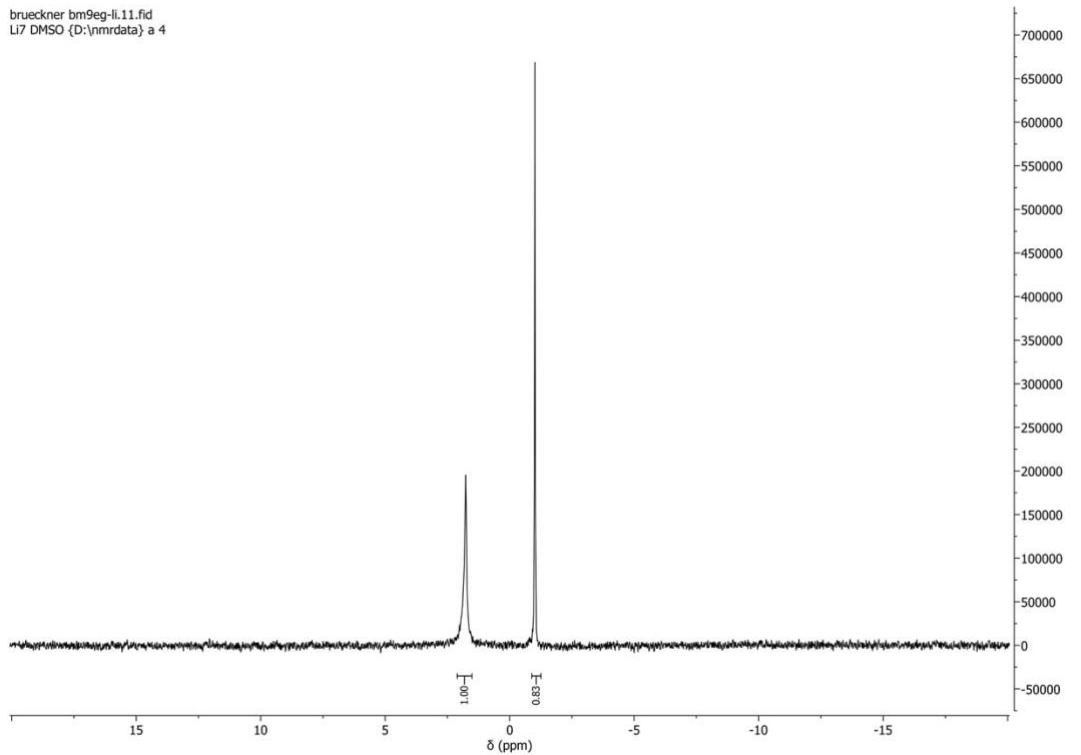
Li[Li₃(L11)₃Ti₂]:

brueckner mb-11eg-li.11.fid
Li7 DMSO (D:\nmrdata) a 9



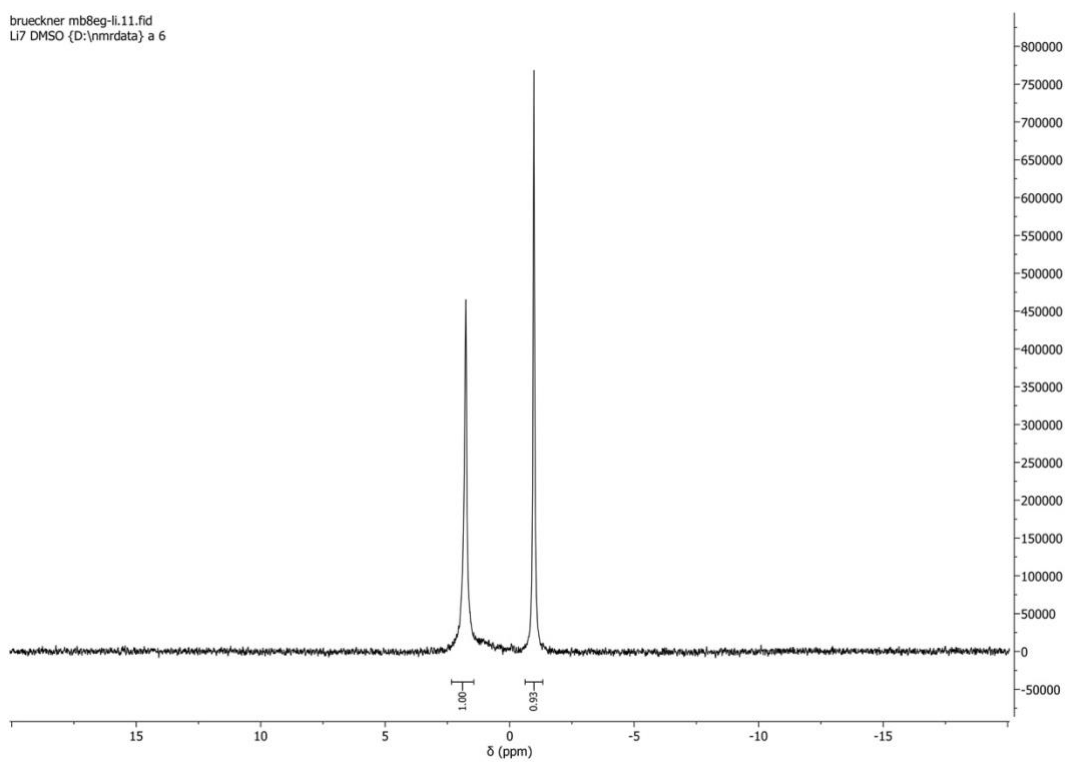
Li[Li₃(L9)₃Ti₂]:

brueckner bm9eg-li.11.fid
Li7 DMSO (D:\nmrdata) a 4



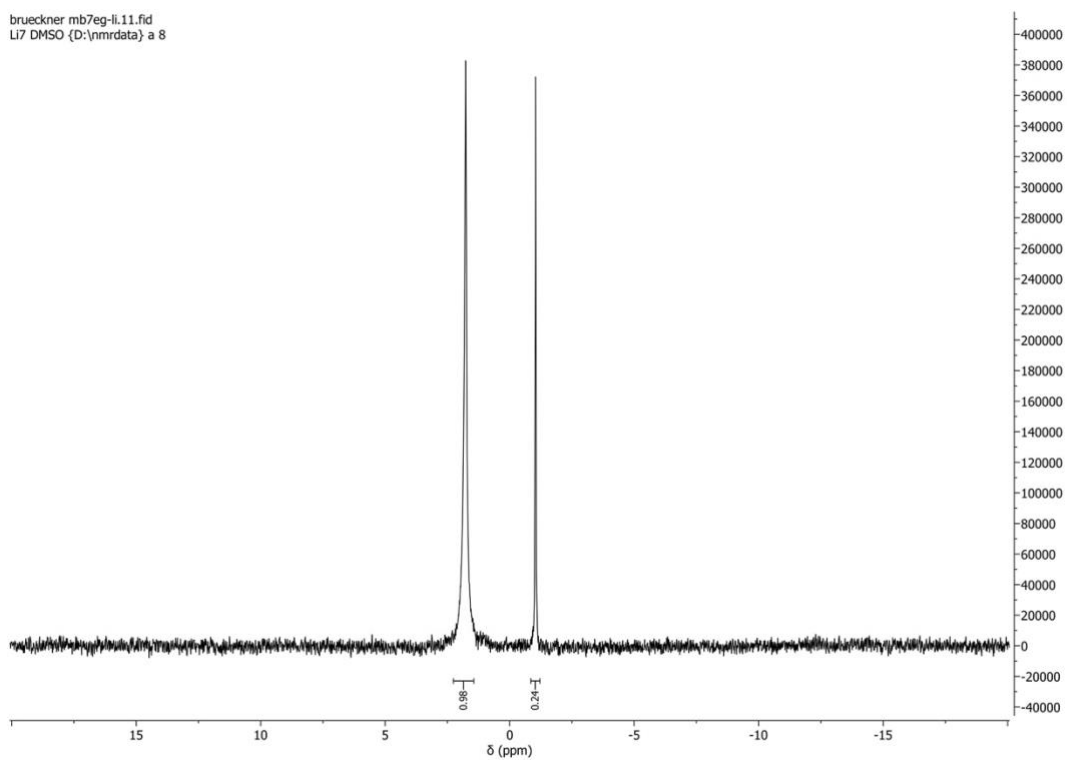
Li[Li₃(L8)₃Ti₂]:

brueckner mb8eg-ll.11.fid
Li7 DMSO (D:\nmrdata) a 6



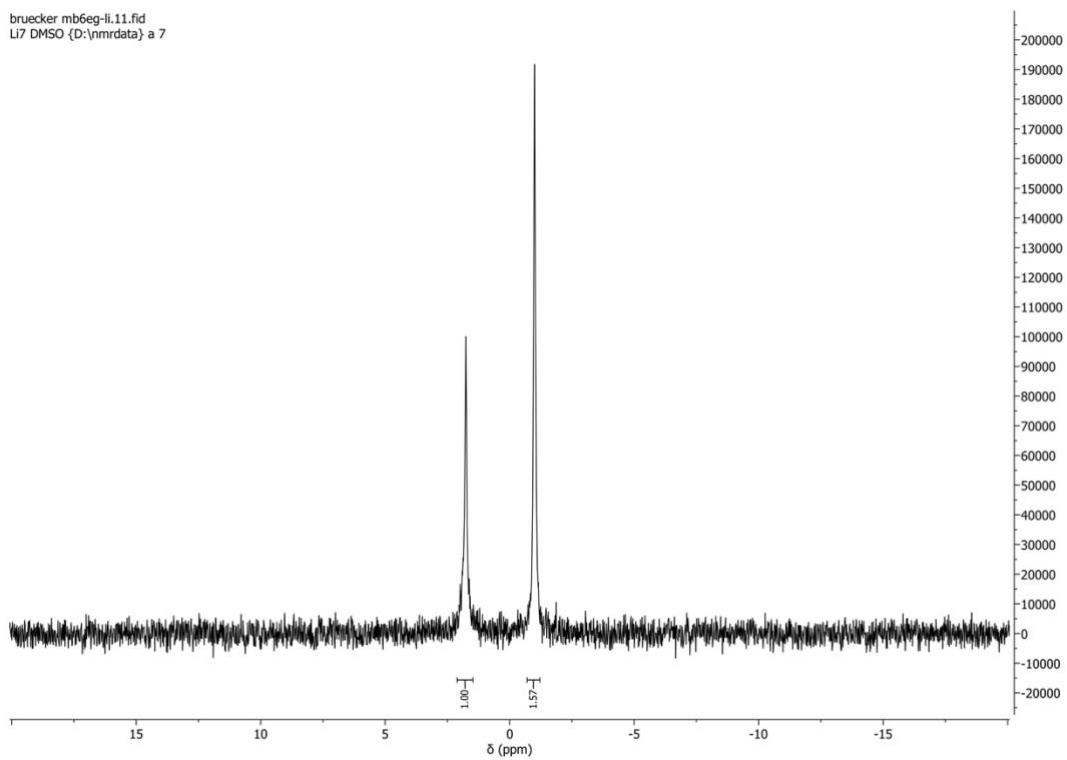
Li[Li₃(L7)₃Ti₂]:

brueckner mb7eg-ll.11.fid
Li7 DMSO (D:\nmrdata) a 8



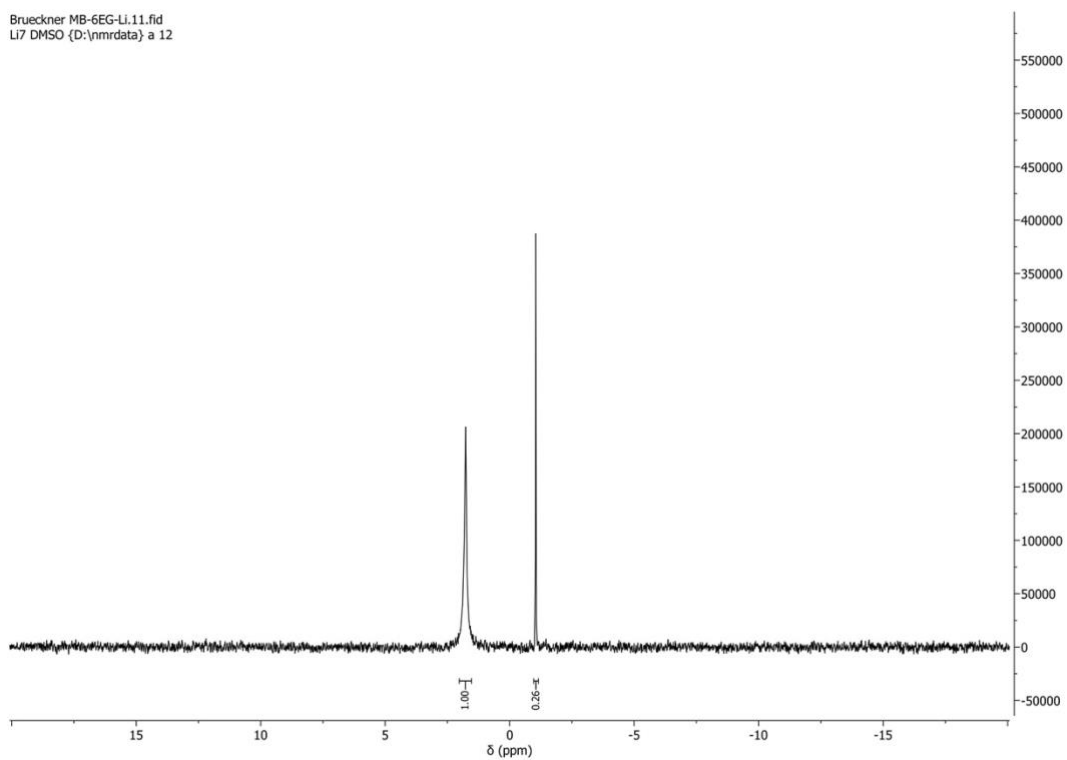
Li[Li₃(L6)₃Ti₂]:

bruecker mb6eg-li.11.fid
Li7 DMSO (D:\nmrdata) a 7



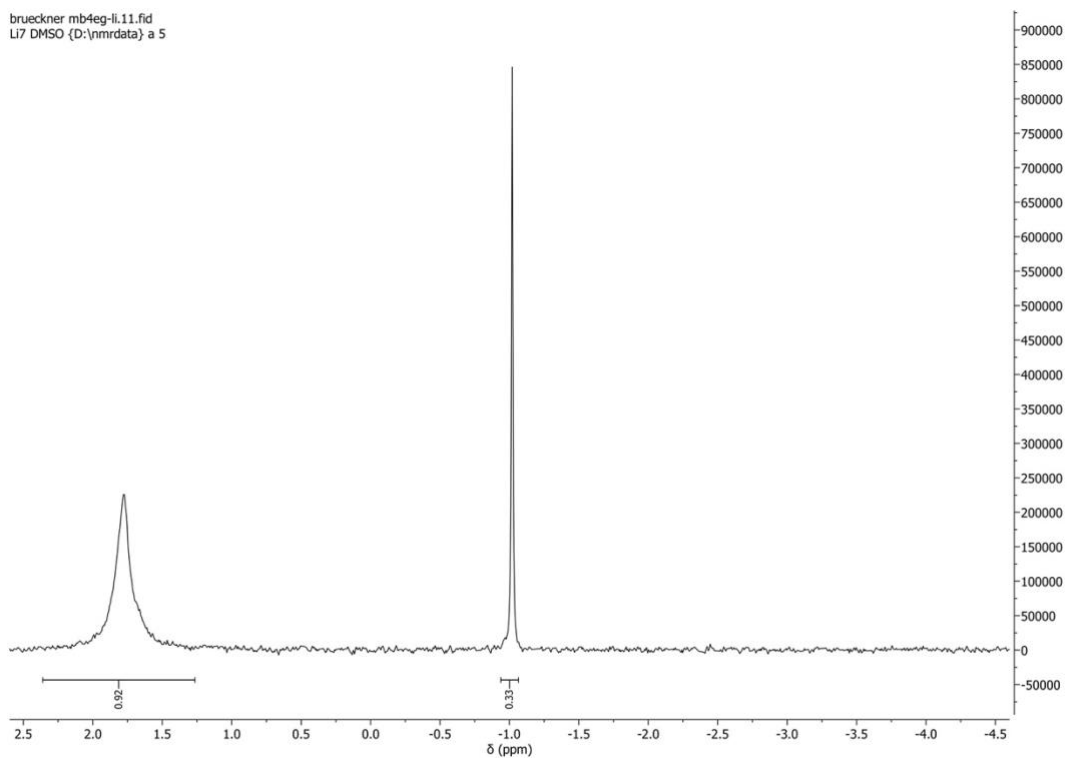
Li[Li₃(L5)₃Ti₂]:

Brueckner MB-6EG-Li.11.fid
Li7 DMSO (D:\nmrdata) a 12



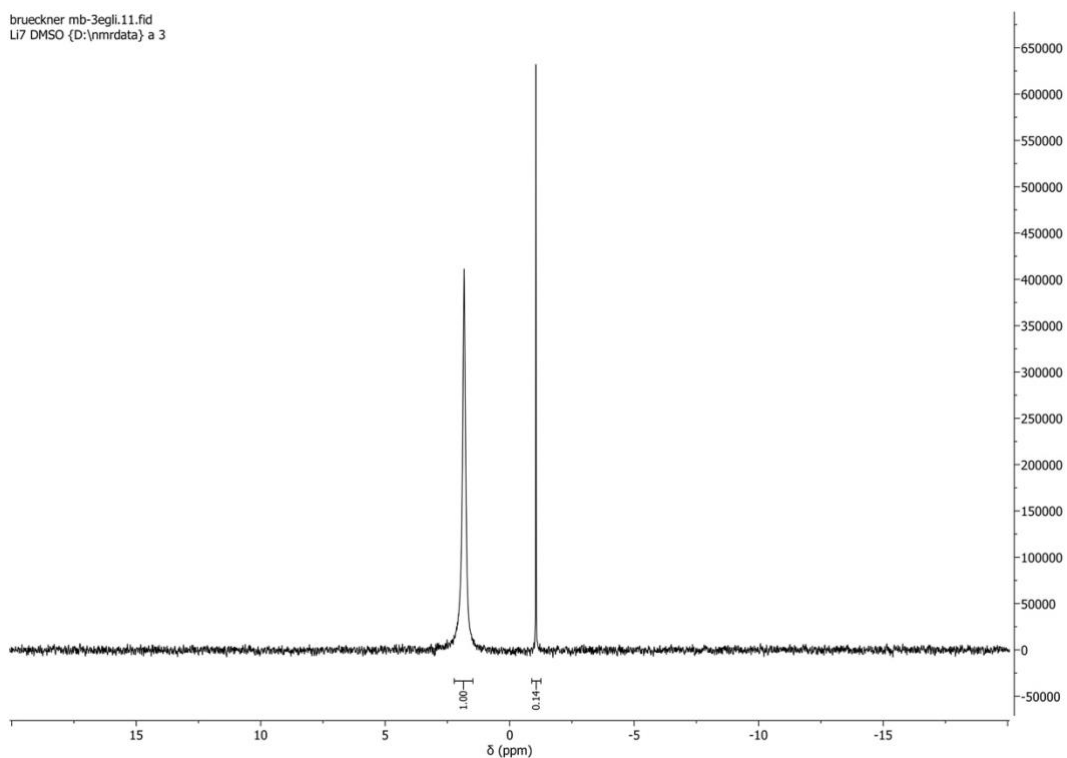
Li[Li₃(L4)₃Ti₂]:

brueckner mb4eg-li.11.fid
Li7 DMSO (D:\nmrdata) a 5

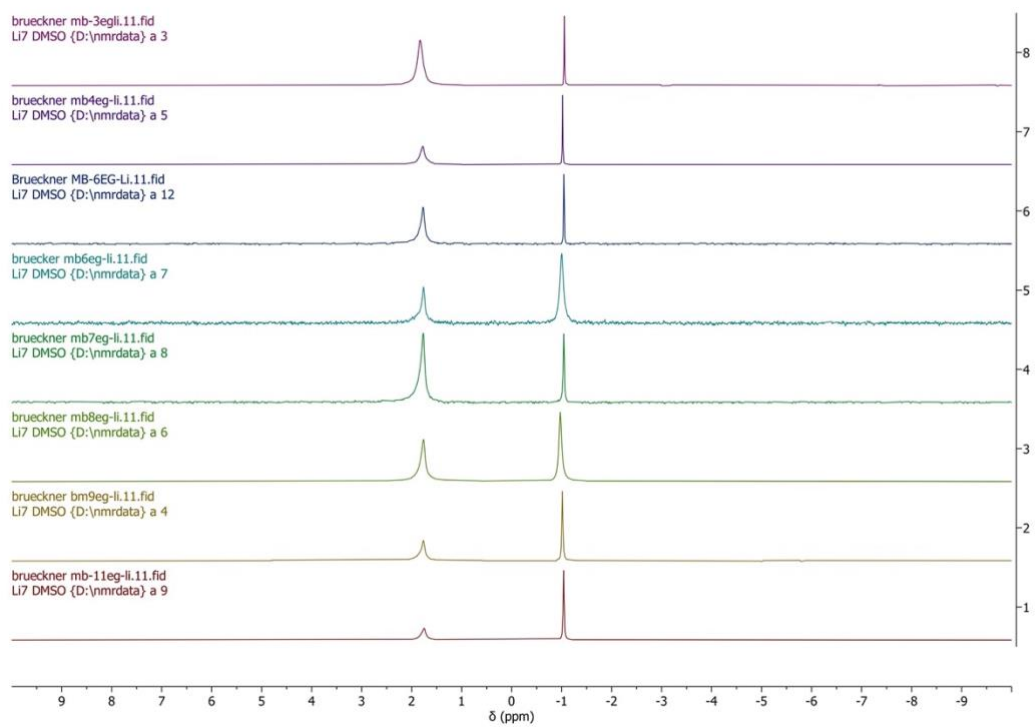


Li[Li₃(L3)₃Ti₂]:

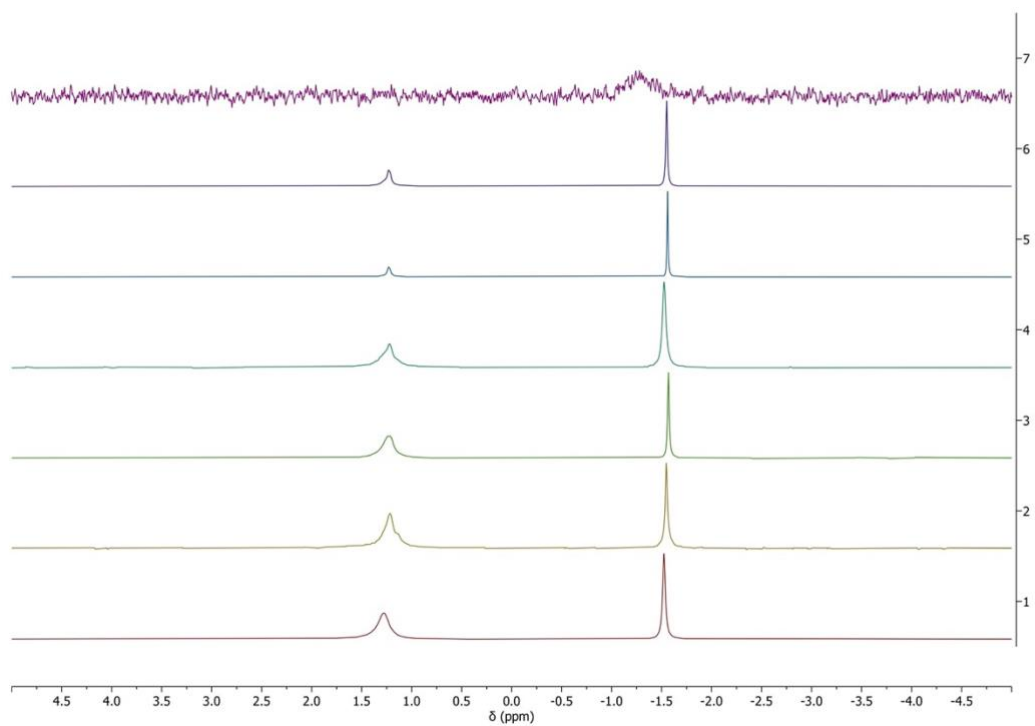
brueckner mb-3egli.11.fid
Li7 DMSO (D:\nmrdata) a 3



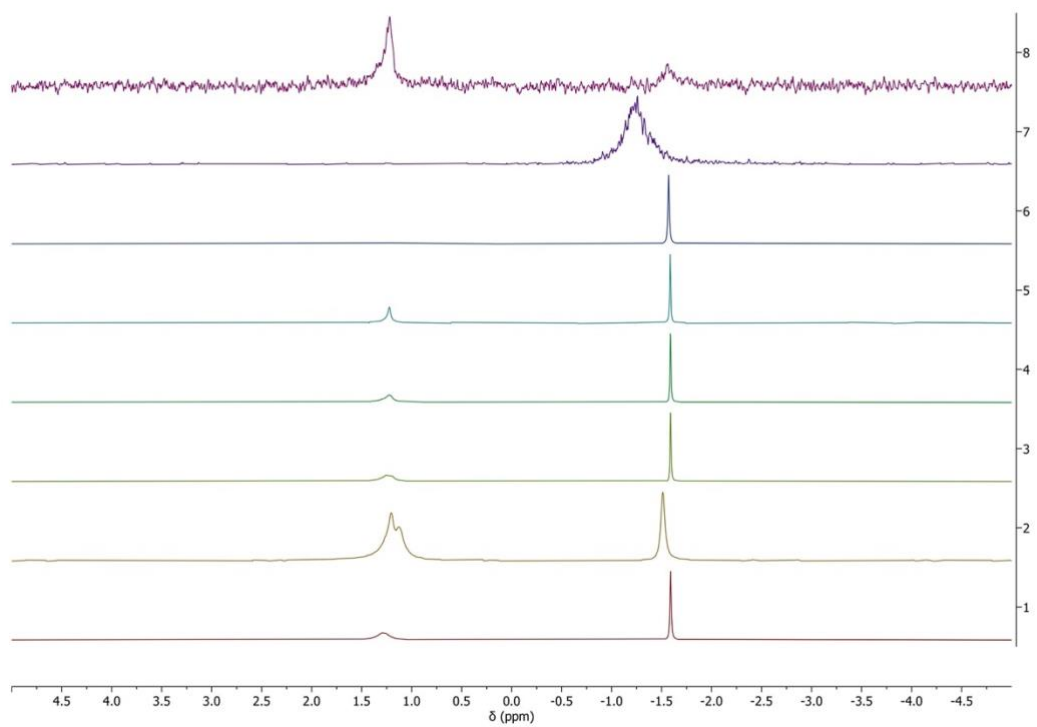
Stack Li[Li₃(L3-L9,L11)₃Ti₂]:



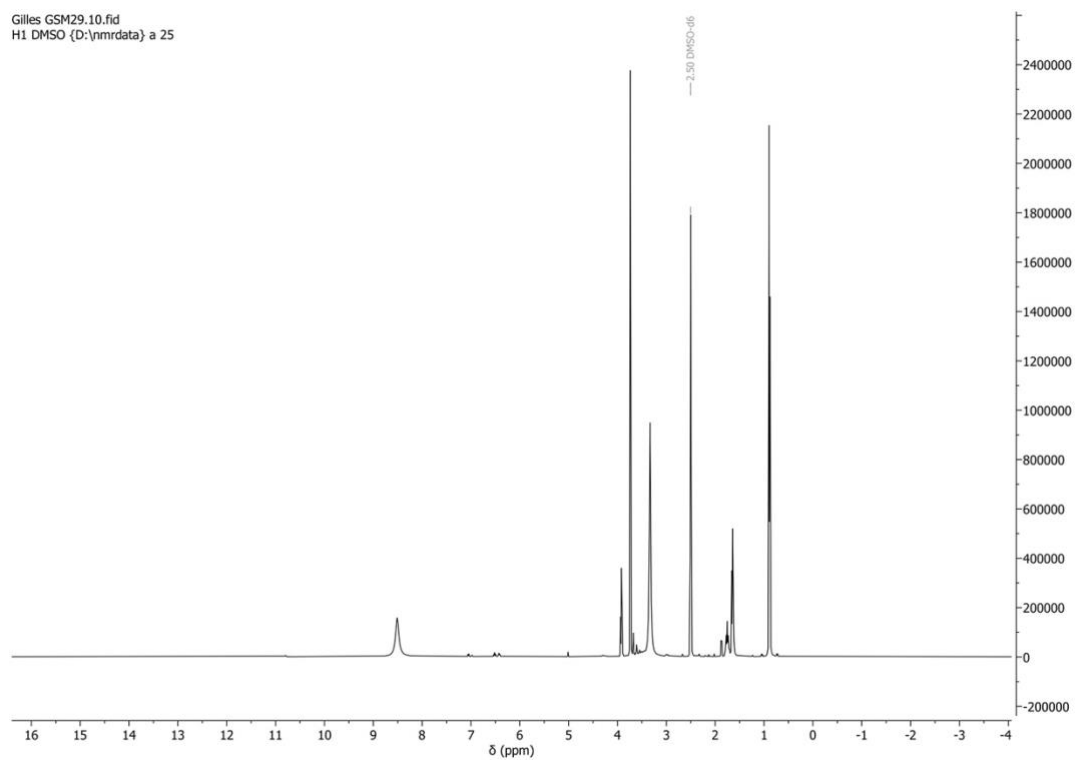
Stack Na[Li₃(L3-L9,L11)₃Ti₂]:



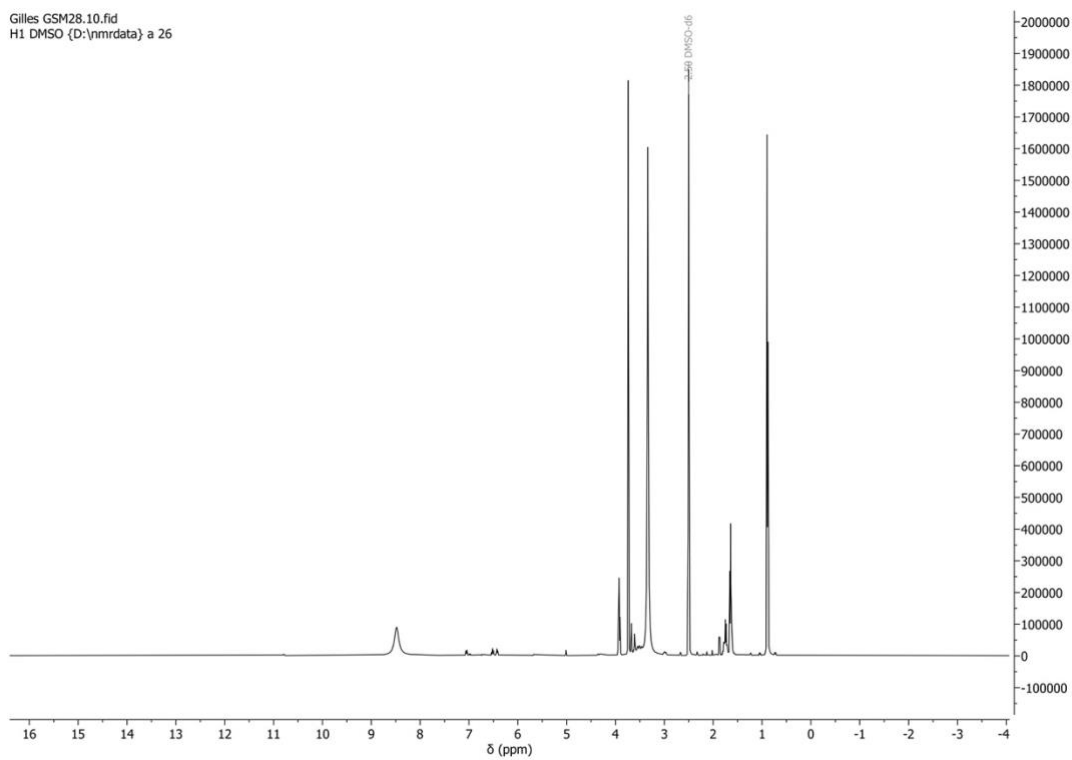
Stack K[Li₃(L3-L9,L11)₃Ti₂]:



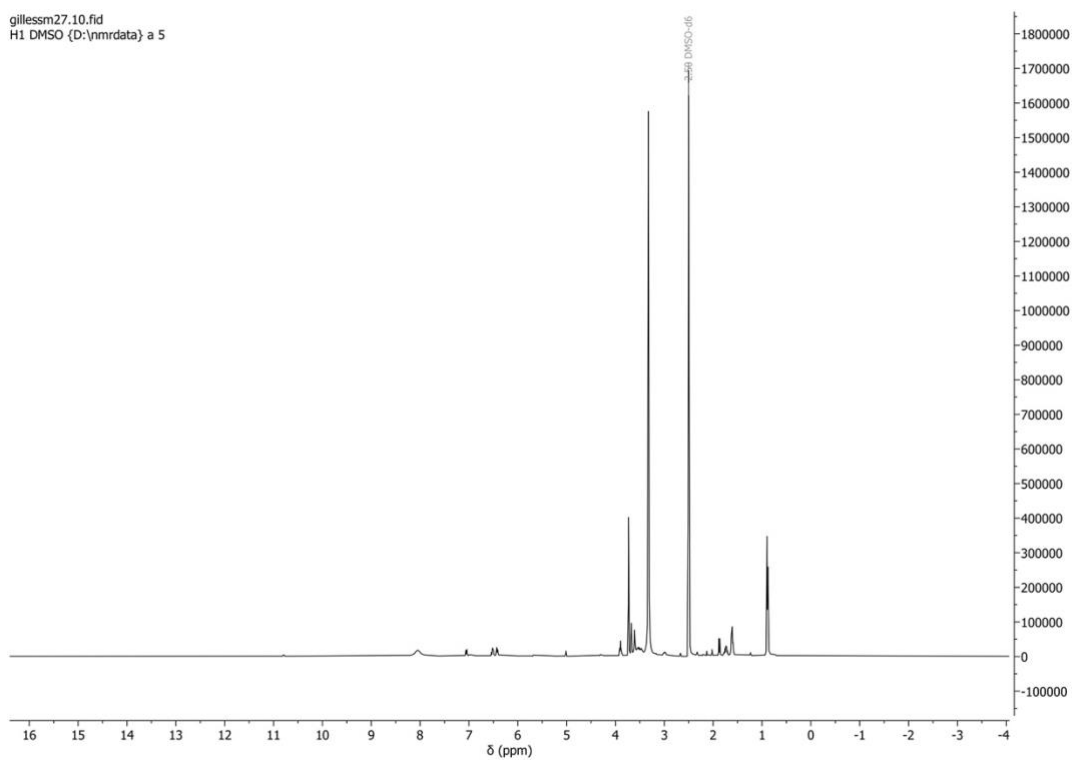
Li[Li₃(L5)₃Ti₂] + 15 Äq. 28:



Li[Li₃(L5)₃Ti₂] + 10 Äq. 28:

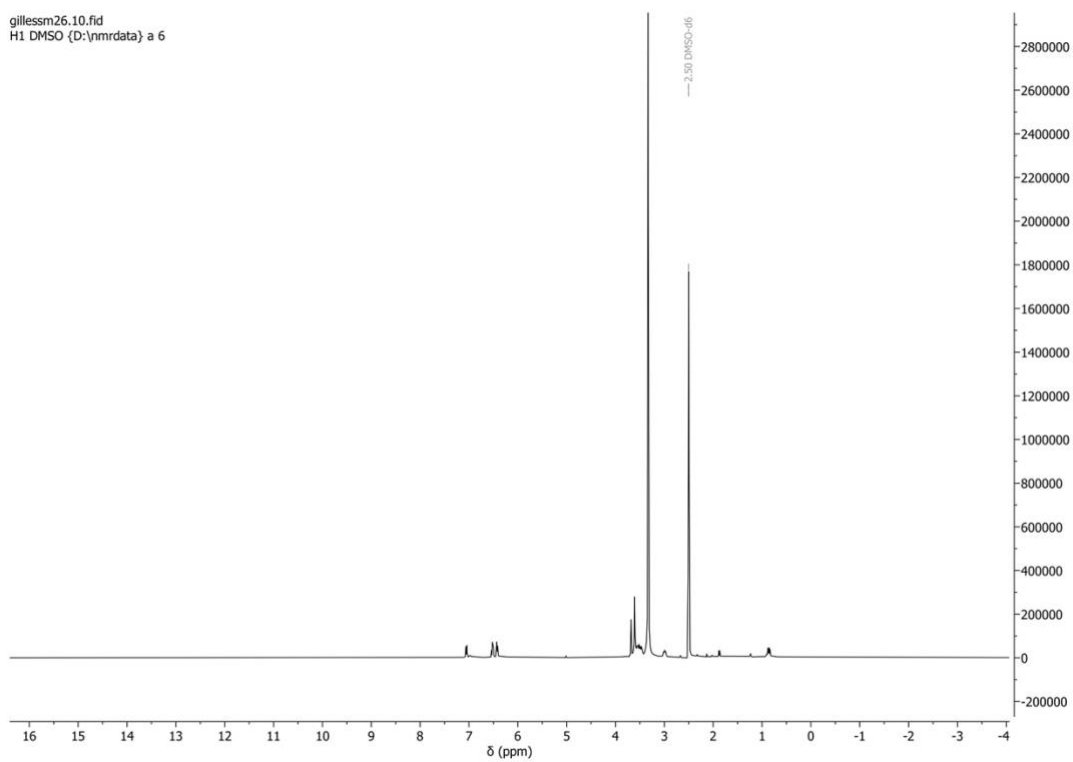


Li[Li₃(L5)₃Ti₂] + 4 Äq. 28:



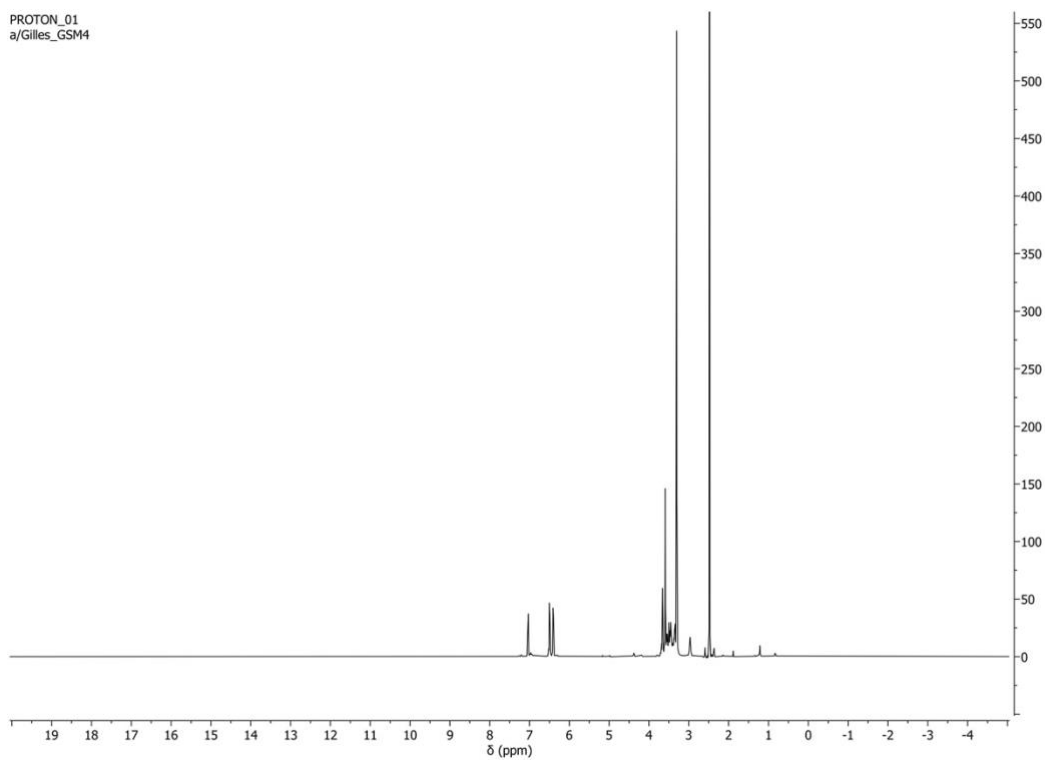
Li[Li₃(L5)₃Ti₂] + 1 Äq. 28:

gillesm26.10.fid
H1 DMSO (D:\nmrdata) a 6



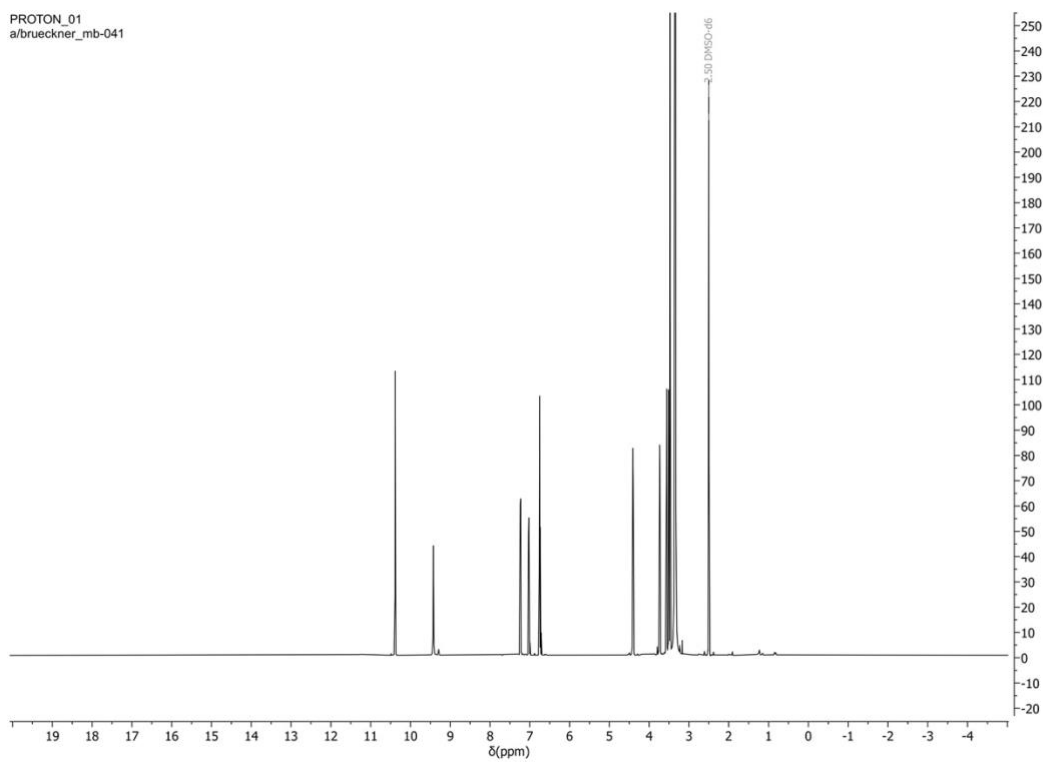
Li[Li₃(L5)₃Ti₂]:

PROTON_01
a/Gilles_GSM4



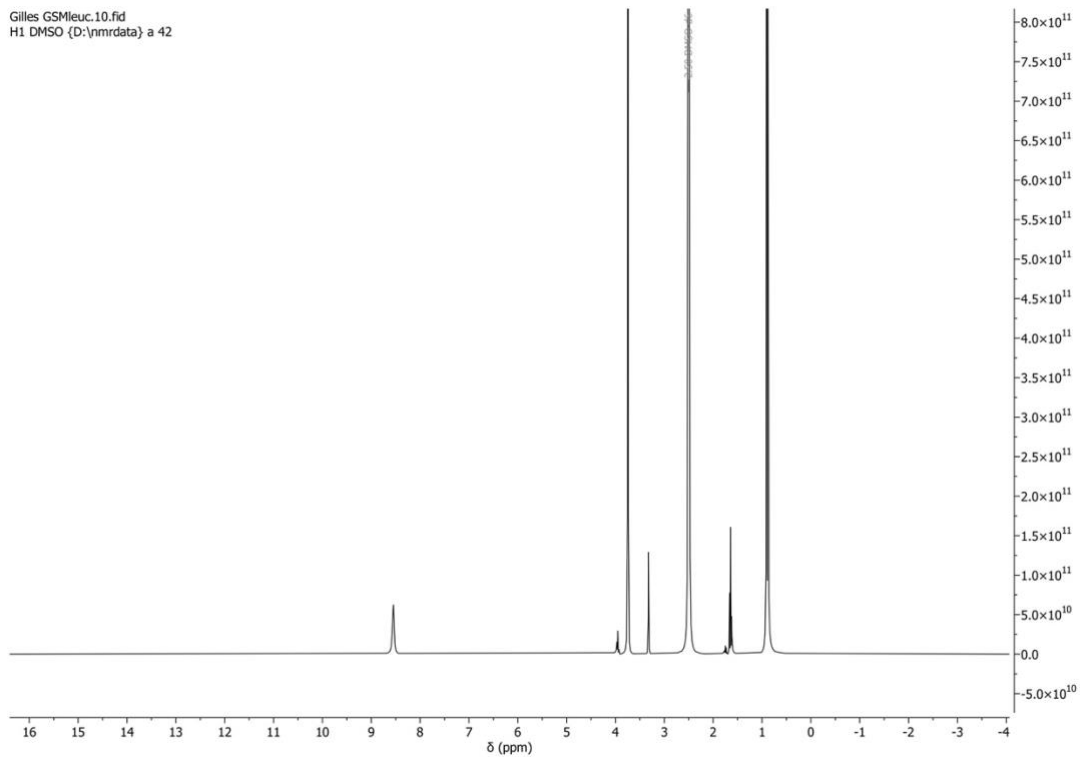
L5:

PROTON_01
a/brueckner_mb-041

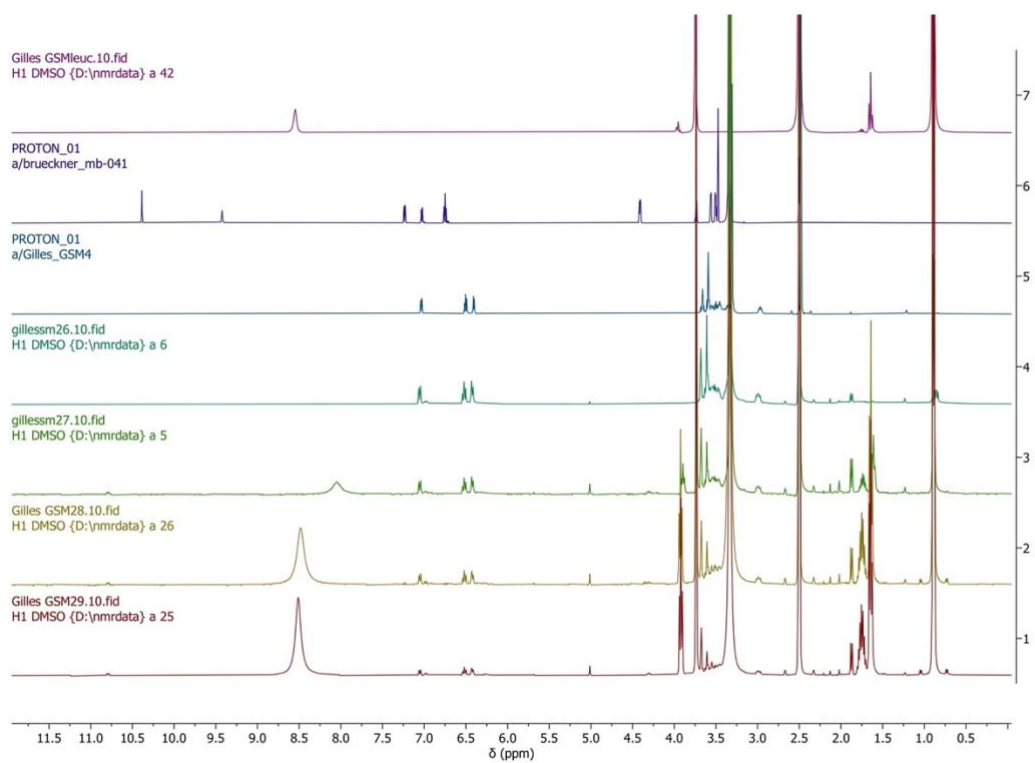


28:

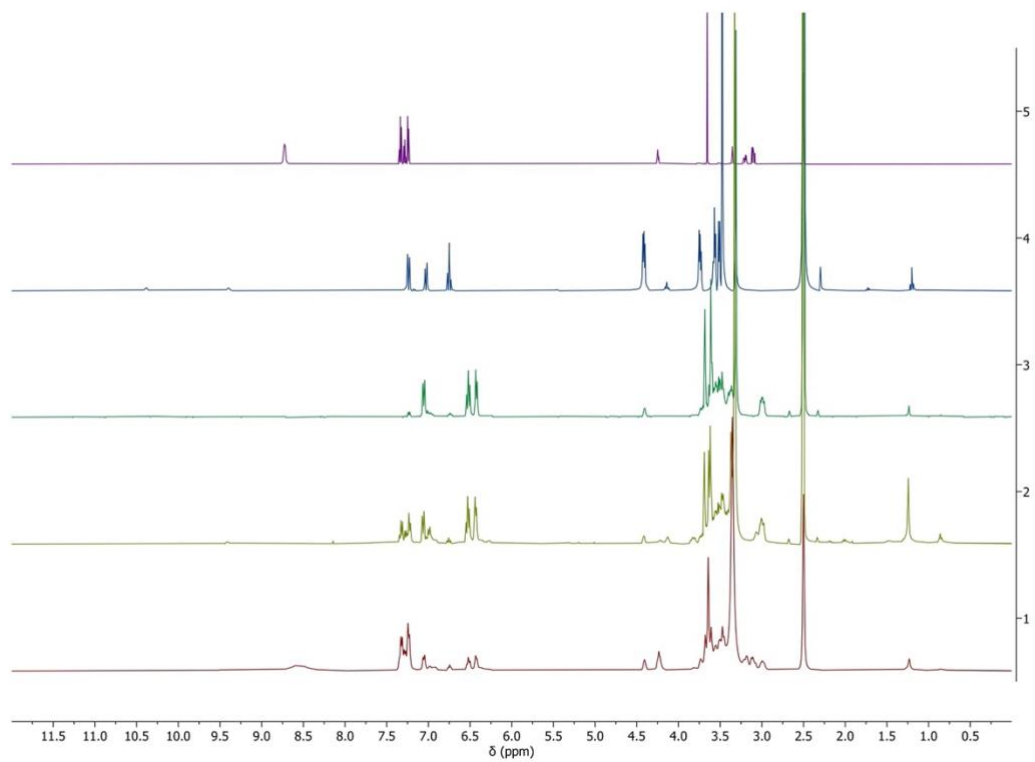
Gilles GSMleuc.10.fid
H1 DMSO (D:\nmrdata) a 42



Stack $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2] + 28$:

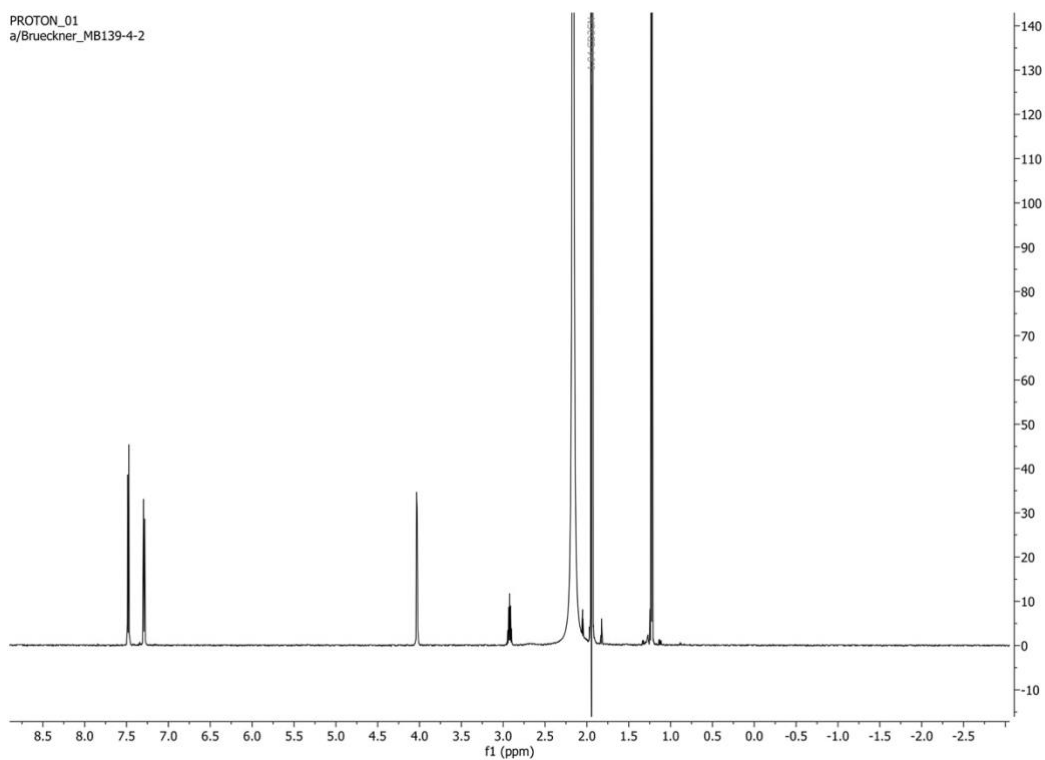


Stack $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5})_3\text{Ti}_2] + 27$:



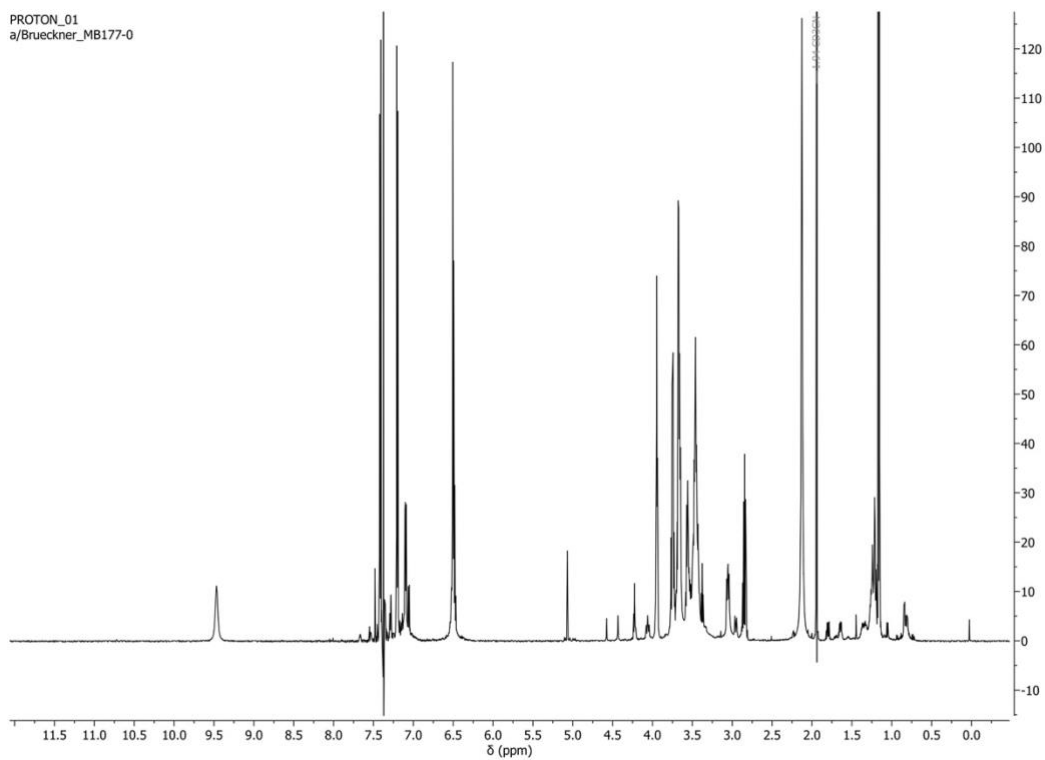
32:

PROTON_01
a/Brueckner_MB139-4-2

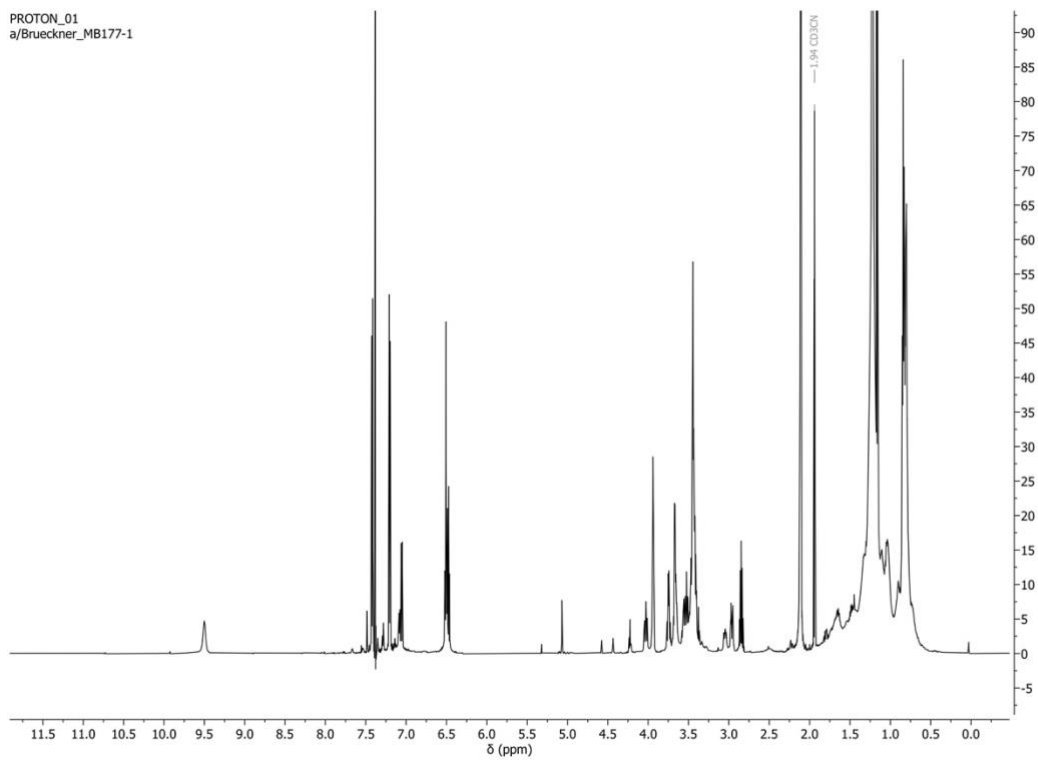


32[Li₃(L5)₃Ti₂] 0 h:

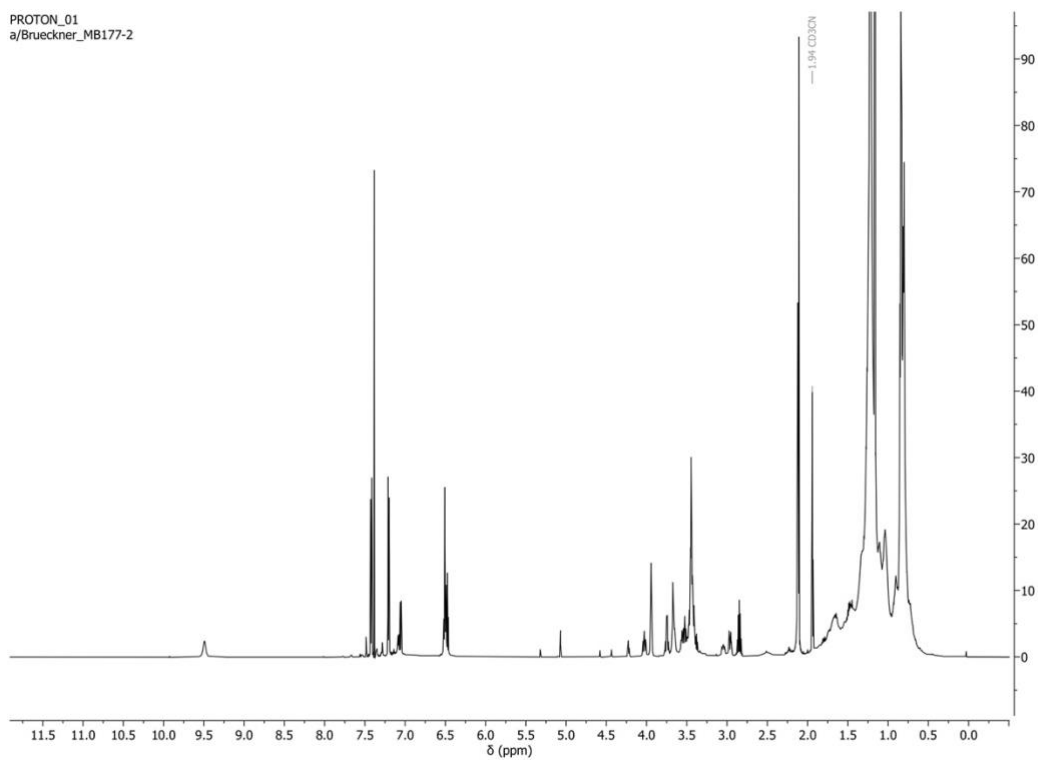
PROTON_01
a/Brueckner_MB177-0



32[Li₃(L5)₃Ti₂] 24 h:

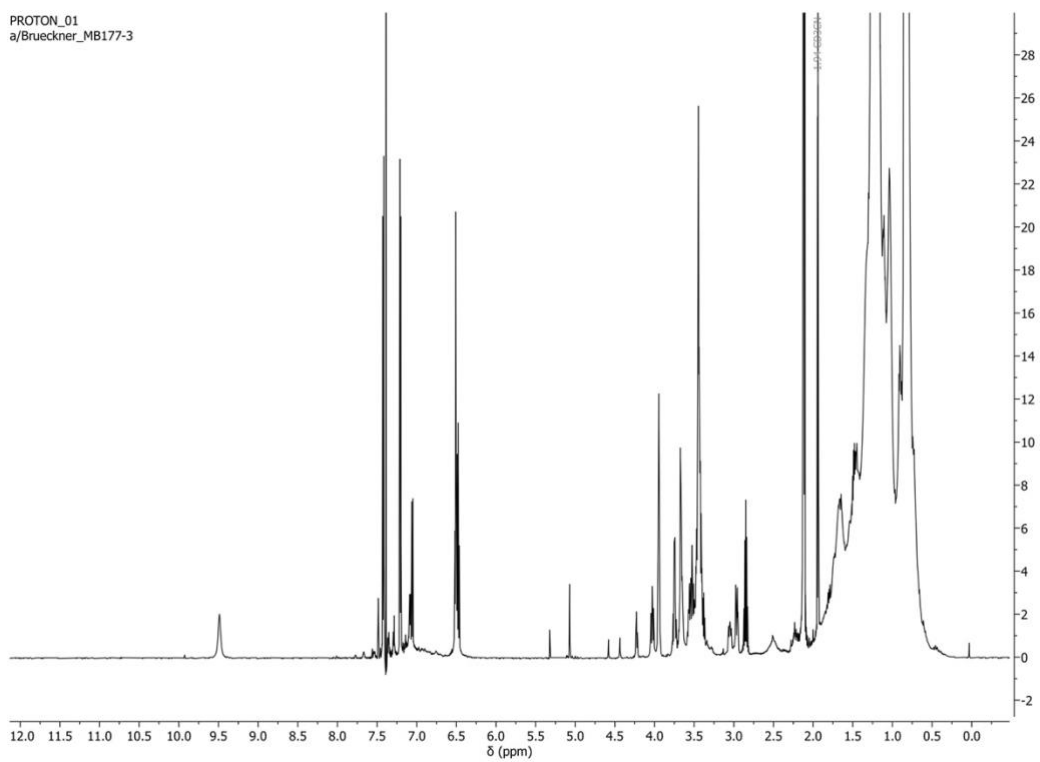


32[Li₃(L5)₃Ti₂] 48 h:



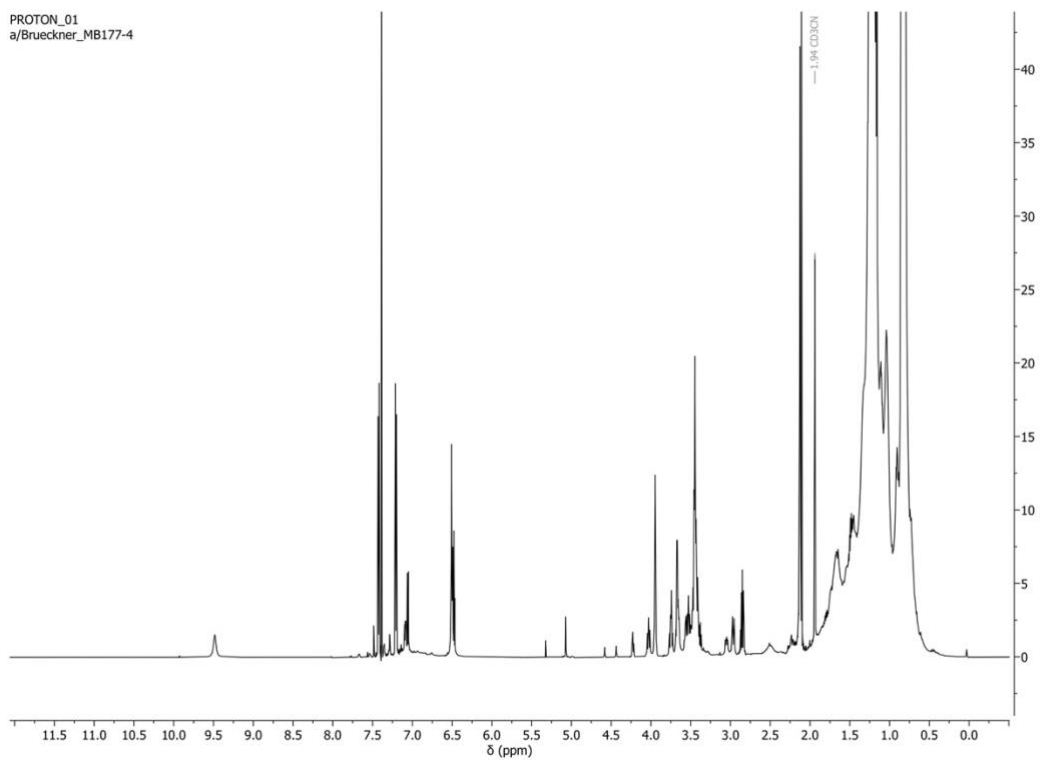
32[Li₃(L5)₃Ti₂] 72 h:

PROTON_01
a/Brueckner_MB177-3

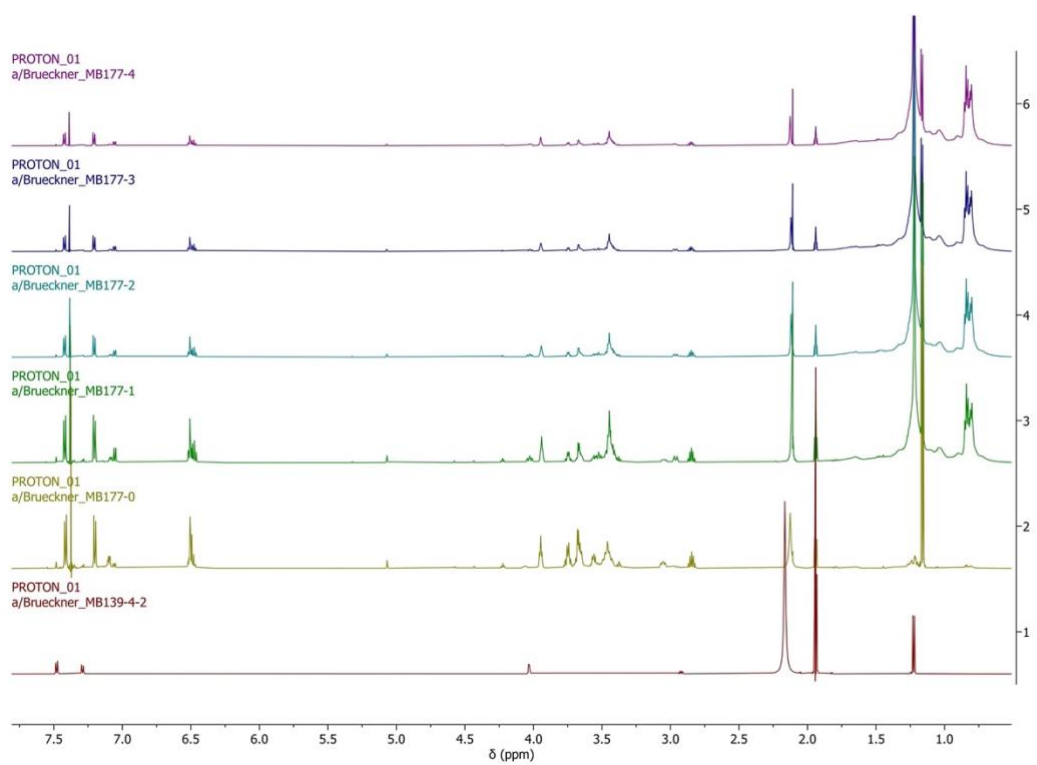


32[Li₃(L5)₃Ti₂] 96 h:

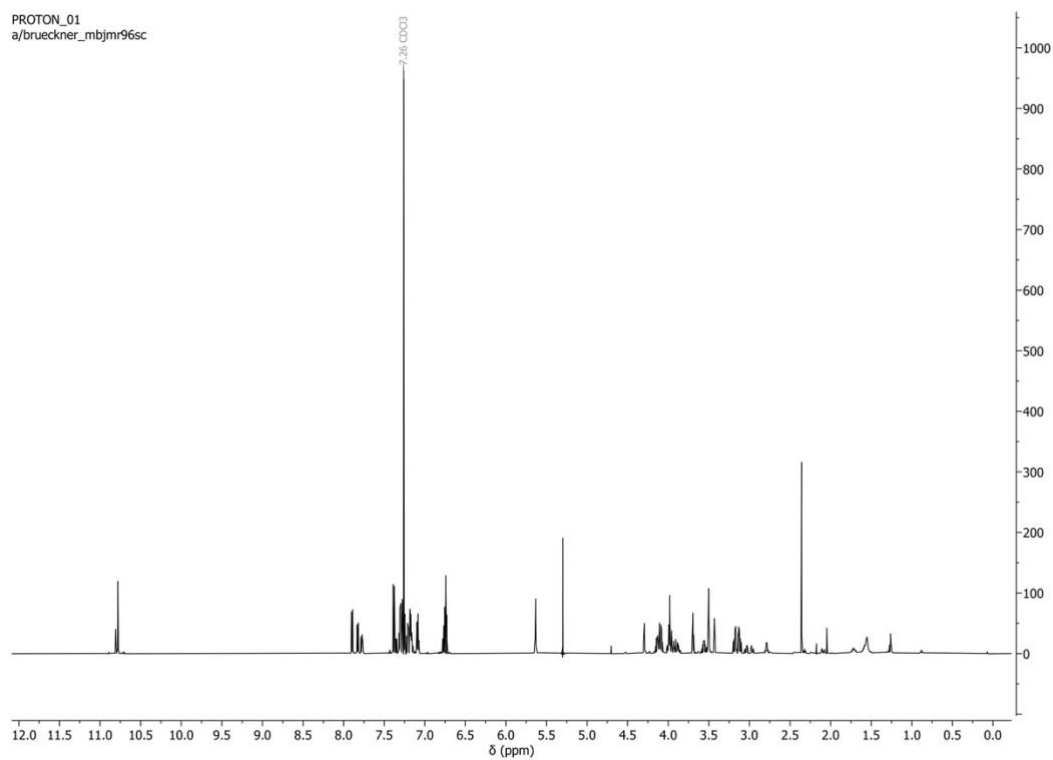
PROTON_01
a/Brueckner_MB177-4



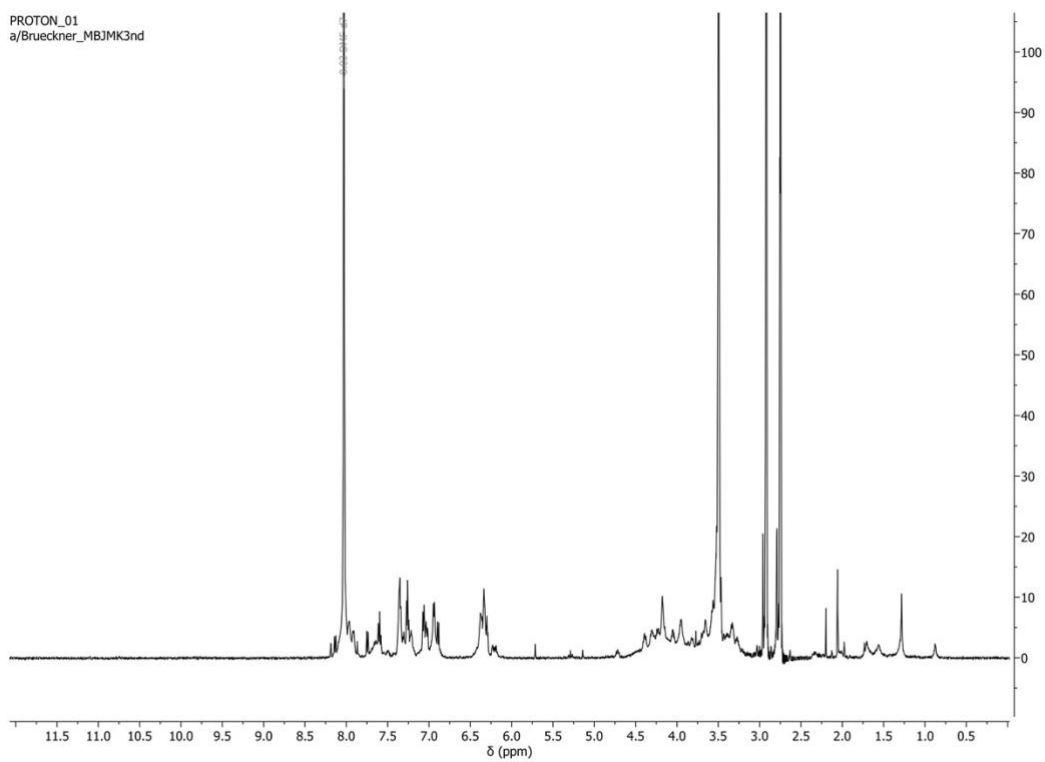
Stack 32[Li₃(L5)₃Ti₂] 0 - 96 h:



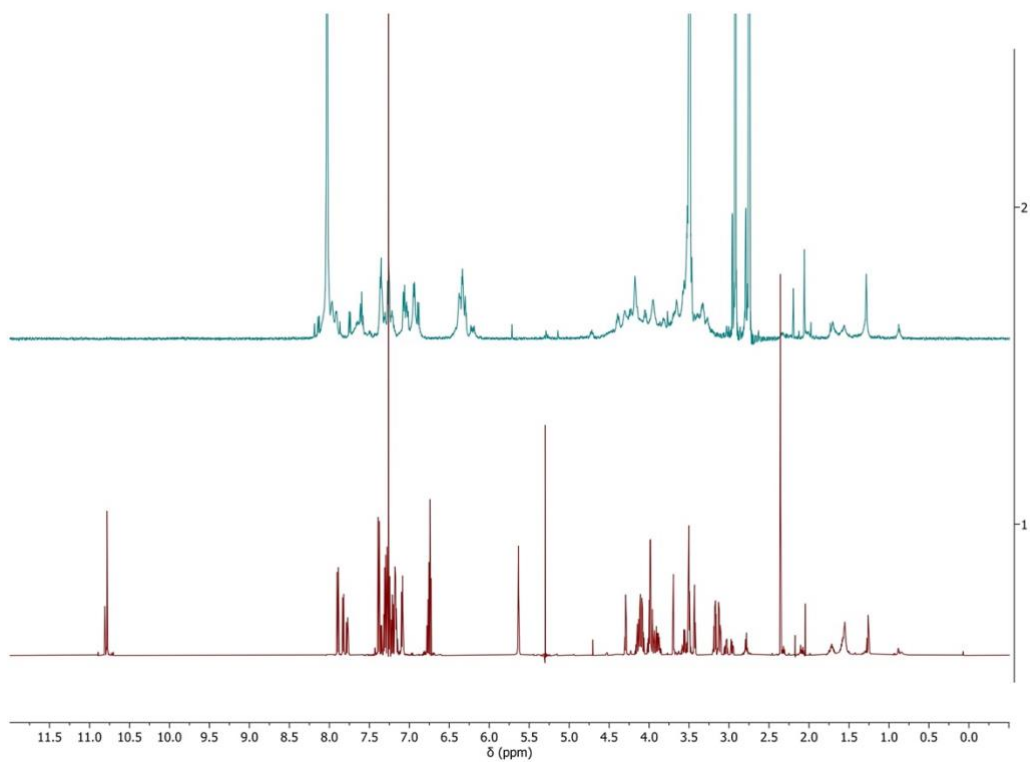
41:



Li[Li₃(41)₃Ti₂]:

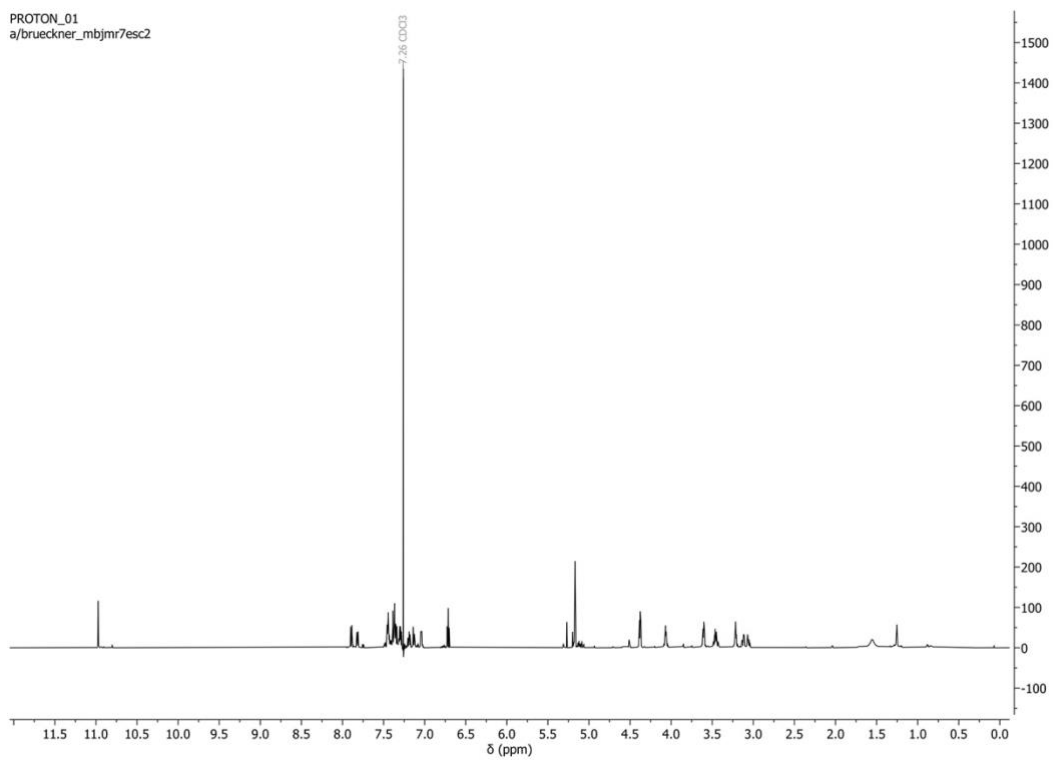


Li[Li₃(41)₃Ti₂] + 41:



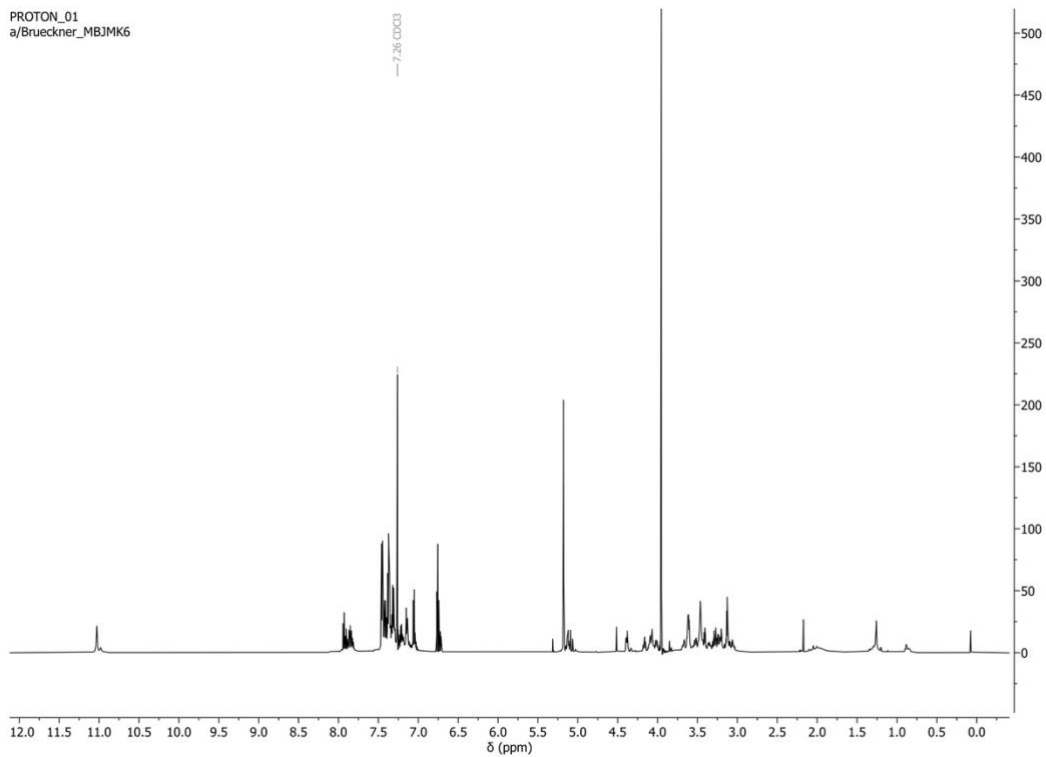
42:

PROTON_01
a/brueckner_mbjm7esc2

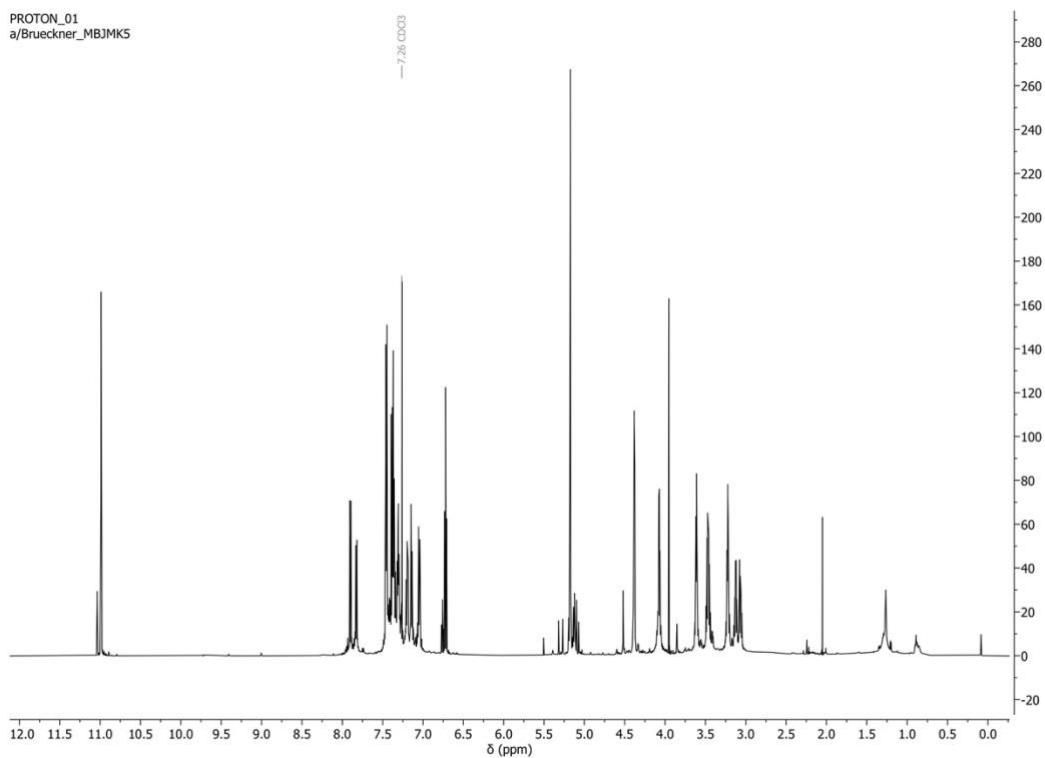


Na[Li₃(42)₃Ti₂]:

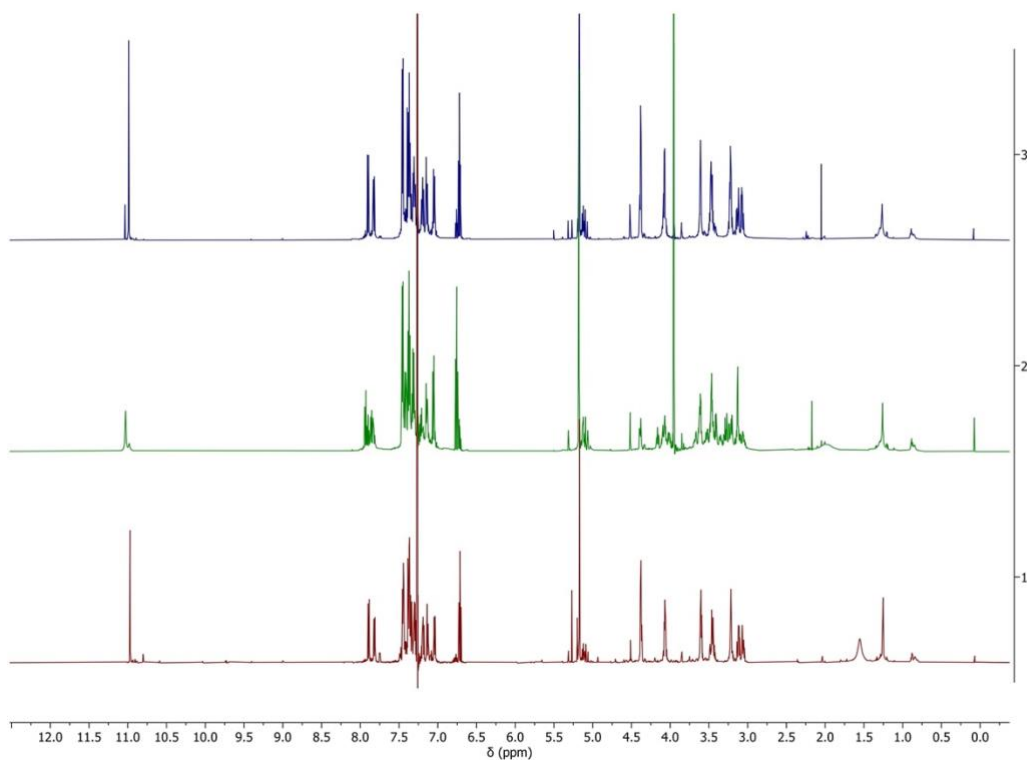
PROTON_01
a/Brueckner_MBJMK6



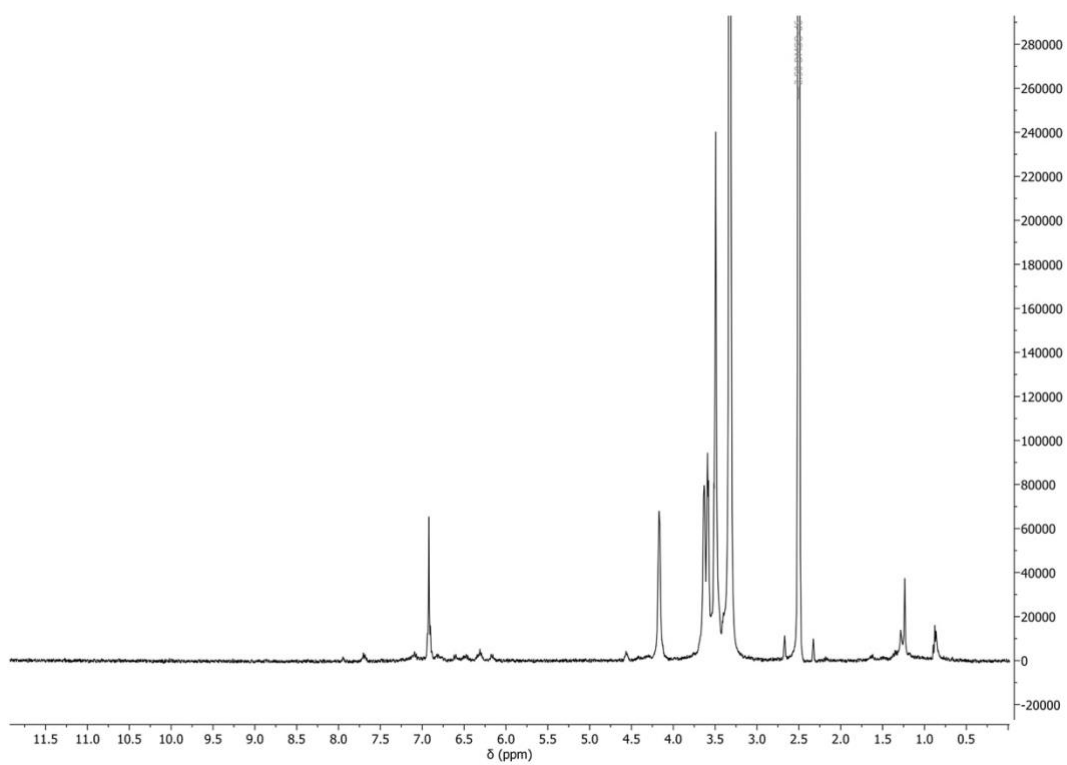
Li[Li₃(42)₃Ti₂]:



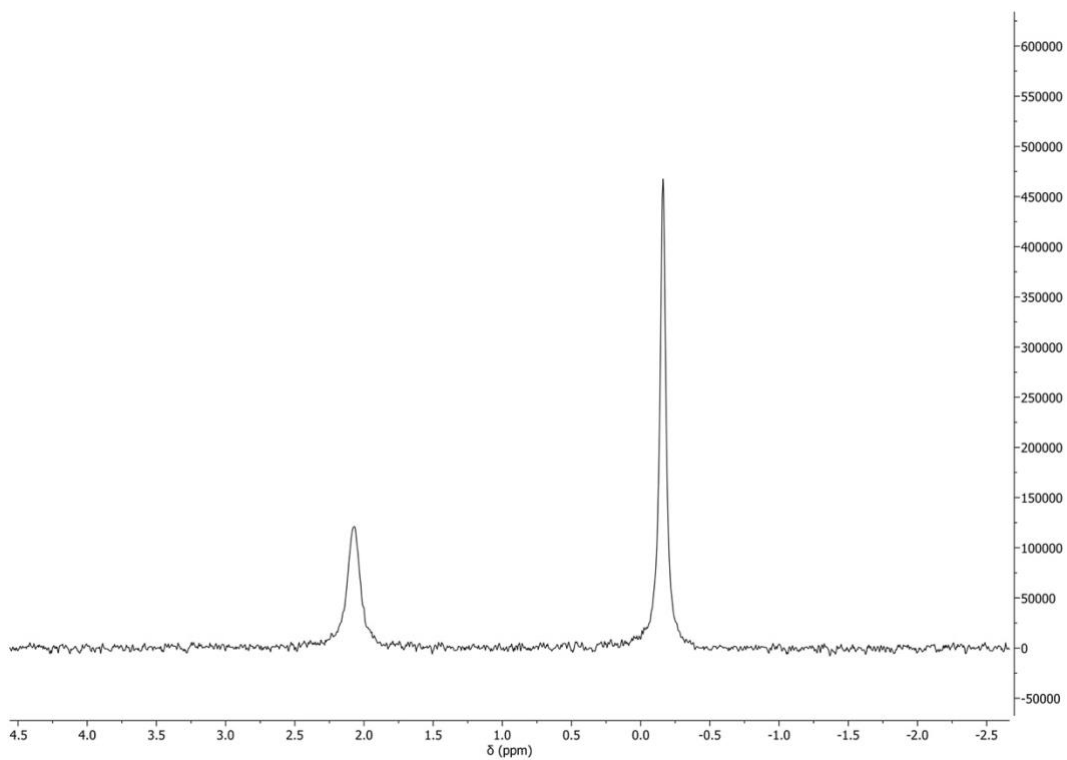
Stack Li[Li₃(41)₃Ti₂], Na[Li₃(42)₃Ti₂], 42:



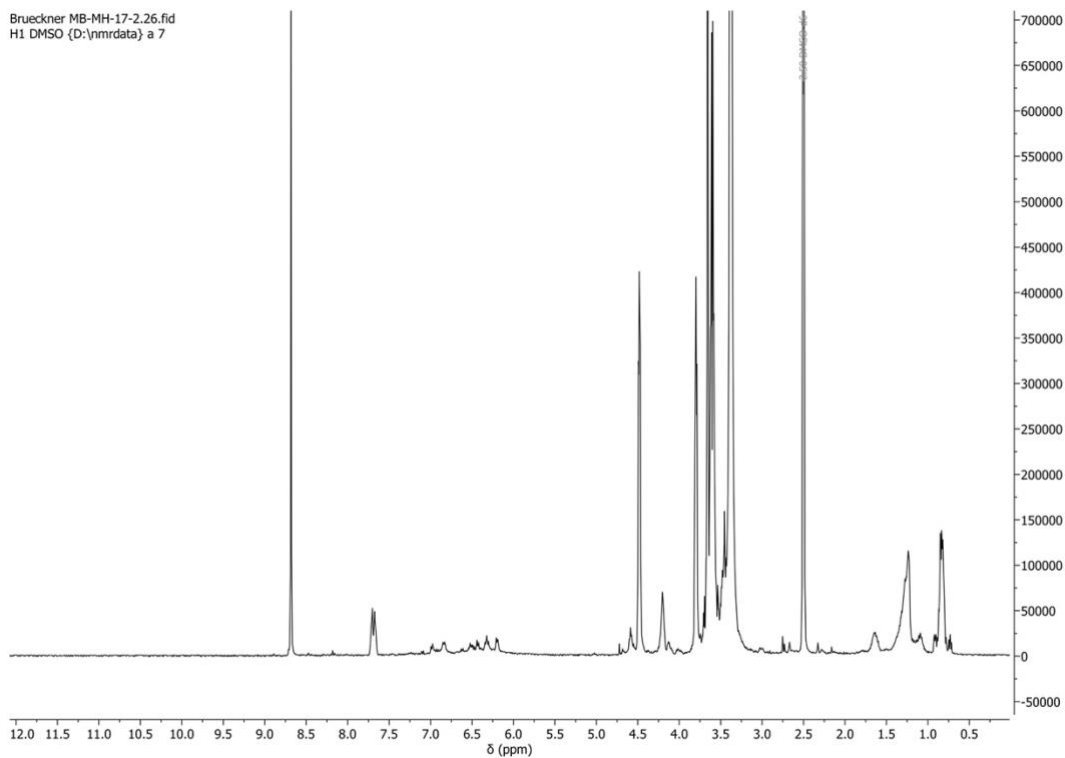
[Li₆(53)Ti₃]:



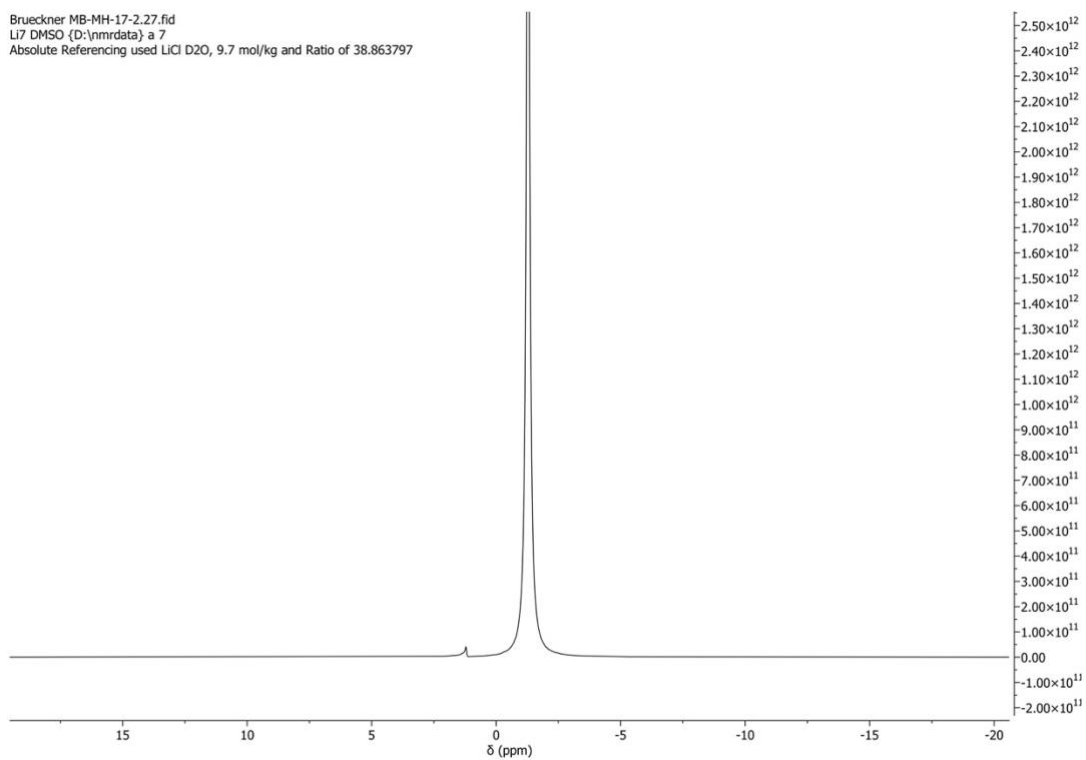
[Li₆(53)Ti₃]:



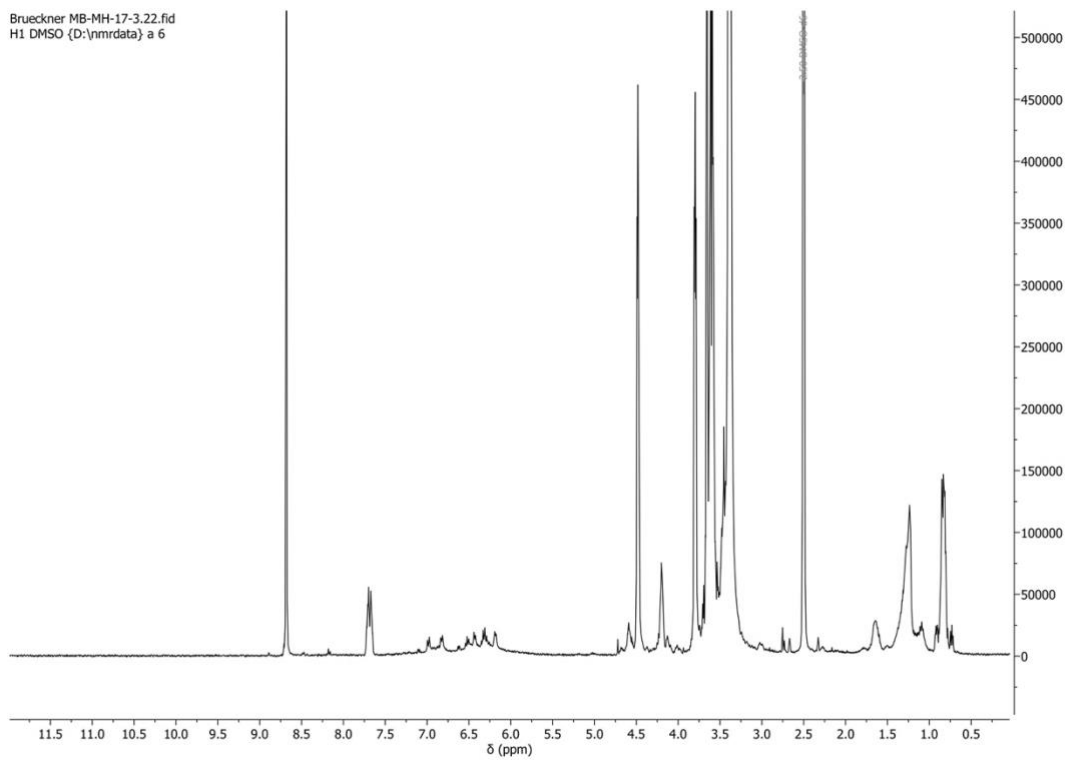
Li[Li₃(59)₃Ti₂]:



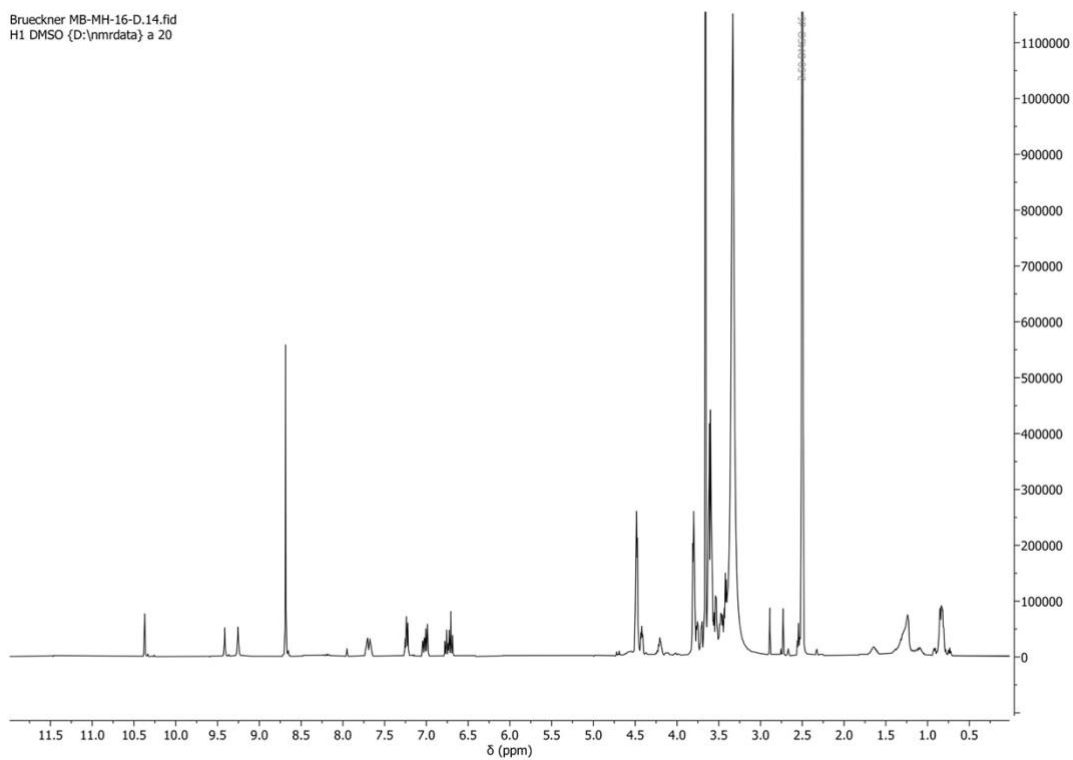
Li[Li₃(59)₃Ti₂]:



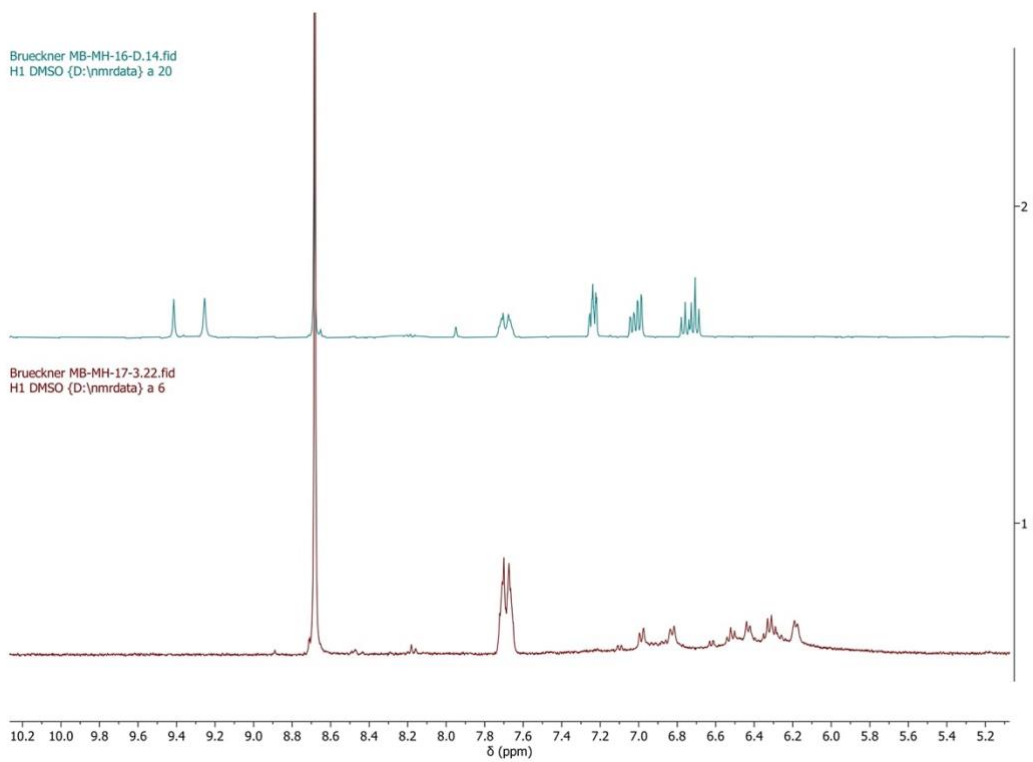
63:



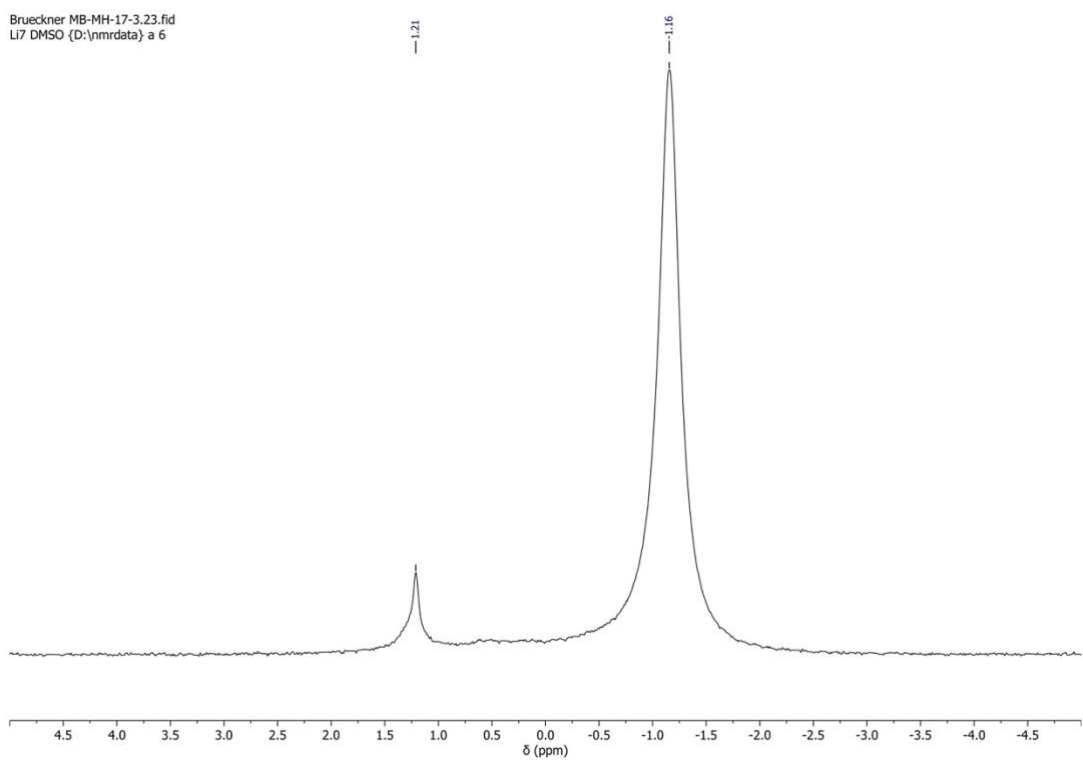
Li[Li₃(63)₃Ti₂]:

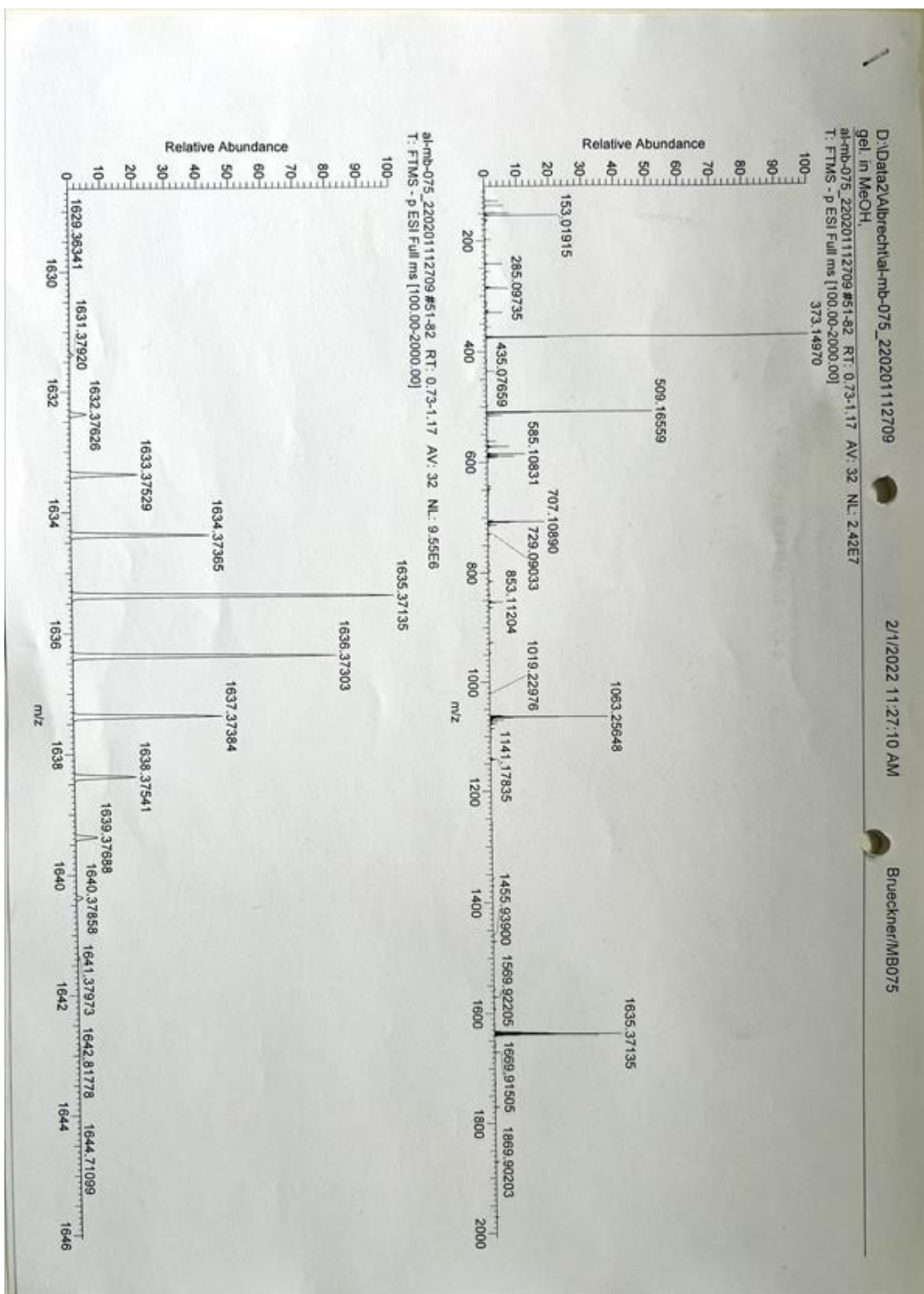
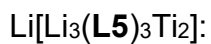


63, Li[Li₃(63)₃Ti₂]:



Li[Li₃(63)₃Ti₂]:

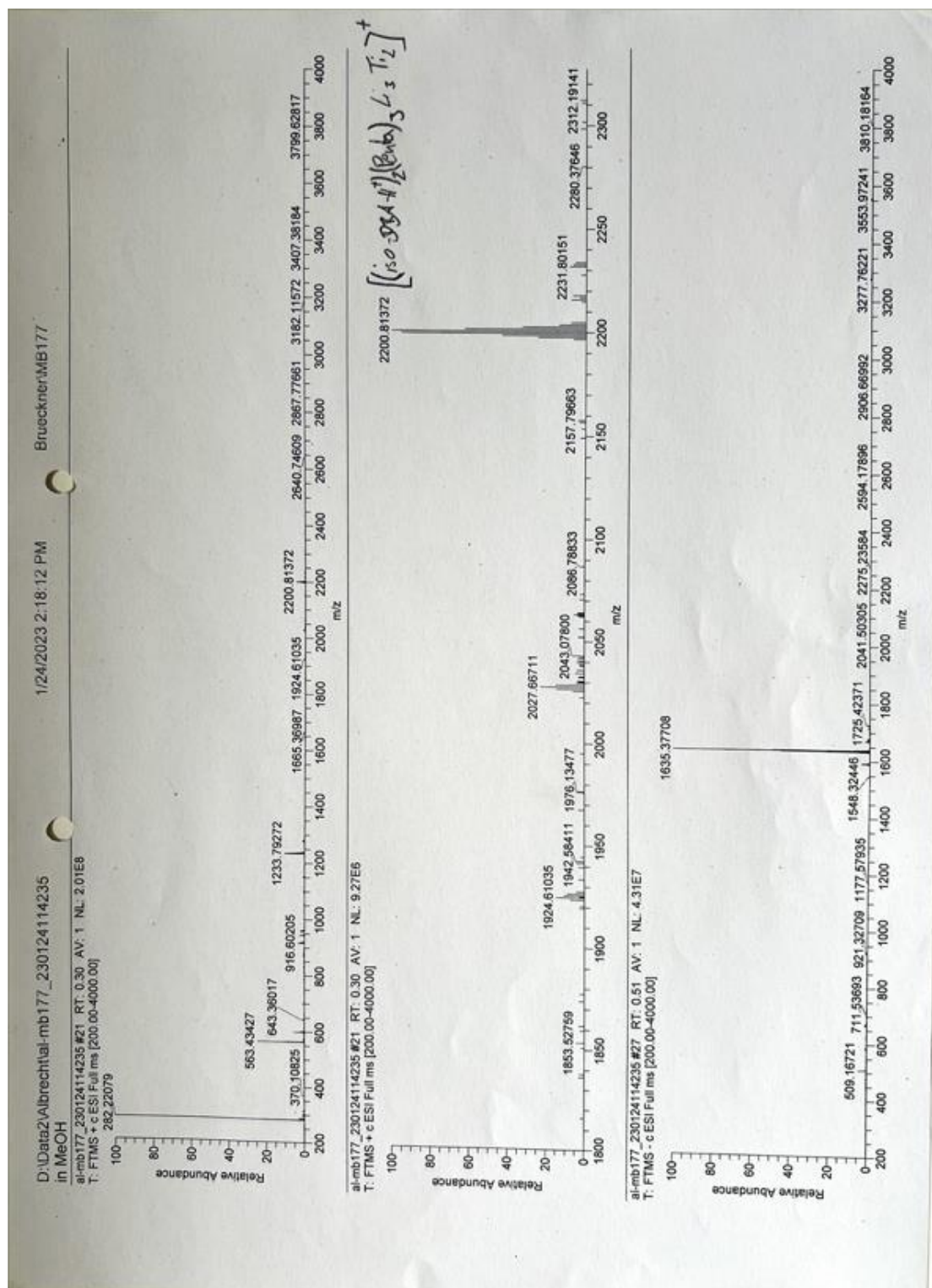




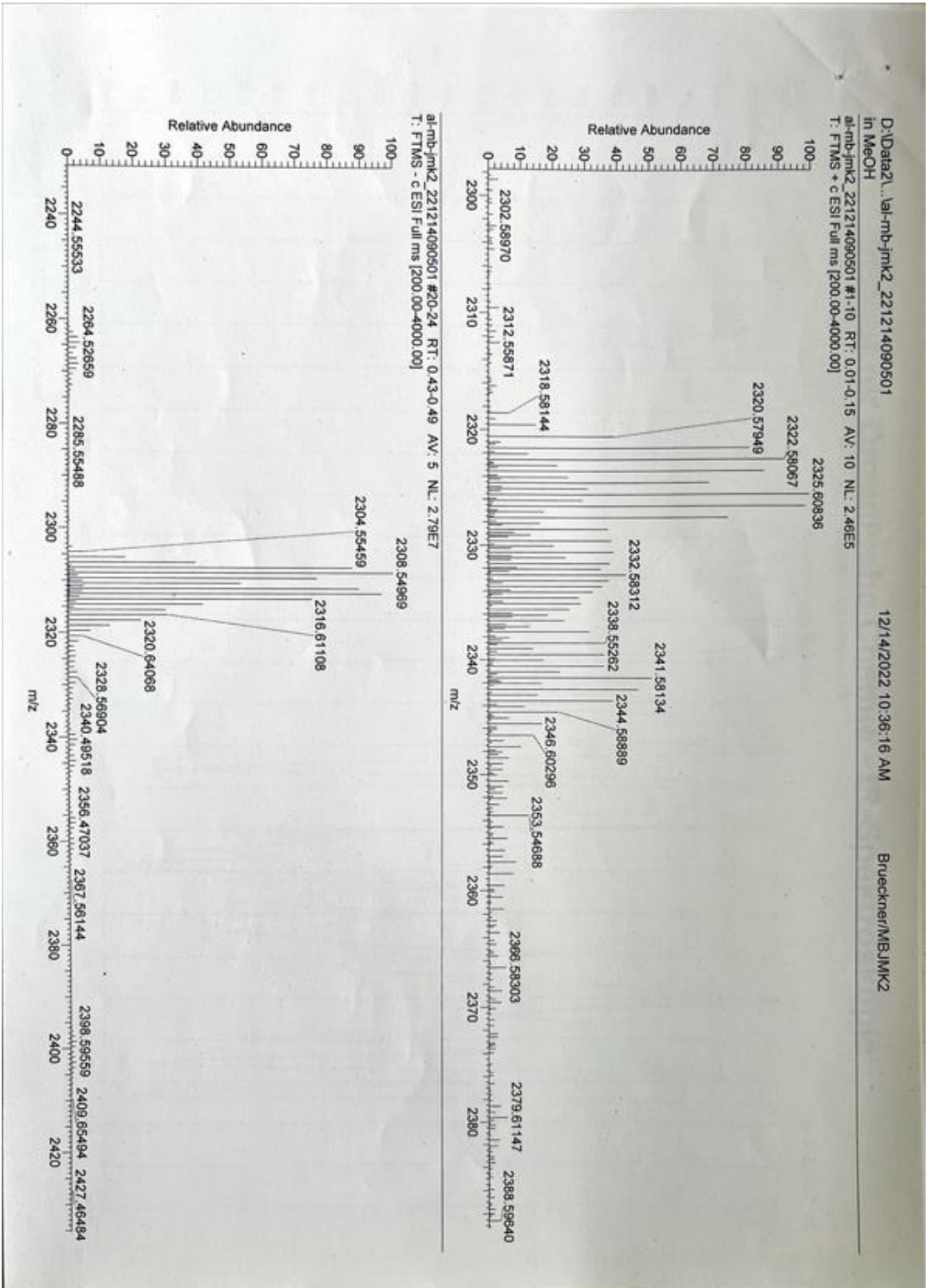
32[Li₃(L5)₃Ti₂]:



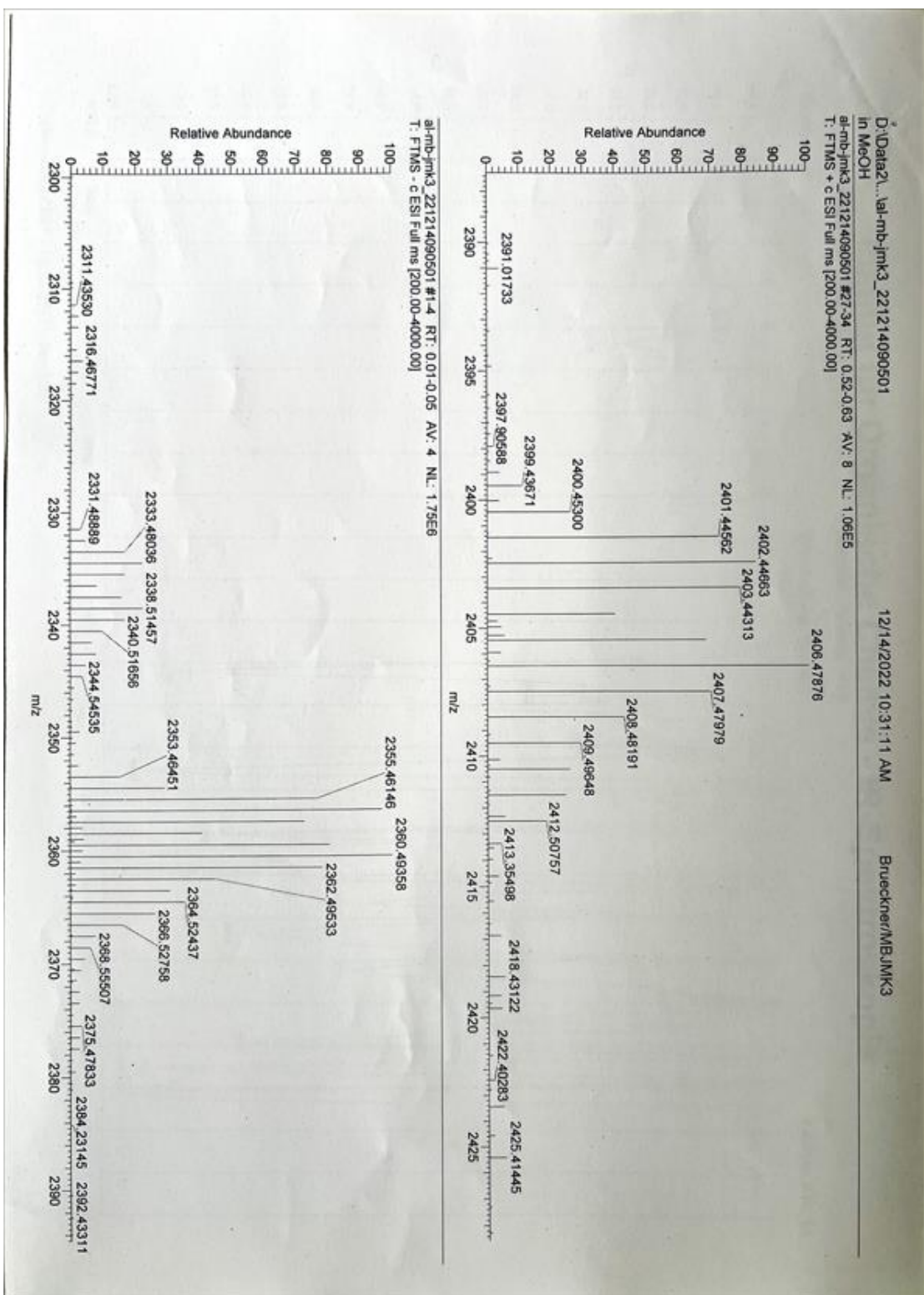
32[Li₃(L5)₃Ti₂]:



[Li₃(41)₃Ti₂]:



Na₃[(41)₃Ti₂]:



Li[Li₃(48)₃Ti₂]:

Brueckner/MB-NP16

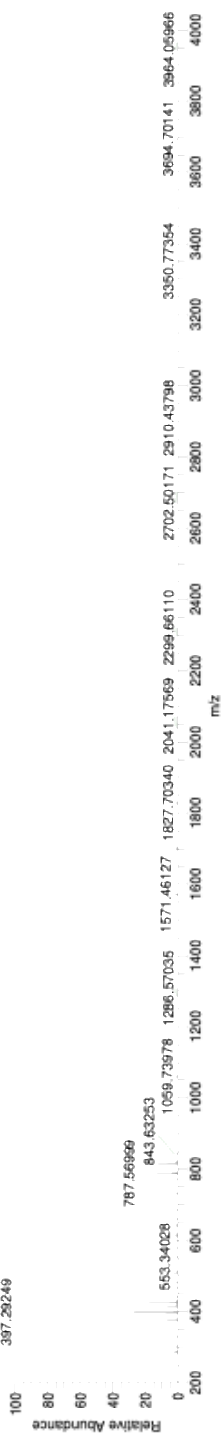
4/3/2023 11:26:24 AM

D:\Data2\...RAW\al-mb-np16_230331080113

in MeOH

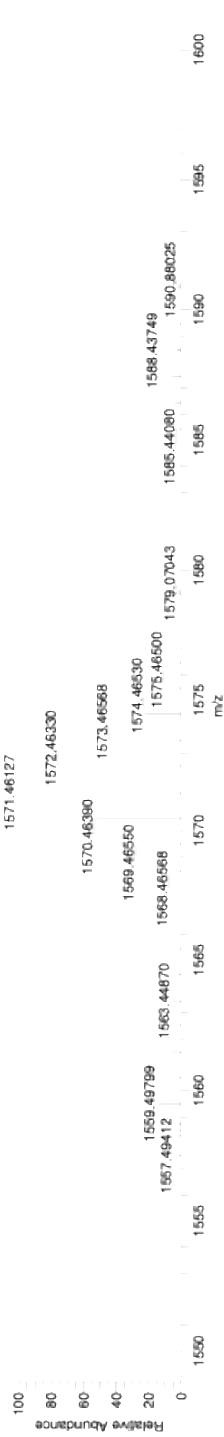
al-mb-np16_230331080113 #15-17 RT: 0.25-0.28 AV: 3 NL: 2.96E7

T: FTMS + c ESI Full ms [200.00-4000.00]



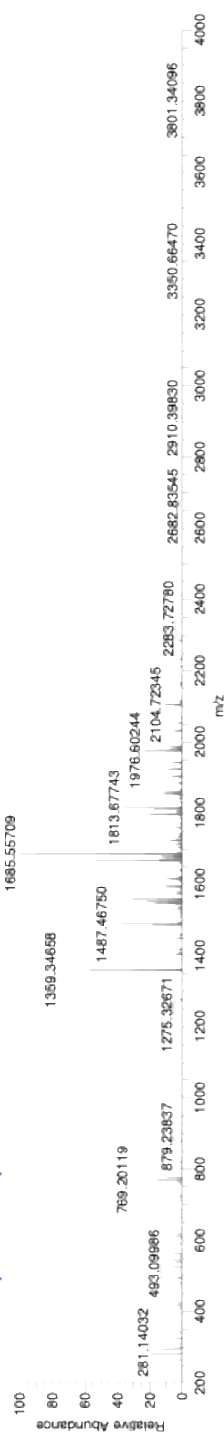
al-mb-np16_230331080113 #15-17 RT: 0.25-0.28 AV: 3 NL: 5.59E5

T: FTMS + c ESI Full ms [200.00-4000.00]



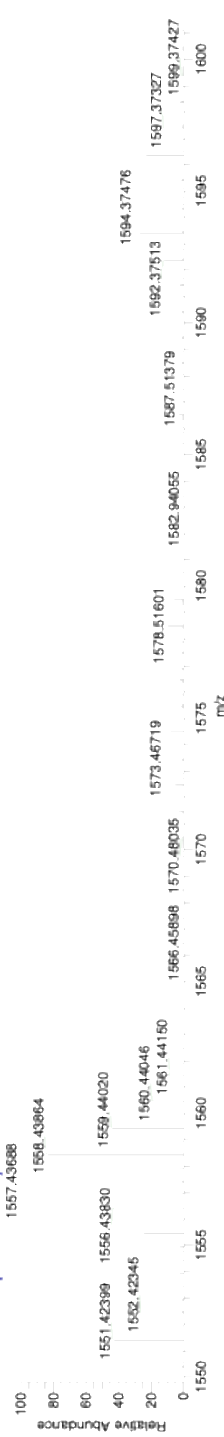
al-mb-np16_230331080113 #19-23 RT: 0.44-0.50 AV: 5 NL: 4.84E5

T: FTMS - c ESI Full ms [200.00-4000.00]



al-mb-np16_230331080113 #19-23 RT: 0.44-0.50 AV: 5 NL: 1.74E6

T: FTMS - c ESI Full ms [200.00-4000.00]



[Li₆(53)₃Ti₂]:

