Selbstorganisation von Helicaten und molekularen Tetraedern

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Ingo Janser

aus Saulgau

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Markus Albrecht
Universitätsprofessor Dr. Jun Okuda

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juni 2005

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Die präparative Arbeit zu dieser Dissertation wurde in der Zeit von September 2002 bis November 2004 am Institut für Organische Chemie der RWTH-Aachen unter der Leitung von Prof. Dr. Markus Albrecht angefertigt.

Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:

2003

1. M. Albrecht, I. Janser, S. Meyer, P. Weis, R. Fröhlich, „A metallosupramolecular tetrahedron with a huge internal cavity“, *Chem. Commun.* **2003**, 2854.

2004

2. M. Albrecht, I. Janser, S. Kamptmann, P. Weis, B. Wibbeling, R. Fröhlich, „Dicatechol-diimines: easily accessible ligands for the self-assembly of dinuclear triple-stranded helicates“, *Dalton Trans.* **2004**, 37.

3. M. Albrecht, I. Janser R. Fröhlich, „Synthesis of Triscatechol Derivatives – Building Blocks with an Idealized C_3-Symmetry for Metallo-Supramolecular Chemistry”, *Synthesis* **2004**, 1977.

4. M. Albrecht, I. Janser, H. Houjou, R. Fröhlich, „Long-Range Stereocontrol in the Self-Assembly of Two-Nanometer-Dimensioned Triple-Stranded Dinuclear Helicates“, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2839.

5. I. Janser, M. Albrecht, H. Houjou, R. Fröhlich, „Stereoselective Synthesis Of Triple-Stranded Dinuclear Helicates“, *Chem. Listy 98* **2004**, 48.

6. M. Albrecht, I. Janser, J. Fleischhauer, Y. Wang, G. Raabe, R. Fröhlich, „An enantiomerically pure dinuclear triple-stranded helicate: X-ray structure, CD spectroscopy and DFT calculations“, *Mendeleev Commun.* **2004**, 250.

7. M. Albrecht, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, P. Weis, R. Fröhlich, „Selektion unterschiedlicher Spezies aus einer dynamisch kombinatorischen Bibliothek von Koordinationsverbindungen“, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6832.

2005

8. M. Albrecht, I. Janser, R. Fröhlich, „Catechol imine ligands: from helicates to supramolecular tetrahedra", *Chem. Commun.* **2005**, 157.

9. M. Albrecht, I. Janser, A. Lützen, M. Hapke, R. Fröhlich, P. Weis, „5,5'-Diamino-2,2'-bipyridine: A versatile building block for the synthesis of bipyridine/catechol ligands which form homo- and heteronuclear helicates", *Chem. Eur. J.* **2005**, zur Veröffentlichung angenommen.

10. M. Albrecht, S. Mirtschin, M. de Groot, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, M. Kogej, C. A. Schalley, R. Fröhlich, „Hierarchical assembly of helicate-type dinuclear titanium(IV) complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, zur Veröffentlichung angenommen.

Für Romy

Menschen mit einer neuen Idee gelten solange als Spinner, bis sich die Sache durchgesetzt hat

Mark Twain

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 1

- Von der Organischen Chemie zur Supramolekularen Chemie 1
- Koordinationsverbindungen in der Supramolekularen Chemie 2
- Liganden mit Stickstoff-Donoren 3
- Liganden mit Sauerstoff-Donoren 4
- Liganden mit elektronisch unterschiedlichen Bindungsstellen 4
- Container-Moleküle / molekulare Tetraeder 5

Aufgabenstellung 7

Kapitel I 8

- Einleitung 9
- Ligandsynthese 11
- Darstellung der Metallkomplexe 12
- Untersuchung der Festkörperstruktur von $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ 13
- Untersuchung der Komplexe in Lösung 14
- Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ bei unterschiedlichen Bedingungen 17
- ^{7}Li-NMR spektroskopische Untersuchungen 20
- Bestimmung der Dimerisierungskonstanten K_{dim} und der freien Enthalpie ΔG_{dim} 21
- Bestimmung der thermodynamischen Daten ΔG, ΔH und ΔS der Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie 22
- DOSY-NMR Untersuchungen der Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ 24
- Untersuchungen der Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$, $Li_2[(\mathbf{5})_3Ti]$, $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ und $Li_3[(\mathbf{5})_3Ga]$ in der Gasphase 25
- Zusammenfassung 28

Kapitel IIa 30

- Einleitung 31
- Ligandensynthese 32
- Bis(brenzkatechinimin)-Liganden 32
- Synthese des 1,4-Diaminobutyl-verbrückten Liganden **17**-H_4 33
- Synthese des Bis-(4-aminophenyl)-disulfid -verbrückten Liganden **18**-H_4 36
- Synthese des 4,4'-Oxydianilin-verbrückten Liganden **19**-H_4 37

- Synthese des 4,4'-Diaminofluorobiphenyl-verbrückten Liganden **20**-H_4 37
- Synthese des Terephthalhydrazid-verbrückten Liganden **21**-H_4 38
- Synthese der 1,2- und 1,3-Diaminophenyl-verbrückten Liganden **22**-H_4 und **23**-H_4 38
- Synthese des 1,3-Diamino-2-propanol-verbrückten Liganden **24**-H_4 39
- Synthese der Methylen und Ethylen-verbrückten Liganden **25**-H_4 und **26**-H_4 39
- Synthese des Bis-(4-aminophenyl)-fluorenyl-verbrückten Liganden **27**-H_4 40
- Synthese des Bis(brenzkatechinamid)-Liganden **35**-H_4 41
- Zusammenfassung 42

Kapitel IIb 43

- Einleitung 43
- Komplexierunsstudien 44
- Komplexierungsstudien mit dem 1,4-Diaminobutyl-verbrückten Liganden **17**-H_4 46
- Komplexierungsstudien mit dem Bis-(4-aminophenyl)-disulifid-verbrückten Liganden **18**-H_4 46
- Komplexierungsstudien mit dem 4,4'-Oxydianilin-verbrückten Liganden **19**-H_4 47
- Komplexierungsstudien mit dem 4,4'-Diaminofluorobiphenyl-verbrückten Liganden **20**-H_4 48
- Komplexierungsstudien mit dem Terephthalhydrazid-verbrückten Liganden **21**-H_4 49
- Komplexierungsstudien mit den 1,2- und 1,3-Phenyl-verbrückten Liganden **22**-H_4 und **23**-H_4 50
- Komplexierungsstudien mit dem trans-1,2-Cyclohexyl-verbrückten Liganden **37**-H_4 50
- $K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ - ein enantiomerenreines zweikerniges dreisträngiges Helicat 51
- Komplexierungsstudien mit dem 2-Propanyl-verbrückten Liganden **24**-H_4 58
- Komplexierungsstudien mit den Methylen- und Ethylen-verbrückten Liganden **25**-H_4 und **26**-H_4 58
- Festkörperstrukturen von $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ und $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ 61
- Temperaturabhängige NMR Untersuchungen von $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ und $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ 63
- Stereochemische Betrachtungen der beiden Komplexen $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ und $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ 65
- Komplexierungsstudien mit dem Methylen-verbrückten Liganden **27**-H_4 69
- Tieftemperaturuntersuchungen von Komplex $M_4[Ti_2(\mathbf{27})_3]$ 70
- Komplexierungsstudien mit dem Bipyridin-verbrückten Liganden **35**-H_4 71
- Zusammenfassung 77

Kapitel IIIa 79

- Einleitung 79

- Synthese von Tris(brenzkatechinamid)-Liganden 81
- Darstellung von Ligand **43**-H_6 81
- Synthese von Tris(brenzkatechinimin)-Liganden 83
- Festkörperstruktur von Ligand **47**-H_6 83
- Darstellung von Ligand **48**-H_6 84
- Darstellung von Ligand **50**-H_6 85
- Synthese von Tris(brenzkatechinaryl)-Liganden 86
- Darstellung von Ligand **51**-H_6 und **52**-H_6 86
- Zusammenfassung 87

Kapitel IIIb 89

- Einleitung 89
- Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von molekularen Tetraedern der Form M_4L_4 92
- Komplexierungsstudien mit Ligand **43**-H_6 92
- Komplexierungsstudien mit Ligand **48**-H_6 93
- Komplexierungsstudien mit Ligand **50**-H_6 96
- Komplexierungsstudien mit Ligand **51**-H_6 96
- Komplexierungsstudien mit Ligand **52**-H_6 97
- Komplexierungsstudien mit Ligand **47**-H_6 98
- Wirt-Gast-Chemie – Untersuchungen mit dem molekularen Tetraeder $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ 105
- Untersuchungen mit 4-Bromanilin • HCl **65** 105
- Untersuchungen mit Bromacetophenon **66** 106
- Untersuchungen mit 3,5-Dimethylanilin • HCl **67** 107
- Untersuchungen mit Bromanisol **68** 108
- Zusammenfassung 109

Zusammenfassung und Ausblick 110

Experimenteller Teil 117

-Allgemeine Bemerkungen 117
- Chemikalien 117
- Arbeitstechniken 117
- Analysemethoden 118

Synthesevorschriften 120

- Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Iminen 120

- Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Ti-Komplexen 120
- Ligandsynthese zu Kapitel I 121
- Komplexsynthesen zu Kapitel I 122
- Ligandensynthesen zu Kapitel IIa 125
- Komplexsynthesen zu Kapitel IIb 134
- Ligandensynthesen zu Kapitel IIIa 149
- Komplexsynthesen zu Kapitel IIIb 155

Literaturverzeichnis 164

Abkürzungsverzeichnis 177

Einleitung

Supramolekulare Chemie wird als Chemie „*über das Molekül hinaus*“ definiert, als Chemie der maßgeschneiderten intermolekularen Wechselwirkungen[1].
Sie begann mit den Pionierarbeiten von LEHN,[2,3] PEDERSEN[4] und CRAM[5] auf dem Gebiet der Wirt-Gast-Chemie. LEHN beschrieb sie auch als eine Wissenschaft der molekularen Informationsübertragung.[2]

Von der Organischen Chemie zur Supramolekularen Chemie

Ein wichtiger Teil der organischen Chemie befasst sich mit dem Aufbau von Molekülen, der Synthese. Die Bezeichnung „organisch“ für Kohlenstoffverbindungen rührt daher, dass man ursprünglich annahm, dass diese nur in lebenden Molekülen existieren.[6] 1828 jedoch gelang es WÖHLER Bleicyanat durch Behandlung mit wässriger Ammoniaklösung in Harnstoff zu überführen.[7] Diese Synthese wird als Anfang der Organischen Chemie als eigenständiges Teilgebiet der Chemie gesehen. Erst die Arbeiten von KEKULÉ,[8] der das Prinzip der Aromatizität entdeckte und durch VAN ’T HOFF[9] und LEBEL,[10] die die tetraedrische Bindungsgeometrie des Kohlenstoffs entdeckten, brachten Klarheit in die anfangs vorherrschenden empirischen Befunde der Organischen Chemie. Als Grundlage hierfür diente die Beobachtung von PASTEUR und WISLICENUS, dass einige Substanzen in Form von Bild und Spiegelbild existieren können.[11]

In den Jahren seit der WÖHLERschen Entdeckung sind mehrere Millionen organische Substanzen aus einfacheren Verbindungen synthetisiert worden.[6] Dabei nahm die Komplexität dieser Verbindungen ständig zu, wobei sie immer höhere Anforderungen an den synthetisch arbeitenden Chemiker stellten. Ein beeindruckendes Beispiel ist die Darstellung von Vitamin B_{12}.[12] Grundlagen für die systematische Entwicklung der Synthesestrategien sind die Kenntnisse von Struktur und Reaktivität, die auf den Ergebnissen des letzten Jahrhunderts aufbauen.[13]

Gegenüber der molekularen Chemie, die auf einer vorwiegend kovalenten Bindung von Atomen beruht, basiert die **Supramolekulare Chemie** auf intermolekularen Wechselwirkungen, d.h. auf der Assoziation von zwei oder mehr Bausteinen, die durch zwischenmolekulare Bindungen zusammengehalten werden.[1,14] Das einzelne Molekül ist damit ein kleiner Teil eines sogenannten Übermoleküls.[15] Diese Übermoleküle, auch „*Supermoleküle*“ genannt,

unterscheiden sich in ihren Eigenschaften meist völlig von denen ihrer Bausteine. Schwache Wechselwirkungen, die zur Bildung von supramolekularen Aggregaten führen, sind unter anderem van-der-Waals-Wechselwirkungen,[16] wie zum Beispiel bei Bretzelanen, Rotaxanen oder Catenanen.[17,18] Aber auch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Dipolen oder Ionenpaaren,[19] π-Stapelwechselwirkungen bei Polynucleotiden[20] und hydrophoben bzw. hydrophilen Wechselwirkungen bei Cyclodextrinen[21] sind möglich. Weiterhin sind Wasserstoff-Brücken-Bindungen zu nennen, die bei den höheren Strukturen von Proteinen[22] eine wichtige Rolle spielen. Ebenso zählt man koordinative Bindungen von Donorliganden an Metallionen zu den nicht-kovalenten Wechselwirkungen.[23]

Bereits Ende des 19., Anfang des 20. Jahrhunderts entdeckten FISCHER[24] und EHRLICH[25] Prinzipien, die es Molekülen ermöglichen, „*Supermoleküle*“ zu bilden. Diese Erkenntnis wurde dann im Schlüssel-Schloß-Prinzip formuliert.[26] Die Bildung stabiler Aggregate hängt im Wesentlichen von der Gestalt (Geometrie, Ladungsverteilung) der Bausteine ab. Man spricht dabei von molekularen Erkennungsprozessen zwischen den einzelnen Komponenten.

Koordinationsverbindungen in der Supramolekularen Chemie

Koordinative Bindungen zwischen Metallzentren und Liganden können nur eingeschränkt zur Bildung von „*Supermolekülen*“ genutzt werden, da diese häufig einen hohen kovalenten Bindungsanteil enthalten, sodass kinetische Aspekte bei der Bindungsbildung eine wichtige Rolle spielen. Dies führt dazu, dass nicht mehr die thermodynamisch günstige supramolekulare Spezies entsteht. Typische Beispiele für supramolekulare Komplexverbindungen sind Alkali- oder Erdalkalimetall-Kronenether- und Kryptandkomplexe, bei denen ein Austausch des labil gebundenen Metallions erfolgen kann.[2-5] Das System besitzt somit eine Dynamik, die ihm erlaubt, das thermodynamisch stabilste Aggregat zu bilden. Metallosupramolekulare Chemie von Übergangsmetallen ist möglich, wenn es sich bei den gebildeten Komplexen um Verbindungen mit hoher thermodynamischer Stabilität, die gleichzeitig kinetisch labil sind, handelt.[23b,d]

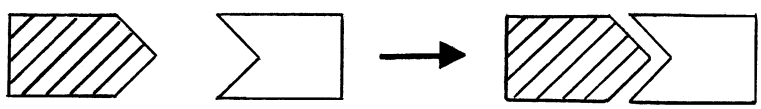


Abbildung A : Verknüpfung komplementärer Bausteine (schematisch).

Die Verknüpfung und somit die Erkennung komplementärer Bausteine (Abbildung A) findet in natürlichen Systemen hauptsächlich durch Wasserstoff-Brücken-Wechselwirkungen statt. Die Protonen fungieren hier als Bindeglieder zwischen den einzelnen molekularen Einheiten. Als Beispiel sei die WATSON-CRICK-Basenpaarung genannt.[27] In nicht-natürlichen Systemen ist es möglich, das Proton durch größere Kationen zu ersetzen. Hierfür bieten sich Metallionen als geeignete Bausteine an.[23] Im Gegensatz zum Proton gibt es jedoch eine große Anzahl diverser Metallionen, von denen jedes seine eigene „Gestalt" in Form von verschiedenen Ionengrößen, bevorzugten Koordinationsgeometrien, „Härten", Koordinationszahlen und Oxidationsstufen besitzt. Metallionen spielen somit eine aktive Rolle im molekularen Erkennungsprozeß. Sie verbrücken nicht nur zwischen komplementären Bausteinen, sondern können selbst mit zu ihnen komplementären Donorfunktionen (Liganden) koordinative Bindungen eingehen (Abbildung B).

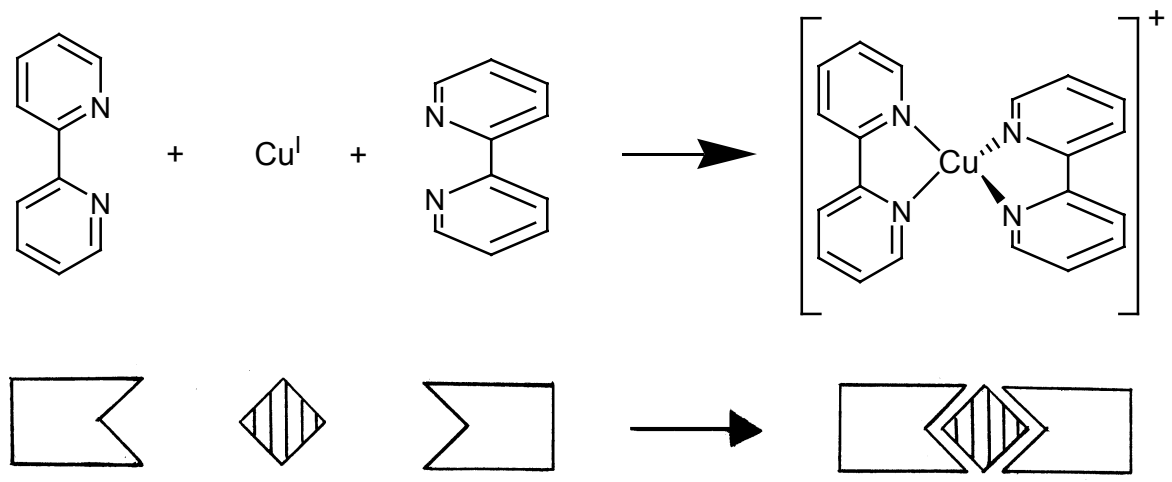


Abbildung B : Komplementäre Erkennung zwischen Metallion und Ligand (Beispiel und schematische Darstellung).

Liganden mit Stickstoff-Donoren

In den letzten 25 Jahren wurden helicale Metall-Komplexe mit Stickstoff-Donor-Liganden eingehend untersucht (Beispiele siehe Abbildung C). Als Bindungsstellen dienten dabei fast ausschließlich aromatische Stickstoff-Donor-Systeme, zum Beispiel 2,2'-Bipyridine, oder andere Oligobipyridine.[28] Die Umsetzung mit geeigneten Metall-Kationen führt in den meisten Fällen zur Bildung linearer zwei-[28-36] und dreisträngiger mehrkerniger Metall-Komplexe.[37-46] Für Verbindungen dieses Typs wurde von LEHN der Begriff „Helicat" geprägt.[30]

Die Untersuchungen dieser Systeme befassten sich zum einen mit der Bildung der Helicate und der Selbstorganisation der Systeme[47a,b] und zum anderen mit der Nutzbarkeit dieser supramolekularen Systemen für weiterführende Synthesen.[33,34]

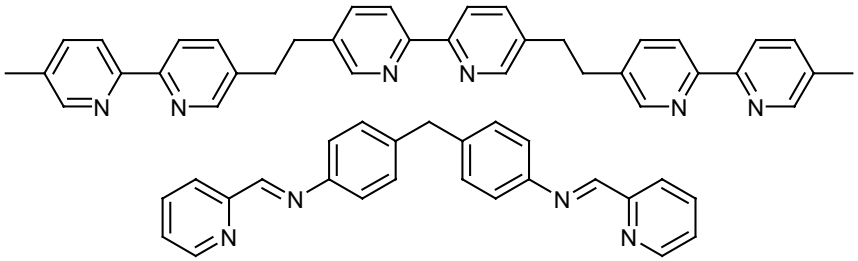


Abbildung C: Beispiele für Stickstoff-Donor-Liganden.

Liganden mit Sauerstoff-Donoren

In den letzten Jahren hat man begonnen, sich intensiver mit Sauerstoff-Donor-Liganden zu beschäftigen.[48-56] Als Koordinationsstelle verwendet man zum Beispiel Brenzkatechine (ein Beispiel siehe Abbildung D) oder Hydroxamate.

Systematische Untersuchungen mit Sauerstoff-Donor-Liganden wurden unter anderem von SAALFRANK,[49-51] RAYMOND,[52,53] STACK,[55,56] und ALBRECHT[57-62] durchgeführt.

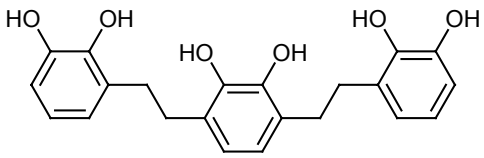
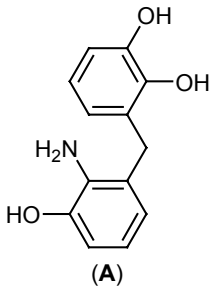


Abbildung D: Beispiel für einen Sauerstoff-Donor-Liganden.

Liganden mit elektronisch unterschiedlichen Bindungsstellen

Eine elektronische Unterscheidung zwischen zwei Bindungsstellen kann man durch Kombination von „harten“ Sauerstoffdonoren mit „weichen“ Stickstoffdonoren[63,64] erreichen. Zur Untersuchung solcher Systeme wurden schon einige Liganden synthetisiert. So zum Beispiel von SHANZER[65,66] und von WARD.[67,68] Als Stickstoff-Donor dient in beiden Fällen eine 2,2‘-Bipyridin-Einheit. Als Sauerstoff-Donor wird eine Hydroxamsäure-Funktion bzw. Salicylsäure-Derivat verwendet.

ALBRECHT wählte eine andere Variante.[69] Im Gegensatz zu SHANZER und WARD verwendete er keine reinen Stickstoff-Donoren, sondern es wird eine Brenzkatechin-Einheit mit einer Aminophenol-Einheit **(A)** kombiniert (Abbildung E).



(**A**)

Abbildung E : Beispiel eines Systems mit Bindungsstellen unterschiedlicher Härte.

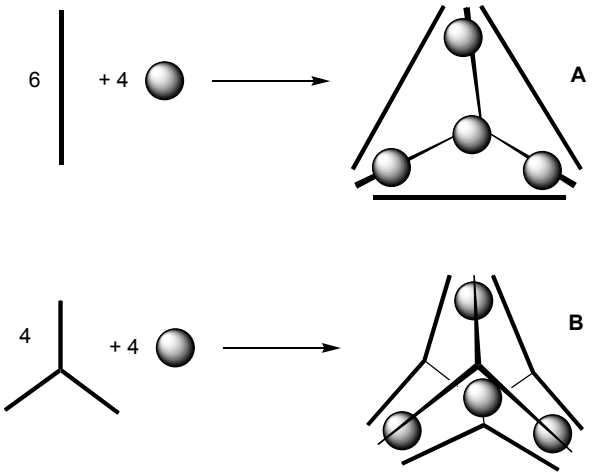
Container-Moleküle / molekulare Tetraeder

Ein einfacher Zugang zu molekularen Container-Molekülen[70] ist die Selbstorganisation von geeigneten Bausteinen. Sie besitzen die Fähigkeit, Gäste zu binden,[71-73] reaktive Intermediate zu stabilisieren,[74] oder chemische Reaktionen in ihrem Innern ablaufen zu lassen.[75,76] Eine Möglichkeit sie darzustellen ist, die Komponenten über Wasserstoffbrücken zu verbinden[77,78] eine andere Möglichkeit ist die Metallkoordination. Derartige, über Metalle verbundene Container-Moleküle, haben den Vorteil, gut zugänglich zu sein und besitzen eine relativ hohe Stabilität.[79,80]

Es stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung, um über metallgesteuerte Selbstorganisationsprozesse molekulare Tetraeder zu bilden (Schema A).[79]

Möglichkeit 1: Tetraeder **A** vom Typ $M_4(Ligand)_6$ wird aus sechs linearen Liganden mit zwei Metall-Bindungsstellen und vier Metall-Kationen geformt.

Möglichkeit 2: Tetraeder **B** vom Typ $M_4(Ligand)_4$ wird aus Liganden mit drei Metall-Bindungsstellen und einer idealisierten C_3-Achse und vier Metall-Kationen gebildet.



Schema A: Schematische Darstellung der Selbstorganisation eines tetraedrischen molekularen Tetraeders.

In Abbildung F sind Beispiele von Liganden dargestellt, mit den WARD (**A**),[81] FUJITA (**B**),[82] STANG (**C**),[83,84] RAYMOND (**D**),[85,86] SAALFRANK/RAYMOND (**E**)[87] molekulare Container erhalten haben.

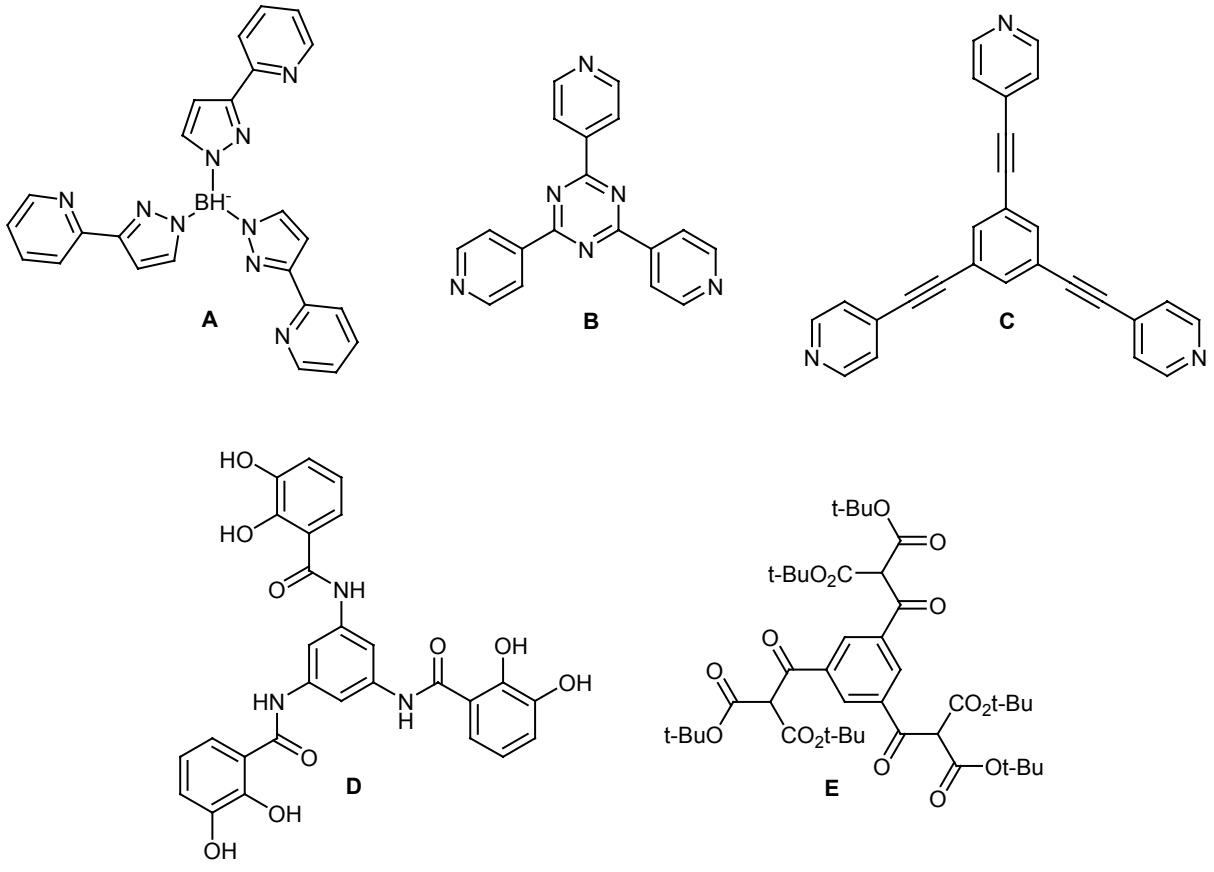


Abbildung F: Beispiele für geeignete Liganden zur Darstellung von molekularen Containern.

Aufgabenstellung

Eines der in der Natur am häufigsten zu findende Strukturmotiv ist die Helix. Daher ist die metallunterstützte Selbstorganisation von helicalen Komplexen von sehr großem Interesse. Es stellt sich dabei die Frage, inwieweit die Konfiguration des Liganden und die Art des Zentralatoms die Struktur der gebildeten helicalen Koordinationsverbindung beeinflussen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Bis- und Tris(brenzkatechin)-Liganden und der Untersuchung ihrer Metallkomplexe. Ausgehend von den Arbeiten von RAYMOND[88] und ALBRECHT[89] sollen funktionalisierte einkernige Metallkomplexe dargestellt werden, um sie mittels Zugabe eines zusätzlichen Metall-Kations zu verbinden. Dabei wird der Einfluss von Lösungsmitteln und der Konzentration des Komplexes auf das Monomer/Dimer-Verhältnis untersucht.

Mit Hilfe eines chiralen Liganden soll ein enantiomerenreines zweikerniges dreisträngiges Titan(IV)-Helicat dargestellt werden und dessen stereochemischen Eigenschaften mittels experimentellen (CD-Spektroskopie) und theoretischen Methoden (DFT-Berechnungen) untersucht werden.

Die Bildung von chiralen Helicaten bzw. der achiralen meso-Helicate wird in zweikernigen Titan(IV)-Komplexen mit Bis(brenzkatechin)-Liganden durch die Länge der Alkylbrücke bestimmt.[90] Durch die Synthese zweier großer linearer Liganden mit einer verbrückenden Methylen- bzw. Ethyleneinheit im Spacer und dessen Umsetzung mit Titan(IV)ionen soll gezeigt werden, dass sich ebenfalls meso- bzw. Helicate bilden.

Ein weiterer Teil der zu bearbeitenden Aufgabe ist es, einen von VIGATO[91,92] synthetisierten flexiblen C_3-symmetrischen Liganden dazu zu verwenden, eine dynamisch kombinatorische Bibliothek von Koordinationsverbindungen aufzubauen.

Aufbauend auf den Arbeiten von WARD,[81] RAYMOND,[85,86] SAALFRANK,[87] FUJITA,[82] und STANG[83,84] sollen mit C_3-symmetrischen Liganden molekulare Tetraeder vom Typ $Ti_4(Ligand)_4$ dargestellt werden. Das Ziel ist es, zum ersten Mal einen Innenraum zu erzeugen, der in der Lage ist, Gäste aufzunehmen.

Kapitel I

In diesem Kapitel wird die Darstellung und Charakterisierung von Titan(IV)- und Gallium(III)-Komplexen mit den beiden Liganden 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2 und 2,3-Dihydroxyacetophenon **5**-H_2 beschrieben (Abbildung 1).

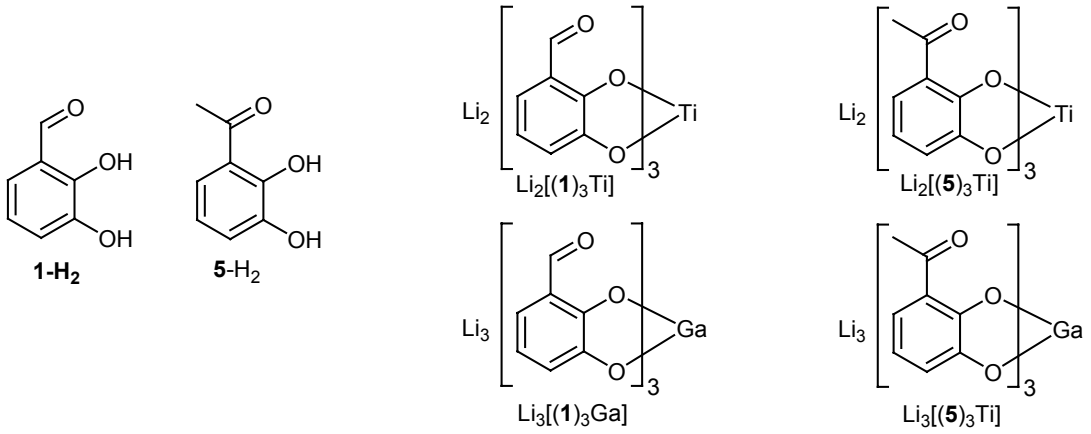


Abbildung 1: Verwendete Liganden und deren Metallkomplexe (gezeigt sind nur die jeweiligen Monomere).

Ligand **1**-H_2 ist kommerziell erhältlich, wohingegen Ligand **5**-H_2 synthetisiert werden muss. Die Darstellung geht dabei von 2,3-Dimethoxybenzaldehyd **2** aus, welches an der Carbonylfunktion methyliert wird. Eine anschließende *Jones-Oxidation*[93] und Entschützung der Zwischenstufe **4** mittels BBr_3[94] führt in guten Ausbeuten zum gewünschten Produkt **5**-H_2 (Schema 2). Für die Komplexierungsstudien werden die Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$, $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$, $Li_2[(\mathbf{5})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ (Abbildung 1) durch Mischen von Ligand, $TiO(acac)_2$ bzw. $Ga(acac)_3$ und Li_2CO_3 als Base dargestellt. Die Röntgenstrukturanalyse von Komplex $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ zeigt, dass der Komplex im Feststoff als Dimer vorliegt. Untersuchungen in Lösung mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie lassen erkennen, dass die Komplexe in Lösung sowohl als Monomer als auch als Dimer bzw. als Gemische vorliegen können. Es lässt sich beobachten, dass das Monomer/Dimer-Verhältnis vom verwendeten Lösungsmittel, der Konzentration des Komplexes in Lösung und der Temperatur abhängig ist. Von den Komplexmischungen $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]/Li_4[(\mathbf{1})_6Ti_2]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]/Li_6[(\mathbf{1})_6Ga_2]$ werden DOSY-NMR-Spektren aufgenommen, um die Signale des Monomers und des Dimers eindeutig zuordnen zu können. Im Falle der Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ werden bei verschiedenen Temperaturen ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen, um über die Monomer/Dimer-Verhältnisse die thermodynamischen Daten ΔG, ΔH und ΔS zu ermitteln. Die Untersuchungen in der Gasphase erfolgen über die ESI-Massenspektrometrie und zeigen, dass die beiden Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$

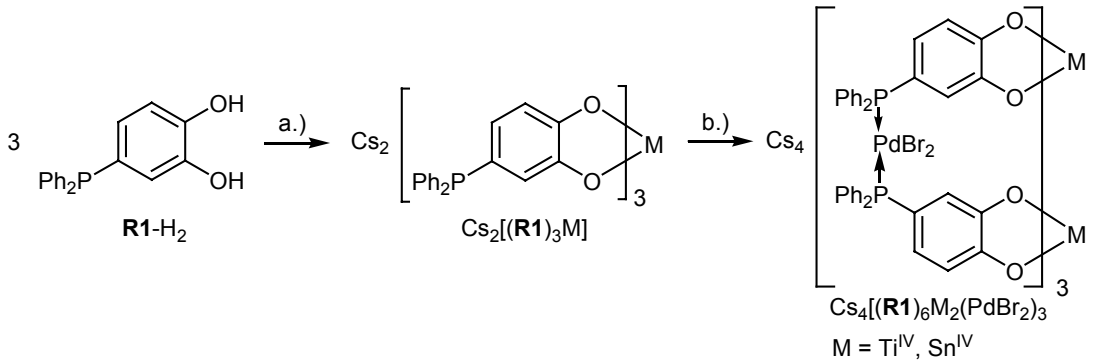
unterschiedliche Zerfallsmuster aufweisen. Zur Kontrolle, ob die zwei verschiedenen Zerfallswege keine Artefakte der Messungen sind, wird eine Mischung von $Li_4[(\mathbf{1})_6Ti_2]$, $Li_6[(\mathbf{1})_6Ga_2]$ und $Li_5[(\mathbf{1})_6GaTi]$ hergestellt und der Massenpeak des Heterodimers $Li_3[(\mathbf{1})_6GaTi]^{2-}$ bei m/z = 477 isoliert und seine Zerfallswege studiert.

Einleitung

Zur Darstellung oligomerer und polymerer Strukturen nutzt man häufig Metall-Ligand-Wechselwirkungen, die in Selbstorganisationsprozessen zu wohldefinierten supramolekularen Strukturen führen. Beispiele hierfür sind zwei und dreidimensionale Anordnungen[95-101] und verschiedene diskrete Cluster.[31,39,49,52,53,102-114] Aber auch zwei- oder dreisträngige Helicate, Koordinationsverbindungen, in denen sich zwei oder drei Liganden um zwei oder mehr Metallzentren winden, können auf diese Art und Weise gebildet werden.[30] Normalerweise sind die dafür verwendeten Liganden speziell synthetisierte organische Moleküle.[115] Auf der anderen Seite berichtete HANNON et al. im Jahre 2002, dass Helicate *in situ* durch Selbstorganisation eines hierarchischen Mehrkomponentensystems, bestehend aus relativ einfachen organischen Bausteinen und geeigneten Metallionen, gebildet werden können.[116] Dabei erfolgt die Imin-Kondensation und die Metallkoordination mehr oder weniger gleichzeitig. Ähnliche Studien wurden auch von LEHN und NITSCHKE durchgeführt. Sie untersuchten dabei die Bildung von molekularen Gittern.[117]
Eine andere Möglichkeit, solche wohldefinierten Strukturen oder Gebilde aufzubauen, ist, funktionalisierte einkernige Metallkomplexe darzustellen, und sie mittels Zugabe eines zusätzlichen Metall-Kations zu verbinden. Zwei repräsentative Beispiele helicatähnlicher Komplexe, die auf diesem Weg erhalten wurden, sollen hier kurz diskutiert werden:

(1) RAYMOND et al. stellten mit Hilfe eines einfachen Phosphanobrenzkatechins **R1**-H_2 einen zweikernigen Titan(IV) oder Zinn(IV) Komplex $[(\textit{trans}\text{-}PdBr_2)_3(\mathbf{R1})_6M_2]^{4-}$ mit zwei Trisbrenzkatechin Komplexeinheiten $[(\mathbf{R1})_3M]^{2-}$ dar, die über drei *trans*-$PdBr_2$ Einheiten verbrückt werden (Schema 1).[88]
(2) Drei Hydroxychinolin Derivate vom Typ **H1**-H bilden pseudooktaedrische Komplexe $[(\mathbf{H1})_3Zn]^-$ mit einer facialen Anordnung der Chinolin-Sauerstoff-Atome. Zwei der Komplexe $[(\mathbf{H1})_3Zn]^-$ werden durch ein drittes Zink(II)ion verbunden, welches zusätzlich an den Sauerstoff des Phenols koordiniert ist. Die resultierende sechsfach helicale Struktur $[\{\textit{fac}\text{-}(\mathbf{H1})_3Zn\}_2Zn]$ wird zusätzlich noch durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Seitenketten des Liganden stabilisiert (Abbildung 2).[89]

(3) DAS et al. stellten mit Hilfe von 1-Nitroso-2-naphthol (**D1**-H) und Ru(II) die Tris 1-Niroso-2-naphtholat Ru(II)-Komplexeinheiten dar, die sich über ein Nickel(II)ion zum Komplex [{Ru(**D1**)$_3$}$_2$Ni] verbrücken ließen (Abbildung 2).[302]



Schema 1: a.) Cs_2CO_3, [$Ti(OMe)_4$] oder $SnCl_4$/Methanol; b.) 1.5 Äquiv. $PdBr_2$·2PhCN/DMF.

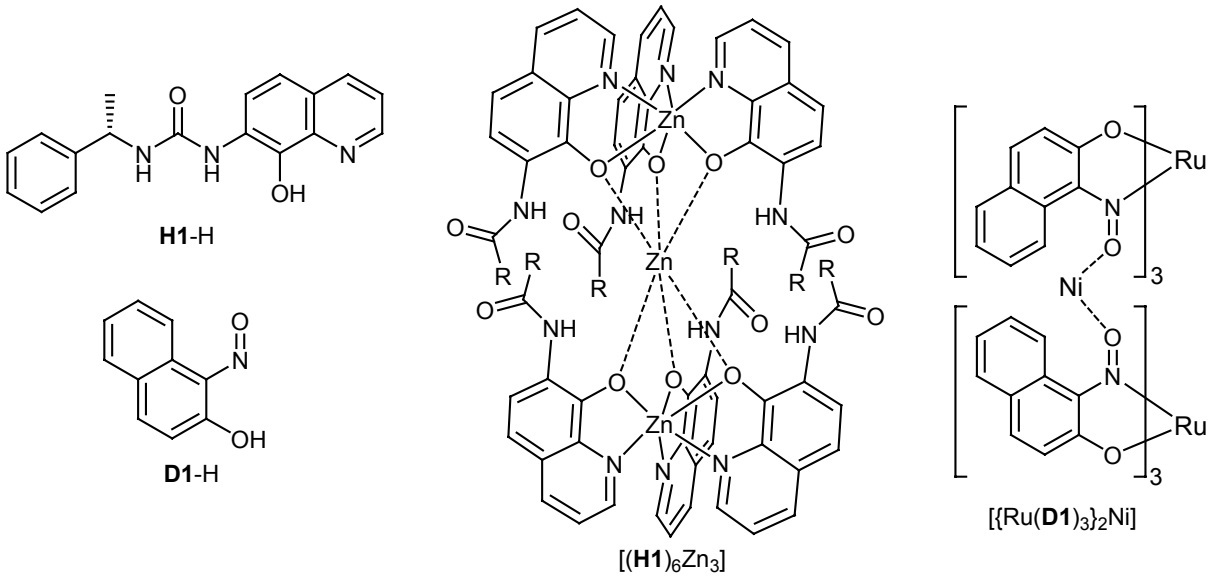


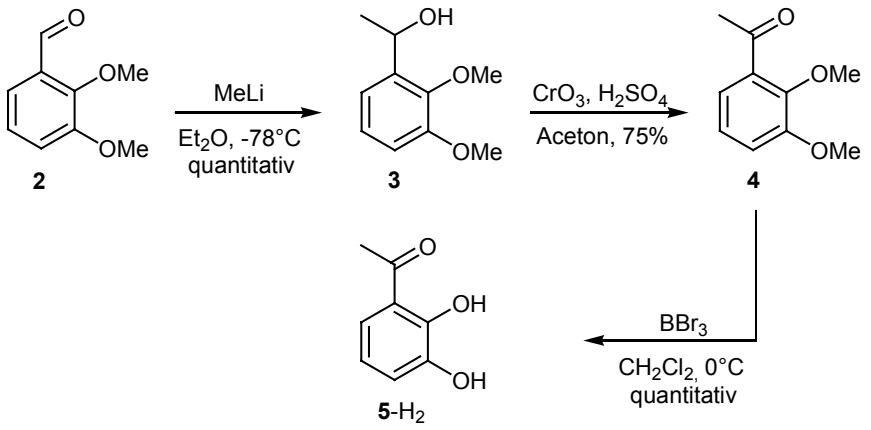
Abbildung 2: Links: Ligand **H1**-H und **D1**-H; Mitte: Komplex [**(H1)**$_6$$Zn_3$] und rechts: Komplex [{Ru(**D1**)$_3$}$_2$Ni].

Um die hierarchischen Selbstorganisationsprozesse eines Mehrkomponentensystems mit einfachen Liganden und den entsprechenden Metallionen untersuchen zu können, muss man organische Bausteine mit zwei verschiedenen Metall-Bindungsstellen wählen. 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2 und 2,3-Dihydroxyacetophenon **5**-H_2 sind für die mehrstufige Selbstorganisation helicatartiger zweikerniger Titan(IV)[118] oder Gallium(III)[119] Komplexe in Anwesenheit von Lithiumionen geeignete Liganden. Sie besitzen zum einen an den Brenzkatechin-Sauerstoffatomen und zum anderen am Carbonyl-Sauerstoff eine Koordinati-

onsstelle für entsprechenden Metall-Kationen. In einem ersten Organisationsschritt bilden die Liganden sehr stabile Trisbrenzkatechinat-Komplexe mit Titan(IV)- oder Gallium(III)-Kationen. In einem zweiten Schritt ist die Salicylaldehyd-Einheit der Verbindung dann in der Lage, ein weiteres geeignetes Metall-Kation zu koordinieren.

Ligandsynthese

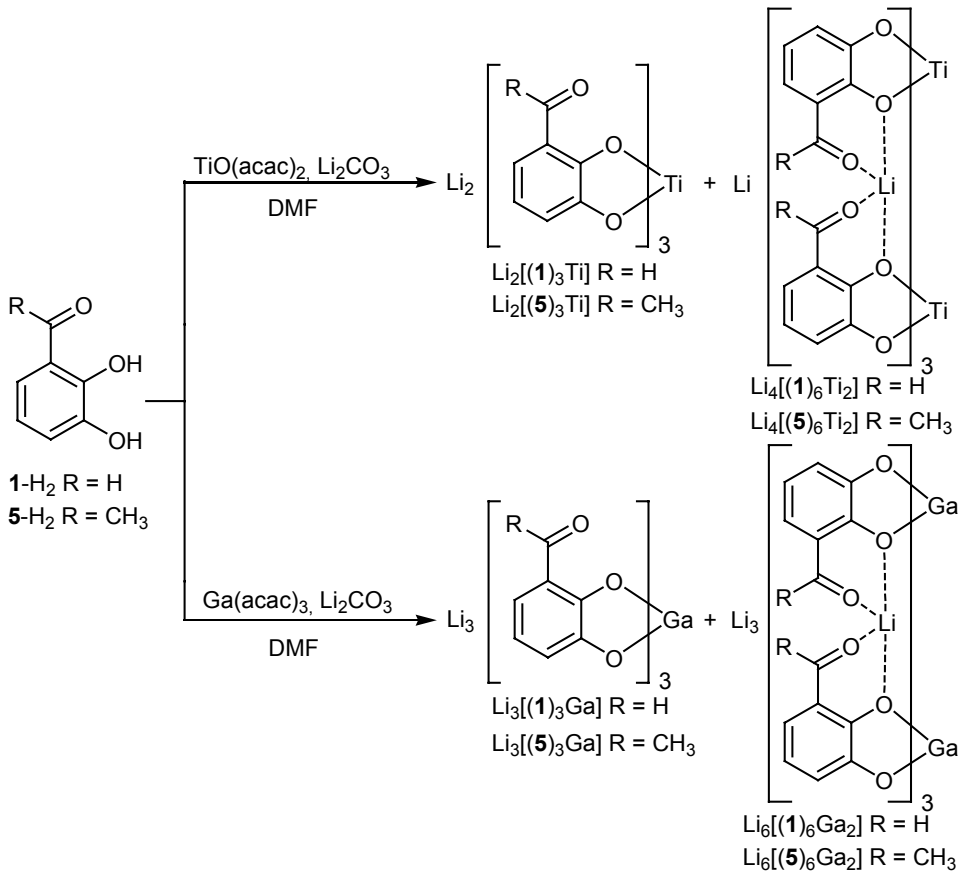
Die Synthese von 2,3-Dihydroxyacetophenon **5-**H_2 beginnt mit dem kommerziell erhältlichen 2,3-Dimethoxybenzaldehyd **2**. Setzt man diese Verbindung mit einem leichten Überschuss an Methyllithium (1.1 eq) bei -78°C in wasserfreiem Diethylether um, so erhält man nach saurer Hydrolyse quantitativ den Alkohol **3**, der ohne Reinigung weiter verwendet werden kann. Charakteristische Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ bei δ = 5.20 (q, *J* = 6.4 Hz, 1 H) für das Proton am Hydroxy-Kohlenstoff und 1.56 ppm (d, *J* = 6.4 Hz, 3H) für die Methyl-Gruppe zeigen das Gelingen der Reaktion. Im anschließenden Schritt wird Verbindung **3** einer *Jones-Oxidation* unterworfen, indem man sie mit einer schwefelsauren wässrigen Lösung von Natriumdichromat versetzt und drei Stunden rühren lässt.[93] Das Produkt kann dann mit Diethylether extrahiert werden. Zur Reinigung von nicht umgesetzten Alkohol **3** chromatographiert man an Kieselgel mit Hexan/Essigester 5:1. Das in einer Ausbeute von 75% erhaltene methoxygeschützte Acetophenon-Derivat **4** wird mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie in $CDCl_3$ charakterisiert. Das Verschwinden des oben genannten Resonanzsignals bei δ = 5.20 lässt darauf schließen, dass das gewünschte Produkt **4** entstanden ist. Die Abspaltung der Methoxyschutzgruppen erfolgt unter Eiskühlung mit Bortribromid quantitativ. Man erhält schließlich nach Hydrolyse mit Methanol, dem Entfernen des Lösungsmittels und des entstandenen Borsäureesters im Vakuum den gewünschten Liganden 2,3-Dihydroxyacetophenon **5**-H_4 (Schema 2).



Schema 2: Darstellung von 2,3-Dihydroxyacetophenon **5**-H_2.

Darstellung der Metallkomplexe

Zur Darstellung der jeweiligen Metallkomplexe mischt man drei Äquivalente des Liganden (2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2 bzw. 2,3-Dihydroxyacetophenon **5**-H_2) mit einem Äquivalent Titanylacetylacetonat ($TiO(acac)_2$) bzw. Galliumtrisacetylacetonat ($Ga(acac)_3$) und einem bzw. 1.5 Äquivalente Lithiumcarbonat (Li_2CO_3). Die Reaktionsmischung lässt man über Nacht in DMF rühren und entfernt am nächsten Tag das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Im Falle von 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2 als Ligand erhält man die beiden Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ (roter Feststoff) bzw. $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ (gelber Feststoff) in quantitativen Ausbeuten. Verwendet man 2,3-Dihydroxyacetophenon **5**-H_2 als Ligand, so erhält man $Li_2[(\mathbf{5})_3Ti]$ (roter Feststoff) bzw. $Li_3[(\mathbf{5})_3Ga]$ (gelber Feststoff) ebenfalls quantitativ.
Die erhaltenen Komplexe sind in verschiedenen Lösungsmitteln, wie z. B. H_2O, Methanol, DMSO, Aceton, löslich.
Die analogen Reaktionen mit Natrium- oder Kaliumcarbonat als Base führten in allen Fällen nicht zu wohldefinierten Strukturen.



Schema 3: Darstellung der vier Komplexe als Monomer/Dimer-Gemische $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]/Li_4[(\mathbf{1})_6Ti_2]$, $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]/Li_6[(\mathbf{1})_6Ga_2]$, $Li_2[(\mathbf{5})_3Ti]/Li_4[(\mathbf{5})_6Ti_2]$, $Li_3[(\mathbf{5})_3Ga]/Li_6[(\mathbf{5})_6Ga_2]$.

Untersuchung der Festkörperstruktur von $Li_2[(1)_3Ti]$ [1,s.S.109]

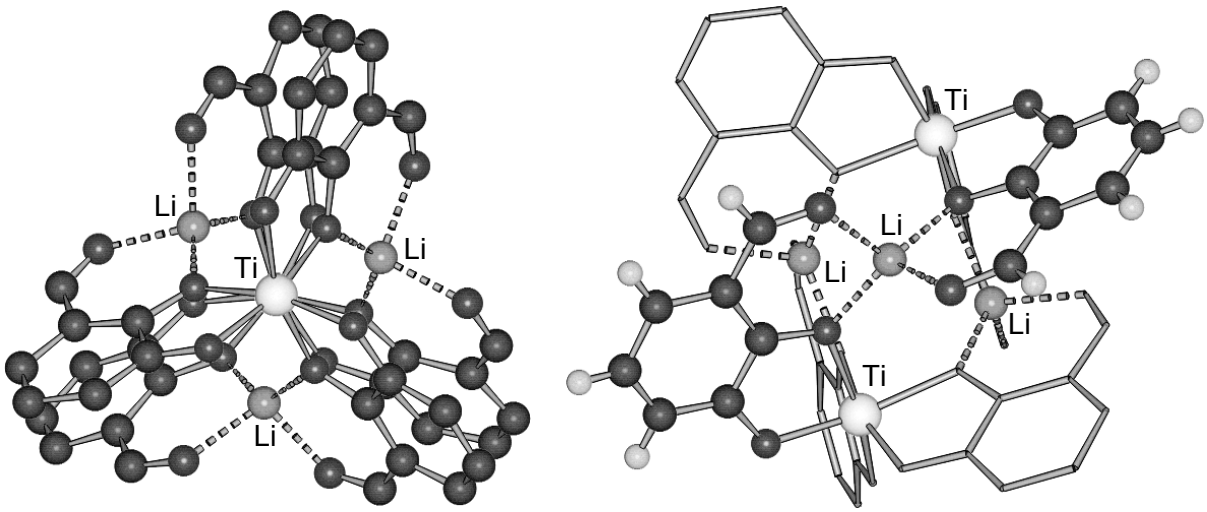


Abbildung 3: Festkörperstruktur des Anions $[Li_3(\mathbf{1})_6Ti_2]^-$ (links) mit Blick entlang der Ti-Ti-Bindungsachse und Seitenansicht (rechts). Zur Verdeutlichung sind hier zwei der verbrückenden Ligandeinheiten $[\mathbf{1}\text{-Li-}\mathbf{1}]^{3-}$ nur angedeutet.

Zur Bestimmung der Struktur von $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ im Festkörper konnten für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Einkristalle erhalten werden. Als Kristallisationsmethode wurde die Diffusion von Diethylether in eine DMF-Lösung verwendet. Nach wenigen Tagen erhielt man rote, würfelförmige Kristalle.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), (Z = 4) mit den Zellparametern a = 16.943(1), b = 23.962(1), 14.483(1) Å, β = 97.16(1)°. Die Struktur konnte dabei auf einen Wert von R = 0.095 verfeinert werden.

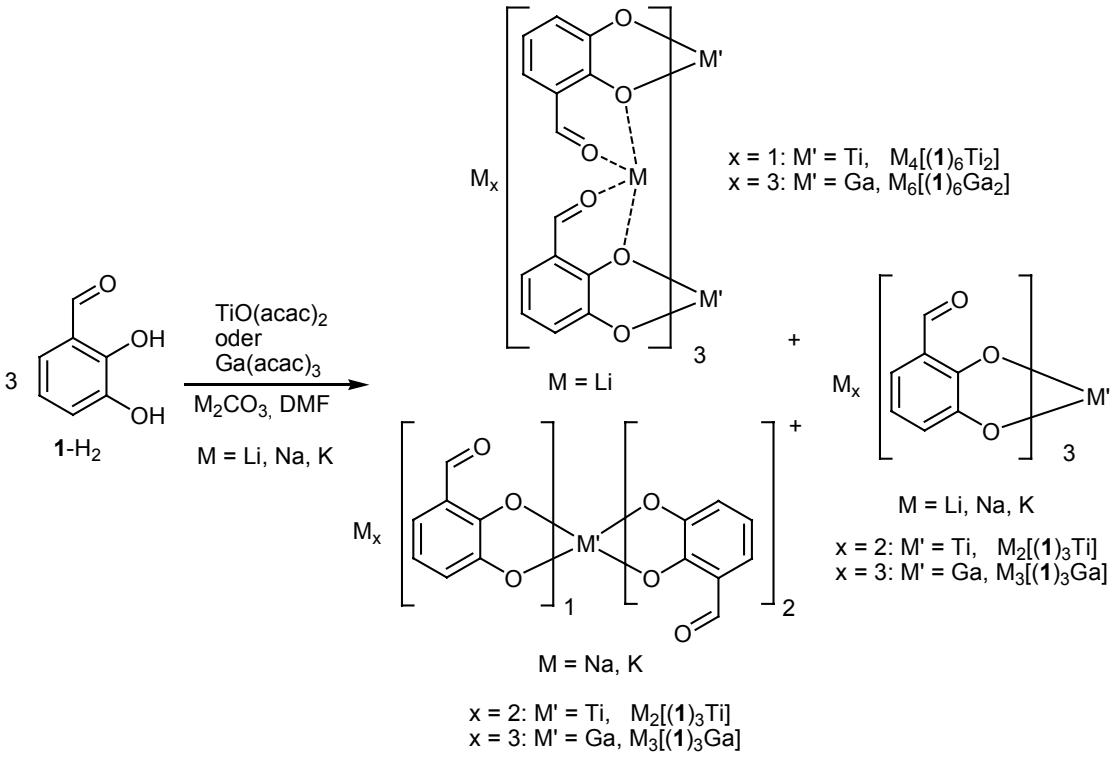
Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass der Komplex $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ im Festkörper als Dimer, also in der Form $Li[(\mu\text{-}Li)_3\{(\mathbf{1})_3Ti\}_2]$ vorliegt (Abbildung 3). Es werden zwei Trisbrenzkatechinat-Titan-Komplexeinheiten gebildet, wobei die Aldehyd-Funktionen des Liganden alle in die gleiche Richtung weisen (faciale Anordnung). Drei Lithium-Kationen, die pseudooktaedrisch koordiniert sind, verbrücken zwei der $[(\mathbf{1})_3Ti]^{2-}$-Einheiten, indem sie an einen internen Brenzkatechinatsauerstoff (in 2-Position) und an den Carbonylsauerstoff jeder Ti-Komplexeinheit koordinieren (Abbildung 3 - gestrichelte Bindungen).

Die Struktur von $Li_3[(\mathbf{1})_6Ti_2]^-$ kann als ein dreisträngiges zweikerniges Helicat, bestehend aus drei Lithium verbrückten Liganden $[\mathbf{1}\text{-Li-}\mathbf{1}]^{3-}$ angesehen werden. Sie stellt ein Elf-Komponenten System dar, welche durch Selbstorganisation aus sechs Atomen des Liganden, drei Li-Kationen und zwei Ti(IV)-Kationen gebildet wird. Dabei spielen zwei Arten von Erkennung eine Rolle: zum einen die zwischen Titan(IV) und dem Brenzkatechinat und zum anderen die zwischen dem Li-Kation und der Salicylaldehyd-Einheit.

Die beide Titan(IV)ionen sind jeweils sechsfach von Brenzkatechinat-Sauerstoffatomen kooridiniert und der Bindungsabstand Ti-O liegt zwischen 1.905 und 2.039 Å. Die O-Ti-O Bindungswinkel, die zwischen 98.23 und 79.72° (Idealwert 90°) bzw. zwischen 163.11 und 166.70° (Idealwert 180°) liegen, zeigen, dass hier eine leicht verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie an den Titan(IV)ionen vorliegt. Die Bindungsabstände der überbrückenden Lithium-Kationen zu den Aldehyd-Sauerstoffatomen liegen zwischen 1.916 und 1.960 Å und zu den Brenzkatechinat-Sauerstoffatomen zwischen 1.919 und 1.960 Å (Abbildung 3, gestrichelte Bindungen). Die beiden Titan(IV)-Kationen haben einen Abstand von 5.541 Å.

Untersuchung der Komplexe in Lösung

Um eine Vorstellung zu bekommen, inwiefern die Lithium-Kationen dafür verantwortlich sind, dass es zur Bildung von Dimeren bzw. zur Ausbildung von definierten Monomeren kommt, wurden drei Äquivalente Ligand **1**-H_2 sowohl mit einem Äquivalent $TiO(acac)_2$, Na_2CO_3 bzw. K_2CO_3 als auch mit einem Äquivalent $Ga(acac)_3$, Na_2CO_3 bzw. K_2CO_3 zu den Verbindungen $Na_2[(\mathbf{1})_3Ti]$, $K_2[(\mathbf{1})_3Ti]$, $Na_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ und $K_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ umgesetzt (Schema 4).



Schema 4: Darstellung der Titan(IV) und Gallium(III)-Komplexe mit Ligand **1**-H_2 und den Gegenionen Li^+, Na^+ und K^+.

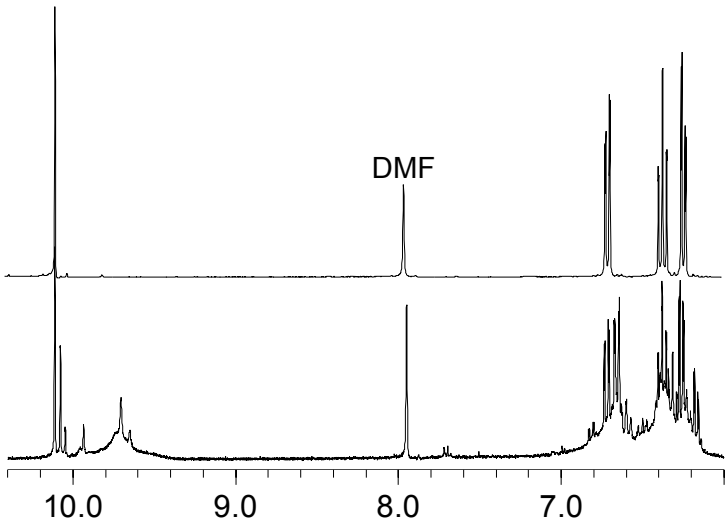


Abbildung 4: ^{1}H-NMR-Spektren von $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ (oben) und $Na_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ (unten) in DMSO-d_6.

Die Untersuchung der Verbindungen über ^{1}H-NMR-Spektroskopie (Abbildung 4) zeigte deutlich, dass mit den Gegenionen Na^+ und K^+ zwar ein Komplexgemisch entstanden ist, aber kein Dimer gebildet wurde. Der Grund für die Entstehung des Komplexgemisches ist, dass es sich bei Verbindung **1**-H_2 um einen direktionalen Liganden handelt. In den einkernigen dreisträngigen Komplexen können sich die Liganden sowohl facial als auch meridional anordnen. Die ^{1}H-NMR-Spektren der Natrium- und Kalium-Salze sind recht kompliziert, was auf die Bildung von Oligomeren- und Polymerengemischen schließen lässt (Abbildung 4 unten). Ebenso können die Natrium- und Kalium-Kationen das Dimer nicht stabilisieren, weswegen es nur zur Bildung von Monomeren kommt. Für die Komplexe mit Li^+ als Gegenion findet eine schnelle Inversion zwischen der facialen und meridionalen Anordnung statt, was zu einem einfachen ^{1}H-NMR-Spektrum führt (Abbildung 4 oben).

Um das weitere Verhalten der Verbindungen in Lösung zu untersuchen, wurde eine Reihe von unterschiedlichen ^{1}H-NMR Untersuchungen durchgeführt. Es zeigte sich, dass sowohl die Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ als auch die Komplexe $Li_2[(\mathbf{5})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{5})_3Ga]$ in einem Monomer/Dimer Gleichgewichte vorliegen. Dabei hängt das Verhältnis Monomer zu Dimer sehr stark von der Fähigkeit des Lösungsmittels ab, das Lithium-Kation zu koordinieren. DMSO-d_6 beispielsweise besitzt die Fähigkeit, Lithium-Kationen sehr stark binden zu können und destabilisiert somit das Dimer. Die erhaltenen NMR-Signale für das Monomer $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ liegen bei δ = 10.09 (s), 6.69 (dd, J = 7.4, 1.3 Hz), 6.36 (t, J = 7.4 Hz) und 6.23 (dd, J = 7.4, 1.3 Hz) (Abbildung 4 oben). Im Falle des entsprechenden Gallium-Komplexes $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ erhält man in DMSO-d_6 zwei Spezies (ebenso in Methanol-d_4 und D_2O). Die Signale liegen hier bei δ = 10.05 (s, Monomer), 8.50 (s, Dimer), 6.50 (d, Monomer), 6.31-6-32 (m, drei Protonen des Dimers und ein Proton des Monomers), 6.45 (t, Monomer).

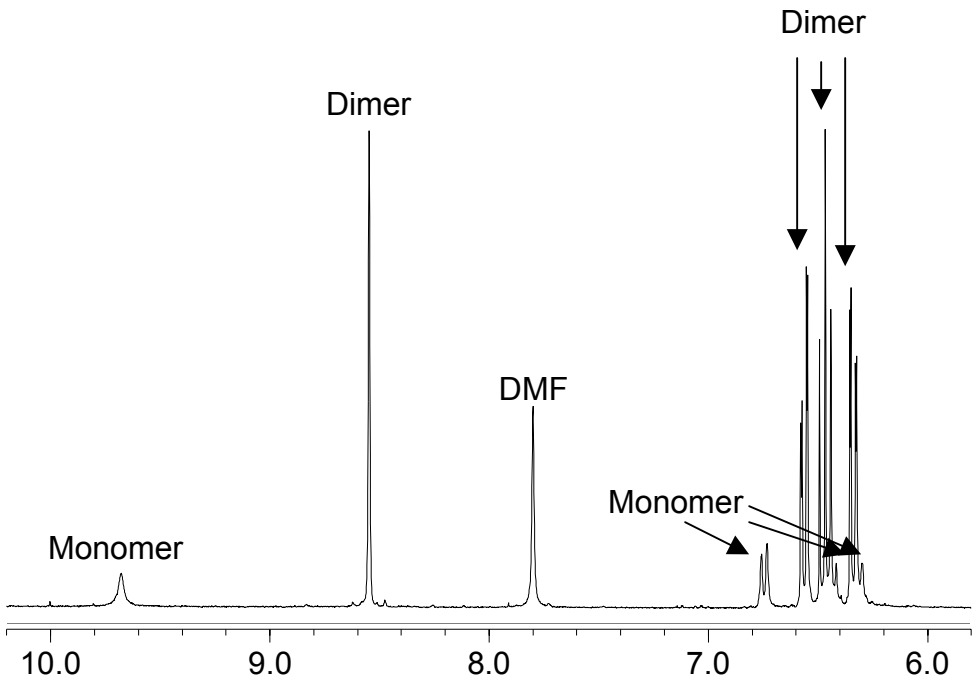


Abbildung 5: Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums von $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ in THF-d_8. Man kann sowohl die Signale des Monomers als auch die des Dimers erkennen.

Eine spektroskopische Sonde, um zwischen Monomer und Dimer bei den NMR spektroskopischen Untersuchungen unterscheiden zu können, ist die Resonanz des Aldehyd-Protons. Im Falle des Monomers beobachtet man das Signal wie erwartet bei δ = 10.09. Im Dimer liegt dieses Proton sehr nahe am aromatischen System eines anderen Liganden (siehe Abbildung 3), wodurch es eine Anisotropie-bedingte Hochfeldverschiebung nach δ = 8.50 erfährt. Ein weiteres gutes Beispiel dafür ist das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ in THF-d_8 (Abbildung 5). Auch hier liegt in Lösung das Monomer neben dem Dimer vor. Die Signale liegen weit genug auseinander, um sie den Protonen des Monomers bzw. des Dimers eindeutig zuordnen zu können. Für das Monomer findet man das Resonanzsignal des Aldehydprotons bei δ = 9.68 und für das Dimer bei δ = 8.55. Die scharfen Signale zeigen weiterhin, dass hier zwei wohldefinierte Strukturen vorliegen. THF ist somit ein schwächerer Donor als die entsprechenden Bindungsstellen des Liganden, sodass die Lithium-Kationen am Liganden gebunden sind und für die geordneten Strukturen „sorgen“.

Im Falle des $Li_2[(\mathbf{5})_3Ti]$-Komplexes kann man in DMSO-d_6 und Methanol-d_4 sowohl das Monomer als auch das Dimer beobachten. Die entsprechenden Resonanzsignale für den Komplex in Methanol-d_4 findet man bei δ = 7.10 (m, 6 H, Dimer), 6.99 (m, 3 H, Monomer), 6.56 (m, 12 H, Dimer), 6.45 (m, 6 H, Monomer), 2.61 (s, 9 H, Monomer), 1.87 (s, 18 H, Dimer). In Aceton-d_6 liegt nur das Dimer vor.

Der entsprechende Gallium-Komplex $Li_3[(\mathbf{5})_3Ga]$ liegt in DMSO-d_6 ebenfalls als Monomer/Dimer-Gemisch vor. Die jeweiligen Resonanzsignale in diesem Lösungsmittel lassen sich bei δ = 6.80-6.70 (m, 3 H, Monomer), 6.59 (d, *J* = 8.0 Hz, 6 H, Dimer), 6.53-6.44 (m, 3H, Monomer), 6.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 6 H, Dimer), 6.22-6.19 (m, 3 H, Monomer), 6.14 (t, *J* = 8.0 Hz, 6 H, Dimer), 2.60 (br, 3 H, Monomer), 1.74 (s, 18 H, Dimer) beobachten.

Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ bei unterschiedlichen Bedingungen

Um einen besseren Einblick in die Monomer/Dimer-Verteilung unter verschiedenen Bedingungen zu bekommen, wurden mehrere ^{1}H-NMR-Spektren der beiden Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ bei unterschiedlichen Komplexkonzentrationen in demselben Lösungsmittel (Abbildung 6) und verschiedenen Lösungsmitteln (Abbildung 7) bzw. unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen (Abbildung 8) aufgenommen.
In einem ersten Experiment wurden vom Komplex $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen des Komplexes in DMSO-d_6 angefertigt und vermessen. Abbildung 6 zeigt die unterschiedlichen Konzentrationen des Komplexes in DMSO-d_6 aufgetragen gegen den prozentuellen Anteil von Gallium im Monomer (•) und im Dimer (■). Wie erwartet steigt der Anteil an Dimer mit zunehmender Komplexkonzentration an. Dies bedeutet, dass eine zunehmende Konzentration an Teilchen das Gleichgewicht 2 Monomer ⇆ Dimer auf die Seite des Dimers verschiebt (Abbildung 6).

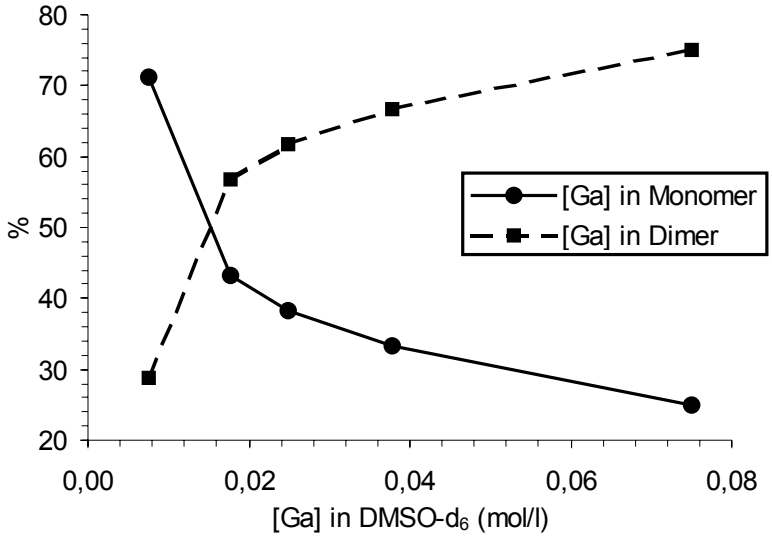


Abbildung 6: Prozentueller Anteil von Monomer (•) und Dimer (■) des Komplexes $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ in DMSO-d_6 bei unterschiedlichen Konzentrationen.

In einem zweiten Experiment wurde derselbe Komplex $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ bei gleichen Konzentrationen (7,5 mmol/l) in unterschiedlichen Lösungsmitteln (DMSO-d_6, D_2O und CD_3OD) gemessen (Abbildung 7). Die Untersuchungen zeigten, dass DMSO ein sehr starker Konkurrent zu den Bindungsstellen des Liganden **1** ist und die Lithium-Kationen sehr gut binden kann, weswegen der Anteil des Galliums im Dimer mit etwa 29% recht gering ist. Methanol hingegen ist kein Konkurrent um die Koordination von Lithium-Kationen, wodurch das Gallium im Dimer in einer Konzentration von über 96% vorliegt.

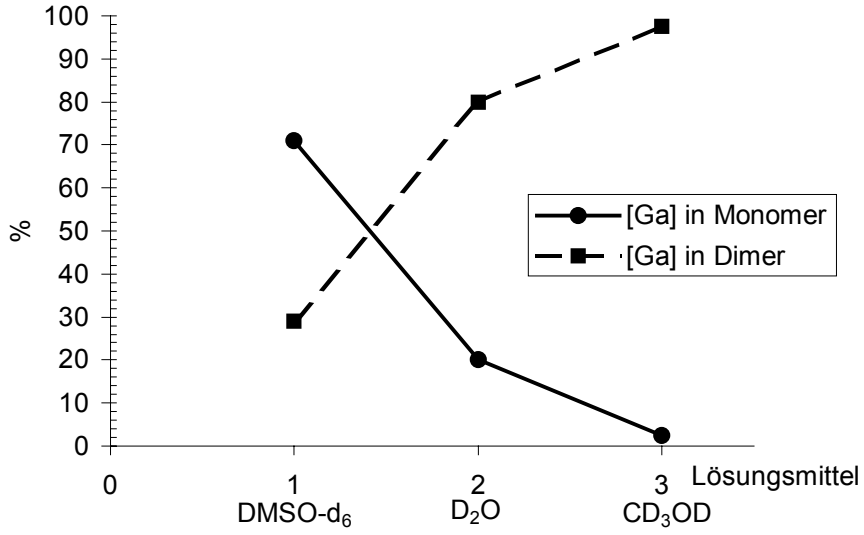


Abbildung 7: Prozentueller Anteil von Monomer (●) und Dimer (■) des Komplexes $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei gleicher Komplexkonzentration (7.5 mmol/l).

In einem dritten Experiment wurde der Komplex $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ untersucht. Dazu wurden Proben bei gleicher Konzentration (7.5 mmol/l) in unterschiedlichen Lösungsmittelverhältnissen von THF-d_8 zu Methanol-d_4 vorbereitet und gemessen.
In Abbildung 8 sind die Ergebnisse dargestellt. Ganz links im Diagramm ist der Monomer/Dimer-Anteil in reinem Methanol-d_4 und ganz rechts in reinem THF-d_8 zu sehen. Gut zu erkennen ist die lineare Abnahme des Monomer-Anteils bzw. die lineare Zunahme des Dimer-Anteils bei zunehmender Konzentration von THF-d_8 in Lösung. Man kann somit durch Wahl von geeigneten Lösungsmittelgemischen einen gewünschten Monomer-Anteil bzw. Dimer-Anteil einstellen.

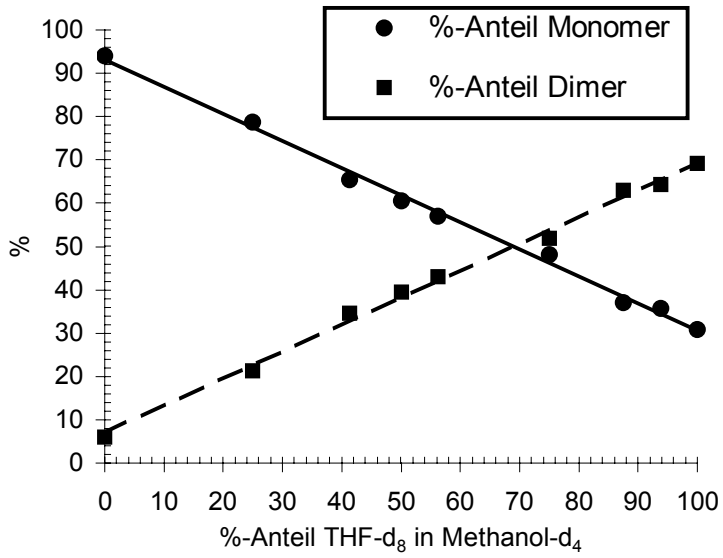


Abbildung 8: Prozentueller Anteil von Monomer (●) und Dimer (■) des Komplexes $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von THF-d_8 und Methanol-d_4 bei gleichen Komplexkonzentrationen (7.5 mmol/l).

Weitere Monomer/Dimer-Verhältnisse der Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei jeweils gleichen Konzentrationen (7.5 mmol/l) sind in Tabelle 1 angegeben.

Lösungsmittel	**D_2O**	**Aceton-d_6**	**THF-d_8**	**DMSO-d_6**	**Methanol-d_4**
$Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]/Li_6[(\mathbf{1})_6Ga_2]$	1:5	1:8	nicht löslich	3:1	1:54
$Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]/Li_4[(\mathbf{1})_6Ti_2]$	1:0	0:1	1:4.5	1:0	1:0

Tabelle 1: Monomer/Dimer-Verhältnisse der Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ in unterschiedlichen Lösungsmittel ($c_{Komplex}$ = 7.5 mmol/l).

Für den Komplex $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ findet man nur in THF-d_8 ein gemeinsames Vorliegen von Monomer und Dimer. In den anderen Lösungsmitteln (D_2O, Aceton-d_6, DMSO-d_6 und Methanol-d_4) liegt entweder nur das Monomer oder nur das Dimer vor.
Der $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$-Komplex hingegen liegt, außer in THF-d_8, in allen oben angegebenen Lösungsmitteln als ein Monomer/Dimer-Gemisch vor. Für DMSO-d_6 findet man hauptsächlich das Monomer $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ und in D_20, Aceton-d_6 und Methanol-d_4 liegt überwiegend das Dimer $Li_6[(\mathbf{1})_6Ga_2]$ vor (Tabelle 1).

^{7}Li-NMR spektroskopische Untersuchungen

^{7}Li-NMR-Spektroskopie ist eine Methode, um zwischen Lithium-Kationen, die gebunden sind und denen, die „frei“, d.h. lediglich solvatisiert vorliegen, zu unterscheiden.[120] In DMSO-d_6 liegt, wie schon erwähnt, nur das Monomer $[(\mathbf{1})_3Ti]^{2-}$ vor. Deshalb erwartet man auch nur ein Signal im ^{7}Li-NMR-Spektrum und zwar das Signal für die solvatisierten Li-Kationen. Das erhaltene Resonanzsignal liegt bei δ = -0.53. In THF-d_8 beobachtet man für das solvatisierte Li^+ ein Signal bei δ = 0.41 und ein Resonanzsignal bei δ = 1.82 für das im Dimer gebundene Li^+ (Abbildung 9).

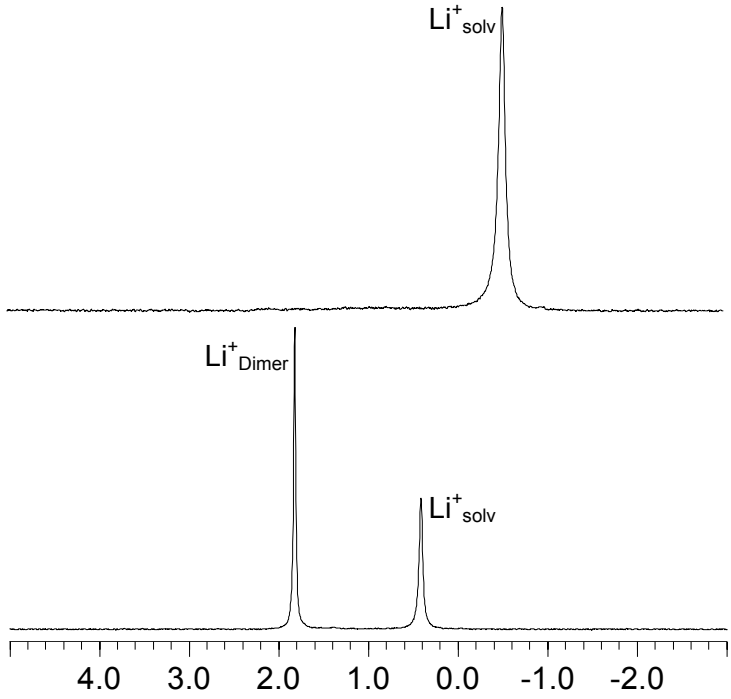


Abbildung 9: ^{7}Li-NMR-Spektrum von $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$. Oben: in DMSO-d_6, zu sehen ist das Signal des solvatisierten Lithium-Kations (-0.53 ppm). Unten: in THF-d_8, zusätzlich zum Signal des solvatisierten Li-Kations (0.41 ppm) ist hier das Resonanzsignal für das im Dimer gebundene Li^+ gezeigt (1.82 ppm).

Der entsprechende Gallium-Komplex $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ zeigt in DMSO-d_6, wie erwartet, zwei Signale. Das eine bei δ = -0.65 für das „freie“ solvatisierte Li-Kation und das andere bei δ = 1.58 für die im Dimer gebundenen Li-Kationen.

Bestimmung der Dimerisierungskonstanten K_{dim} und der freien Enthalpie ΔG_{dim}

Das Monomer/Dimer Verhältnis hängt sehr stark vom Lösungsmittel und von der Konzentration ab. Über die Integration der entsprechenden Signale der jeweiligen NMR-Spektren kann man die Dimerisierungskonstanten K_{dim} (303 K) und die Änderung der freien Enthalpie ΔG_{dim} berechnen.

	$2\ Li_2[(\mathbf{1})_3Ti] \rightleftharpoons Li_4[(\mathbf{1})_6Ti_2]$		$2\ Li_3[(\mathbf{1})_3Ga] \rightleftharpoons Li_6[(\mathbf{1})_6Ga_2]$	
Lösungsmittel	**K_{dim} [l/mol]**	**ΔG_{dim} [kJ/mol]**	**K_{dim} [l/mol]**	**ΔG_{dim} [kJ/mol]**
DMSO-d_6	nur Monomer		80	-10.86
D_2O	nur Monomer		1600	-18.28
CD_3OD	10	-5.70	200.000	-30.24
THF-d_8	950	-16.99	schlecht löslich	
Acetone-d_6	1330	-17.82	schlecht löslich	

Tabelle 2: Gleichgewichtskonstanten K_{dim} = [Dimer]/[Monomer]^2 für die Dimerisierung der Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ (links) und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ (rechts) und die jeweilige freie Enthalpie ΔG_{dim} bei 303 K.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 für $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ (links) und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ (rechts) in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgeführt. Es zeigt sich, dass die Stabilität des Dimers sehr stark von der Donorfähigkeit des Lösungsmittels abhängig ist. Zum Beispiel kann für den Komplex $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ in DMSO-d_6 (303 K) nur das Monomer beobachtet werden. DMSO ist ein guter Ligand für Li^+ und daher ein starker Konkurrent für die Bildung des Dimers. Erniedrigt man die Donorfähigkeit des Lösungsmittels, beispielsweise durch Verwendung von Methanol-d_4, THF-d_8 oder Aceton-d_6, so führt dies zu einer Erhöhung der Dimerisierungskonstante K_{dim}.
Ähnliche Lösungsmitteleffekte konnten auch bei dem Gallium(III)-Komplex beobachtet werden. Bei dieser Verbindung ist das Dimer stabiler (K_{dim} (303 K, Methanol-d_4) = 200.000 l/mol) als bei dem entsprechenden Titan(IV)-Komplex (K_{dim} (303 K, Methanol-d_4) = 10 l/mol). Diese Beobachtung kann der höheren Ladung an der monomeren Komplexeinheit $[(\mathbf{1})_3Ga]^{3-}$ zugeschrieben werden. Die höhere Ladung führt zu einer engeren Bindung des Lithium-Kations und somit zur bevorzugten Bildung eines Dimers (Tabelle 2, rechts).

Für die Komplexe $Li_2[(\mathbf{5})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{5})_3Ga]$ kann sowohl das Monomer als auch das Dimer mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Verglichen mit den entsprechenden Komplexen mit Ligand **1**-H_2 besitzen oben genannte Komplexe höhere Dimerisierungs-

konstanten. Für $Li_2[(\mathbf{5})_3Ti]$ findet man eine Gleichgewichtskonstante von K_{dim} (303 K, DMSO-d_6) = 10 l/mol und für $Li_3[(\mathbf{5})_3Ga]$ ist K_{dim} (303 K, DMSO-d_6) = 5200 l/mol.

Bestimmung der thermodynamischen Daten ΔG, ΔH und ΔS der Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie

^{1}H-NMR-Untersuchungen von $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ (THF-d_8, [Ti] = 8.0 mmol/l) und von $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ (DMSO-d_6, [Ga] = 8.0 mmol/l] bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglichen es, thermodynamische Daten aus den Spektren zu erhalten bzw. zu berechnen. Dazu wird eine NMR-Probe bei gleichbleibender Konzentration des jeweiligen Komplexes bei unterschiedlichen Temperaturen NMR-spektroskopisch vermessen. Um Fehler zu minimieren, wurden für den Komplex $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ fünf Datenpunkte (Abbildung 10) und für den Komplex $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ vier Datenpunkte (Abbildung 11) gesammelt. Aus den jeweiligen Verhältnissen Monomer/Dimer konnte die Gleichgewichtskonstante K_{dim} (siehe oben) in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden. Hieraus ergibt sich dann ΔG.

$Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$			$Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$		
T [K]	**K_{dim}(T) [l/mol]**	**ΔG [kJ/mol]**	**T [K]**	**K_{dim}(T) [l/mol]**	**ΔG [kJ/mol]**
298	1090	-17.34			
303	1007	-17.43	303	63.42	-10.46
308	933	-17.52	308	59.84	-10.48
313	866	-17.61	313	56.23	-10.49
318	794	-17.66	323	50.78	-10.55

Tabelle 3: Gleichgewichtskonstanten $K_{dim}(T) = [Dimer]/[Monomer]^2$ für die Dimerisierung der Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ (links) und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ (rechts) und die daraus berechnete freie Enthalpie $\Delta G(T) = -RT\ln K_{dim}(T)$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Trägt man nun (-T) gegen ΔG auf, so erhält man aus der Steigung der erhaltenen Geraden ΔS [J/mol]. Der Schnittpunkt der Geraden mit der ΔG-Achse ergibt dann ΔH [kJ/mol].
Es zeigte sich, dass sowohl die Enthalpie ΔH ($Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$) = -12.5 kJ/mol, ($Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$) = -9.1 kJ/mol als auch die Entropie ΔS ($Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$) = +16.4 J/mol, ($Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$) = +4.6 J/mol) die Dimerisierung begünstigen. Die positiven Werte der Entropie deuten darauf hin, dass bei der Dimerisierung, also bei der Bindung von Lithium-Kationen Lösungsmittelmoleküle freigesetzt werden, die zu einer Erhöhung der Unordnung führen.

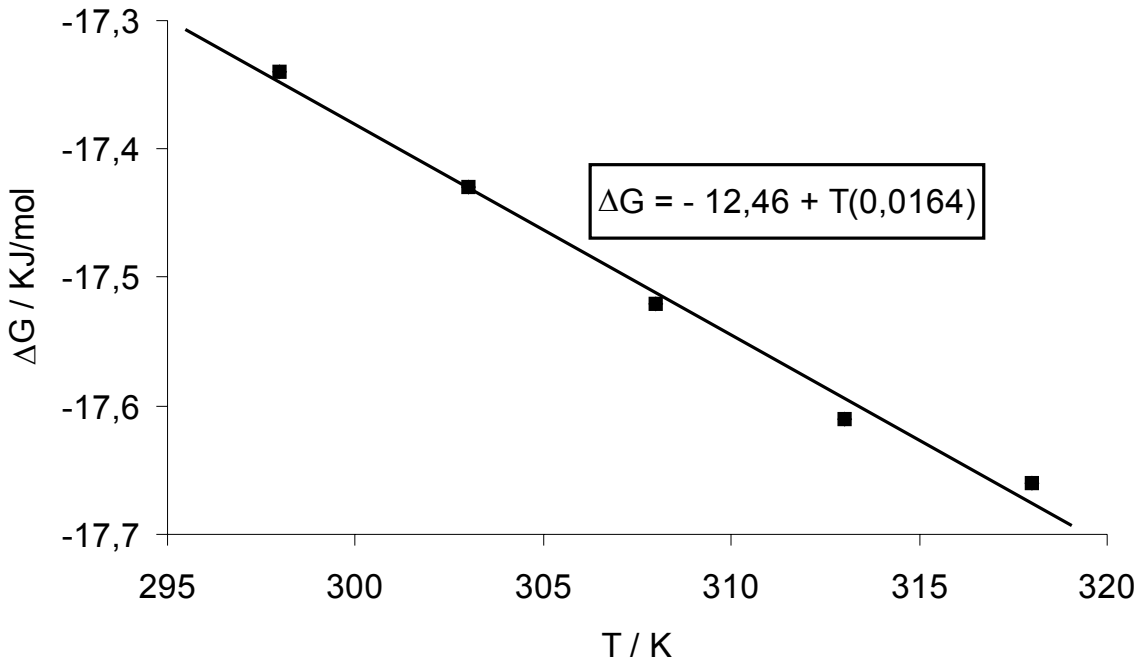


Abbildung 10: Bestimmung von ΔH und ΔS für den Komplex $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ in THF-d_8 bei einer Konzentration von c = 8.0 mmol/l.

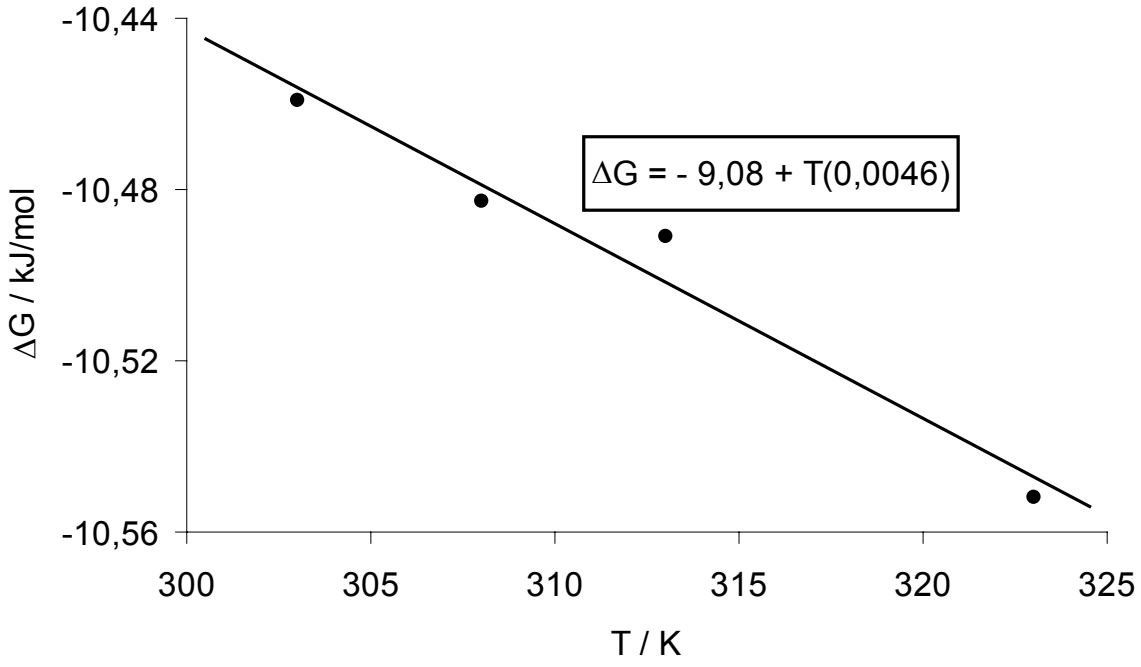


Abbildung 11: Bestimmung von ΔH und ΔS für den Komplex $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ in DMSO-d_6 bei einer Konzentration von c = 8.0 mmol/l.

DOSY-NMR Untersuchungen der Komplexe $Li_2[(1)_3Ti]$ und $Li_3[(1)_3Ga]$

Mit Hilfe der diffusionsaufgelösten Kernspinresonanz-Spektroskopie (DOSY) untersucht man durch die Messung der magnetischen Eigenschaften der Atomkerne die Beweglichkeit (Diffusion) der einzelnen Bestandteile eines Gemisches.[121] Zu diesem Zweck wurden für die beiden Komplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]/Li_4[(\mathbf{1})_6Ti_2]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]/Li_6[(\mathbf{1})_6Ga_2]$ DOSY-Spektren aufgenommen. Abbildung 12 (unten) zeigt einen Ausschnitt aus dem DOSY-Spektrum eines Gemisches aus $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]/Li_6[(\mathbf{1})_6Ga_2]$. Wie erwartet wandert das Monomer schneller als das Dimer.

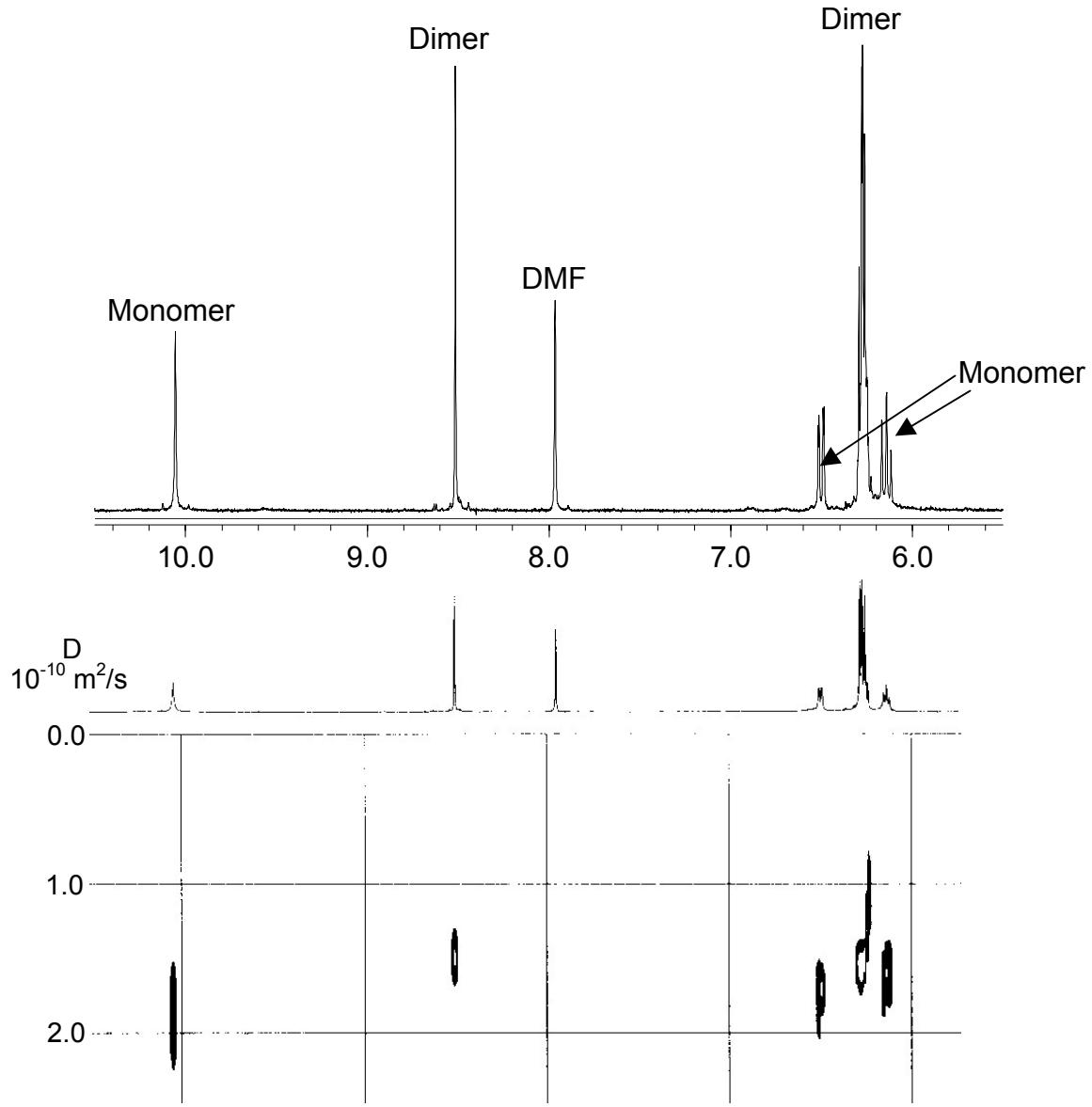


Abbildung 12: Oben: ^{1}H-NMR-Spektrum des Monomer/Dimer Gemisches von Komplex $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]/Li_6[(\mathbf{1})_6Ga_2]$ in DMSO-d_6. Unten: Ausschnitt des DOSY-Spektrums dieser Verbindung.

Für den entsprechenden Titan(IV)-Komplex $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]/Li_4[(\mathbf{1})_6Ti_2]$ findet man in Aceton-d_6 (298 K) Diffusionskoeffizienten von D = 8.94 10^{-10} m^2/s (Monomer) und D = 7.89 10^{-10} m^2/s (Dimer). Nimmt man an, dass sowohl das Monomer als auch das Dimer eine annähernd kugelförmige Gestalt annehmen, so lässt sich daraus ein Volumenverhältnis von (Monomer/Dimer) 1 : 1.27 berechnen. Im Falle des Gallium-Komplexes erhält man in DMSO-d_6 (298 K) Diffusionskoeffizienten von D = 1.85 10^{-10} m^2/s (Monomer) und D = 1.45 10^{-10} m^2/s (Dimer) (Abbildung 12). Daraus lässt sich dann ein Volumenverhältnis von (Monomer/Dimer) 1 : 2.04 berechnen.
Die Unterschiede in den Spektren der Titan(IV)- und Gallium(III)-Komplexe entstehen aufgrund von unterschiedlichen Lösungsmitteln und verschiedenen Ladungen der Komponenten.

Untersuchungen der Komplexe $Li_2[(1)_3Ti]$, $Li_2[(5)_3Ti]$, $Li_3[(1)_3Ga]$ und $Li_3[(5)_3Ga]$ in der Gasphase [2,s.S.109]

ESI-Messungen negativer Ionen der Verbindungen $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$, $Li_2[(\mathbf{5})_3Ti]$, $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ und $Li_3[(\mathbf{5})_3Ga]$ zeigen jeweils das Vorliegen des Monomers und des Dimers in der Gasphase.[122] Die Komponenten wurden entweder aus THF oder THF/Methanol (1:1) gesprüht. Abbildung 13 zeigt dies exemplarisch für den Komplex $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]/Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$.[123]

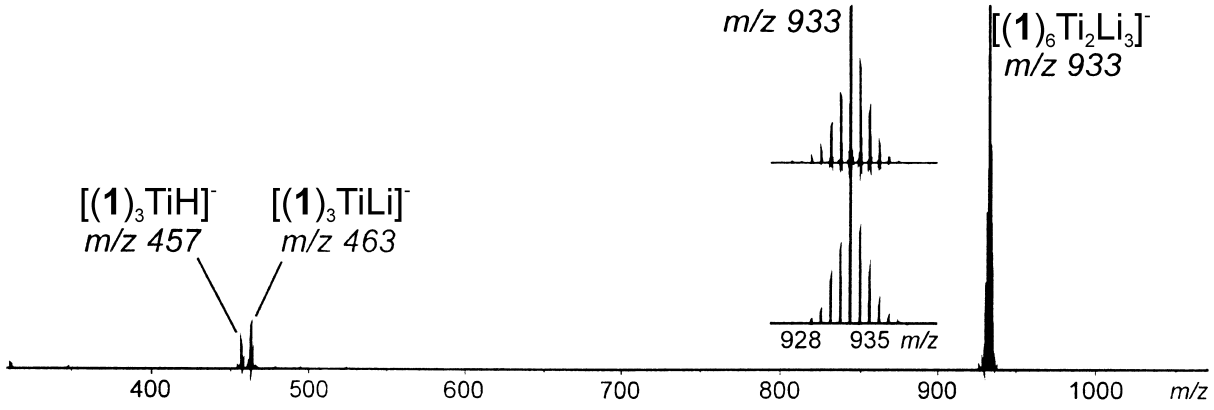


Abbildung 13: ESI(-)-Massenspektrum (THF) von $Li_3[(\mathbf{1})_6Ti_2]^-$. Links zwei Signale bei m/z = 547 und m/z = 463 für das Monomer und rechts bei m/z = 933 ein Signal für das Dimer.

Für die Titan(IV)-Komplexe lassen sich in beiden Fällen die Peaks der Monoanionen $Li[(\mathbf{1})_3Ti]^-/Li_3[(\mathbf{1})_6Ti_2]^-$ und $Li[(\mathbf{5})_3Ti]^-/Li_3[(\mathbf{5})_6Ti_2]^-$ beobachten. Im Falle der Gallium(III)-Komplexe findet man Signale bei m/z = 491 $[Li_2[(\mathbf{1})_3Ga]^-$ (Monomer), m/z = 492 $[Li_4[(\mathbf{1})_6Ga_2]^{2-}$ (Dimer) und bei m/z = 527 $[LiH[(\mathbf{5})_3Ga]^-$ (Monomer), m/z = 534 $[Li_4[(\mathbf{5})_3Ga_2]^{2-}$ (Dimer).

Die weitere Auswertung der Massenspektren zeigt, dass in der Gasphase der dimere Gallium-Komplex $[Li_6(\mathbf{1})_6Ga_2]$ des Liganden **1**-H_2 eine deutlich geringere Stabilität als der entsprechende Titan-Komplex $[Li_4(\mathbf{1})_6Ti_2]$ aufweist. Dies liegt an der höheren negativen Ladung von $[Li_3(\mathbf{1})_6Ga_2]^{3-}$. Im Gegensatz zu der Situation in Lösung (siehe oben) kann in diesem Fall die negative Ladung der isolierten Spezies nicht durch die Wechselwirkung mit Gegenionen (z.B. Lithium-Kationen) oder Lösungsmittelmolekülen ausgeglichen werden. Dadurch kommt es zu einer Fragmentierung, die durch Ladungsabstoßungen induziert wird. Gezeigt hat sich dies durch Untersuchungen mittels der stoßinduzierten Massenspektrometrie (CID - collision-induced-decay) der Komplexe $[Li_3(\mathbf{1})_6Ti_2]^-$ (m/z = 933, Abbildung 14), $[Li_4(\mathbf{1})_6Ga_2]^{2-}$ (m/z = 491) und $[Li_3(\mathbf{1})_6Ga_2]^{3-}$ (m/z = 326, Abbildung 15), deren Zerfall in der Gasphase mit Argon als Stoßgas untersucht wurde.

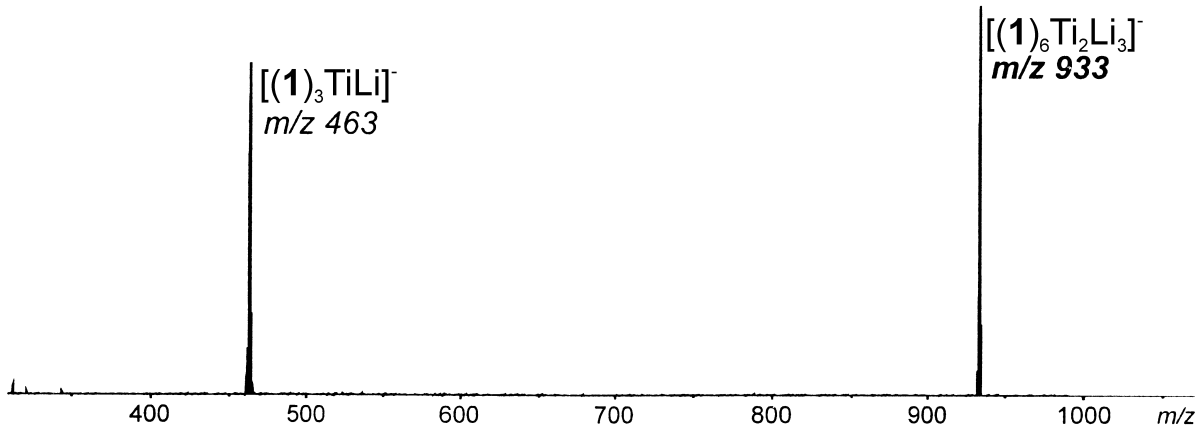


Abbildung 14: CID-Massenspektrum (THF) von $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$. Das Signal links bei m/z = 463 entspricht dem monomeren Zerfallsprodukt $[Li(\mathbf{1})_3Ti]^-$. Der Peak rechts bei m/z = 933 ist das Signal des Dimers $[Li_3(\mathbf{1})_6Ti_2]^-$. Als Kollisionsgas wurde Argon verwendet.

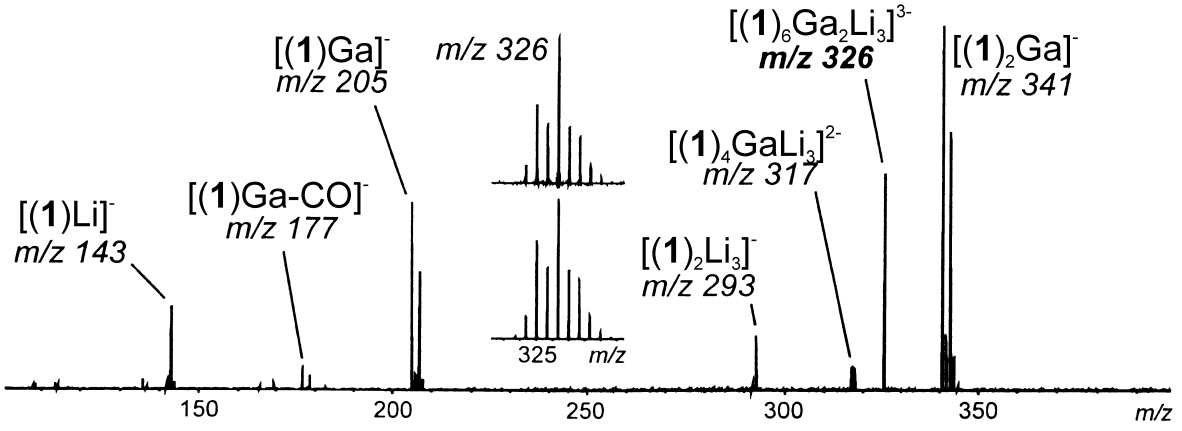
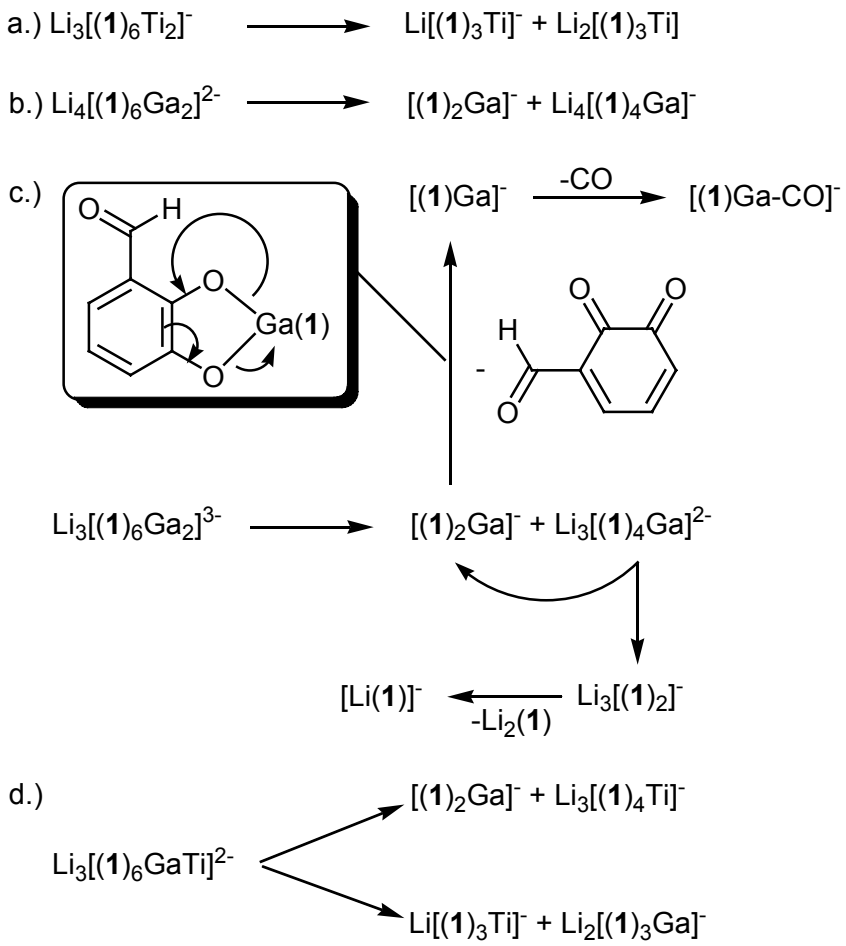


Abbildung 15: CID-Massenspektrum (THF) des dreifachgeladenen Dimers $[Li_3[(\mathbf{1})_6Ga_2]^{3-}$. Als Kollisionsgas wurde Argon verwendet.

Nach der Kollision mit Argon zerfiel das Dimer $[Li_3(\mathbf{1})_6Ti_2]^-$ in die monomeren Trisbrenzkatechinat Komplexe ($[Li(\mathbf{1})_3Ti]^-$, m/z = 463, Abbildung 14). Die Gallium Komplexe $[Li_4(\mathbf{1})_6Ga_2]^{2-}$ und $[Li_3(\mathbf{1})_6Ga_2]^{3-}$ hingegen sind labiler und zerfallen spontan in einer asymmetrischen Art und Weise in die Fragmente $[Li_4(\mathbf{1})_4Ga]^-$ (m/z = 635) und $[(\mathbf{1})_2Ga]^-$ (m/z = 341, Abbildung 15).

Die über die CID-Massenspektren abgeleiteten Zerfallswege der homogenen zweikernigen Komplexe $Li_3[(\mathbf{1})_6Ti_2]^-$ und $Li_4[(\mathbf{1})_6Ga_2]^{2-}$ sind in Schema 5 skizziert. Es zeigt sich, dass die Komplexität der Fragmentierungsreaktionen mit der Anzahl der Ladungen zunimmt, was auf die Ladungsabstoßungen zurückgeführt werden kann.



Schema 5: Zerfallswege der homogenen zweikernigen Komplexe des Titan(IV) (a) und des Gallium(III) (b, c) und des heterogenen zweikernigen Titan(IV)/Gallium(III)-Komplexes (d) in der Gasphase. Die eingerahmte Abbildung zeigt den Zerfallsweg für den Verlust eines der Liganden des $[(\mathbf{1})_2Ga]^-$-Anions.

Um zu überprüfen, wie sich ein heterogener zweikerniger Komplex im Hinblick auf diese völlig verschiedenen Zerfallswege verhält, wurde eine statistische Mischung von $[Li_6(\mathbf{1})_6Ga_2]$, $[Li_4(\mathbf{1})_6Ti_2]$ und $[Li_5(\mathbf{1})_6GaTi]$ hergestellt. Das Ion bei m/z = 477, das dem zweifach geladenen heterodimeren Komplex $[Li_3(\mathbf{1})_6GaTi]^{2-}$ entspricht, wurde aufgrund seiner Masse selektiert. Diese Spezies zerfällt in beide Richtungen mit einer asymmetrischen Spaltung in $[(\mathbf{1})_2Ga]^-$ (m/z = 341) und $[Li_3(\mathbf{1})_4Ti]^-$ (m/z = 613) und mit einer symmetrischen Spaltung in $[Li(\mathbf{1})_3Ti]^-$ (m/z = 463) und $[Li_2(\mathbf{1})_3Ga]^-$ (m/z = 491) (Abbildung16). Die Komplexität der Zerfallsmuster nimmt mit der Anzahl der Ladungen, die in den Komplexen vorliegt, zu. Ebenso scheint es, als ob die Ladungsverteilung zwischen den monomeren Einheiten die Zerfallwege kontrollierte.

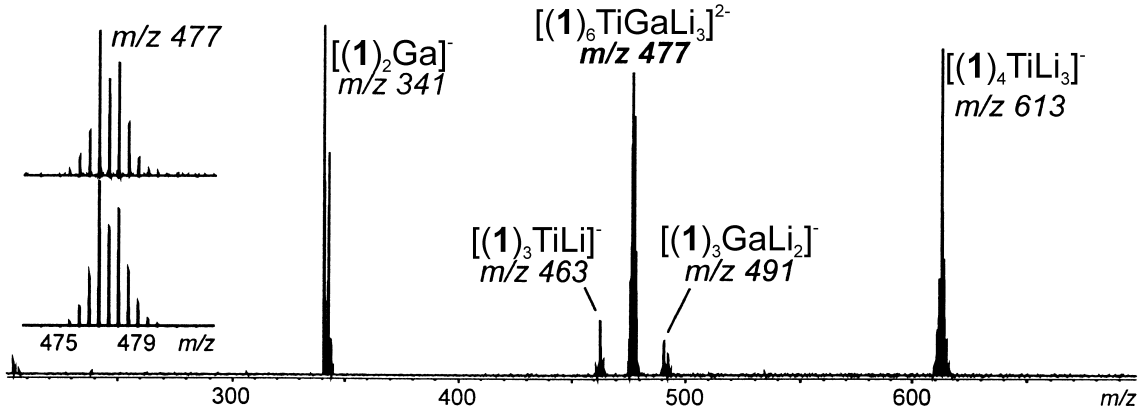


Abbildung 16: CID-Massenspektrum (THF) von massenselektierten Ionen bei m/z = 477, welche dem zweifach geladenen gemischten Komplex $[Li_3[(\mathbf{1})_6GaTi]^{2-}$ entsprechen. Als Kollisionsgas wurde Argon verwendet.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde zum einen die Synthese von Ligand **5**-H_2 beschrieben und zum anderen die Darstellung der Metallkomplexe $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$, $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$, $Li_2[(\mathbf{5})_3Ti]$, $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$. Die Röntgenstrukturanalyse von Komplex $Li_4[(\mathbf{1})_6Ti_2]$ hat das Vorliegen eines aus elf Komponenten bestehenden supramolekularen Aggregats mit einer helicatartigen Struktur gezeigt. Weitere Studien wurden durchgeführt, um sowohl in Lösung, als auch in der Gasphase die Stabilität der Komponenten und ihren Zerfall in die Monomere zu untersuchen. Mittels NMR-Experimenten konnten Monomer/Dimer-Verhältnisse, Dimerisierungskonstanten und thermodynamische Daten (ΔG, ΔH und ΔS) bestimmt werden. Mit Hilfe von CID massenspektrometrischen Untersuchungen konnten die Zerfallmechanismen der Komplexe

$Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$ und $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ aufgeklärt werden. Dies ist von großer Bedeutung, denn das Verständnis von Kontrollmechanismen bei Erkennungsprozessen, die zu wohldefinierten Aggregaten führen, ist wichtig zum Verstehen, wie man supramolekulare Komponenten gezielt erhalten kann. Die Tatsache, dass Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische das Vorliegen von Monomer bzw. Dimer beeinflussen können, ist ein wichtiges Steuerelement auf dem Weg zu großen supramolekularen Aggregaten.

Kapitel IIa

In diesem Kapitel wird die Darstellung unterschiedlicher Bis(brenzkatechinimin)-Liganden beschrieben (Abbildung 17), die durch Variation des Spacers unterschiedliche geometrische und elektronische Eigenschaften besitzen. Sie weisen zwei Koordinationsstellen für die Bindung mit Metallen auf und sind daher prädestiniert, um zweikernige dreisträngige Helicate bzw. meso-Helicate zu bilden.

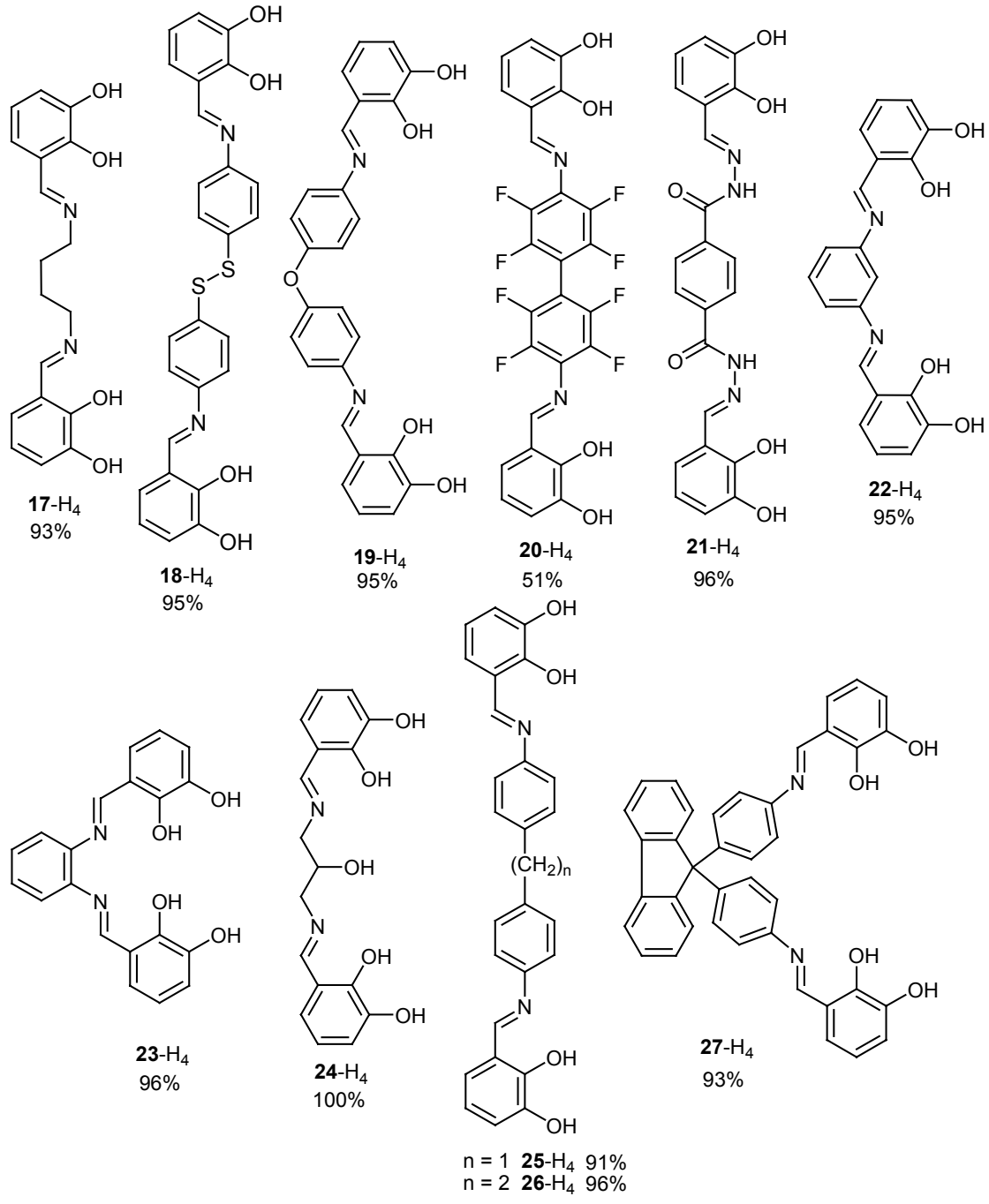


Abbildung 17: Dargestellte Bis(brenzkatechinimin)-Liganden und deren Ausbeuten.

Des weiteren wird die Synthese eines Amid-verbrückten Bipyridinbrenzkatechin-Liganden vorgestellt. Dieser Ligand besitzt zusätzlich zu den beiden „harten“ Brenzkatechinat-Bindungsstellen eine weitere Bindungsstelle an den Stickstoffatomen des Bipyridins für „weiche“ Metallkationen. Dieser Ligand ist daher geeignet, heteronukleare Komplexe zu bilden.

Einleitung

Während den letzten 15 Jahren wurde die Selbstorganisation von zwei-[30,31] und dreisträngigen[37,44] Helicaten eingehend untersucht. Das Studium der Bildung, der Struktur und der Eigenschaften von Helicaten ist ein sehr einfacher Weg, um „Know-how“ über metallgesteuerte Selbstorganisationsprozesse zu erlangen. Sie liefern die mechanistischen Grundlagen, welche helfen können, grundlegende Prinzipien der molekularen Erkennung und Selbstorganisation zu verstehen. Diese Erkenntnisse sind für eine sinnvolle Entwicklung noch komplexerer Strukturen sehr entscheidend. Von daher wurden wichtige Gesichtspunkte der Kontrollmechanismen von Selbstorganisationsprozessen im Hinblick auf die Stereochemie und auf die Regiochemie untersucht.[28,90,115]

Um systematische Untersuchungen bezüglich des Einflusses von verschiedenen geometrischen oder elektronischen Faktoren durchführen zu können, braucht man einen einfachen Zugang, um eine Vielzahl von unterschiedlichen Liganden mit verschiedenen geometrischen und elektronischen Eigenschaften synthetisieren zu können. HANNON et al.,[124-127] YOSHIDA et al.,[128,129] ZIESSEL et al.[130-132] und NITSCHKE et al.[116c] konnten zeigen, dass durch einfache Imin-Kondensation (Schema 6) Bis(iminopyridin)-Liganden aus leicht erhältlichen Ausgangsstoffen dargestellt werden können. Solche Liganden bilden mit vielen Metallionen zwei- oder dreisträngige Helicate. Die zweikernigen Komplexe sind nicht nur für die mechanistischen und strukturellen Informationen, die sich aus ihnen gewinnen lassen, wichtig, sondern auch wegen ihrer materiellen Eigenschaften[133] oder aufgrund ihrer Fähigkeit, mit Biomolekülen wechselwirken zu können.[134,135] Verwandte Liganden mit zwei Salicylimin-Einheiten (ein Beispiel dazu siehe Abbildung 18) wurden ebenfalls dazu verwendet, Studien über die Koordinationschemie durchzuführen.[136,137] In neuester Zeit wurden in der Arbeitsgruppe von ALBRECHT[138] und anderen Arbeitsgruppen[139] die Imin-Kondensation (Schema 6) eingeführt, um Bisbrenzkatechin-Liganden zur Darstellung von Helicaten zu verwenden.[53,56,109,140-142]

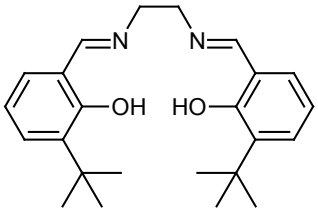


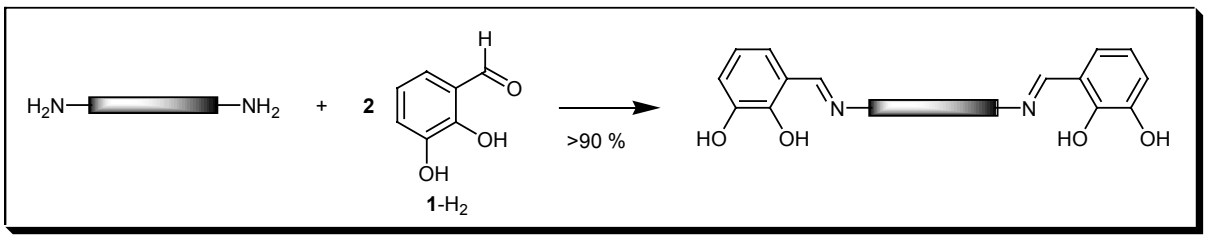
Abbildung 18: Ligand mit zwei Salicylimin-Einheiten, der mit Zn(II)ionen einen 2:2-Komplex bildet.[137]

Im Folgenden wird gezeigt, dass die Imin-Bildung ein sehr einfacher Zugang ist, um eine große Anzahl von Bisbrenzkatechin-Liganden in nur einem Reaktionsschritt zu erhalten. Auf diese Art und Weise ist es möglich, verschiedene Funktionalitäten in den Spacer einzuführen. Die Liganden können dann dazu benutzt werden, um über Selbstorganisation zweikernige dreisträngige Helicate und meso-Helicate zu erhalten.

Ligandensynthese

Bis(brenzkatechinimin)-Liganden

Die Darstellung von Bis(brenzkatechinimin)-Liganden ermöglicht einen recht einfachen Zugang zu Systemen, die auf der einen Seite relativ kostengünstig und auf der anderen Seite leicht zu modifizieren sind. Dies sollte die Rate, mit der neue molekulare Architekturen entwickelt werden können, merklich erhöhen.[124]



Schema 6: Allgemeine Darstellung der Bis(brenzkatechinimin)-Liganden.

Schema 6 zeigt die allgemeine Darstellung der Bis(brenzkatechinimin)-Liganden. Dabei geht man von zwei Äquivalenten 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2 und einem Äquivalent des entsprechenden Diamins (Abbildung 19) aus.

In der vorliegenden Arbeit wurden unter anderem Liganden synthetisiert, deren Bausteine (Abbildung 19) über Iminbindungen verknüpft sind.

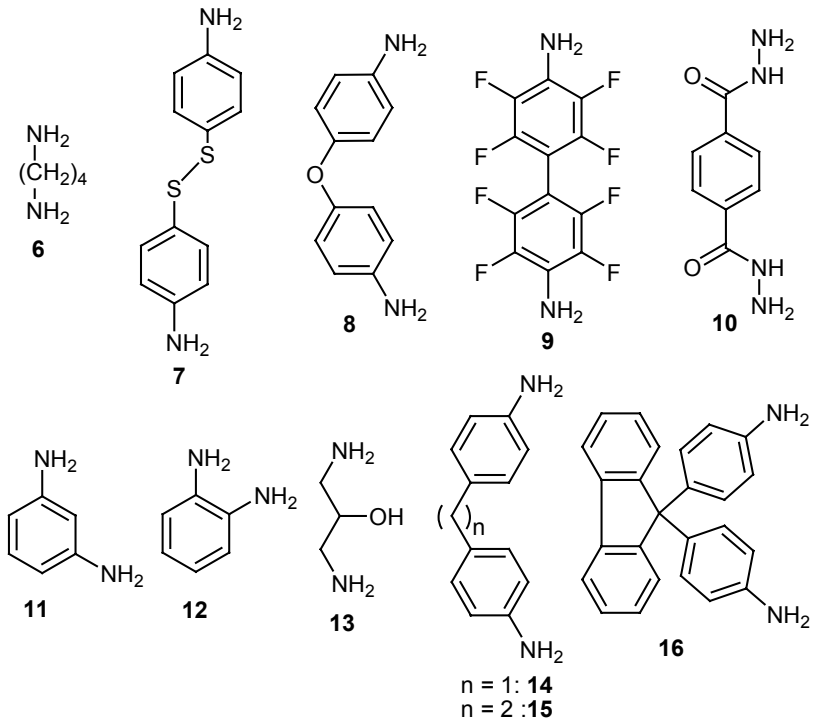
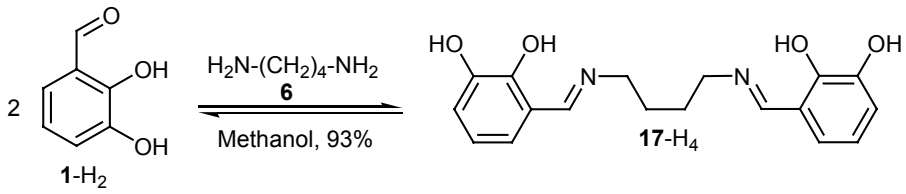


Abbildung 19: Verwendete Diamine.

Synthese des 1,4-Diaminobutyl-verbrückten Liganden 17-H_4



Schema 7: Synthese des 1,4-Diaminobutyl-verbrückten Liganden **17**-H_4.

Zur Darstellung von Ligand **17**-H_4 werden die beiden Komponenten **1**-H_2 und **6** getrennt voneinander in Methanol gelöst. Nach dem Vermischen der beiden Lösungen (Schema 7) entsteht sofort eine gelbe Lösung, aus der gelbe Nadeln ausfallen. Die Kristalle werden abfiltriert und mit eiskaltem Methanol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 93%. Die erfolgreiche Synthese des Liganden **17**-H_4 lässt sich im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 durch das Auftreten eines intensiven Signals bei δ = 8.51 für die Imin-Protonen (-N=C**H**-) und durch ein charakteristisches Signal im ^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6) bei δ = 166.6 für die

Imin-Kohlenstoffe (-N=**C**H-) zeigen. Eine weitere Belegung für das Vorliegen von Verbindung **17**-H_4 ist das Signal im EI-Massenspektrum bei einem Verhältnis von m/z = 328. Ebenso stimmen die Werte der Elementaranalyse sehr gut mit den berechneten Werten überein.

Die zwei breiten Signale des ^{1}H-NMR-Spektrums bei 13.77 und bei 6.84 ppm können den beiden Protonen der Hydroxy-Gruppen zugeordnet werden. Dabei kann das sehr stark tieffeldverschobene Signal bei 13.77 ppm der 2-Hydroxy-Gruppe zugeschrieben werden, die eine unsymmetrische intramolekulare Wasserstoffbrücke zum Imin-Stickstoff ausbildet, wobei gleichzeitig eine Verschiebung des Protons zum Stickstoff stattfindet (Abbildung 20).
Es ist bekannt, dass Schiffsche Basen von Salicylaldehyden Tautomerie eingehen und thermochromes und photochromes Verhalten zeigen.[143] Um dies zu beobachten, wurde der Feststoff **17**-H_4 mit flüssigem Stickstoff abgekühlt. Man konnte dadurch deutlich ein Verblassen der intensiv orangen Farbe des Feststoffes bei Raumtemperatur beobachten (Abbildung 20 unten links). Dies liegt daran, dass bei tiefen Temperaturen die Hydroxy-Imin-Form **A** das bevorzugte Tautomer ist, während hingegen bei höheren Temperaturen die kräftiger gefärbte Keto-Amin-Form **B** bevorzugt wird (Abbildung 20 unten rechts).

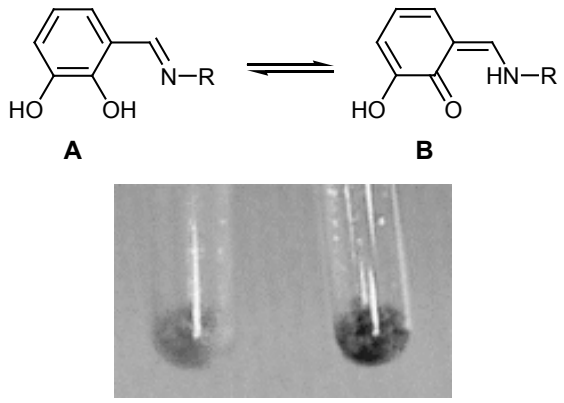


Abbildung 20: Oben: Hydroxy-Imin (**A**) Keto-Amin (**B**) Tautomerie Schiffscher Basen von 3-Hydroxysalicylaldehyd (oben) und thermochromes Verhalten von **17**-H_4 (unten); links: Abkühlung mit flüssigem Stickstoff (Form **A**), rechts: bei Raumtemperatur (Form **B**).

Eine gesättigte Lösung von **17**-H_4 in Methanol wurde mehrere Tage bei -18°C gelagert, wodurch es zur Bildung von Kristallen kam, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Die Daten wurden bei 223 K gesammelt. Die molekulare Struktur von **17**-H_4 im Festkörper ist in Abbildung 21 dargestellt. Der Butyl-verbrückte Ligand **17**-H_4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), (Z = 2) mit den Zellparametern a = 7.203(1), b = 8.565(1), c = 13.656(1) Å, β = 102.72(1)°. Die Struktur konnte auf einen Wert von R = 0.047 verfeinert werden.

Man kann erkennen, dass der Butylspacer eine Zick-Zack-Konformation annimmt und die beiden Brenzkatechin-Imine verbrückt. In der erhaltenen Festkörperstruktur nehmen diese beiden Einheiten die tautomere Form **B** ein. Das Proton der 2-Hydroxygruppe wurde dabei auf den Stickstoff übertragen und kann in der Röntgenstrukturuntersuchung lokalisiert werden. Die Bindungslängen, die in Abbildung 21 (unten) gezeigt sind, sprechen ebenfalls für die Keto-Amin-Tautomerie **B**. Die ehemalige C-N „Imin"-Bindung ist auf 1.304 Å verlängert, während die C_{Imin}-C_{Aryl} Bindung auf 1.413 Å verkürzt ist. Zusätzlich ist die C-O Bindung in 2-Position des aromatischen Rings mit 1.292 Å ebenfalls verkürzt, was die Anwesenheit einer C=O-Doppelbindung anzeigt.

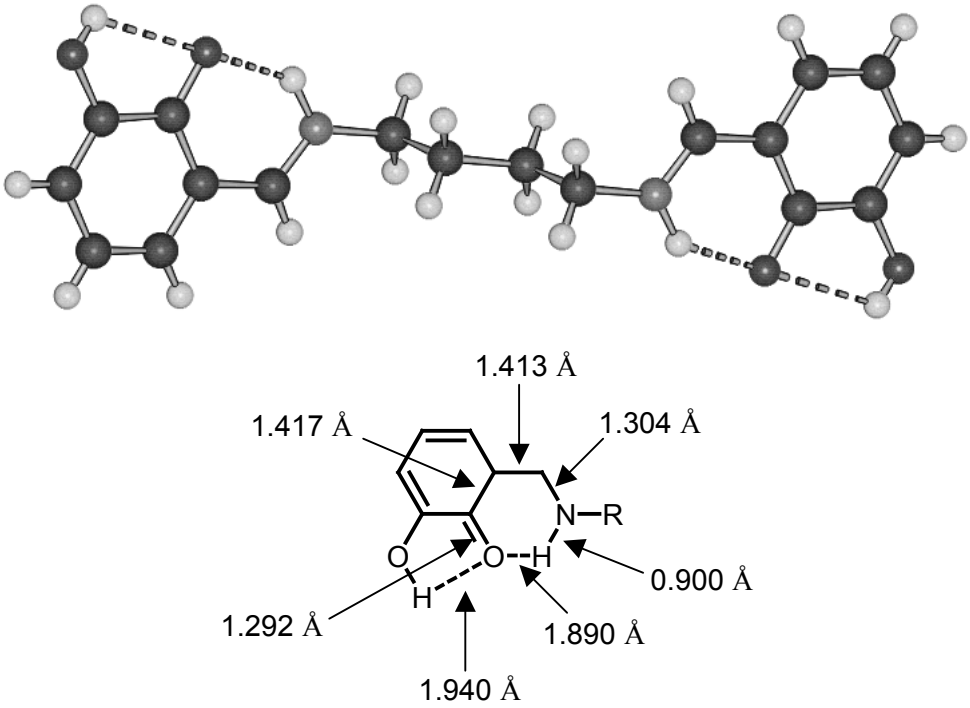


Abbildung 21: Festkörperstruktur von **17**-H_4 (oben) und die entsprechenden Bindungslängen, die über die Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurden (unten).

Die Brenzkatechin-Einheit von **17**-H_4 dimerisiert antiparallel, indem sie einen 10-gliedrigen $(HO\text{-}C\text{-}C\text{-}O)_2$-Ring mit gegabelten Wasserstoff-Brücken bildet. Im Festkörper hat man daher ein über Wasserstoffbrücken verknüpftes Polymer (Abbildung 22) vorliegen. Ähnliche Dimerisierungen wurden schon früher für entsprechenden Schiffschen Basen von 3-Hydroxysalicylaldehyde publiziert.[143] Die polymere Struktur von **17**-H_4 ist sehr ähnlich zu der von Alkyl-verbrückten Di-8-hydroxychinolin-Derivaten. Auch hier werden Polymere über Wasserstoffbrückenbindungen gebildet.[144,145]

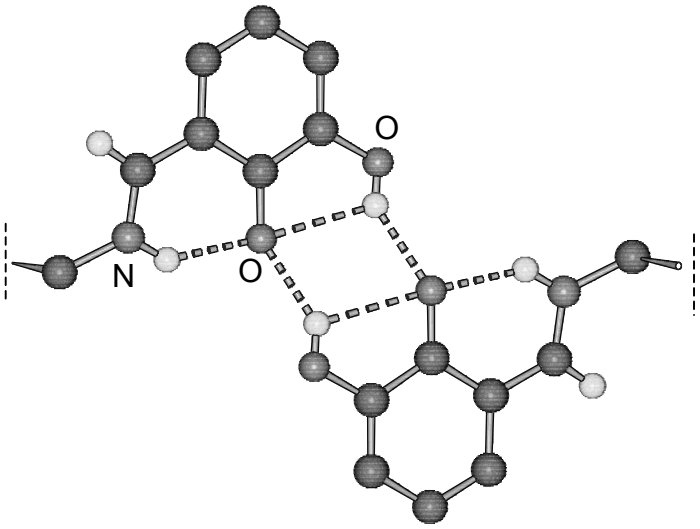
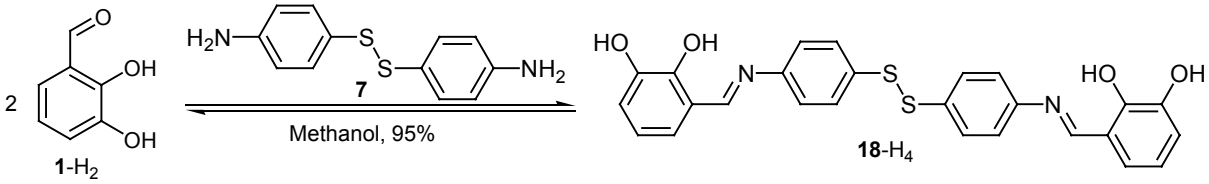


Abbildung 22: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von Ligand **17**-H_4. Gezeigt ist eine dimere Einheit, die über Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird.

Synthese des Bis-(4-aminophenyl)-disulfid -verbrückten Liganden 18-H_4

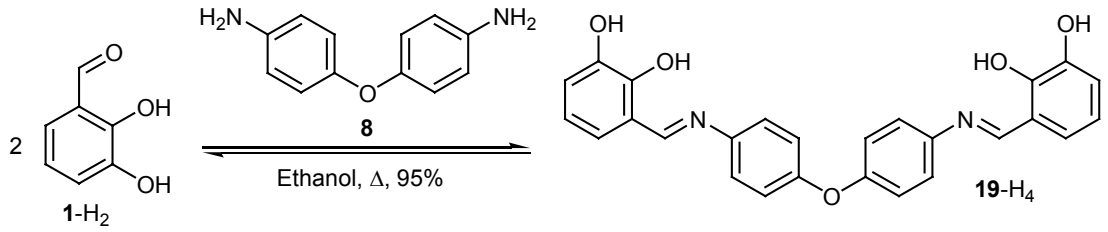


Schema 8: Synthese des Bis-(4-aminophenyl)-disulfid verbrückten Liganden **18**-H_4.

Die Synthese des Liganden **18**-H_4 gelingt durch das Vermischen zweier Lösungen von zwei Äquivalenten 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2 und einem Äquivalent Bis-(4-aminophenyl)-disulfid **7** in Methanol (Schema 8). Man erhält in einer 95% igen Ausbeute einen roten Feststoff. Die erfolgreiche Synthese des Liganden lässt sich mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und über die Elementaranalyse belegen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Verbindung in DMSO-d_6 zeigt bei 7.64 und bei 7.47 ppm zwei Signale, deren Gesamtintegration acht Protonen entspricht und eindeutig den Phenylprotonen des Spacers zugeordnet werden können. Das Signal bei δ = 8.93 zeigt die Anwesenheit der Imin-Protonen (-N=C**H**-).

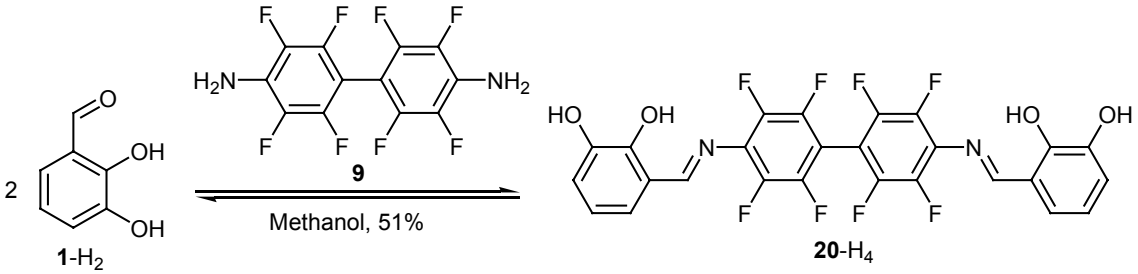
Synthese des 4,4'-Oxydianilin-verbrückten Liganden 19-H_4

Zur Darstellung des Liganden **19**-H_4 erhitzt man eine ethanolische Lösung von 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2 und **8** für 48 Stunden unter Rückfluss (Schema 9). Man erhält in einer Ausbeute von 95% einen orangefarbenen Feststoff. Ein scharfes Signal bei δ = 8.94 im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 zeigt das Vorhandensein der beiden Imin-Protonen (-N=C**H**-) und somit das Gelingen der Synthese. Weitere Indizien dafür sind das charakteristische Signal im ^{13}C-NMR-Spektrum bei δ = 163.7 für den Imin-Kohlenstoff (-N=**C**H-) und weiterhin das Signal im EI-Massenspektrum bei einem Verhältnis von m/z = 440.



Schema 9: Synthese des 4,4'-Oxydianilin-verbrückten Liganden **19**-H_4.

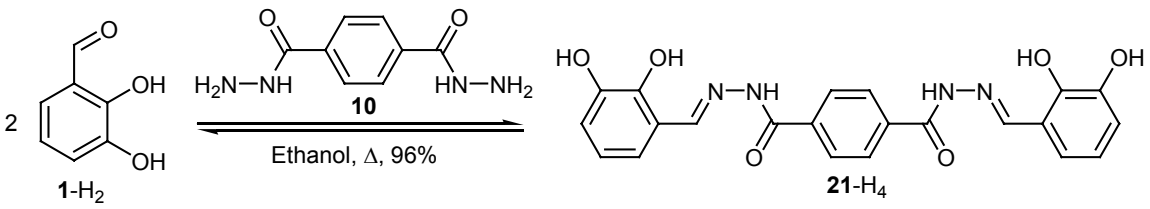
Synthese des 4,4'-Diaminofluorobiphenyl-verbrückten Liganden 20-H_4



Schema 10: Synthese des 4,4'-Diaminofluorobiphenyl-verbrückten Liganden **20**-H_4.

Zwei Äquivalente 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2 und ein Äquivalent 4,4'-Diaminofluorobiphenyl **9** werden in Methanol gelöst (Schema 10). Es entsteht augenblicklich eine gelbe Lösung. Um das Produkt **20**-H_4 zu isolieren, entfernt man das Lösungsmittel und wäscht den erhaltenen gelben Feststoff mit eiskaltem Methanol. Die relativ geringe Ausbeute lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass die Nukleophilie der Amin-Stickstoffe durch die stark elektronenziehenden F-Atome drastisch vermindert ist. Für das Imin-Proton findet man im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 ein Signal bei δ = 9.15 (s, 2 H).

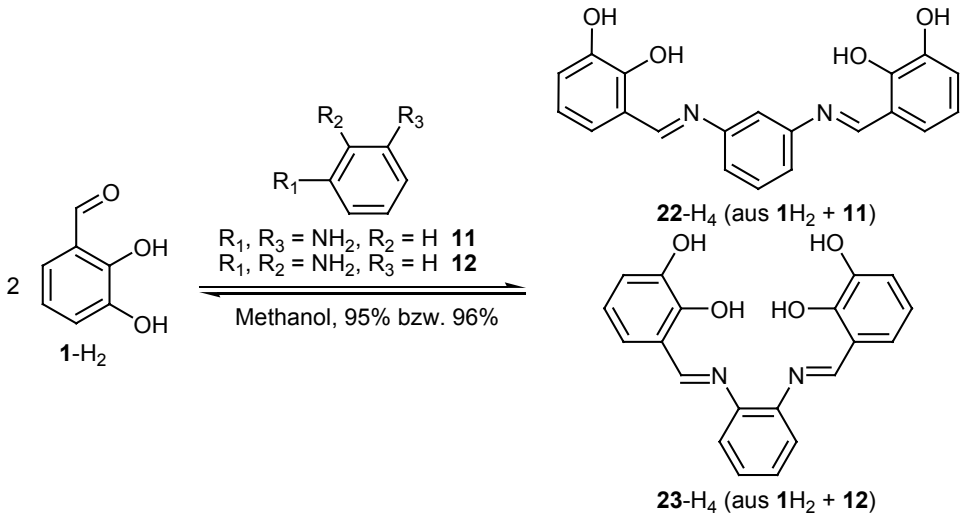
Synthese des Terephthalhydrazid-verbrückten Liganden 21-H_4



Schema 11: Synthese des Terephthalhydrazid verbrückten Liganden **21**-H_4.

Zur Darstellung des Liganden **21**-H_4 erhitzt man eine ethanolische Lösung von 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2 und **10** für 48 Stunden unter Rückfluss (Schema 11). Die Ausbeute liegt bei 96%. Im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 kann man die Signale der beiden Hydroxygruppen als zwei breite Peaks bei 12.25 und 9.26 ppm beobachten. Das Signal der (-N**H**-N-)-Gruppe erscheint als breites Signal bei δ = 11.05 und das des Imin-Protons bei 8.64 ppm. Ebenso zeigt das charakteristische Signal bei 162.5 ppm des ^{13}C-NMR-Spektrums in DMSO-d_6 das Vorliegen des Imin-Kohlenstoffs an.

Synthese der 1,2- und 1,3-Diaminophenyl-verbrückten Liganden 22-H_4 und 23-H_4

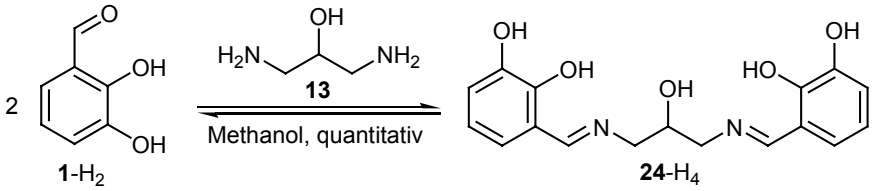


Schema 12: Synthese der 1,2- und 1,3-Diaminophenyl-verbrückten Liganden **22**-H_4 und **23**-H_4.

Zur Darstellung der Liganden **22**-H_4 und **23**-H_4 löst man ein Äquivalent des jeweiligen Diamins **11** bzw. **12** in Methanol und gibt dazu eine methanolischen Lösung von **1**-H_2 (Schema 12). In einer 95 bzw. 96% igen Ausbeute erhält man die Verbindung **22**-H_4 und **23**-

H_4 als roten Feststoff. Im Falle des Liganden **22**-H_4 kann man im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 das scharfe Signal für das Imin-Proton bei δ = 9.02 beobachten. Für den Liganden **23**-H_4 ist dieses Signal etwas mehr hochfeldverschoben und erscheint bei 8.89 ppm. Deutlich zu sehen ist für beide Verbindungen das Signal im EI-Massenspektrum bei einem Verhältnis m/z = 348.

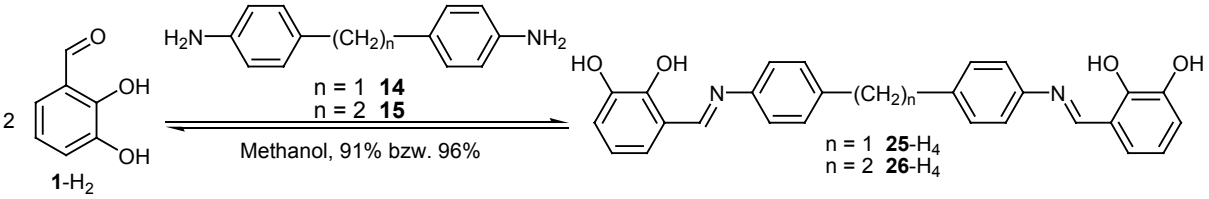
Synthese des 1,3-Diamino-2-propanol-verbrückten Liganden 24-H_4



Schema 13: Synthese des 1,3-Diamino-2-propanol-verbrückten Liganden **24**-H_4.

Zur Darstellung von Ligand **24**-H_4 wurde **1**-H_2 und **13** in Methanol gelöst (Schema 13). Es entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich Verbindung **24**-H_4 quantitativ isolieren lässt. Im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 erscheinen die beiden breiten Signale der Hydroxygruppen des Brenzkatechinsystems bei δ = 13.68 und 8.85. Das scharfe Signale bei 8.48 ppm kann man den beiden Imin-Protonen zuordnen. Das Proton der Hydroxygruppe am Spacer hat sein Resonanzsignal bei 5.31 ppm und ist verbreitert. Die zwei Protonen der -CH_2-Gruppe des Spacers erscheinen als Dublett bei δ = 3.78 und 3.61 und haben eine sehr hohe Kopplungskonstante von *J* = 12.5 Hz. Ein weiterer Beweis für das Gelingen der Synthese ist ein charakteristisches Signal im ^{13}C-Spektrum in DMSO-d_6 bei δ = 167.7, welches dem Imin-Kohlenstoff zugeordnet werden kann.

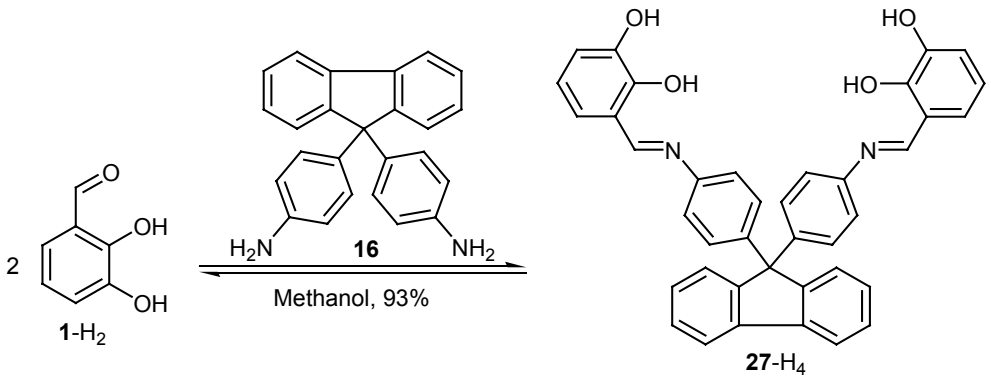
Synthese der Methylen und Ethylen-verbrückten Liganden 25-H_4 und 26-H_4



Schema 14: Synthese der Methylen und Ethylen-verbrückten Liganden **25**-H_4 und **26**-H_4.

Zur Synthese der beiden Liganden **25**-H_4 und **26**-H_4 löst man **1**-H_2 und das Diamin **14** bzw. **15** in Methanol (Schema 14). Aus den Lösungen fällt ein orangefarbenen, flockiger und voluminöser Niederschlag aus. Man erhält die beiden Verbindungen **25**-H_4 und **26**-H_4 in einer 91 bzw 96% igen Ausbeute. Im ^{1}H-NMR Spektrum in DMSO-d_6 beider Verbindungen sieht man die beiden Hydroxygruppen der Brenzkatechineinheit bei δ = 13.32 und 9.21 (**25**-H_4) bzw. 13.38 und 9.21 (**26**-H_4). Auch die jeweiligen Signale für die Imin-Protonen unterscheiden sich kaum voneinander, nämlich 8.91 ppm für Verbindung **25**-H_4 respektive 8.92 ppm für Verbindung **26**-H_4. Gut zu sehen sind die jeweiligen Massenpeaks im EI-Massenspektrum bei einem Verhältnis von m/z = 438 (**25**-H_4) bzw. m/z = 452 für Verbindung **26**-H_4.

Synthese des Bis-(4-aminophenyl)-fluorenyl-verbrückten Liganden 27-H_4

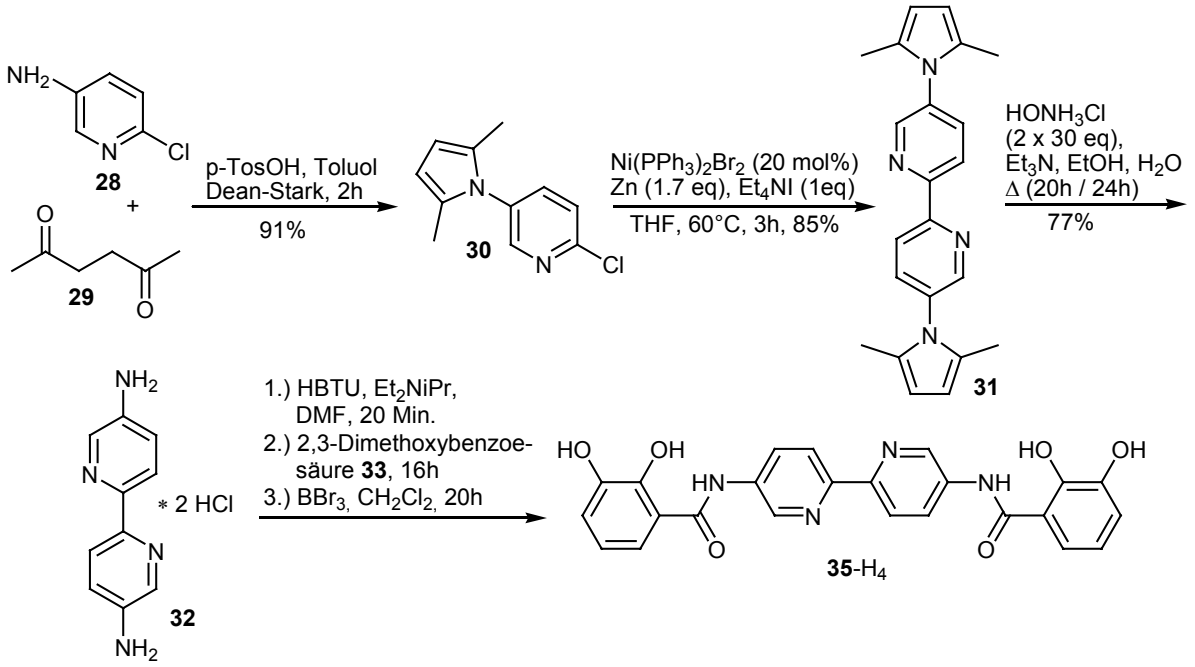


Schema 15: Synthese des Bis-(4-aminophenyl)-fluorenyl-verbrückten Liganden **27**-H_4.

Die Darstellung von Liganden **27**-H_4 erfolgt durch Mischen methanolischer Lösungen von **1**-H_2 und **16** (Schema 15). Der ausgefallene rote Feststoff wird mit eiskaltem Methanol gewaschen und man erhält in einer Ausbeute von 93% Verbindung **27**-H_4. Ein scharfes Signal bei δ = 8.88 im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 zeigen das Vorhandensein der beiden Imin-Protonen (-N=C**H**-). Die breiten Signale bei 13.21 und 9.23 ppm stehen für die beiden Protonen der Brenzkatechine. Die Signale der Fluorenyl-Gruppe liegen im Bereich um 7.47 ppm so dicht beieinander, dass die Signale nur als Multiplett identifiziert werden können. Im ^{13}C-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 hat der Kohlenstoff der Imin-Gruppe (-N=**C**H-) sein Resonanzsignal bei 164.3 ppm.

Synthese des Bis(brenzkatechinamid)-Liganden 35-H_4

Die Darstellung von 5,5'-Diamino-2,2'-bipyridin **32** wurde bereits von ZHANG und BRESLOW[146] und JANIAK et al.[147] beschrieben. In beiden Arbeitsgruppen wurden Nickelverbindungen genutzt, um die Kupplungsreaktion der Pyridine zu katalysieren. Die Amine wurden dabei über eine Imin-Bindung geschützt, die sie in einer Kondensationsreaktion mit Benzaldehyd einführten. Es ist anderen Arbeitsgruppen allerdings nicht gelungen, diese Ergebnisse zu reproduzieren. Nur in vereinzelten Fällen gelang es, sinnvolle Ausbeuten zu erlangen. Aus diesem Grund wurde in der Arbeitsgruppe LÜTZEN ein neuer Ansatz zur Synthese von Verbindung **32** ausgearbeitet (Schema 16).[148] Mit Hilfe dieses Ansatzes lässt sich das Diamin reproduzierbar und in guten Ausbeuten synthetisieren.



Schema 16: Darstellung von 5,5'-Diamino-2,2'-bipyridin **31** (nur die Variante mit Nickel als Kupplungsreagenz ist gezeigt) und des Bis(brenzkatechinamid)-Liganden **35**-H_4.

Die Darstellung von **32** beginnt mit 2-Chlor-5-aminopyridin **28**, welches mit 2,5-Hexadion **29** zum Schutz der Aminfunktion umgesetzt wird. Die dabei erhaltene Verbindung **30** kann entweder mit Palladium(II)acetat und 2-Biphenylbis(t-butyl)phosphan oder mit $Ni(PPh_3)_2Br_2$ und Tetraethylammoniumiodid gekuppelt werden. Dabei muß Zink in beiden Fällen als reduzierende Komponente bei der Reaktion anwesend sein. Die Aminogruppen von Verbindung **31** wurden durch Reaktion mit Hydroxylamin in der Gegenwart von Triethylamin entschützt. Um eine vollständige Umsetzung zu erhalten, muss man nach 20 Stunden Erhitzen unter Rückfluss nochmals Hydroxylamin zugeben und weitere 24 Stunden erhitzen.

Nach saurer Hydrolyse erhält man in 77% iger Ausbeute das HCl-Addukt von 5,5'-Diamino-2,2'-bipyridin **32**.

Die Synthese des Liganden **35**-H_4 erfordert noch zwei weitere Schritte (Schema 16). Im ersten Schritt wird ein Aktivester von 2,3-Dihydroxybenzoesäure **33** mit HBTU (O-(1-Benzotriazol)-N,N,N',N'-tetramethyluroniumhexafluorophosphat)[149] generiert, der anschliessend mit Verbindung **32** zur Reaktion gebracht wird. Es werden zwei Amid-Bindungen gebildet und man erhält die methoxygeschützte Verbindung **34**. Die Resonanzsignale der Methoxyprotonen findet man im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 bei δ = 3.88 (s) und 3.83 (s). Ein weiteres Singulett bei δ = 10.61 kann man den Protonen der zwei Amidbindungen (-CO-N**H**-) zuordnen. Im letzten Schritt werden die Methylether von Verbindung **34** mit Hilfe von BBr_3 in Dichlormethan quantitativ entfernt und man erhält Ligand **35**-H_4 als gelben Feststoff. Verbindung **35**-H_4 lässt sich NMR-spektroskopisch charakterisieren. Im ^{1}H-NMR Spektrum in DMSO-d_6 kann man ein vollständiges Verschwinden der Signale bei δ = 3.88 und 3.83 beobachten. Ein relativ schwaches Signal (42%) im EI-Massenspektrum bei einem Verhältnis von m/z = 514 entspricht dem Molekülpeak.

Zusammenfassung

In diesem ersten Teil des Kapitels wurden die Synthesen der einfach erhältlichen Bis(brenzkatechinimin)-Liganden **17**-H_4 - **27**-H_4 (Abbildung 17) diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, ohne großen synthetischen Aufwand eine Vielzahl von Liganden mit unterschiedlichen elektronischen und geometrischen Eigenschaften darzustellen.

Mit Hilfe von röntgenographischen Untersuchungen konnte die Struktur von Ligand **17**-H_4 aufgeklärt werden (Abbildung 21). Es hat sich dabei gezeigt, dass ein intramolekularer Protonentransfer stattfindet. Dabei liegen die Liganden bevorzugt in der Keto-Amin-Form und nicht in der Hydroxy-Imin-Form vor (Abbildung 20).

Des Weiteren wurde die Synthese des Bis(brenzkatechinamid)-Liganden **35**-H_4 vorgestellt. Dieser Ligand besitzt neben den beiden harten Koordinationsstellen an den Brenzkatechineinheiten auch noch eine weichere Koordinationsstelle an den Stickstoffatomen des Bipyridins. Der Ligand sollte somit in der Lage sein, mit geeigneten Metallkationen heteronukleare Komplexe zu bilden.

Kapitel IIb

In diesem Kapitel wird die systematische Untersuchung von metallgesteuerten Selbstorganisationsprozessen der bereits vorgestellten Liganden (Abbildung 17, Kapitel IIa) unter Bildung zweikerniger/dreikerniger Metallkomplexe beschrieben. Zum einen wird die Zusammensetzung und zum anderen die Struktur der gebildeten Koordinationsverbindungen untersucht. Es werden vor allem Titan(IV)ionen verwendet, da sie aufgrund ihrer hohen Oxophilie besonders stabile Brenzkatechinat-Komplexe bilden. Titan(IV)ionen eignen sich zudem sehr gut für NMR-spektroskopische Untersuchungen, da sie aufgrund ihrer d^0-Konfiguration einen abgesättigten Elektronenspin aufweisen, d.h. diamagnetisch sind.
Neben der Charakterisierung der Komplexe wird die Darstellung eines enantiomerenreinen Helicats $K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ und seine Festkörperstruktur besprochen. Es wird eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht, mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit die Stereochemie einer Titan(IV) Trisbrenzkatechinat-Komplexeinheit ohne Festkörperstruktur zu bestimmen. Dazu wurde ein CD-Spektrum des Komplexes aufgenommen und mit theoretisch berechneten Werten verglichen.
Anhand zwei ähnlicher Liganden **25**-H_4 und **26**-H_4 (Abbildung 17, Kapitel IIa) werden Eigenschaften diskutiert, welche die Bildung von Helicaten und meso-Helicaten beeinflussen. Röntgenstrukturanalysen der Komplexe $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ und $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ belegen, dass die Verbindungen als meso-Helicat bzw. Helicat vorliegen. Es wird gezeigt, wie man ^{1}H-NMR-Spektroskopie dazu nutzen kann, um Energiebarrieren der Inversion von Helicaten und meso-Helicaten zu bestimmen.
Anhand von Ligand **35**-H_4 wird die Darstellung eines heteronuklearen Komplexes mit Titan(IV)- und Zink(II)ionen vorgestellt.

Einleitung

Supramolekulare Chemie[150] ist ein Bereich der Wissenschaft, welcher an der Grenze zwischen Chemie und Nanotechnologie[2,14] angesiedelt werden kann. Studien von supramolekularen Aggregaten liefern uns ein mechanistisches Verständnis über die Anordnung von molekularen Komponenten, die zu großen, sehr stabilen und nicht-kovalent gebundenen Strukturen führt.[151,152] Dies wiederum gibt uns die Möglichkeit, den Aufbau supramolekularer Aggregate zu steuern. Das Wissen über die grundlegenden mechanistischen Prinzipien der Koordinationschemie,[79,83] der supramolekularen Chemie[153] und der Selbstorganisation[154] sind entscheidend für die systematische Anwendung der chemischen „bottom up“ Synthesen.[155,156] Dabei werden an Metallionen koordinierte Nanostrukturen erhalten.

Die moderne Koordinationschemie begann mit der bahnbrechenden Arbeit von WERNER im späten 19. Jahrhundert. In dieser Zeit wurden viele Grundkenntnisse über dreidimensionale Anordnungen von Liganden, die an Metallionen koordinieren, gesammelt.[157] In den 1980er Jahren wurde diese „einfache“ Koordinationschemie von LEHN und Mitarbeitern hin zu komplexeren und größeren selbstorganisierenden Strukturen erweitert.[30,158-165] Dies wurde, und wird immer noch, sehr gründlich von RAYMOND,[85,86,88,166-172] SAALFRANK,[87,171,173-177] CONSTABLE[178-184] und WARD,[185-187] deren Mitarbeiter und vielen anderen[155,156,188] untersucht. Ein noch höheres Niveau der Selbstorganisation wurde durch die Darstellung von großen, mehrere Nanometer umfassenden oligo- (oder besser noch poly-) nuklearen Koordinationsverbindungen erreicht. Diese Aggregate erreichen die Dimensionen von Proteinen und Viren.[189] Entsprechende Arbeiten wurden von STANG,[190-195] FUJITA,[82,110,196-201] ROBSON[202] und ihren Mitarbeitern durchgeführt und publiziert.

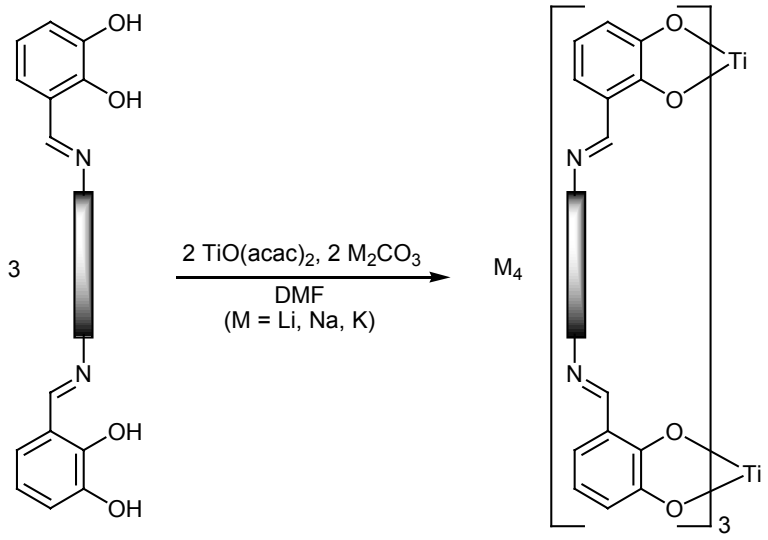
Die spezifische Selbstorganisation der supramolekularen Architekturen basiert auf der Symmetrie der jeweiligen Komponenten. Einerseits beruht sie auf der Koordinationsgeometrie der Metalle, andererseits auf der Symmetrie der Liganden.[153] Für noch tiefer gehende Untersuchungen mechanistischer Prinzipien der Selbstorganisation von supramolekularen Aggregaten durch Koordination an Metallionen müssen einfache Modelle untersucht werden. Damit ergibt sich dann die Möglichkeit, das daraus gewonnene Wissen zu verwenden, um größere sogenannte „Supermoleküle“ herzustellen. Aus diesem Grund wurden in den letzten 15 Jahren Helicate zu einer Art „*Drosophila*“ für die Chemiker der supramolekularen Chemie. Dadurch wurde es einfacher, Selbstorganisationsprozesse unter Verwendung der Prinzipien der Koordinationschemie zu untersuchen.[28,30,115,141,203-206]

Der Mechanismus der Selbstorganisation von Helicaten,[142,206-208] die „Koordinationsfähigkeit“ der Komponenten bei diesem Prozess[47a] und „sekundäre Wechselwirkungen“ (Templat-Effekte)[30,60,209-213] waren schon immer Gegenstand vieler Arbeiten. Untersuchungen bezüglich der Orientierung direktionaler Liganden[69,184,214-220] und der Selbst- bzw. Heteroerkennung der Liganden und/oder der Metalle[47b,55,106,221-223] wurden ebenfalls unternommen. Vor kurzem haben sogar einige Gruppen begonnen, die Funktion der Helicate bezüglich ihrer Elektrochemie,[65,224-227] Photophysik,[42,220,228-236] ihres mesoskopischen Verhaltens[131,133] und ihrer Fähigkeit, Gäste[237] oder Bindungsstellen[134,135] zu erkennen, zu untersuchen.

Komplexierunsstudien

Für die Komplexierungsstudien werden in dieser Arbeit pro Ligand jeweils drei Komplexe mit Titan(IV)ionen und Li^+, Na^+ bzw. K^+ als Gegenionen dargestellt. Zu diesem Zweck löst man drei Äquivalente des jeweiligen Liganden, zwei Äquivalente Titanylacetylacetonat

($TiO(acac)_2$) und zwei Äquivalente Alkalimetallcarbonat (M = Li, Na, K) als Base in Dimethylformamid (DMF) (Schema 17).



Schema 17: Allgemeine Darstellung eines Titan(IV)-Komplexes mit einem Di(brenzkatechinimin)-Liganden.

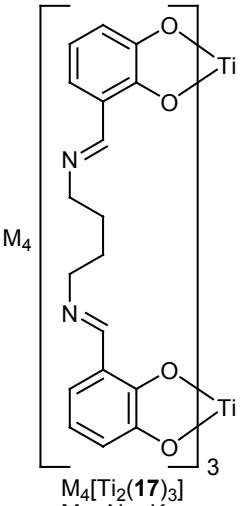
Vorversuche haben gezeigt, dass Methanol als Lösungsmittel ungeeignet ist, da sich die meisten der verwendeten Liganden schlecht in Methanol lösen und somit die gewünschten Komplexe nicht gebildet werden. Aus diesem Grund wurde DMF verwendet. Schon wenige Minuten nach Zugabe des Lösungsmittels zu den oben genannten Komponenten (Ligand/$TiO(acac)_2$/Base) färbt sich die Reaktionsmischung rot. Die Suspension wird über Nacht gerührt und man erhält eine rote Lösung. Das Lösungsmittel und 2,4-Pentandion werden anschießend unter vermindertem Druck entfernt. Die im allgemeinen als Hydrate erhaltenen Metallkomplexe fallen in quantitativer Ausbeute in analysenreiner Form an. Sie können aber bei Bedarf auch durch Waschen mit n-Hexan und Dichlormethan gereinigt werden. Eventuell bei der Reaktion entstehende Feststoffe werden abfiltriert.

Die Untersuchung der Komplexe erfolgte mit Hilfe der Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) [3,s.S.109], da die Fast-Atom-Bombardement-Massenspektrometrie (FAB-MS) aufgrund der geringen Peak-Intensitäten kaum einen Einblick in die Zusammensetzung der supramolekularen Spezies gewährt.

Als eine gute Kristallisationsmethode hat sich bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Ti(IV)-Komplexen die Diffusion von Diethylether in eine DMF-Lösung des jeweiligen Komplexes

bewährt. Auf diese Weise konnte eine Reihe von Einkristallen erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden.

Komplexierungsstudien mit dem 1,4-Diaminobutyl-verbrückten Liganden 17-H_4



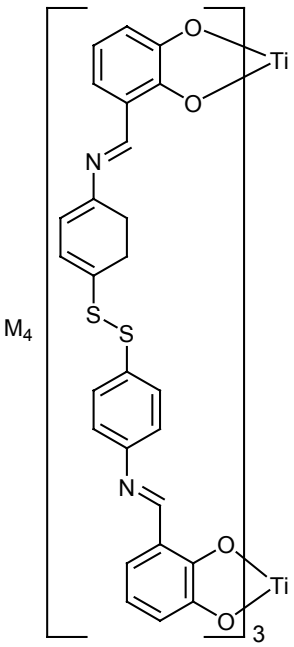
$M_4[Ti_2(\mathbf{17})_3]$
M = Na, K

Die Darstellung der Komplexsalze erfolgt nach der allgemeinen, oben diskutierten Methode. Die jeweiligen Komplexe werden mittels NMR, ESI-MS, IR und Elementaranalyse charakterisiert. Dabei zeigt sich im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6, dass es in Lösung nur mit den Gegenionen Na^+ und K^+ zur Bildung einer definierten Struktur gekommen ist. Das Li-Kation ist vermutlich nicht in der Lage, den zweikernigen dreisträngigen Komplex zu stabilisieren und es kommt zur Bildung von polymeren und oligomeren Koordinationsverbindungen, was auch die breiten Signale des ^{1}H-NMR-Spektrums in DMSO-d_6 der Verbindung $Li_4[Ti_2(\mathbf{17})_3]$ belegen. Die strukturierten ^{1}H-NMR-Spektren in DMSO-d_6 der beiden anderen Komplexe $Na_4[Ti_2(\mathbf{17})_3]$ bzw. $K_4[Ti_2(\mathbf{17})_3]$ zeigen eindeutig, dass es in Lösung zur Bildung eines hochsymmetrischen Komplexes gekommen ist. Im Vergleich zum freien Liganden kommt es in den Komplexen zu einer Hochfeldverschiebung aller Protonen des Brenzkatechinsystems. Am stärksten davon betroffen sind die Protonen in ortho- und para-Position zum Brenzkatechin-Sauerstoff. Für die Verbindung $Na_4[Ti_2(\mathbf{17})_3]$ lassen sich die Verschiebungen von δ = 6.82 nach 6.09 und von 6.62 nach 6.31 ppm beobachten. Für den Komplex mit Kalium als Gegenion wurden Verschiebungen von 6.82 nach 6.08 und 6.62 nach 6.30 ppm beobachtet. Das ESI-MS-Spektrum (Methanol) der zwei Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{17})_3]$ zeigt sehr deutlich die sukzessive Abspaltung des jeweiligen Gegenions Na^+ bzw. K^+. $Na_4[Ti_2(\mathbf{17})_3]$: m/z = 1137 $[M\text{-}Na]^-$, 1115 $[M\text{-}2Na\text{+}H]^-$, 546 $[M\text{-}3Na\text{+}H]^{2-}$, 535 $[M\text{-}4Na\text{+}2H]^{2-}$. $K_4[Ti_2(\mathbf{17})_3]$: m/z = 1224 $[M]^-$, 1185 $[M\text{-}K]^-$, 1147 $[M\text{-}2K\text{+}H]^-$, 1109 $[M\text{-}3K\text{+}2H]^-$, 1071 $[M\text{-}4K\text{+}3H]^-$, 535 $[M\text{-}4K\text{+}2H]^{2-}$.

Komplexierungsstudien mit dem Bis-(4-aminophenyl)-disulfid-verbrückten Liganden 18-H_4

Zur Darstellung der Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{18})_3]$ mischt man drei Äquivalente des Liganden **18**-H_4, zwei Äquivalente $TiO(acac)_2$ und zwei Äquivalente der entsprechenden Base M_2CO_3 (M = Li, Na, K) in DMF. In quantitativen Ausbeuten lassen sich die jeweiligen Komplexe als roter Feststoff isolieren. Die Charakterisierung der drei Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{18})_3]$ in Lösung erfolgt

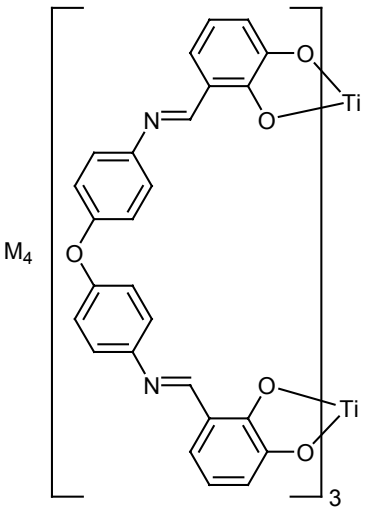
mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie in DMSO-d_6. Scharfe Signale bei 8.63, 8.61 bzw. 8.62 ppm für die Imin-Protonen der Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{18})_3]$ zeigen deutlich das Vorliegen definierter Strukturen in Lösung. In den ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen $M_4[Ti_2(\mathbf{18})_3]$ in DMSO-d_6 sind die Signale der Phenylgruppe im Spacer, im Vergleich zum freien Liganden, leicht um 0.20 bis 0.30 ppm tieffeldverschoben. Die Signale der Brenzkatechinat-Protonen sind alle hochfeldverschoben. ESI-MS (Methanol) zeigt aufgrund einiger charakteristischer Signale deutlich das Vorliegen der drei Komplexe. Folgende Peaks findet man für die Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{18})_3]$ bei m/z = 1576 $[M]^-$ für $Li_4[Ti_2(\mathbf{18})_3]$, bei m/z = 1640 $[M]^-$ für $Na_4[Ti_2(\mathbf{18})_3]$ und schließlich bei m/z = 1704 $[M]^-$ für $K_4[Ti_2(\mathbf{18})_3]$.



$M_4[Ti_2(\mathbf{18})_3]$
M = Li, Na, K

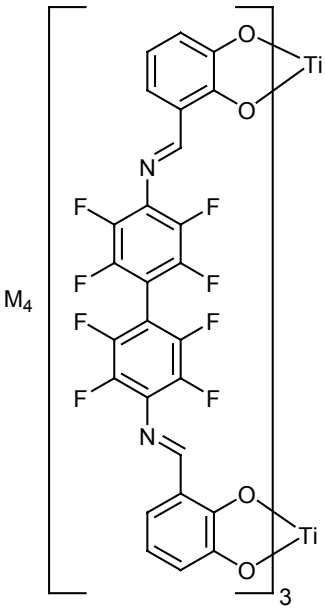
Komplexierungsstudien mit dem 4,4'-Oxydianilin-verbrückten Liganden 19-H_4

Die Synthese verläuft wie bereits oben beschrieben. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man die drei Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{19})_3]$ (M = Li, Na, K) jeweils als rote Feststoffe und in quantitativer Ausbeute. In Lösung kann man für alle Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{19})_3]$ strukturierte ^{1}H-NMR-Spektren beobachten. Im Vergleich zum freien Liganden kann man in den ^{1}H-NMR-Spektren der Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{19})_3]$ nur für die Brenzkatechin-Protonen eine Hochfeldverschiebung erkennen, die restlichen Protonen erfahren eine Tieffeldverschiebung. Auffallend ist auch hier die starke Hochfeldverschiebung des zum Brenzkatechin-Sauerstoff ortho-ständigen Protons. Es erfährt in allen drei Komplexen eine Verschiebung um ca. 0.80 ppm. Charakteristische Signale der Komplexe sind die Imin-Protonen bei δ = 8.62 für $Li_4[Ti_2(\mathbf{19})_3]$ und 8.66 ppm für die beiden Komplexe $Na_4[Ti_2(\mathbf{19})_3]$ und $K_4[Ti_2(\mathbf{19})_3]$. Ebenso charakteristisch sind die drei Signale der Brenzkatechin-Protonen bei δ = 7.00, 6.34, und 6.12 für den Komplex $Li_4[Ti_2(\mathbf{19})_3]$, 7.04, 6.37 und 6.15 ppm für $Na_4[Ti_2(\mathbf{19})_3]$ und δ = 7.04, 6.38 und 6.16 für Komplex $K_4[Ti_2(\mathbf{19})_3]$. Im ^{1}H-NMR-Spektrum des Liganden **19**-H_4 findet man diese Signale bei δ = 8.94 für das Imin-Proton und bei 7.10, 6.95 und 6.80 ppm für die Brenzkatechin-Protonen.



$M_4[Ti_2(\mathbf{19})_3]$
M = Li, Na, K

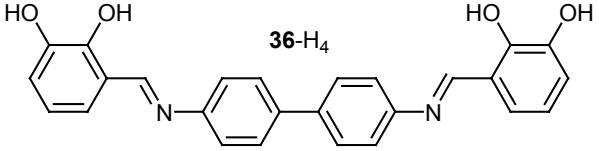
Komplexierungsstudien mit dem 4,4'-Diaminofluorobiphenyl-verbrückten Liganden 20-H_4



$M_4[Ti_2(\mathbf{20})_3]$
M = Li, Na, K

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Beschaffenheit der Spacer eine große Rolle spielt, ob das Molekül als Ligand geeignet ist oder nicht. Die Spacer sollten möglichst linear sein und eine gewisse Starrheit aufweisen. Ligand **20**-H_4 ist sowohl linear als auch starr. Was ihn allerdings von den bisher untersuchten Systemen unterscheidet, sind die stark elektronenziehenden Substituenten an den Phenylringen des Spacers. Um zu überprüfen, ob dieser Ligand auch zur Darstellung zweikerniger dreisträngiger Komplexe geeignet ist, werden jeweils drei Äquivalente des Liganden **20**-H_4 zusammen mit zwei Äquivalenten $TiO(acac)_2$ und zwei Äquivalenten M_2CO_3 (M = Li, Na, K) in DMF gelöst und über Nacht gerührt. Untersuchungen in Lösung zeigen, dass in allen drei Fällen keine definierte Struktur vorliegt. Die Signale der ^{1}H-NMR-Spektren zeigen für die Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{20})_3]$ sehr stark verbreiterte Peaks (Abbildung 24 links oben) und können nicht vernünftig interpretiert werden. Die ESI-MS-Spektren (Methanol) der drei Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{20})_3]$ weisen keinen einzigen Peak auf, der einem zweikernigen dreisträngigen Komplex, so wie rechts abgebildet, zugeordnet werden kann.

Deswegen wird versucht, einen Komplex mit zwei unterschiedlichen Liganden darzustellen. Dazu werden zwei Komplexierungsansätze, wie oben bereits beschrieben, durchgeführt. Für den ersten Ansatz werden jeweils ein Äquivalent von Ligand **36**-H_4 (Abbildung 23) und zwei Äquivalente von Ligand **20**-H_4 verwendet. Ligand **36**-H_4 ist in der Lage, zweikernige dreisträngige Helicate zu bilden[238] und besitzt genau die gleiche Länge wie Ligand **20**-H_4, da sich die beiden Liganden nur im Substitutionsmuster der Biphenyleinheit unterscheiden. Im zweiten Fall werden die umgekehrten Verhältnisse, also zwei Äquivalente von Ligand **36**-H_4 und ein Äquivalent von Ligand **20**-H_4 verwendet. Als Base wurde in beiden Fällen Na_2CO_3 eingesetzt.



36-H_4

Abbildung 23: Ligand **36**-H_4.

^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass es im ersten Ansatz ebenfalls nicht zur Bildung definierter Strukturen gekommen ist. Auch hier sind die Signale breit und eine Interpretation nicht möglich. Zum Spektrum sind lediglich die Signale des Liganden **36**-H_4 hinzu gekommen. Im zweiten Fall jedoch zeigen sich im ^{1}H-NMR Spektrum in DMSO-d_6 scharfe Signale (Abbildung 24, links unten), woraus man auf die Anwesenheit einer definierten Struktur schließen kann. Es liegen zwei Signalsätze mit einem Integrationsverhältnis von 2:1 vor, so wie man das für einen heterogenen Komplex der Form $Na_4[Ti_2(\mathbf{20})_1(\mathbf{36})_2]$ erwarten würde.

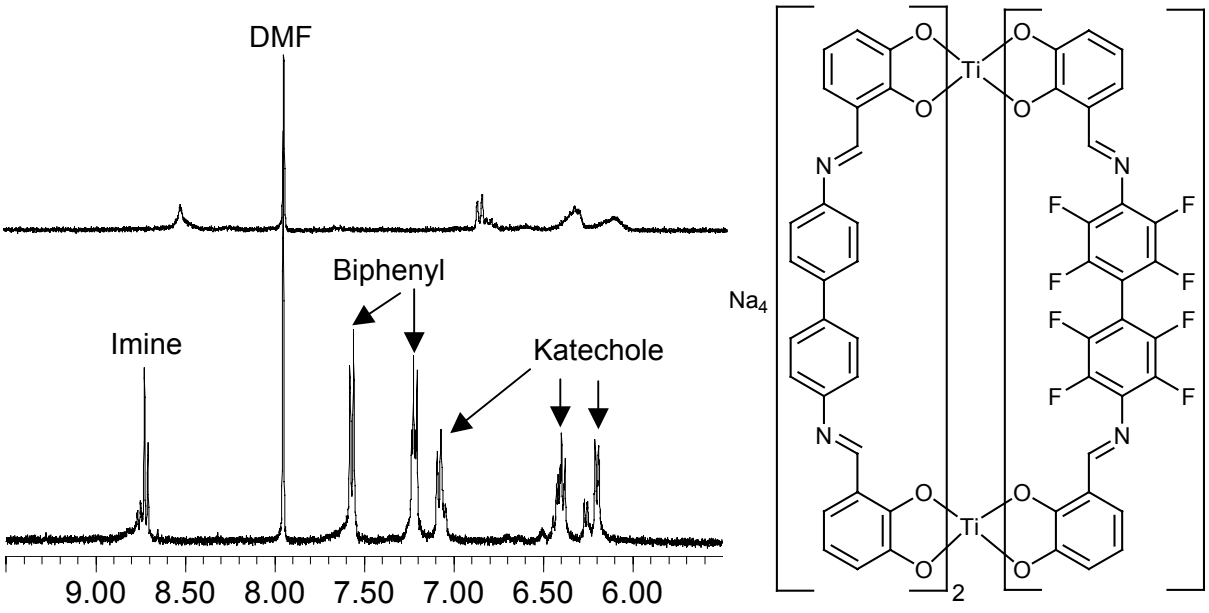


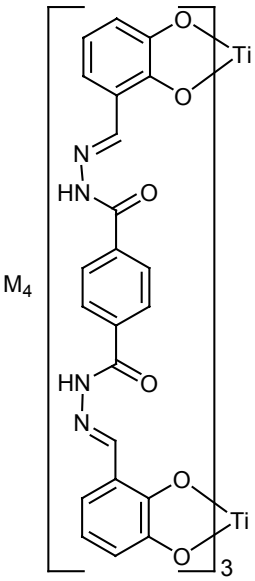
Abbildung 24: Oben links: ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 von Komplex „$Na_4[Ti_2(\mathbf{20})_3]$“ und von $Na_4[Ti_2(\mathbf{20})(\mathbf{36})_2]$ (unten links).

Die Ergebnisse zeigen, dass es mit Ligand **20**-H_4 wie oben beschrieben nicht möglich ist, homoleptische zweikernige dreisträngige Helicate darzustellen. Allerdings lassen sich mit diesem Liganden heteroleptische Komplexe zusammen mit Ligand **36**-H_4 darstellen. Ob andere halogenierte Spacer dieselben Eigenschaften aufweisen, müssen weiteren Studien zeigen.

Komplexierungsstudien mit dem Terephthalhydrazid-verbrückten Liganden 21-H_4

Die Darstellung der Komplexe erfolgt nach der bereits oben diskutierten Methode. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man die drei roten Feststoffe $M_4[Ti_2(\mathbf{21})_3]$ (M = Li, Na, K) in quantitativen Ausbeuten. Die ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen $Li_4[Ti_2(\mathbf{21})_3]$

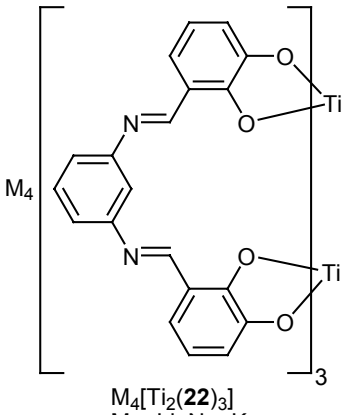
und $Na_4[Ti_2(\mathbf{21})_3]$ in DMSO-d_6 zeigen sehr scharfe Signale. Die Resonanzsignale für die Imin-Protonen sind für beide Verbindungen bei δ = 8.64 zu finden. Die Brenzkatechin-Protonen sind im Vergleich zum Liganden hochfeldverschoben und liegen für beide Komplexe $Li_4[Ti_2(\mathbf{21})_3]$ und $Na_4[Ti_2(\mathbf{21})_3]$ bei 6.88, 6.32 und 6.05 ppm. Im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 des Liganden findet man sie bei δ = 7.01, 6.88 und 6.76. Für die Verbindung $K_4[Ti_2(\mathbf{21})_3]$ erhält man nur sehr breite Peaks und ein nicht auswertbares NMR-Spektrum. Dies lässt darauf schließen, dass es zur Bildung von oligomeren und polymeren Strukturen gekommen sein muss. Die massenspektrometrische Untersuchung der Komplexe erfolgte mittels ESI-MS (Methanol). Folgende charakteristische Peaks lassen auf das Vorhandensein zweikerniger dreisträngiger Komplexe schließen: $Li_4[Ti_2(\mathbf{21})_3]$: m/z = 1414 $[M]^-$, 716 $[M\text{-}4Li\text{+}2Na\text{+}H]^{2-}$, $Na_4[Ti_2(\mathbf{21})_3]$: m/z = 1478 $[M]^-$, 470 $[M\text{-}3Na]^{3-}$.



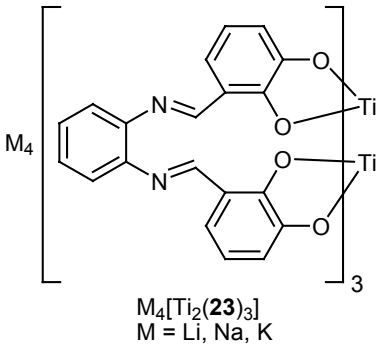
$M_4[Ti_2(\mathbf{21})_3]$
M = Li, Na

Komplexierungsstudien mit den 1,2- und 1,3-Phenyl-verbrückten Liganden 22-H_4 und 23-H_4

Die Darstellung der sechs Verbindungen $M_4[Ti_2(\mathbf{22})_3]$ und $M_4[Ti_2(\mathbf{23})_3]$ erfolgt nach der bereits mehrfach beschriebenen Methode. Spektroskopische Untersuchungen zeigen allerdings in allen Fällen, dass es nicht möglich ist, mit den beiden Liganden **22**-H_4 und **23**-H_4 zweikernige dreisträngige Komplexe darzustellen. Die ^{1}H-NMR-Spektren aller Verbindungen sind sehr unstrukturiert und nicht interpretierbar. Charakteristische Signale für die Komplexe oder deren Zerfallsprodukte fehlen im ESI-Massenspektrum (Methanol) gänzlich.



$M_4[Ti_2(\mathbf{22})_3]$
M = Li, Na, K

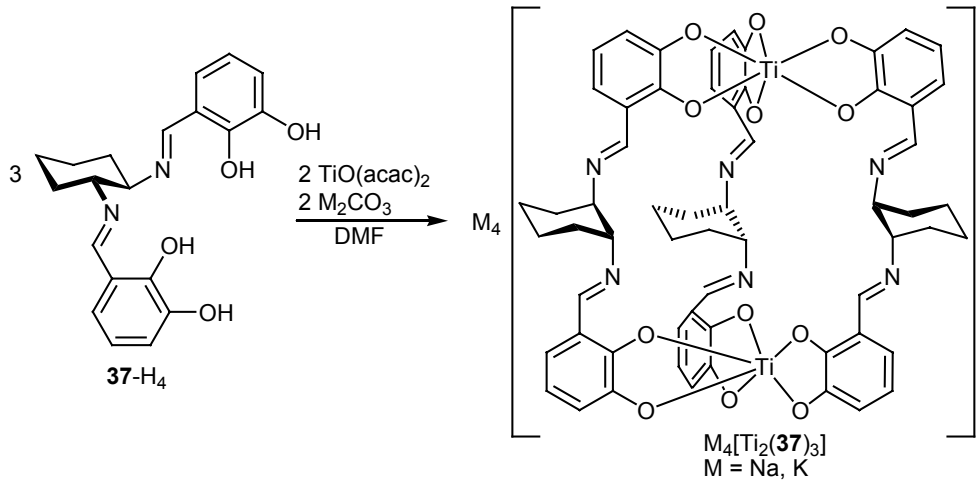


$M_4[Ti_2(\mathbf{23})_3]$
M = Li, Na, K

Komplexierungsstudien mit dem trans-1,2-Cyclohexyl-verbrückten Liganden 37-H_4

Die Darstellung der Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ mit Ligand **37**-H_4[238] ist in Schema 18 gezeigt. Im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 sind für die Komplexe $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ und $K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ scharfe

Signale zu erkennen, was auf die Bildung definierter Strukturen für die Komplexe mit den Gegenionen Na^+ und K^+ schließen lässt. Die charakteristischen Signale des ^{1}H-NMR-Spektrums in DMSO-d_6 liegen für die Imin-Protonen (-N=C**H**-) bei δ = 8.59 ($Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$) bzw. 8.53 ppm für den K-Komplex. Die Signale sind somit im Gegensatz zum Resonanzsignal des Liganden (δ = 8.19) deutlich tieffeldverschoben. Die Signale der Brenzkatechin-Protonen findet man für den Na-Komplex bei 7.02, 6.30, 6.06 ppm, respektive 7.02, 6.32 und 6.10 ppm für den K-Komplex. Charakteristische Signale im ESI-MS-Spektrum (Methanol) der Komplexe findet man beispielsweise für $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ bei einem Verhältnis von m/z = 1215 $[M-Na]^-$, 1193 $[M+H-2Na]^-$, 1171 $[M+2H-3Na]^-$, 1149 $[M+3H-4Na]^-$ bzw. für $K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ bei m/z = 1263 $[M-K]^-$, 1225 $[M+H-2K]^-$, 1187 $[M+2H-3K]^-$, 1149 $[M+3H-4K]^-$. Sie zeigen deutlich das Vorhandensein eines zweikernigen dreisträngigen Komplexes an.



37-H_4

Schema 18: Selbstorganisation eines enantiomerenreinen dreisträngigen Helicats.

$K_4[Ti_2(37)_3]$ - ein enantiomerenreines zweikerniges dreisträngiges Helicat

Im Jahre 1874 schlugen VAN 'T HOFF[9] und LEBEL[10] vor, dass ein vierfach substituierter Kohlenstoff eine tetraedrische Geometrie annehmen muss; dabei spielte der Begriff „Chiralität" eine sehr wichtige Rolle. WERNER sagte für die Koordinationschemie voraus, dass oktaedrische Metallkomplexe mit zweizähnigen Chelat-Liganden chiral sind, was er später auch zeigen konnte.[157] Im vorliegenden Helicat $K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ gibt es kein Chiralitätszentrum wie im Sinne des asymmetrisch substituierten C-Atoms, sondern die Liganden **37**-H_4 nehmen eine helicale Anordnung an, welche die Struktur entweder eines linksgängigen (Λ) oder eines rechtsgängigen (Δ) Propellers hat.[239]

Seit etwa 10 Jahren werden im Arbeitskreis ALBRECHT die stereochemischen Merkmale von zweikernigen dreisträngigen Helicaten, die von Bisbrenzkatechin-Liganden und Titan(IV)ionen gebildet werden, untersucht.[115]
Dabei wurde ein systematischer Zugang gefunden, wie man die relative Stereochemie von zwei Komplexeinheiten kontrollieren kann. Wenn beide dieselbe Konfiguration ($\Lambda\Lambda$ oder $\Delta\Delta$) besitzen, dann liegt ein chirales Helicat vor, während hingegen das heterochirale Isomer mit der Konfiguration ($\Delta\Lambda$) ein achirales meso-Helicat darstellt.[90] Normalerweise werden die Helicate als racemisches Gemisch der beiden Enantiomere erhalten, die in manchen Fällen miteinander im Gleichgewicht stehen. Es sind allerdings ein paar Beispiele bekannt, in denen enantiomerenreine Helicate entweder durch Trennung der Stereoisomere,[44] durch Induktion der Chiralität mittels Gegenionen[240] oder durch Einführung von chiralen Substituenten entweder in den Spacer[32,241] oder am Terminus des Liganden[242] erhalten werden können.

In dieser Arbeit wird ein Beispiel präsentiert, in dem es gelungen ist, eine röntgenkristallographische Strukturanalyse eines enantiomerenreinen dreisträngigen Titan(IV) Helicats mit Bisbrenzkatechin-Liganden $K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ zu erhalten.
Die Festkörperstruktur des Komplexes ist in Abbildung 25 gezeigt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4), (Z = 2) mit den Zellparametern a = 16.424(1), b = 27.971(1), c = 23.581(1) Å und β = 104.63(1)°. V = 10481.8(9) Å^3. Die Struktur konnte auf einen Wert von R = 0.085 verfeinert werden.

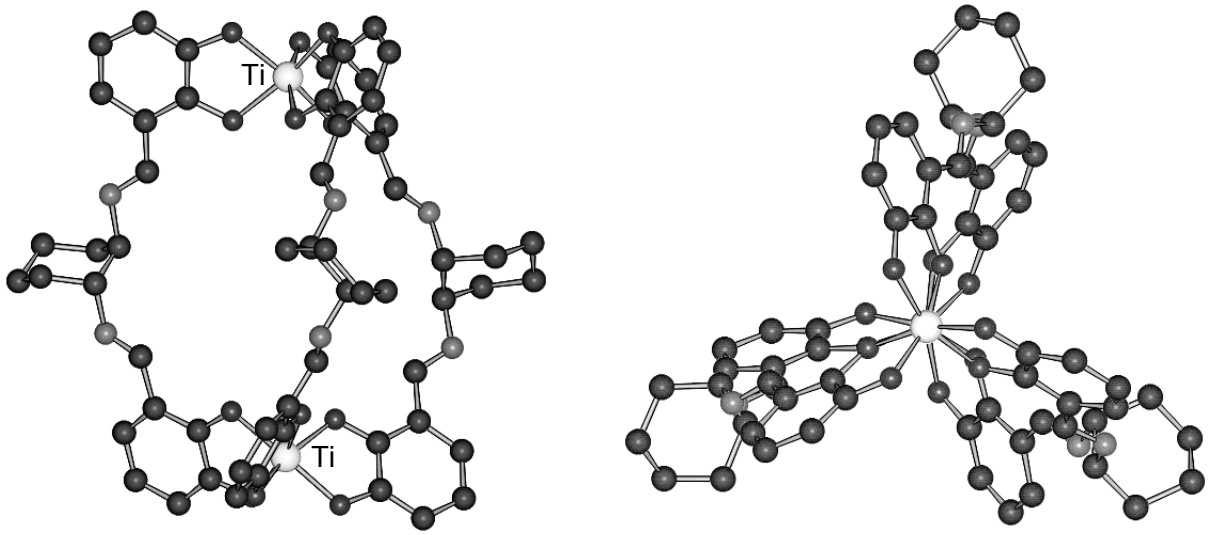


Abbildung 25: Struktur des Tetraanions $[Ti_2(\mathbf{37})_3]^{4-}$ im Festkörper. Links: Seitenansicht, rechts: Blick entlang der Ti-Ti-Achse. Zur Verdeutlichung sind die H-Atome und die koordinierten Lösungsmittelmoleküle nicht gezeigt.

Drei Liganden **37**-H_4 und zwei Titan(IV)ionen bilden ein vierfach negativ geladenes dreisträngiges Helicat, worin die Liganden sich um die zwei Metall-Zentren winden. Dazu müssen die Substituenten an der Cyclohexyl-Einheit eine axiale Position einnehmen, was dazu führt, dass das Molekül gestreckt wird. Der Abstand zwischen beiden Titanionen beträgt 10.263 Å. Zwei der vier Kalium-Gegenionen befinden sich im Inneren des Komplexes und sind jeweils an zwei interne Brenzkatechin-Sauerstoffe und an ein DMF-Molekül gebunden. Zusätzlich verbrücken drei DMF-Moleküle die beiden Kationen (Abbildung 26). Die verbleibenden zwei Kaliumionen sind jeweils an ein Ende des Helicats gebunden. Diese Kationen werden durch Lösungsmittelmoleküle verbrückt und so an die nächste Einheit gebunden. Dadurch entsteht im Kristall eine polymere Struktur.

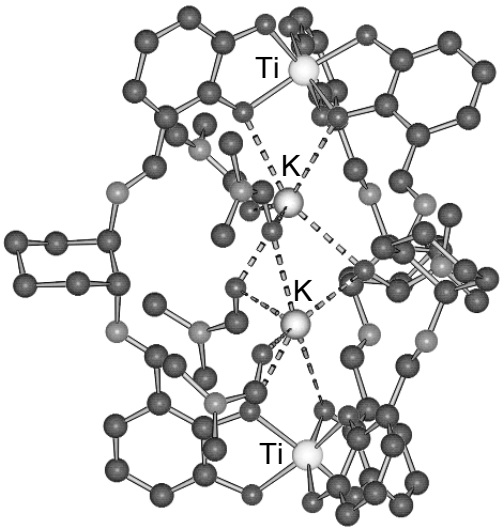


Abbildung 26: Struktur des Dianions $K_2[Ti_2(\mathbf{37})_3]^{2-}$ im Festkörper. Zur Verdeutlichung sind die H-Atome nicht gezeigt.

Die 1,2-Diaminocyclohexyl-Einheiten im Spacer sind R,R-konfiguriert und von daher wird chirale Information eingeführt, welche die Drehung des Helicats kontrolliert. Beide Metall-Komplex-Einheiten nehmen die Δ-Konfiguration an, so dass das gesamte Helicat die Struktur einer rechtsgängigen dreisträngigen Helix besitzt.

Im ^{1}H-NMR Spektrum in DMSO-d_6 des Komplexes sieht man nur einen Signalsatz des Liganden, was auf hohe Stabilität der Konfiguration in Lösung hinweist. Für die Komplexe erhält man mit $[\alpha]_D$ = -489 (Aceton, c = 0.069 mmol/l, 296 K, $K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$) und $[\alpha]_D$ = -369 (Aceton, c = 0.025 mmol/l, 296 K, $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$) einen relativ hohen optischen Drehwert. Zum Vergleich erhält man für den Liganden **37**-H_4 einen kleineren Wert von $[\alpha]_D$ = -58.4 (Aceton, c = 11.275 mmol/l, 296 K, **37**-H_4).

Die UV-VIS Spektren der Komplexe $K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ und $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ in DMF sind sich sehr ähnlich und weisen zwei Übergänge auf. Für $K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ sind dies die Übergänge bei ν = 285 nm (ε = 53055) und 399 nm (ε = 25612) bzw. für $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ bei ν = 283 nm (ε = 49363) und 399 nm (ε = 26663). Die CD-Spektroskopie[4,s.S.109] zeigt die entsprechenden Banden für $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ bei ν = 268 nm ($\Delta\varepsilon$ = 9.31), 295 ($\Delta\varepsilon$ = -11.00), 355 ($\Delta\varepsilon$ = 9.67) und 410 nm ($\Delta\varepsilon$ = -8.41). Das Spektrum von $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ ist in Abbildung 27 oben dargestellt.

$K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ ist das erste konfigurationsstabile, dreisträngige enantiomerenreine Titan(IV)-Helicat, das mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Dadurch konnte die Chiralität des Komplexes $K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ bestimmt werden. Da es aber nicht gelungen ist, vom Komplex $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ Kristalle zu erhalten, die für röntgenographische Untersuchungen geeignet gewesen wären, wurde die Konfiguration des Komplexes $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ durch Vergleiche von gemessenen und berechneten CD-Spektren bestimmt.

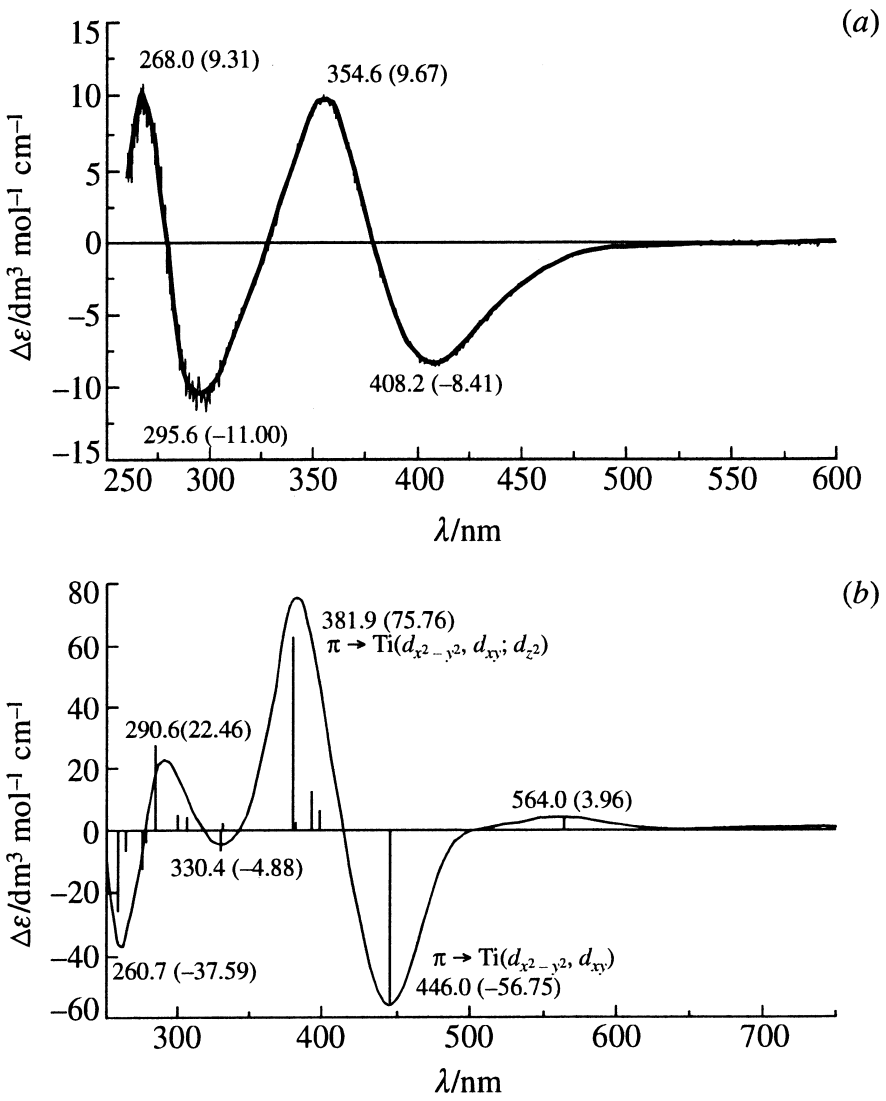


Abbildung 27: (a) CD-Spektrum von $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$. (b) Für Δ-$Na_2[(cat)_3Ti]$, *cat* = ($C_6H_4O_2^{2-}$), berechnetes Spektrum.

Das CD-Spektrum von $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ wurde in DMF (c = 3.29 x 10^{-3} mol dm^{-3}) bei Raumtemperatur mittels eines AVIV 62DS Spektrometers gemessen. Die CD-Kurve (Abbildung 27, oben) zeigt positive Cotton-Effekte bei λ = 268 und 355 nm und negative Cotton-Effekte bei λ = 296 und 409 nm.

Da der Komplex $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ für eine theoretische Berechnung auf einem vernünftigen Level viel zu groß ist, wurden quantenmechanische Berechnungen für eine D_3-symmetrische Modell-Komponente $Na_2[(cat)_3Ti]$ durchgeführt. Dabei steht *cat* für das Brenzkatechinat-Dianion ($C_6H_4O_2^{2-}$). Die zwei Natrium-Kationen sind dabei auf der dreizähligen Achse, die von dem Ti-Atom und den Zentren der gleichseitigen O_3-Dreiecken definiert wird, lokalisiert.[118,141] Die Struktur dieser Modell-Komponente wurde innerhalb des Rahmens der DF-Theorie unter Verwendung der B3LYP-Funktionen[243] mit Hilfe des TURBOMOLE Programms[244] optimiert. Die D_3-Symmetrie wurde in dem Optimierungsprozess vorgegeben und alle Berechnungen wurden für das Δ-Isomer der Modellkomponente durchgeführt. Die optimierte Struktur von $Na_2[(cat)_3Ti]$ ist in Abbildung 28 zu sehen. Die neun höchst besetzten und die sechs niedrigst unbesetzten Kohn-Sham Orbitale (KSOs) sind in Abbildung 29 dargestellt.

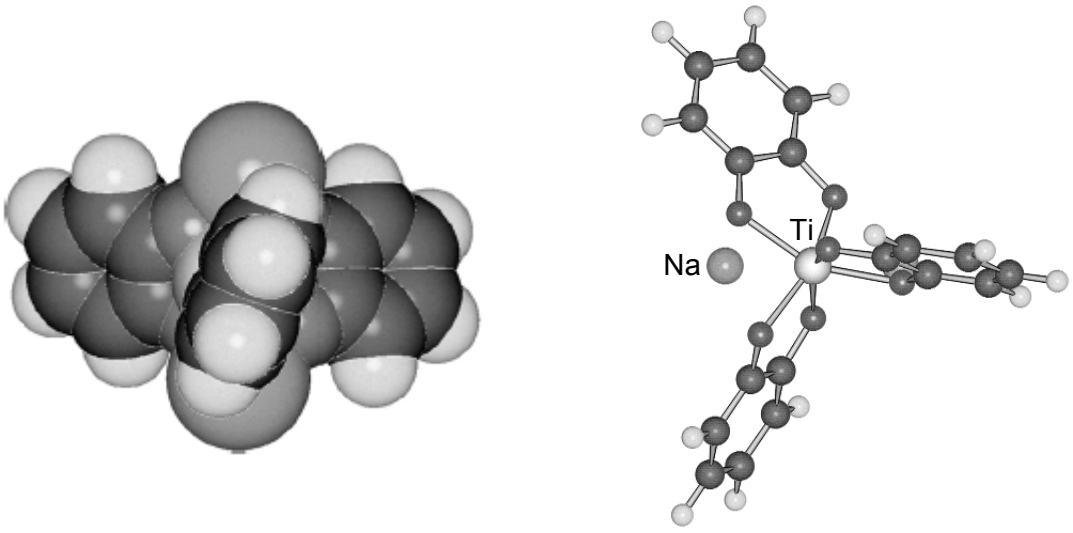


Abbildung 28: Über DFT berechnete Struktur von Δ-$Na_2[(cat)_3Ti]$, *cat* = ($C_6H_4O_2^{2-}$).

Aus der geometrischen Optimierung von $[(cat)_3Ti]^{2-}$ lässt sich ein Ti-O Abstand von 1.986 Å bestimmen. Es ist möglich, diesen Wert mit dem aus $K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ experimentell bestimmten Wert zu vergleichen. In der Röntgenstrukturanalyse von $K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ lassen sich Ti-O-Bindungslängen von 1.930-1.990 Å beobachten (im Durchschnitt 1.96 Å), welche mit den bei der Berechnung erhaltenen Werte recht gut übereinstimmen. Im $[Et_3NH]_2[(cat)_3Ti]$ Komplex beispielsweise wurden Ti-O-Abstände gefunden, die im Durchschnitt 1.966 Å betrugen.[118,141]

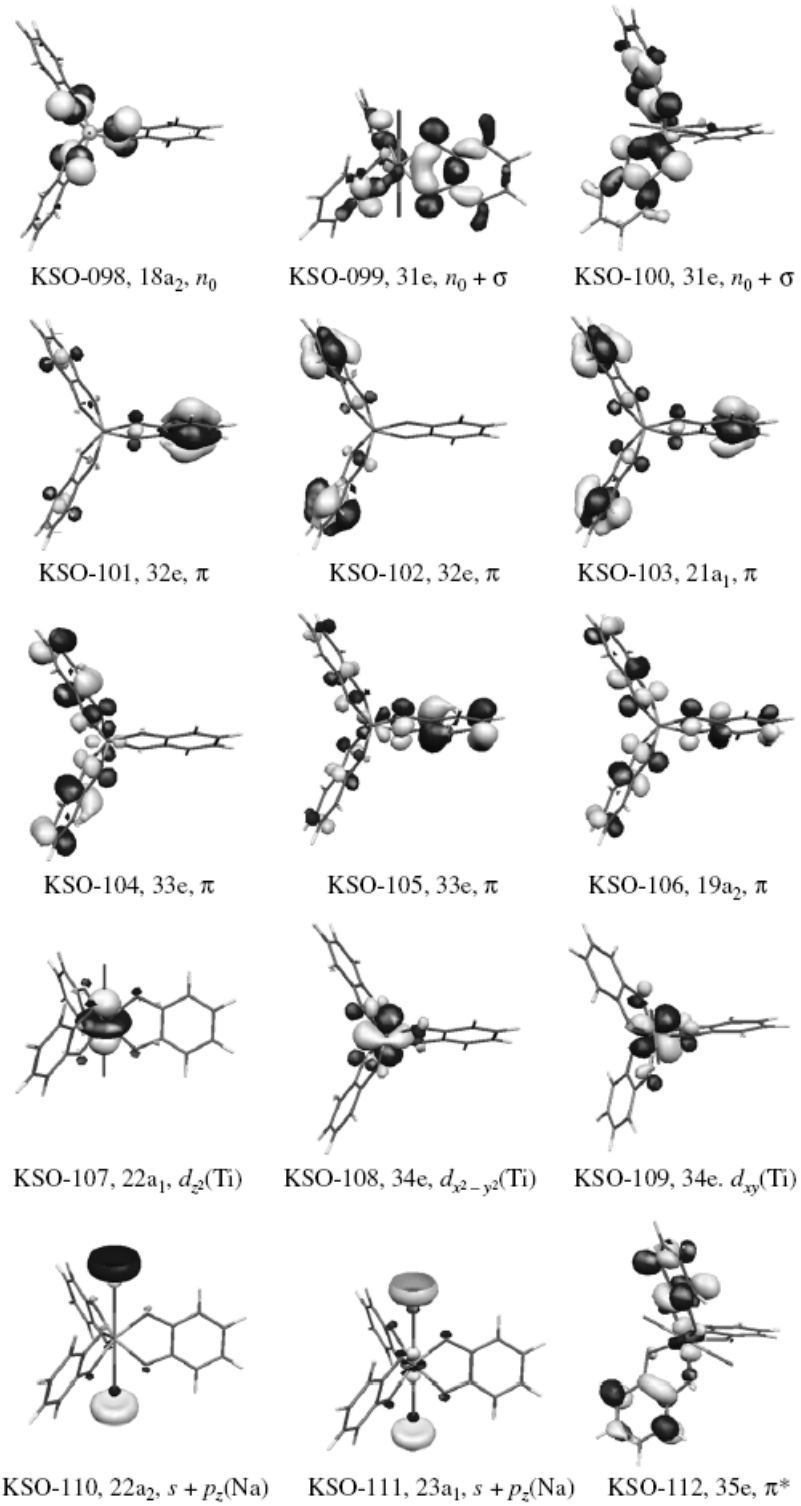


Abbildung 29: Die neun höchst und die sechs niedrigst besetzten Kohn-Sham Orbitale (KSO)s.

Das CD-Spektrum von $Na_2[(cat)_3Ti]$ wurde unter Verwendung der optimierten Geometrie mittels zeitabhängiger Dichte-Funktional-Theorie (DFT)[5,s.S.109] berechnet. Die Berechnungen wurden mit demselben Basissatz wie in der geometrischen Optimierung durchgeführt. Die

berechnete CD-Kurve erhielt man aus einer Summierung von Gauss-Funktionen. Das daraus resultierende Spektrum ist in Abbildung 27 unten gezeigt.

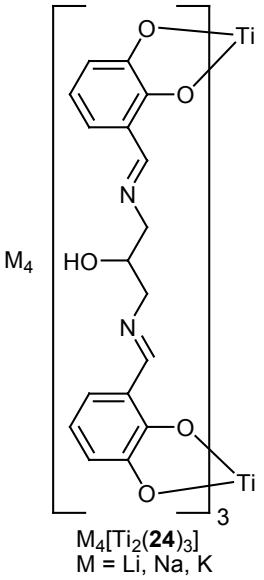
Verglichen mit der experimentell ermittelten CD-Kurve, haben die berechneten Banden eine Rotverschiebung von etwa 30 nm. Eine Bande, die bei ungefähr 706 nm berechnet wurde, liegt außerhalb des Messbereiches. Da sie sehr schwach ist, kann man davon ausgehen, dass sie experimentell nicht beobachtet werden kann. Ein weiterer theoretisch vorhergesagter Cotton-Effekt, der experimentell nicht gefunden wurde, liegt bei 564 nm. Der Grund für das Fehlen der entsprechenden Cotton-Effekte in den gemessenen Spektren mag an der Schwäche der Banden liegen und ist möglicherweise durch einen relativ breiten und starken negativen Cotton-Effekt mit seinem Maximum bei 408 nm überlagert. Dieser Cotton-Effekt sollte dem berechneten Wert bei λ = 446 nm entsprechen. Diese Bande kommt zu 95.1% von einem Charge-Transfer-Übergang von dem HOMO (Ψ_{19a2}), welches aus den π-Orbitalen der $C_6H_4O_2^{2-}$-Liganden besteht, in das unbesetzte Orbitalpaar (Ψ_{34e}) über dem LUMO, das beinahe vollständig am Ti-Atom (d_{xy}, d_x^2-$_y^2$) lokalisiert ist. Der berechnete Cotton-Effekt bei 382 nm ist stark positiv und man kann ihn mit dem bei 355 nm beobachteten Cotton-Effekt korrelieren. Diese Bande kommt ebenfalls von einem Charge-Transfer-Übergang und zwar von den π-Orbitalen der Brenzkatechin-Liganden (Ψ_{33e}, 55.6% und Ψ_{32e}, 38.5%) in die Titan-d-Orbitale (Ψ_{34e}, d_{xy} + d_x^2-$_y^2$ und $\Psi_{22a1,}$ d_z^2). Die bei 330 nm berechnete negative Bande entspricht der Bande, die bei 295 nm beobachtet wurde. Hier hat man einen fast reinen Charge-Transfer-Übergang (99.1%) von den Ligand-π-Orbitalen Ψ_{33e} zu einem Orbital, das aus s- und p_z-Funktionen an den Natrium-Atomen (Ψ_{20a2}) besteht, vorliegen. Abschließend kann man noch die bei 291 nm berechnete positive Bande mit der bei 270 nm beobachteten Bande gleichsetzen. Auch hier wiederum kommt der Hauptanteil (70.8%) dieses Cotton-Effekts von einem Charge-Transfer-Übergang von π-Orbitalen der Liganden (Ψ_{33e}) zu Titan-d-Orbitalen (Ψ_{36e}).

Um zu untersuchen, inwieweit der -HC=N-C- Teil der Spacereinheit zu den spektralen Eigenschaften der Komponente $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ beiträgt, wurden zusätzliche TDDFT-Berechnungen für das CD-Spektrum einer Modellverbindung durchgeführt. In dieser wurde ein ortho-Wasserstoff-Atom der *cat* Liganden durch eine -HC=N-Me Einheit ersetzt. Das Ergebnis war, dass auch hier wiederum die Signale der vier stärksten Cotton-Effekte (berechnet bei Wellenlängen > 275 nm) mit den im beobachteten Spektrum übereinstimmten. Daraus lässt sich schließen, dass die -HC=N-C- Einheiten nur Einfluss auf den kurzwelligen Bereich des Spektrums nimmt.
Somit stimmen die Signale aller für $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ beobachteten CD-Banden (zwischen 250 und 600 nm), mit denen für das Δ-Isomer der Modellkomponente $Na_2[(cat)_3Ti]$, überein;

ebenso für $Na_2[(cat\text{-}o\text{-}HC{=}N\text{-}Me)_3Ti]$. Daraus lässt sich ableiten, dass wie man es aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse für $K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ erwartetet, die Konfiguration von $Na_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ ebenfalls Δ ist.

Anhand der oben beschriebenen Untersuchungen hat man für enantiomerenreine Aggregate eine Methode zur Hand, um die Stereochemie einer Titan(IV)-Trisbrenzkatechinat-Komplexeinheit in supramolekularen Komplexen mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit ohne Röntgenstrukturanalyse festzustellen.

Komplexierungsstudien mit dem 2-Propanyl-verbrückten Liganden 24-H_4



$M_4[Ti_2(\mathbf{24})_3]$
M = Li, Na, K

Die Darstellung der Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{24})_3]$ M = (Li, Na, K) erfolgt nach der oben angegebenen Methode. Zur Isolierung der Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{24})_3]$ entfernt man das Lösungsmittel und erhält in quantitativen Ausbeuten die Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{24})_3]$ als rote Feststoffe. Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe zeigen das Vorliegen zweikerniger dreisträngiger Komplexe. Im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 findet man die Resonanzsignale der Imin-Protonen der Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{24})_3]$ bei δ = 8.39/8.40/8.39 (M = Li, Na, K). Die Resonanzsignale der Brenzkatechin-Protonen erscheinen bei 6.86/6.32/6.09 (M = Li), 6.86/6.29/6.06 (M = Na) und bei 6.84/6.30/6.07 ppm (M = K). Die ESI-MS Spektren der drei Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{24})_3]$ zeigen charakteristische Peaks bei m/z = 1121 $[M\text{-}4Li\text{+}2Na\text{+}H]^-$, 1089 $[M\text{-}2Li\text{+}H]^-$, 1083 $[M\text{-}3Li\text{+}2H]^-$ für Komplex $Li_4[Ti_2(\mathbf{24})_3]$, 1121 $[M\text{-}2Na\text{+}H]^-$, 1077 $[M\text{-}4Na\text{+}3H]^-$ für $Na_4[Ti_2(\mathbf{24})_3]$ und schließlich für $K_4[Ti_2(\mathbf{24})_3]$ 1153 $[M\text{-}2K\text{+}H]^-$, 1077 $[M\text{-}4K\text{+}3H]^-$.

Die Besonderheit dieser zweikernigen dreisträngigen Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{24})_3]$ ist die funktionelle Gruppe am Spacer. Es sollte möglich sein, chemische Reaktionen an der Hydroxy-Gruppe durchzuführen. Denkbar wäre z.B. die Reaktion mit einem Halogenalkan, also eine *Williamson Ethersynthese*.[245] Weitere Untersuchungen mit den Komplexen sollen dies klären.

Komplexierungsstudien mit den Methylen- und Ethylen-verbrückten Liganden 25-H_4 und 26-H_4

Durch die Selbstorganisation zwei- oder dreisträngiger Helicate kann aus achiralen Komponenten, wenn man also davon ausgeht, dass die Liganden keine Stereozentren

besitzen, eine chirale supramolekulare Struktur gebildet.[30] Die Chiralität wird dadurch eingeführt, dass sich die Liganden um die Metallzentren herum winden. Ein meso-Helicat hingegen[57,60,61,90,246,247] (auch „side-by-side“ Komplex,[32] oder „Mesocat“[248]) ist ein achirales Aggregat, welches an den beiden Metallzentren entgegengesetzt konfigurierte chirale Einheiten besitzt. Es können verschiedene Faktoren für die Kontrolle der relativen Stereochemie in helicat-artigen Komplexe verantwortlich sein.[249,250] Templat-Effekte beispielsweise können die diastereoselektive Formation der Helicate beeinflussen.[177,248,251,252] Chirale Einheiten in den Spacern der Liganden können die Stereochemie an den Metall-Komplex-Einheiten kontrollieren.[54,56,109] Ebenso gut kann sterischer Zwang eine der zwei möglichen diastereomeren Formen der Koordinationskomponenten erzwingen.[142,253]
In diesem Zusammenhang wurde von ALBRECHT für die Helicate das „even-odd Prinzip“[254] eingeführt. Er synthetisierte dazu alkylverbrückte Bisbrenzkatechine,[255,256] Di-8-hydroxychinoline[257] und Bipyridin-Liganden[246] mit Alkylspacern unterschiedlicher Länge (z.B. **1a**-H_4, **1b**-H_4, Abbildung 30). Aufgrund der bevorzugten Zick-Zack Anordnung der Alkylkette kann die Diastereoselektivität des Komplexes kontrolliert werden.[90] Man kann dieses Prinzip als einen systematischen Zugang zur stereospezifische Darstellung von Helicaten oder meso-Helicaten nutzen.

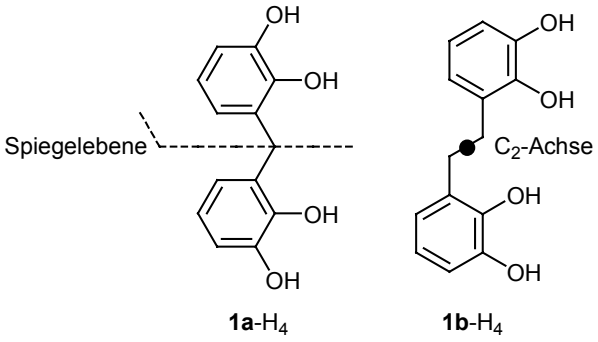


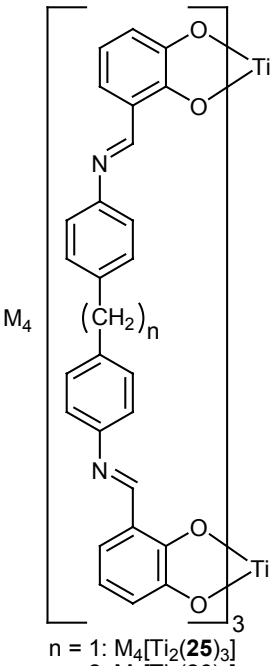
Abbildung 30: Idealisierte Darstellung der Liganden **1a**-H_4 und **1b**-H_4. Gezeigt sind die Symmetrieelemente, die zur Bildung eines meso-Helicats $[Ti_2(\mathbf{1a})_3]^{4-}$[60] oder eines Helicats $[Ti_2(\mathbf{1b})_3]^{4-}$[58] wichtig sind.

Wie man in Abbildung 30 für den „CH_2“ Spacer von **1a**-H_4 erkennen kann, besitzen Liganden mit einer ungeraden Anzahl von Methyleneinheiten im Spacer eine „horizontale“ Spiegelebene. Diese Spiegelebene ist das entscheidende Symmetrieelement der idealisierten C_{2v} Symmetrie und bildet die zwei daran gebundenen chiralen Metall-Komplexeinheiten auf sich selbst ab. Die Symmetrietransformation führt dabei zu einer entgegengesetzten Konfiguration an der Komplexeinheit und somit ist der Ligand prädestiniert, um das achirale zweikernige meso-Helicat $\Lambda\Delta$-$[Ti_2(\mathbf{1a})_3]^{4-}$ zu bilden.[60] Um

diese Symmetrie nun in einem zweikernigen Komplex mit kurzen Spacern zu erhalten, muss der Ligand bei der Komplexierung eine ungünstige Konformation einnehmen. Für Liganden mit einem langen Spacer hingegen, sollte diese Konformation nicht ungünstig sein (siehe unten).

Liganden mit einer geraden Anzahl von Methylengruppen, so wie beispielsweise **1b**-H_4, besitzen eine idealisierte C_{2h} Symmetrie. Das entscheidende Symmetrieelement ist hier die C_2-Achse (siehe Abbildung 30). Es kommt zu einer spezifischen Bildung von chiralen Helicaten wie $\Lambda\Lambda$- und $\Delta\Delta$-$[Ti_2(\mathbf{1b})_3]^{4-}$, die in einer racemischen Mischung erhalten werden.[58] Somit stellen die linearen Alkylketten der Liganden, welche die beiden starren Metallzentren verbinden, eine stereokontrollierende Einheit dar. Dabei übertragen sie die chirale Information von der einen Komplexeinheit zu der anderen und bestimmen das stereochemische Verhältnis (homo- bzw. hetreochiral) zwischen den beiden Metallzentren.[59]

Die nachfolgenden Untersuchungen sollen nun zeigen, ob die beiden einfachsten „stereokontrollierenden“ Einheiten (Methylen und Ethylen) in sehr großen Aggregaten immer noch dazu benutzt werden können, die Stereochemie an den Metallzentren zu kontrollieren.[258] Dazu wurden die beiden Liganden **25**-H_4 und **26**-H_4, mit denen es möglich sein sollte, nanometergroße Komplexe zu erhalten, dargestellt und die entsprechenden Komplexierungsstudien durchgeführt.



n = 1: $M_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$
n = 2: $M_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$
M = Li, Na, K

Die Darstellung der sechs Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ und $M_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ (M = Li, Na, K) erfolgt nach der allgemeinen, bereits diskutierten Methode. Als Liganden werden **25**-H_4 und **26**-H_4 eingesetzt. Die strukturierten ^{1}H-NMR-Spektren in DMSO-d_6 aller dargestellten Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ bzw. $M_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ und die passenden Integrationen der Signale der sechs Komplexe zeigen eindeutig, dass es in Lösung zur Bildung zweikerniger dreisträngiger Komplexe gekommen ist. Das Lithium-Salz $Li_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ beispielsweise zeigt Signale bei δ = 8.75 (6H, Imin), 7.14 (br, 24H, Arylspacer), 7.05 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 6H, Brenzkatechin), 6.35 (t, *J* = 8.0 Hz, 6H, Brenzkatechin) und 6.11 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 6H, Brenzkatechin). Die ^{1}H-NMR-Spektren der beiden anderen Komplexe $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ und $K_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ in DMSO-d_6 weisen ähnliche Spektren auf. Für die Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ findet man für die Imin-Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 Signale bei δ = 8.67 (M = Li), 8.80 (M =Na) und 8.74 (M = K). Für den Spacer bei δ = 7.29/7.10/2.80 (M = Li), 7.32/7.18/2.81 (M = Na),

7.33/7.19/2.82 (M = K). Für die Brenzkatechineinheiten bei δ = 7.03/6.36/6.14 (M = Li), 7.08/6.38/6.18 (M = Na) und 7.07/6.37/6.17 (M = K). Auch hier sind keine charakteristischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Komplexsalzen $M_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ zu beobachten. Untersuchungen mittels FAB-MS ergaben z.B. für die Verbindung $Li_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ charakteristische Peaks bei m/z = 1421 $[M\text{-}Li+2H]^+$ und 1415 $[M\text{-}2Li+3H]^+$. Im negativen FAB-MS-Spektrum findet man einen entsprechenden Peak bei m/z = 1419 $[M\text{-}Li]^-$. Ebenso wurden mittels FAB-MS charakteristische Peaks für Komplex $Li_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ erhalten. Im positiven FAB-MS-Spektrum ist dies der Peak bei m/z = 1463 $[M\text{-}2Li+3H]^+$, im negativen FAB-MS-Spektrum sind dies die Peaks bei m/z 1461 $[M\text{-}Li]^-$ und bei 1455 $[M\text{-}2Li+H]^+$.

Festkörperstrukturen von $Na_4[Ti_2(25)_3]$ und $Na_4[Ti_2(26)_3]$

Es ist gelungen, Kristalle von $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]\cdot 10$ DMF durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in DMF zu erhalten. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), (Z = 4) mit den Zellparametern a = 25.887(1), b = 12.584(1), c = 34.210(1) Å, β = 96.45(1)°. Die Struktur konnte auf einen Wert von R = 0.122 verfeinert werden.

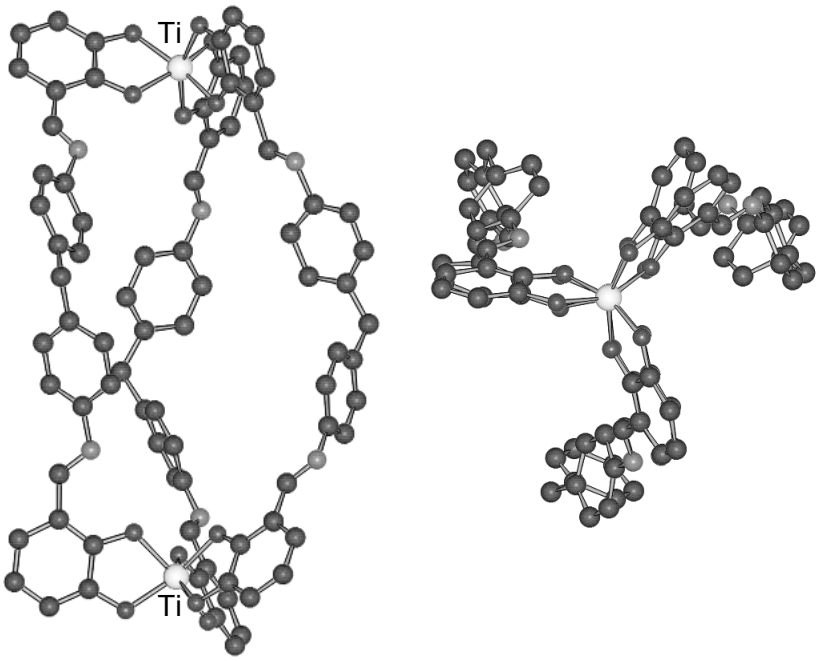


Abbildung 31: Struktur des Tetraanions $[Ti_2(\mathbf{25})_3]^{4-}$ im Festkörper. Links: Seitenansicht, rechts: Blick entlang der Ti-Ti-Achse. Zur Verdeutlichung sind die H-Atome und die DMF-Moleküle nicht gezeigt.

Ligand **25**-H_4 mit einer zentralen CH_2 Einheit führt zu der Bildung eines dreisträngigen meso-Helicats $[Ti_2(\mathbf{25})_3]^{4-}$. Die Festkörperstruktur zeigt die „C"-förmige Konformation am Liganden **25**-H_4, welche zu verschiedenen Konfigurationen an den beiden Komplexeinheiten führt (Abbildung 31).[90] Das meso-Helicat $[Ti_2(\mathbf{25})_3]^{4-}$ ist 2.05 nm lang und die beiden Metalle (Ti·····Ti) sind 1.68 nm voneinander entfernt. Es sind zwei Natrium-Kationen im Innern des Komplexes eingeschlossen. Eines der Kationen zeigt eine Fehlordnung über zwei Positionen. Zusätzlich zu der Wechselwirkung mit zwei internen Brenzkatechin-Sauerstoff-Atomen und zwei, beziehungsweise drei DMF-Molekülen, binden die Kationen an das Imin-Stickstoff-Atom eines der drei Liganden **25**-H_4, wodurch sie eine nach innen gerichtete Orientierung dieses Liganden erzwingen. Die Na·····N Abstände betragen etwa 0.26 nm. Ein zusätzliches DMF-Molekül ist im Hohlraum des Komplexes eingeschlossen.

Ebenso ist es gelungen, Kristalle von $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]\cdot 13\ DMF\cdot H_2O$ zu erhalten. Hierzu ließ man Diethylether in eine Lösung des Komplexes in DMF eindiffundieren.

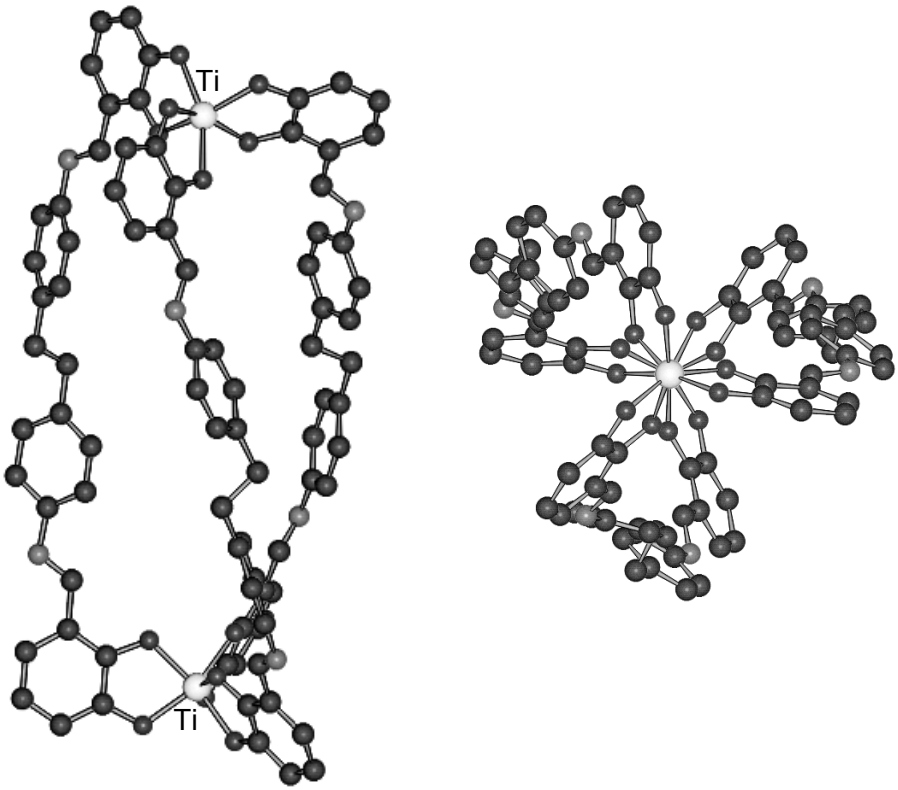


Abbildung 32: Struktur des Tetraanions $[Ti_2(\mathbf{26})_3]^{4-}$ im Festkörper. Links: Seitenansicht, rechts: Blick entlang der Ti-Ti-Achse. Zur Verdeutlichung sind die H-Atome und die DMF-Moleküle nicht gezeigt.

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), (Z = 4) mit den Zellparametern a = 24.870(1), b = 23.601(1), c = 23.564(1) Å, β =104.85(1)°. Die Struktur konnte auf einen Wert von R = 0.102 verfeinert werden.
Die drei Liganden **26**-H_4 mit einer Ethylen-Gruppe als zentrale Einheit winden sich derart um die beiden Metallzentren, dass es zu der selben Konfiguration an beiden Metallzentren kommt. Der dabei erhaltene supramolekulare „Zylinder“ ist 2.25 nm lang mit einem Ti⋯Ti Abstand von 1.91 nm (Abbildung 32). Die zwei Natrium-Kationen sind auch hier im Inneren des Helicats eingeschlossen. Jedes Na-Kation bindet dabei an drei interne Brenzkatechin-Sauerstoff-Atome und an drei DMF-Moleküle. Ein weiteres DMF-Molekül füllt den inneren Raum des Komplexes.

Temperaturabhängige NMR Untersuchungen von $Na_4[Ti_2(25)_3]$ und $Na_4[Ti_2(26)_3]$

Für zweikernige helicat-ähnliche Komplexe mit einer ungeraden Anzahl von CH_2-Einheiten im Spacer sind NMR spektroskopische Untersuchungen eine wichtige Methode, um zwischen dem Helicat und dem meso-Helicat unterscheiden zu können.[57,61,90,259,260]

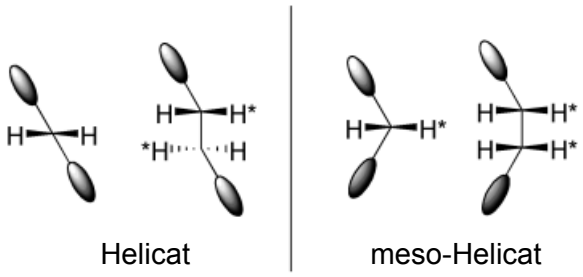


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Orientierung von Liganden mit Methylen oder Ethylen-Spacern im Helicat (links) oder im meso-Helicat (rechts). Äquivalente und diastereotope Protonen sind markiert.

Abbildung 33 zeigt schematisch die räumliche Orientierung der Liganden, die für Methylen- oder Ethylenspacer in helicalen oder meso-helicalen Strukturen gefunden wird. Im Falle des Ethylenspacers erwartet man sowohl für das Helicat als auch für das meso-Helicat zwei Signalsätze. Für den Fall des Methylen-verbrückten Liganden sollte jedoch nur ein Signal für das Helicat beobachtet werden. Für das meso-Helicat werden wiederum zwei Signale erwartet, da hier zwei diastereotope Protonen vorliegen.[57,61,90,260]
Demzufolge sollten für das meso-Helicat $[Ti_2(\mathbf{25})_3]^{4-}$ zwei Signale für die Methyleneinheit zu beobachten sein. Dies trifft allerdings nur für das Lithium-Salz $Li_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ zu. Bei Raumtemperatur findet man im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 (400 MHz) für den Spacer

zwei Signale bei δ = 3.86 und 3.84. Unter gleichen Bedingungen erhält man für die Alkyleinheiten der Verbindungen $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ und $K_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ nur ein Singulett. Dafür verantwortlich ist eine niedrige Inversionsbarriere der Stereochemie an den Komplexeinheiten ($\Lambda \rightarrow \Delta$) bzw. ($\Delta \rightarrow \Lambda$),[62] die von den im Innern gebundenen Gegenionen abhängt.[61] Daher wurde das ^{1}H-NMR-Spektrum von $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ bei unterschiedlichen Temperaturen (298 - 173 K) untersucht.

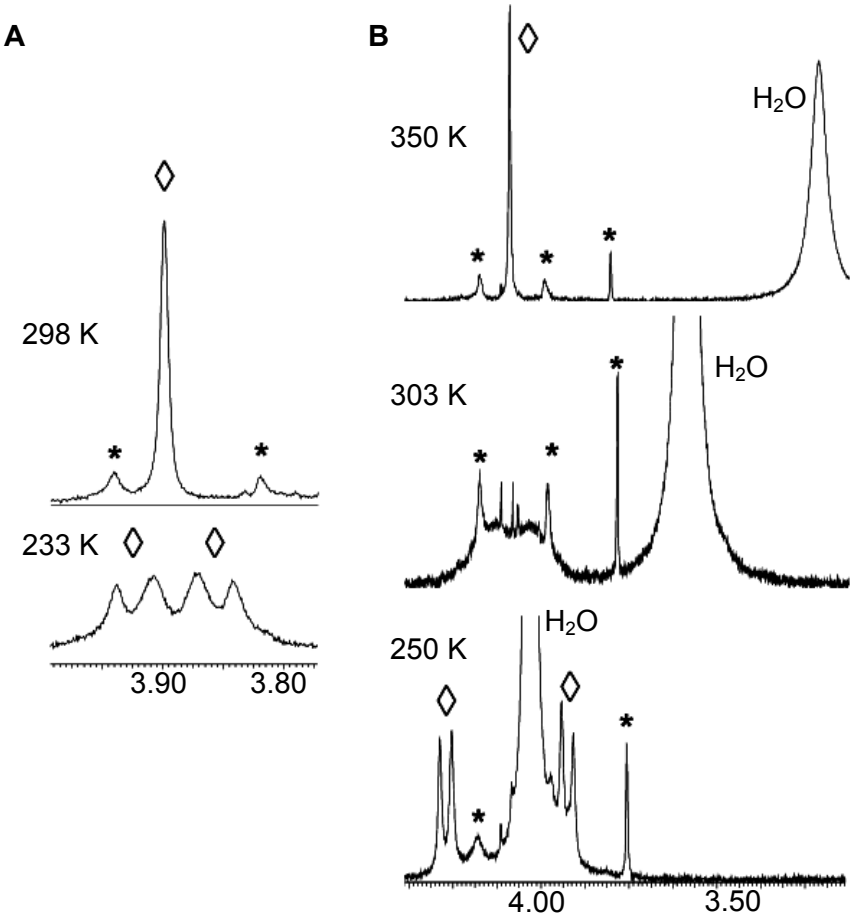


Abbildung 34: Temperaturabhängige NMR-Spektren von $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ in Methanol-d_4 (**A**) und DMF-d_7 (**B**). Gezeigt sind die Aufspaltungen der Signale der CH_2-Gruppe (◊) bei tiefen Temperaturen in zwei Dubletts. (∗: Verunreinigungen).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ in Methanol-d_4 zeigt, wie bereits erwähnt, bei Raumtemperatur für die Protonen der zentralen Methyleneinheit nur ein Singulett bei δ = 3.90 ppm. Kühlt man die NMR-Probe ab, so verbreitert sich das Signal und fängt schließlich an, sich aufzuspalten. Bei 233 K erhält man letztendlich zwei getrennte Dubletts bei δ = 3.86 und 3.93 ppm (J = 15 Hz) (Abbildung 34A), was zeigt, dass in Lösung dann nur das meso-Helicat $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ vorliegt, so wie es auch im Festkörper mittels der Röntgenstrukturanalyse gefunden wurde. Über die Koaleszenz-Temperatur von ca. 275 K kann eine Energiebar-

riere von $\Delta G^{\neq} \approx 57$ kJ/mol[261] für die entartete Inversion des meso-Helicats ($\Lambda\Delta \rightarrow \Delta\Lambda$)[61] abgeschätzt werden.

Im Falle von $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ wird ebenfalls eine schnelle Racemerisierungsreaktion ($\Lambda\Lambda \rightarrow \Delta\Delta$) und umgekehrt erwartet.[58] Leider ist $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ nur sehr schlecht in Methanol-d_4 löslich. Daher müssen die NMR-spektroskopischen Untersuchungen in DMF-d_7 durchgeführt werden. In diesem Lösungsmittel werden, wie erwartet, recht unterschiedliche Ergebnisse für die zwei Komplexe $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ und $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ erhalten.

Das ^{1}H-NMR Spektrum von $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ in DMF-d_7 bei 500 MHz zeigt bei Raumtemperatur für die Methylenprotonen breite Signale. Für diese Gruppe kann man bei hohen Temperaturen ein scharfes Singulett bei δ = 4.07 ppm (350 K) beobachten (Abbildung 34B). Der Koaleszenz-Punkt liegt in diesem Fall bei etwa 305 K. Bei tiefen Temperaturen (253 K) können zwei separate Dubletts für die diastereotopen Protonen bei δ = 4.22 und 3.94 (J = 13.4 Hz) beobachtet werden. Daraus lässt sich auf die Anwesenheit des meso-Helicats in Lösung schließen. In Übereinstimmung mit dem ^{1}H-NMR-Spektrum ist das chirale Helicat nicht nachweisbar. Für die Inversion des Komplexes kann eine Barriere von $\Delta G^{\neq} \approx$ 59 kJ/mol abgeschätzt werden.[261] Dies steht im Einklang mit den entsprechenden Werten, die man in Methanol-d_4 erhalten hat.
Da die Racemisierungsbarriere von $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ ziemlich niedrig ist, lässt sich der Inversionsprozess im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMF-d_7 bei 500 MHz nicht einfrieren. Es kann aber dennoch beobachtet werden, dass sich bei 190 K das Signal der Alkyleinheit (δ = 3.05 ppm bei Raumtemperatur) signifikant verbreitert, was darauf hindeutet, dass diese Temperatur sehr nahe am Koaleszenzpunkt liegt. Bei tieferen Temperaturen beginnt die Probe fest zu werden. Die Barriere für die Racemisierung von $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ kann auf $\Delta G^{\neq} < 32$ kJ/mol abgeschätzt werden.[261] Die ^{1}H-NMR-Untersuchungen in DMF-d_7 bei 500 MHz zeigen, dass die Barriere für die Inversion des meso-Helicats $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ annähernd zweimal so groß ist wie für die des Helicats $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$.

Stereochemische Betrachtungen der beiden Komplexen $Na_4[Ti_2(25)_3]$ und $Na_4[Ti_2(26)_3]$

Es überrascht nicht, dass starre lineare Liganden, wie zum Beispiel Ligand **36**-H_4 (Abbildung 23) Helicate bilden.[53,262,263] Der lineare Ligand überträgt dabei die stereochemische Information direkt von der einen Komplexeinheit zu der anderen. Um ein meso-Helicat zu erhalten, müsste sich der Ligand, um eine „C“ artige Form annehmen zu können, biegen. Wegen der starren Spacereinheit ist das allerdings sehr ungünstig.

Im Falle des Liganden **26**-H_4, der einen zentralen Ethylen-Linker enthält, ist es also verständlich, dass die Bildung des Helicats gegenüber der des meso-Helicats bevorzugt wird. In der favorisierten Zick-Zack-Konformation **A** (Abbildung 35 links) besitzt die Ethylenverbindung nicht die notwendige Spiegelebene, die für die Bildung eines meso-Helicats nötig ist. Um das meso-Helicat bilden zu können, muss die Ethylenverbindung die sterisch ungünstige „staggered" Konformation **B** (Abbildung 35 rechts) annehmen. Da die Spannung im Molekül dadurch zu groß wird, kommt es bei der Komplexierung von Ligand **26**-H_4 zur Bildung eines homochiralen Helicats.[58]

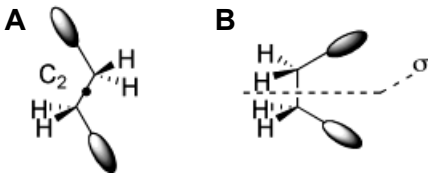


Abbildung 35: Unterschiedliche Konformationen einer Ethyleneinheit, die im Falle eines Helicats (**A**) oder eines meso-Helicats (**B**) angenommen werden müssen.

Das erstaunlichste Resultat erhält man jedoch mit Ligand **25**-H_4, der mit hoher Diastereoselektivität das achirale meso-Helicat $[Ti_2(\mathbf{25})_3]^{4-}$ bildet. So wie in Abbildung 36 links gezeigt, kann Ligand **25**-H_4 zwei verschiedene Konformationen annehmen, und zwar „wrapping" und „side-on", in welchen entweder eine C_2-Achse des Helicates („wrapping"),[64,236,264] oder eine Spiegelebene des meso-Helicats („side-on")[60,246] existiert. Diese Tatsache befähigt Ligand **25**-H_4 im Prinzip beide Formen zu bilden, sowohl das chirale Helicat als auch das achirale meso-Helicat.

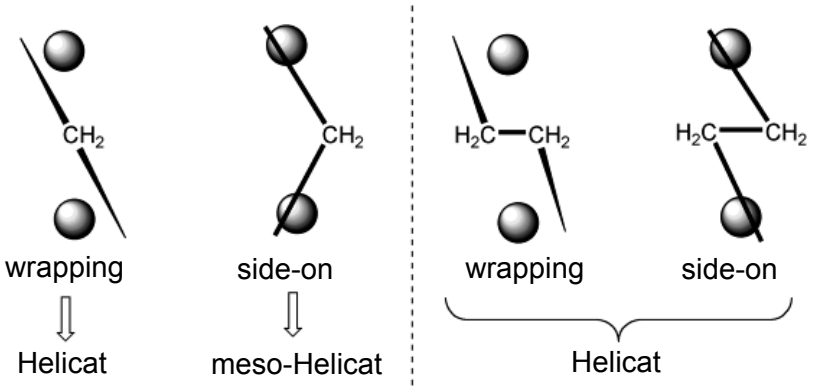


Abbildung 36: Schematische Darstellung der möglicher Konformationen der Liganden **25**-H_4 und **26**-H_4. Für Ligand **25**-H_4 führt „wrapping" zur Bildung eines Helicats und die „side-on"-Koordination zur Bildung eines meso-Helicats (links). Für Ligand **26**-H_4 führen beide Möglichkeiten zur Bildung eines Helicats (rechts).

Die gleichen Argumente können auch für den viel kleineren Liganden **1a**-H_4 (Abbildung 30) verwendet werden. Im Gegensatz zu Ligand **25**-H_4 hat Ligand **1a**-H_4 allerdings nur einen sehr kurzen Spacer. Daher ist er nicht in der Lage, sich um die Metallzentren zu winden, sondern muss sich „side-on“ annähern, d.h. mit beiden Ligandeinheiten von derselben Seite des zweikernigen Komplexes. Ligand **1a**-H_4 bildet mit hoher Diastereoselektivität das meso-Helicat $[Ti_2(\mathbf{1a})_3]^{4-}$.[60] Da der Spacer von **25**-H_4 sehr viel länger ist als der von Ligand **1a**-H_4 ist es überraschend, dass auch hier das meso-Helicat $\Lambda\Delta$-$[Ti_2(\mathbf{25})_3]^{4-}$ mit hoher Stereoselektivität gebildet wird.

Von WILLIAMS,[37,265] HANNON[124,126] und YOSHIDA[129,266,267] et al. wurden bereits die Methylen-verbrückten starren Liganden **38** und **39** (Abbildung 37), welche die dreisträngigen homochiralen Helicate $[Co_2(\mathbf{38})_3]^{4+}$[37] und $[Ni_2(\mathbf{39a})_3]^{4+}$[124] oder $[Zn_2(\mathbf{39a})_3]^{4+}$[129,266,267] mit hoher Diastereoselektivität bilden, eingeführt. Im Gegensatz dazu konnte HANNON vor kurzem zeigen,[268] dass Ligand **39c** bei der Komplexierung mit Fe(II)ionen gemäß dem „even-odd Prinzip“ zu 85-90% das meso-Helicat und nur zu 10-15% das Helicat bildet. Wie bereits erwähnt, führen starre Liganden zur Bildung von Helicaten.[53,262,263] Ligand **39c** hingegen ist aufgrund der eingeführten Ketimin-Einheit flexibler als die Liganden **38** und **39a-b** und ist somit in der Lage die erforderliche „C“ artige Form anzunehmen und ein meso-Helicat zu bilden.

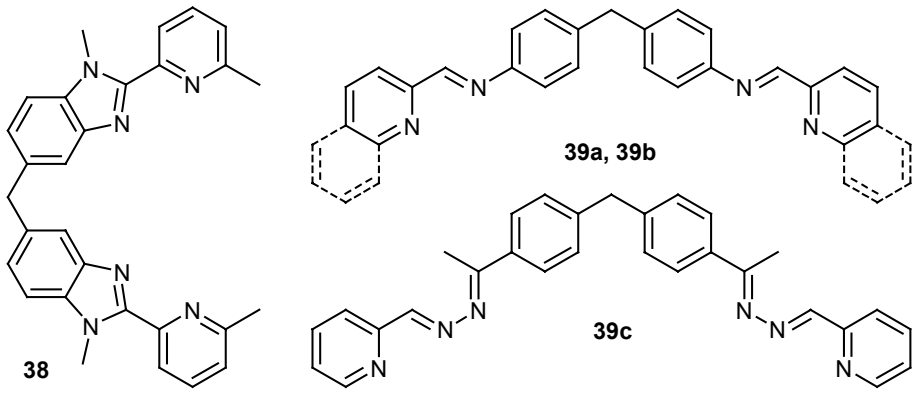


Abbildung 37: Liganden **38** und **39a-c**.

^{1}H-NMR-Untersuchungen des diamagnetischen dreisträngigen Helicats $[Fe_2(\mathbf{39a})_3]^{4+}$ zeigen, dass dieses Helicat hoch diastereoselektiv gebildet wird.[124,126] Der entsprechende zweikernige Zink-Komplex $[Zn_2(\mathbf{39a})_3]^{4+}$ zeigt bei niedriger Temperatur ein kompliziertes ^{1}H-NMR-Spektrum, welches der eingeschränkten Rotation der Phenyl-Gruppen und eventuell der Dissoziation mancher Liganden zugeschrieben werden kann.[129,266,267] Das ^{1}H-NMR-Spektrum des zweisträngigen Komplexes $[Ag_2(\mathbf{39b})_2]^{2+}$ zeigt Signale sowohl für das Helicat als auch für das meso-Helicat.[126]

Beide Liganden **25**-H_4 und **39a,b** besitzen dieselbe geometrische Anordnung, führen aber in Koordinationsstudien mit hoher Selektivität zu verschiedenen Diastereomeren. Auf den ersten Blick scheint dies überraschend zu sein. Um diesen Widerspruch zu erklären, muss spekuliert werden: Im Falle des Liganden **39** sind die Imin-Gruppen Teil der Metall-Bindungs-Einheit. Die Flexibilität dieses Liganden ist somit reduziert, was zu einem Zustand hoher Präorganisation führt, wodurch dem Liganden das „Winden" um die Metalle erleichtert wird.[124,129] Um zweikernige dreisträngige Komplexe zu bilden, müssen die Metall-Komplex-Einheiten eine wohl-definierte Anordnung annehmen. Um die Verformung am Metallzentrum zu minimieren, dreht sich der Ligand **39** um das Metallzentrum und dabei wird der helicale Komplex $[M_2(\mathbf{39})_3]^{4+}$ gebildet. In diesem Fall kontrollieren „Zwänge" sowohl am Metallzentrum als auch am Liganden die Struktur. Auf der anderen Seite zeigt Ligand **25**-H_4 aufgrund der größeren Rotationsfreiheit der Imin-Einheiten eine höhere Flexibilität als **38** oder **39**. Daher können die energetisch ungünstigen Vorgänge, die sich während der Komplexbildung addieren, durch Verformung dieser Einheiten kompensiert werden.

Es kann sowohl im Festkörper für Komplex $[Ti_2(\mathbf{25})_3]^{4-}$ und $[Ti_2(\mathbf{26})_3]^{4-}$ als auch in Flüssigkeit für Ligand **25**-H_4 eine „side-on" Bindung der Liganden beobachtet werden. Wenn der Ligand sich um das Metallzentrum windet, ist eine Inversion der Metall-Zentren ungünstig. Dies liegt daran, dass sich der Komplex während der Inversion sehr stark strukturell reorganisieren muss. In der „side-on" Koordination sind die Komplexe allerdings hoch dynamisch. Diese Koordination sollte daher entropisch bevorzugt sein, weil das System einen Zustand „höherer Unordnung" annehmen kann und möchte.

RAYMOND et al.[142] zeigten am Beispiel relativ kleiner dreisträngiger Helicate, dass die Racemerisierung von Helicaten mit einem geringen Energieaufwand ablaufen kann. ALBRECHT et al.[260] konnten dies anhand anderer Systemen belegen. In den dynamischen Systemen $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ und $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ kann ein großer Unterschied für die Inversionsbarrieren von $\Delta G^{\neq} \approx 59$ kJ/mol ($Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$) und $\Delta G^{\neq} < 32$ kJ/mol ($Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$) abgeschätzt werden. Dies zeigt, dass die Inversion über verschiedene Mechanismen ablaufen muss (Abbildung 38).

Für das Ethylen-verbrückte System $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ verläuft die Inversion durch sukzessive Racemerisierung der einzelnen Komplexeinheiten. Hierbei wird die meso-Komponente als ein „hoch energetischer" Übergangszustand gebildet, worin die Ethyleneinheit eine nicht bevorzugte „staggered" Konformation annimmt. Für $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ nehmen wir eine simultane Inversion der zwei Komplexeinheiten an. Im Übergangszustand besitzen beide der Titan(IV)-Komplexeinheiten eine trigonal-prismatische Koordinationsgeometrie.[62] Da die beiden

Einheiten zum selben Zeitpunkt racemerisieren, ist die Barriere für diesen Prozess etwa zwei Mal so hoch wie für die sukzessive Inversion der beiden Einheiten in $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$. Dies kann man über ^{1}H-NMR-Spektroskopie beobachten und es kommt vermutlich daher, dass es in dem starreren Liganden **25**-H_4 zu einer mechanischen Kupplung der Bindungsstellen kommt. Ligand **26**-H_4 dagegen besitzt eine höhere Flexibilität, wodurch die Kupplung umgangen werden kann.

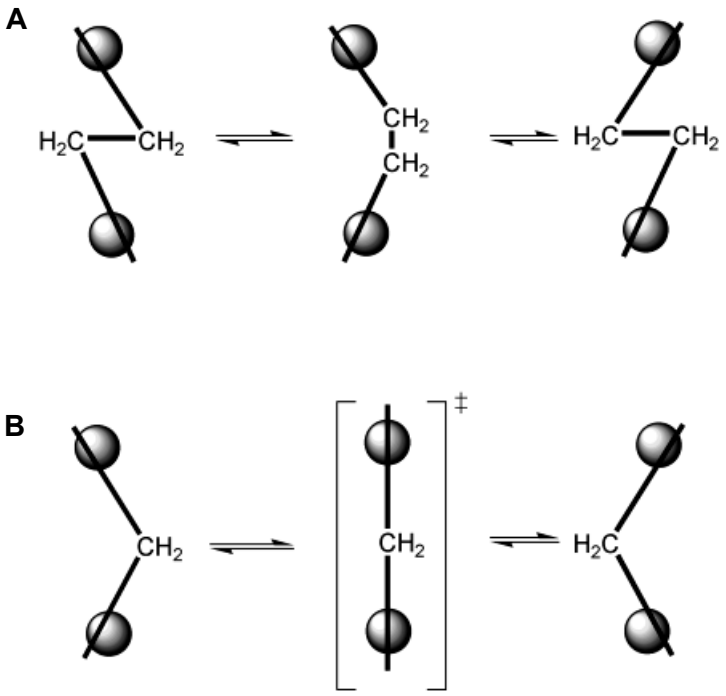
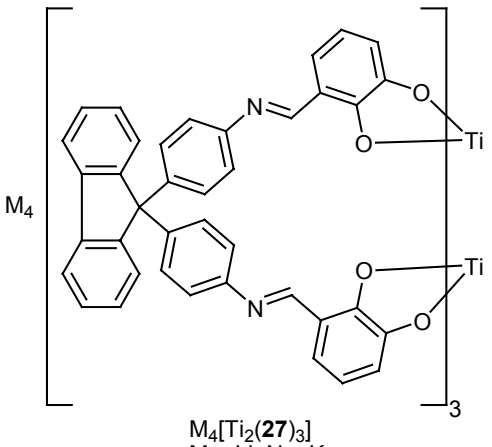


Abbildung 38: Schematische Darstellung der **A**: stufenweisen Racemerisierung des Helicats $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ und der **B**: simultanen Inversion der Komplexeinheiten des meso-Helicats $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$.

Komplexierungsstudien mit dem Methylen-verbrückten Liganden 27-H_4

Die Darstellung der Komplexe $M_4[Ti_2(\mathbf{27})_3]$ (M = Li, Na, K) erfolgt nach der oben beschriebene Methode. Zur Isolierung der Verbindungen entfernt man das Lösungsmittel und erhält in einer quantitativen Ausbeute drei rote Feststoffe. Die ESI-MS-Spektren (Methanol) der drei Komplexe zeigen folgende charakteristische Peaks, die auf das Vorhandensein zweikerniger dreisträngiger Komplexe schließen lässt. $Li_4[Ti_2(\mathbf{27})_3]$: m/z = 1869 $[M\text{-}Li]^-$, 1864 [M-

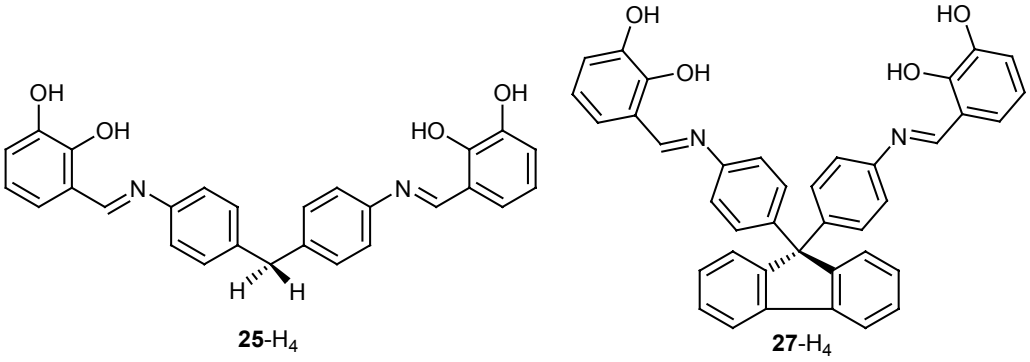


$M_4[Ti_2(\mathbf{27})_3]$
M = Li, Na, K

2Li+H]$^-$, 1852 [M-4Li+3H]$^-$, 932 [M-2Li]$^{2-}$; $Na_4[Ti_2(\mathbf{27})_3]$: m/z = 1918 [M-Na]$^-$, 1896 [M-2Na+H]$^-$, 1874 [M-3Na+2H]$^-$, 1852 [M-4Na+3H]$^-$; $K_4[Ti_2(\mathbf{27})_3]$: m/z = 1928 [M-2K+H]$^-$, 923 [M-4K+2H]$^{2-}$, 617 [M-4K+H]$^{3-}$.

Tieftemperaturuntersuchungen von Komplex $M_4[Ti_2(27)_3]$

Wie man Abbildung 39 entnehmen kann, unterscheiden sich die beiden Liganden **25**-H_4 und **27**-H_4 nur am Substitutionsmuster der Methyleneinheit. Ligand **25**-H_4 trägt an der Methyleneinheit zwei äquivalente Protonen, wohingegen Ligand **27**-H_4 zwei äquivalente Gruppen trägt, die miteinander verknüpft sind.



25-H_4 **27**-H_4

Abbildung 39: Ligand **25**-H_4 und **27**-H_4.

Wie oben gezeigt, bildet Ligand **25**-H_4 aufgrund seiner „C-artigen“ Form bei der Komplexierung mit Ti(IV)-Metall-Kationen und M_2CO_3 (M = Li, Na, K) ein meso-Helicat. Dabei erhält man zwei diastereotope Protonen und somit einen doppelten Signalsatz im ^{1}H-NMR-Spektrum. Ligand **27**-H_4 sollte bei der Komplexierung mit Titan(IV)ionen und den entsprechenden Gegenionen ebenfalls ein meso-Helicat bilden. Bei Raumtemperatur erhält man lediglich einen Signalsatz für die diastereotopen Gruppen. Kühlt man die NMR-Probe ab, so kann man bei 273 K bereits einen doppelten Signalsatz beobachten (Abbildung 40, unten). Dies zeigt, dass auch im Falle des Komplexes $Na_4[Ti_2(\mathbf{27})_3]$ in Lösung ein meso-Helicat vorliegt.

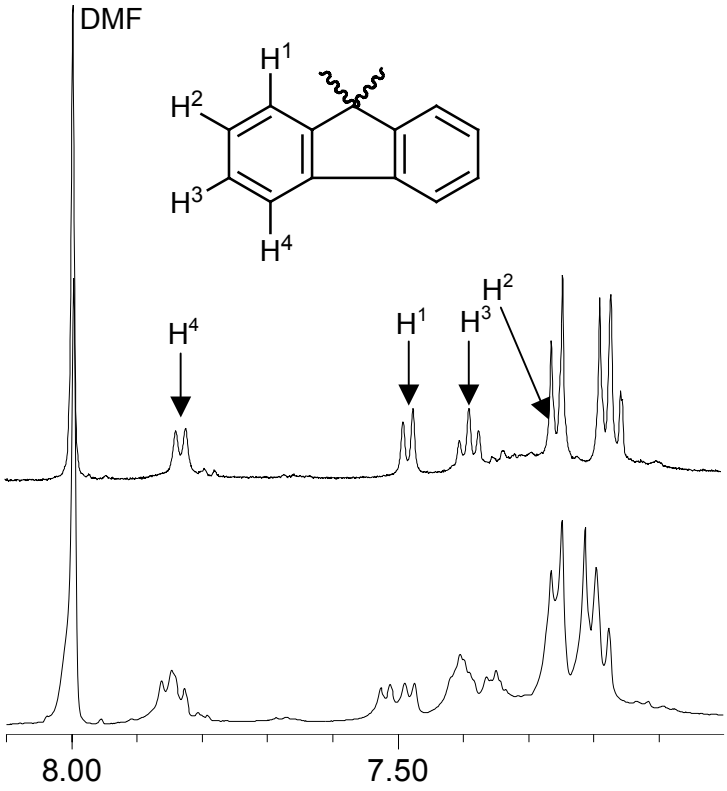


Abbildung 40: Temperaturabhängige NMR-Spektren von $Na_4[Ti_2(\mathbf{27})_3]$ in Methanol-d_4. Oben bei 298 K, unten bei 273 K. Das Resonanzsignal von H^2 wird von einem Signal der Phenylgruppe zum Teil verdeckt.

Komplexierungsstudien mit dem Bipyridin-verbrückten Liganden 35-H_4

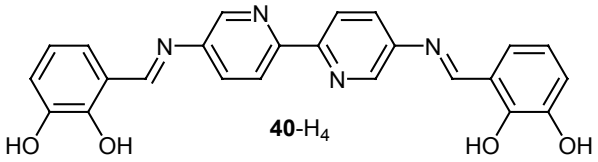
Während der letzten 15 Jahre wurden Helicate untersucht, um den Mechanismus ihrer Bildung und ihre strukturellen Besonderheiten zu verstehen.[30] Obwohl die Funktionalität ein sehr wichtiger Aspekt in der Supramolekularen Chemie ist,[269] wurden nur sehr wenige Versuche gemacht, Helicate aufgrund von speziellen Reaktivitäten oder Eigenschaften zu studieren.[133,134,220,237]

Viele Veröffentlichungen bezüglich der Bildung von Helicaten sind während der letzten 20 Jahren erschienen, aber nur ein paar von ihnen beschreiben die Bildung von heteronuklearen Metallkomplexen. Das offensichtliche Problem ist, verschiedene Metall-Komplexbindungseinheiten mit einzubeziehen, die spezifisch für verschiedene Metallionen sind. Elegante Annäherungen wurden von PIGUET und LEHN beschrieben, wobei sie Bindungsstellen mit Ligandeinheiten, die sich in ihren Zähnigkeit unterscheiden, verwenden.[229,270-272] ALBRECHT führte einen Brenzkatechin/Aminophenol Liganden ein, der

verschiedene Metalle aufgrund unterschiedlicher elektronischer Eigenschaften der Bindungsstelle binden kann.[69,273,274]

5,5'-Diamino-2,2'-bipyridin **32** scheint dafür der ideale Baustein zu sein, um einen bipyridylverbrückten Liganden **35**-H_4 und seine entsprechenden Metallkomplexe zu erhalten, und zu untersuchen.

Bereits in der Diplomarbeit [238] wurde mit Baustein **32** ein Bipyridin-Brenzkatechin-Ligand **40**-H_4 (Abbildung 41) entwickelt, um heteronukleare Koordinationsverbindungen herzustellen.



40-H_4

Abbildung 41: Ligand **40**-H_4.

Es ist gelungen, Kristalle von dem Komplex $Na_4[Ti_2(\mathbf{40})_3]$·durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in DMF zu erhalten.

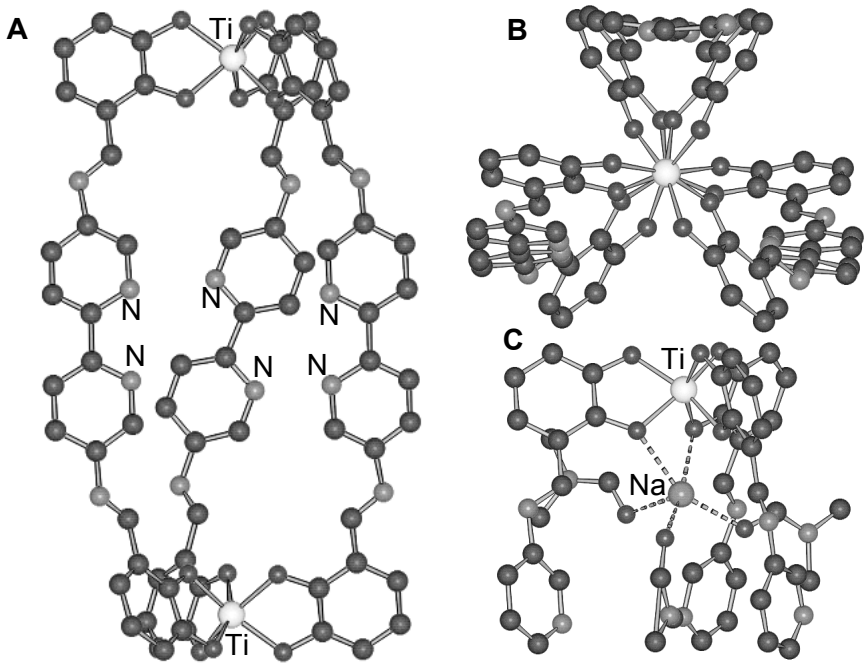


Abbildung 42: A: Struktur des Tetraanions $[Ti_2(\mathbf{40})_3]^{4-}$ im Festkörper, Seitenansicht **B**: Blick entlang der Ti-Ti-Achse **C**: Koordinationsgeometrie eines eingeschlossenen Na-Kation. Zur Verdeutlichung sind die H-Atome nicht gezeigt.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15), (Z = 4) mit den Zellparametern a = 15.586(1), b = 20.796(1), c = 38.513(1) Å, β = 100.72(1)°. Die Struktur konnte auf einen Wert von R = 0.103 verfeinert werden.
Der 2.10 nm große Zylinder wird aus drei Liganden und zwei Titan(IV)ionen aufgebaut. Dabei drehen sich die starren linearen Liganden leicht um die Metall-Metall-Achse (Abbildung 42, **A** und **B**). Erstaunlich ist, dass im Komplex in zwei Fällen die Stickstoff-Atome der beiden Bipyridinringe auf derselben Seite (s-cis) liegen (Abbildung 42, **A**), was man aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff nicht erwarten würde. Nur bei einem Liganden liegen sie auf der gegenüberliegenden Seite (s-trans). Zwei Na-Kationen sind im Innern des Helicats eingeschlossen und haben einen Abstand von 1.06 nm zueinander. Die Alkalimetall-Kationen wechselwirken nicht mit den Bipyridin- oder Imin-Stickstoffatomen, sondern binden lediglich an die internen Sauerstoff-atome der Brenzkatechine (Abbildung 42, **C**). Weiterhin sind drei DMF-Moleküle an jedes der Na-Kationen koordiniert.

Wie in Abbildung 43 schematisch dargestellt ist, besitzen zweikernige Komplexe des Imin-verbrückten Liganden **40**-H_4 eine Konformation, die einen Hohlraum erzeugt, der zu groß ist, um ein einzelnes Metallion im Innern durch Koordination an mehr als eine Bipyridineinheit zu binden. Die gegenseitigen Abstoßungen des freien Elektronenpaars der Imine und der „Ladung“ an den Brenzkatechin-Sauerstoffatomen zwingen den Spacer in eine nach außen gerichteten Orientierung (Abbildung 43 links).

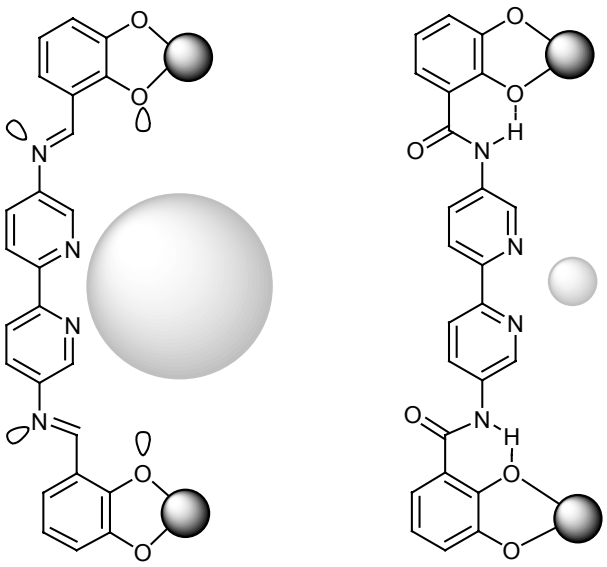
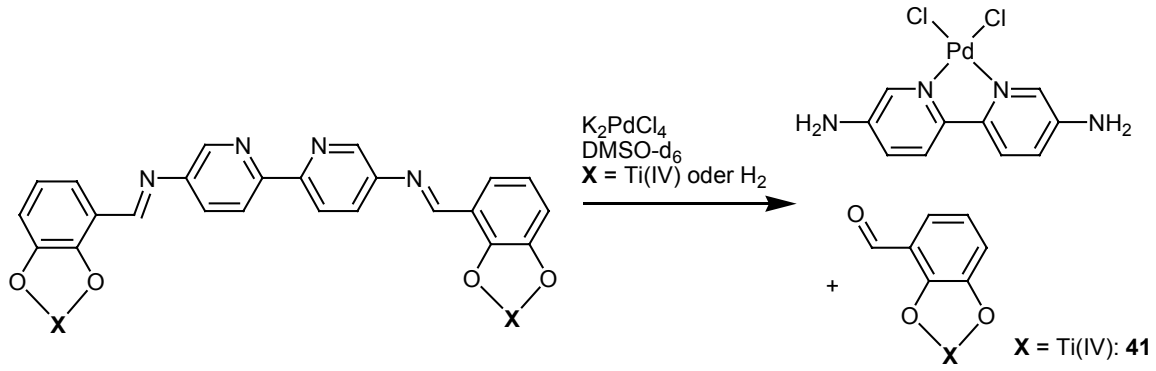


Abbildung 43: Bevorzugte Konformation in den Komplexen von Ligand **40**-H_4 (links) und **35**-H_4 (rechts). Die hellen Kugeln an der Bipyridineinheit repräsentieren den inneren Hohlraum.

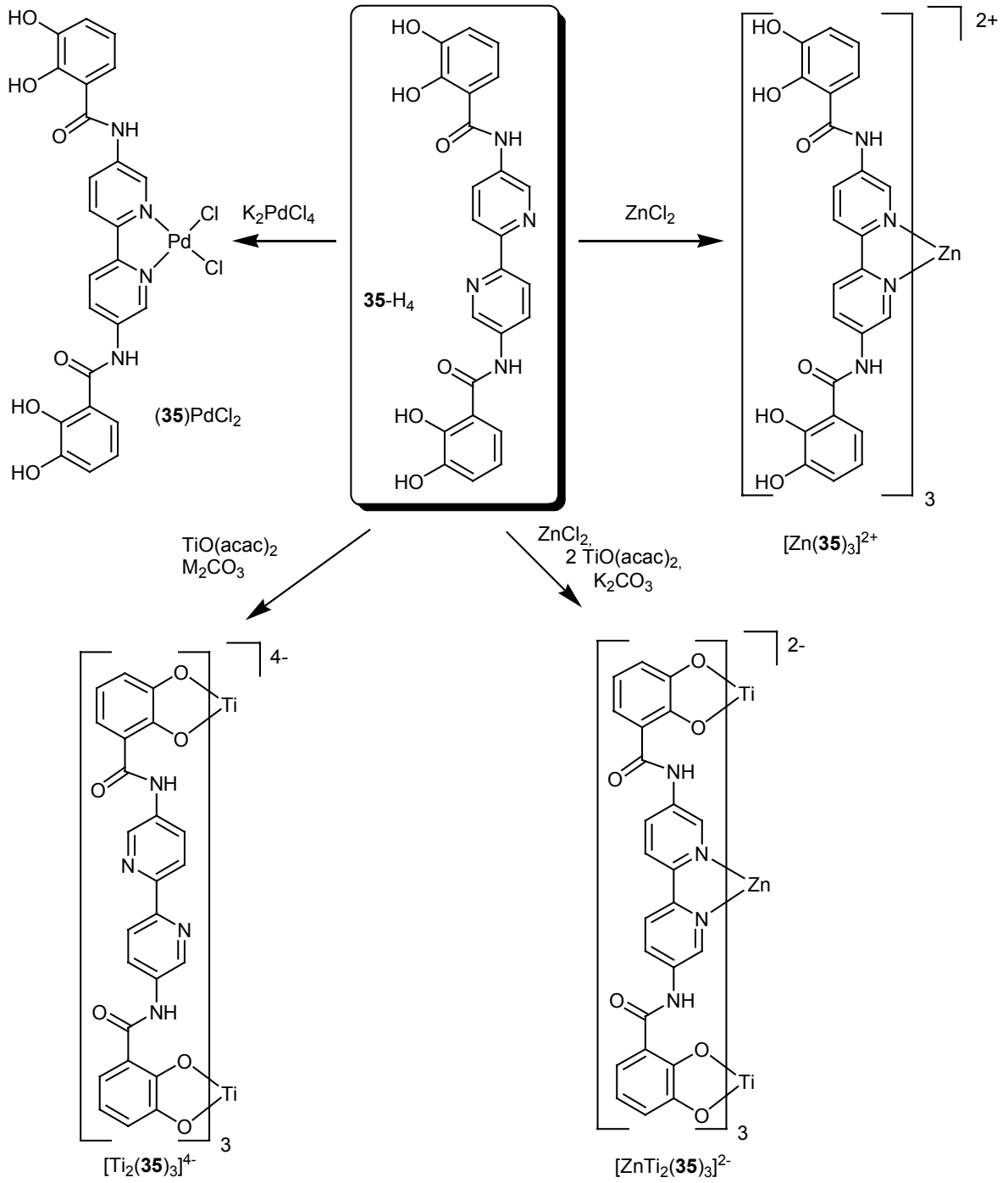
Basierend auf dieser Annahme wurde versucht, drei Metallkomplexeinheiten an das Äußere des dreisträngigen Helicates $[Ti_2(\mathbf{40})_3]^{4-}$ zu binden. Dazu ließ man drei Äquivalente K_2PdCl_4 mit dem Helicat $[Ti_2(\mathbf{40})_3]^{4-}$ reagieren. Die Reaktion wurde mittels ^{1}H-NMR in DMSO-d_6 spektroskopisch verfolgt. Leider konnte man dabei nur das Hydrolyseprodukte [(3-Formylbrenzkatechinat)$_3$Ti]$^{2-}$ **41** beobachten. Offensichtlich setzt die Bindung von Dichlorpalladium an die Bipyridineinheit die Stabilität der Imine herab, wodurch es zu einer Hydrolyse kommt. Diese wird von Wassermolekülen, die sich im Lösungsmittel DMSO-d_6 befinden, ausgelöst. Eine ähnliche Imin-Hydrolyse kann man durch eine direkte Reaktion von K_2PdCl_4 mit Ligand **40**-H_4 beobachten (siehe Schema 19).



Schema 19: Hydrolyse des Liganden **40**-H_4 oder seines Ti(IV)- Komplexes $M_4[Ti_2(\mathbf{40})_3]$.

Folgt man obigen Überlegungen, sollten die Komplexe des Amid-verbrückten Liganden **35**-H_4 einen Hohlraum erzeugen, der besser dafür geeignet ist, ein einzelnes Metallion, das mit allen Bipyridin-Einheiten wechselwirken kann, aufzunehmen. Die Wasserstoffbrücken-Bindungen der Amide zwingen die Bipyridineinheiten, in Richtung des Inneren des Hohlraums orientiert zu sein. Aus diesem Grund erhält man bei der Komplexierung von Ligand **35**-H_4 einen kleineren Hohlraum als von Ligand **40**-H_4 (Abbildung 43 rechts). Wegen der Starrheit der Liganden und deren linearer Orientierung muss das eingeschlossene Metallion eine Koordinationsgeometrie annehmen, welche eher einer trigonal-prismatischen Anordnung ähnelt, als einer oktaedrischen Anordnung. Zusätzlich sind Amide stabiler als deren entsprechende Imine und für Hydrolyse weniger anfällig.

Aus diesem Grund wird Ligand **35**-H_4 in einer Serie von Komplexierungsstudien untersucht (Schema 20). In einer ersten Reaktion von **35**-H_4 mit K_2PdCl_4 erhält man den gewünschten einkernigen Komplex (**35**-H_4)$PdCl_2$[275] Diese Verbindung lässt sich über ^{1}H-NMR-Spektroskopie charakterisieren. Im Vergleich zum freien Liganden **35**-H_4 erkennt man beispielsweise eine Tieffeldverschiebung der Protonen in 6- und 6'-Position der Bipyridineinheiten zu δ = 9.55. Die Massenspektrometrie zeigt bei einem Verhältnis von m/z = 638 einen deutlichen Peak, welcher der Molekülmasse zugeordnet werden kann.



Schema 20: Darstellung verschiedener Komplexe mit Ligand **35**-H_4.

Anstelle des $PdCl_2$-Fragments können aber auch andere Metalle an den Bipyridineinheiten gebunden werden, welche Tris(bipyridin)komplexe bilden. Deshalb wurden Koordinationsuntersuchungen mit drei Äquivalenten **35**-H_4 und Zink(II)chlorid durchgeführt, um den Komplex $[Zn(\mathbf{35})_3]^{2+}$ zu erhalten. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von $[Zn(\mathbf{35})_3]Cl_2$ in DMSO-d_6 sind die Resonanzen der Brenzkatechinprotonen nicht signifikant verschoben. Die Signale der Bipyridine findet man jetzt bei δ = 9.03 (s), 8.42 (d, J = 8.7 Hz) und 8.35 (dd, J = 8.7, 2.4 Hz) (Abbildung 44).

Es können nicht nur selektiv Metalle an die Bipyridineinheiten koordiniert werden, sondern auch an die Brenzkatechineinheiten. Ligand **35**-H_4 bildet mit Titan(IV)ionen in Gegenwart von Lithium-, Natrium-, oder Kaliumcarbonat zweikernige dreisträngige Helicate vom Typ $M_4[Ti_2(\mathbf{35})_3]$.[106] So wie in Abbildung 44b gezeigt wird, ist das ^{1}H-NMR-Signal des Amid-Protons von $K_4[Ti_2(\mathbf{35})_3]$ tieffeldverschoben (δ = 12.44 (Li), 12.50 (Na), 12.54 (K)). Der Grund dafür ist eine Wasserstoffbrücken-Bindung vom Amid zum Brenzkatechinsauerstoff, die zusätzlich zur Metallkoordination auftritt (siehe Abbildung 43 rechts). ESI-MS-Messungen zeigen die Peaks der zweikernigen Komplexe unter anderem bei m/z = 1473 $[Li_2H[Ti_2(\mathbf{35})_3]^-$, 1572 $[Na_3[Ti_2(35)_3]^-$ beziehungsweise 1575 $[K_3[Ti_2(\mathbf{35})_3]^-$.

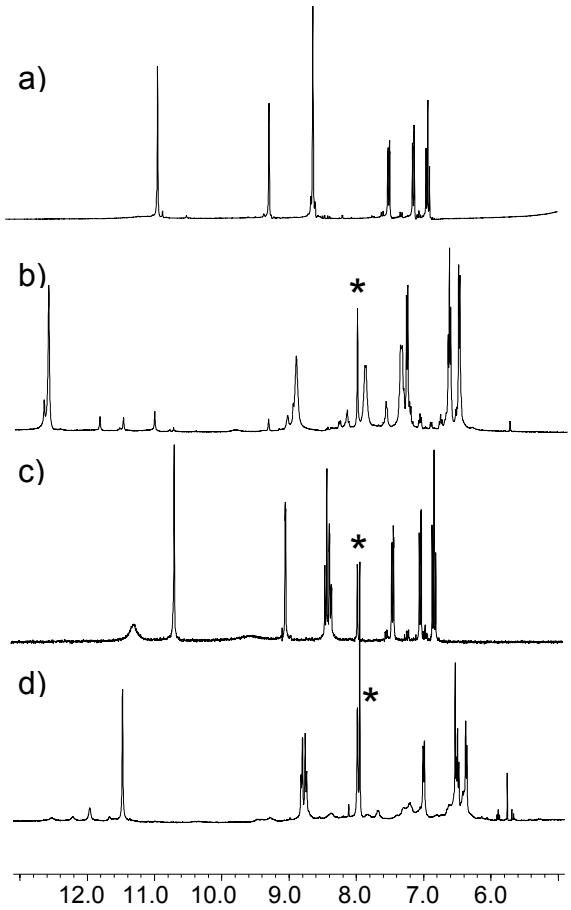


Abbildung 44: ^{1}H-NMR-Spektren von **35**-H_4 (a), $K_4[Ti_2(\mathbf{35})_3]$ (b), $[Zn(\mathbf{35})_3]Cl_2$ (c) und $K_2[Ti_2Zn(\mathbf{35})_3]$ (d) in DMSO-d_6 (∗ = DMF).

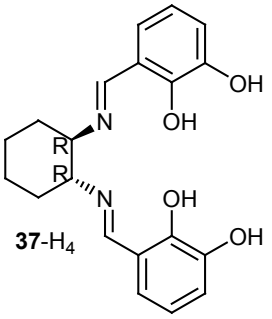
Im Komplex $[Ti_2(\mathbf{35})_3]^{4+}$ wird ein Hohlraum gebildet, der dafür sorgt, dass eine annähernd trigonal prismatische Koordinationsseite für Kationen entsteht. Metalle mit einer d^0- oder d^{10}-Konfiguration haben keine elektronisch bevorzugte oktaedrische oder trigonal-prismatische Koordinationsgeometrie.[276] Aus diesem Grund wird Zink(II) als Repräsentant für ein d^{10}-Metallion verwendet. In Anwesenheit von Kaliumcarbonat wird eine Komplexierungsstudie

mit drei Äquivalenten **35**-H_4, zwei Äquivalenten $TiO(acac)_2$ und einem Äquivalent $ZnCl_2$ durchgeführt. Dabei erhält man Komplex $K_2[Ti_2Zn(\mathbf{35})_3]$ in quantitativer Ausbeute als roten Feststoff. ESI-MS-Messungen zeigen aufgrund eines starken Signals bei m/z = 761, das dem Dianion $[Ti_2Zn(\mathbf{35})_3]^{2-}$ entspricht, dass ein heterotrinuklearer Komplex vorliegt. So wie in Abbildung 44d zu sehen ist, zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 die Signale des Amids bei δ = 11.48 (s), die Resonanzsignale der Bipyridin-Protonen bei δ = 8.81 (d, *J* = 8.6 Hz), 8.75 (d, *J* = 8.6 Hz) und 7.99 (s) und die Signale der Brenzkatechin-Protonen bei δ = 7.00 (d, *J* = 7.7 Hz), 6.49 (t, *J* = 7.7 Hz) und 6.37 (d, *J* = 7.7 Hz). Besonders auffällig ist die Verschiebung der Protonen in der 6- und 6'-Position der Bipyridineinheit nach δ = 7.99. Dies lässt sich auf eine Fixierung dieses Protons im Inneren des Hohlraums zurückführen.

Zusammenfassung

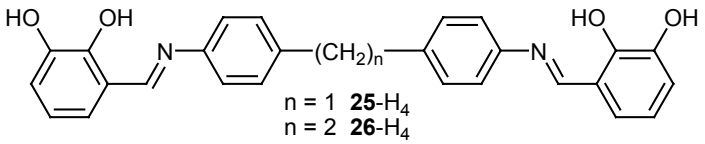
In diesem Kapitel wurden die Darstellungen und Charakterisierungen sämtlicher Komplexe, mit den in Kapitel IIa dargestellten Liganden (Abbildung 17, Kapitel IIa), ausführlich besprochen.

Besonders erwähnenswert ist die Darstellung eines enantiomerenreinen Helicats $K_4[Ti_2(\mathbf{37})_3]$ mit Ligand **37**-H_4. Es ist gelungen, von diesem Komplex Kristalle zu erhalten, die röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Mit den daraus gewonnenen Informationen, CD-spektroskopischen Untersuchungen und DFT-Berechnungen konnte eine Methode entwickelt werden, wie man auch ohne Röntgenstrukturanalyse mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit die Konfiguration an einer Titan(IV)-Triskatecholat-Komplexeinheit bestimmen kann.



37-H_4

Mit den Ligand **25**-H_4 und **26**-H_4 konnte gezeigt werden, wie eine starre lineare Verbindung stereochemische Informationen über eine Distanz von mehr als 1 nm von einer Komplexeinheit auf eine kleine stereo-kontrollierende Einheit überträgt (Abbildung 45). Somit wird die stereochemische Information über eine Länge von mehr als 2 nm von einem Metall auf das andere übertragen. Ist die stereochemie-kontrollierende Einheit eine Methylengruppe, so entsteht das meso-Helicat, während eine Ethylengruppe als kontrollierende Einheit zur Bildung eines Helicats führt.



n = 1 **25**-H_4
n = 2 **26**-H_4

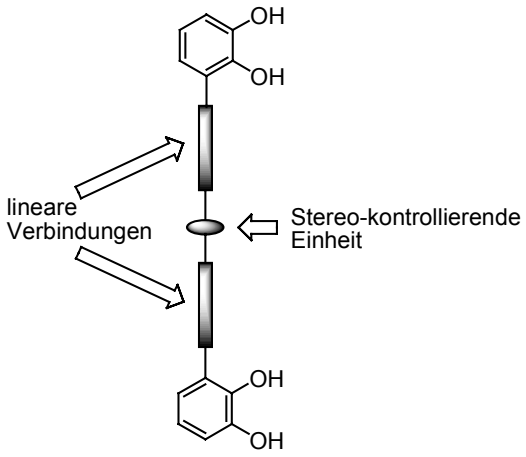
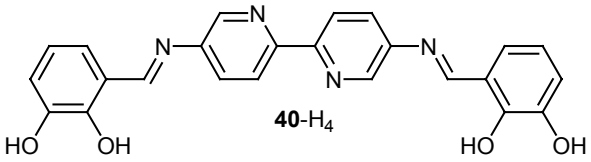
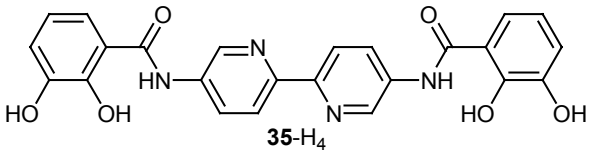


Abbildung 45: Schematische Darstellung eines Dikatecholat-Liganden mit starren linearen Verbindungen und einer kleinen stereo-kontrollierenden Einheit.

Im letzten Teil wurde gezeigt, dass es mit Ligand **40**-H_4 möglich ist, zweikernige dreisträngige Helicate mit Titan(IV)ionen zu bilden. Aufgrund der Labilität der Imin-Bindung ist es allerdings nicht möglich, ein weiteres Metall an der Bipyridineinheit zu koordinieren. Aus diesem Grund wurde Ligand **35**-H_4 synthetisiert und mit ihm Koordinationsstudien durchgeführt. Dabei ist es nicht nur gelungen die beiden homonuklearen Komplexe $[Zn(\mathbf{35})_3]^{2+}$ und $[Ti_2(\mathbf{35})_3]^{4-}$ darzustellen, sondern auch den heteronuklearen dreikernigen Komplex $[ZnTi_2(\mathbf{35})_3]^{2-}$.



40-H_4



35-H_4

Kapitel IIIa

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wird die Synthese von unterschiedlichen Trisbrenzkatechin-Liganden beschrieben, die sich sowohl in ihrer Größe als auch in der Art, wie der Spacer an die Brenzkatechineinheit gebunden ist, unterscheiden(Abbildung 46). Es wird die Synthese eines Tris(brenzkatechinamid)-Liganden **43**-H_6 beschrieben, der über eine Kondensationsreaktion einer aktivierten Carbonsäure mit einem Amin dargestellt wird. Tris(brenzkatechinimin)-Liganden sind über Iminkondensationen eines Aldehyds mit einem Amin zugänglich, z.B. **48**-H_6. Die Synthese des zur Darstellung von Ligand **50**-H_6 benötigten Amins erfolgt über eine *Sonogashira*-Reaktion. Die dritte Kategorie stellen die Tris(brenzkatechinaryl)-Liganden **51**-H_6 und **52**-H_6 dar, deren Synthese über eine *Suzuki*-Kupplungsreaktion zum Erfolg führt. Gekuppelt wird dabei ein Tribromarylderivat mit einer Boronsäure. Diese Liganden sollten aufgrund ihrer C_3-Symmetrie dafür geeignet sein, über eine metallgesteuerte Selbstorganisation supramolekulare Tetraeder zu bilden.

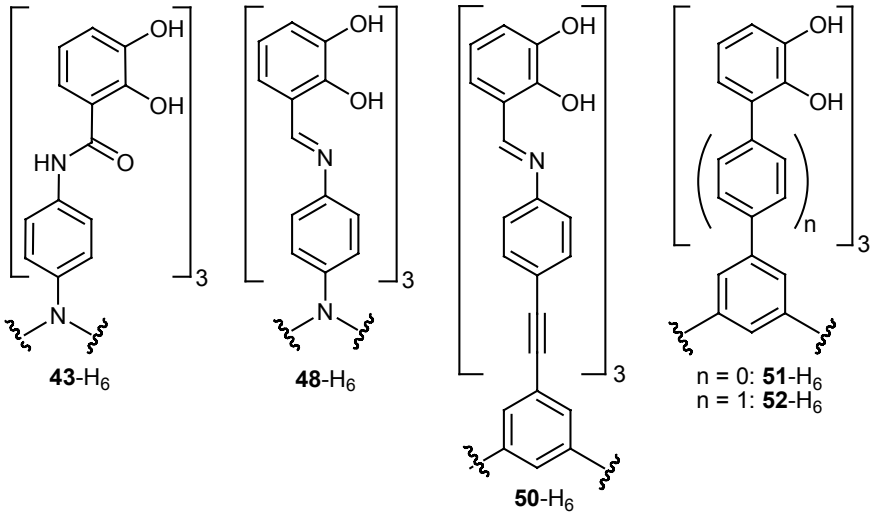


Abbildung 46: Dargestellte Liganden.

Einleitung

Die Forschungen auf dem Gebiet der Supramolekularen Chemie werden ständig intensiviert. Dabei liegt das Interesse sowohl auf den strukturellen, als auch auf den funktionellen Aspekten dieser „Übermoleküle“.[269] Um systematische Studien erfolgreich durchführen zu können, ist es wichtig, einfache und vielseitige Zugänge zu haben, um geeignete Liganden

darzustellen. Diese Liganden können dann in metallgesteuerte Selbsorganisationsprozesse eingeführt werden, um Komplexierungsstudien durchzuführen.[79,84,277,278]

Röntgenstrukturanalysen von Metallkomplexen mit Brenzkatechinimin-Liganden, z.B. $Na_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$ (Abbildung 31, Kapital IIb) oder $Na_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$ (Abbildung 32, Kapitel IIb) und die eines freien Brenzkatechinimin-Liganden, Ligand **17**-H_4 (Abbildung 21, Kapitel IIa), haben gezeigt, dass die Imin-Umgebung, je nachdem ob der Ligand frei vorliegt oder im Komplex gebunden ist, eine bevorzugte Konformation einnimmt (Abbildung 47).

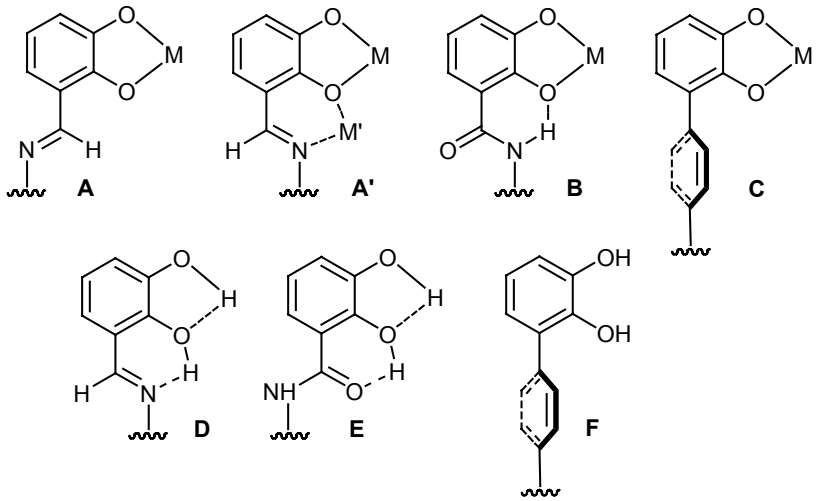


Abbildung 47: Bevorzugte Konformationen an einem Brenzkatechinimin-, Brenzkatechinamid- oder Brenzkatechinaryl-Komplex.

In Komplexen mit Metall-Kationen (M) bevorzugen Brenzkatechinimine gewöhnlich Konformation **A**. In dieser Konformation ist das freie Elektronenpaar des Stickstoffs von der negativen Ladung der Brenzkatechin-Sauerstoffatome weggerichtet. Die Abstoßung der freien Elektronenpaare kann dadurch ausgeglichen werden, dass ein weiteres Metall-Kation (M') an den Imin-Stickstoff und an eines der Brenzkatechin-Sauerstoffe gebunden wird (**A'**). Eine ähnliche Konformation wie in **A'** wird bei den Brenzkatechinamiden beobachtet (**B)**. In diesem Fall verbindet eine Wasserstoffbrücke das Stickstoff-Atom des Amids mit einem Sauerstoff-Atom der Brenzkatechineinheit[276] Abbildung 47 lässt erkennen, dass Konformation **A** eine mehr „geöffnete" oder auch „größere" Struktur annimmt als es **A'** oder **B** tun. Die Geometrie eines Arylbrenzkatechins **C** liegt zwischen Konformation **A** und **B** (Abbildung 47).

Im freien Liganden liegt eine andere Situation vor. Im Fall des Brenzkatechinimin-Liganden entstehen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einer Hydroxygruppe der Brenzkatechineinheit und dem Imin-Stickstoff **D**. Eine ähnliche Wasserstoffbrücken-Bindung kann man in

den Brenzkatechinamiden zwischen OH und dem Amid-Carbonylsauerstoff-Atom beobachten (**E**).[276] In Aryl-Brenzkatechinen gibt es allerdings keine signifikanten Unterschiede in der Konformation zwischen dem koordinierten Liganden (**C**) und dem nicht koordinierten Liganden (**F**) (Abbildung 47).

Im Folgenden wird nun die Darstellung einer Reihe von Trisbrenzkatechin-Liganden beschrieben, die in ihrer idealisierten Form eine C_3-Symmetrieachse besitzen.[188] Es wird zum einen auf die Synthese von Brenzkatechinimin-Liganden eingegangen, die über Imin-Kondensation (z.B. im Anschluß an eine *Sonogashira*-Reaktion) zugänglich sind. Weiterhin wird die Darstellung von Brenzkatechinamid-Liganden besprochen, die durch einfache Kondensationsreaktionen einer Carbonsäure mit einem Amin erhältlich sind. Zum Abschluss wird die Synthese von Arylbrenzkatechin-Liganden beschrieben, die über *Suzuki*-Kupplungsreaktionen zugänglich sind.

Synthese von Tris(brenzkatechinamid)-Liganden

Darstellung von Ligand 43-H_6

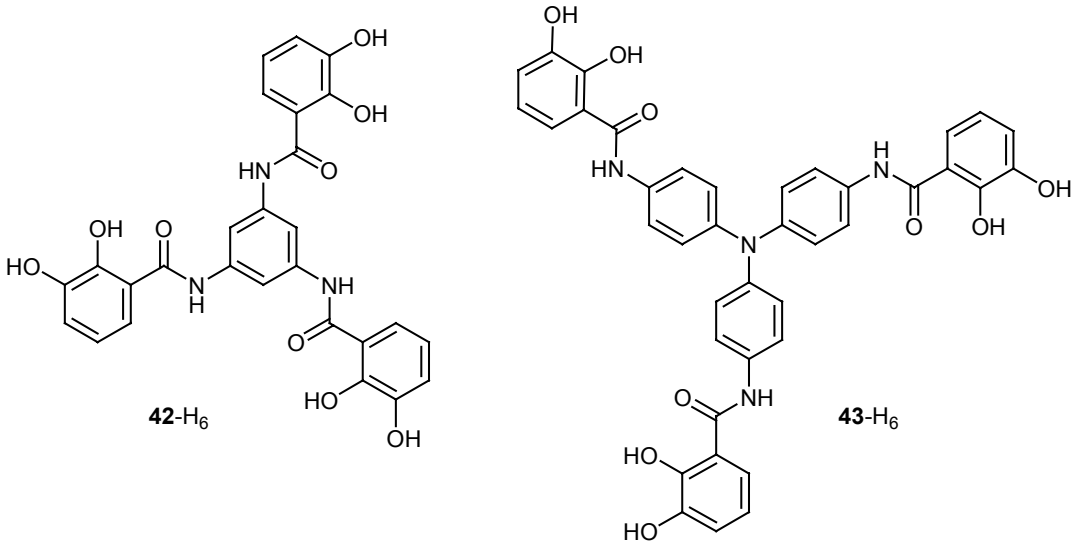
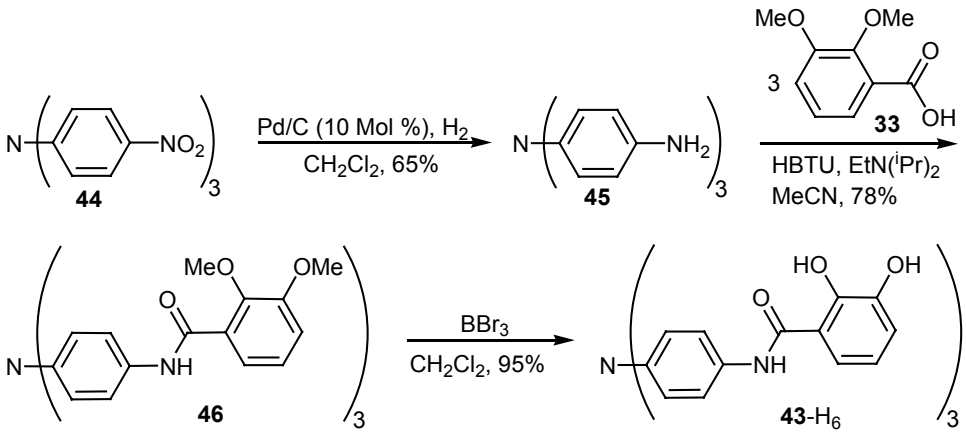


Abbildung 48: Die beiden Trisbrenzkatechinamid-Liganden **42**-H_6 und **43**-H_6.

Von RAYMOND et al. wurde bereits ein Trisbrenzkatechinamid-Ligand **42**-H_6 mit einer C_3-Achse beschrieben (Abbildung 48 links). Mit diesem Ligand wurde über Selbstorganisation ein entsprechender vierkerniger Metallkomplex mit der Gestalt eines Tetraeders erhalten.

Allerdings ist Ligand **42**-H_6 recht klein, wodurch der Hohlraum des entstandenen Metallkomplexes nicht groß genug ist, um Gäste einzuschließen zu können.[85,86] Aus diesem Grund wird hier die Darstellung eines größeren Trisbrenzkatechinamid-Liganden **43**-H_6 (Abbildung 48, rechts) beschrieben.

Die Synthese beginnt mit einer Reduktion von Tris(4-nitrophenyl)amin **44** mit elementarem Wasserstoff, katalysiert durch Palladium auf Aktivkohle. Das entstandene Triamin **45** wird mit drei Äquivalenten 2,3-Dimethoxybenzoesäure **33**, die mit HBTU (O-(1-Benzotriazol)-N,N,N',N'-tetramethyluroniumhexafluorophosphat) und Ethyldiisopropylamin voraktiviert wurde, umgesetzt.[149,279,280] Die erhaltene geschützte Komponente **46** kann man mit BBr_3 entschützen, um so den freien Liganden **43**-H_6 in einer 95% igen Ausbeute zu erhalten (Schema 21).



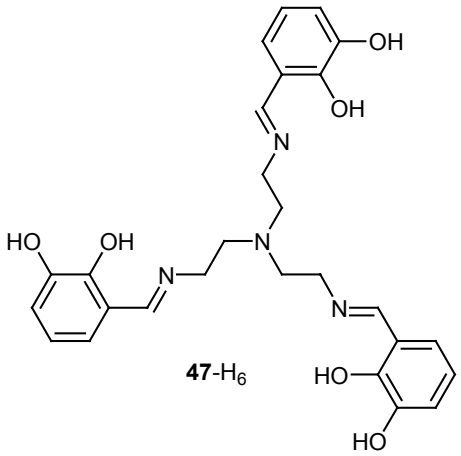
Schema 21: Darstellung des Tris(brenzkatechinamid)-Liganden **43**-H_6.

Die Charakterisierung von Ligand **43**-H_6 und der jeweiligen Vorstufen erfolgte über Standardmethoden. Für Verbindung **46** findet man im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 charakteristische Signale bei δ = 10.22 (s, 3 H) (Amid), 7.20 (dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz, 3 H), 7.17 (t, *J* = 8.2 Hz, 3 H), 7.10 (dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz, 3 H) (Brenzkatechin). Die Resonanzsignale der beiden Methoxygruppen findet man bei 3.86 und 3.81 ppm und im ^{13}C-Spektrum bei 61.6 und 56.6 ppm. Die Resonanzsignale der entschützten Hydroxygruppen von Ligand **43**-H_6 liegen im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 11.80 und 9.90. Das EI-Spektrum von Ligand **43**-H_6 weist bei einem Verhältnis von m/z = 698 einen deutlichen Peak auf.

Synthese von Tris(brenzkatechinimin)-Liganden

Festkörperstruktur von Ligand 47-H_6

Die Darstellung von Ligand **47**-H_6 (Abbildung 49) aus Tris(2-aminoethyl)amin und 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2 wurde bereits von VIGATO et al beschrieben.[91,281]



47-H_6

Abbildung 49: Ligand **47**-H_6.

Durch Diffusion von Diethylether in eine DMF-Lösung ist es gelungen, von Ligand **47**-H_6 Kristalle zu erhalten, die geeignet waren, um röntgenkristallographisch untersucht zu werden (Abbildung 50, links).

Ligand **47**-H_6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), (Z = 4) mit den Zellparametern a = 10.553(1), b = 12.018(1), c = 20.042(1) Å, β = 90.70(1)°. Die Struktur konnte auf einen Wert von R = 0.032 verfeinert werden.

Im Festkörper nimmt Ligand **47**-H_6 eine kugelförmige Gestalt an. Dabei ist die Triethylamin-Einheit für die Krümmung der Kugel verantwortlich und die drei Brenzkatechinimine bilden die Wand der Kugel. Eine der drei Brenzkatechinimin-Einheiten nimmt hier die Konformation an, wie sie in Abbildung 50 rechts (**A**) dargestellt ist. Die Abstände innerhalb des N⋯H-O Systems betragen 1.09 Å (H-O) und 1.54 Å (N⋯H). Die anderen zwei Brenzkatechine nehmen die Konformation **B** an (Abbildung 50, rechts). Diese Konformation lässt sich als ein Keto-Enamin beschreiben. Es findet ein Protonentransfer zwischen OH und =N statt, welcher zu kurzen N-H Abständen von 0.90 und 0.92 Å führt, während die Abstände zwischen O und H mit 1.84 bzw. 1.78 Å sehr lang sind. Eine Protonenübertragung zwischen Phenol-Imin/Keto-Enamin-Systemen ist bereits bekannt und führt, wie schon in Kapitel IIa beschrieben, sowohl zu thermo- als auch zu photochromen Verhalten solcher Verbindungen.[91,143,281]

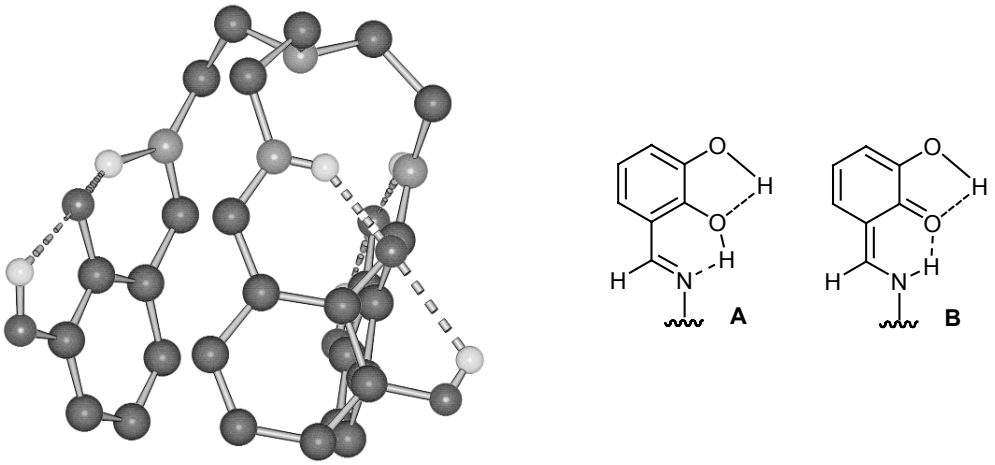
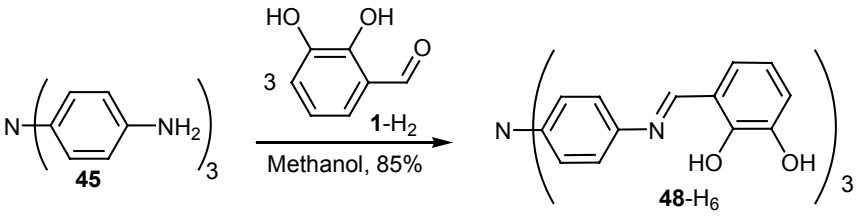


Abbildung 50: Links: Festkörperstruktur von Ligand **47**-H_6, rechts: zwei verschiedene Konformationen der Brenzkatechinimin-Einheit, wie man sie im Festkörper findet.

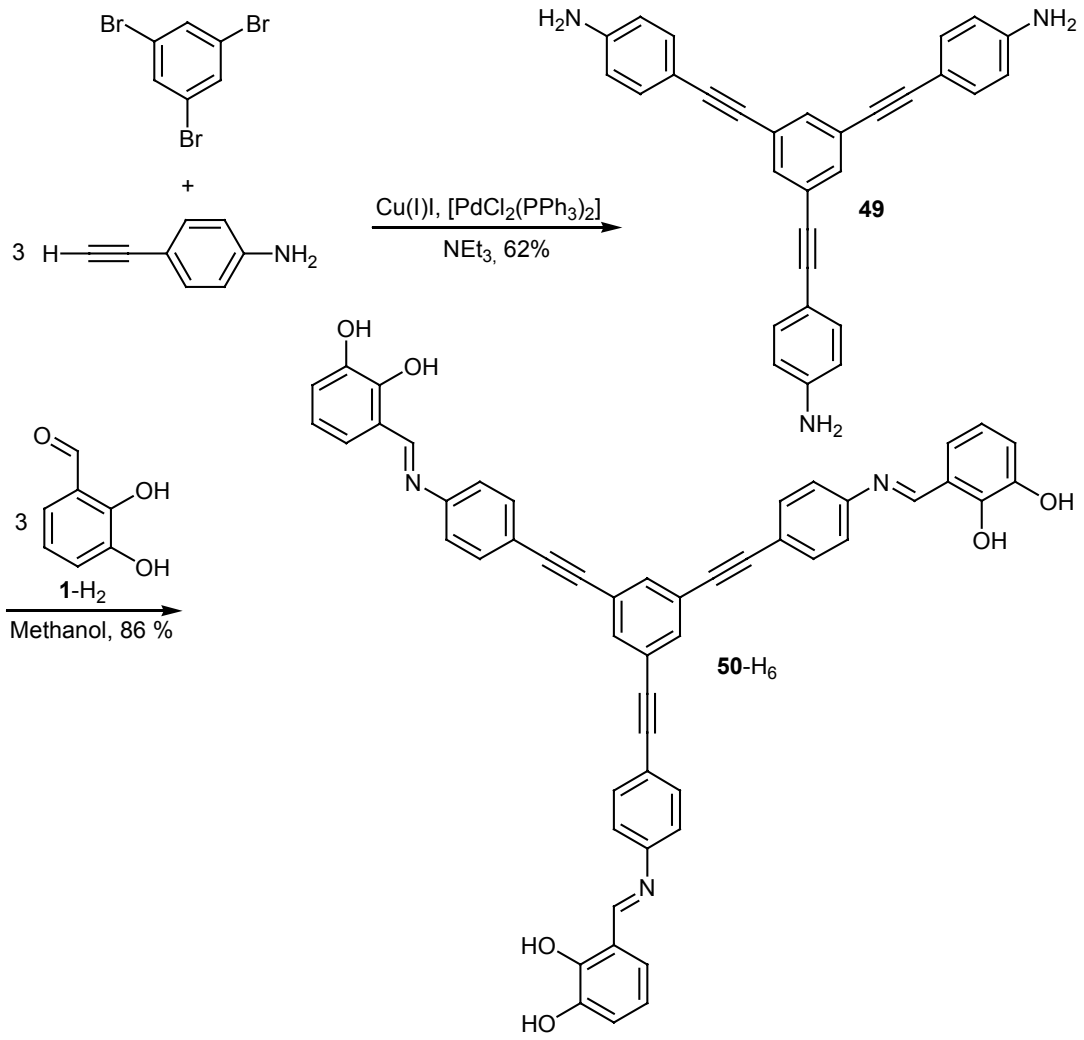
Darstellung von Ligand 48-H_6



Schema 22: Darstellung des Tris(brenzkatechinimin)-Liganden **48**-H_6.

Ligand **48**-H_6 wird analog zu der Darstellung der Di(brenzkatechinimin)-Liganden (Kapitel IIa, Schema 6) synthetisiert. Dazu gibt man zu einer mthanolischen Lösung von **1**-H_2 das Trisamin **45**. Man erhält in einer 85% igen Ausbeute einen roten Niederschlag (Schema 22). ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen in DMSO-d_6 von Ligand **48**-H_6 zeigen für die Hydroxygruppen zwei breite Signale bei δ = 13.30 und 9.17, ein scharfes Signal bei 8.94 ppm für die Imin-Protonen, zwei Signale der Phenyleinheit bei 7.45 (d, *J* = 8.8 Hz, 6 H) und 7.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 6 H) ppm und schließlich drei Signale für die Brenzkatechineinheiten bei δ = 7.09, 6.94 und 6.79.

Darstellung von Ligand 50-H_6



Schema 23: Darstellung des Tris(brenzkatechinimin)-Liganden **50**-H_6.

Ligand **50**-H_6 erhält man ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol, das man nach einer vor kurzem veröffentlichten Vorschrift über einer *Sonogashira*-Kupplungsreaktion mit 4-Alkinylanilin umsetzt.[282] Dabei werden drei Äquivalente des Alkins in Gegenwart von Bis(triphenylphosphan)palladiumdichlorid und Kupfer(I)iodid an die 1, 3 und 5-Position des Benzols gekuppelt. Die Ausbeute beträgt 62%. Das so erhaltene Triamin **49** setzt man in einer Imin-Kondensation mit 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2 um. Man erhält in einer 86% igen Ausbeute einen orangefarbenen Feststoff (Schema 23).

Im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 findet man charakteristische Resonanzsignale für die Hydroxygruppen bei 12.93 (br, 3 H), 9.29 ppm (br, 3 H). Das scharfe Signal bei δ = 8.98, kann der Imin-Einheit zugeordnet werden. Die Signale der Brenzkatechineinheit liegen bei δ = 7.14 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 3 H), 6.98 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 3 H), 6.82 (t, *J* = 7.9 Hz, 3 H). Der

Imin-Kohlenstoff hat im ^{13}C-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 sein Resonanzsignal bei 164.9 ppm und die Alkin-C-Atome bei δ = 91.3 und 88.7. Das EI-Spektrum von Ligand **50**-H_6 weist einen schwachen, aber doch deutlich zu erkennenden Peak bei einem Verhältnis von m/z = 784 $[M]^+$ auf.

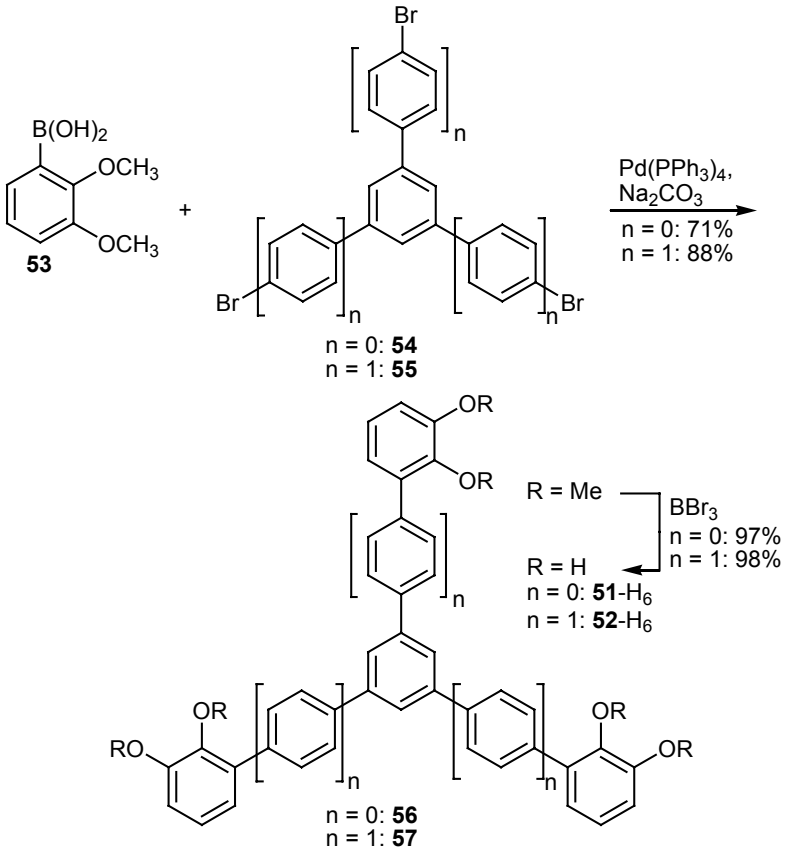
Die Wasserstoffbrücken-Bindungen der Konformationen **D** und **E,** die in Abbildung 47 dargestellt sind, spiegeln sich in den chemischen Verschiebungen des ^{1}H-NMR-Spektrums in DMSO-d_6 der Liganden **43**-H_6, **47**-H_6, **48**-H_6 und **50**-H_6 wieder. Das Signal der OH-Gruppen in 3-Position ist aufgrund von Wasserstoffbrücken-Bindungen zur benachbarten OH-Gruppe in 2-Position tieffeldverschoben. Die Resonanzsignale erscheinen bei δ = 9.90 (**43**-H_6), 8.80 (**47**-H_6), 9.17 (**48**-H_6) und 9.29 (**50**-H_6). Zusätzlich treten sehr starke Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen der OH-Gruppe in 2-Position und entweder dem Imin-Stickstoff oder dem Carbonylsauerstoff auf. Diese Wechselwirkungen führen zu Verschiebungen von δ = 11.80 (**43**-H_6), 13.71 (**47**-H_6), 13.30 (**48**-H_6) und 12.93 (**50**-H_6). Die angesprochene Tieffeldverschiebung der Signale, im Fall der Imine verglichen mit der der Amide, repräsentiert einen partiellen Protonentransfer von der OH-Gruppe zum Imin-Stickstoff,[143] welcher, wie bereits erwähnt, in vielen Salicylimin-Derivaten beobachtet werden kann.

Synthese von Tris(brenzkatechinaryl)-Liganden

Darstellung von Ligand 51-H_6 und 52-H_6

Die beiden Brenzkatechinaryl-Liganden **51**-H_6 und **52**-H_6 werden über eine *Suzuki*-Kupplungsreaktion dargestellt (Schema 24). Dabei setzt man 2,3-Dimethoxyphenylboronsäure **53**[283] mit den entsprechenden Tribromarylderivaten **54** und **55** in Anwesenheit von $Pd(PPh_3)_4$ und Na_2CO_3 in Toluol bzw. Ethanol um.[284] Die entstandenen Produkte lassen sich aus Methanol umkristallisieren und man erhält die Zwischenstufen **56** und **57** als graue Feststoffe in 71% bzw. 88% Ausbeute. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **56** in $CDCl_3$ zeigt Signale bei δ = 7.75 (s) (Phenyl), 7.11 (t), 7.06 (dd), 6.93 (dd) (3x Brenzkatechin), 3.92 (s) und 3.69 (2x Methoxy). Für Verbindung **57** findet man im ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) für die überbrückenden Phenylgruppen Signale bei δ = 7.80 (d) und 7.70 (d). Die Resonanzsignale der beiden Methoxygruppen liegen bei 3.93 und 3.66 ppm. Oben genannte spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Verbindungen **56** und **57** rein genug sind, so dass sie ohne zusätzliche Aufarbeitung weiter verwendet werden können. Die Abspaltung der

Methylether erfolgt mittels BBr_3. Ligand **51**-H_6 und **52**-H_6 werden in einer Ausbeute von 97% bzw. 98% erhalten.



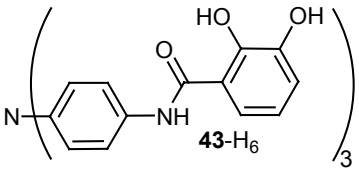
Schema 24: Darstellung der Tris(brenzkatechinaryl)-Liganden **51**-H_6 und **52**-H_6.

Für Ligand **51**-H_6 findet man charakteristische Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO-d_6 bei 9.48 (br) und 8.29 ppm (br) für die beiden Hydroxygruppen und ein Singulett bei 7.62 ppm (s) für die drei äquivalenten Protonen der zentralen Phenylgruppe. Im EI-Spektrum ist ein deutliches Signal bei einem Verhältnis von m/z = 402.1 $[M]^+$ zu erkennen.
Für Ligand **52**-H_6.findet man im ^{1}H-NMR-Spektrums in CD_3OD Signale bei δ = 7.88 (s) für die zentrale Phenyleinheit, bei 7.77 (d) und 7.71 (d) für die verbrückende Phenyleinheit und bei 6.85 (dd), 6.81 (dd), 6.76 (t) für die Brenzkatechine.

Zusammenfassung

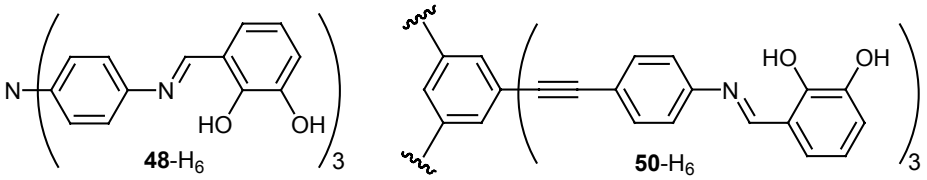
In diesem Teil von Kapitel III wurde die Darstellung drei verschiedener Typen von Trisbrenzkatechin-Liganden vorgestellt. Es handelt sich dabei um:

a.) Liganden mit Brenzkatechinamid-Einheiten (**43**-H_6)



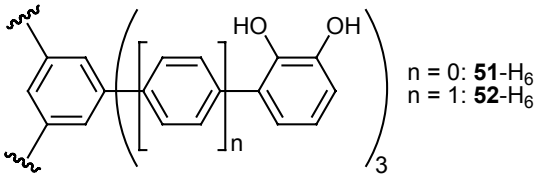
43-H_6

b.) Liganden mit Brenzkatechinimin-Einheiten (**48**-H_6 und **50**-H_6)



48-H_6 **50**-H_6

c.) Liganden mit Arylbrenzkatechin-Einheiten (**51**-H_6 und **52**-H_6)



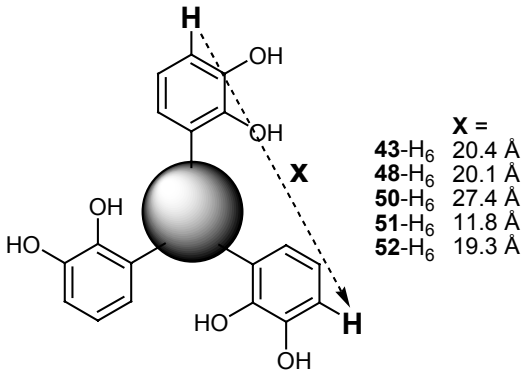


Abbildung 51: Kantenlängen der dreiecksförmigen Trisbrenzkatechin-Liganden.

Alle Liganden sollten aufgrund ihrer C_3-Symmetrie geeignet sein, über eine metallgesteuerte Selbstorganisation supramolekulare Tetraeder zu bilden. Die Liganden spannen ein Dreieck auf, deren Kanten unterschiedliche Länge haben und die zwischen 11 und 27 Å liegen (Abbildung 51). Eine Kante wird aus dem Abstand zwischen zwei Wasserstoffatomen in 4-Position zweier Brenzkatechin-Einheiten gebildet. Diese Kantenlängen sollten sich in den gebildeten molekularen Tetraeder wiederfinden lassen.

Kapitel IIIb

In Kapitel IIIb wird die Darstellung von molekularen Tetraedern mit den in Kapitel IIIa vorgestellten Liganden (Abbildung 46, Kapitel IIIa) beschrieben. Anhand der Röntgenstrukturanalyse eines solchen molekularen Tetraeders ($K_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$) wird gezeigt, dass der entstandene Hohlraum groß genug ist, um mindestens vier Kalium-Kationen und zwölf DMF-Moleküle aufzunehmen (Abbildung 56). Anhand dieses großen molekularen Containers werden Untersuchungen bezüglich der Wirt-Gast-Chemie durchgeführt. Es wird dabei gezeigt, dass die im Innern eingeschlossenen Kationen gegen Gastmoleküle ausgetauscht werden können. Weiterhin wird die Bildung eines Tetraeders mit Ligand **43**-H_6 beschrieben, der für seine Entstehung den Zusatz eines Templats erforderlich macht. Am Beispiel von Ligand **50**-H_6 wird die Darstellung eines riesigen Containers gezeigt, der so viele Lösungsmittelmoleküle einschließt, dass dadurch eine röntgenographische Untersuchung nicht mehr möglich ist. Abschließend wird anhand eines sehr flexiblen Liganden **47**-H_6 demonstriert, dass man durch Wahl des Lösungsmittels und des Gegenions steuern kann, ob ein einkerniger Komplex oder ein vierkerniger molekularer Tetraeder entsteht. Die Röntgenstrukturanalyse des einkernigen Komplexes und eines Ti-Oxo-Clusters zeigen, warum nur Natrium-Kationen geeignet sind, den einkernigen Komplex zu stabilisieren.

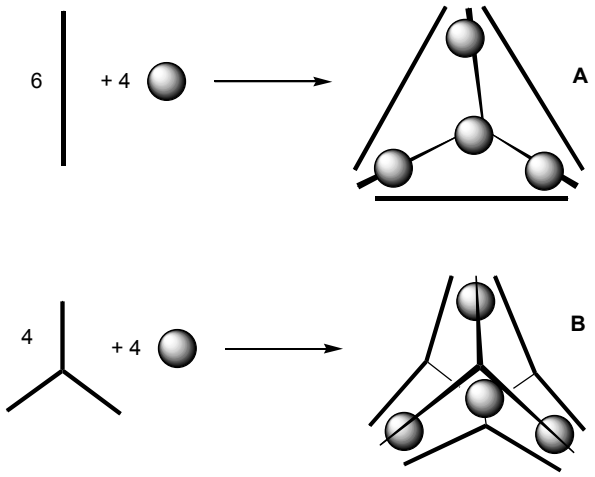
Einleitung

Container-Moleküle[70] besitzen das Potential, Gäste zu binden,[71-73] reaktive Intermediate zu stabilisieren,[74] oder chemische Reaktionen in ihrem Inneren ablaufen zu lassen.[75,76] Normalerweise erfolgt die Darstellung solcher Container-Moleküle in aufwendigen, teilweise sehr teuren mehrstufigen Synthesen.[285,286] Aufgrund des wissenschaftlichen Wertes solcher Moleküle nimmt man die zeitaufwendigen und oftmals in geringen Ausbeuten ablaufenden Synthesen trotzdem in Kauf.

Ein einfacher Weg, Container-Moleküle zu erhalten, ist die Selbstorganisation von molekularen Bausteinen zu hoch organisierten supramolekularen Aggregaten. Es wurden bereits einige molekulare Container und Kapseln beschrieben, in welchen die molekularen Komponenten über Wasserstoffbrücken verbunden sind.[77,78] Eine weitere Möglichkeit, Kapseln zu erhalten, ist die Metallkoordination. Dabei werden organische Donor-Moleküle über einfache Selbstorganisationsprozesse an geeignete Metallionen gebunden. Derartige Container-Moleküle haben den Vorteil, gut zugänglich zu sein und besitzen eine relativ hohe Stabilität.[79,80]

Ein einfacher geometrischer Körper mit einem inneren Hohlraum ist der Tetraeder.[287] Es stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung, um über metallgesteuerte Selbstorganisationsprozesse molekulare Tetraeder zu bilden.[79] Schema 25 zeigt zwei Synthesewege, die zu Komplexen führen, in denen Metallionen an den Ecken des Tetraeders koordiniert sind.

Im ersten Fall wird der Tetraeder **A** vom Typ $M_4(Ligand)_6$ aus sechs linearen Liganden mit zwei Metall-Bindungsstellen und vier Metall-Kationen geformt. Die Liganden bilden dabei die Kanten des Tetraeders. Seit der Beschreibung solcher Systeme durch SAALFRANK[176] wurden viele Beispiele derartiger Komplexe veröffentlicht.[168,169] Die Einlagerung von Gästen im Innern diesen Tetraedern wurde untersucht und es gelang, reaktive Spezies im Hohlraum zu stabilisieren.[170]
Im zweiten Fall werden zur Darstellung des Tetraeders Liganden mit drei Metall-Bindungsstellen und einer idealisierten C_3-Achse verwendet. Die Liganden binden an das Metall-Kation und spannen dabei die Flächen des Tetraeders auf.[188,288-290] Es entstehen Verbindungen vom Typ $M_4(Ligand)_4$.



Schema 25: Schematische Darstellung der Selbstorganisation eines tetraedrischen molekularen Containers. (**A**): aus linearen Liganden mit zwei Bindungsstellen für Metall-Ionen, (**B**): aus Liganden mit einer C_3-Symmetrieelement und drei Bindungsstellen für Metallionen.

Mit den Liganden **58**-**60** (Abbildung 52) wurden von WARD et al. (Ligand **58**),[81] RAYMOND et al. (Ligand **59**)[85,86] und SAALFRANK/RAYMOND et al. (Ligand **60**)[87] molekulare Tetraeder erhalten und strukturell charakterisiert. Allerdings muss noch erwähnt werden, dass verwandte Liganden als Konkurrenzreaktion ebenso $M_6(Ligand)_6$-Komplexe bilden können.[87,168]

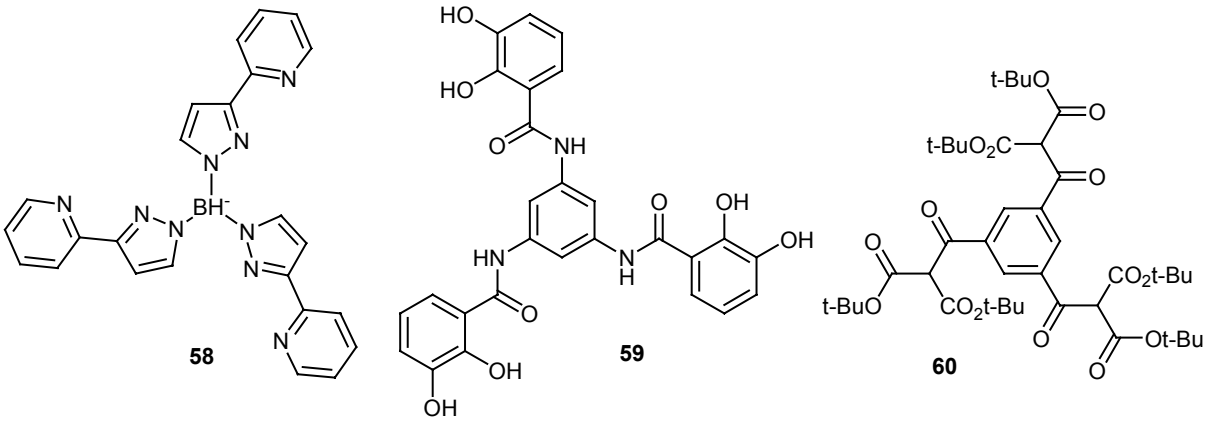


Abbildung 52: Beispiele für Liganden mit einem C_3-Symmetrieelement, die von WARD (**58**),[81] RAYMOND (**59**)[85,86] und SAALFRANK/RAYMOND (**60**)[87] dazu benutzt wurden, um supramolekulare tetraedrische Komplexe $M_4(Ligand)_4$ darzustellen.

Da die Liganden **58-60** relativ klein sind, konnte kein Einschluss von Gästen im Innern der tetraedrischen Komplexe beobachtet werden.[81,85-87] Dagegen bildet das kleine Molekül **61** (Abbildung 53) über Wasserstoffbrücken-Bindungen ein tetraedrisches Aggregat und schließt dabei ein Molekül Ethanol ein.[291]

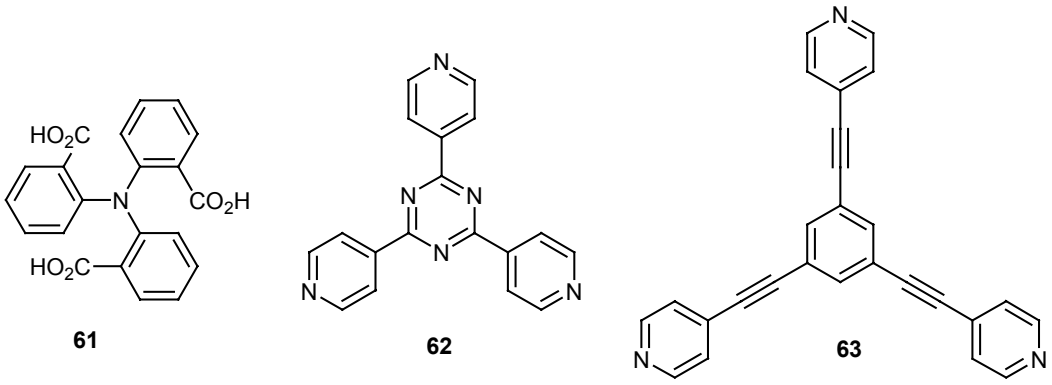


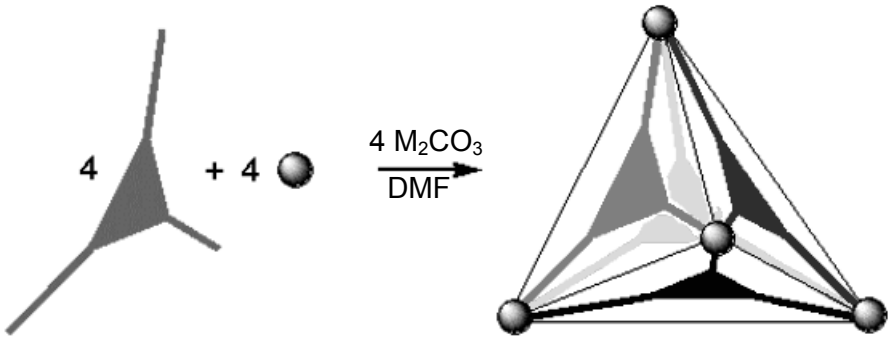
Abbildung 53: Molekül **61** bildet einen über Wasserstoffbrücken zusammengehaltenen Tetraeder. Verbindungen **62** und **63** sind Beispiele für Liganden aus den Arbeitskreisen von FUJITA (**62**)[82] und STANG (**63**).[83,84] Mit den Molekülen lassen sich große supramolekulare Container-Moleküle darstellen.

Organische Moleküle (z. B. Ligand **62** und **63,** Abbildung 53), die eine C_3-Achse besitzen, können dazu verwendet werden, riesige Metallkomplexe mit einem großen Hohlraum und unterschiedlichen Geometrien zu erhalten.[82-84] Dabei können nicht nur Gäste im Innern eingeschlossen werden,[197] sondern zusätzlich dazu hoch reaktive Intermediate stabilisiert werden[199] oder chemische Reaktionen vorangetrieben werden.[292,293]

Das Ziel ist es nun, mit verschiedenen C_3-symmetrischen Liganden (Abbildung 46) einen $M_4(Ligand)_4$-Komplex der Struktur **B** zu erhalten (Schema 25) und die Größe des Liganden auszudehnen. Dabei soll ein großer Hohlraum gebildet werden, welcher die Fähigkeit besitzt, entweder einen großen oder verschiedene kleine Gastmoleküle zu binden.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von molekularen Tetraedern der Form M_4L_4

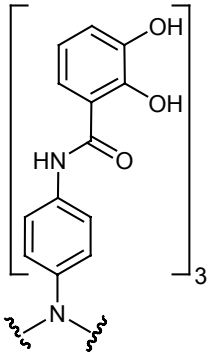
Für die Komplexierungsstudien werden pro Liganden jeweils drei Komplexe mit Titan(IV)-Ionen und Li^+, Na^+ bzw. K^+ als Gegenionen dargestellt. Zu diesem Zweck löst man vier Äquivalente des jeweiligen Liganden, vier Äquivalente Titanylacetylacetonat ($TiO(acac)_2$) und vier Äquivalente Alkalimetallcarbonat (M = Li, Na, K) als Base in Dimethylformamid (DMF) (Schema 26).



Schema 26: Schematische Darstellung eines molekularen Tetraeders mittels C_3-symmetrischen Liganden.

Komplexierungsstudien mit Ligand 43-H_6

Setzt man Ligand **43**-H_6 mit $TiO(acac)_2$ und Base (M_2CO_3, M = Li, Na, K) in DMF um, so erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum in allen drei Fällen einen roten Feststoff. ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen in DMSO-d_6 weisen sehr breite und unstrukturierte Peaks auf. Aus diesem Grund werden vier Komplexierungsansätze, wie oben beschrieben durchgeführt, die man jeweils mit einem Äquivalent a.) Tetramethylammoniumbromid b.) Tetraetylammoniumbromid c.) Tetrabutylammoniumbromid versetzt. Die Auswertung der jeweiligen ^{1}H-NMR-



43-H_6

Spektren in DMSO-d_6 zeigt, dass die Resonanzsignale mit zunehmender Kettenlänge der Alkylkomponenten (a - c) schärfer und strukturierter werden. Verwendet man Tetrabutylammoniumbromid, so erhält man ein recht gut strukturiertes ^{1}H-NMR-Spektrum, aus dem sich erkennen lässt, dass der vierkernige Komplex entstanden ist (Abbildung 54). Die Resonanzsignale von Komplex $M_8[Ti_4(\mathbf{43})_4]$ liegen für $K_8[Ti_4(\mathbf{43})_4]$ bei δ = 11.95 (s, 12 H), 7.62 (br, 24 H), 7.19 (d, *J* = 7.6 Hz, 12 H), 6.60-6.45 (m, 36 H), 6.34 (d, *J* = 7.6 Hz, 12H) und für Tetrabutylammonium bei δ = 3.13 (t), 1.54 (m), 1.28 (m), 0.90 (t).

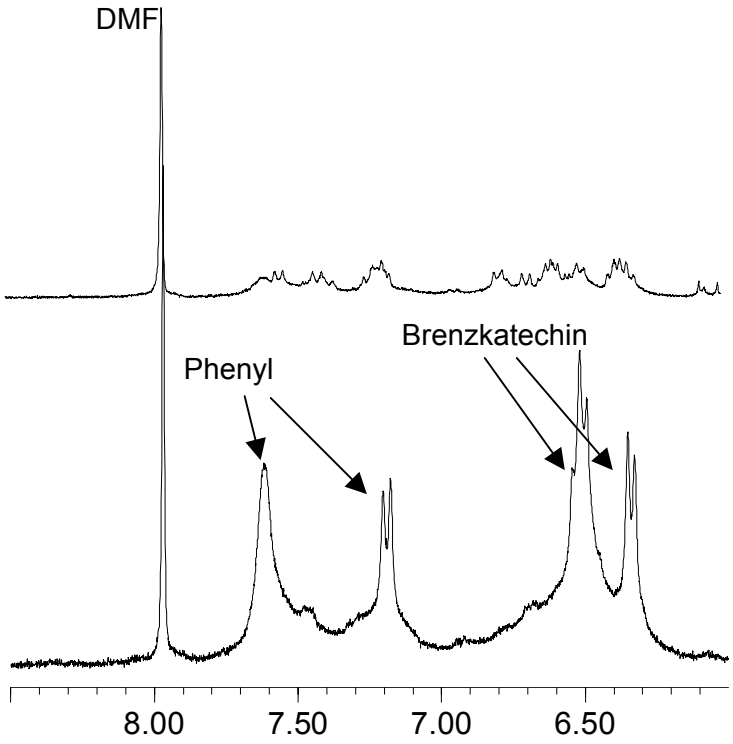
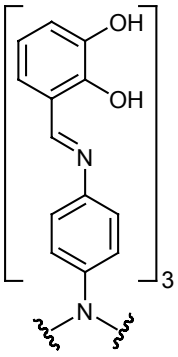


Abbildung 54: Oben: ^{1}H-NMR-Spektren von Komplex $K_8[Ti_4(\mathbf{43})_4]$ in DMSO-d_6, unten: mit Zusatz von Tetrabutylammoniumbromid.

Komplexierungsstudien mit Ligand 48-H_6

Zur Durchführung einer Koordinationsstudie wird Ligand **48**-H_6 zusammen mit $TiO(acac)_2$ und Alkalimetallcarbonat, M_2CO_3 (M = Li, Na, K), (molares Verhältnis 1:1:1), über Nacht in DMF gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und man erhält in allen drei Fällen einen roten Feststoff. Alle drei Salze $M_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ zeigen ein sehr einfaches ^{1}H-NMR Spektrum in CD_3OD. Zum Beispiel beobachtet man für das Kalium-Salz $K_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ Signale bei δ = 9.08 (s), 7.34 (d, *J* = 7.9 Hz), 7.28 (d, *J* = 7.4 Hz), 7.04 (d, *J* = 7.9 Hz), 6.57 (t, *J* = 7.4 Hz) und 6.50 (d, *J* = 7.4 Hz). Das einfache Spektrum



48-H_6

ist ein Zeichen für die hohe Symmetrie der erhaltenen Koordinationskomponenten $M_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$. Die Zusammensetzung der Komplexe lässt sich über ESI-MS-Messungen (Methanol) bestimmen. Es werden nur Peaks, die der vierkernigen Koordinationskomponente $M_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ zugeordnet werden können, gefunden. Beispielsweise detektiert man für den Kalium-Komplex $K_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ folgende charakteristische Signale bei einem Verhältnis von m/z = 1445 $[M\text{-}5K+3H]^{2-}$, 1426 $[M\text{-}6K+4H]^{2-}$, 1407 $[M\text{-}7K+5H]^{2-}$, 975 $[M\text{-}4K+H]^{3-}$, 963 $[M\text{-}5K+2H]^{3-}$, 950 $[M\text{-}6K+3H]^{3-}$, 937 $[M\text{-}7K+4H]^{3-}$, 925 $[M\text{-}8K]^{3-}$, 712 $[M\text{-}6K+2H]^{4-}$, 703 $[M\text{-}7K+3H]^{4-}$, 694 $[M\text{-}8K+4H]^{4-}$.

Es ist gelungen, durch Diffusion von Diethylether in eine DMF-Lösung von allen drei Komplexsalzen $M_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ Kristalle zu erhalten. Es bildeten sich Nadeln mit einer Länge von über einem Zentimeter (Abbildung 55). Wegen dem hohen Gehalt an Lösungsmittelmolekülen im Kristall war es nur möglich, Röntgenstrukturanalysen von dem Kaliumsalz zu erhalten.

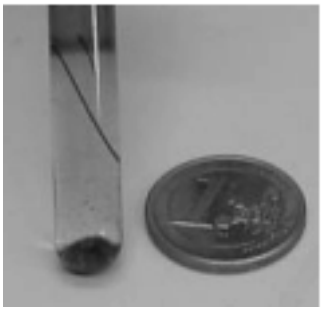


Abbildung 55: Kristalle des $K_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$-Komplexes.

$K_8[Ti_4(\mathbf{48})_4] \bullet 23$ DMF kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15), (Z = 4) mit den Zellparametern a = 35.628(1), b = 32.922(1), c = 26.300(1) Å und β = 123.79(1)°. Die Struktur konnte dabei auf einen Wert von R = 0.129 verfeinert werden. Die Festkörperstruktur des Oktaanions $[Ti_4(\mathbf{48})_4]^{8-}$ ist in Abbildung 56 dargestellt.

Im Festkörper sind vier Titan(IV)ionen an den Ecken eines schwach verzerrten Tetraeders lokalisiert, wobei alle vier Komplexeinheiten dieselbe Konfiguration besitzen. Die Dreiecksflächen werden von vier der Liganden **48**-H_6 gebildet, die jeweils an drei der Metallzentren koordiniert sind. Dabei wird ein großer Hohlraum gebildet. Vier der Kalium Gegenionen sind im Hohlraum lokalisiert, wobei jedes an die drei internen Sauerstoffatome der vier Titan-Tris(brenzkatechinat)-Einheiten bindet.[59] Zusätzlich bindet jedes Kalium-Kation drei DMF Moleküle (Abbildung 57 links). Innerhalb dieses Aggregats $[\{(DMF)_3K\}_4 \subset \{Ti_4 8_4\}]^{4-}$ ist aber immer noch etwas Platz vorhanden, der durch Lösungsmittelmoleküle ausgefüllt wird. Diese Moleküle sind stark fehlgeordnet und können mittels Röntgenstrukturanalyse nicht aufgelöst werden. Es kann aber über das verbleibende Volumen abgeschätzt werden, dass etwa zwei DMF-Moleküle ins Zentrum des Hohlraumes hineinpassen sollten.

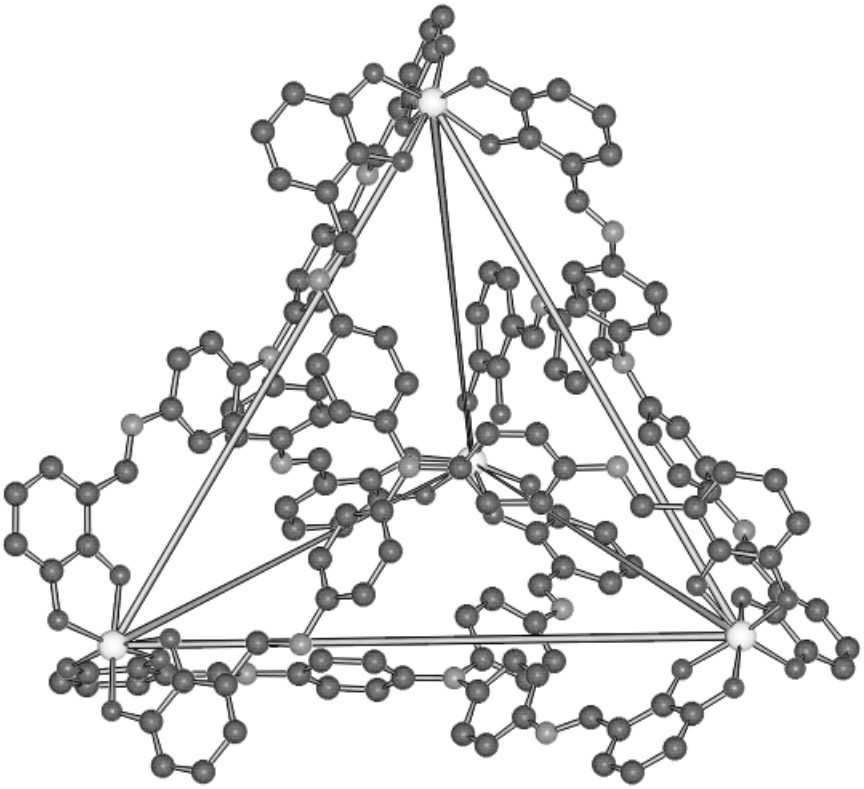


Abbildung 56: Festkörperstruktur des Oktaanions $[Ti_4(\mathbf{48})_4]^{8-}$. Zur Verdeutlichung werden die H-Atome und die Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt.

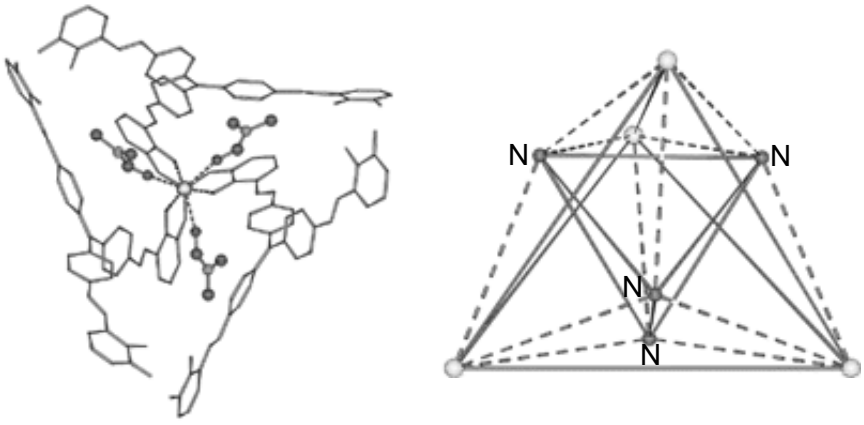
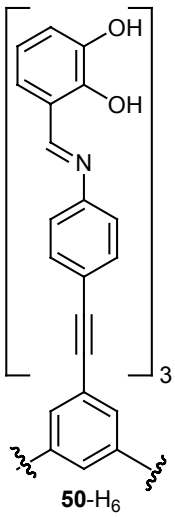


Abbildung 57: Vereinfachte Darstellung des $K_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$-Komplexes. Links: Koordination einer eingeschlossenen $\{K(DMF)_3\}$-Einheit, rechts: die vier zentralen Stickstoff-Atome von Ligand **48** und die vier Ti(IV)ionen, die zusammen die Größe des Hohlraums definieren.

Abbildung 57 zeigt vereinfacht die Koordination von drei DMF-Molekülen an ein Kalium-Kation (links). Rechts sind die Titan Atome und das zentrale Stickstoff Atom der Liganden, die zusammen die Größe des Hohlraums definieren, dargestellt. Hierbei bilden die Titan(IV)-ionen ($Ti^{\cdots}Ti$ = 16.7 – 17.1 Å) und ebenso die Stickstoff-Atome ($N^{\cdots}N$ = 9.7 – 10.0 Å) zwei

Tetraeder. Der kleinere N_4-Tetraeder passt dabei in den größeren Ti_4-Tetraeder hinein. Die Titan-Stickstoff-Abstände innerhalb der koordinierten Liganden betragen 10.0 bis 10.2 Å, während die Ti·····Ti-Abstände durch den Hohlraum im Bereich von 16.3 Å liegen.

Komplexierungsstudien mit Ligand 50-H_6

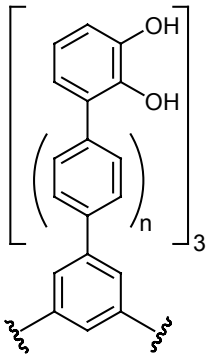


50-H_6

Um das Komplexierungsverhalten von Ligand **50**-H_6, der sich von Ligand **48**-H_6 vor allem durch seiner Größe unterscheidet, zu untersuchen, löst man ihn zusammen mit $TiO(acac)_2$ und M_2CO_3 (M = Li, Na, K), (im Verhältnis 1:1:1), in DMF. Man erhält in allen drei Fällen quantitativ einen roten Feststoff. ^{1}H-NMR spektroskopische Untersuchungen der Komplexe $M_8[Ti_4(\mathbf{50})_4]$ in DMSO-d_6 zeigen charakteristische Signale bei δ = 8.66/8.70/8.66 für die Imin-Protonen der jeweiligen Komplexe $Li_8[Ti_4(\mathbf{50})_4]$, $Na_8[Ti_4(\mathbf{50})_4]$ bzw. $K_8[Ti_4(\mathbf{50})_4]$. Für die zentrale Phenyleinheit findet man ein Singulett bei 7.62/7.62/7.63 mit einer Integration, die 12 Protonen entspricht. Weiterhin sind folgende Signale für die Brenzkatechineinheit der drei Komplexe $M_8[Ti_4(\mathbf{50})_4]$ zu beobachten: δ = 6.58 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz)/6.39 (t, *J* = 7.9 Hz)/6.17 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz) ($Li_8[Ti_4(\mathbf{50})_4]$), 6.58 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz)/6.41 (t, *J* = 7.8 Hz)/6.19 ppm (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz) für den Komplex $Na_8[Ti_4(\mathbf{50})_4]$ und schließlich für das Kalium-Salz 6.58 (d, *J* = 7.9 Hz)/6.41 (t, *J* = 7.9 Hz)/6.19 ppm (d, *J* = 7.9 Hz). Im ESI-MS Spektren (Methanol) werden nur Peaks gefunden, die einem Komplex der Zusammensetzung $M_8[Ti_4(\mathbf{50})_4]$ zugeordnet werden können. Zum Beispiel beobachtet man für den Komplex $Li_8[Ti_4(\mathbf{50})_4]$ Peaks bei einem Verhältnis von m/z = 3365 $[M+Li]^+$ und 1686 $[M+2Li]^{2+}$. Für den Komplex $Na_8[Ti_4(\mathbf{50})_4]$ findet man charakteristische Peaks bei m/z = 3508 $[M+Na]^+$ und 1766 $[M+2Na]^{2+}$ und schließlich kann man für den Komplex $K_8[Ti_4(\mathbf{50})_4]$ Signale bei m/z = 3652 $[M+K]^+$ und 1846 $[M+2K]^{2+}$ erkennen. Es wurden Kristallisationsansätze mit den drei Komplexen durchgeführt. Dabei lässt man Diethylether in eine Lösung des jeweiligen Komplexes in DMF eindiffundieren. Es ist gelungen, Kristalle der drei Komplexe zu erhalten. Allerdings ist es aufgrund des extrem hohen Gehalts an Lösungsmittelmolekülen, die vermutlich stark fehlgeordnet sind, nicht möglich, sie röntgenographisch zu untersuchen.

Komplexierungsstudien mit Ligand 51-H_6

Die Darstellung der Verbindungen mit der erwarteten Zusammensetzung $M_8[Ti_4(\mathbf{51})_4]$ erfolgt nach der bereits beschriebenen Methode. Man erhält in allen drei Fällen nach Entfernen des



n = 0: **51**-H_6
n = 1: **52**-H_6

Lösungsmittels im Vakuum einen roten Feststoff. ^{1}H-NMR spektroskopische Untersuchungen der drei Komplexe in CD_3OD zeigen, dass in Lösung keine definierte Struktur vorliegt. Die Spektren sind völlig unstrukturiert und die Signale sehr breit, was eine Interpretation des Spektrums unmöglich macht. ESI-MS-Messungen (Methanol) der Komplexe mit Na^+ und K^+ als Gegenion zeigen kein einziges Signal, das einem Komplex der Zusammensetzung $Na_8[Ti_4(\mathbf{51})_4]$ bzw. $K_8[Ti_4(\mathbf{51})_4]$ zugeordnet werden könnte. Für das Lithium-Salz allerdings findet man charakteristische Signale bei einem Verhältnis von m/z = 479 [M-8Li+Na+3K]$^{4-}$, 475 [M-7Li+3K]$^{4-}$, 467 [M-6Li+2K]$^{4-}$ und 463 [M-6Li+Na+K]$^{4-}$, die alle dem Tetraanion eines Komplexes der Zusammensetzung $Li_8[Ti_4(\mathbf{51})_4]$ zugeordnet werden können. Unter den oben beschriebenen Bedingungen ist Ligand **51**-H_6 offensichtlich nicht geeignet mit den Gegenionen Na^+ und K^+ molekulare Tetraeder zu bilden.

Komplexierungsstudien mit Ligand 52-H_6

Für den Komplexierungsansatz mischt man Ligand **52**-H_6 (siehe oben rechts) mit $TiO(acac)_2$ und einer Base M_2CO_3 (M = Li, Na, K) im Verhältnis 1:1:1 in DMF und lässt über Nacht rühren. Zur Isolierung der Verbindungen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. ^{1}H-NMR Untersuchungen der entstandenen Verbindungen in DMSO-d_6 ergeben in allen drei Fällen sehr unstrukturierte Spektren, die eine Vielzahl von Signalen aufweisen. Vermutlich sind bei der Bildung der molekularen Tetraeder Diastereomere ($\Delta\Delta\Delta\Delta$), ($\Delta\Delta\Delta\Lambda$), ($\Delta\Delta\Lambda\Delta$) usw. entstanden, so dass man hier mehrere Signalsätze dieser unterschiedlichen Diastereomere vorliegen hat. Eine Zuordnung dieser Signale ist nicht möglich, aber ESI-MS-Messungen zeigen für alle drei Komplexe Signale mit einem passenden Isotopenmuster, die Komplexen mit der Zusammensetzung $M_8[Ti_4(\mathbf{52})_4]$ zugeordnet werden können. Für den Komplex $Li_8[Ti_4(\mathbf{52})_4]$ sind dies die Signale bei m/z = 919 [M-4Li+K]$^{3-}$, 913 [M-4Li+Na]$^{3-}$, 679 [M-4Li]$^{4-}$, 678 [M-5Li+H]$^{4-}$, 676 [M-4Li+K]$^{3-}$. Weiterhin findet man für den Komplex $Na_8[Ti_4(\mathbf{52})_4]$ Signale bei m/z = 695 [M-4Na]$^{4-}$, 690 [M-5Na+H]$^{4-}$, 684 [M-6Na+2H]$^{4-}$, 679 [M-7Na+3H]$^{4-}$und schließlich für den Komplex $K_8[Ti_4(\mathbf{52})_4]$ bei m/z = 702 [M-5K+H]$^{4-}$, 692 [M-6K+2H]$^{4-}$, 683 [M-7K+3H]$^{4-}$. Somit kann man annehmen, dass der größere Ligand **52**-H_6 besser dafür geeignet ist, molekulare Tetraeder mit den Gegenionen Li^+, Na^+, K^+ zu bilden. Es scheint allerdings unter den oben genannten Bedingungen nicht möglich zu sein, solch einen Komplex diastereoselektiv zu erhalten.

Komplexierungsstudien mit Ligand 47-H_6

Supramolekulare Aggregate unterschiedlicher Größe und Gestalt erhält man durch die Kombination speziell entworfener organischer Liganden mit geeigneten Metallionen. Es wurden bereits mehrere Studien über gesteuerte Synthesen von supramolekularen Strukturen veröffentlicht,[79,83,84,188,294] allerdings ist es immer noch notwendig, mehr Kenntnisse über die elementaren Schritte von Selbstorganisationsprozessen zu erhalten.
Es soll nun herausgefunden werden, ob flexible Liganden ebenfalls große M_4L_4-Tetraeder bilden können. Bereits bekannt ist, dass der flexible Tris(brenzkatechinamid-Ligand **64**-H_6 (Abbildung 58) keine molekularen Tetraeder bilden kann. In Gegenwart von Metallionen werden lediglich einkernige Komplexe vom Typ [M(**64**)]$^{n-}$ erhalten.[295-297] Die Konformation solch flexibler Brenzkatechinamid-Liganden wie **64**-H_6 wird, wie in Kapitel IIIa bereits beschrieben, durch intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen stark beeinflusst.

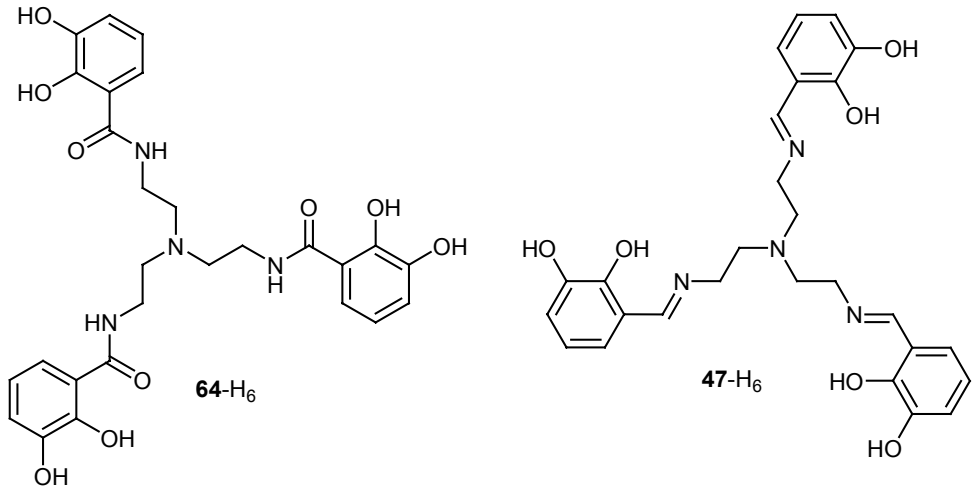


Abbildung 58: Die beiden flexiblen Liganden **64**-H_6 und **47**-H_6.

Im freien Liganden werden Wasserstoffbrücken zwischen den Brenzkatechin-OH-Gruppen und dem Amidsauerstoffatom gebildet (Abbildung 59, **A**). Kommt es nun zu einer Deprotonierung mit anschließender Metallkomplexierung des Liganden, so findet eine Rotation um die $C_{Brenzkatechin}$-C_{Amid}- Achse statt, und es bilden sich nun Wasserstoffbrücken zwischen dem Amid-NH und dem Brenzkatechinat-Sauerstoffatom (**B**). Konformation **B** unterstützt die Bildung des einkernigen Komplexes [M(**64**)]$^{n-}$.[62,296] Im Falle von Brenzkatechiniminen (z.B. Ligand **47**-H_6) ist die Orientierung der Brenzkatechin-C-N-Einheit genau entgegengesetzt wie bei den Amiden. Eine Wasserstoffbrücken-Bindung im freien Liganden zwischen dem Brenzkatechinsauerstoff und dem Imin-Proton zwingt das Molekül in Konformation **C**. In diesem Fall führt eine Deprotonierung mit anschließender Komplexbildung zu einer Abstoßung der Elektronenpaare am Brenzkatechinatsauerstoffatom

und am Iminstickstoffatom, wodurch Konformation **D** eingenommen wird. Für die Brenzkatechinimine muss noch eine weitere Konformation **E** in Betracht gezogen werden. Durch die Koordination eines weiteren Metall-Kations an den Brenzkatechinsauerstoff und den Imin-Stickstoff wird die Abstoßung der freien Elektronenpaaren am O- und N-Atom kompensiert und Konformation **E** kann eingenommen werden.[138]
Aufgrund dieser Unterschiede in der Konformation sind die Brenzkatechinimine im Gegensatz zu den Brenzkatechinamiden die besseren Liganden für die Bildung von molekularen Container mit großen Hohlräumen. Der Hohlraum der entsprechenden Brenzkatechinamide wird wegen der eingenommenen Konformation **B** immer kleiner als bei den Brenzkatechiniminen sein.

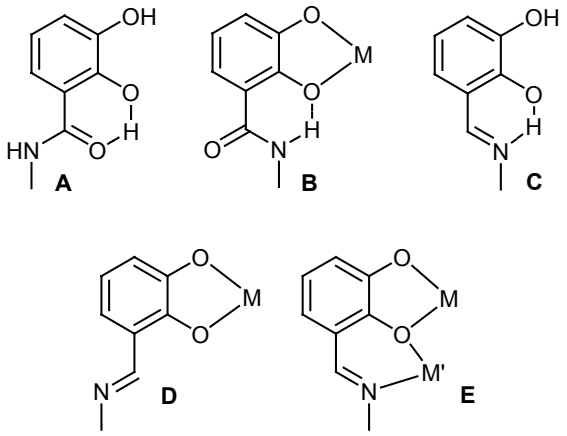
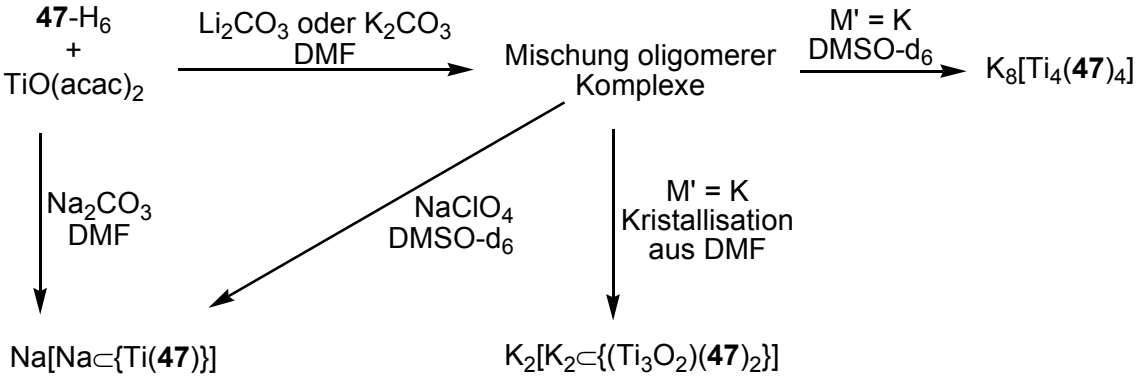


Abbildung 59: Bevorzugte Konformationen an einem Brenzkatechinimin-, bzw. einem Brenzkatechinamid-Komplex.

Ligand **47**-H_6 wurde bereits von VIGATO et al. eingesetzt, um mit einer Reihe von Metall-Ionen Koordinationsstudien durchzuführen.[91,92] In diesem Fall wird dieses Molekül als ein O_6-Ligand für Übergangsmetallionen (wie z.B. Titan (IV))[297] verwendet. Abhängig von der Koordinationsart der Brenzkatechinimin-Einheit (**D** oder **E**) sollte es möglich sein, verschiedene Koordinationsverbindungen zu erhalten. Eine Konformation vom Typ **D** bevorzugt die Bildung eines molekularen Tetraeders gegenüber der Bildung eines einkernigen Metallkomplexes vom Typ [M(**47**)]$^{n-}$. Dahingegen sollte die Konformation **E,** mit einem Kation M' als Templat, das im Hohlraum von Komplex [Ti(**47**)]$^{2-}$ eingeschlossen ist, den einkernigen Komplex stabilisieren.

Zur Durchführung einer Koordinationsstudie mit Ligand **47**-H_6 wird dieser mit $TiO(acac)_2$ in Anwesenheit einer Base M_2CO_3 (M = Li, Na, K), im Verhältnis 1:1:1, in DMF gelöst (Schema 27). Die ^{1}H-NMR-Spektren in DMSO-d_6 der Lithium- und Kalium-Komplexe sind sehr unstrukturiert. Daraus kann man schließen, dass keine definierte Struktur erhalten, sondern

vielmehr eine Mischung aus verschiedenen Spezies gebildet wurde. Verwendet man allerdings Na_2CO_3 als Base, so erhält man ein strukturiertes und hochaufgelöstes ^{1}H-NMR-Spektrum. Man erkennt darin ein Signal bei δ = 8.14 (s), welches eindeutig dem Imin-Proton zugeordnet werden kann. Diese Verschiebung ist charakteristisch für eine Konformation vom Typ **E**. Läge eine Konformation vom Typ **D** vor, so würde man eine anisotrope Verschiebung beobachten. Das Resonanzsignal wäre dann bei δ = 8.50, oder noch stärker tieffeldverschoben, zu erwarten. Obige Ergebnisse sprechen somit für die Anwesenheit des einkernigen Komplexes Na_2[Ti(**47**)].



Schema 27: Schematische Darstellung einer Koordinationsstudie mit Ligand **47**-H_6.

^{23}Na-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen zwei charakteristische Signale, die eine Bindung von einem Natrium-Kation zum Titan-Komplex [Na⊂{Ti(**47**)}]$^-$ vermuten lassen. Die Resonanzsignale des solvatisierten Natrium-Kations findet man bei δ = 0.00 und δ = 10.40. Die ist eindeutig ein Indiz dafür, dass am Natrium-Kation eine O_xN_y-Koordinationsumgebung vorliegt.[298] Bei niedriger Temperatur spaltet das Signal bei 10.40 ppm in zwei Signale auf. Man kann vermuten, dass zwei Diastereomere gebildet werden: ein Diastereomer mit einer homochiralen Beziehung und eines mit einer heterochiralen Beziehung zwischen der Natrium- und der Titankomplexeinheit. Für die Titan(IV)-Komplexeinheit kann über ^{1}H-NMR-Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen in DMF-d_7 eine Inversionsbarriere von $\Delta G^{\neq} \approx$ 46.0 kJ/mol abgeschätzt werden.

Da es gelungen ist, von dem Na-Komplex Na_2[Ti(**47**)] Kristalle zu erhalten, die für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignet waren, konnte das Vorliegen eines einkernigen Ti-Komplexes auch mittels Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden. Komplex Na[Na⊂{Ti(**47**)}] • 3 DMF kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), (Z = 4) mit den Zellparametern a = 14.268(2), b = 17.725(2), c = 16.078(2) Å, β = 105.84(1)°. Die Struktur konnte auf einen Wert von R = 0.098 verfeinert werden (Abbildung 60).

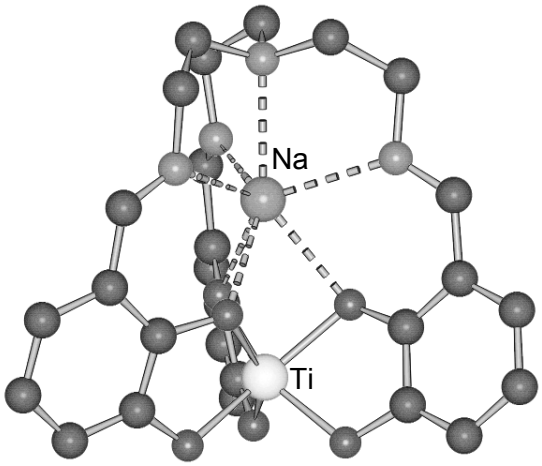


Abbildung 60: Festkörperstruktur des einkernigen Metallkomplexanions [Na⊂{Ti(**47**)}]$^-$. Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht mit abgebildet.

Der Trisbrenzkatechin-Ligand **47**-H_6 und Titan(IV) bilden somit einen einkernigen Komplex, wobei die Imin-Stickstoffatome ins Innere des Komplexes orientiert sind. Der Hohlraum scheint für die Aufnahme eines Na-Kations, welches als Templat fungiert, wie geschaffen zu sein. Die Größe der Lithium- und Kalium-Kationen ist dafür nicht geeignet. Die Zugabe von Natriumperchlorat zu einer Mischung von oligomeren Komplexen, die bei Anwesenheit von Lithium- und Kaliumkationen gebildet wird, führt zu einer quantitativen Bildung des Metallkryptats [Na⊂{Ti(**47**)}]$^-$.[299,300]

Der Hohlraum des Komplexes [Ti(**47**)]$^{2-}$ ist zu klein, um ein Kalium-Kation aufnehmen zu könnnen und zu groß, um ein Lithium-Kation zu binden. Es ist aber trotzdem gelungen, einen Titan(IV)-Komplex von Ligand **47**-H_6 mit Kalium-Kationen durch Diffusion von Diethylether in eine DMF-Lösung des Komplexes zu kristallisieren.
Die erhaltenen Kristalle konnten röntgenkristallographisch untersucht werden, und die Festkörperstruktur von Komplex $K_2[K_2⊂\{(Ti_3O_2)(\mathbf{47})_2\}]$ ist in Abbildung 61 dargestellt. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), (Z = 4) mit den Zellparametern a = 15.075(1), b = 21.742(1), c = 25.522(1) Å, β = 97.60(1)°. Die Struktur konnte auf einen Wert von R = 0.086 verfeinert werden.

Der Komplex wird durch die Bindung von Kalium-Kationen, die als Template wirken, gebildet und besitzt zwei kryptandartige Einheiten, welche in der Lage sind, jeweils ein Kalium-Kationen zu binden. Zur Bildung dieses Komplexes koordinieren zwei Liganden **47**-H_6 an einen Tris(titandioxo)cluster. Dabei ist ein Ligand an der Oberseite und ein anderer an der Unterseite des Clusters koordiniert. Ein Kalium-Kation bindet an drei Imin-Stickstoffatome und an drei Brenzkatechin-Sauerstoffatome des ersten Liganden. Zusätzlich entsteht auch

eine Bindung zum zentralen Oxo-Atom des Clusters. Das zweite Kalium-Kation bindet auch an drei Brenzkatechin-Sauerstoffatome, aber nur an zwei Imin-Stickstoffatome des Liganden **47**-H_6. Die Ligandensphäre dieses Kalium-Kations wird im Festkörper durch die Koordination an ein Wassermolekül, welches als Brücke an ein weiteres Kalium-Kation gebunden ist, abgesättigt. Wegen der Templateffekte der großen Kalium-Kationen wird ein dreikerniger Titanoxocluster mit Ligand **47**-H_6 stabilisiert. Dabei entsteht ein passender Hohlraum für das Templat. Die fünf Brenzkatechinimine, welche mit ihren Imin-Stickstoffatomen ein Kalium-Kation koordinieren, besitzen Konformation **E** und die nicht koordinierende Einheit nimmt wie erwartet Konformation **D** an.[91,92]

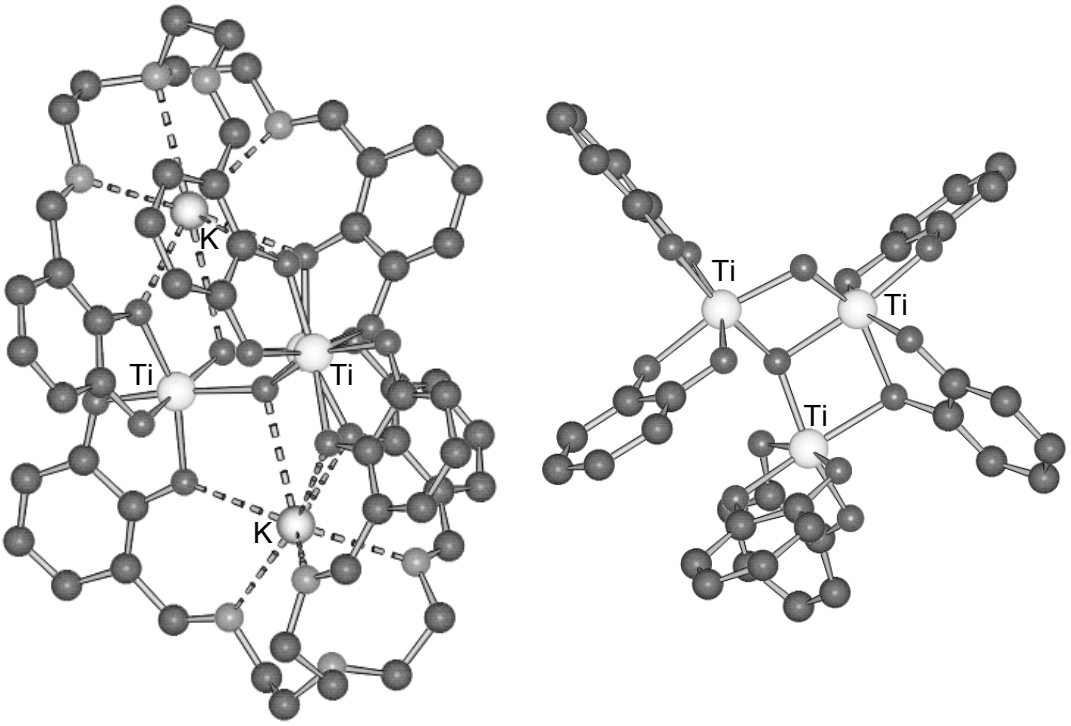


Abbildung 61: Festkörperstruktur des Dianions von Komplex $[(H_2O)K_2\subset\{(Ti_3O_2)(\mathbf{47})_2\}]^{2-}$ (links), rechts: zentrale Tris(titandioxo)cluster-Einheit von $[(Ti_3O_2)(\mathbf{47})_2]^{4-}$. Zur Vereinfachung wurden die H-Atome und DMF-Moleküle nicht abgebildet.

Zur Untersuchung des Kalium-Komplexes in Lösung werden 0.1 mg $K_2[K_2\subset\{(Ti_3O_2)(\mathbf{47})_2\}]$ in DMF-d_7 gelöst, um anschließend ^{1}H-NMR-Untersuchungen durchzuführen. Dabei zeigt sich, dass die Resonanzsignale der Ethyleneinheiten von Ligand **47**-H_6 nicht aufgelöst werden. Allerdings sind die Signale sowohl von den aromatischen Einheiten als auch von den Imin-Einheiten sehr aufschlussreich. Fünf der sechs Imin-Protonen kann man als Singuletts bei δ = 8.49, 8.42, 7.98, 7.60, 7.56 beobachten, wobei die Integration jeweils einem Proton entspricht. Das sechste Imin-Proton –C**H**=N wird wahrscheinlich durch den Lösungsmittelpeak von DMF-d_7 bei δ = 8.06 überlagert. Die aromatischen Protonen von $K_2[K_2\subset\{(Ti_3O_2)(\mathbf{47})_2\}]$

beobachtet man bei δ = 6.94 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 6.81 (d, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 6.63 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.56 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.49 (m, 2 H), 6.37 (m, 3 H), 6.26 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 6.18 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 5.98 (m, 5 H) und 5.67 (t, *J* = 8.3 Hz, 1 H). Dieses ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt, dass $K_2[K_2\subset\{(Ti_3O_2)(\mathbf{47})_2\}]$ die gleiche niedrige Symmetrie in Lösung besitzt, wie dies im Festkörper der Fall ist.

Lässt man eine ^{1}H-NMR-Probe der oligomeren Komplexe $\{K_2[Ti(\mathbf{47})]\}_n$ in DMF-d_7 mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen, so ändert sich sein Spektrum nicht. Verwendet man als Lösungsmittel allerdings DMSO-d_6, so ändert sich das Spektrum schon nach wenigen Stunden merklich (Abbildung 62).

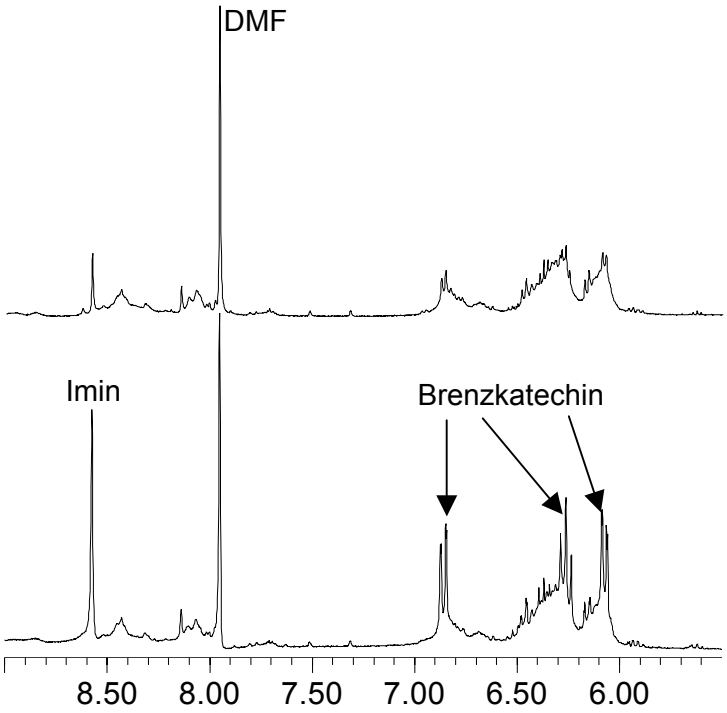


Abbildung 62: ^{1}H-NMR-Spektrum des oligomeren Komplexes $\{K_2[Ti(\mathbf{47})]\}_n$ (oben) in DMSO-d_6, unten: zwölf Stunden später.

Es lässt sich neben wenigen schwachen Signalen nur noch ein dominanter Signalsatz bei δ = 8.58 (s, Imin-H), 6.86 (d, *J* = 8.1 Hz), 6.27 (t, *J* =8.1 Hz), 6.08 (d, *J* = 8.1 Hz) beobachten. Das Spektrum ist jetzt viel strukturierter und kann somit auf keinen Fall einer unsymmetrischen Spezies wie $K_2[K_2\subset\{(Ti_3O_2)(\mathbf{47})_2\}]$ zugeschrieben werden. Zusätzlich zeigt die Verschiebung der Signale bei δ = 8.60 und 6.85, dass eine nach außen gerichtete Orientierung der Imin-Stickstoffe vorliegen muss (**D**). Hierbei kommt das Imin-Proton in die Nähe des freien Elektronenpaares des Brenzkatechinat-Sauerstoffatoms und erfährt dabei eine Tieffeldverschiebung. Ein ähnlicher Effekt wird für das aromatische Proton der Brenzkate-

chin-Einheit, das sehr nahe an dem Imin-Stickstoff lokalisiert ist, beobachtet. Wegen des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom unterliegt auch dieses Proton einer Tieffeldverschiebung. Anhand der Orientierung der Imin-Gruppen und der hohen Symmetrie der Komponenten ist anzunehmen, dass dieser Komplex die Struktur eines supramolekularen Tetraeders $K_8[Ti_4(\mathbf{47})_4]$ besitzt (Abbildung 63). Diese Annahme wird durch ESI-MS Untersuchungen (DMSO) unterstützt. Es lassen sich Peaks mit einem passenden Isotopenmuster, die eindeutig einem Komplex mit der Zusammensetzung $K_8[Ti_4(\mathbf{47})_4]$ zugeordnet werden können, beobachten. Man findet zum Beispiel charakteristische Signale bei einem Verhältnis von m/z = 796 $[M\text{-}3K]^{3-}$, 783 $[M\text{-}4K+H]^{3-}$, 771 $[M\text{-}5K+2H]^{3-}$, 588 $[M\text{-}4K]^{4-}$und 578 $[M\text{-}5K+H]^{4-}$.

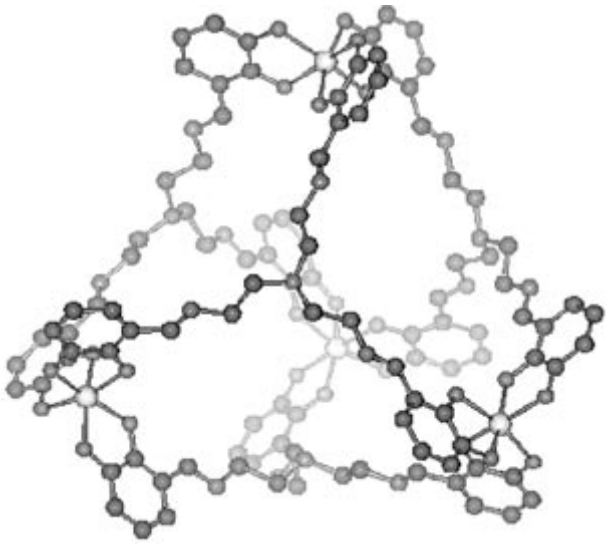
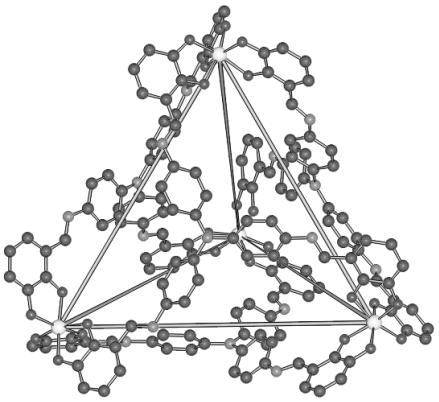


Abbildung 63: Ein mit Spartan O2 (MMFF) dargestelltes Modell des tetraedrischen Oktaanions $[Ti_4(\mathbf{47})_4]^{8-}$.

Untersuchungen in der Gasphase mittels ESI-MS (DMSO) zeigen Peaks mit einem passenden Isotopenmuster, die eindeutig einem Komplex mit der Zusammensetzung $K_8[Ti_4(\mathbf{47})_4]$ zugeordnet werden können. Man findet zum Beispiel charakteristische Signale bei einem Verhältnis von m/z = 796 $[M\text{-}3K]^{3-}$, 783 $[M\text{-}4K+H]^{3-}$, 771 $[M\text{-}5K+2H]^{3-}$, 588 $[M\text{-}4K]^{4-}$, 578 $[M\text{-}5K+H]^{4-}$.

Wirt-Gast-Chemie - Untersuchungen mit dem molekularen Tetraeder $Li_8[Ti_4(48)_4]$



Röntgenstruktur analytische Untersuchungen des molekularen Tetraeders $K_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ (Abbildung 56 und rechts) haben gezeigt, dass der Komplex einen riesigen Hohlraum besitzt. Er ist in der Lage, mindestens vier Kalium-Kationen und zwölf DMF-Moleküle in sich aufzunehmen, von denen jeweils drei an ein Kalium-Kation gebunden sind $[\{K(DMF)_3\}_4 \subset \{Tetraeder\}]^{4-}$. Von daher sollte es möglich sein, die im Innern gebundenen Kationen durch geeignete Gäste auszutauschen. Um dies zu überprüfen, werden vier potentielle Gäste verwendet (Abbildung 64), die in unterschiedlichen Konzentrationen zu einer Lösung des $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$-Komplexes gegeben werden.

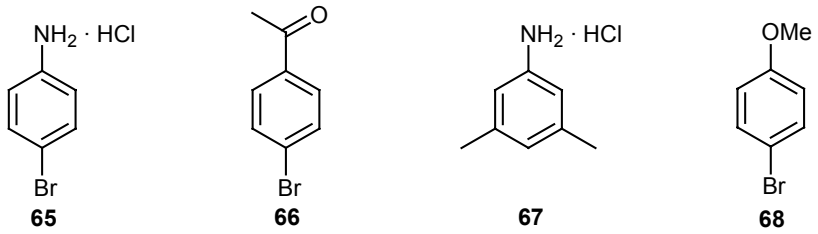


Abbildung 64: Verwendete potentielle Gäste für Komplex $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$.

Untersuchungen mit 4-Bromanilin • HCl 65

Um zu untersuchen, ob 4-Bromanilin • HCl **65** geeignet ist, vom Komplex $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ als Gast erkannt und in den Hohlraum aufgenommen zu werden, versetzt man Lösungen von Komplex $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ in DMSO-d_6 mit unterschiedlichen Mengen 4-Bromanilin • HCl **65**. Die ^{1}H-NMR-Spektren dieser Lösungen sind in Abbildung 65 dargestellt.

Man kann beobachten, dass sich bereits nach Zugabe eines Äquivalents von **65** sämtliche Signale des Tetraeders stark verbreitern. Dies liegt daran, dass es zu einem Austausch eines Lithium-Kations gegen ein 4-Bromaniliniumion kommt. Der Gast kann sich im Innern des Hohlraums zwischen den einzelnen Koordinationstellen hin und her bewegen. Aufgrund dieser Dynamik wird die Symmetrie des Tetraeders gebrochen. Bei Zugabe von zwei Äquivalenten des Gastes **65** erkennt man, dass die Signale bereits wieder schärfer werden. Nach Zugabe von vier Äquivalenten 4-Bromanilin • HCl **65** zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum annähernd die gleich scharfen Signale wie für den Komplex $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$. Dies liegt daran, dass nun die Symmetrie des molekularen Tetraeders wieder hergestellt ist. Auch nach

Zugabe eines Überschusses des Gastes **65** verändert sich das ^{1}H-NMR-Spektrum nicht mehr. Man kann somit davon ausgehen, dass Molekül **65** geeignet ist, als Gast in den molekularen Tetraeder, im Austausch gegen ein Lithium-Kation, aufgenommen zu werden.

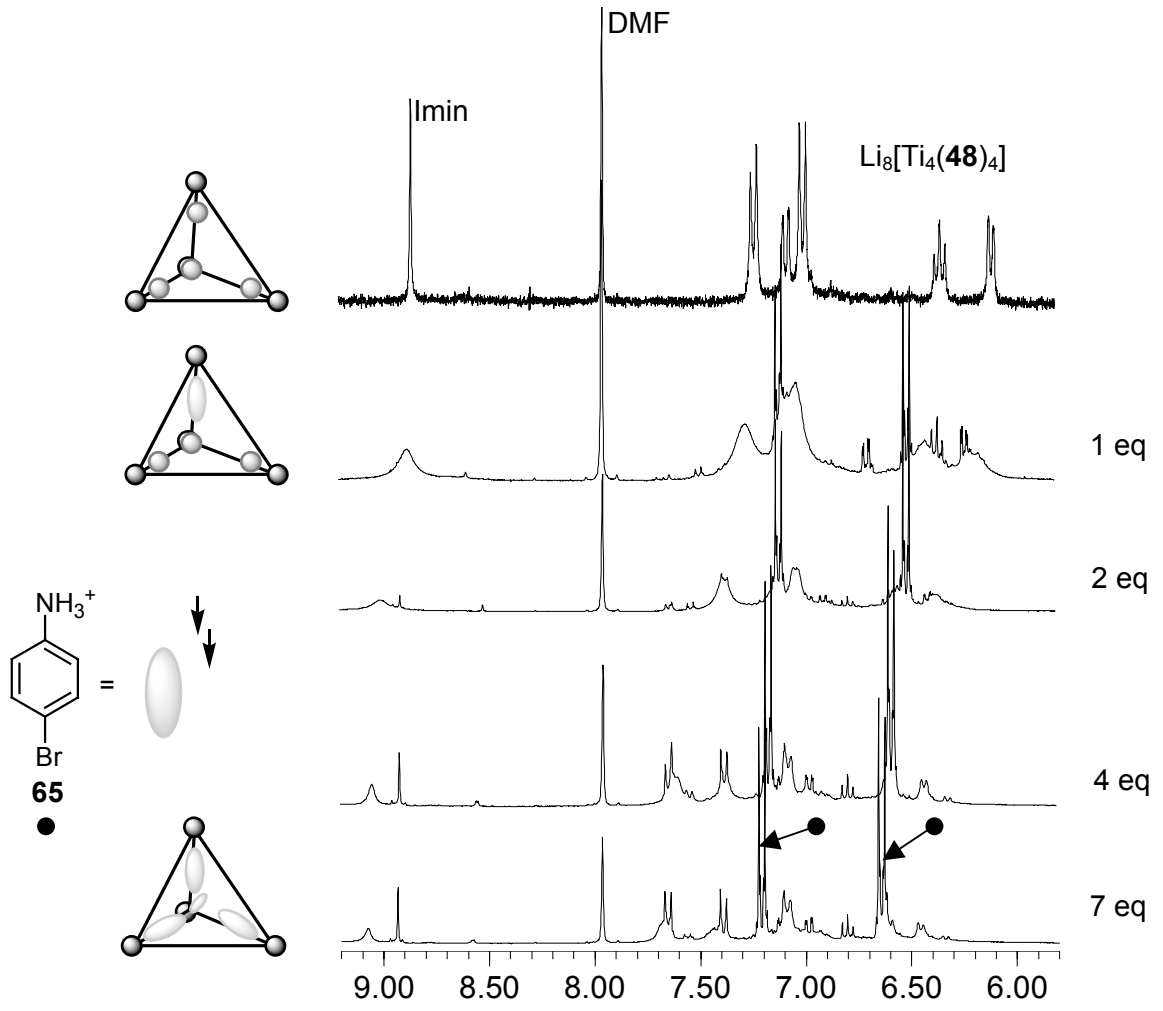


Abbildung 65: ^{1}H-NMR-Spektren in DMSO-d_6 von Komplex $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ mit unterschiedlichen Konzentrationen von 4-Bromanilin • HCl **65**.

Untersuchungen mit Bromacetophenon 66

Um dieses Ergebnis zu bestätigen, wird ein Kontrollversuch mit einem Molekül, das aufgrund seiner fehlenden Ladung nicht in der Lage sein sollte, gegen ein Lithium-Kation ausgetauscht zu werden, durchgeführt. Dazu wurde wieder der Komplex $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ in DMSO-d_6 gelöst und mit unterschiedlichen Konzentrationen an Bromacetophenon **66** versetzt. Im ^{1}H-NMR-Spektrum sieht man sehr gut, dass sich die Signale des molekularen Tetraeders bei

keiner der Konzentrationen des „Gastes“ **66** verändern. Man kann weder eine Verschiebung noch eine Verbreiterung der Signale beobachten (Abbildung 66). Dies bedeutet, dass die hohe Symmetrie des Tetraeders zu jedem Zeitpunkt erhalten bleibt. Es findet somit keine Wechselwirkung des molekularen Tetraeders $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ mit Bromacetophenon **66** statt. Das Molekül **66** wird also nicht als Gast toleriert.

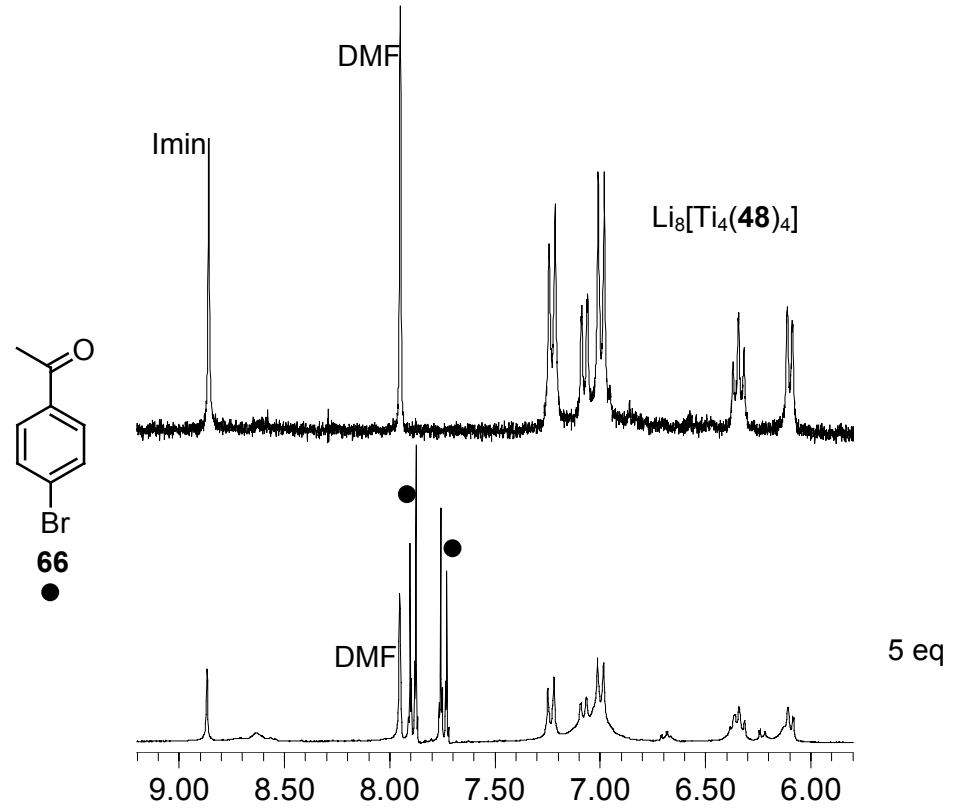


Abbildung 66: ^{1}H-NMR-Spektren in DMSO-d_6 von Komplex $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ mit unterschiedlichen Konzentrationen von Bromacetophenon **66**.

Untersuchungen mit 3,5-Dimethylanilin • HCl 67

Ein weiterer Kontrollversuch wurde mit Molekül 3,5-Dimethylanilin • HCl **67** durchgeführt. Das Molekül besitzt ebenfalls wie **65** eine positive Ladung und ist klein genug, um in den Hohlraum des Tetraeder zu passen. Auch hier wurde der Komplex $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ in DMSO-d_6 gelöst und mit unterschiedlichen Konzentrationen an 3,5-Dimethylanilin • HCl **67** versetzt. Die entsprechenden ^{1}H-NMR-Spektren dieser Lösungen sind in Abbildung 67 dargestellt. Im Spektrum kann man auch hier bereits nach Zugabe eines Äquivalents **67** eine Verbreiterung der Signale des Tetraeders $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ beobachten. Weitere Zugaben von Molekül **67** führen zu keiner weiteren Veränderung der Signale des Komplexes $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$. Dies kann dadurch erklärt werden, dass Gast **67** aufgrund seiner beiden Methyl-Gruppen zu groß ist. Die Reso-

nanzsignale der beiden Gruppen findet man für alle Konzentrationen des Gasts bei δ = 2.89 und 2.73 als scharfe Singuletts. Somit ist der molekulare Tetraeder nicht in der Lage, vier solcher Moleküle in seinen Hohlraum aufzunehmen. Deswegen kann die Symmetrie des Tetraeders nicht wieder hergestellt werden und somit bleiben die Signale breit.

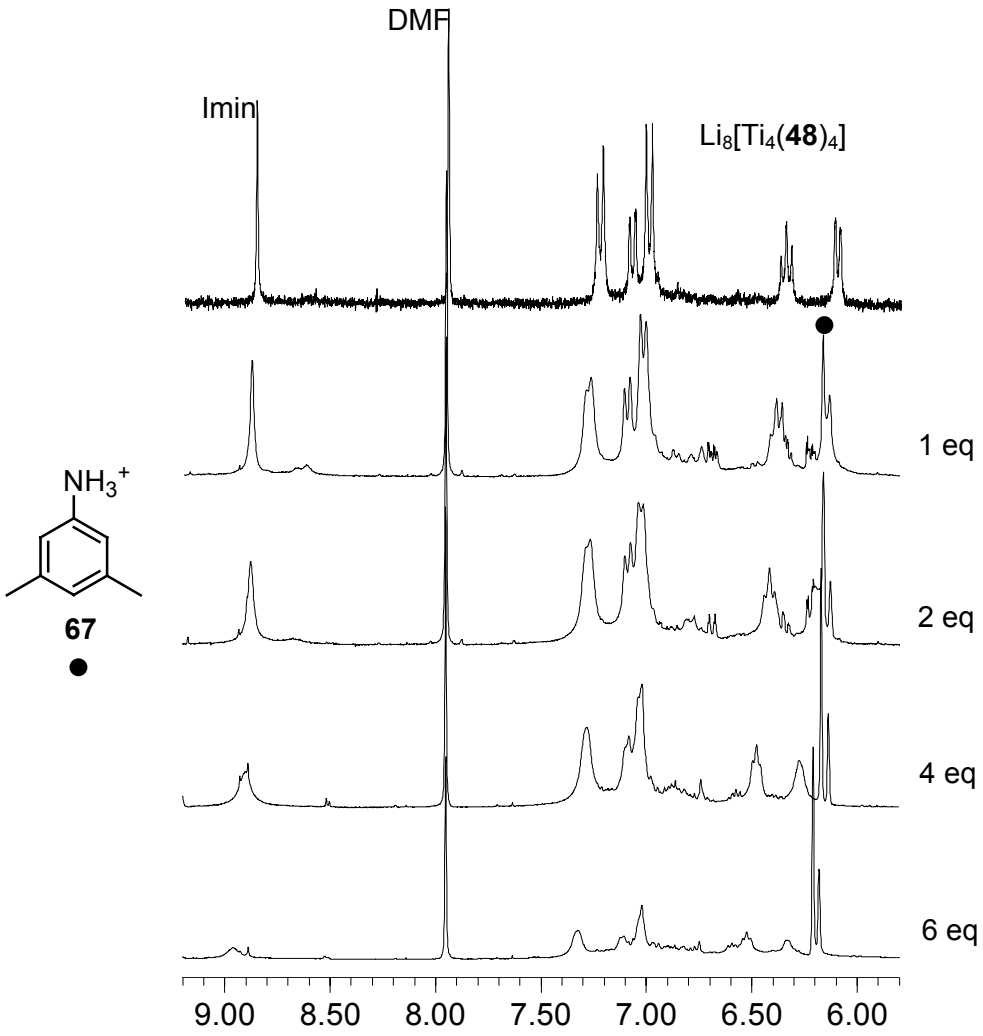


Abbildung 67: ^{1}H-NMR-Spektren in DMSO-d_6 von Komplex $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ mit unterschiedlichen Konzentrationen von 3,5-Dimethylanilin • HCl **67**.

Untersuchungen mit Bromanisol 68

Wirt-Gast-Untersuchungen mit Komplex $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ (Wirt) und Bromanisol **68** (Gast) zeigen, dass Verbindung **68** nicht als Gast angenommen wird. Sämtliche ^{1}H-NMR-Spektren in DMSO-d_6 bei unterschiedlichen Konzentrationen des Gastes weisen weder eine signifikante Verschiebung noch eine Verbreiterung sämtlicher Signale auf.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Darstellung und Charakterisierung molekularer Tetraeder, die aus unterschiedlichen Tris(brenzkatechinamid)-, Tris(brenzkatechinimin)- und Tris(brenzkatechinaryl)-Liganden gebildet wurden, beschrieben (Abbildung 46). Dabei konnte gezeigt werden, dass es mit einem Tris(brenzkatechinamid)-Liganden nur in Gegenwart eines geeigneten Templats zur Bildung eines solchen molekularen Tetraeders kommt.

Mit Ligand **48**-H_6 ist es gelungen, den ersten vierkernigen Tetraeder darzustellen, welcher in der Lage ist, Gäste in seinem Innern zu binden. Sein Hohlraum ist ausgesprochen groß und ist in der Lage, vier {$K(DMF)_3$}-Einheiten und zusätzlich noch drei DMF-Moleküle zu binden. Aus diesem Grund wurden mit Komplex $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ Wirt-Gast-Untersuchungen durchgeführt und es konnte gezeigt werden, dass es gelingt, die Lithium-Kationen gegen geeignete Gäste, wie z.B. **65** und **67**, auszutauschen.

Mit Hilfe des flexiblen C_3-symmetrischen Liganden **47**-H_6, $TiO(acac)_2$ und K_2CO_3 in DMF ist es gelungen, eine dynamische Bibliothek aus Metallkomplexen darzustellen. Ausgehend von dieser Bibliothek lassen sich die drei Koordinationsverbindungen $[Na\subset\{Ti(\mathbf{47})\}]^-$, $[(H_2O)K_2\subset\{(Ti_3O_2)(\mathbf{47})_2\}]^{2-}$ oder $[Ti_4(\mathbf{47})_4]^{8-}$ durch Zugabe von Templaten, Kristallisation oder Äquilibrierung in DMSO darstellen.

[1] Sämtliche Strukturanalysen dieser Arbeit wurden von Herrn Dr. R. Fröhlich am Institut für Organische Chemie der Universität Münster durchgeführt.

[2] Die Elektrospray-Ionisations Massenspektren (ESI) in Kapitel I wurden von Priv.-Doz. Dr. C. A. Schalley am Kekulé-Institut für Biochemie und Organische Chemie der Universität Bonn gemessen.

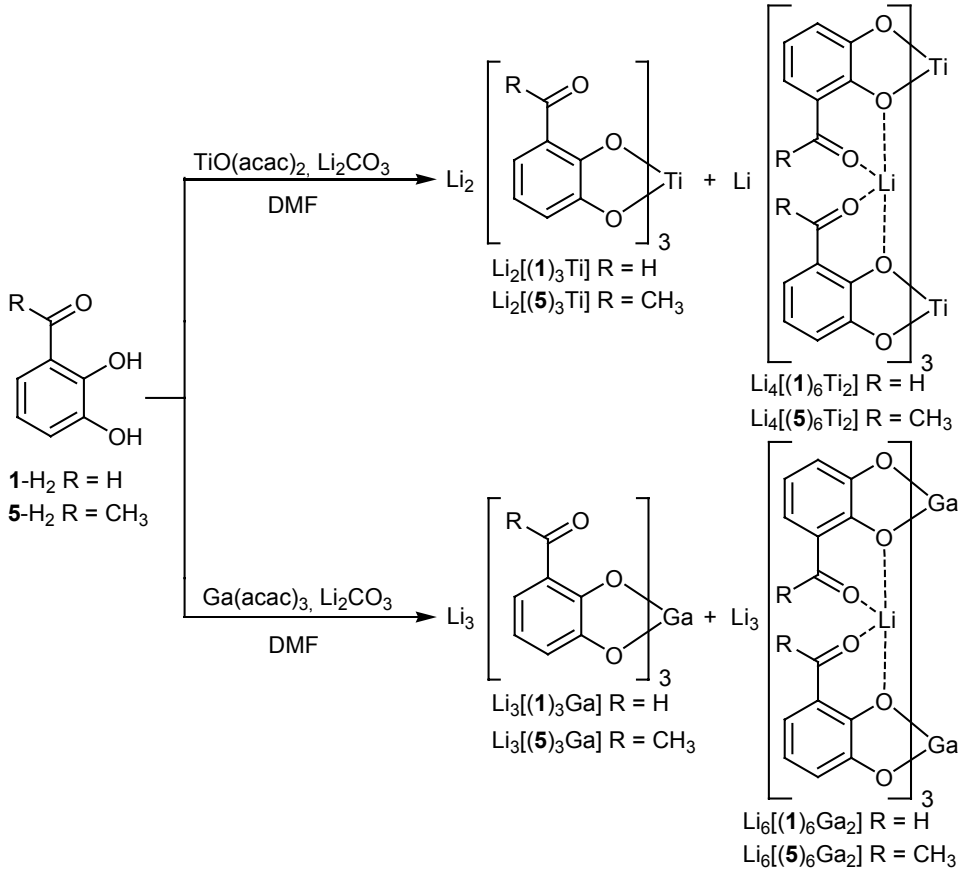
[3] Die Elektrospray-Ionisations Massenspektren (ESI) in Kapitel II und III wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Kappes von Dr. P. Weis am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe gemessen.

[4] Die CD-Spektren wurden von Prof. Dr. G. Raabe am Institut für Organische Chemie der RWTH-Aachen aufgenommen.

[5] Die DFT-Berechnungen wurden von Prof. Dr. J. Fleischhauer und Dr. Y. Wang am Institut für Organische Chemie der RWTH-Aachen durchgeführt.

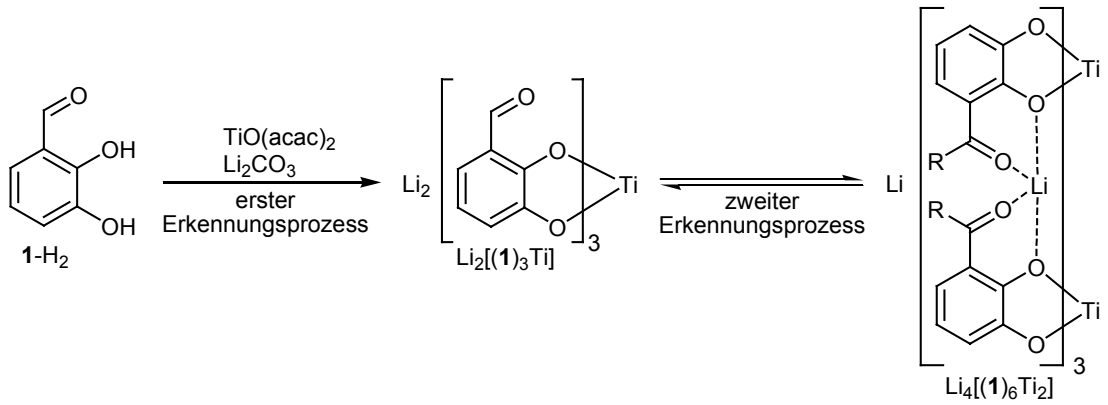
Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden hierarchische Selbstorganisationprozesse eines Mehrkomponentensystems studiert. Für die Untersuchungen wurden die beiden Liganden **1**-H_2 und **5**-H_2 verwendet, die jeweils mit Titan(IV)- und Gallium(III)ionen in Gegenwart von Lithium-Kationen umgesetzt wurden (Schema 28).



Schema 28: Darstellung der vier Komplexe als Monomer/Dimer-Gemische $Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]/Li_4[(\mathbf{1})_6Ti_2]$, $Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]/Li_6[(\mathbf{1})_6Ga_2]$, $Li_2[(\mathbf{5})_3Ti]/Li_4[(\mathbf{5})_6Ti_2]$, $Li_3[(\mathbf{5})_3Ga]/Li_6[(\mathbf{5})_6Ga_2]$.

Mittels Röntgenstrukturanalyse von Komplex $Li_4[(\mathbf{1})_6Ti_2]$ konnte gezeigt werden, dass die Komplexierung obiger Liganden **1**-H_2 und **5**-H_2 zu einem elf Komponenten System mit einer helicatartigen Struktur geführt hat. Die Aggregate sind dabei aus sechs Brenzkatechin-Liganden **1**-H_2 bzw. **5**-H_2, zwei Titan(IV)- (oder Gallium(III)-) Ionen und drei Lithium-Kationen aufgebaut. Die Anordnung der Komponenten ist ein Beispiel für einen hierarchischen Selbstorganisationsprozess ausgehend von einer starken Wechselwirkung zwischen den Metallionen und den Brenzkatechin-Einheiten und einer schwachen Bindung der Lithium-Kationen welche zu einer Dimerisierung führt (Schema 29).



Schema 29: Hierarchische Selbstorganisation eines dreifach Lithium-verbrückten helicatartigen Komplexes.

Die in Lösung vorliegenden Verhältnisse von Monomer/Dimer ließen sich über ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmen. Dabei hat sich gezeigt, dass die Bildung des Dimers dann bevorzugt wird, wenn:

a.) das Monomer eine hohe negative Ladung trägt, z.B. $[(\mathbf{1})_2Ga]^{3-} \leftrightarrow [(\mathbf{1})_2Ti]^{2-}$.
b.) die Carbonyleinheiten gute Donoren sind.
c.) das Lösungsmittel ein schlechter Donor ist, z.B. Methanol ↔ DMSO.

Die Studien der Zerfallswege der Komplexe mittels CID-Experimenten haben gezeigt, dass die zweikernigen Titan(IV)- und Gallium(III)-Komplexe auf eine unterschiedliche Art und Weise zerfallen. Im Falle der Titan(IV)-Komplexe wurde ein symmetrischer Zerfall und für die Gallium(III)-Komplexe ein asymmetrischer Zerfall beobachtet.

Mit diesen vorgestellten Systemen ist es möglich durch Variation verschiedener Bedingungen zwischen dem Monomer und dem Dimer hin und her zu schalten. Veränderungen der Seitenketten an der Carbonyleinheit sollten dazu führen, dass es noch gezielter möglich ist, zu entscheiden, ob Monomer oder Dimer vorliegen soll. Man hat sozusagen einen molekularen Schalter in Händen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden Koordinationsstudien mit linearen Bis(brenzkatechinimin)-Liganden, die durch Variation des Spacers unterschiedliche geometrische und elektronische Eigenschaften besitzen, durchgeführt (Abbildung 68).

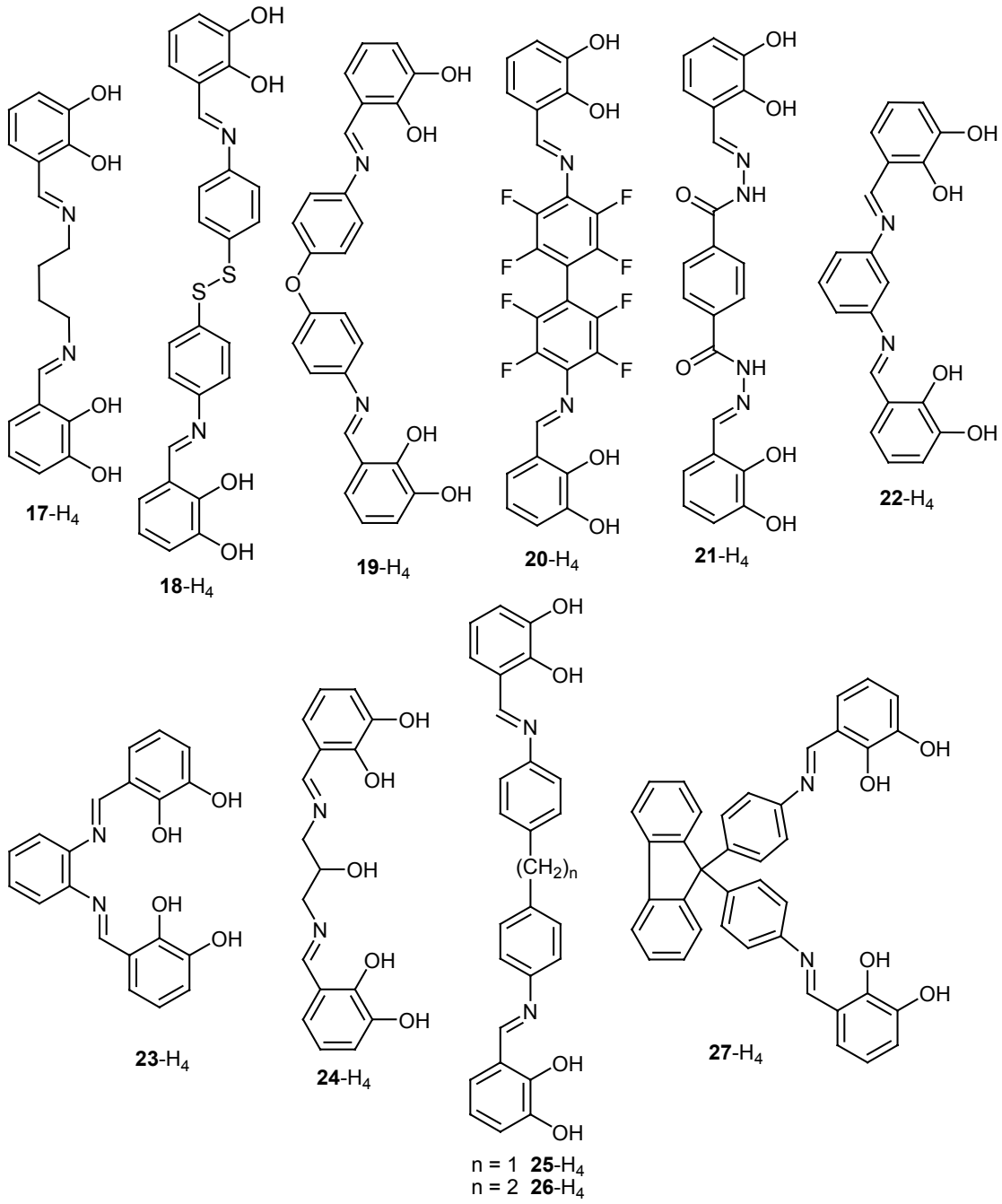
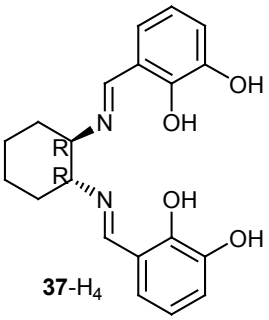


Abbildung 68: Liganden **17**-H_4 bis **27**-H_4.

Die Komplexierung von Ligand **37**-H_4 (Abbildung 69) mit Titan(IV)ionen führte, wie die Röntgenstrukturanalyse gezeigt hat, zur Bildung eines enantiomerenreinen Helicats.

Die Aufnahme eines CD-Spektrums dieser Verbindung und DFT-Berechnungen an einer vereinfachten Modellverbindung haben gezeigt, dass es möglich ist, ohne das Vorliegen einer Festkörperstruktur die Stereochemie einer Titan(IV)-Trisbrenzkatechinat-Komplexeinheit mit hoher Wahrscheinlichkeit zu bestimmen.



37-H_4

Abbildung 69: Ligand **37**-H_4.

Die Untersuchungen der zweikernigen Titan(IV)-Komplexe von Ligand **25**-H_4 und **26**-H_4 (Abbildung 71) führten zu der Erkenntnis, dass eine starre Verbindungseinheit in der Lage ist, die stereochemische Information der einen Komplexeinheit über eine Entfernung von mehr als 1 nm auf eine „Kontrolleinheit“ (hier: $(CH_2)_n$ n = 1, 2) zu übertragen. Diese „Kontrolleinheit“ wiederum bestimmt die Stereochemie der zweiten Komplexeinheit. Somit wird, als Ganzes gesehen, die stereochemische Information über eine Entfernung von über 2 nm übertragen (Abbildung 70).

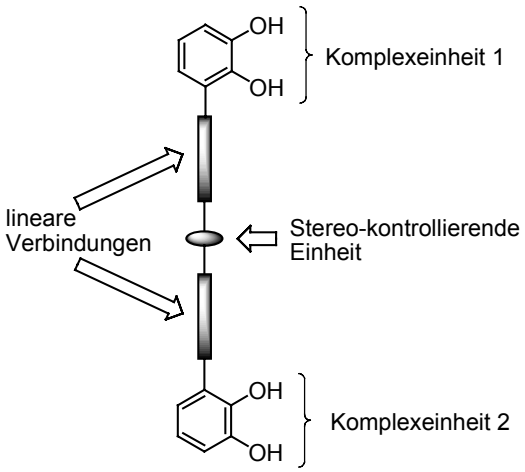


Abbildung 70: Schematische Darstellung eines Dikatecholat-Liganden mit starren linearen Verbindungen und einer kleinen stereo-kontrollierenden Einheit.

Ist die „Kontrolleinheit“ eine Methylengruppe, so entsteht das heterochirale meso-Helicat, während bei einer Ethylengruppe als „Kontrolleinheit“ das homochirale Helicat gebildet wird. Es konnte somit gezeigt werden, dass die dreidimensionale Struktur von Nanometer großen supramolekularen Aggregaten allein durch sehr kleine Einheiten kontrolliert werden kann. Dabei müssen geeignete starre Einheiten anwesend sein, welche die chirale Information über sehr große Entfernungen übertragen. Diese erworbene Kenntnis an diesen relativ

kleinen Systemen ist wichtig, um in zukünftigen Arbeiten in der Lage zu sein, die Bildung noch viel größere Aggregate zu steuern.[301]

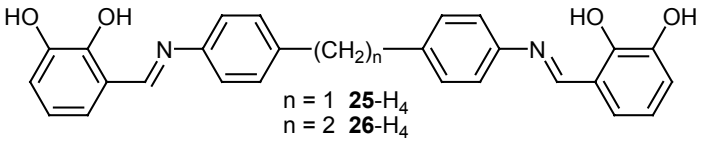


Abbildung 71: Die beiden Liganden **25**-H_4 und **26**-H_4.

Weiterhin wurde die Synthese von linearen Liganden auf der Basis von 2,2'-Bipyridin und Brenzkatechin als Koordinationsstellen beschrieben. Die Bipyridineinheit wurde dabei über eine Amid- (**35**-H_4) und eine Imin-Bindung (**40**-H_4) (Abbildung 72) mit zwei Brenzkatechin-Einheiten verknüpft.

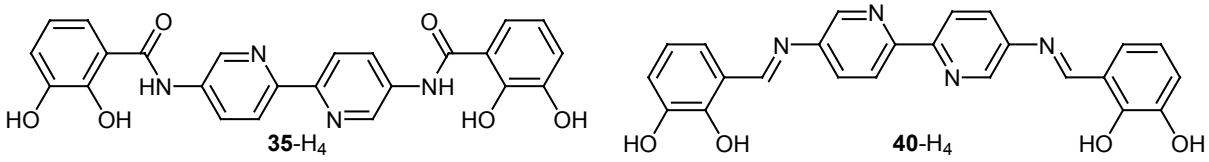


Abbildung 72: Die beiden Liganden **35**-H_4 und **40**-H_4.

Es hat sich gezeigt, dass die Imin-Bindung zur Darstellung eines heteronuklearen Komplexes nicht geeignet ist, da sie während der Komplexierung einer Hydrolyse unterliegt. Experimente haben ergeben, dass die Komplexierung der Brenzkatechin-Einheiten mit Titan(IV)ionen die Imin-Bindungen labilisiert, wodurch sie besser nukleophil angegriffen werden kann.

Koordinationsstudien mit Ligand **40**-H_4 haben gezeigt, dass durch Wahl geeigneter Metallionen eine gezielte Ansteuerung der Bindungsstellen möglich ist. So ist es nicht nur gelungen die beiden homonuklearen Komplexe $[Zn(\mathbf{35})_3]^{2+}$ und $[Ti_2(\mathbf{35})_3]^{4-}$ darzustellen, sondern auch den heteronuklearen dreikernigen Komplex $[ZnTi_2(\mathbf{35})_3]^{2-}$.

Die verwendeten Metallionen Titan(IV) und Zn(II) sind nur eine kleine Auswahl aus der Vielzahl einsetzbarer Metall-Kationen, so dass neben der Erweiterung des Ligandstranges auch eine Erweiterung in Bezug auf die Komplex-Kationen möglich ist. Dies ist besonders in Hinblick auf den Aufbau molekularer und supramolekularer Funktionseinheiten von Bedeutung.

Die Verwendung von Liganden mit einer C_3-Symmetrie ist ein bekanntes Konzept, um vierkernige $[M_4(Ligand)_4]$-Komplexe zu erhalten.[81,85] Daher wurden in dieser Arbeit C_3-

symmetrische a.) Tris(brenzkatechinamid)-, b.) Tris(brenzkatechinimin)- und c.) Tris(brenzkatechinaryl)-Liganden dargestellt (Abbildung 73) und deren Ti(IV)-Metallkomplexe untersucht.

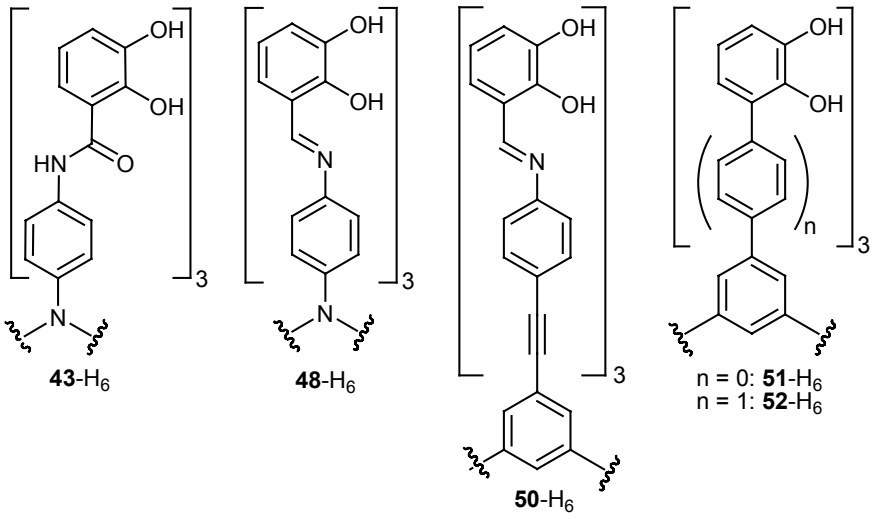


Abbildung 73: C_3-symmetrische Liganden **43**-H_6, **48**-H_6, **50**-H_6-**52**H_6.

Es ist zum ersten Mal gelungen mit Ligand **48**-H_6 (Abbildung 74, links) einen vierkernigen molekularen Tetraeder aufzubauen, der groß genug ist, um Gäste in seinem Innern binden zu können. Röntgenstrukturanalysen des Komplexes (Abbildung 74, rechts) haben gezeigt, dass der Hohlraum Platz für vier {K(DMF)$_3$}-Einheiten und weitere zwei DMF-Moleküle bietet.

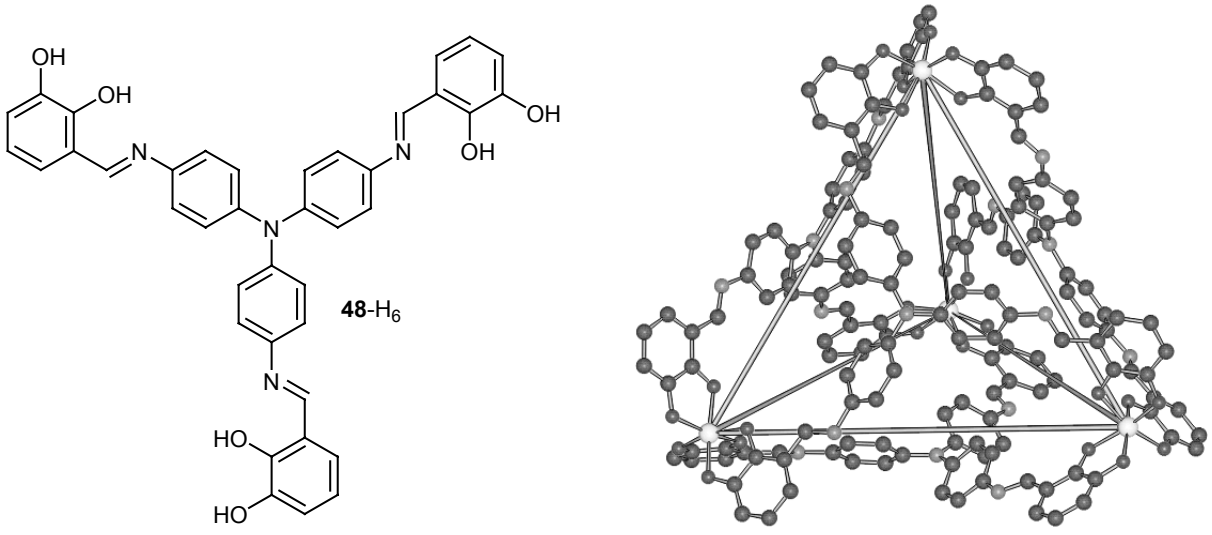


Abbildung 74: Ligand **48**-H_6 und Kristallstruktur von Komplex $K_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$.

Untersuchungen der Wirt-Gast-Chemie mit dem molekularen Tetraeder $Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$ haben gezeigt, dass mittels geeigneter Gäste ein vollständiger Austausch der Li^+-Gegenionen gegen positiv geladene Moleküle, wie z.B. Bromanilinium, möglich ist.
Die Darstellung eines molekularen Tetraeders mit dem Tris(brenzkatechinamid)-Liganden **43**-H_6 (Abbildung 75, links) gelingt nur ein Anwesenheit eines Templats geeigneter Größe, welches den entstandenen Hohlraum auszufüllen vermag.

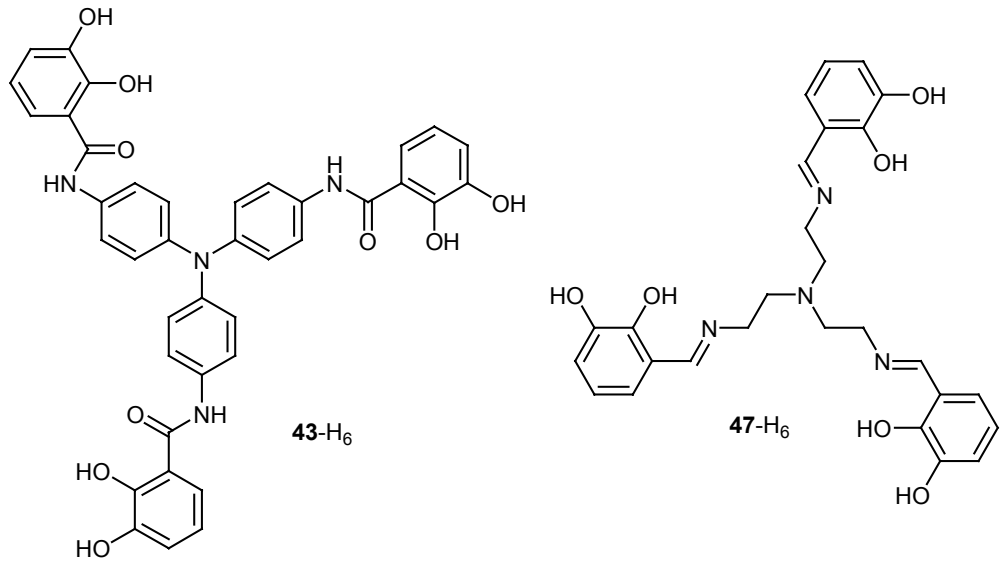
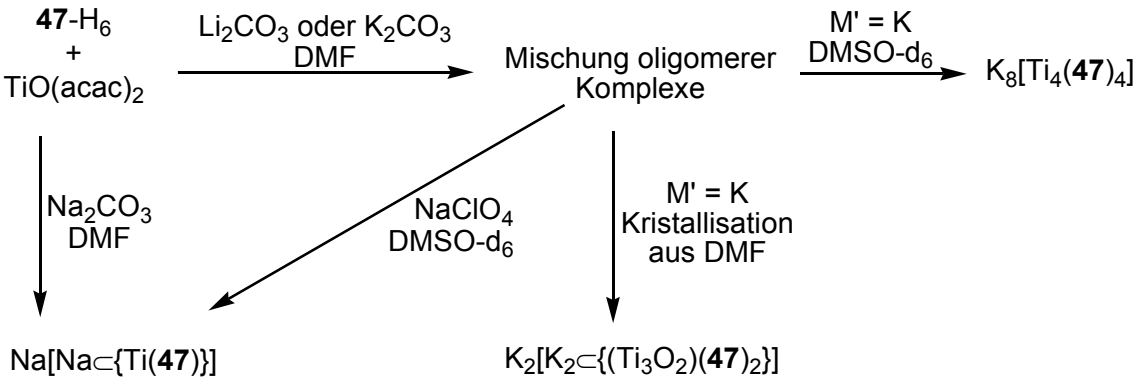


Abbildung 75: Die beiden C_3-symmetrischen Liganden **43**-H_6 und **47**-H_6.

Es konnte gezeigt werden, dass man mit dem flexiblen Liganden **47**-H_6 (Abbildung 75, rechts) in der Lage ist, eine dynamische Bibliothek aus Metallkomplexen zu erhalten. Allein durch die Zugabe von Templaten, durch Kristallisation oder durch Äquilibrierung in DMSO lassen sich die drei Koordinationsverbindungen $[Na\subset\{Ti(\mathbf{47})\}]^-$, $[(H_2O)K_2\subset\{(Ti_3O_2)(\mathbf{47})_2\}]^{2-}$ oder $[Ti_4(\mathbf{47})_4]^{8-}$ erhalten (Schema 30).



Schema 30: Schematische Darstellung einer Koordinationsstudie mit Ligand 47-H_6.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Chemikalien

Für die Synthese wurden Chemikalien der Firmen Fluka und Aldrich Chemical Co. verwendet.

Arbeitstechniken

Für Reaktionen mit feuchtigkeits- und/oder sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden Lösungsmittel verwendet, die nach den Standardverfahren getrocknet und mittels Durchleiten von Stickstoff desoxygeniert wurden. Lösungsmittel der Qualitätsstufen „zur Analyse“, „für die Spektroskopie“ und „für die HPLC“ wurden direkt eingesetzt. Das verwendete Wasser wurde vorher durch ein Wasseraufbereitungssystem der Firma Millipore deionisiert. Das verwendete DMF (abs., über Molsieb) wurde von der Firma Fluka bezogen. Die Lösungsmittel für ^{1}H-, ^{7}Li-, ^{13}C- bzw. ^{23}Na-NMR Analyse waren deuteriert.

Alle Reaktionen mit feuchtigkeits- und/oder luftempfindlichen Substanzen wurden unter Verwendung von Stickstoff als Inertgas durchgeführt.

Die chromatographische Reinigung der Metallkomplexe wurde an Sephadex® LH-20 der Firma Fluka durchgeführt.

Chromatographie

Zur Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelplatten der Firma Merck verwendet (Kieselgel 60 F254). Die Detektion erfolgte unter UV-Licht der Wellenlänge 254 nm.
Bei säulenchromatographischen Trennungen wurde Kieselgel 60 (Korngröße: 0.040 – 0.064 mm) der Firma Merck eingesetzt. Die verwendeten Eluentien sind angegeben.
Metallkomplexe wurden an Sephadex LH 20 der Firma Fluka gereinigt. Als Eluent wurde dabei Methanol verwendet.

Analysemethoden

Kernresonanzspektroskopie

Die ^{1}H-, ^{7}Li-, ^{13}C-, und ^{23}Na-NMR-Spektren wurden mit folgenden Geräten gemessen:
Bruker AM-400, Bruker DRX-500, Varian Gemini 300, Mercury 300, Varian Inova 400, Varian Unity 500.

^{1}H-NMR-Spektroskopie: Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben. Als interner Standard für die chemische Verschiebung diente Tetramethylsilan (δ = 0) oder die Restprotonensignale des jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittels. Ferner sind die Spinmultiplizitäten, die Kopplungskonstanten *J* in Hertz (Hz), sowie die durch Integration ermittelten Protonenzahlen, angegeben.
Für die Spinmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet : s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, m = Multiplett, br = breit

^{13}C-NMR-Spektroskopie: Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben. Als interner Standard dienten die ^{13}C-Resonanzsignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel. Alle ^{13}C-NMR-Spektren wurden breitbandprotonenentkoppelt gemessen. Mit Hilfe von 135°- und 90°-DEPT-Messungen wurde der Substitutionsgrad der Kohlenstoffatome zugeordnet und soweit möglich angegeben (CH_3, CH_2, CH, C).

Infrarot-Spektroskopie

Die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgten mit einem IFS 88 Fourrier-Transform-IR-Spektrometer der Firma Bruker sowie mit einem Perkin/Elmer FT/IR 1750 (kristalline Substanzen in KBr-Drift).

Massenspektrometrie

Elektronenionisations-Massenspektren (EI-MS) (70 eV) wurden mit einem Finnigan MAT MS 90 Spektrometer aufgenommen. Angegeben sind die relativen Intensitäten der Signale, bezogen auf den Basispeak.
FAB-MS wurden unter Verwendung von CsI als Ionenquelle und 3-Nitrobenzylalkohol (3-NBA) als Matrix aufgenommen.
Die Elektrospray-Ionisations-Massenspektren (ESI) wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Kappes von Dr. P. Weis am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe an einem BRUKER FTMS BIO-APEX Massenspektrometer bei einer Feldstärke von 7 T und am Institut für Biochemie und Organische Chemie in Bonn an einem BRUKER APEX IV FT-ICR Massenspektrometer im Arbeitskreis von Priv.-Doz. Dr. C. Schalley gemessen.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurde in einem Verbrennungsautomaten CHN-O-Rapid der Firma Heraeus gemessen. Es werden die berechneten und gemessenen Werte zusammen mit der Summenformel angegeben.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden an einem Büchi Schmelzpunktmessgerät 540 bestimmt und sind nicht korrigiert.

UV-Spekroskopie

Die UV-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda 2 - UV/VIS-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Angegeben sind die Wellenlängen der Maxima der Absorptionskurve und das verwendete Lösungsmittel.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. R. Fröhlich am Institut für Organische Chemie der Universität Münster durchgeführt.

Synthesevorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Iminen

Methode 1:

Zwei bzw. drei Äquivalente 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2 werden mit einem Äquivalent Diamin bzw. Triamin in Ethanol für 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Methode 2:

Zwei bzw. drei Äquivalente 2,3-Dihydroxybenzaldehyd und ein Äquivalent Diamin bzw. Triamin werden in Methanol gelöst. Man lässt die Reaktionsmischung zur Vervollständigung der Reaktion 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Ti-Komplexen

Für zweikernig dreisträngige Komplexe:

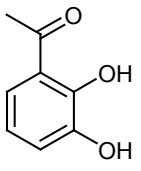
Drei Äquivalente Ligand, zwei Äquivalente Titanylacetylacetonat ($TiO(acac)_2$) und zwei Äquivalente Base (M_2CO_3) (M = Li, Na, K) werden in DMF über Nacht gerührt. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Feststoff muss nicht weiter gereinigt werden.

Für molekulare M_4L_4-Tetraeder:

Ein Äquivalent Ligand, ein Äquivalent Titanylacetylacetonat ($TiO(acac)_2$) und ein Äquivalent M_2CO_3 (M = Li, Na, K) werden in DMF über Nacht gerührt. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Feststoff muss nicht weiter gereinigt werden.

Ligandensynthese zu Kapitel I

Ligand 5-H_2



5-H_2

498.5 mg (3.0 mmol, 1 eq) 2,3-Dimethoxybenzaldehyd **2** werden unter Stickstoffatmosphäre in Diethylether gelöst und auf -78°C abgekühlt. Dazu gibt man langsam 72.5 mg (3.3 mmol, 3.3 eq) einer 5% igen Lösung von Methyllithium in Hexan. Die Reaktionsmischung wird nach drei Stunden mit einer leicht sauren Methanol/Wasser-Mischung hydrolysiert. Man entfernt unter vermindertem Druck das Lösungsmittel und erhält in einer quantitativen Ausbeute 1-(2,3-Dimethoxyphenyl)ethanol **3**.

Ausbeute: 546.7 mg (3.0 mmol, quantitativ) als schwach gelber Feststoff.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7.12 (t, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.04 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1 H), 6.91 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1 H), 5.20 (q, *J* = 6.4 Hz, 1 H), 3.95 (s, 3 H), 3.92 (s, 3 H), 1.56 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H).

510.2 mg (2.8 mmol, 1 eq) 1-(2,3-Dimethoxyphenyl)ethanol **3** werden in Aceton gelöst und mit 0.5 ml einer schwefelsauren Natriumdichromat-Lösung (*Jones-Reagens*) versetzt. Zur Herstellung dieser Lösung versetzt man 100 mg Natriumdichromat mit 0.3 ml Wasser und 136 mg konzentrierter Schwefelsäure. Das Ganze wird anschließend mit Wasser auf 0,5 ml aufgefüllt. Man lässt die Reaktionsmischung drei Stunden rühren, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert das Produkt zweimal mit je 20 ml Diethylether. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Hexan/Essigester 5:1 chromatographiert und man erhält in einer 75% igen Ausbeute 2,3-Dimethoxyacetophenon **4**.

Ausbeute: 378.4 mg (2.1 mmol, 75%) als schwach gelber Feststoff.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7.12 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.08 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1 H), 6.89 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1 H), 4.03 (s, 3 H), 3.79 (s, 3 H), 1.60 (s, 3 H).

Zur Entschützung versetzt man 270.3 mg (1.5 mmol, 1 eq) 2,3-Dimethoxyacetophenon **4**, gelöst in Dichlormethan, unter Eiskühlung mit 0.45 ml (4.5 mmol, 3 eq) Bortribromid. Man lässt die Reaktionsmischung über Nacht rühren, hydrolysiert mit Methanol und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das Rohprodukt wird zur Entfernung des Borsäureesters mehrmals mit Methanol versetzt und wieder getrocknet. So erhält man in einer quantitativen Ausbeute 2,3-Dihydroxyacetophenon **5**-H_2.

Ausbeute: 228.2 mg (1.5 mmol, quantitativ) als schwach grüner Feststoff.

Schmelzpunkt: 141°C.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 12.01 (s, 1 H), 9.40 (s, 1 H), 7.35 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 1 H), 7.05 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 1 H), 6.77 (t, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 2.62 (s, 3 H).

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3280, 1634, 1584, 1472, 1434, 1387, 1320, 1255, 1178, 1085, 1026, 897, 826, 790, 738, 677, 617.

CHN-Elementaranalyse (%): ($C_8H_8O_3$)

Ber.: C: 63.16 H: 5.30.

Gef.: C: 62.99 H: 5.44.

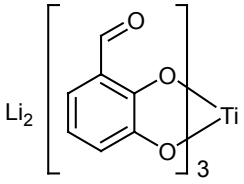
Komplexsynthesen zu Kapitel I

$Li_2[(1)_3Ti]$ / $Li_4[(1)_6Ti_2]$

124.3 mg (0.9 mmol, 3 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 78.6 mg (0.3 mmol, 1 eq) $TiO(acac)_2$ und 22.2 mg (0.3 mmol, 1 eq) Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) werden über Nacht in 25 ml DMF gerührt. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 195.7 mg (0.3 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

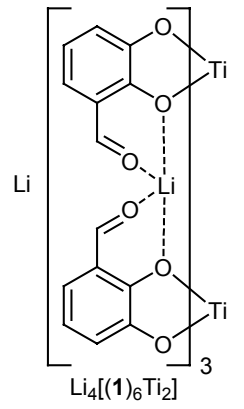
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = Monomer: 10.09 (s, 3 H), 6.69 (dd, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 3 H), 6.36 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 6.23 (dd, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 3H).



$Li_2[(\mathbf{1})_3Ti]$

^{1}H-NMR (CD_3OD, 300 MHz): δ = Monomer (Hauptprodukt): 10.20 (s, 3H), 6.97 (dd, *J* = 6.4, 2.5 Hz, 3 H), 6.59-6.51 (m, 6 H); Dimer (Nebenprodukt): 8.74 (s, 6 H), 6.89 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 6 H), 6.77 (t, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.59-6.51 (m, 6 H).

^{1}H-NMR (THF-d_8, 300 MHz): δ = Monomer (Nebenprodukt): 9.68 (s, 3 H), 6.75 (d, *J* = 6.9 Hz, 3 H), die beiden anderen Peaks werden von Signalen des Dimers überlagert; Dimer (Hauptprodukt): 8.55 (s, 6 H), 6.56 (dd, *J* = 7.4, 1.5 Hz, 6 H), 6.47 (t, *J* = 7.4 Hz, 6 H), 6.34 (dd, *J* = 7.4, 1.5 Hz, 6 H).



$Li_4[(\mathbf{1})_6Ti_2]$

^{1}H-NMR (D_2O, 400 MHz): δ = Monomer: 9.88 (s, 3 H), 6.96 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 3 H), 6.63 (t, *J* = 7.7 Hz, 3 H), 6.58 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 3 H).

^{1}H-NMR (Aceton-d_6, 300 MHz): δ = Dimer: 8.72 (s, 6 H), 6.79 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 6 H), 6.65 (t, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.47 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 6 H).

^{7}Li-NMR (THF-d_8, 500 MHz): δ = Im Dimer gebunden: 1.82 (s); solvatisiert: 0.41 (s).

^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 75 MHz): δ = 162.8 (CH), 161.3 (C), 153.3 (C), 118.8 (C), 116.9 (CH), 114.0 (CH), 113.1 (CH).

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 1663, 1592, 1550, 1449, 1406, 1253, 1206, 747, 668, 592, 528.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{21}H_{12}Li_2O_9Ti) \bullet 2\ (C_3H_7NO) \bullet 2\ H_2O$

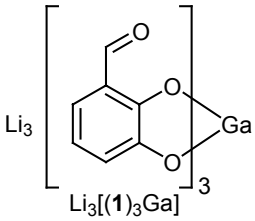
Ber.: C: 49.71	H: 4.64	N: 4.29.
Gef.: C: 50.02	H: 4.44	N: 4.45.

$Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$ / $Li_6[(\mathbf{1})_6Ga_2]$

82.9 mg (0.6 mmol, 3 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 73.4 mg (0.2 mmol, 1 eq) $Ga(acac)_3$ und 22.2 mg (0.3 mmol, 1.5 eq) Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) werden über Nacht in 25 ml DMF gerührt. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 121.6 mg (0.2 mmol, quantitativ) als gelber Feststoff.

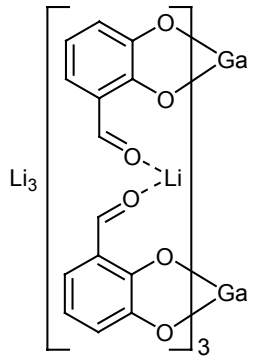
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = Monomer (Hauptprodukt): 10.06 (s, 3 H), 6.49 (dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, 3 H), 6.35-6.27 (m, 6 H); Dimer (Nebenprodukt): 8.53 (s, 6 H), 6.35-6.27 (m, 12 H), 6.12 (t, *J* = 7.7 Hz, 6 H).



$Li_3[(\mathbf{1})_3Ga]$

^{1}H-NMR (D_2O, 300 MHz): δ = Monomer (Nebenprodukt): 9.92 (s, 3 H), 6.77 (d, *J* = 8.1 Hz, 3 H), ein Peak wird von einem Signal des Dimers überlagert, 6.41 (t, *J* = 8.1 Hz, 3 H); Dimer (Hauptprodukt): 8.48 (s, 6 H), 6.69-6.62 (m, 12 H), 6.51 (t, *J* = 7.7 Hz, 6 H).

^{1}H-NMR (CD_3OD, 300 MHz): δ = Monomer (Nebenprodukt): zu geringe Signalintensitäten; Dimer (Hauptprodukt): 8.60 (s, 6 H), 6.69 (dd, *J* = 6.7, 2.5 Hz, 6 H), 6.46-6.40 (m, 12 H).



$Li_6[(\mathbf{1})_6Ga_2]$

^{7}Li-NMR (DMSO-d_6, 500 MHz): δ = Im Dimer gebunden: 1.58 (s); solvatisiert: -0.65 (s).

^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 75 MHz): δ = 191.3 (CH), 159.2 (C), 157.3 (C), 120.3 (C), 118.4 (CH), 115.3 (CH), 114.9 (CH).

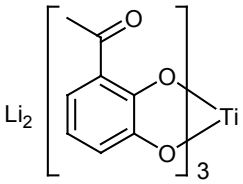
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3412, 1658, 1588, 1545, 1446, 1412, 1255, 789, 659, 532.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{21}H_{12}Li_3O_9Ga) \bullet (C_3H_7NO) \bullet 2\ H_2O$

Ber.: C: 47.41	H: 3.81	N: 2.30.
Gef.: C: 47.52	H: 3.98	N: 2.49.

$Li_2[(5)_3Ti]$ / $Li_4[(5)_6Ti_2]$

136.9 mg (0.9 mmol, 3 eq) 2,3-Dihydroxyacetophenon, 78.6 mg (0.3 mmol, 1 eq) $TiO(acac)_2$ und 22.2 mg (0.3 mmol, 1 eq) Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) werden über Nacht in 25 ml DMF gerührt. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

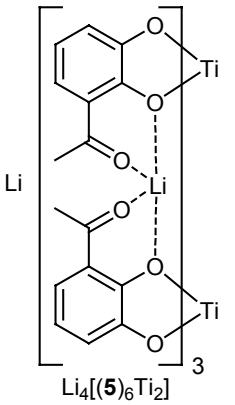


$Li_2[(\mathbf{5})_3Ti]$

Ausbeute: 224.5 mg (0.3 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

^{1}H-NMR (CD_3OD, 400 MHz): δ = Monomer (Nebenprodukt): 6.99 (m, 3 H), 6.45 (m, 6 H), 2.61 (s, 9 H); Dimer (Hauptprodukt): 7.10 (m, 6 H), 6.56 (m, 12 H), 1.87 (s, 18 H).

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3429, 1654, 1592, 1430, 1294, 1255, 1217, 910, 844, 717, 534.



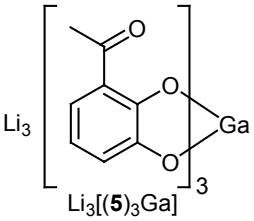
$Li_4[(\mathbf{5})_6Ti_2]$

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{24}H_{18}Li_2O_9Ti) \bullet 2\ (C_3H_7NO) \bullet 5\ H_2O$

Ber.: C: 48.14	H: 5.66	N: 3.74.
Gef.: C: 48.43	H: 5.19	N: 3.64.

$Li_3[(5)_3Ga]$ / $Li_6[(5)_6Ga_2]$

91.3 mg (0.6 mmol, 3 eq) 2,3-Dihydroxyacetophenon, 73.4 mg (0.2 mmol, 1 eq) $Ga(acac)_3$ und 22.2 mg (0.3 mmol, 1.5 eq) Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) werden über Nacht in 25 ml DMF gerührt. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

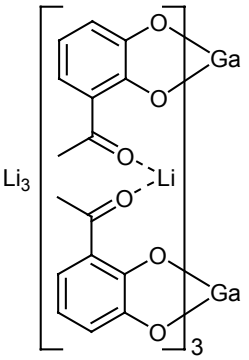


$Li_3[(\mathbf{5})_3Ga]$

Ausbeute: 155.4 mg (0.2 mmol, quantitativ) gelber Feststoff.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = Monomer (Nebenprodukt): 6.80-6.70 (m, 3 H), 6.53-6.44 (m, 3 H), 6.22-6.19 (m, 3 H), 2.60 (br, 3 H); Dimer (Hauptprodukt): 6.59 (d, *J* = 8.0 Hz, 6 H), 6.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 6 H), 6.14 (t, *J* = 8.0 Hz, 6 H), 1.74 (s, 18 H).

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3456, 1651, 1592, 1552, 1439, 1305, 1269, 1220, 906, 734, 705.



$Li_6[(\mathbf{5})_6Ga_2]$

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{24}H_{18}Li_3O_9Ga) \bullet 2\ (C_3H_7NO) \bullet 5\ H_2O$

Ber.: C: 46.36	H: 5.45	N: 3.60.
Gef.: C: 46.51	H: 5.02	N: 3.12.

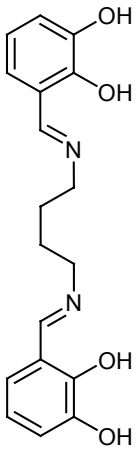
Ligandensynthese zu Kapitel IIa

Ligand 17-H_4

Synthese nach Methode 2

88.2 mg (1.0 mmol) 1,4-Diaminobutan **6**.
276.2 mg (2.0 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2.

Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit eiskaltem Methanol gewaschen.



17-H_4

Ausbeute: 305.4 mg (0.93 mmol, 93%) als gelber Feststoff.
Schmelzpunkt: Zersetzung bei 199°C.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 13.77 (br, 2 H), 8.86 (br, 2 H), 8.51 (s, 2 H), 6.84 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 2 H), 6.82 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 2 H), 6.62 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 3.65 (m, 4 H), 1.73 (m, 4 H).
^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 75 MHz): δ = 166.6 (CH), 153.1 (C), 146.6 (C), 122.2 (CH), 118.1 (C), 117.8 (CH), 117.6 (CH), 56.9 (CH_2), 28.4 (CH_2).
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 328.0 (28) $[M]^+$, 190.7 (100).
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3216, 1641, 1546, 1514, 1457, 1398, 1358, 1237, 1191, 1163, 747, 723.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{18}H_{20}N_2O_4$)

Ber.: C: 65.84	H: 6.14	N: 8.53.
Gef.: C: 65.35	H: 6.16	N: 8.48.

Ligand 18-H_4

Synthese nach Methode 2

248.4 mg (1.0 mmol) Bis-(4-aminophenyl)-disulifid **7**.
276.2 mg (2.0 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2.

Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen.

Ausbeute: 464.2 mg (0.95 mmol, 95%) als roter Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 205°C.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 12.94 (br, 2 H), 9.24 (br, 2 H), 8.93 (s, 2 H), 7.64 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H), 7.47 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H), 7.10 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 6.96 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 6.80 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H).

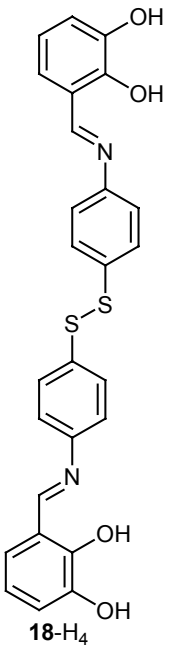
^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 75 MHz): δ = 164.1 (CH), 149.2 (C), 147.5 (C), 145.5 (C), 133.9 (C), 128.9 (CH), 122.7 (CH), 122.4 (CH), 119.3 (C), 119.1 (CH), 118.8 (CH).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 490.1 (6), 489.1 (13), 488.1 (43) $[M]^+$, 244.1 (100).

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3377, 3246, 1625, 1490, 1460, 1363, 1266, 1217, 1185, 1028, 1008, 815, 737.

CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{26}H_{20}N_2O_4S_2$)

Ber.: C: 63.92	H: 4.13	N: 5.73.
Gef.: C: 63.53	H: 4.55	N: 6.08.



18-H_4

Ligand 19-H_4

Synthese nach Methode 1

200.2 mg (1.0 mmol) 4,4'-Oxydianilin **8**.
276.2 mg (2.0 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2.

Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen.

Ausbeute: 418.4 mg (0.95 mmol, 95%) als oranger Feststoff.

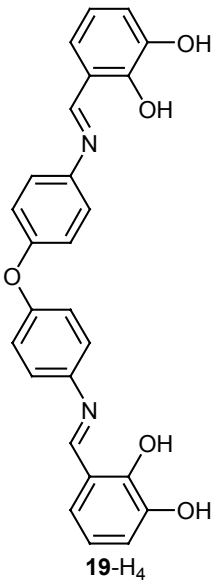
Schmelzpunkt: Zersetzung bei 205°C.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 13.18 (br, 2 H), 9.19 (br, 2 H), 8.94 (s, 2 H), 7.50 (dd, *J* = 6.7, 2.2 Hz, 4 H), 7.15 (dd, *J* = 6.7, 2.2 Hz, 4 H), 7.10 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 2 H), 6.95 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 2 H), 6.80 (t, *J* = 8.0 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 75 MHz): δ = 163.7 (CH), 156.0 (C), 149.7 (C), 146.1 (C), 144.0 (C), 123.5 (CH), 123.2 (CH), 120.0 (CH), 119.9 (C), 119.4 (CH), 119.3 (CH).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 442.3 (4), 441.3 (25), 440.3 (100) $[M]^+$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3463, 1619, 1499, 1463, 1371, 1279, 1249, 836, 734.



19-H_4

CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{26}H_{20}N_2O_5$)

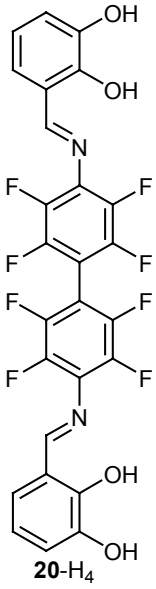
Ber.: C: 70.90	H: 4.58	N: 6.36.
Gef.: C: 70.58	H: 4.56	N: 6.33.

Ligand 20-H_4

Synthese nach Methode 2

328.2 mg (1.0 mmol) 4,4'-Diaminofluorobiphenyl **9**.
276.2 mg (2.0 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2.

Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit eiskaltem Methanol gewaschen.



20-H_4

Ausbeute: 289.9 mg (0.51 mmol, 51%) gelber Feststoff.
Schmelzpunkt: Zersetzung bei 202°C.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 11.17 (br, 2 H), 9.64 (br, 2 H), 9.15 (s, 2 H), 7.29 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 2 H), 7.06 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 2 H), 6.85 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H).
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 570.1 (4), 569.0 (28), 568.0 (100) $[M]^+$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3530, 1616, 1588, 1469, 1368, 1271, 1224, 1198, 1076, 1053, 1032, 1000, 985, 968, 757, 738, 490.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{26}H_{12}F_8N_2O_4$)

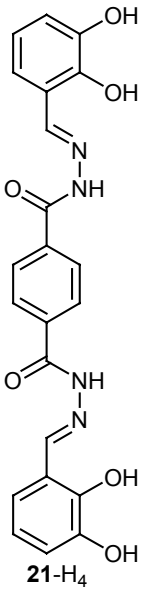
Ber.: C: 54.94	H: 2.13	N: 4.93.
Gef.: C: 54.57	H: 2.35	N: 4.95.

Ligand 21-H_4

Synthese nach Methode 1

276.2 mg (2.0 mmol) Terephthalhydrazid **10**.
194.2 mg (1.0 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2.

Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen.


21-H_4

Ausbeute: 417.0 mg (0.96 mmol, 96%) als schwach gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 198°C.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 12.25 (br, 2 H), 11.05 (br, 2 H), 9.26 (br, 2 H), 8.64 (s, 2 H), 8.10 (s, 4 H), 7.01 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 2 H), 6.88 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 2 H), 6.76 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 75 MHz): δ = 162.5 (CH), 149.8 (C), 146.6 (C), 146.1 (C), 136.1 (C), 128.3 (CH), 120.4 (CH), 119.7 (C), 119.2 (CH), 117.9 (CH).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 436.1 (4), 435.2 (17), 434.1 (80) $[M]^+$, 283.1 (100).

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3494, 3440, 3242, 1657, 1614, 1543, 1486, 1462, 1362, 1272, 1203, 888, 786, 725.

CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{22}H_{18}N_4O_6$)

Ber.: C: 60.83	H: 4.18	N: 12.90.
Gef.: C: 60.69	H: 4.62	N: 12.95.

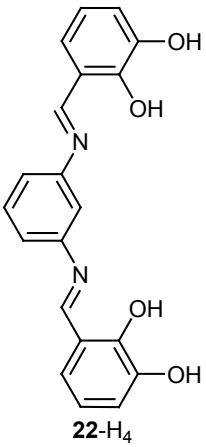
Ligand 22-H_4

Synthese nach Methode 2

108.1 mg (1.0 mmol) 1,3-Diaminobenzol **11**.

276.2 mg (2.0 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2.

Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen.


22-H_4

Ausbeute: 330.9 mg (0.95 mmol, 95%) als roter Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 189°C.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 13.07 (br, 2 H), 9.24 (br, 2 H), 9.02 (s, 2 H), 7.58-7.51 (m, 2 H), 7.36 (dd, *J* = 7.7, 2.0 Hz, 2 H), 7.13 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 2 H), 6.97 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 2 H), 6.81 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 75 MHz): δ = 165.1 (CH), 149.8 (C), 149.6 (C), 146.1 (C), 130.9 (CH), 123.3 (CH), 120.6 (CH), 119.8 (C), 119.6 (CH), 119.3 (CH), 114.0 (CH).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 350.1 (3), 349.1 (23), 348.0 (100) $[M]^+$, 213.1 (63).

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3373, 1628, 1580, 1462, 1354, 1213, 1029, 738.

CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{20}H_{16}N_2O_4$)

Ber.: C: 68.96	H: 4.63	N: 8.04.
Gef.: C: 68.92	H: 4.69	N: 7.82.

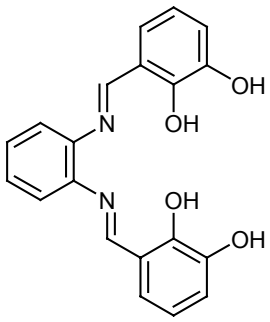
Ligand 23-H_4

Synthese nach Methode 2

108.1 mg (1.0 mmol) 1,2-Diaminobenzol **12**.
276.2 mg (2.0 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2.

Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen.

Ausbeute: 334.4 mg (0.96 mmol, 96%) als roter Feststoff.
Schmelzpunkt: Zersetzung bei 199°C.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 12.92 (br, 2 H), 9.27 (br, 2 H), 8.89 (s, 2 H), 7.47-7.38 (m, 4 H), 7.12 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 2 H), 6.95 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 2 H), 6.79 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H).
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 350.1 (3), 349.1 (23), 348.0 (91) $[M]^+$, 226.1 (100).



23-H_4

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3463, 1617, 1578, 1463, 1363, 1274, 1204, 862, 769, 730.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{20}H_{16}N_2O_4$)

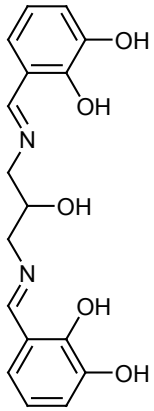
Ber.: C: 68.96	H: 4.63	N: 8.04.
Gef.: C: 68.66	H: 4.36	N: 7.80.

Ligand 24-H_4

Synthese nach Methode 2

90.1 mg (1.0 mmol) 1,3-Diamino-2-propanol **13**.
276.2 mg (2.0 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2.

Die gelbe Lösung lässt man über Nacht stehen und entfernt dann das Lösungsmittel. Man erhält eine zähe gelbe Masse, die man mit 1 ml Dichlormethan versetzt. Das Lösungsmittel wird erneut am Rotationsverdampfer entfernt, wobei man einen schaumigen Feststoff erhält.


24-H_4

Ausbeute: 339.3 mg (1.0 mmol, quantitativ) als gelber Feststoff.
Schmelzpunkt: Zersetzung bei 203°C.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 13.68 (br, 2 H), 8.85 (br, 2 H), 8.48 (s, 2 H), 6.86 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 2 H), 6.82 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 2 H), 6.62 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 5.31 (br, 1 H), 4.04-3.98 (m, 1 H), 3.78 (dd, *J* = 12.5, 5.6 Hz, 2 H), 3.61 (dd, *J* = 12.5, 5.6 Hz, 2 H).
^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 75 MHz): δ = 167.7 (CH), 153.1 (C), 146.6 (C), 122.4 (CH), 118.2 (C), 117.8 (CH), 117.5 (CH), 69.7 (CH), 61.5 (CH_2).
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 331.1 (19), 330.0 (98) $[M]^+$, 180.0 (100).
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 1639, 1545, 1509, 1462, 1387, 1218, 784, 737, 499.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{17}H_{18}N_2O_5$) • ½ H_2O

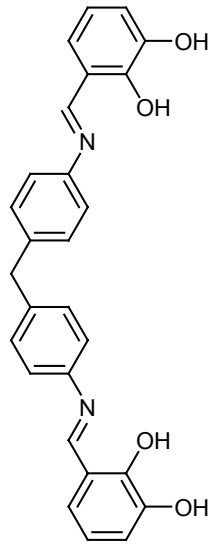
Ber.: C: 60.17	H: 5.64	N: 8.26.
Gef.: C: 60.23	H: 5.81	N: 8.01.

Ligand 25-H_4

Synthese nach Methode 2

198.3 mg (1.0 mmol) 4,4'-Methylendianilin **14**.
276.2 mg (2.0 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2.

Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen.


25-H_4

Ausbeute: 398.7 mg (0.91 mmol, 91%) als oranger Feststoff.
Schmelzpunkt: Zersetzung bei 205°C.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 13.32 (br, 2 H), 9.21 (br, 2 H), 8.91 (s, 2 H), 7.37 (d, *J* = 8.8 Hz, 4 H), 7.34 (d, *J* = 8.8 Hz, 4 H), 7.09 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 2 H), 6.96 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 2 H), 6.79 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 4.02 (s, 2 H).

^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 100 MHz): δ = 163.9 (CH), 150.0 (C), 146.4 (C), 146.2 (C), 140.8 (C), 130.4 (CH), 123.4 (CH), 122.1 (CH), 120.0 (C), 119.5 (CH), 119.4 (CH), der Peak der CH_2-Gruppe wird von einem Signal des DMSO-d_6 überlagert.

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 440.4 (5), 439.3 (28), 438.3 (100) $[M]^+$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3523, 3440, 3319, 1625, 1508, 1462, 1366, 1276, 1235, 733, 492.

CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{27}H_{22}N_2O_4$)

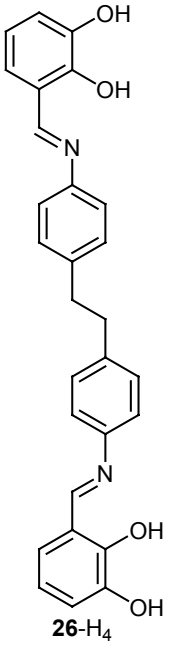
Ber.: C: 73.96	H: 5.06	N: 6.39.
Gef.: C: 73.74	H: 5.11	N: 6.24.

Ligand 26-H_4

Synthese nach Methode 2

212.3 mg (1.0 mmol) 4,4'-Ethylendianilin **15**.
276.2 mg (2.0 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2.

Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen.



26-H_4

Ausbeute: 425.4 mg (0.96 mmol, 96%) als oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 231°C.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 13.38 (br, 2 H), 9.21 (br, 2 H), 8.92 (s, 2 H), 7.35 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H), 7.32 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H), 7.10 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 2 H), 6.97 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 2 H), 6.80 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 2.94 (s, 4 H).

^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 100 MHz): δ = 163.6 (CH), 150.0 (C), 146.2 (C), 146.1 (C), 141.0 (C), 130.1 (CH), 123.4 (CH), 121.8 (CH), 120.0 (C), 119.5 (CH), 119.4 (CH), 37.2 (CH_2).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 454.4 (5), 453.3 (29), 452.3 (87) $[M]^+$, 226.2 (100).

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3429, 1623, 1582, 1510, 1463, 1367, 1274,1228, 836, 733.

CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{28}H_{24}N_2O_4$)

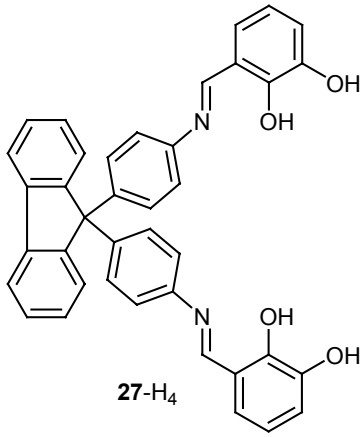
Ber.: C: 74.32	H: 5.35	N: 6.19.
Gef.: C: 73.71	H: 5.64	N: 6.12.

Ligand 27-H_4

Synthese nach Methode 2

348.5 mg (1.0 mmol) 9,9-Bis-(4-aminophenyl)-fluoren **16**.
276.2 mg (2.0 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2.

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 10 ml eiskaltem Methanol gewaschen.



27-H_4

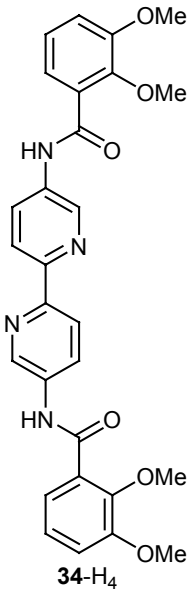
Ausbeute: 550.0 mg (0.93 mmol, 93%) als roter Feststoff.
Schmelzpunkt: Zersetzung bei 218°C.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 13.21 (br, 2 H), 9.23 (br, 2 H), 8.88 (s, 2 H), 7.98 (d, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 7.52 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.47-7.39 (m, 4 H), 7.34 (d, *J* = 8.7 Hz, 4 H), 7.24 (d, *J* = 8.7 Hz, 4 H), 7.08 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 2 H), 6.97 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 2 H), 6.79 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H).
^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 75 MHz): δ = 164.3 (CH), 150.8 (C), 149.8 (C), 147.0 (C), 146.1 (C), 144.6 (C), 140.0 (C), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 126.5 (CH), 123.3 (CH), 121.9 (CH), 121.2 (CH), 119.8 (C), 119.5 (CH), 119.3 (CH), 64.9 (C).
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 590.0 (6), 589.2 (45), 588.3 (100) $[M]^+$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) =3410, 1621, 1583, 1501, 1464, 1366, 1271, 1211, 1016, 873, 827, 735.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{39}H_{28}N_2O_4$)

Ber.:	C: 79.57	H: 4.79	N: 4.76.
Gef.:	C: 79.14	H: 4.80	N: 4.42.

Verbindung 34-H_4

118.5 mg (0.65 mmol, 2 eq) 2,3-Dimethoxybenzoesäure **33** werden in 25 ml Acetonitril gelöst. Dazu gibt man 295.8 mg (0.78 mmol, 2.4 eq) HBTU und 92.4 mg (0.72 mmol 2.2 eq) Diisopropylethylamin. Die Lösung wird 30 Minuten gerührt und wird dabei schwach gelb. Jetzt gibt man 84.2 mg (0.33 mmol, 1 eq) 5,5'-Diamino-2,2'-bipyridin dihydrochlorid, gelöst in 20 ml Acetonitril und 84.0 mg (0.65 mmol, 2 eq) Diisopropylethylamin, dazu. Man lässt die Reaktionsmischung 24 Stunden rühren und entfernt das Lösungsmittel am Rotations-

verdampfer. Man löst den Rückstand in 25 ml Essigester und wäscht je zwei Mal mit ges. NH_4Cl-Lösung, ges. $NaHCO_3$-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung. Schließlich trocknet man über $MgSO_4$, filtriert ab, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und erhält einen gelben Feststoff.



34-H_4

Ausbeute: 117.2 mg (0.23 mmol, 69%) als gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 247°C.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 10.61 (s, 2 H), 8.95 (t, *J* = 1.6 Hz, 2 H), 8.34 (d, *J* = 1.6 Hz, 4 H), 7.24 (dd, *J* = 7.7, 1.9 Hz, 2 H), 7.20 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.16 (dd, *J* = 7.7, 1.9 Hz, 2 H), 3.88 (s, 6 H), 3.83 (s, 6 H).

^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 163.2 (C), 152.4 (C), 151.2 (C), 147.1 (C), 140.4 (CH), 134.9 (C), 127.7 (CH), 125.9 (C), 124.7 (CH), 122.8 (CH), 120.8 (CH), 116.0 (CH), 61.7 (CH_3), 56.1 (CH_3).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 515.0 (6), 514.0 (43) $[M]^+$, 457.2 (100).

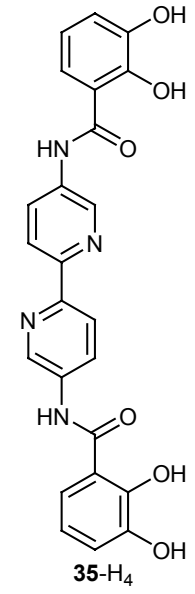
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3431, 3296, 2924, 2850, 1671, 1635, 1577, 1512, 1469, 1424, 1376, 1307, 1263, 1220, 1063, 990, 845, 752.

CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{28}H_{26}N_4O_6$)

Ber.: C: 65.36	H: 5.09	N: 10.89.
Gef.: C: 64.89	H: 4.88	N: 10.53.

Ligand 35-H_4

350.8 mg (1.40 mmol, 10 eq) Bortribromid werden zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 72.0 mg (0.14 mmol, 1 eq) Verbindung **34** in 20 ml Dichlormethan gegeben. Das Gemisch wird 12 Stunden gerührt, mit 10 ml Methanol hydrolysiert und alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Um alle Borsäuremethylester zu entfernen, nimmt man den Feststoff mehrmals in Methanol auf und engt bis zur Trockene ein.



35-H_4

Ausbeute: 64.2 mg (0.14 mmol, quantitativ) als gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 261°C.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 10.86 (s, 2 H), 9.20 (d, *J* = 2.0 Hz, 2 H), 8.55 (m, 4 H), 7.40 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 2 H), 7.04 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 2 H), 6.82 (t, *J* = 8.0, 2 H).

^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 167.5 (C), 147.1 (C), 145.9 (C), 144.7 (C), 138.8 (CH), 136.4 (C), 130.8 (CH), 12 1.9 (CH), 118.9 (CH), 118.5 (CH), 117.6 (CH) (ein Signal eines quartären C-Atoms konnte nicht beobachtet werden).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 460.3 (11), 459.2 (34), 458.2 (100) $[M]^+$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3122, 2920, 2851, 1668, 1615, 1587, 1557, 1475, 1395, 1356, 1321, 1278, 1224, 1159, 1073, 966, 840, 751.

CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{24}H_{18}N_4O_6$)

Ber.: C: 62.88	H: 3.96	N: 12.22.
Gef.: C: 62.57	H: 4.27	N: 11.79.

Komplexsynthesen zu Kapitel IIb

$Na_4[Ti_2(17)_3]$

49.3 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **17**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
10.6 mg (0.10 mmol, 2 eq) Natriumcarbonat.

Ausbeute: 71.7 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

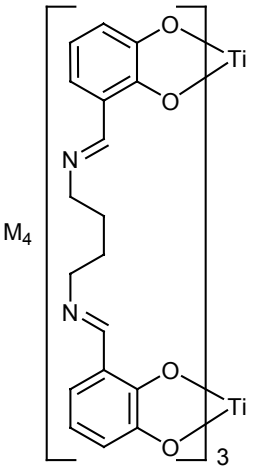
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.52 (s, 6 H), 6.89 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 6 H), 6.31 (t, *J* = 7.9 Hz, 6 H), 6.09 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 6 H), 3.52 (m, 12 H), 1.64 (m, 12 H).

MS (ESI) negativ: m/z = 1137 $[M-Na]^-$, 1115 $[M-2Na+H]^-$, 557 $[M-2Na]^{2-}$, 546 $[M-3Na+H]^{2-}$, 535 $[M-4Na+2H]^{2-}$, 364 $[M-3Na]^{3-}$, 356 $[M-4Na+H]^{3-}$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 1667, 1636, 1591, 1446, 1387, 1253, 1213, 761, 738, 661, 526.

CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{54}H_{48}N_6Na_4O_{12}Ti_2$) • 3 ($C_3H_7NO$) • 3 H_2O

Ber.: C: 52.76	H: 5.27	N: 8.79.
Gef.: C: 52.52	H: 5.30	N: 8.23.



$M_4[Ti_2(\mathbf{17})_3]$
M = Na, K

$K_4[Ti_2(17)_3]$

49.3 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **17**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
13.8 mg (0.10 mmol, 2 eq) Kaliumcarbonat.

Ausbeute: 71.3 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 8.49 (s, 6 H), 6.88 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 6 H), 6.30 (t, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.08 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 6 H), 3.53 (m, 12 H), 1.63 (m, 12 H).
MS (ESI) negativ: m/z = 1224 $[M]^-$, 1185 $[M-K]^-$, 1147 $[M-2K+H]^-$, 1109 $[M-3K+2H]^-$, 1071 $[M-4K+3H]^-$, 573 $[M-2K]^{2-}$, 554 $[M-3K+H]^{2-}$, 535 $[M-4K+2H]^{2-}$, 369 $[M-3K]^{3-}$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3434, 1659, 1590, 1554, 1444, 1386, 1250, 1214, 785, 740, 663, 613, 517.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{54}H_{48}N_6K_4O_{12}Ti_2) \bullet 2\ (C_3H_7NO) \bullet 3\ H_2O$

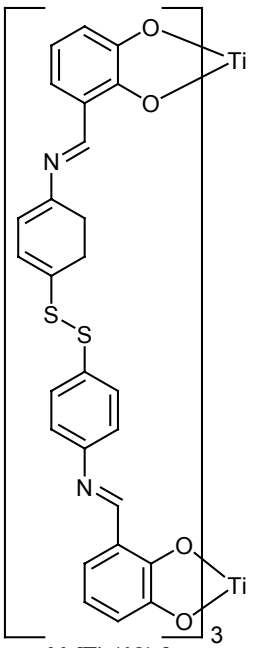
Ber.: C: 50.56	H: 4.81	N: 7.86.
Gef.: C: 50.88	H: 5.25	N: 7.86.

$Li_4[Ti_2(18)_3]$

73.3 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **18**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
7.4 mg (0.10 mmol, 2 eq) Lithiumcarbonat.

Ausbeute: 98.9 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.63 (s, 6 H), 7.45 (d, *J* = 8.5 Hz, 12 H), 7.16 (d, *J* = 8.5 Hz, 12 H), 7.07 (d, *J* = 8.0 Hz, 6 H), 6.34 (t, *J* = 8.0 Hz, 6 H), 6.22 (d, *J* = 8.0 Hz, 6 H).
MS (ESI) negativ: m/z = 1576 $[M]^-$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3436, 1662, 1591, 1549, 1490, 1444, 1385, 1252, 1207, 1187, 827, 742, 620, 520.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{78}H_{48}Li_4N_6O_{12}S_6Ti_2) \bullet 4\ (C_3H_7NO) \bullet 6\ H_2O$

Ber.: C: 54.66	H: 4.49	N: 7.08.
Gef.: C: 54.79	H: 4.42	N: 7.00.



$M_4[Ti_2(\mathbf{18})_3]$
M = Li, Na, K

$Na_4[Ti_2(18)_3]$

73.3 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **18**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
10.6 mg (0.10 mmol, 2 eq) Natriumcarbonat.

Ausbeute: 100.3 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.61 (s, 6 H), 7.49 (d, *J* = 8.7 Hz, 12 H), 7.15 (d, *J* = 8.7 Hz, 12 H), 7.02 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 6 H), 6.36 (t, *J* = 7.9 Hz, 6 H), 6.19 (d, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 6 H).
MS (ESI) negativ: m/z = 1640 $[M]^-$, 786 $[M-3Na+H]^{2-}$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3428, 1662, 1611, 1489, 1444, 1385, 1251, 1206, 845, 826, 740, 683, 615, 519.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{78}H_{48}Na_4N_6O_{12}S_6Ti_2) \bullet 4\ (C_3H_7NO) \bullet 4\ H_2O$

Ber.: C: 53.89	H: 4.22	N: 6.98.
Gef.: C: 53.88	H: 4.56	N: 7.22.

$K_4[Ti_2(18)_3]$

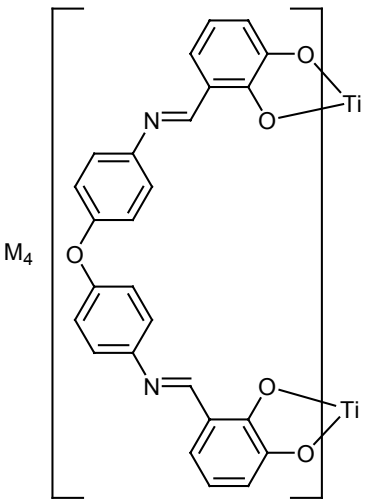
73.3 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **18**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
13.8 mg (0.10 mmol, 2 eq) Kaliumcarbonat.

Ausbeute: 102.6 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.62 (s, 6 H), 7.50 (d, *J* = 8.0 Hz, 12 H), 7.18 (d, *J* = 8.0 Hz, 12 H), 7.04 (d, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.37 (t, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.17 (d, *J* = 7.7 Hz, 6 H).
MS (ESI) negativ: m/z = 1704 $[M]^-$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3447, 1661, 1490, 1443, 1407, 1251, 1204, 830, 740, 613, 514.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{78}H_{48}K_4N_6O_{12}S_6Ti_2) \bullet 4\ (C_3H_7NO) \bullet 3\ H_2O$

Ber.: C: 52.67	H: 4.03	N: 6.82.
Gef.: C: 52.43	H: 4.58	N: 6.68.

$Li_4[Ti_2(19)_3]$

66.1 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **19**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
7.4 mg (0.10 mmol, 2 eq) Lithiumcarbonat.



$M_4[Ti_2(\mathbf{19})_3]$
M = Li, Na, K

Ausbeute: 98.1 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 8.62 (s, 6 H), 7.13 (d, *J* = 8.9 Hz, 12 H), 7.00 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 6 H), 6.95 (d, *J* = 8.9 Hz, 12 H), 6.34 (t, *J* = 8.0 Hz, 6 H), 6.12 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 6 H).
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3426, 1664, 1613, 1494, 1444, 1384, 1250, 1186, 844, 742, 659.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{78}H_{48}Li_4N_6O_{15}Ti_2) \bullet 6\ (C_3H_7NO) \bullet 5\ H_2O$

Ber.: C: 58.78	H: 5.14	N: 8.57.
Gef.: C: 59.05	H: 5.15	N: 8.65.

$Na_4[Ti_2(19)_3]$

66.1 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **19**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
10.6 mg (0.10 mmol, 2 eq) Natriumcarbonat.

Ausbeute: 97.6 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 8.66 (s, 6 H), 7.14 (d, *J* = 8.6 Hz, 12 H), 7.04 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 6 H), 6.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 12 H), 6.37 (t, *J* = 7.9 Hz, 6 H), 6.15 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 6 H).
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3432, 1662, 1613, 1494, 1445, 1385, 1249, 847, 743, 661.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{78}H_{48}Na_4N_6O_{15}Ti_2) \bullet 5\ (C_3H_7NO) \bullet 5\ H_2O$

Ber.: C: 57.21	H: 4.80	N: 7.89.
Gef.: C: 57.55	H: 4.81	N: 7.80.

$K_4[Ti_2(19)_3]$

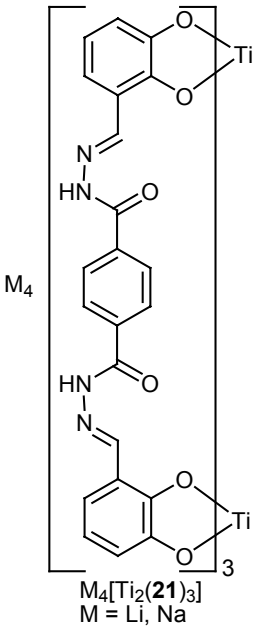
66.1 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **19**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
13.8 mg (0.10 mmol, 2 eq) Kaliumcarbonat.

Ausbeute: 95.4 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 8.66 (s, 6 H), 7.19 (d, *J* = 8.7 Hz, 12 H), 7.04 (d, *J* = 8.2 Hz, 6 H), 6.95 (d, *J* = 8.7 Hz, 12 H), 6.38 (t, *J* = 8.2 Hz, 6 H), 6.16 (d, *J* = 8.2 Hz, 6 H).
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3426, 1662, 1612, 1551, 1494, 1443, 1386, 1249, 847, 741, 660.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{78}H_{48}K_4N_6O_{15}Ti_2$) • 4 ($C_3H_7NO$) • 3 H_2O

Ber.: C: 56.66	H: 4.33	N: 7.34.
Gef.: C: 56.78	H: 4.47	N: 7.04.

$Li_4[Ti_2(21)_3]$

65.2. mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **21**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
7.4 mg (0.10 mmol, 2 eq) Lithiumcarbonat.



$M_4[Ti_2(\mathbf{21})_3]$
M = Li, Na

Ausbeute: 96.2 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 11.62 (s, 6 H), 8.64 (s, 6 H), 7.94 (d, *J* = 5.7 Hz, 12 H), 6.88 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 6 H), 6.32 (t, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.05 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 6 H).
MS (ESI) negativ: m/z = 1414 $[M]^-$, 716 $[M-4Li+2Na+H]^{2-}$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3992, 3922, 3429, 1658, 1443, 1385, 1249, 863, 732, 661.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{66}H_{42}Li_4N_{12}O_{18}Ti_2$) • 5 ($C_3H_7NO$) • 8 H_2O

Ber.: C: 50.56	H: 4.87	N: 12.37.
Gef.: C: 50.58	H: 4.39	N: 12.80.

$Na_4[Ti_2(21)_3]$

73.3 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **21**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
10.6 mg (0.10 mmol, 2 eq) Natriumcarbonat.

Ausbeute: 99.4 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 11.63 (s, 6 H), 8.64 (s, 6 H), 7.94 (d, *J* = 4.7 Hz, 12 H), 6.88 (dd, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 6 H), 6.32 (t, *J* = 7.8 Hz, 6 H), 6.05 (dd, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 6 H).
MS (ESI) negativ: m/z = 1478 $[M]^-$, 470 $[M-3Na]^{3-}$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3974, 3924, 3430, 1657, 1442, 1246, 1212, 860, 735, 659, 520.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{66}H_{42}N_{12}Na_4O_{18}Ti_2$) • 5 ($C_3H_7NO$) • 8 H_2O

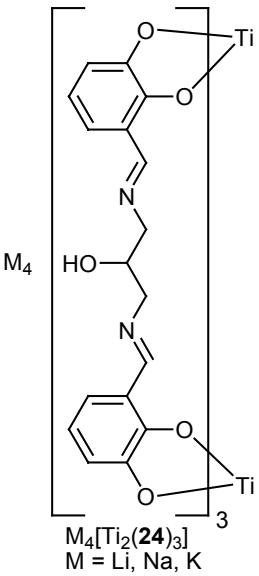
Ber.:	C: 48.93	H: 4.71	N: 11.97.
Gef.:	C: 48.93	H: 4.26	N: 12.01.

$Li_4[Ti_2(24)_3]$

49.6 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **24**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
7.4 mg (0.10 mmol, 2 eq) Lithiumcarbonat.

Ausbeute: 74.2 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.39 (s, 6 H), 6.86 (d, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.32 (t, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.09 (d, *J* = 7.7 Hz 6 H), 3.82 (br, 6H), die anderen beiden Signale liegen unter dem H_2O-Peak bei 3.37 (br). Das Signal des Protons der OH-Gruppe kann nicht beobachtet werden.
MS (ESI) negativ: m/z = 1121 $[M-4Li+2Na+H]^-$,1089 $[M-2Li+H]^-$, 1083 $[M-3Li+2H]^-$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3413, 1654, 1593, 1447, 1389, 1251, 1213, 861, 744, 665, 519.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{51}H_{42}Li_4N_6O_{15}Ti_2$) • 3 ($C_3H_7NO$) • 9 H_2O

Ber.:	C: 48.56	H: 5.50	N: 8.50.
Gef.:	C: 48.92	H: 4.98	N: 8.54.



$M_4[Ti_2(\mathbf{24})_3]$
M = Li, Na, K

$Na_4[Ti_2(24)_3]$

66.1 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **24**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
10.6 mg (0.10 mmol, 2 eq) Natriumcarbonat.

Ausbeute: 75.6 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.40 (s, 6 H), 6.86 (br, 6 H), 6.29 (t, *J* = 7.4 Hz, 6 H), 6.06 (d, *J* = 7.4 Hz 6 H), 3.82 (br, 6H), die anderen beiden Signale liegen unter dem H_2O-Peak bei 3.37 (br). Das Signal des Protons der OH-Gruppe kann nicht beobachtet werden.
MS (ESI) negativ: m/z = 1121 $[M-2Na+H]^-$,1077 $[M-4Na+3H]^-$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3415, 1659, 1591, 1448, 1388, 1252, 1212, 742, 662, 522.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{51}H_{42}N_6Na_4O_{15}Ti_2) \bullet 3\ (C_3H_7NO) \bullet 7\ H_2O$

Ber.: C: 47.66	H: 5.13	N: 8.34.
Gef.: C: 47.87	H: 4.91	N: 8.36.

$K_4[Ti_2(24)_3]$

66.1 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **24**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
13.8 mg (0.10 mmol, 2 eq) Kaliumcarbonat.

Ausbeute: 73.4 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.39 (s, 6 H), 6.84 (d, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.30 (t, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.07 (d, *J* = 7.7 Hz 6 H), 3.95 (br, 6H), die anderen beiden Signale liegen unter dem H_2O-Peak bei 3.37 (br). Das Signal des Protons der OH-Gruppe kann nicht beobachtet werden.
MS (ESI) negativ: m/z = 1153 $[M-2K+H]^-$,1077 $[M-4K+3H]^-$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3413, 1659, 1590, 1447, 1389, 1252, 1212, 743, 662, 521.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{51}H_{42}K_4N_6O_{15}Ti_2) \bullet 2\ (C_3H_7NO) \bullet 5\ H_2O$

Ber.: C: 46.66	H: 4.53	N: 7.64.
Gef.: C: 46.38	H: 4.63	N: 8.09.

$Li_4[Ti_2(25)_3]$

65.8 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **25**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
7.4 mg (0.10 mmol, 2 eq) Lithiumcarbonat.

Ausbeute: 92.3 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.75 (s, 6 H), 7.14 (br, 24 H), 7.05 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 6 H), 6.35 (t, *J* = 8.0 Hz, 6 H), 6.11 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 6 H), 3.86 (br, 3 H), 3.84(br, 3 H).
MS (FAB, 3-NBA) **positiv:** m/z = 1415 $[M-2Li+3H]^+$, 1421 $[M-Li+2H]^+$.
negativ: m/z = 1419 $[M-Li]^-$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3408, 1666, 1617, 1591, 1502, 1446, 1386, 1252, 1193, 742, 657.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{81}H_{54}Li_4N_6O_{12}Ti_2) \bullet 4\ (C_3H_7NO) \bullet 7\ H_2O$

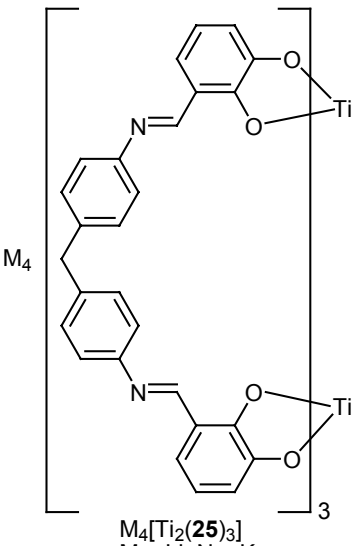
Ber.: C: 60.53	H: 5.24	N: 7.59.
Gef.: C: 60.66	H: 5.88	N: 7.69.

$Na_4[Ti_2(25)_3]$

65.8 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **25**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
10.6 mg (0.10 mmol, 2 eq) Natriumcarbonat.

Ausbeute: 97.3 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.77 (s, 6 H), 7.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 12 H), 7.13 (d, *J* = 8.8 Hz, 12 H), 7.07 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 6 H), 6.37 (t, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.14 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 6 H), 3.87 (s, 6 H).
MS (ESI) negativ: m/z = 1445 $[M-2Na+H]^-$, 722 $[M-2Na]^{2-}$, 711 $[M-3Na+H]^{2-}$, 700 $[M-4Na+2H]^{2-}$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3427, 1666, 1615, 1590, 1502, 1446, 1385, 1251, 1214, 742, 658.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{81}H_{54}N_6Na_4O_{12}Ti_2) \bullet 4\ (C_3H_7NO) \bullet 9\ H_2O$

Ber.: C: 57.41	H: 5.18	N: 7.20.
Gef.: C: 57.56	H: 4.99	N: 7.22.



$M_4[Ti_2(\mathbf{25})_3]$
M = Li, Na, K

$K_4[Ti_2(25)_3]$

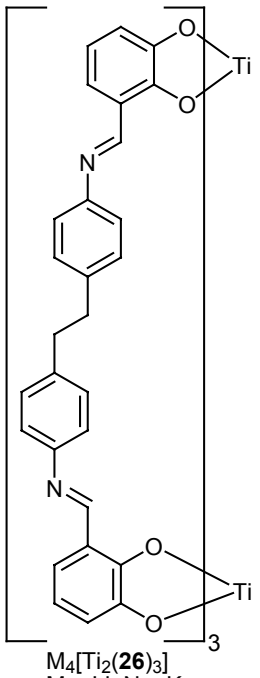
65.8 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **25**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
13.8 mg (0.10 mmol, 2 eq) Kaliumcarbonat.

Ausbeute: 100.5 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.74 (s, 6 H), 7.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 12 H), 7.13 (d, *J* = 8.5 Hz, 12 H), 7.09 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 6 H), 6.36 (t, *J* = 8.0 Hz, 6 H), 6.13 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 6 H), 3.86 (s, 6 H).
MS (FAB, 3-NBA) **positiv:** m/z = 1555 $[M+H]^+$, 1517 $[M-K+2H]^+$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3426, 1665, 1616, 1589, 1502, 1444, 1386, 1252, 1214, 744, 657.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{81}H_{54}K_4N_6O_{12}Ti_2$) • 4 ($C_3H_7NO$) • 9 H_2O

Ber.: C: 55.57	H: 5.01	N: 6.97.
Gef.: C: 56.00	H: 5.33	N: 6.82.

$Li_4[Ti_2(26)_3]$

67.9 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **26**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
7.4 mg (0.10 mmol, 2 eq) Lithiumcarbonat.



$M_4[Ti_2(\mathbf{26})_3]$
M = Li, Na, K

Ausbeute: 96.2 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.67 (s, 6 H), 7.29 (d, *J* = 8.3 Hz, 12 H), 7.10 (d, *J* = 8.3 Hz, 12 H), 7.03 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 6 H), 6.36 (t, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.14 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 6 H), 2.80 (s, 12 H).
MS (FAB, 3-NBA) **positiv:** m/z = 1463 $[M-Li+2H]^+$.
negativ: m/z = 1461 $[M-Li]^-$, 1455 $[M-2Li+H]^-$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3429, 1664, 1619, 1592, 1503, 1445, 1384, 1251, 1193, 740, 658.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{84}H_{60}Li_4N_6O_{12}Ti_2$) • 5 ($C_3H_7NO$) • 5 H_2O

Ber.: C: 61.79	H: 5.50	N: 8.01.
Gef.: C: 61.70	H: 5.48	N: 8.39.

$Na_4[Ti_2(26)_3]$

67.9 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **26**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
10.6 mg (0.10 mmol, 2 eq) Natriumcarbonat.

Ausbeute: 94.0 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.80 (s, 6 H), 7.32 (d, *J* = 8.3 Hz, 12 H), 7.18 (d, *J* = 8.3 Hz, 12 H), 7.08 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 6 H), 6.38 (t, *J* = 8.0 Hz, 6 H), 6.18 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 6 H), 2.81 (s, 12 H).
MS (FAB, 3-NBA) **positiv:** m/z = 1533 $[M+H]^+$, 1511 $[M-Na+2H]^+$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3424, 1666, 1617, 1592, 1504, 1447, 1383, 1251, 1193, 740, 658.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{84}H_{60}N_6Na_4O_{12}Ti_2$) • 4 ($C_3H_7NO$) • 3 H_2O

Ber.:	C: 61.35	H: 5.04	N: 7.45.
Gef.:	C: 61.67	H: 5.71	N: 7.20.

$K_4[Ti_2(26)_3]$

67.9 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **26**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
13.8 mg (0.10 mmol, 2 eq) Kaliumcarbonat.

Ausbeute: 89.9 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.74 (s, 6 H), 7.33 (d, *J* = 8.5 Hz, 12 H), 7.19 (d, *J* = 8.5 Hz, 12 H), 7.07 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 6 H), 6.37 (t, *J* = 8.0 Hz, 6 H), 6.17 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 6 H), 2.82 (s, 12 H).
MS (FAB, 3-NBA) **positiv:** m/z = 1533 $[M+H]^+$, 1511 $[M-Na+2H]^+$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3435, 1663, 1618, 1591, 1503, 1446, 1381, 1249, 1192, 740, 656.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{84}H_{60}K_4N_6O_{12}Ti_2$) • 2 ($C_3H_7NO$) • 3 H_2O

Ber.:	C: 60.13	H: 4.49	N: 6.23.
Gef.:	C: 60.32	H: 5.09	N: 5.93.

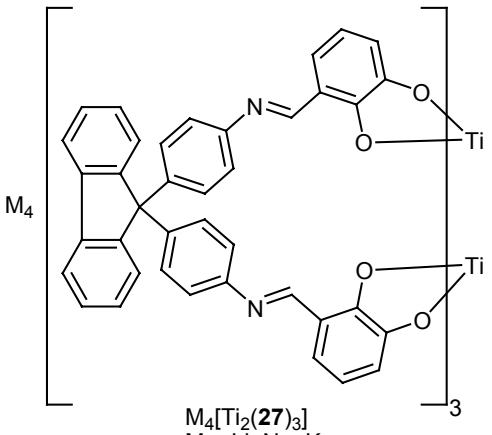
$Li_4[Ti_2(27)_3]$

88.3 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **27**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
7.4 mg (0.10 mmol, 2 eq) Lithiumcarbonat.

Ausbeute: 123.9 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.53 (s, 6 H), 7.89 (br, 6 H), 7.48 (d, *J* = 7.3 Hz, 6 H), 7.42-7.32 (m, 12 H), 7.14 (d, *J* = 8.0 Hz, 12 H), 7.04 (d, *J* = 8.0 Hz, 12 H), 6.93 (d, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.30 (t, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.06 (d, *J* = 7.7 Hz, 6 H).

MS (ESI) negativ: m/z = 1869 $[M\text{-}Li]^-$, 1864 $[M\text{-}2Li+H]^-$, 1852 $[M\text{-}4Li+3H]^-$, 932 $[M\text{-}2Li]^{2-}$.



$M_4[Ti_2(\mathbf{27})_3]$
M = Li, Na, K

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3444, 1666, 1618, 1590, 1501, 1446, 1386, 1252, 1209, 744, 666, 599, 514.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{117}H_{72}Li_4N_6O_{12}Ti_2) \bullet 6\ (C_3H_7NO) \bullet 9\ H_2O$

Ber.: C: 65.43	H: 5.37	N: 6.78.
Gef.: C: 65.38	H: 5.31	N: 7.36.

$Na_4[Ti_2(27)_3]$

88.3 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **27**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
10.6 mg (0.10 mmol, 2 eq) Natriumcarbonat.

Ausbeute: 129.9 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.57 (s, 6 H), 7.91 (br, 6 H), 7.44-7.31 (m, 18 H), 7.17 (d, *J* = 8.7 Hz, 12 H), 7.06 (d, *J* = 8.7 Hz, 12 H), 6.99 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 6 H), 6.34 (t, *J* = 7.9 Hz, 6 H), 6.12 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 6 H).

MS (ESI) negativ: m/z = 1918 $[M\text{-}Na]^-$, 1896 $[M\text{-}2Na+H]^-$, 1874 $[M\text{-}3Na+2H]^-$, 1852 $[M\text{-}4Na+3H]^-$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3442, 1666, 1615, 1588, 1499, 1445, 1386, 1252, 1211, 1093, 743, 664, 595, 513.

CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{117}H_{72}N_6Na_4O_{12}Ti_2$) • 7 ($C_3H_7NO$) • 8 H_2O

Ber.: C: 63.81	H: 5.32	N: 7.01.
Gef.: C: 63.60	H: 5.35	N: 7.10.

$K_4[Ti_2(27)_3]$

88.3 mg (0.15 mmol, 3 eq) Ligand **27**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 2 eq) Titanylacetylacetonat.
13.8 mg (0.10 mmol, 2 eq) Kaliumcarbonat.

Ausbeute: 129.9 mg (0.05 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.59 (s, 6 H), 7.92 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 7.46-7.30 (m, 18 H), 7.16 (d, *J* = 8.7 Hz, 12 H), 7.10 (d, *J* = 8.7 Hz, 12 H), 7.04 (d, *J* = 7.7, Hz, 6 H), 6.34 (t, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.12 (d, *J* = 7.7 Hz, 6 H).
MS (ESI) negativ: m/z = 1928 $[M-2K+H]^-$, 923 $[M-4K+2H]^{2-}$, 617 $[M-4K+H]^{3-}$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3430, 1666, 1616, 1587, 1499, 1444, 1386, 1252, 1212, 1094, 781, 742, 663, 511.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{117}H_{72}K_4N_6O_{12}Ti_2$) • 7 ($C_3H_7NO$) • 8 H_2O

Ber.: C: 63.52	H: 4.98	N: 6.58.
Gef.: C: 63.50	H: 5.04	N: 6.62.

$Li_4[Ti_2(35)_3]$

15 mg (3eq, 0.033 mmol) Ligand **35**-H_4.
5.7 mg (2 eq, 0.022 mmol) Titanylacetylacetonat.
1.6 mg (2 eq, 0.022 mmol) Lithiumcarbonat.

Ausbeute: 18.0 mg (0.011 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 12.44 (s, 6 H), 8.93 (s, 6 H), 7.64 (br, 6 H), 7.21-7.17 (m, 12 H), 6.58 (t, *J* = 7.6 Hz, 6 H), 6.42 (d, *J* = 7.6 Hz, 6 H).
MS (ESI) negativ: m/z = 1473 $[M-2Li+H]^-$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3409, 1661, 1590, 1535, 1467, 1441, 1389, 1246, 1210, 1059, 844, 748, 679, 524.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{72}H_{42}Li_4N_{12}O_{18}Ti_2) \bullet (C_3H_7NO) \bullet 4\ H_2O$

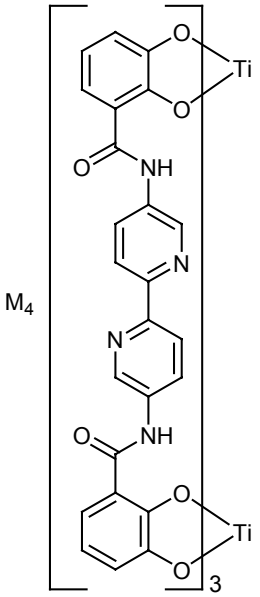
Ber.: C: 55.20	H: 3.52	N: 11.16.
Gef.: C: 55.21	H: 3.28	N: 11.04.

$Na_4[Ti_2(35)_3]$

15 mg (3eq, 0.033 mmol) Ligand **35**-H_4.
5.7 mg (2 eq, 0.022 mmol) Titanylacetylacetonat.
2.3 mg (2 eq, 0.022 mmol) Natriumcarbonat.

Ausbeute: 20.2 mg (0.011 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 12.50 (s, 6 H), 8.90 (s, 6 H), 7.77 (d, *J* = 7.3 Hz, 6 H), 7.32-7.21 (m, 12 H), 6.59 (t, *J* = 7.6 Hz, 6 H), 6.44 (d, *J* = 7.6 Hz, 6 H).
MS (ESI) negativ: m/z = 1527 $[M\text{-}Na]^-$, 741 $[M\text{-}3Na\text{+}H]^{2-}$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3408, 1659, 1588, 1532, 1465, 1439, 1386, 1285, 1245, 1208, 1056, 842, 745, 677, 522.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{72}H_{42}N_{12}Na_4O_{18}Ti_2) \bullet (C_3H_7NO) \bullet 12\ H_2O$

Ber.: C: 48.95	H: 4.00	N: 9.89.
Gef.: C: 49.12	H: 4.04	N: 8.87.



$M_4[Ti_2(\mathbf{35})_3]$
M = Li, Na, K

$K_4[Ti_2(35)_3]$

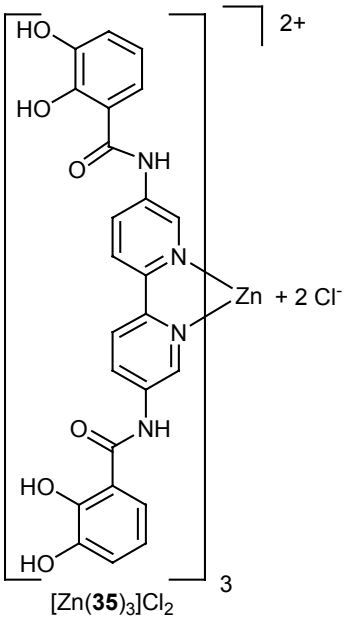
15 mg (3eq, 0.033 mmol) Ligand **35**-H_4.
5.7 mg (2 eq, 0.022 mmol) Titanylacetylacetonat.
3.0 mg (2 eq, 0.022 mmol) Kaliumcarbonat.

Ausbeute: 20.6 mg (0.011 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 12.54 (s, 6 H), 8.86 (s, 6 H), 7.83 (br, 6 H), 7.33-7.26 (m, 6 H), 7.21 (d, *J* = 7.6 Hz, 6 H), 6.58 (t, *J* = 7.6 Hz, 6 H), 6.44 (d, *J* = 7.6 Hz, 6 H).
MS (ESI) negativ: m/z = 1575 $[M\text{-}K]^-$, 1537 $[M\text{-}2K\text{+}H]^-$, 768 $[M\text{-}2K]^{2-}$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3427, 1660, 1587, 1531, 1464, 1439, 1386, 1283, 1244, 1208, 1055, 842, 744, 678, 522.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{72}H_{42}K_4N_{12}O_{18}Ti_2) \bullet 2\ (C_3H_7NO) \bullet 6\ H_2O$

Ber.: C: 50.11	H: 3.67	N: 10.49.
Gef.: C: 49.98	H: 3.89	N: 10.01.

$[Zn(35)_3]Cl_2$



$[Zn(\mathbf{35})_3]Cl_2$

15 mg (3eq, 0.033 mmol) Ligand **35**-H_4.
1.5 mg (1 eq, 0.011 mmol) Zinkchlorid.

Ausbeute: 19.4 mg (0.011 mmol, quantitativ) als gelber Feststoff.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 11.28 (br, 6 H), 10.68 (s, 6 H), 9.56 (br, 6 H), 9.03 (s, 6 H), 8.42 (d, *J* = 8.7 Hz, 6 H), 8.35 (dd, *J* = 8.7, 2.4 Hz, 6 H), 7.43 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 6 H), 7.02 (dd, *J* = 7.9 Hz, 1.5 Hz, 6 H), 6.81 (t, *J* = 7.9 Hz, 6 H).

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3424, 1656, 1532, 1477, 1388, 1261, 1219, 1058, 840, 739.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{72}H_{54}N_{12}O_{18}Cl_2Zn) \bullet 3\ (C_3H_7NO) \bullet 2\ H_2O$

Ber.: C: 55.06	H: 4.51	N: 11.89.
Gef.: C: 54.96	H: 4.78	N: 12.59.

$K_2[ZnTi_2(35)_3]$

15 mg (3eq, 0.033 mmol) Ligand **35**-H_4.
5.7 mg (2 eq, 0.022 mmol) Titanylacetylacetonat.
3.0 mg (2 eq, 0.022 mmol) Kaliumcarbonat.
1.5 mg (1 eq, 0.011 mmol) Zinkchlorid.

Ligand **35**-H_4 (3eq), $TiO(acac)_2$ (2eq), Base (K_2CO_3) (2 eq) und $ZnCl_2$ (1 eq) werden in DMF über Nacht gerührt. Die rote Lösung wird vom Lösungsmittel befreit, mit Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen roten Feststoff.

Ausbeute: 21.0 mg (0.011 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

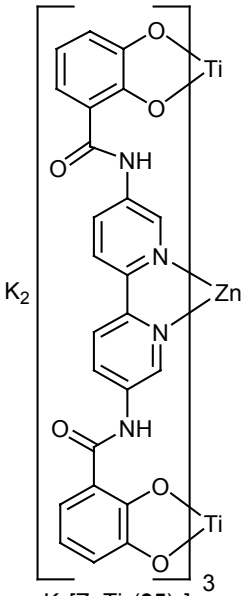
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 11.48 (s, 6 H), 8.81 (d, *J* = 8.6 Hz, 6 H), 8.75 (d, *J* = 8.6 Hz, 6 H), 7.99 (s, 6 H), 7.00 (d, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.49 (t, *J* = 7.7 Hz, 6 H), 6.37 (d, *J* = 7.7 Hz, 6 H).

MS (ESI) negativ: m/z = 761 $[M\text{-}2K]^{2-}$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3440, 1664, 1590, 1538, 1480, 1440, 1385, 1308, 1247, 1207, 1056, 848, 742, 679, 522.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{72}H_{42}K_2N_{12}O_{18}Ti_2Zn) \bullet 3\ (C_3H_7NO) \bullet 5\ H_2O$

Ber.: C: 50.89	H: 3.85	N: 10.99.
Gef.: C: 50.76	H: 4.01	N: 11.02.



$K_2[ZnTi_2(\mathbf{35})_3]$

[(35)Pd]Cl_2

15 mg (1eq, 0.033 mmol) Ligand **35**-H_4.

10.7 mg (1 eq, 0.033 mmol) Kaliumtetrachloropalladat(II).

Ligand **35**-H_4 (1 eq) und K_2PdCl_4 (1 eq) werden in DMF für 5 Stunden auf 70°C erhitzt. Die gelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 21.0 mg (0.033 mmol, quantitativ) als gelber Feststoff.

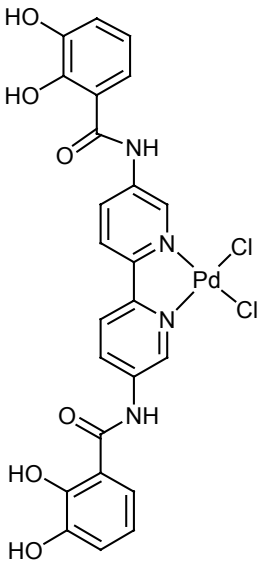
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 11.05 (s, 2 H), 9.55 (d, *J* = 2.5 Hz, 2 H), 8.64 (dd, *J* = 8.9, 2.5 Hz, 2 H), 8.46 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.38 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 2 H), 7.04 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 2 H), 6.80 (t, *J* = 7.9 Hz, 2 H).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 638 (100) $[M]^+$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3434, 2921, 1657, 1582, 1540, 1497, 1471, 1384, 1323, 1273, 1222, 840, 801, 741.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{24}H_{18}N_4O_6PdCl_2)$

Ber.: C: 45.34	H: 2.85	N: 8.81.
Gef.: C: 44.89	H: 3.10	N: 9.28.

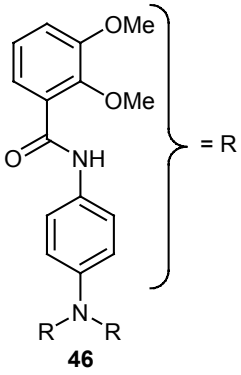


[(**35**)Pd]Cl_2

Ligandensynthese zu Kapitel IIIa

Verbindung 46

182.3 mg (1.00 mmol, 3 eq) 2,3-Dimethoxybenzoesäure **33** werden in 30 ml Acetonitril gelöst. Dazu gibt man 455.1 mg (1.20 mmol, 3.6 eq) HBTU und 141.2 mg (1.10 mmol 3.3 eq) Diisopropylethylamin. Die Lösung wird 30 Minuten gerührt. Jetzt gibt man 96.8 mg (0.33 mmol, 1 eq) Tris(4-aminophenyl)amin **45**, gelöst in 20 ml Acetonitril dazu. Nach wenigen Minuten entsteht eine schwach grüne Lösung. Man lässt die Reaktionsmischung 24 Stunden rühren und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Man löst den Rückstand in 25 ml Essigester und wäscht je zwei Mal mit ges. NH_4Cl-Lösung, ges. $NaHCO_3$-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung. Schließlich trocknet man über $MgSO_4$, filtriert ab, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und erhält Verbindung **46** als grünen Feststoff.



46

Ausbeute: 212.9 mg (0.26 mmol, 78%) als grüner Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 192°C.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 10.22 (s, 3 H), 7.65 (d, *J* = 8.8 Hz, 6 H), 7.20 (dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz, 3 H), 7.17 (t, *J* = 8.2 Hz, 3 H), 7.10 (dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz, 3 H), 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 6 H), 3.86 (s, 9 H), 3.81 (s, 9 H).

^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 100 MHz): δ = 164.8 (C), 152.9 (C), 146.3 (C), 143.5 (C), 134.5 (C), 131.8 (C), 124.6 (CH), 124.1 (CH), 121.3 (CH), 120.6 (CH), 115.1 (CH), 61.6 (CH_3), 56.6 (CH_3).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 785.5 (2), 784.5 (9), 783.5 (33), 782.4 (88) $[M]^+$, 165.2 (100).

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3319, 2936, 1666, 1596, 1581, 1505, 1473, 1423, 1314, 1267, 1059, 989, 838, 751, 517.

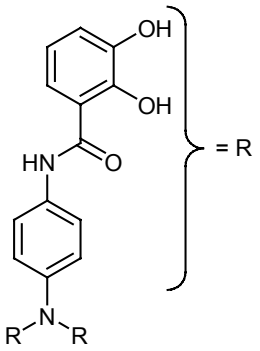
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{45}H_{42}N_4O_9$) • 2 H_2O

Ber.: C: 66.00	H: 5.66	N: 6.84.
Gef.: C: 66.18	H: 5.67	N: 7.51.

Ligand 43-H_6

350.8 mg (1.40 mmol, 10 eq) Bortribromid werden zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 109.6 mg (0.14 mmol, 1 eq) Verbindung **46** in 20 ml Dichlormethan gegeben. Das Gemisch wird 12 Stunden gerührt, mit 10 ml Methanol hydrolysiert und alle flüchtigen Bestandteile

werden unter vermindertem Druck entfernt. Um alle Borsäuremethylester zu entfernen, nimmt man den Feststoff mehrmals in Methanol auf und engt bis zur Trockene ein.



43-H_6

Ausbeute: 97.8 mg (0.14 mmol, quantitativ) als brauner Feststoff.
Schmelzpunkt: Zersetzung bei 195°C.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 11.80 (br, 3 H), 10.33 (s, 3 H), 9.90 (br, 3 H), 7.64 (d, *J* = 8.8 Hz, 6 H), 7.45 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 3 H), 7.05 (d, *J* = 8.8 Hz, 6 H), 6.98 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 3 H), 6.77 (t, *J* = 8.0 Hz, 3 H).
^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 100 MHz): δ = 168.0 (C), 149.0 (C), 146.6 (C), 144.0 (C), 134.4 (C), 133.4 (C), 124.1 (CH), 123.1 (CH), 119.4 (CH), 118.8 (CH), 117.2.
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 698.2 (25) $[M]^+$, 110.1 (100).
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 1644, 1600, 1530, 1505, 1460, 1320, 1268, 1231, 831, 739, 520.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{39}H_{30}N_4O_9$)

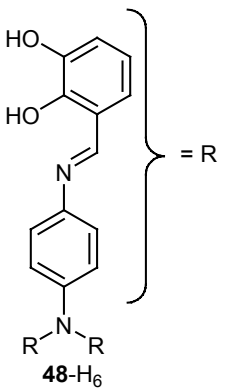
Ber.: C: 67.04	H: 4.33	N: 8.02.
Gef.: C: 66.88	H: 4.21	N: 8.38.

Ligand 48-H_6

Synthese nach Methode 2

145.2 mg (0.5 mmol, 1 eq) Tris(4-aminophenyl)amin **45**.
207.2 mg (1.5 mmol, 3 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2.

Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen.



48-H_6

Ausbeute: 283.7 mg (0.43 mmol, 85%) als roter Feststoff.
Schmelzpunkt: Zersetzung bei 220°C.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 13.30 (br, 3 H), 9.17 (br, 3 H), 8.94 (s, 3 H), 7.45 (d, *J* = 8.8 Hz, 6 H), 7.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 6 H), 7.09 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 3 H), 6.94 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 3 H), 6.79 (t, *J* = 7.8 Hz, 3 H).
^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 75 MHz): δ = 162.8 (CH), 149.7 (C), 146.2 (C), 146.0 (C), 143.2 (C), 125.0 (CH), 123.2 (CH), 123.1 (CH), 119.9 (C), 119.2 (CH) (ein Signal für eine CH-Gruppe konnte nicht

beobachtet werden).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 653.3 (2), 652.3 (11), 651.3 (44), 650.3 (100) $[M]^+$.

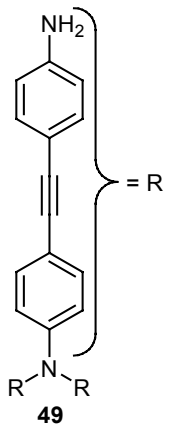
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3416, 1619, 1504, 1462, 1366, 1322, 1273, 1208, 1028, 871, 836, 781, 734, 558.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{39}H_{30}N_4O_6) \bullet ½\ H_2O$

Ber.: C: 71.01	H: 4.74	N: 8.49.
Gef.: C: 70.77	H: 4.93	N: 8.56.

Verbindung 49

In einem Schlenkkolben werden unter Stickstoff-Atmosphäre 500.0 mg (4.27 mmol, 4 eq) 4-Ethinylanilin, 10.0 mg (0.06 mmol, 0.06 eq) Kuper(I)iodid und 514.5 mg (1.07 mmol, 1 eq) 1,3,5-Tribrombenzol **54** vorgelegt. Dazu gibt man 30 ml trockenes Triethylamin und entgast. Anschließend versetzt man die Reaktionsmischung mit 50 mg (0.07 mmol, 0.07 eq) $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ und erhitzt für 10 Stunden auf 50°C. Aus der anfangs braunen Lösung fällt nach etwa 15 Minuten ein brauner Feststoff aus. Man engt zur Trockene ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Diethylether/Dichlormethan 1:1.



49

Ausbeute: 328.8 mg (0.51 mmol, 47%) als brauner Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 208°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 7.37 (dd, *J* = 8.7, 1.3 Hz, 6 H), 7.32 (dd, *J* = 8.7, 1.3 Hz, 6 H), 7.04 (dd, *J* = 6.7, 2.0 Hz, 6 H), 6.63 (dd, *J* = 6.7, 2.0 Hz, 6 H), 3.80 (br, 6 H).

^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 146.3 (C), 146.1 (C), 133.7 (C), 132.7 (CH), 132.3 (CH), 123.5 (CH), 118.3 (C), 114.6 (CH), 89.7 (C), 87.0 (C).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 592.6 (2), 591.5 (23), 589.8 (78) $[M]^+$, 265.3 (100).

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3370, 1604, 1514, 1317, 1282, 1173, 827, 523.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{42}H_{30}N_4) \bullet 3\ H_2O$

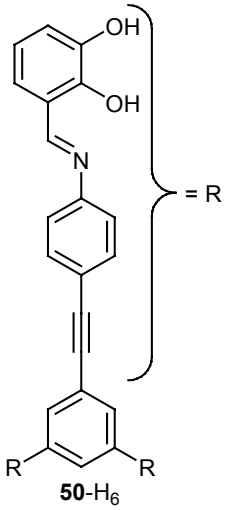
Ber.: C: 78.24	H: 5.63	N: 8.69.
Gef.: C: 78.11	H: 5.67	N: 8.46.

Ligand 50-H_6

Synthese nach Methode 2

211.8 mg (0.5 mmol, 1 eq) Verbindung **49**.
207.2 mg (1.5 mmol, 3 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **1**-H_2.

Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen.



50-H_6

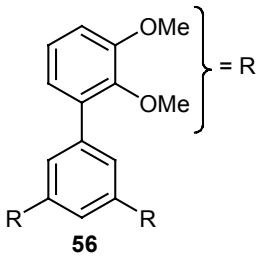
Ausbeute: 337.1 mg (0.43 mmol, 86%) als oranger Feststoff.
Schmelzpunkt: Zersetzung bei 187°C.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 12.93 (br, 3 H), 9.29 (br, 3 H), 8.98 (s, 3 H), 7.81 (s, 3 H), 7.71 (d, *J* = 8.5 Hz, 6 H), 7.52 (d, *J* = 8.5 Hz, 6 H), 7.14 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 3 H), 6.98 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 3 H), 6.82 (t, *J* = 7.9 Hz, 3 H).
^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 75 MHz): δ = 164.9 (CH), 149.8 (C), 148.8 (C), 146.1 (C), 133.3 (CH), 124.2 (C), 123.4 (C), 123.1 (CH), 122.4 (C), 119.9 (CH), 119.8 (CH), 119.4 (CH), 114.1 (CH), 91.3 (C), 88.7 (C).
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 784.5 (6), 783.5 (12) $[M]^+$, 109.9 (100).
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3437, 1620, 1574, 1503, 1460, 1365, 1272, 1207, 1070, 1029, 873, 837, 780, 732, 568.
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{51}H_{33}N_3O_6$)

Ber.: C: 78.15	H: 4.24	N: 5.36.
Gef.: C: 77.72	H: 4.58	N: 5.11.

Verbindung 56

In einem Schlenkkolben werden unter Stickstoff-Atmosphäre 215.6 mg (0.68 mmol, 1.0 eq) 1,3,5-Tribrombenzol **54** und 120.0 mg (0.01 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ vorgelegt und in 25 ml Toluol gelöst. Dazu gibt man portionsweise 3.5 ml einer 2 M Na_2CO_3-Lösung und 400 mg (2.20 mmol, 3.2 eq) 2,3-Dimethoxyphenylboronsäure, gelöst in 5 ml Ethanol. Die gelbe Lösung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wäscht man zwei Mal mit einer gesättigten Na_2CO_3-Lösung und trocknet die organische Phase über $MgSO_4$. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und man erhält als Rohprodukt ein braunes Öl, das man mit 10 ml Methanol versetzt, zum Sieden erhitzt und über Nacht bei

-18°C lagert. Am nächsten Tag filtriert man ab und wäscht den Rückstand mit 10 ml eiskaltem Methanol.



56

Ausbeute: 242.2 mg (0.48 mmol, 71%) als grauer Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 188°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 7.75 (s, 3 H), 7.11 (t, *J* = 8.0 Hz, 3 H), 7.06 (dd, *J* = 8.0, 1.9 Hz, 3 H), 6.93 (dd, *J* = 8.0, 1.9 Hz, 3 H), 3.92 (s, 9 H), 3.69 (s, 9 H).

^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 152.9 (C), 146.5 (C), 137.5 (C), 135.8 (C), 128.9 (CH), 123.8 (CH), 122.7 (CH), 111.4 (CH), 60.6 (CH_3), 55.9 (CH_3).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 487.3 (35), 486.3 (100) $[M]^+$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3431, 2969, 2935, 1575, 1469, 1408, 1305, 1264, 1227, 1170, 1122, 1085, 1059, 1003, 786, 748, 721.

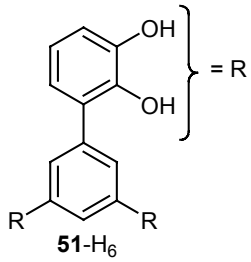
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{30}H_{30}O_6) \bullet H_2O$

Ber.: C: 71.41 H: 6.39.

Gef.: C: 71.58 H: 6.35.

Ligand 51-H_6

350.8 mg (1.40 mmol, 10 eq) Bortribromid werden zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 68.1 mg (0.14 mmol, 1 eq) Verbindung **56** in 20 ml Dichlormethan gegeben. Das Gemisch wird 12 Stunden gerührt, mit 10 ml Methanol hydrolysiert und alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 25 ml Essigester aufgenommen und drei Mal mit H_2O gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die erhaltene gelbe zähe Masse wird mit 1 ml Dichlormethan versetzt und am Rotationsverdampfer erneut zur Trockene eingeengt. Man erhält einen gelben Feststoff.



51-H_6

Ausbeute: 61.4 mg (0.14 mmol, 97%) als gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 178°C.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 9.48 (br, 3 H), 8.29 (br, 3 H), 7.62 (s, 3 H), 6.79-6.82 (m, 6 H), 6.72 (t, *J* = 7.7 Hz, 3 H).

^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 100 MHz): δ = 146.1 (C), 143.0 (C), 138.2 (C), 129.2 (C), 128.6 (CH), 121.2 (CH), 119.7 (CH), 114.7 (CH).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 404.2 (5), 403.2 (27), 402.1 (100) $[M]^+$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3518, 1651, 1622, 1587, 1474, 1415, 1354, 1324, 1278, 1205, 1157, 1103, 1069, 962, 896, 836, 783, 738.

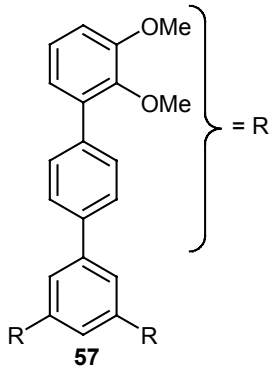
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{24}H_{18}O_6) \bullet 2\ H_2O$

Ber.: C: 65.75 H: 5.06.

Gef.: C: 65.75 H: 4.76.

Verbindung 57

In einem Schlenkkolben werden unter Stickstoff-Atmosphäre 371.0 mg (0.68 mmol, 1.0 eq) des Tribromids **55** und 120.0 mg (0.01 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ vorgelegt und in 25 ml Toluol gelöst. Dazu gibt man portionsweise 3.5 ml einer 2 M Na_2CO_3-Lösung und 400 mg (2.20 mmol, 3.2 eq) 2,3-Dimethoxyphenylboronsäure, gelöst in 5 ml Ethanol. Die hellgelbe Lösung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt, es fällt ein weißer Feststoff aus, den man abfiltriert. Die organische Phase wäscht man zwei Mal mit einer gesättigten Na_2CO_3-Lösung und trocknet über $MgSO_4$. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 10 ml Methanol gewaschen. Man erhält einen grauen Feststoff.



57

Ausbeute: 439.7 mg (0.60 mmol, 88%) als grauer Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 218°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 7.93 (s, 3 H), 7.80 (d, *J* = 8.5 Hz, 6 H), 7.70 (d, *J* = 8.5 Hz, 6 H), 7.15 (t, *J* = 8.0 Hz, 3 H), 7.04 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 3 H), 6.95 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 3 H), 3.93 (s, 9 H), 3.66 (s, 9 H).

^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 153.0 (C), 146.5 (C), 141.8 (C), 139.6 (C), 137.3 (C), 135.3 (C), 129.6 (CH), 126.8 (CH), 124.8 (CH), 123.9 (CH), 122.4 (CH), 115.5 (CH), 60.6 (CH_3), 55.9 (CH_3).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 715.7 (13), 714.7 (43) $[M]^+$, 262.2 (100).

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 2934, 2830, 1579, 1514, 1470, 1426, 1388, 1314, 1261, 1229, 1117, 1086, 1031, 1010, 835, 789, 747.

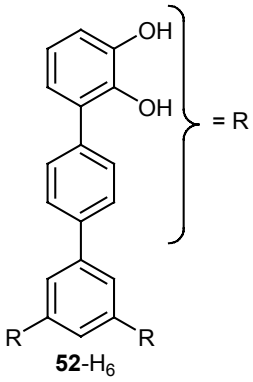
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{48}H_{42}O_6) \bullet H_2O$

Ber.: C: 78.67 H: 6.05.

Gef.: C: 78.18 H: 5.92.

Ligand 52-H_6

350.8 mg (1.40 mmol, 10 eq) Bortribromid werden zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 100.1 mg (0.14 mmol, 1 eq) Verbindung **57** in 20 ml Dichlormethan gegeben. Das Gemisch wird 12 Stunden gerührt, mit 10 ml Methanol hydrolysiert und alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Um alle Borsäuremethylester zu entfernen, nimmt man den Feststoff mehrmals in Methanol auf und engt bis zur Trockene ein.



52-H_6

Ausbeute: 93.3 mg (0.14 mmol, quantitativ) als dunkelgrüner Feststoff.
Schmelzpunkt: Zersetzung bei 205°C.
^{1}H-NMR (CD_3OD, 400 MHz): δ = 7.88 (s, 3 H), 7.77 (d, *J* = 8.4 Hz, 6 H), 7.71 (d, *J* = 8.4 Hz, 6 H), 6.85 (dd, *J* = 8.0, 1.9 Hz, 3 H), 6.81 (dd, *J* = 8.0, 1.9 Hz, 3 H), 6.76 (t, *J* = 8.0, 3 H).
^{13}C-NMR-Spektrum (CD_3OD, 100 MHz): δ = 145.3 (C), 142.4 (C), 142.1 (C), 139.1 (C), 138.1 (C), 132.4 (C), 129.5 (CH), 126.4 (CH), 124.1 (CH), 120.9 (CH), 119.3 (CH), 113.8 (CH).
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 632.6 (2), 631.5 (8) .630.5 (15) $[M]^+$, 78.3 (100).
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3438, 1590, 1519, 1469, 1386, 1359, 1328, 1300, 1266, 1235, 1209, 1157, 1120, 1069, 1015, 893, 830, 781, 731, 679, 591, 534.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{42}H_{30}O_6) \bullet 2\ H_2O$

Ber.: C: 75.66	H: 4.79.
Gef.: C: 75.38	H: 4.82.

<u>Komplexsynthesen zu Kapitel IIIb</u>

$Na_4(C_{16}H_{36}N)_4[Ti_4(43)_4]$

69.9 mg (0.10 mmol, 4 eq) Ligand **43**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Titanylacetylacetonat.
10.6 mg (0.10 mmol, 4 eq) Natriumcarbonat.
32.2 mg (0.10 mmol, 4 eq) Tetrabutylammoniumbromid

Der erhaltene Feststoff wird mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 114.3 mg (0.025 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = Komplex: 11.92 (s, 12 H), 7.60 (br, 24 H), 7.17 (d, *J* = 7.3 Hz, 12 H), 6.52-6.45 (m, 36 H), 6.31 (d, *J* = 6.9 Hz, 12 H); Tetrabutylammonium: 3.12 (t, *J* = 8.2 Hz, 32 H), 1.51 (m, 32 H), 1.27 (m, 32 H), 0.89 (t, *J* = 7.4 Hz, 48 H).

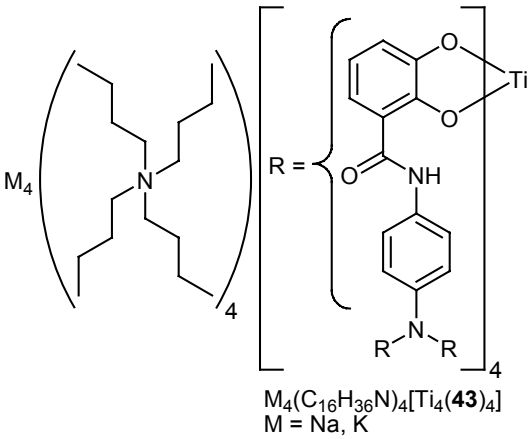
CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{156}H_{96}N_{16}Na_4O_{36}Ti_4$) • 4 ($C_{16}H_{36}N$) • 6 ($C_3H_7NO$) • 6 H_2O

Ber.: C: 62.54	H: 6.48	N: 7.97.
Gef.: C: 62.12	H: 6.30	N: 8.27.

$K_4(C_{16}H_{36}N)_4[Ti_4(\mathbf{43})_4]$

69.9 mg (0.10 mmol, 4 eq) Ligand **43**-H_4.
26.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Titanylacetylacetonat.
13.8 mg (0.10 mmol, 4 eq) Kaliumcarbonat.
32.2 mg (0.10 mmol, 4 eq) Tetrabutylammoniumbromid

Der erhaltene Feststoff wird mit Wasser gewaschen.



$M_4(C_{16}H_{36}N)_4[Ti_4(\mathbf{43})_4]$
M = Na, K

Ausbeute: 113.1 mg (0.025 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = Komplex: 11.95 (s, 12 H), 7.62 (br, 24 H), 7.19 (d, *J* = 7.6 Hz, 12 H), 6.60-6.45 (m, 36 H), 6.34 (d, *J* = 7.6 Hz, 12 H); Tetrabutylammonium: 3.13 (t, *J* = 8.2 Hz, 32 H), 1.54 (m, 32 H), 1.28 (m, 32 H), 0.90 (t, *J* = 7.3 Hz, 48 H).

CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{156}H_{96}N_{16}K_4O_{36}Ti_4$) • 4 ($C_{16}H_{36}N$) • 4 ($C_3H_7NO$) • 8 H_2O

Ber.: C: 61.58	H: 6.33	N: 7.43.
Gef.: C: 61.79	H: 6.01	N: 7.89.

$Li_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$

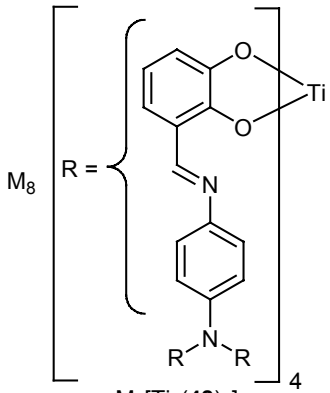
65.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Ligand **48**-H_6.
26.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Titanylacetylacetonat.
7.4 mg (0.10 mmol, 4 eq) Lithiumcarbonat.

Ausbeute: 94.3 mg (0.025 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 8.86 (s, 12 H), 7.23 (d, *J* = 8.7 Hz, 24 H), 7.08 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 12 H), 7.00 (d, *J* = 8.7 Hz, 24 H), 6.35 (t, *J* = 7.9 Hz, 12 H), 6.10 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 12 H).

MS (ESI) negativ: m/z = 1406 $[M-2Li]^{2-}$, 1403 $[M-3Li+H]^{2-}$, 1400 $[M-4Li+2H]^{2-}$, 935 $[M-3Li]^{3-}$, 933 $[M-4Li+H]^{3-}$, 931 $[M-5Li+2H]^{3-}$, 694 $[M-8Li+4H]^{4-}$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3414, 1665, 1613, 1500, 1445, 1386, 1320, 1251, 1192, 845, 763, 741, 621, 517.



$M_8[Ti_4(\mathbf{48})_4]$
M = Li, Na, K

CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{156}H_{96}Li_8N_{16}O_{24}Ti_4$) • 10 ($C_3H_7NO$) • 12 H_2O

Ber.: C: 59.21	H: 5.08	N: 9.65.
Gef.: C: 59.10	H: 5.27	N: 9.64.

$Na_8[Ti_4(48)_4]$

65.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Ligand **48**-H_6.
26.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Titanylacetylacetonat.
10.6 mg (0.10 mmol, 4 eq) Natriumcarbonat.

Ausbeute: 97.5 mg (0.025 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 8.75 (s, 12 H), 7.16 (d, *J* = 8.7 Hz, 24 H), 7.05 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 12 H), 6.99 (d, *J* = 8.7 Hz, 24 H), 6.37 (t, *J* = 7.8 Hz, 12 H), 6.15 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 12 H).

MS (ESI) negativ: m/z = 1432 $[M-4Na+2H]^{2-}$, 1421 $[M-5Na+3H]^{2-}$, 1410 $[M-6Na+4H]^{2-}$, 961 $[M-3Na]^{3-}$, 954 $[M-4Na+H]^{3-}$, 947 $[M-5Na+2H]^{3-}$, 939 $[M-6Na+3H]^{3-}$, 932 $[M-7Na+4H]^{3-}$, 925 $[M-8Na+5H]^{3-}$, 699 $[M-7Na+3H]^{4-}$, 694 $[M-8Na+4H]^{4-}$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3433, 1663, 1612, 1500, 1446, 1319, 1251, 1192, 846, 741, 621, 514.

CHN-Elementaranalyse (%): ($C_{156}H_{96}N_{16}Na_8O_{24}Ti_4$) • 10 ($C_3H_7NO$) • 12 H_2O

Ber.: C: 57.27	H: 4.91	N: 9.33.
Gef.: C: 57.38	H: 4.79	N: 9.70.

$K_8[Ti_4(48)_4]$

65.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Ligand **48**-H_6.
26.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Titanylacetylacetonat.
13.8 mg (0.10 mmol, 4 eq) Kaliumcarbonat.

Ausbeute: 108.8 mg (0.025 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 8.81 (s, 12 H), 7.21 (d, *J* = 8.8 Hz, 24 H), 7.06 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 12 H), 7.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 24 H), 6.37 (t, *J* = 7.9 Hz, 12 H), 6.13 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 12 H).
^{1}H-NMR (CD_3OD, 300 MHz): δ = 9.08 (s, 12 H), 7.34 (d, *J* = 7.9 Hz, 24 H), 7.28 (d, *J* = 7.4, 12 H), 7.04 (d, *J* = 7.9 Hz, 24 H), 6.57 (t, *J* = 7.4 Hz, 12 H), 6.50 (d, *J* = 7.4, 12 H).
MS (ESI) negativ: m/z = 1445 $[M-5K+3H]^{2-}$, 1426 $[M-6K+4H]^{2-}$, 1407 $[M-7K+5H]^{2-}$, 975 $[M-4K+H]^{3-}$, 963 $[M-5K+2H]^{3-}$, 950 $[M-6K+3H]^{3-}$, 937 $[M-7K+4H]^{3-}$, 925 $[M-8K]^{3-}$, 712 $[M-6K+2H]^{4-}$, 703 $[M-7K+3H]^{4-}$, 694 $[M-8K+4H]^{4-}$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3420, 1664, 1611, 1499, 1444, 1387, 1319, 1251, 1214, 846, 741, 663, 617, 509.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{156}H_{96}N_{16}K_8O_{24}Ti_4) \bullet 10\ (C_3H_7NO) \bullet 12\ H_2O$

Ber.: C: 55.43	H: 4.75	N: 9.04.
Gef.: C: 55.60	H: 4.84	N: 8.74.

$Li_8[Ti_4(50)_4]$

78.4 mg (0.10 mmol, 4 eq) Ligand **50**-H_6.
26.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Titanylacetylacetonat.
7.4 mg (0.10 mmol, 4 eq) Lithiumcarbonat.

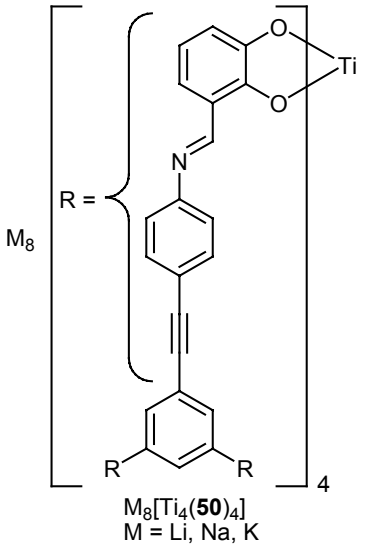
Ausbeute: 111.2 mg (0.025 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 8.66 (s, 12 H), 7.62 (s, 12 H), 7.51 (d, *J* = 8.5 Hz, 24 H), 7.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 24 H), 6.58 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 12 H), 6.39 (t, *J* = 7.9 Hz, 12 H), 6.17 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 12 H).
MS (ESI) positiv: m/z = 3365 $[M+Li]^+$, 1686 $[M+2Li]^{2+}$.
IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3749, 3428, 2335, 2197, 1664, 1618, 1576, 1508, 1444, 1386, 1251, 1205, 782, 742, 668.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{204}H_{108}Li_8N_{12}O_{24}Ti_4) \bullet 12\ (C_3H_7NO) \bullet 12\ H_2O$

Ber.: C: 64.75 H: 4.89 N: 7.55.

Gef.: C: 64.75 H: 5.14 N: 6.89.

$Na_8[Ti_4(50)_4]$



$M_8[Ti_4(\mathbf{50})_4]$
M = Li, Na, K

78.4 mg (0.10 mmol, 4 eq) Ligand **50**-H_6.

26.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Titanylacetylacetonat.

10.6 mg (0.10 mmol, 4 eq) Natriumcarbonat.

Ausbeute: 115.4 mg (0.025 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 8.70 (s, 12 H), 7.62 (s, 12 H), 7.62 (d, *J* = 8.5 Hz, 24 H), 7.19 (d, *J* = 8.5 Hz, 24 H), 6.58 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 12 H), 6.41 (t, *J* = 7.8 Hz, 12 H), 6.19 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 12 H).

MS (ESI) positiv: m/z = 3508 $[M+Na]^+$, 1766 $[M+2Na]^{2+}$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3745, 3426, 2337, 2197, 1653, 1617, 1542, 1507, 1441, 1388, 1249, 1203, 872, 832, 740, 667, 528.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{204}H_{108}N_{12}Na_8O_{24}Ti_4) \bullet 12\ (C_3H_7NO) \bullet 14\ H_2O$

Ber.: C: 62.45 H: 4.80 N: 7.28.

Gef.: C: 62.46 H: 4.67 N: 6.66.

$K_8[Ti_4(50)_4]$

78.4 mg (0.10 mmol, 4 eq) Ligand **50**-H_6.

26.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Titanylacetylacetonat.

13.8 mg (0.10 mmol, 4 eq) Kaliumcarbonat.

Ausbeute: 114.1 mg (0.025 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 8.66 (s, 12 H), 7.63 (s, 12 H), 7.51 (d, *J* = 8.4 Hz, 24 H), 7.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 24 H), 6.58 (d, *J* = 7.9 Hz, 12 H), 6.41 (t, *J* = 7.9 Hz, 12 H), 6.19 (d, *J* = 7.9 Hz 12 H).

MS (ESI) positiv: m/z = 3652 $[M+K]^+$, 1846 $[M+2K]^{2+}$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3746, 3441, 2361, 2198, 1659, 1616, 1576, 1509, 1442, 1387, 1249, 1202, 871, 832, 739, 524, 498.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{204}H_{108}K_8N_{12}O_{24}Ti_4) \bullet 10\ (C_3H_7NO) \bullet 12\ H_2O$

Ber.: C: 61.60 H: 4.46 N: 6.75.

Gef.: C: 61.87 H: 5.06 N: 6.09.

$Li_8[Ti_4(51)_4]$

40.2 mg (0.10 mmol, 4 eq) Ligand **51**-H_6.

26.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Titanylacetylacetonat.

7.4 mg (0.10 mmol, 4 eq) Lithiumcarbonat.

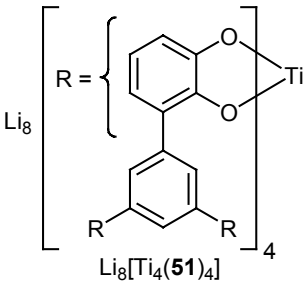
Ausbeute: 108.8 mg (0.025 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

MS (ESI) negativ: m/z = 479 $[M-8Li+Na+3K]^{4-}$, 475 $[M-7Li+3K]^{4-}$, 467 $[M-6Li+2K]^{4-}$, 463 $[M-6Li+Na+K]^{4-}$.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{96}H_{48}Li_8O_{24}Ti_4) \bullet (C_3H_7NO) \bullet 3\ H_2O$

Ber.: C: 60.68 H: 3.14 N: 0.71.

Gef.: C: 61.01 H: 3.54 N: 1.01.



$Li_8[Ti_4(\mathbf{51})_4]$

$Li_8[Ti_4(52)_4]$

63.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Ligand **52**-H_6.

26.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Titanylacetylacetonat.

7.4 mg (0.10 mmol, 4 eq) Lithiumcarbonat.

Ausbeute: 68.6 mg (0.025 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

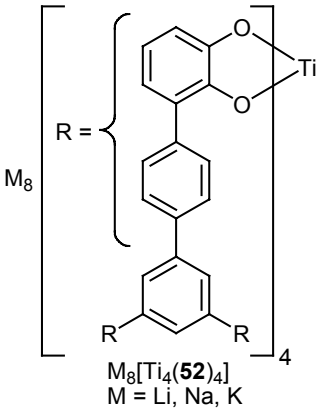
MS (ESI) negativ: m/z = 919 $[M-4Li+K]^{3-}$, 913 $[M-4Li+Na]^{3-}$, 679 $[M-4Li]^{4-}$, 678 $[M-5Li+H]^{4-}$, 676 $[M-4Li+K]^{3-}$.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{168}H_{96}Li_8O_{24}Ti_4) \bullet 3\ (C_3H_7NO) \bullet 4\ H_2O$

Ber.: C: 70.00 H: 4.15 N: 1.38.

Gef.: C: 69.73 H: 3.84 N: 1.67.

$Na_8[Ti_4(52)_4]$



$M_8[Ti_4(\mathbf{52})_4]$
M = Li, Na, K

63.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Ligand **52**-H_6.
26.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Titanylacetylacetonat.
10.6 mg (0.10 mmol, 4 eq) Natriumcarbonat.

Ausbeute: 80.5 mg (0.025 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
MS (ESI) negativ: m/z = 695 $[M-4Na]^{4-}$, 690 $[M-5Na+H]^{4-}$, 684 $[M-6Na+2H]^{4-}$, 679 $[M-7Na+3H]^{4-}$.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{168}H_{96}Na_8O_{24}Ti_4) \bullet 4\ (C_3H_7NO) \bullet 3\ H_2O$

Ber.: C: 67.13	H: 4.07	N: 1.74.
Gef.: C: 67.47	H: 3.96	N: 1.56.

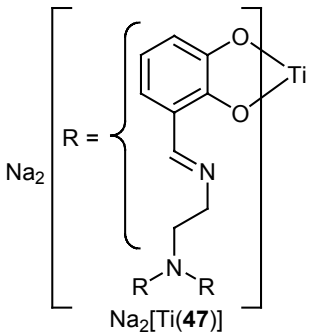
$K_8[Ti_4(52)_4]$

63.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Ligand **52**-H_6.
26.1 mg (0.10 mmol, 4 eq) Titanylacetylacetonat.
13.8 mg (0.10 mmol, 4 eq) Kaliumcarbonat.

Ausbeute: 81.9 mg (0.025 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
MS (ESI) negativ: m/z = 702 $[M-5K+H]^{4-}$, 692 $[M-6K+2H]^{4-}$, 683 $[M-7K+3H]^{4-}$.
CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{168}H_{96}Na_8O_{24}Ti_4) \bullet 3\ (C_3H_7NO) \bullet 3\ H_2O$

Ber.: C: 64.89	H: 3.78	N: 1.28.
Gef.: C: 65.01	H: 3.49	N: 1.42.

$Na_2[Ti(47)]$



$Na_2[Ti(\mathbf{47})]$

50.7 mg (0.10 mmol, 1 eq) Ligand **47**-H_6.
26.1 mg (0.10 mmol, 1 eq) Titanylacetylacetonat.
10.6 mg (0.10 mmol, 1 eq) Natriumcarbonat.

Ausbeute: 68.6 mg (0.1 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.14 (s, 3 H), 6.47 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 3 H), 6.37 (t, *J* = 7.7 Hz, 3 H), 6.16 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 3 H), 3.61 (br, 6 H), 2.73 (br, 6 H).

^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 100 MHz): δ = 162.5 (CH), 160.9 (C), 158.7 (C), 120.4 (CH), 118.9 (C), 116.1 (CH), 111.6 (CH), 57.9 (CH_2), 54.1 (CH_2).

^{23}Na-NMR-Spektrum (DMSO-d_6, 500 MHz): δ = 10.40 (s), 0.00 (s).

MS (ESI) negativ: m/z = 594 $[M]^-$, 571 $[M\text{-}Na]^-$, 549 $[M\text{-}2Na+H]^-$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3438, 2829, 1666, 1633, 1451, 1378, 1271, 1242, 1218, 1064, 747, 651, 556, 531.

CHN-Elementaranalyse (%): $(C_{27}H_{24}N_4Na_2O_6Ti) \bullet (C_3H_7NO) \bullet H_2O$

Ber.: C: 52.56	H: 4.85	N: 10.22.
Gef.: C: 52.50	H: 5.09	N: 10.42.

$K_2[K_2\subset\{(Ti_3O_2)(47)_2\}]$

50.7 mg (0.10 mmol, 1 eq) Ligand **47**-H_6.
26.1 mg (0.10 mmol, 1 eq) Titanylacetylacetonat.
13.8 mg (0.10 mmol, 1 eq) Kaliumcarbonat.

In 5 ml der entstandenen Lösung lässt man über einen Zeitraum von mehreren Tagen Diethylether eindiffundieren.

Ausbeute: rote Kristalle.

^{1}H-NMR (DMF-d_7, 300 MHz): δ = 8.49 (s, 1 H), 8.42 (s, 1 H), 7.98 (s, 1 H), 7.60 (s, 1 H), 7.56 (s, 1 H), ein Signal eines Imin-Protons wird wahrscheinlich durch den Lösungsmittelpeak bei δ = 8.06 überlagert, 6.94 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 6.81 (d, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 6.63 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.56 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.49 (m, 2 H), 6.37 (m, 3 H), 6.26 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 6.18 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 5.98 (m, 5 H), 5.67 (t, *J* = 8.3 Hz, 1 H), die Resonanzsignale der Ethyleneinheiten konnten nicht aufgelöst werden.

$K_8[Ti_4(47)_4]$

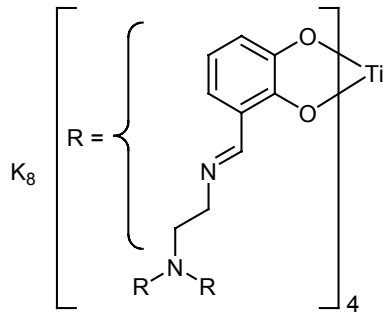
50.7 mg (0.10 mmol, 1 eq) Ligand **47**-H_6.
26.1 mg (0.10 mmol, 1 eq) Titanylacetylacetonat.
13.8 mg (0.10 mmol, 1 eq) Kaliumcarbonat.

Ausbeute: 75.8 mg (0.025 mmol, quantitativ) als roter Feststoff.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 8.59 (s, 12 H), 6.87 (d, *J* = 7.7 Hz, 12 H), 6.28 (t, *J* = 7.7 Hz, 12 H), 6.09 (d, *J* = 7.7 Hz, 12 H), 3.68 (br, 24 H), 2.74 (br, 24 H).

MS (ESI) negativ: m/z = 796 $[M-3K]^{3-}$, 587 $[M-4K]^{4-}$.

IR-Spektrum (drift, KBr): ν (cm^{-1}) = 3421, 1658, 1589, 1443, 1385, 1345, 1249, 1209, 786, 740, 659, 615, 515.



$K_8[Ti_4(\mathbf{47})_4]$

Literaturverzeichnis

[1] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart **1992**.

[2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347.

[3] J.-M. Lehn, *Science* **1985**, *227*, 849; J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91.

[4] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053.

[5] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041.

[6] K. Peter C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim **1990**.

[7] F. Wöhler, *Ann. Phys.* **1828**, *88*, 253 (*Poggendorffs Ann. Phys.* **1828**, *12*, 253).

[8] F. A. Kekulé, *Ann. Chem. Pharm.* **1858**, *106*, 129.

[9] J. H. van 't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat*. **1874**, 445.

[10] J. A. LeBel, *Bull. Soc. Chim. Fr*. **1874**, *22*, 337.

[11] H. A. M. Snelders, *J. Chem. Ed.* **1974**, *51*, 2; D. F. Larder, *J. Chem. Ed.* **1967**, *661*; P. Walden, *Naturwissenschaften* **1925**, *13*, 301.

[12] R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1968**, *17*, 519; R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *25*, 283; R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 145; A. Eschenmoser, *Naturwissenschaften* **1974**, *61*, 513; A. Eschenmoser, C. E. Winter, *Science* **1977**, *196*, 1410.

[13] H. J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H. -U. Reissig, *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim **1991**; H. Waldmann, *Organic Synthesis Highlights II*, VCH, Weinheim **1995**; K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classic in Total Synthesis*, VCH, Weinheim **1996**.

[14] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim **1995**.

[15] K. L. Wolf, R. Wolff, *Angew. Chem.* **1949**, *61*, 191.

[16] D. C. Sherrington, K. A. Taskinen, *Chem. Soc. Rev*. **2001**, *30*, 83; G. Cooke, V. M. Rotello, *Chem. Soc. Rev*. **2002**, *31*, 275; L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew.*Chem. **2001**, *113*, 2446; J. Atwood et al, *J. Am. Chem. Soc*. **2002**, *124*, 2122; Leung et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4287.

[17] F. Vögtle, O. Safarowsky, C. Heim, A. Affeid, O. Braun, A. Mohry, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *77*, 247.

[18] F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1643.

[19] V. Jubian, A. Veronese, R. P. Dixon, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1343; R. Gross, J. W. Bats, M. W. Göbel, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 205; P. Schiessl, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 509; Y. Kato, M. M. Conn, J. Rebek Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3279.

[20] G. Ebert, *Biopolymere*, Teubner Verlag Stuttgart **1993**; Z. A. Sabarova, *Advanced Organic Chemistry of Nucleic Acids*, VCH, Weinheim **1994**.

[21] G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851; H. Dugas, *Bioorganic Chemistry*, Springer-Verlag, New York **1999**.

[22] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Systems*, Springer Verlag, Berlin **1991**; C. -I. Branden, J. Tooze, *Introduction to Protein Structure*, Garland Publishing, New York **1998**.

[23] (a) L. Fabbrizzi, A. Poggi (Hrsg.), *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1994**; (b) E. C. Constable, *Chem. Ind.* (London) **1994**, 56; (c) E. C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity*, VCH, Weinheim **1995**, S. 183-231; (d) A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach, *Perspectives in Coordination Chemistry*, VCH, Weinheim **1992**.

[24] E. Fischer, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1894** *27*, 2985.

[25] P. Ehrlich, *Studies on Immunity*, J. Wiley & Sons, New York **1906**.

[26] J. -P. Behr, *The Lock and Key Principle. The State of the Art - 100 Years on*, Wiley, New York **1994**; F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2456; D. E. Koshland Jr., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2468.

[27] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737; J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 964.

[28] E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013.

[29] A. F. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 15.

[30] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1987**, *84*, 2565.

[31] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem*. **1988**, *100*, 1121.

[32] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843.

[33] C. O. Dieter-Buchecker, J. -P. Sauvage, A. De Cian, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2231.

[34] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725.

[35] S. Rüttimann, C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4230.

[36] R. F. Carina, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1483.

[37] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530.

[38] G. Bernardinelli, C. Piguet, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1626.

[39] L. J. Charbonniere, G. Bernardinelli, C. Piguet, A. M. Sargeson, A. F. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1994**, 1419.

[40] L. J. Charbonnière, M. -F. Gilet, K. Bernauer, A. F. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 39.

[41] C. Piguet, A. F. Williams, G. Bernardinelli, J. -C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4139.

[42] C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8197.

[43] M. -T. Youinou, R. Ziessel, J. -M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2144.

[44] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 764.

[45] K. T. Potts, C. P. Horwitz, A. Fessak, M. Keshavarz-K, K. E. Nash, P. J. Toscano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10444.

[46] D. Zurita, P. Baret, J.-L. Pierre, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1143.

[47] (a) A. Pfeil, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 838; (b) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394.

[48] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 823.

[49] R. W. Saalfrank, B. Horner, D. Stalke, J. Salbeck, *Angew. Chem*. **1993**, *105*, 1223.

[50] R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit. D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Müther, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1697.

[51] R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reihs, N. Löw, F. Hampel, H. -D. Stachel, J. Lentmeier, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1085.

[52] T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem*. **1996**, *108*, 1166.

[53] B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc*. **1996**, *118*, 7221.

[54] E. J. Corey, C. L. Cywin, M. C. Noe, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 69.

[55] M. A. Masood, E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 973.

[56] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 977.

[57] M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2285.

[58] M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1299.

[59] M. Albrecht, H. Röttele, P. Burger, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1264.

[60] M. Albrecht, S. Kotila, *Chem. Commun.* **1996**, 2309.

[61] M. Albrecht, M. Schneider, H. Röttele, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 615.

[62] T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 182.

[63] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, W. de Gruyter, Berlin **1995**.

[64] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.

[65] L. Zelikovich, J. Libman, A. Shanzer, *Nature* **1995**, *374*, 790.

[66] J. Libman, Y. Tor, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5880.

[67] A. Lutz, T. R. Ward, M. Albrecht, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12197.

[68] A. Lutz, T. R. Ward, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 207.

[69] M. Albrecht, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1656.

[70] D. J. Cram, J. M. Cram, *Container molecules and their guests*, RSC, Cambridge **1994**.

[71] A. Jasat, J. C. Sherman, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 931.

[72] R. C. Helgeson, K. Paek, C. B. Knobler, E. F. Maverick, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5590.

[73] J. C. Sherman, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4527.

[74] B. R. Beno, C. Sheu, K. N. Houk, R. Warmuth, D. J. Cram, *Chem. Commun.* **1998**, 301.

[75] R. Warmuth, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 423.

[76] R. Warmuth, *Chem. Commun.* **1998**, 59.

[77] L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Nature* **1997**, *389*, 469.

[78] R. M. Grotzfeld, N. Branda, J. Rebek, *Science* **1996**, *271*, 487.

[79] D. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185.

[80] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1925.

[81] A. J. Amoroso, J. C. Jefferey, P. L. Jones, J. A. McCleverty, P. Thornton, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1577.

[82] M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417.

[83] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853.

[84] B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1707.

[85] C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1937.

[86] D. Caulder, C. Brückner, R. E. Powers, S. König, T. N. Parac, J. A. Leary, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8923.

[87] R. W. Saalfrank, H. Glaser, B. Demleitner, F. Hampel, M. M. Chowdhry, V. Schünemann, A. X. Trautwein, G. B. M. Vaughan, R. Yeh, A. V. Davis, K. N. Raymond, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 493.

[88] (a) X. Sun, W. J. Darren, D. Caulder, R. E. Powers, K. N. Raymond, E. H. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1386; (b) X. Sun, D. W. Johnson, D. Caulder, K. N. Raymond, E. H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2752; (c) X. Sun, D. W. Johnson, K. N. Raymond, E. H. Wong, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4504.

[89] (a) M. Albrecht, K. Witt, H. Röttele, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2001**, 1330; (b) M. Albrecht, K. Witt, P. Weis, E. Wegelius, K. Rissanen, R. Fröhlich, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 25.

[90] M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3485.

[91] A. Aguiari, E. Bullita, U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *202*, 157.

[92] A. Aguiari, E. Bullita, U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, U. Russo, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *219*, 135.

[93] H. C. Brown, C. P. Garg, K-T. Liu, *J. Org. Chem*. **1971**, *36*, 387.

[94] J. F. W. McOmie, D. E. West, *Org. Synth. Collect. Vol. V* **1973**, 412.

[95] J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem*. **1997**, *36*, 923.

[96] O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *Inorg. Chem*. **1997**, *36*, 4292.

[97] O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, C. Sarroca, *Chem. Commun*. **1998**, 1481.

[98] R. K. Kumar, S. Balasubramanian, I. Goldberg, *Chem. Commun*. **1998**, 1435.

[99] T. F. Magnera, L. M. Peslherbe, E. Körblová , J. Michl, *J. Organomet. Chem*. **1997**, *548*, 83.

[100] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc*. **1991**, *113*, 3045.

[101] M. J. Zaworotko, Chem. *Soc. Rev*. **1994**, 283.

[102] S. Roche, C. Haslam, H. Adams, S. L. Heath, J. A. Thomas, *Chem. Commun*. **1998**, 1681.

[103] J. L. Heinrich, P. A. Berseth, J. R. Long, *Chem. Commun*. **1998**, 1231.

[104] K. K. Klausmeyer, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Angew. Chem*. **1998**, *110*, 1808.

[105] M. Albrecht, S. J. Franklin, K. N. Raymond, *Inorg. Chem*. **1994**, *33*, 5785.

[106] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem*. **1997**, *109*, 1508.

[107] E. C. Constable, M. J. Hannon, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. **1993**, 1883.

[108] E. C. Constable, M. J. Hannon, A. J. Edwards, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. **1994**, 2669.

[109] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem*. **1995**, *107*, 1082.

[110] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469.

[111] T. M. Garret, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Rigault, D. Meyer, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1990**, 557.

[112] U. Koert, M. M. Harding, J.-M. Lehn, *Nature* **1990**, *346*, 339.

[113] J.-M. Lehn, P. Baxter, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem*. **1993**, *105*, 92.

[114] R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H. Hummel, *Angew. Chem*. **1990**, *102*, 292.

[115] (a) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005; (b) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457; (c) M. J. Hannon, L. J. Childs, *Supramol.Chem.* **2004**, *16*, 7.

[116] (a) L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4418; (b) J. Hamblin, L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 164. (c) Aktuelles Beispiel, siehe: J. R. Nitschke, D. Schultz, G. Bernardinelli, D. Gérard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16538.

[117] (a) J. R. Nitschke, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, *100*, 11970; (b) J. R. Nitschke, M. Hutin, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6892.

[118] B. A. Borgias, S. R. Cooper, Y. B. Koh, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1009.

[119] B. A. Borgias, S. J. Barclay, K. N. Raymond, *J. Coord. Chem.* **1986**, 109.

[120] M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1466.

[121] Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524.

[122] C. A. Schalley, T. Müller, P. Linnartz, M. Witt, M. Schäfer, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3538.

[123] C. A. Schalley, *Mass Spectrom. Rev.* **2001**, 253.

[124] M. J. Hannon, C. L. Painting, A. Jackson, J. Hamblin, W. Errington, *Chem. Commun.* **1997**, 1807.

[125] M. J. Hannon, C. L. Painting, W. Errington, *Chem. Commun.* **1997**, 307.

[126] M. J. Hannon, C. L. Painting, N. W. Alcock, *Chem. Commun.* **1999**, 2023.

[127] F. Tuna, J. Hamblin, A. Jackson, G. Clarkson, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Dalton Trans.* **2003**, 2141.

[128] N. Yoshida, H. Oshio, T. Ito, *Chem. Commun.* **1998**, 63.

[129] N. Yoshida, K. Ichikawa, *Chem. Commun.* **1997**, 1091.

[130] R. Ziessel, A. Harriman, J. Suffert, M. T. Youinou, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2612.

[131] A. El-ghayouy, L. Douce, A. Skoulios, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2327.

[132] R. Ziessel, A. Harriman, A. El-ghayouy, L. Douce, E. Leize, H. Nierengarten, A. Van Dorsselaer, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 729.

[133] R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216/217*, 195.

[134] I. Meistermann, V. Moreno, M. J. Prieto, E. Moldrheim, E. Sletten, S. Khalid, P. M. Rodger, J. C. Peberdy, C. J. Isaac, A. Rodger, M. J. Hannon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5069.

[135] M. J. Hannon, V. Moreno, M. J. Prieto, E. Moldrheim, E. Sletten, I. Meistermann, C. J. Isaac, K. J. Sanders, A. Rodger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 904.

[136] N. Yoshida, H. Oshio, T. Ito, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 975.

[137] S. Mizukami, H. Houjou, Y. Nagawa, M. Kanesato, *Chem. Commun.* **2003**, 1148.

[138] M. Albrecht, S. Kamptmann, R. Fröhlich, *Polyhedron* **2003**, *22*, 643.

[139] J. Sanmartin, M. R. Bermejo, A. M. Garcia-Deibe, O. Piro, E. E. Castellano, *Chem. Commun.* **1999**, 1953.

[140] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2719.

[141] M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 281.

[142] M. Meyer, B. Kersting, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5179.

[143] H. Pizzala, M. Carles, W. E. E. Stone, A. Thevand, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 935.

[144] M. Albrecht, O. Blau, E. Wegelius, K. Rissanen, *New J. Chem.* **1999**, 667.

[145] M. Albrecht, O. Blau, K. Witt, E. Wegelius, M. Nissinen, K. Rissanen, *Synthesis* **1999**, 1819.

[146] B. Zhang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1676.

[147] C. Janiak, S. Deblon, H.-P. Wu, L. J. Kolm, P. Klüfers, H. Piotrowski, P. Mayer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1507.

[148] A. Lützen, M. Hapke, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2292.

[149] A. Speicher, T. Klaus, T. Eicher, *J. prakt. Chem.* **1998**, *340*, 581.

[150] E. C. Constable, *Chem. Ind.* **1994**, 56.

[151] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153.

[152] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312.

[153] J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2097.

[154] B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076.

[155] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5524.

[156] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242.

[157] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, *3*, 267.

[158] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Simon, R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 413.

[159] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987.

[160] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4510.

[161] G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1191.

[162] G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1292.

[163] D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 99.

[164] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 102.

[165] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 113.

[166] R. C. Scarrow, D. L. White, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6540.

[167] A. V. Davis, R. M. Yeh, K. N. Raymond, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4793.

[168] D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5157.

[169] T. N. Parac, D. Caulder, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8003.

[170] M. Ziegler, J. L. Brumaghim, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4285.

[171] D. W. Johnson, J. Xu, R. W. Saalfrank, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3085.

[172] M. Scherer, D. Caulder, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1690.

[173] R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Trummer, G. M. Sheldrick, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 559.

[174] R. W. Saalfrank, V. Seitz, F. W. Heinemann, C. Göbel, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 599.

[175] R. W. Saalfrank, H. Maid, N. Mooren, F. Hampel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 323.

[176] R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 878.

[177] R. W. Saalfrank, A. Dresel, V. Seitz, S. Trummer, F. Hampel, M. Teichert, D. Stalke, C. Stadler, J. Daub, V. Schunemann, A. X. Trautwein, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2058.

[178] E. C. Constable, S. M. Elder, J. Healy, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4590.

[179] E. C. Constable, A. J. Edwards, P. R. Raithby, D. R. Smith, J. V. Walker, L. Whall, *Chem. Commun.* **1996**, 2551.

[180] E. C. Constable, D. G. F. Rees, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 369.

[181] E. C. Constable, T. Kulke, G. Baum, D. Fenske, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 80.

[182] G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1862.

[183] C. J. Cathey, E. C. Constable, M. J. Hannon, D. A. Tocher, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 621.

[184] G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 945.

[185] P. L. Jones, K. J. Byrom, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **1997**, 1361.

[186] J. S. Fleming, E. Psillakis, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 537.

[187] C. R. Rice, C. J. Baylies, L. P. Harding, J. C. Jeffery, R. L. Paul, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3039.

[188] M. Albrecht, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3671.

[189] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Chem. Commun.* **1997**, 541.

[190] J. Fan, J. A. Whiteford, B. Olenyuk, M. D. Levin, P. J. Stang, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2741.

[191] B. Olenyuk, J. A. Whiteford, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *Nature* **1999**, *398*, 796.

[192] B. Olenyuk, M. D. Levin, J. A. Whiteford, J. E. Shield, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10434.

[193] F. M. Tabellion, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1577.

[194] S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972.

[195] C. J. Kuehl, Y. K. Kryschenko, U. Radhakrishan, S. R. Seidel, S. D. Huang, P. J. Stang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4932.

[196] D. K. Chand, K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2001**, 1652.

[197] M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509.

[198] N. Fujita, K. Biradha, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1768.

[199] M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6311.

[200] N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Nature* **1999**, *398*, 794.

[201] K. Umemoto, H. Tsukui, T. Kusukawa, K. Biradha, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2690.

[202] B. F. Abrahams, S. J. Egan, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3535.

[203] J. Rebek, Jr., *Chemtracts: Org. Chem.* **1989**, *2*, 59.

[204] E. C. Constable, *Nature* **1990**, *346*, 314.

[205] E. C. Constable, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1482.

[206] C. Piguet, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1999**, *34*, 361.

[207] E. C. Constable, S. M. Elder, J. V. Walker, P. D. Wood, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 229.

[208] R. F. Carina, A. F. Williams, C. Piguet, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 548.

[209] M. A. Houghton, A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2725.

[210] M. Albrecht, O. Blau, *Chem. Commun.* **1997**, 345.

[211] M. Albrecht, O. Blau, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 48.

[212] M. Albrecht, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2000**, *36*, 127.

[213] M. Albrecht, O. Blau, R. Fröhlich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4876.

[214] E. C. Constable, F. R. Heirtzler, M. Neuburger, M. Zehnder, *Supramol. Chem.* **1995**, *5*, 197.

[215] E. C. Constable, F. R. Heirtzler, M. Neuburger, M. Zehnder, *Chem. Commun.* **1996**, 933.

[216] E. C. Constable, M. Neuburger, D. R. Smith, M. Zehnder, *Chem. Commun.* **1996**, 1917.

[217] E. C. Constable, F. R. Heirtzler, M. Neuburger, M. Zehnder, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5606.

[218] M. Albrecht, O. Blau, H. Röttele, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 619.

[219] M. J. Hannon, S. Bunce, A. I. Clarke, N. W. Alcock, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1353.

[220] C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, S. Petoud, O. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6681.

[221] M. Greenwald, D. Wessely, E. Katz, I. Willner, Y. Cohen, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1050.

[222] M. Albrecht, M. Schneider, H. Röttele, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 512.

[223] W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2202.

[224] P. K.-K. Ho, S.-M. Peng, K.-Y. Wong, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1829.

[225] L. J. Charbonniere, A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, E. Rivara-Minten, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 485.

[226] A. El-ghayouy, A. Harriman, A. De Cian, J. Fischer, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9973.

[227] M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. Gonzales, O. L. Hoyos, A. Sousa, C. A. McAuliffe, W. Hussain, R. Pritchard, V. M. Novotorsev, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2211.

[228] C. Piguet, E. Rivara-Minten, G. Hopfgartner, J.-C. G. Bünzli, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1541.

[229] C. Piguet, G. Bernardinelli, J.-C. G. Bünzli, S. Petoud, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2575.

[230] N. Martin, J.-C. G. Bünzli, V. McKee, C. Piguet, G. Hopfgartner, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 577.

[231] C. Edder, C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4657.

[232] M. Elhabiri, R. Scopelliti, J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10747.

[233] C. P. Iglesias, M. Elhabiri, M. Hollenstein, J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2031.

[234] C. Piguet, C. Edder, S. Rigault, G. Bernardinelli, J.-C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3999.

[235] G. K. Patra, I. Goldberg, S. K. Chowdhury, B. C. Maiti, A. Sarkar, P. R. Bangal, S. Chakravorti, N. Chattopadhyay, D. A. Tocher, M. G. B. Drew, G. Mostafa, S. Chowdhury, D. Datta, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1371.

[236] S. L. Larson, S. M. Hendrickson, S. Ferrere, D. L. Derr, C. M. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5881.

[237] A. Lützen, M. Hapke, J. Griep-Raming, D. Haase, W. Saak, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2190.

[238] I. Janser, *Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH)* **2002**.

[239] A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Chichester **1996**.

[240] R. M. Yeh, M. Ziegler, D. W. Johnson, A. J. Terpin, K. N. Raymond, *Inorg. Chem*. **2001**, *40*, 2216.

[241] M. Albrecht, S. Schmid, M. de Groot, P. Weis, R. Fröhlich, *Chem. Commun*. **2003**, 2526.

[242] M. Albrecht, *Synlett.* **1996**, 565.

[243] (*a*) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*. **1988**, *5*, 3098; (*b*) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*. **1986**, *33*, 8822.

[244] R. Ahlrichs, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, Chichester **1998**, *Vol. 5*, 3123-3129.

[245] W. Williamson, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1851**, *177*, 37.

[246] M. Albrecht, C. Riether, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 829.

[247] E. C. Constable, M. Neuburger, L. Whall, M. Zehnder, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 219.

[248] J. Xu, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3055.

[249] A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2783.

[250] A. L. Airey, G. F. Swiegers, A. C. Willis, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 695.

[251] A. Bilyk, M. M. Harding, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1697.

[252] A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2549.

[253] M. Albrecht, M. Schneider, R. Fröhlich, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 753.

[254] J. H. Brewster, *Top. Curr. Chem.* **1974**, *47*, 29.

[255] M. Albrecht, *Synthesis* **1996**, 230.

[256] M. Albrecht, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 2385.

[257] M. Albrecht, O. Blau, *Synthesis* **1997**, 213.

[258] A. Von Zelewsky, O. Mamula, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 219.

[259] C. Provent, E. Rivara-Minten, S. Hewage, G. Brunner, A. F. Williams, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3487.

[260] M. Albrecht, M. Schneider, *Chem. Commun.* **1998**, 137.

[261] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie,* 5. Ausgabe, Thieme, Stuttgart **1995**.

[262] M. Albrecht, M. Schneider, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1301.

[263] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **1997**, 1323.

[264] J. J. Lessmann, W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3114.

[265] G. Bernardinelli, C. Piguet, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1662.

[266] N. Yoshida, H. Oshio, T. Ito, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1674.

[267] N. Yoshida, K. Ichikawa, M. Shiro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 17.

[268] C. Uerpmann, J. Malina, M. Pascu, G. J. Clarkson, V. Moreno, A. Rodger, A. Grandas, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1750.

[269] C. A. Schalley, A. Lützen, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1072.

[270] C. Piguet, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9092.

[271] C. Piguet, G. Hopfgartner, A. F. Williams, J.-C. G. Bünzli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 491.

[272] V. C. M. Smith, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 2733.

[273] M. Albrecht, C. Riether, *Synlett* **1995**, 309;

[274] M. Albrecht, C. Riether, *Synthesis* **1997**, 957.

[275] M. Albrecht, C. Riether, R. Fröhlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1343.

[276] T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6115.

[277] R. W. Saalfrank, I. Bernt, *Curr. Opin. Solid State Mater.Sci.* **1998**, *3*, 407.

[278] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*; VCH: Weinheim **1995**.

[279] P. Li, J.-C. Xu, *Chin. J. Chem.* **2000**, *18*, 456.

[280] P. Li, J.-C. Xu, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9949.

[281] P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *139*, 17.

[282] A. J. Deeming, G. Hogarth, M.-Y. Lee, M. Saha, S. P. Redmond, H. Phetmung, A. G. Orpen, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *309*, 109.

[283] I. Prevot-Halter, T. J. Smith, J. Weiss, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2816.

[284] M. Albrecht, M. Schneider, *Synthesis* **2000**, 1557.

[285] E. Graf, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5022.

[286] F. P. Schmidtchen, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1115.

[287] L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1243.

[288] D. W. Johnson, J. Xu, R. W. Saalfrank, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3058.

[289] S. Hiraoka, T. Yi, M. Shiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14510.

[290] I. M. Müller, R. Robson, F. Separovic, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4519.

[291] J. E. Field, M. Y. Combariza, R. W. Vachet, D. Venkataraman, *Chem. Commun.* **2002**, 2260.

[292] H. Ito, T. Kusukawa, M. Fujita, *Chem. Lett.* **2000**, 598.

[293] M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Okano, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3243.

[294] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483.

[295] S. J. Rodgers, C. W. Lee, C. Y. Ng, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1622.

[296] T. M. Garrett, P. W. Miller, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 128.

[297] F. E. Hahn, S. Rupprecht, K. H. Moock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 224.

[298] J. P. Kintzinger, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3313.

[299] R.W. Saalfrank, V. Seitz, D. Caulder, K. N. Raymond, M. Teichert,D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *4*, 1313.

[300] M. S. Lah, B. R. Gibney, D. L. Tierney, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5857.

[301] D. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975.

[302] A. K. Das, A. Rueda, L. R. Falvello, S.-M. Peng, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4365.

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
acac	Acetylacetonat
arom.	aromatisch
br.	breit
ber.	Berechnet
CD	Circulardichroismus
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
DEPT	Distortionless enhancement by polarisation transfer
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq	Äquivalent
ESI MS	Elektrospray ionization mass spectrometry
Et_3N	Triethylamin
Ether	Diethylether
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
HBTU	O-(1-Benzotriazol)-N,N,N´,N´-tetramethyluroniumhexafluorophosphat
Hünig-Base	N-Ethyl-N,N-diisopropylamin
m	Multiplett
M	molar
Me	Methyl
MeOH	Methanol
NMR	Nuclear magnetic resonance
ppm	parts per million
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
s	Singulett
t	Triplett
tert.	tertiär

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die die Erstellung dieser Arbeit möglich gemacht haben:

Prof. Dr. M. Albrecht danke ich für ein unheimlich interessantes Thema, die stets freundliche und hilfsbereite Unterstützung, die kritischen Diskussionen und die engagierte Betreuung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Meinen Kollegen Sören Schmid, Rainer Nolting, Patrick Stortz und Sabrina Dehn danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihre Hilfsbereitschaft, die die Arbeit im Labor um vieles erleichtert hat.

Frau Müller und Herrn Dr. Runsink danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren, Frau Küpper, Frau Dittmer und Frau Schellenberg für das Anfertigen der IR-Spektren und massenspektrometrische Untersuchungen, Frau Schleep danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Für die Aufnahme der ESI-Massenspektren danke ich Herrn Dr. P. Weis vom Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe und Herrn Priv.-Doz. Dr. C. A. Schalley am Kekulé-Institut für Biochemie und Organische Chemie der Universität Bonn.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. Fröhlich, für die Messung und Strukturbestimmung der Röntgenstrukturanalyse am Organischen Institut der Universität Münster. Ebenso möchte ich mich bei ihm für die kritische Durchsicht dieser Arbeit und für seine freundliche und stets hilfsbereite Art danken.

Herrn Prof. Dr. J. Fleischhauer und Dr. Y. Wang danke ich für die Durchführung der DFT-Berechnungen und Prof. Dr. G. Raabe für die Aufnahme der CD-Spektren.

Priv.-Doz. Dr. A. Lützen und Dr. M. Hapke danke ich für die Bereitstellung von 5,5'-Diamino-2,2'-bipyridin.

Weiterhin danke ich allen Studenten, die meine Arbeit während der letzten Jahre begleitet haben und mir eine große Hilfe waren. Besonders erwähnt werden sollen hier Sebastian Meyer, Marcel Fiege und Sebastian Mirtschin.

Ferner danke ich Sören Schmid und Rainer Nolting für die Durchsicht des Manuskripts.

Ebenso möchte mich bei meinen Freunden bedanken, die mich stets aufgebaut haben und immer zur Stelle waren, wenn mal eine Abwechslung nötig war.

Mein allergrößter Dank gebührt meinen Eltern und Romy Michiels für die großartige und fortwährende Unterstützung und die unendliche Geduld bei der Anfertigung dieser Arbeit.

L e b e n s l a u f

Ingo Janser, geb. 19.08.1970, Saulgau

Familienstand:	ledig

Schulbildung

Sep. 1977 - Aug. 1981	Grundschule Horb a.N.
Sep. 1981 - Aug. 1988	Martin-Gerbert-Gymnasium Horb a.N.
Sep. 1988 - Jul. 1990	Helmholtz Gymnasium Karlsruhe

Zivildienst

Aug. 1990 - Okt. 1991	Zivildienst Caritas Ettlingen

Hochschulausbildung

Okt. 1991 - Aug. 2002	Chemiestudium an der Universität Karlsruhe (TH)
Okt. 1991 - Okt. 1994	Grundstudium
Okt. 1994	mündliche Diplomvorprüfung
Okt. 1994 - Jan. 2002	Hauptstudium
Sep. 1997 - Mai 2001	Unterbrechung des Chemiestudiums
Jan. 2002	mündliche Diplomprüfung
Jan. 2002 - Aug. 2002	Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie an der Universität Karlsruhe (TH) unter der Leitung von Prof. Dr. M. Albrecht zum Thema: „*Synthese kostengünstiger und leicht zugänglicher Bisbrenzkatechin-Liganden und deren Metallkomplexe*“
Aug. 2002	Abschluss zum Diplomchemiker an der Universität Karlsruhe (TH)
Sep. 2002 - Jun. 2005	Promotion am Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen unter der Leitung von Prof. Dr. M. Albrecht zum Thema: „*Selbstorganisation von Helicaten und molekularen Tetraedern“*