Synthese und Eigenschaften metallosupramolekularer Tetraeder

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

Simon Burk

aus Wuppertal

Berichter: Universitätsprofessor Dr. M. Albrecht
Universitätsprofessor Dr. W. Leitner

Tag der mündlichen Prüfung: 24.10.2007

Diese Dissertation ist auf der Internetseite der Hochschulbibliothek online verfügbar.

AACHENER BEITRÄGE ZUR CHEMIE

(Aachener Beiträge zur Chemie ; Bd. 81)
Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2007

Simon Burk
Synthese und Eigenschaften metallosupramolekularer Tetraeder

ISBN: 3-86130-563-1
1. Auflage 2007

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.

Das Werk einschließlich seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwendung ist ohne die Zustimmung des Herausgebers außerhalb der engen Grenzen des Urhebergesetzes unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Vertrieb:

1. Auflage 2007
© Verlagsgruppe Mainz GmbH Aachen
Süsterfeldstr. 83, 52072 Aachen
Tel. 0241/87 34 34
Fax 0241/875577
www.Verlag-Mainz.de

Herstellung:

Druck und Verlagshaus Mainz GmbH Aachen
Süsterfeldstraße 83
52072 Aachen
Tel. 0241/873434
Fax 0241/875577
www.DruckereiMainz.de
www.Druckservice-Aachen.de

Satz: nach Druckvorlage des Autors
Umschlaggestaltung: Druckerei Mainz

printed in Germany
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Die präparativen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden im Zeitraum vom Oktober 2004 bis zum Juni 2007 am Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen unter der Leitung von Prof. Dr. Markus Albrecht angefertigt.

Teile der beschriebenen Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht:

I. Janser, K. Hunger, S. Burk, M. Albrecht, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 244.

M. Albrecht, I. Janser, S. Burk, P. Weis, *Dalton Trans.* **2006**, 2875.

M. Albrecht, S. Burk, R. Stoffel, A. Lüchow, R. Fröhlich, M. Kogej, C. A. Schalley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1361.

M. Albrecht, S. Burk, P. Weis, C. A. Schalley, M. Kogej, *Synthesis*, angenommen.

Herrn Prof. Dr. M. Albrecht danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, sein stetes Interesse am Vorgang diese Arbeit und für die überlassenen Freiheiten.
Herrn Prof. Dr. W. Leitner danke ich herzlich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

1.1 Konzept der supramolekularen Chemie 1

1.2 Wirt-Gast Chemie 2

1.3 Koordinationsverbindungen in der Supramolekularen Chemie 3

1.4 C_3-symmetrische Liganden 4

1.5 Molekulare Tetraeder/ Containermoleküle 8

2 Aufgabenstellung 10

3 Hauptteil 11

3.1 Flexible C_3-symmetrische Liganden 11

3.1.1 Synthese von Liganden mit flexiblem Gerüst 11

3.1.1.1 Die vom TREN abgeleiteten Liganden **1-H$_6$**, **2-H$_6$**, **3-H$_6$** und **4-H$_6$** 11

3.1.1.2 Der vom Tris-(3-aminopropyl)amin abgeleitete Ligand **5-H$_6$** 16

3.1.1.3 Die Vergleichs- und Modellsysteme **6-H$_2$** bis **12-H$_4$** 17

3.1.1.4 Synhese des Ether-verbrückten Liganden **13-H$_6$** 18

3.1.2 Komplexe mit flexiblen C_3-symmetrischen Liganden 20

3.1.2.1 Komplexe mit den TREN-Derivaten **1-H$_6$**, **2-H$_6$**, **3-H$_6$** und **4-H$_6$** 20

3.1.2.2 Untersuchungen zum Protonierungsverhalten von weiteren Komplexen 34

3.1.2.3 Berechnung der bevorzugten Struktur mittels DFT-Rechnungen 38

3.1.2.4 Komplexierungsstudien von **4-H$_6$** und **5-H$_6$** 41

3.1.2.5 Komplexierungsstudien von **13-H$_6$** 42

3.2 Starre Liganden 46

3.2.1 Imin-Liganden 46

3.2.1.1 Modellsystem für die Iminbindung 46

3.2.2 C_3-symmetrische starre Iminliganden 47

3.2.2.1 Synthese des Liganden **15-H$_6$** 47

3.2.2.2 Synthese des Liganden **16-H$_6$** 48

3.2.2.3 Synthese des Liganden **17-H$_6$** 49

3.2.2.4 Synthese des Liganden **18-H$_6$** 50

3.2.2.5 Synthese des Liganden **19-H$_6$** 51

3.2.2.6 Synthese des Liganden **20-H$_6$** 52

3.2.3 Alkylverbrückte Liganden 54

3.2.3.1 Synthese des Liganden **21-H$_6$** 54

3.2.3.2 Die Synthese des Liganden **22-H_6** 55
3.2.3.3 Die Synthese des Liganden **23-H_6** 56
3.2.4 Komplexe mit den starren Liganden 58
3.2.4.1 Komplexierungsstudien von **14-H_4** 58
3.2.4.2 Komplexierungsstudien von **15-H_6** 60
3.2.4.3 Komplexierungsstudien von **16-H_6** 60
3.2.4.4 Komplexierungsstudien von **17-H_6** 62
3.2.4.5 Komplexierungsstudien von **18-H_6** 63
3.2.4.6 Komplexierungsstudien von **19-H_6** und **20-H_6** 67
3.2.4.7 Komplexierungsstudien mit den alkylverbrückten Liganden **21-H_6**, **22-H_6** und **23-H_6** 69
3.2.4.8 Wirt-Gast Chemie mit den Komplexen aus Kapitel 3.2.2.7 71
3.3 Metallhaltige Liganden 74
3.3.1 Synthese des Ligand **24-H_6** 74
3.3.2 Synthese des Liganden **25-H_6** 75
3.3.3 Komplexierungsstudien mit den metallhaltigen Liganden **24-H_6** und **25-H_6** 76
4 Zusammenfassung und Ausblick 79
5 Experimenteller Teil 82
5.1.1 Anmerkungen zum präparativen Arbeiten 82
5.1.2 Anmerkungen zur Analytik 84
5.1.3 Geräte 86
5.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften AAV 87
5.3 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1 88
5.3.1 Liganden 88
5.3.2 Komplexe 107
5.4 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.2 123
5.4.1 Liganden 123
5.4.2 Komplexe 150
5.5 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.3 163
5.5.1 Liganden 163
6 Literatur 168

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
acac	Acetylacetonat
alk.	alkylisch
arom.	aromatisch
br.	breit
ber.	Berechnet
BuLi	Butyllithium
CD	Circulardichroismus
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dubletts
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon
DEPT	Distortionless enhancement by polarisation transfer
DIPEA	*N*-Ethyl-*N*,*N*-diisopropylamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq	Äquivalent
ESI-MS	Elektrospray ionization mass spectrometry
Et_3N	Triethylamin
Ether	Diethylether
EtOH	Ethanol
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
Hünig-Base	*N*-Ethyl-*N*,*N*-diisopropylamin
m	Multiplett
M	molar
Me	Methyl
MeLi	Methyllithium
MeOH	Methanol
MPLC	Hochleistungs-Mitteldruck-Flüssigkeits-Chromatographie
MsCl	Methansulfonylchlorid
N	normal

NMR	Nuclear magnetic resonance
ppm	parts per million
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TFA	Trifluoressigsäure
TMEDA	*N*,*N*,*N*‘,*N*‘-Tetramethylehtylendiamin
TREN	Tris-(2-aminoethyl)amin

1 Einleitung

1.1 Konzept der supramolekularen Chemie

J.-M. Lehn definierte die supramolekulare Chemie als *„über das Molekül hinaus“* bzw. als Chemie der maßgeschneiderten intermolekularen nicht kovalenten Wechselwirkungen[1]. In diesem Sinne sind alle Verbindungen, die aus Molekülen (in diesem Falle Untereinheiten) ohne die Knüpfung einer kovalenten Bindungen aufgebaut sind, Supramoleküle[1,2]. Somit besteht ein fundamentaler Kontrast zwischen der klassischen Chemie, die sich mit dem Aufbau von vorwiegend kovalent gebundenen Molekülen beschäftigt, und supramolekularer Chemie, die sich mit intermolekularen Wechselwirkungen befasst. Prominente Beispiele für Supramoleküle sind die DNS, Enzyme, Podanden, Kronenether, Kryptanden, Siderophore, Helicate, Catenane, Bretzelane, Rotaxane und viele mehr[3]. Sie alle zeichnen sich durch einzigartige Eigenschaften aus, die die Moleküle im Einzelnen nicht aufweisen, sondern erst in ihrem Zusammenspiel als Supramolekül erwerben.

Die in diesem Zusammenhang bedeutenden intermolekularen Wechselwirkungen sind insbesonders die schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen[4] (z.B. Brezelane, Rotaxane und Catenane)[5,6], die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Ionenpaaren, Dipolen und induzierten Dipolen[7] (z.B. Kronenether und Cryptanden)[1,8], die π-Stapelwechselwirkungen (z.B. Polynucleotide)[9], die hydrophoben bzw. hydrophilen Wechselwirkungen (z.B. Cyclodextrine und Calixarene)[10], die Wasserstoffbrückenbindungen (z.B. DNS und Proteinstruktur)[11] und letztlich die koordinative Bindung zwischen Donorliganden an Metallionen (z.B. Helicate)[12].

Neben den erforderlichen Wechselwirkungen sind noch zwei Prinzipien elementar für die supramolekulare Chemie. Zum einen das von *E. Fischer* eingeführte Schlüssel-Schloß-Prinzip, welches aussagt, dass die Bildung stabiler Aggregate im Wesentlichen von der Gestalt (Geometrie, Ladungsverteilung) der Untereinheiten abhängt[13]. Man spricht hierbei von einem molekularen Erkennungsprozess zwischen den einzelnen Komponenten. Zum anderen das Prinzip der Selbstorganisation, welches die selektive Organisation einzelner Komponenten zu definierten Aggregaten beschreibt.

1.2 Wirt-Gast Chemie

Die Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Wirt-Gast Chemie beschäftigten sich mit der Entwicklung von Liganden für sphärische Substrate. Es handelte sich hierbei um einfache Makrocyclen, die zur selektiven Koordination von Alkalimetallen in der Lage sind. 1979 publizierte *Cram* mehrere Rezeptoren, deren Methoxygruppen dank Präorganisation über gute Komplexierungseigenschaften verfügen[14]. Diese Beispiele verdeutlichen, dass die räumliche Anordnung funktioneller Gruppen im Wirtsmolekül entscheidend zur Stabilität der Wirt-Gast-Verbindung beiträgt, während die Komplementarität entscheidend für die strukturelle Erkennung des Gastes wichtig ist.

Molekulare Erkennung bezeichnet die selektive Bindung eines Substrats durch einen Rezeptor. Sie entspricht dem größtmöglichen Informationsgehalt den ein Rezeptor für ein bestimmtes Substrat enthalten kann und verkörpert das Prinzip der paarweisen Komplementarität. Um eine optimale Selektivität zu erreichen, sollten die Wirt- und Gastmoleküle in der Lage sein, sich über eine möglichst große Kontaktfläche zu berühren. Dies funktioniert am besten, wenn der Wirt den Gast so umgeben kann, dass zahlreiche nichtkovalente Wechselwirkungen ausgebildet werden können. Damit können sich Gast und Wirt optimal hinsichtlich Größe, Architektur und Bindungsstellen wahrnehmen. Folglich erfüllen Rezeptoren mit internen Hohlräumen diese Bedingungen am besten.

Die Anbindung von Gästen kann über π-π-Wechselwirkungen, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Ionenpaaren, Dipolen und induzierten Dipolen, Wasserstoffbrücken, hydrophobe und hydrophile Wechselwirkungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen erfolgen. Beispiele für die verschiedenen Wechselwirkungen zur Gastanbindung lassen sich unter anderem bei *D. J. Cram*[14], *J. Rebek*[15], *M. Fujita*[16] *, K. N. Raymond*[17] *, J. L. Atwood*[18], *R. W. Saalfrank* [19] *und F. P. Schmidtchen*[20] finden. Die Gastaufnahme eröffnet beeindruckende Möglichkeiten. So können speziell designte Rezeptoren Anionen, Kationen oder andere Moleküle selektiv erkennen und binden[20]. Die erfolgreiche Anbindung kann mittels geeigneter Methoden nachgewiesen bzw. im Idealfall sogar visualisiert werden. Somit spielt die molekulare Erkennung und die Sensorik neben der Wirt-Gast-Chemie und der Reaktionsbeeinflussung bzw. Katalyse eine große Rolle.

1.3 Koordinationsverbindungen in der Supramolekularen Chemie

Koordinative Bindungen zwischen Metallzentren und Liganden sind nur eingeschränkt zur Bildung von supramolekularen Strukturen nutzbar, da ihr hoher kovalenter Bindungsanteil dazu führen kann, dass die kinetischen Aspekte bei der Bildung der supramolekularen Strukturen überwiegen. Daraus resultiert in speziellen Fällen, dass nicht mehr die thermodynamisch günstigste supramolekulare Spezies entsteht, sondern etliche Nebenprodukte (u.a. Koordinations-polymere) gebildet werden können.

Beispiele bei denen nicht die Kinetik sondern die Thermodynamik entscheidend ist, sind Alkali- oder Erdalkalimetall-Kronenether- und Kryptandkomplexe, bei denen ein schneller Austausch des labil gebundenen Metallions erfolgen kann[1,8,21]. Das System ist somit kinetisch labil und thermodynamisch stabil[22]. Um Übergangsmetalle zur Synthese von supramolekularen Aggregaten zu nutzen, ist analog zu den Kronenethern eine kinetische Labilität und eine thermodynamische Stabilität der Komplexe vorteilhaft.

Die Bildung supramolekularer Aggregate über die Verknüpfung und somit die Erkennung komplementärer Bausteine findet in natürlichen Systemen unter anderem durch Wasserstoff-Brücken-Wechselwirkungen statt. Hierbei wirken die Protonen als Bindeglieder zwischen den einzelnen molekularen Einheiten (z.B. Basenpaarung in der DNS)[11]. Alternativ kann man nun in künstlichen Systemen das Proton gegen ein größeres Metallkation ersetzen [12,22]. Allerdings besitzt jedes Metallion im Gegensatz zu einem Proton eine eigene „Gestalt“ in Form von verschiedenen Ionengrößen, bevorzugten Koordinationsgeometrien, „Härten“, Koordinationszahlen und Oxidationsstufen. Metallionen sind somit aktiver am molekularen Erkennungsprozess beteiligt als Protonen, denn sie verbrücken nicht nur zwischen komplementäre Bausteine, sondern können mit zu ihnen komplementären Donorfunktionen (Liganden) koordinative Bindungen eingehen (Abbildung 1).

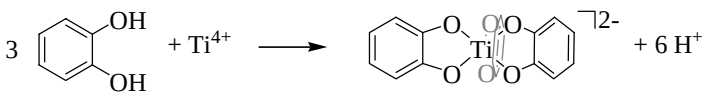


Abbildung 1: *Komplementäre Erkennung zwischen Metallion und Ligand. Das Prinzip ist für die Bildung eines Triscatecholatotitan(IV)komplex ilustriert.*

1.4 C_3-symmetrische Liganden

Die Koordinationschemie von Metallionen in Metallproteinen wird meist von Amino-, Hydroxo-, Carboxylat- und Mercaptogruppen der Aminosäureseitenketten bestimmt. In den meisten Fällen wird eine binäre N/O-, O/S- oder N/S-Koordinationsumgebung (meist mit Cystein, Histidin, Tyrosinat, Glutamat und Aspartat-Gruppen) um das Metallion beschrieben. Künstliche C_3-symmerische (bzw. tripodale) Ligandensysteme haben sich für die Nachahmung und Modellierung der aktiven Zentren von Metalloproteinen als sehr nützlich erwiesen. Ein Hauptmerkmal der Koordinationschemie von tripodalen Liganden ist ihre Fähigkeit die Metall-Liganden Koordinationssphäre in einen starren Bereich und einen reaktiven Bereich aufzuteilen. So können diese kapselartigen, tripodalen Liganden die Koordinationsumgebung präorganisieren und die Anzahl der reaktiven Bindungsstellen am Metallatom auf 1-3 begrenzen. Doch nicht nur bei der Modellierung von aktiven Zentren spielen C_3-symmerische Liganden eine Rolle, sondern auch bei dem Design von supramolekularen Aggregaten (bzw. oligonuklearen Clustern).

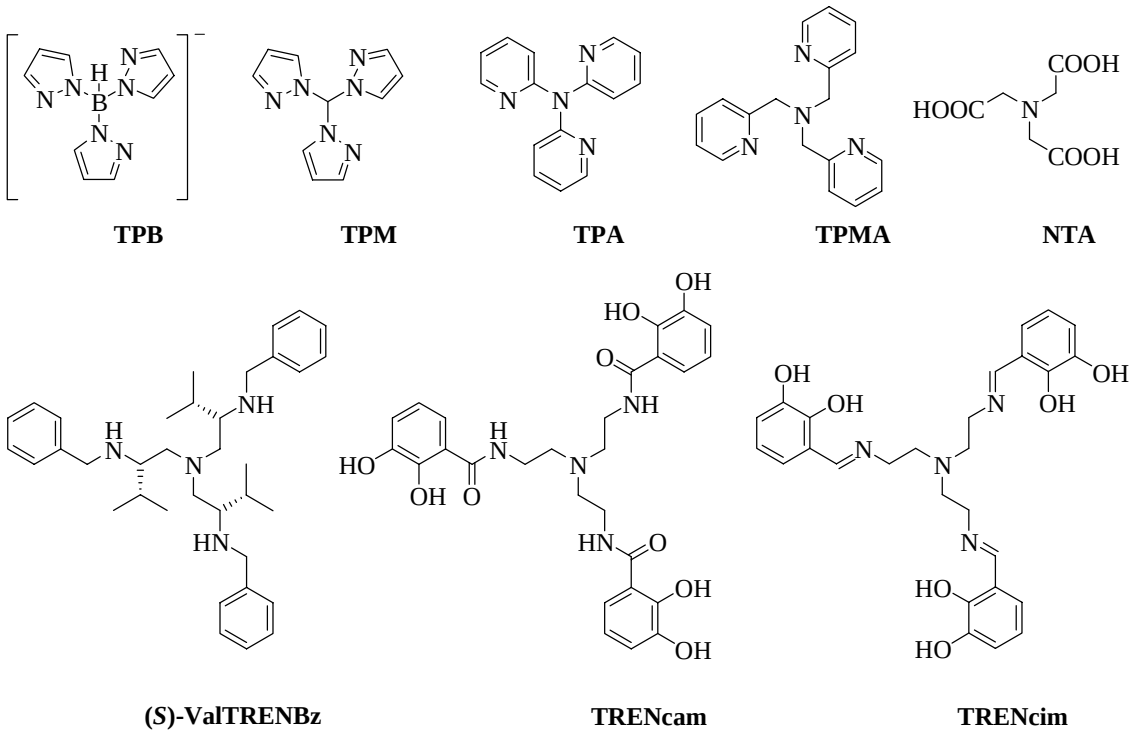


Abbildung 2: *Flexible triangulare Liganden.*

C_3-symmerische Liganden bilden, wenn sie über die nötige Flexibilität verfügen, tri- bis tetratope Chelatkomplexe. In den letzten 20 Jahren sind eine Vielzahl von Artikeln erschienen, die sich mit den einzelnen chemischen Aspekten dieser Komplexe befassen[23]. Hier sollen nur einige Beispiele exemplarisch erläutert werden (Abbildung 2).

Polypyrazolborat-Liganden (**TPB**) und Pyridin-Ligandensysteme (**TPyrA**) wurden vielfach hergestellt und in Komplexierungsexperimenten eingesetzt, wobei der Polypyrazolborat-Ligand als Cyclopentadienylanalogon verwendet werden kann[24]. Einer der ersten tripodalen Liganden (**TPyrA**), der zahlreiche Metallionen bindet, wurde von *Wibaut* und *La Bastide* 1933 synthetisiert[25,26]. Danach beschrieb *Sacconi* die vielseitige Koordinationschemie von tripodalen Systemen in den 60er und 70er Jahren[27,28]. In den 90er Jahren erlebte die Chemie der tripodalen Liganden einen erneuten Aufschwung[29-31]. Das neutrale Tris(pyrazolyl)methan[32] (**TPM**) und das isoelektronische monoanionische Tris(pyrazolyl)borat[33,34] (**TPB**) haben aufgrund ihrer Form bzw. präorganisierten Struktur und relativ einfachem synthetischen Zugang ein großes Interesse in der Koordinationschemie hervorgerufen. Als Metalloenzym-Modelle sind Komplexe tripodaler Stickstoffdonor-Liganden aus der Bioanorganischen Chemie nicht mehr wegzudenken, ihre Koordinationsverbindungen fanden Anwendungen als künstliche Enzyme[35]. Diese Verbindungen besitzen zwei Arme, die über Donoratome verfügen und ein Metallatom binden können, während der dritte Arm wie der Stachel eines Skorpions das Metallatom zusätzlich koordinieren kann (*Scorpionate*). An diesem dritten Arm konnten eine Reihe von Funktionalisierungen vorgenommen und verschiedene Gruppen wie z.B. Carbonsäuren[36] oder Pyridinringe[37] eingeführt werden. Die dadurch erhaltenen heterotripodalen Liganden besitzen spezifische Bindungseigenschaften. *Que* untersuchte eine Vielzahl von tripodalen Eisenkomplexen und konnte sie als funktionelle Modelle für die Catechol-1,2-dioxygenase etablieren[38,39].

K. N. Raymond führte den leicht zugänglichen 2,3-Catecholamid-Liganden (**TRENcam**) als Modell für Siderophore (z.B. Enterobactin) ein[40]. Diese ermöglichen Mikroorganismen den Transport von schlechtlöslichem Fe^{3+} durch die Zellmembran. Solche Verbindungen mit geringem Molekulargewicht überwinden die Unlöslichkeit von Fe^{3+} in Wasser bei pH 7 (L_P = -10^{-18} M). *Ch. Moberg* nutzte ein substituiertes von (*S*)-Valin abgeleitetes TREN-Derivat ((***S***)-**ValTRENBz**) um chirale tripodale Liganden zu erzeugen[41]. Die so gewonnenen Liganden besitzen nach Komplexierung mit Mo^{4+}, W^{4+} oder Ti^{4+} potentielle Anwendung in der Aktivierung von Stickstoff[42] oder in der asymmetrischen Lewissäurekatalyse[43]. Der 2,3-Catecholimin-Ligand (**TRENcim**) wurde von *P. A. Vigato*[44] eingeführt und von *M. Albrecht*

zur Synthese von dynamischen Komplexbibliotheken verwendet[45]. Hierbei spielt die Wahl des Templates bzw. des Lösungsmittels eine bedeutende Rolle, da es für die Bildung der Hauptspezies der im Gleichgewicht vorliegenden, verschiedenen supramolekularen Aggregate verantwortlich ist. So bilden sich in DMF und DMSO in Gegenwart von Natriumkationen nur monomolekulare Komplexe, während die alleinige Präsenz von Kaliumkationen in DMSO die Bildung eines metallosupramolekularen Tetraeders bewirkt.

Neben den flexiblen C_3-symmerische Liganden spielen allerdings ins besonders die starren C_3-symmerische Liganden eine wichtige Rolle bei der gezielten Synthese von oligonuklearen Clustern (Abbildung 3).

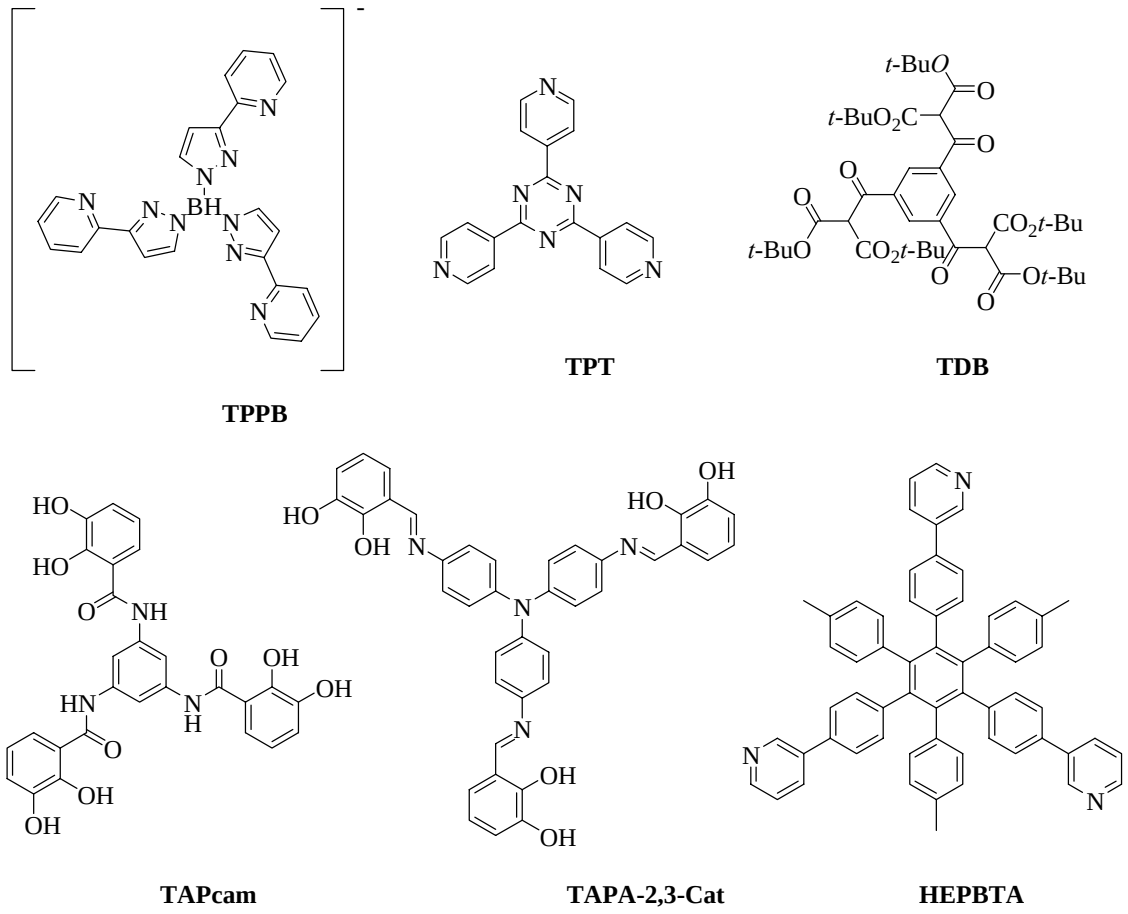


Abbildung 3: *Starre triangulare Liganden.*

So setzte *M. D. Ward* ein Tripyridinpyrazolboranat (**TPPB**) mit Zn^{2+} um und erhielt einen Komplex mit der Stöchiometrie M_4L_4, der strukturell einem Tetraeder entsprach. Bei der Wahl von Co^{3+} hingegen wurde ein monometallischer Komplex erhalten[46]. Tripyridintriazine (z.B. TPT) wurden nach Komplexierung mit $(TMEDA)Pd(NO_3)_2$ von *M. Fujita* zur Synthese von supramolekularen Kapseln genutzt, die eine M_6L_4 Stöchiometrie aufweisen[47]. Ähnlich

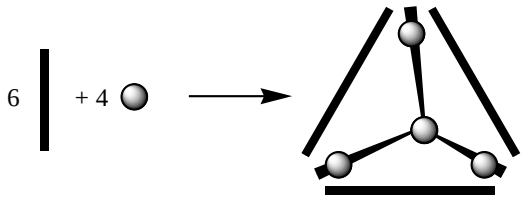
dem System von *M. Fujita* führte *M. Shionoya* triangulare p-Tripyridinhexaphenylenbenzol (z.B. **HEPBTA**) Liganden ein, die dynamisch, je nach der verwendeten Stöchiometrie oder den verwendeten Gästen, unterschiedliche Kapseln oder Sandwich-Komplexe bilden[48]. *R. W. Saalfrank* und *K. N. Raymond* berichten über die Anwendung von Tris-1,3-diketobenzol Liganden (**TDB**), die als Komplex mit Fe^{3+} eine tetraedrische Gestalt der Stöchiometrie M_4L_4 einnehmen[49]. *K. N. Raymond* führte außerdem Triamidobenzoltricatechole (**TABcam**) ein, die nach der Komplexierung mit Ti^{4+} ebenfalls metallosupramolekulare Tetraeder der Stöchiometrie M_4L_4 bilden[50]. Ein leicht zugängliches Iminderivat auf der Basis von Tris(4-aminophenyl)amin verwendete *M. Albrecht* in der Synthese von metallosupramolekularen Tetraedern der Stöchiometrie M_4L_4[51]. Bemerkenswert ist hierbei die Größe der Cavität. So enthält der Innenraum nach Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse mindestens 13 Moleküle DMF und 4 Alkalikationen. Es sind hierbei stets 3 DMF Moleküle an ein Alkalikation gebunden, welches gleichzeitig an die Sauerstoffeinheiten eines Titan(IV)catecholatkomplexes (also einer Ecke des Tetraeders) koordiniert ist. Der Abstand der Iminstickstoffatome voneinander beträgt 9.7-10.0 Å über die Kantenlänge des Tetraeders, was einem Porendurchmesser von annähernd 8.6 Å entspricht und somit mit der Porengröße gängiger Zeolithe, z. B. dem ZSM-5 5.4×5.6 Å oder dem ZSM-12 5.7×6.9 Å, vergleichbar ist.

1.5 Molekulare Tetraeder/Containermoleküle

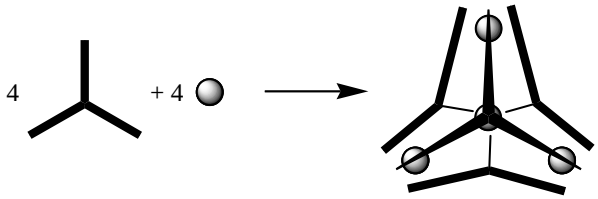
Containermoleküle stellen durch ihre hohe Symmetrie und ihre neuartigen Eigenschaften ein sowohl präparativ als auch konzeptionell hoch interessantes Forschungsgebiet dar. Einen einfachen Zugang zu molekularen Containermolekülen bietet die Selbstorganisation von geeigneten Bausteinen [52]. Die erhaltenen Hohlräume besitzen die Fähigkeit Gäste zu binden[53,15-17], reaktive Intermediate zu stabilisieren[54,17], oder chemische Reaktionen in ihrem Inneren ablaufen zu lassen[55,56,15-17]. Die Synthese von Containermolekülen kann über eine Koordination der Bausteine mittels Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen[57]. Alternativ können die Container auch über eine Koordination von Liganden an Metallzentren gebildet werden (siehe oben)[46-50]. Solche, über Metalle verbundene Container-Moleküle besitzen neben ihrer guten Zugänglichkeit den Vorteil einer vergleichsweise hohen Stabilität.

Die einfachste geometrische Form für ein Containermolekül mit großem Innenraum ist der Tetraeder. Möchte man einen solchen molekularen Tetraeder über einen metallgesteuerten Selbstorganisationsprozess synthetisieren, so existieren hierzu prinzipiell mehrere Möglichkeiten[58]. An dieser Stelle sollen drei Möglichkeiten für die Bildung von

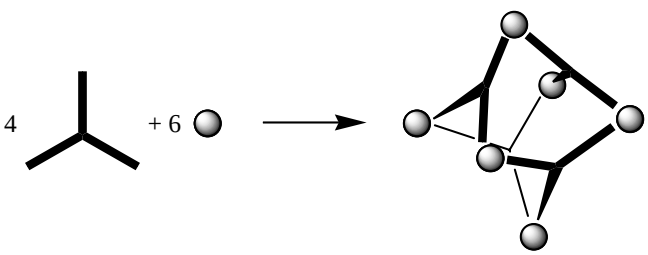
tetraedrischen Containern diskutiert werden: 1) M_4L_6 Tetraeder, die aus 6 ditopen, linearen Liganden und 4 Metallzentren gebildet wird. Hierbei nehmen die Liganden die Kanten und die Metallzentren die Ecken des Tetraeders ein.



Dieser Ansatz wurde sehr erfolgreich von *K. N. Raymond*[59] verwendet und konnte von *M. D. Ward*[60] auf die diastereoselektive Synthese eines enantiomerenreinen metallosupramolekularen Tetraeders angewandt werden. 2) M_4L_4 Tetraeder, die aus 4 tritopen, C_3-symmerische Liganden und 4 Metallzentren gebildet werden. Die Liganden nehmen hierbei die Flächen und die Metallzentren die Ecken des Tetraeders ein. Dieser Strategie bedienten sich vor allem *K.N. Raymond*, *R. Saalfrank* und *M. Albrecht* [49-51].



3) M_6L_4 Tetraeder (bzw. Oktaeder), die aus 4 tritopen, C_3-symmerische Liganden und 6 Metallzentren gebildet werden. In diesem Falle bilden Metallzentren die Kanten und die Liganden die Ecken des Tetraeders. Die Tetraedergeometrie lässt sich veranschaulichen, wenn man die Zentren der Liganden des Aggregates miteinander verbindet. Diese Strategie wurde mit großem Erfolg von *M. Fujita*[47] und *M. Shionoya*[48] angewandt.



Eine der besonderen Eigenschaften der über Metallkoordination gebildeten molekularen Container ist deren Amphiphilie. Die Innenseite der Container ist hierbei hydrophob, da sie von den organischen Liganden des Komplexes gebildet wird. Im Gegensatz dazu ist die Außenseite hydrophil, da hier die geladenen Metallzentren liegen. Bei der Synthese der Komplexe kann man sich diese Eigenschaften zu Nutze machen, indem man sie in polaren Medien durchführt. Man erhält so unter Verwendung geeigneter Metallsalze diskrete Strukturen und vermeidet die Bildung von oligo- und polynuklearen Komplexen[61]. Durch die erwähnte Amphiphilie ist diese Stoffklasse in der Lage Einlagerungsverbindungen zu bilden, die unter anderem zur Untersuchung von Wirt-Gast Wechselwirkungen von Interesse sind. In der Anwendung sind molekulare Container vor allem als neuartige Reaktionsräume von Interesse.

2 Aufgabenstellung

Durch die Metall-gesteuerte Selbstorganisation von C_3-symmetrischen Triscatechol-Liganden mit geeigneten Metallionen (z. B. Fe(III), Ga(III) oder Ti(IV)) lassen sich vierkernige Koordinationsverbindungen herstellen, die eine tetraedrische Geometrie aufweisen[49-51]. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung solcher metallosupramolekularer Tetraeder.

Zu diesem Zweck sollen zuerst C_3-symmetrische Triscatechol-Liganden hergestellt werden, die anschließend in den Komplexierungsstudien Einsatz finden. Hierbei ist zu beachten, dass ein C_3-symmetrischer Triscatechol-Ligand aus drei Untereinheiten besteht (Abbildung 4). Die Kerneinheit gibt primär die Symmetrie vor, kann aber auch die Eigenschaften (Löslichkeit, Stabilität, etc.) beeinflussen. Der Linker/Spacer gibt die Größe und die Eigenschaften des Liganden vor. Die Endeinheit richtet sich nach der Wahl des zur Selbstorganisation benutzten Zentralmetalls. Endeinheit und Linker/Spacer können durch chirale Gruppen einen signifikanten Einfluss auf die Stereochemie der gebildeten Komplexe nehmen.

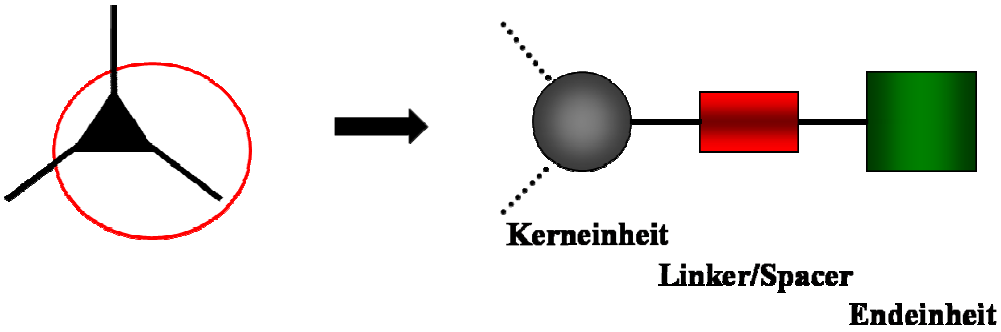


Abbildung 4: *Aufbau der C_3-symmetrischen Triscatechol-Liganden.*

In der vorliegenden Arbeit sollen die drei Untereinheiten der C_3-symmetrischen Triscatechol-Liganden modifiziert werden, um so ein System mit optimalen Eigenschaften hinsichtlich der Stabilität, der Löslichkeit, der Hohlraumgröße, der Porengröße, der Zugänglichkeit sowie der Kontrolle der Stereochemie an den vier Metallzentren zu erhalten.

Außerdem sollen die in Bezug auf ihre Eigenschaften günstigsten Hohlräume hinsichtlich ihrer Eignung für Wirt-Gast Experimente untersucht werden.

3 Hauptteil

3.1 Flexible triangulare Liganden

Unter flexiblen Liganden werden in dieser Arbeit C_3-symmetrische Liganden verstanden, deren Gerüst nicht fixiert, sondern beweglich ist. Während ihrer Komplexierung (Selbstorganisation) mit Zentralmetallionen kann es zur Bildung von mononuklearen, binuklearen, trinuklearen, tetranuklearen und oligonuklearen Komplexen kommen. Aus diesem Grund ist eine sorgfältige Wahl der Bedingungen notwendig, damit während des Selbstorganisationprozesses die gewünschte Spezies gebildet wird. In früheren Arbeiten gelang der *Arbeitsgruppe Albrecht* die templat- und lösungsmittelgesteuerte Bildung definierter Spezies aus einen äquimolaren Mischung von TREN-Catecholimin-Ligand (TREN = Tris-(2-aminoethyl)amin), Zentralmetall und Alkalicarbonat[45].

3.1.1 Synthese von Liganden mit flexiblem Gerüst

3.1.1.1 Die vom TREN abgeleiteten Liganden 1-H_6, 2-H_6, 3-H_6 und 4-H_6

Basierend auf den früheren Ergebnissen werden zuerst die chiralen Analoga des TREN-Catecholimin-Liganden (**TRENcim**) hergestellt[45]. Die Bildung der chiralen TREN-Amine aus den Aminosäuren ist in vielen Fällen literaturbekannt (*Ch. Moberg und andere*)[41,62] und konnte im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich auf Phenylalanin übertragen werden. Außerdem werden die literaturbekannten Synthesevorschriften an die vorherrschenden Bedingungen angepasst. Der übliche Syntheseweg für die chiralen TREN-Amine (Abbildung 5) beginnt bei einer α-Aminosäure, welche zuerst zum α-Aminoalkohol reduziert wird und im Folgenden entweder über eine ein- oder zweistufige Reaktion unter Einwirkung von Tosylchlorid zum Tosyl-geschützten Aziridin umgesetzt wird. Drei Tosyl-geschützte Aziridinmoleküle reagieren im folgenden Schritt unter Ringöffnung mit Ammoniak und bilden so ein Tosyl-geschütztes TREN-Derivat. Nach der Abspaltung der Tosylgruppe erhält man das TREN-Derivat als viskoses Öl, welches im letzten Schritt mit 2,3-Dihydroxybenzaldehyd zum Liganden (**1-H_6**-**3-H_6**) umgesetzt wird.

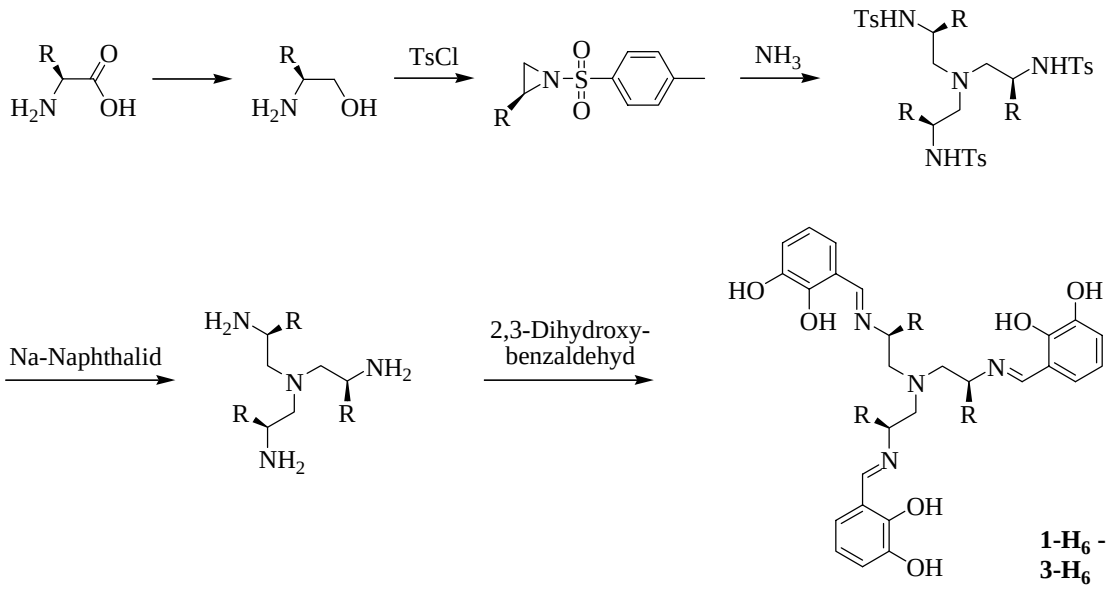


Abbildung 5: *Allgemeine Synthese der chiralen TREN-Catecholimine.*

Die Reduktion wird je nach Aminosäure mit Lithiumaluminiumhydrid[63] oder mit einer 1:1 Mischung aus Natriumborhydrid und Iod[64] durchgeführt. Die erzielten Ausbeuten liegen im Fall von (*S*)-Valin und (*S*)-Phenylalanin bei 90% und 95%. Beim (*S*)-Alanin werden nur 45% erreicht, was voraussichtlich in der guten Wasserlöslichkeit des Produktes begründet ist, da während der Reinigung mit Wasser gewaschen wird, um die anorganischen Nebenprodukte zu entfernen.

Die Synthese des Aziridins erfolgt je nach Aminoalkohol auf drei unterschiedlichen Routen (Abbildung 6). Im Falle des (*S*)-Valinols kann das (*S*)-2-Isopropyl-1-tosylazirdin in Gegenwart von 1.15 eq Tosylchlorid, 1.05 eq Mesitylchlorid und Triethylamin in Dichlormethan in einer Ausbeute von 84% erhalten werden. Die im Vergleich mit der Literatur schlechteren Ausbeuten (94%)[62] liegen darin begründet, dass die Reinigung über Umkristallisation erreicht wurde und nicht die in der Literatur beschriebene Säulenchromatographie verwendet wurde. Eine analoge Synthese ist nicht auf (*S*)-Phenylalaninol übertragbar. Das erwünschte (*S*)-2-Benzyl-1-tosylazirdin wird in Gegenwart von äquimolaren Mengen Tosylchlorid und ca. 1.8 eq Kaliumcarbonat in Acetonitril in einer Zweiphasenreaktion mit einer Ausbeute von 27% hergestellt. Die Literaturausbeute[65] von 92% kann trotz gleicher Bedingungen nicht erreicht werden. Allerdings bezog sich die angegebene Literaturvorschrift auf Stoffmengen von 1 mmol, während hier mit dem sechzigfachen Ansatz gearbeitet wird. Die erste Vermutung, dass die Reaktionszeit zu kurz

gewählt wurde, konnte nur bedingt bestätigt werden, da bei einer Verlängerung der Reaktionsdauer von einem Tag auf drei Tage nur eine geringe Verbesserung der Ausbeute zu erreichen ist (Ausbeute bei dreitägiger Reaktion 28%). Auf eine weitere Optimierung wurde verzichtet. Die Umsetzung des (*S*)-Alaninols zum (*S*)-2-Methyl-1-tosylazirdin kann nach keinem der oben diskutierten Wege erfolgreich durchgeführt werden. Deshalb wird die Bildung des Aziridins über zwei Stufen durchgeführt. Zuerst wird in Gegenwart von ca. 2.5 eq Tosylchlorid und Pyridin als Lösungsmittel das (*S*)-2-(4-Methylphenylsulfonamido)propyl-4-methylphenylsulfonat in 30% Ausbeute hergestellt, welches im nächsten Schritt in trockenem Tetrahydrofuran unter Zugabe von 2 eq Natriumhydrid zum (*S*)-2-Methyl-1-tosylazirdin in 97% Ausbeute zyklisiert. Die Ausbeuten überraschen wenn man sie mit der Literatur vergleicht, so erreichten Ch. Moberg und Mitarbeiter im ersten Schritt Ausbeuten von bis zu 62% während sie bei der Zyklisierung nur 47% erreichten[41]. Die Diskrepanz im ersten Reaktionsschritt liegt voraussichtlich darin begründet, dass es hier nicht gelingt die Synthesevorschrift exakt nachzuvollziehen, da das Produkt nicht wie von der Literatur angegeben aus heißem Ethanol auskristallisiert. Die Zyklisierung konnte mehrmals in Ausbeuten von 95% bis 97% durchgeführt werden und verläuft somit deutlich besser als von der Literatur angegeben (47%)[41].

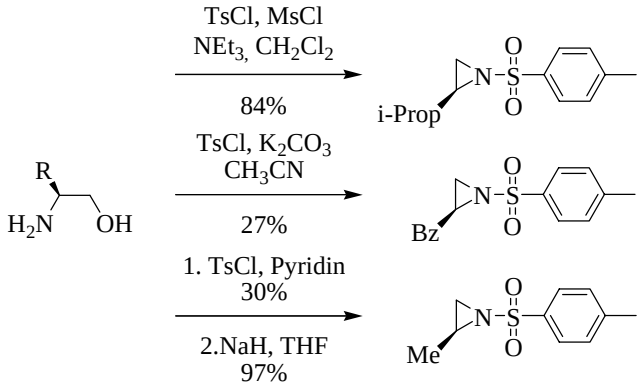
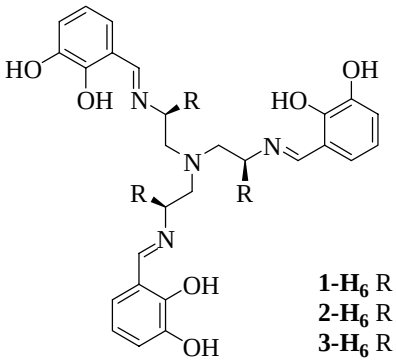


Abbildung 6: *Übersicht über die unterschiedlichen Aziridinsynthesen.*

Die Öffnung des Aziridins mit Ammoniak in Methanol verläuft analog der in der Literatur vorgeschlagenen Methode[41,62]. Hinsichtlich der Aufreinigung wird allerdings deutlich von der Literatur abgewichen. Im Falle des tosylgeschützen (*S*,*S*,*S*)-Tris-(*N*-tosyl-2-amino-3-methylbutyl)amins kann auf eine Reinigung über MPLC verzichtet werden und lediglich aus Methanol umkristallisiert werden. Die verschlechterte Ausbeute von 21% gegenüber 85% liegt somit hauptsächlich in der veränderten Aufreinigung begründet. Eine entsprechende Prozedur führt zum (*S*,*S*,*S*)-Tris-(*N*-tosyl-2-amino-3-phenylpropyl)amin in 19% Ausbeute,

sowie zum (*S*,*S*,*S*)-Tris-(*N*-tosyl-2-aminopropyl)amin in 28% Ausbeute. Auch hier wird anstelle der vorgeschlagenen Aufreinigung über MPLC eine Umkristallisation in Methanol zur Reinigung des (*S*,*S*,*S*)-Tris-(*N*-tosyl-2-amino-3-phenylpropyl)amin durchgeführt. Das (*S*,*S*,*S*)-Tris-(*N*-tosyl-2-aminopropyl)amin wird per Suspendierung in Ether im Ultraschallbad und anschließendem Abdekantieren der organischen Phase gereinigt. Nach weiterem mehrmaligem Waschen mit Ether wird das Produkt erhalten.

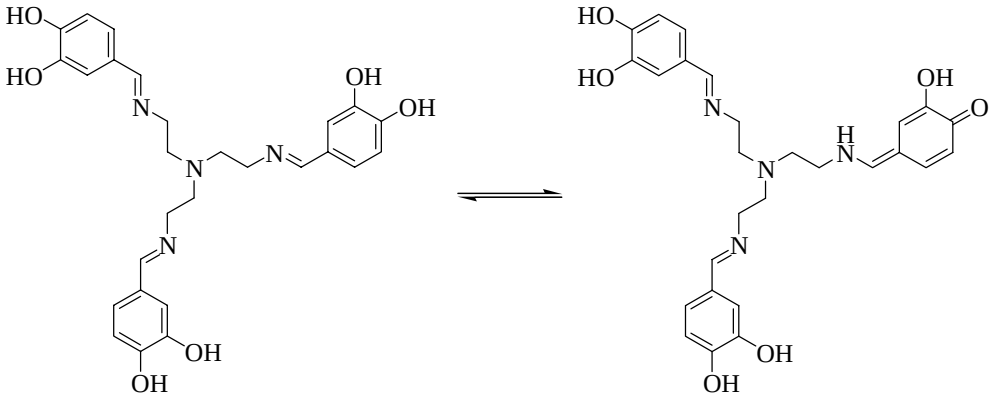
Die Entschützung der TREN-Derivate kann nicht über die in der Literatur vorgeschlagene Entschützung per Bromwasserstoff und Phenol durchgeführt werden[62], als Alternative wird versucht die Entschützung über Lithiumnaphtalid zu erreichen, was allerdings nur unbefriedigende Ausbeuten (<10%) liefert. Erst der Einsatz von Natriumnaphthalid führt zu guten Ausbeuten. Im Falle von (*S*,*S*,*S*)-Tris-(2-aminopropyl)amin werden 91% Ausbeute erreicht. Das (*S*,*S*,*S*)-Tris-(2-amino-3-methylbutyl)amin wird in 84% Ausbeute entschützt. Die erreichten Ausbeuten entsprechen bzw. übertreffen die Literaturausbeuten von 90% und 38%. Das (*S*,*S*,*S*)-Tris-(2-amino-3-phenylpropyl)amin kann allerdings nach dieser Methode nur in 15% Ausbeute entschützt werden.
Die Liganden werden im letzten Schritt durch eine Iminbildung zwischen dem Triamin und 2,3-Dihydroxybenzaldehyd hergestellt (Abbildung 7). Hierbei wird entweder Methanol oder Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Die Reinigung erfolgt entweder durch Ausfällung des Produktes nach Etherzugabe oder durch Umkristallisation aus Methanol. Hierbei werden die Liganden **1-H$_6$**, **2-H$_6$** und **3-H$_6$** in 46%, 55% und 35% Ausbeute synthetisiert.
Die ^{1}H-NMR Spektren in D_6-DMSO weisen die erwarteten Signale (z. B. für Ligand **1-H$_6$**: δ = 14.06 (s, 3H, OH), 8.92 (s, 3H, OH), 7.47 (s, 3H, NCH), 6.84 (dd, J = 1.4, 7.8 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.36 (t, J = 7.8 Hz, 3H, CH_{arom}), 5.33 (dd, J = 1.4, 7.8 Hz, 3H, CH_{arom}), 2.84 (m, 3H, CH_{alk}), 2.70 (dd, J = 13.5, 8.5 Hz, 3H, CH_{alk}), 2.57 (d, J = 13.5 Hz, 3H, CH_{alk}), 1.79 (m, 3H, CH_{alk}), 0.85 (d, J = 6.9 Hz, 9H, CH_{alk}) und 0.80 (d, J = 6.6 Hz, 9H, CH_{alk})) auf und bestätigten durch ihre hohe Symmetrie die Diastereomerenreinheit des Liganden. Auch das Massenspektrum zeigt nur die erwarteten Peaks bei m/z = 632.3 für **1-H$_6$**, m/z = 776.6 für **2-H$_6$** und m/z = 548.2 für **3-H$_6$**.



1-H$_6$ R = *i*-Propyl (46%)
2-H$_6$ R = Benzyl (55%)
3-H$_6$ R = Methyl (35%)

Abbildung 7: *Ausbeuten der TREN-Derivate.*

Neben der Einführung von chiralen Gruppen im Linker (Arm) des Liganden kann auch die Endeinheit verändert werden. So kann neben dem bekannten **TRENcim** ein Ligand synthetisiert werden, der nicht über ein 2,3-Catecholimin, sondern stattdessen über ein 3,4-Catecholimin als Endgruppe verfügt. Dieser TREN-3,4-Cat Ligand **4-H$_6$** kann in 15%iger Ausbeute durch eine dreifache Iminbildung in Methanol hergestellt werden und kristallisiert aus der Reaktionslösung aus. Allerdings wird das erwartete symmetrische ^{1}H-NMR Spektrum nicht erhalten. Stattdessen werden in CD_3OD zwei Signalsätze im Verhältniss 1:2 erhalten, die vermuten lassen, dass neben der Imingruppe auch die Enamin/Chinomethinform (Abbildung 8) vorliegt δ = 9.52 (s, 1H, $NH_{chinomethin}$), 7.96 (d, J = 8.1 Hz, 1H, $NCH_{chinomethin}$), 7.71 (s, 2H, NCH), 7.18 (m, 1H, $CH_{arom/chinomethin}$), 7.18 (s, 2H, CH_{arom}), 6.84 (d, J = 8.1 Hz, 1H, $CH_{arom/chinomethin}$), 6.74 (m, 1H, $CH_{arom/chinomethin}$), 6.58 (m, 6H, CH_{arom}), 3.50 (m, 6H, $CH_{alk/beide}$) und 2.76 mt, 6H, $CH_{alk/beide}$).



4-H$_6$ TREN-3,4-Cat
erwartete Struktur

4-H$_6$ TREN-3,4-Cat
beobachete Struktur

Abbildung 8: *Tautomerie am TREN-3,4-Cat* ***4-H$_6$****.*

Diese zunächst überaschende Beobachtung wird allerdings vom ESI-MS-Spektrum (z/m = 507.2 ($M+H^+$), sowie der Elementaranalyse gestützt. Die Interpretation wird außerdem durch

die Kristallstruktur des **TRENcim**, die von *Albrecht und Mitarbeitern* 2004 veröffentlicht wurde[45], unterstützt. Die Kristallstruktur zeigt deutliche Unterschiede zwischen den Bindungslängen der drei Catechol-Endeinheiten.

3.1.1.2 Der vom Tris-(3-aminopropyl)amin abgeleitete Ligand 4-H_6

Neben den vom TREN abgeleiteten Liganden, wurde der größere vom Tris-(3-aminopropyl)amin abgeleitete Ligand **5-H_6** synthetisiert (Abbildung 9).

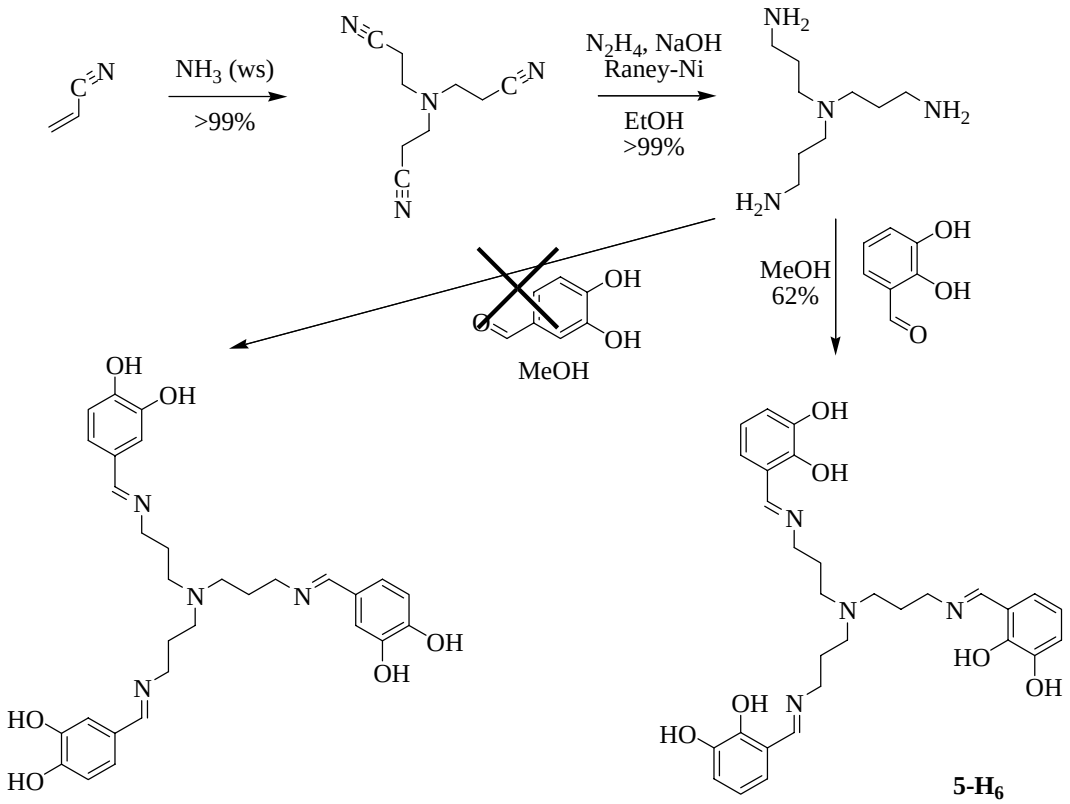


Abbildung 9: *Synthese von Ligand* ***5-H_6****.*

Die literaturbekannte Synthese des Tris-(3-nitrilopropyl)amin startet mit einer dreifachen Michaelreaktion von Acrylnitril an Ammoniak. Hierbei wird das Tris-(3-nitrilopropyl)amin in einer Ausbeute von über 99% hergestellt. Im nächsten Schritt wird ebenfalls analog der Literatur das Trinitril zum Tris-(3-aminopropyl)amin mittels Raney-Nickel und Hydrazin reduziert[66]. Die in guter Übereinstimmung mit der Literatur erreichte Ausbeute beträgt 50%. Die weitere Umsetzung zum Liganden erfolgt mit 2,3-Dihydroxybenzaldehyd in Methanol. Zur Isolierung des Produktes wird das Lösungsmittel entfernt und mehrmals in heißem Chloroform aufgenommen und abfiltriert. Der Ligand **5-H_6** wird in 62% Ausbeute erhalten.

Das ^{1}H-NMR Spektrum in $CDCl_3$ zeigt die erwarteten Signale des Produktes δ = 8.32 (s, 3H, NCH), 6.81 (dd, J = 1.7 Hz, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.78 (dd, J = 1.7, 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.58 (t, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 3.60 (m, 6H, CH_{alk}), 2.60 (m, 6H, CH_{alk}) und 1.75 (quin, J = 6.7 Hz, 6H, CH_{alk}). Im Massenspektrum erscheint der erwartete Peak bei m/z = 548.3 (M^+). Die entsprechende Reaktion mit 3,4-Dihydroxybenzaldehyd führt zur Bildung eines schwerlöslichen Polymeres, das nicht weiter charakterisiert werden kann. Der Versuch einer Reaktion unter Verdünnung auf die zehnfache Lösungsmittelmenge (von c = 0.2 mol/L auf c = 0.02 mol/L) führt hier ebenfalls nicht zum gewünschten Produkt.

3.1.1.3 Die Vergleichs- und Modellsysteme 6-H_2 bis 12-H_4

Um weitere Aussagen über den Einfluss der Struktur des Linkers zu machen wurden unterschiedliche monotope und ditope Imin-Liganden synthetisiert. Der Großteil der Verbindungen ist literaturbekannt und kann in guten Ausbeuten >80% hergestellt werden [67,68]. Das grundlegende Syntheseprinzip ist in Abbildung 10 gezeigt.

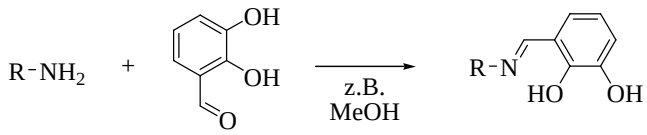


Abbildung 10: *Syntheseprinzip der Modellsysteme.*

Die synthetisierten Verbindungen sind Tabelle 1 zu entnehmen:

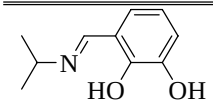
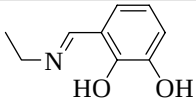
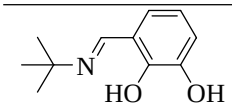
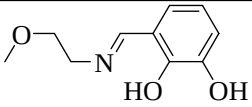
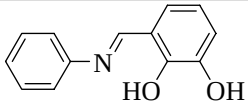
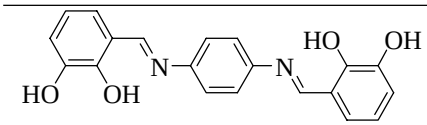
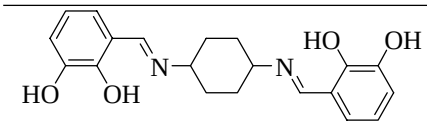
Verbindungen	Lösungsmittel	Ausbeute
 **6-H_2**	nein	>99%
 **7-H_2**	nein	77%
 **8-H_2**	Methanol	86%
 **9-H_2**	nein	95%
 **10-H_2**	Methanol	71%
 **11-H_4**	Methanol	92%
 **12-H_4**	Methanol	84%

Tabelle 1: *Die synthetisierten Modellverbindungen.*

3.1.1.4 Synhese des Ether-verbrückten Liganden 13-H_6

Um eine weitere Art C_3-symmetrischer Liganden zu untersuchen, wurde in einem Kooperationsprojekt mit der Universität Utsunomiya der Ligand **13-H_6** synthetisiert, der über einen Linker verfügen, der kein Imin mehr enthält. Für die Kupplungsreaktion von Kern zu Linker bzw. Linker und Endgruppe wurde eine dreifache Veretherung gewählt. Der Syntheseweg ist aus Abbildung 11 ersichtlich. Zuerst erfolgt die Synthese der Bausteine **I** und **II**. 2-(Chloromethyl)allylacetat **I** wird durch Umsetzung von 3-Chloro-2-(chlormethyl)prop-1-en mit Kaliumacetat unter Phasentransferkatalyse mittels Tetrabutylammoniumbromid im Zweiphasensystem Wasser/Xylol erzeugt[69]. Natrium-3-tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxynaphthalin-2-olat **II** wird über die Umsetzung von Naphthalin und Dihydropyran in Anwesenheit von Salzsäure und anschließender Zugabe von 10%iger Natronlauge gebildet. Aus den beiden Ausgangsstoffen **I** und **II** wird über eine Veretherung in Dimethylformamid 2-((3-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)naphthalin-2-yloxy)methyl)prop-2-en-1-ol gebildet. Das Tetrahydropyran- und Acetat-geschütze Diol wird nicht isoliert, sondern sofort in Methanol

unter Einwirkung eines sauren Ionenaustauschers entschützt und im nächsten Schritt mit 1,3,5-Tris(bromomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol und Natriumhydrid in trockenem Dimethylglykol zum Ligandenvorläufer umgesetzt. Der letzte Schritt besteht aus einer dreifachen Claisenumlagerung, die bei 1 mbar und 160°C in quantitativer Ausbeute durchgeführt werden kann[70].

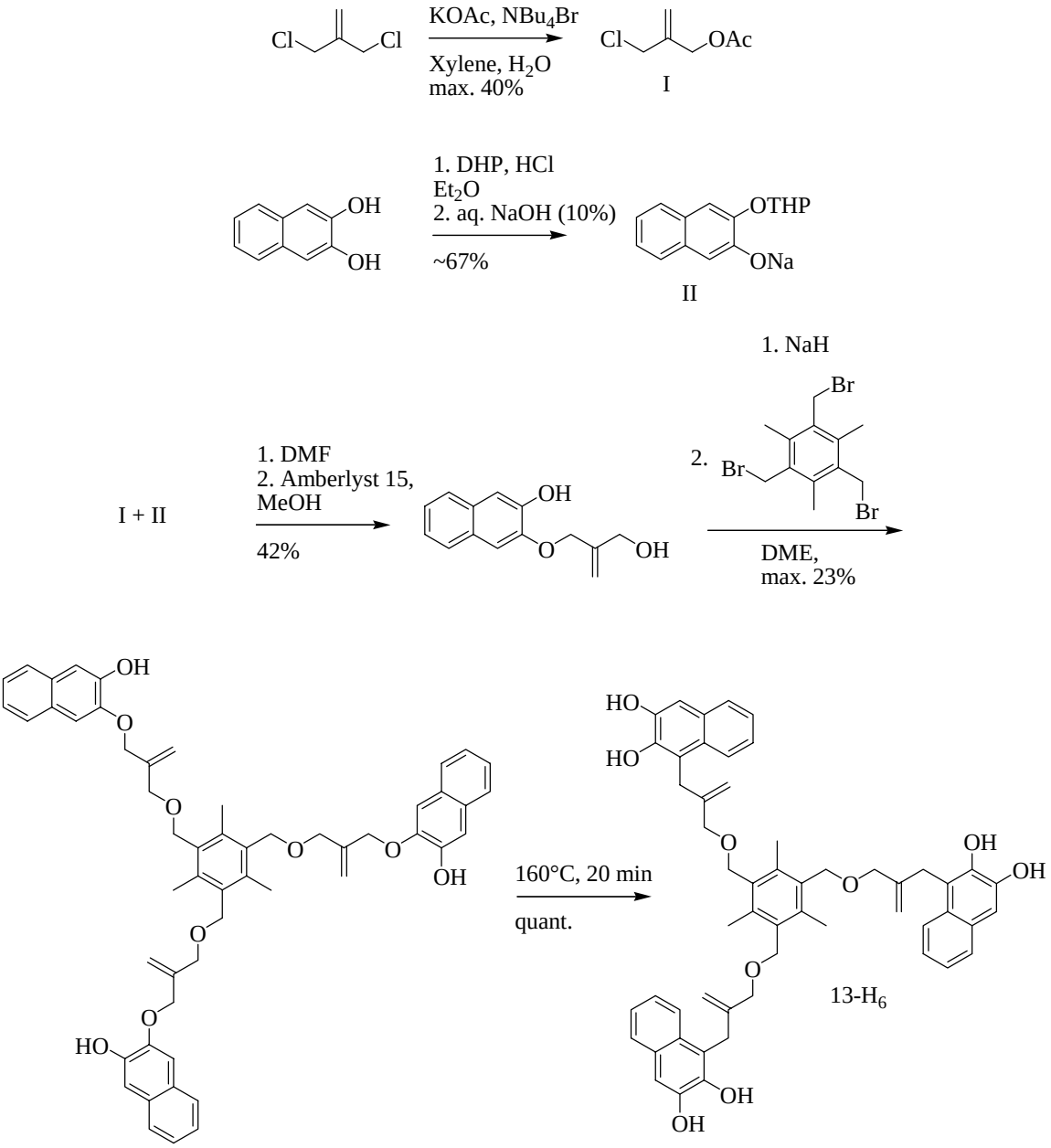


Abbildung 11: *Synthese des Ether-verbrückten Liganden* ***13-H$_6$****.*

Das ^{1}H-NMR Spektrum in $CDCl_3$ zeigt die Signale der Hydroxygruppen bei δ = 8.12 (s) und 6.69 (s), die der aromatischen Protonen bei δ = 7.85 (m, 3H), 7.63 (m, 3H), 7.30 (m, 6H) und 7.16 (s, 3H, CH), die des Linkers bei δ = 5.42 (s, 3H, CH_{alken}), 5.26 (s, 3H, CH_{alken}), 4.73 (s, 6H, CH_{alk}), 3.93 (s, 6H, CH_{alk}) und die der Zentraleinheit bei δ = 4.08 (s, 6H, CH_{benzyl}), 2.51

(s, 9H, CH_{alk}). Auch das ESI-MS Spektrum weist nur die erwarteten Signale bei m/z = 870.0 ($M+Na^+$) und 845.7 ($M-H^-$) auf.

3.1.2. Komplexe mit flexiblen C_3-symmetrischen Liganden

Das Ergebnis der Komplexierung von flexiblen C_3-symmetrischen Liganden ist weniger leicht vorhersagbar als dies bei einer Komplexierung mit starren C_3-symmetrischen Liganden der Fall ist. Bei starren Liganden spielt ins besonders die Geometrie des Systems eine bedeutende Rolle und macht es somit leicht die Produktstöchiometrie bzw. -geometrie vorherzusagen. Im Falle der flexiblen Liganden spielen neben der Geometrie des Liganden auch weitere sterische, elektronische und entropische Faktoren eine Rolle. Diese Effekte können je nach Ausprägung und Wirkungsrichtung (kooperativ oder destruktiv) eine mononukleare oder oligonukleare Komplexbildung begünstigen[45].

3.1.2.1 Komplexe mit den TREN-Derivaten 1-H_6, 2-H_6, 3-H_6 und 4-H_6

In den beiden ersten Versuchsreihen werden die Liganden **1-H_6**, **2-H_6** und **3-H_6** sowie das früher beschriebene **TRENcim** jeweils in einer Komplexierungsreaktionen mit 1 eq Metallacetylacetonat und 1 eq bzw. 1.5 eq Natriumcarbonat (oder 2 eq bzw. 3 eq Natriumhydroxid) in DMF umgesetzt[45]. In allen Fällen werden nach Entfernung der flüchtigen Komponenten (Lösungsmittel, Acetylacetonat) die mononuklearen Komplexe des Typs Na_n[Na(**1-3**)M] erhalten. Wie in Abbildung 12 gezeigt verläuft die Reaktion mit 2 eq bzw. 3 eq Natriumhydroxid glatt zu den mononuklearen Komplexen Na[Na(**1-3**)Ti] und Na_2[Na(**1-3**)Ga], in denen die „Kappe“ durch ein Natriumkation gefüllt ist.

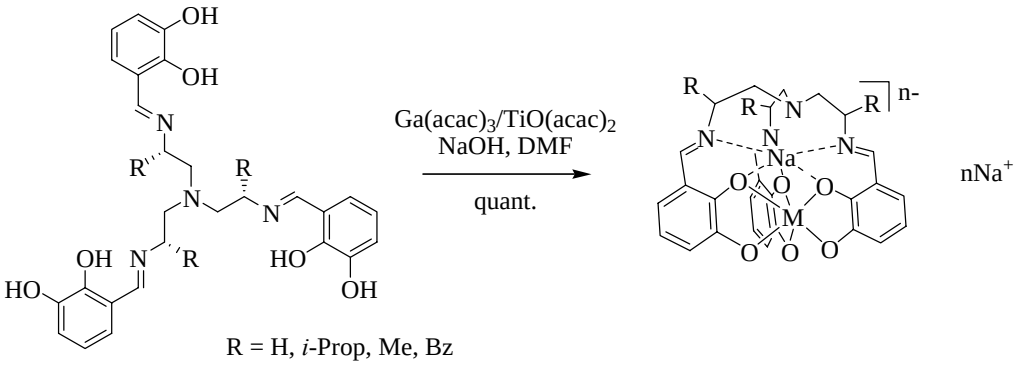


Abbildung 12: *Komplexierung unter Einsatz von Natriumhydroxid als Base.*

Verwendet man 1 eq Natriumcarbonat und 1 eq Titanoylacetylacetonat so ist ebenfalls nur die Bildung von monomeren Natrium-Komplexen Na[Na(**1-3**)Ti] zu beobachten (Abbildung 13).

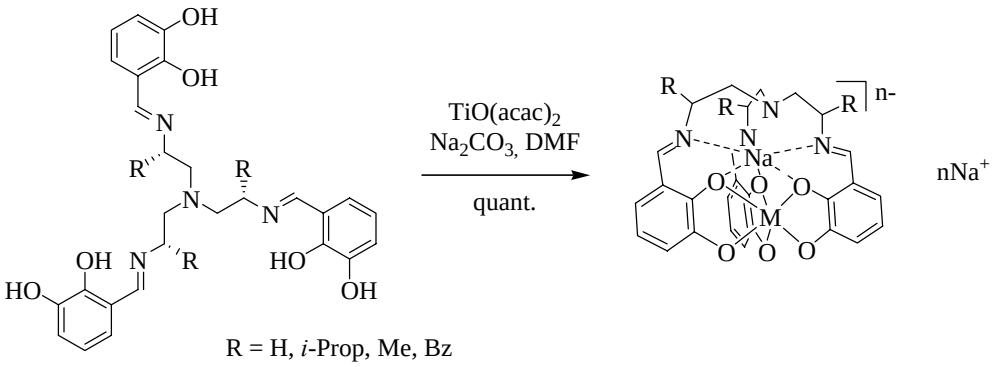


Abbildung 13: *Komplexierung mit 1 eq Natriumcarbonat als Base.*

Im deutlichen Gegensatz hierzu stehen die Ergebnisse der Komplexierung von Ligand **1-H$_6$-3-H$_6$** mit 1 eq Galliumacetylacetonat und 1.5 eq Natriumcarbonat (Abbildung 14).

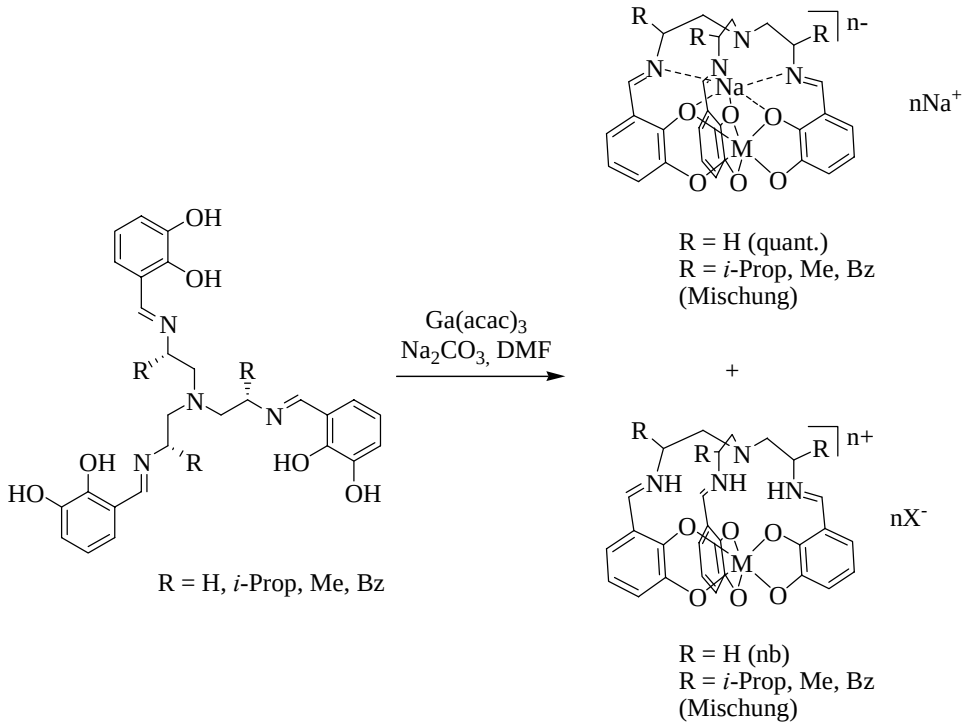


Abbildung 14: *Komplexierung mit Galliumacetylacetonat und 1.5 eq Natriumcarbonat.*

In diesem Fall wird neben dem monomeren Natrium-Komplex Na$_2$[Na(**1-3,TRENcim**)Ga] auch eine Protonen-enthaltende Spezies [H$_3$(**1-3**)Ga] gebildet, die als ein protoniertes Imin interpretiert wurde[71]. So zeigt das ^{1}H-NMR Spektrum in D$_6$-DMSO ein neues Signal für ein

Proton bei δ = 12.53 (dd, J = 13.5 Hz, J = 11.1 Hz, 3H, NH), das mit dem Iminproton bei δ = 8.62 (d, J = 13.5 Hz, 3H, NCH) koppelt, was gut mit der Annahme [H_3(**1-3**)Ga] übereinstimmt. Auch das ESI-MS Spektrum untermauert diese Vermutung durch das Auftreten von Signalen bei m/z = 699.6 (H_4(**1-3**)Ga)$^+$ und m/z = 697.9 (H_2(**1-3**)Ga)$^-$. Folglich müssen die 3 Protonen die Cavität (die Kappe) der Komplexe alternativ zum Natriumkation besetzen können, ohne dass die starke Abstoßung zwischen den Protonen dies verhindert. Hinsichtlich der Eigenschaften beobachtet man, dass [H_3(**1-3**)Ga] gut in Methanol löslich ist, während Na_2[Na(**1-3**)Ga] nicht in Methanol sondern nur in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid löslich ist. In weiteren Versuchen gelang die selektive Synthese des [H_3(**1-3**)Ga] Komplexes. Dies geschieht über die direkte Komplexierung von **1-H$_6$**-**3-H$_6$** mit 1 eq Galliumacetylacetonat ohne Zugabe einer Base (Abbildung 15). Bemerkenswerterweise kann auch die analoge Titan(IV)-Spezies [H_3(**1-3**)Ti]$^+$ hergestellt werden. Hierbei muss allerdings 1 eq Kaliumcarbonat als Hilfsbase eingesetzt werden, welchem allerdings keine eindeutige Funktion bei der Bildung des Produktes zugeordnet werden kann. Wahrscheinlich wird sie für die Deprotonierung, also die Aktivierung des Liganden benötigt.

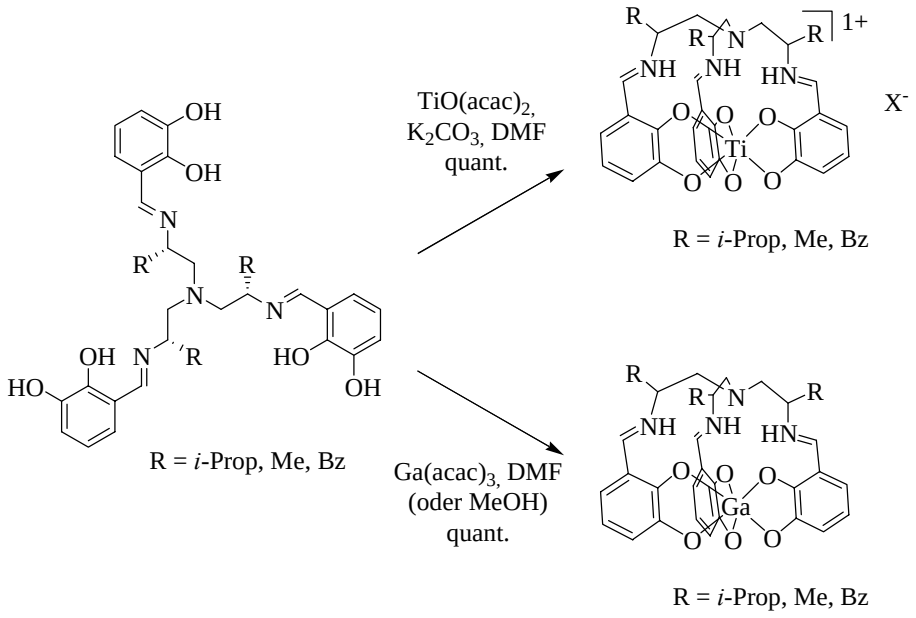


Abbildung 15: *Selektive Herstellung der protonierten Spezies.*

Die protonierte Spezies ist so gut in Wasser löslich, dass es möglich ist ein ^{1}H-NMR-Spektrum in deuteriertem Wasser aufzunehmen. Zur Verdeutlichung der beschriebenen Verbindungen sind die wichtigsten ^{1}H-NMR Spektren des Liganden **1-H$_6$** und seiner Komplexe in Abbildung 16 dargestellt.

Spektrum **b**) weist die typischen Signale für den monomolekularen Komplex Na_2[Na(**1**)Ga] bei δ = 7.89 (s, CH_{imin}), 6.06 (d, J = 7.7 Hz, CH_{arom}), 6.02 (d, J = 7.7 Hz, CH_{arom}) und 5.91 (t, J = 7.7 Hz, CH_{arom}) auf. Im Kontrast hierzu zeigt Spektrum **e**) die Signale des monomolekularen protonierten Komplexes [H_3(**1**)Ga] bei δ = 12.5 (dd, J = 13.5, 11.1 Hz, NH), 8.62 (d, J = 13.5 Hz, NCH), 6.40 (m, CH_{arom}) und 6.33 (m, CH_{arom}). Auffallend ist das Auftauchen eines Duplett von Dupletts im „low-field"-Bereich bei 12.5 ppm, das mit dem vormaligen Iminproton koppelt, welches nun ebenfalls zu einem Duplett aufgespalten ist. Aus beiden Beobachtungen lässt sich, wie schon erwähnt, ableiten, dass das Proton am Iminstickstoff gebunden ist. Die Spektren **c**) und **d**) zeigen die analogen Titan(IV)-Komplexe Na[Na(**1**)Ti] und [H_3(**1**)Ti]$^+$. Im Spektrum **d**) werden die Signale für ein protoniertes Imin bei δ = 12.0 (m, NH) und 9.05 (d, J = 14.6 Hz, NCH) gefunden. Spektrum **f**) stellt deuterierten [D_3(**1**)Ga] Komplex dar, welcher auf Grund des H/D-Austausches keine protonierten Imin-Signale mehr aufweist.

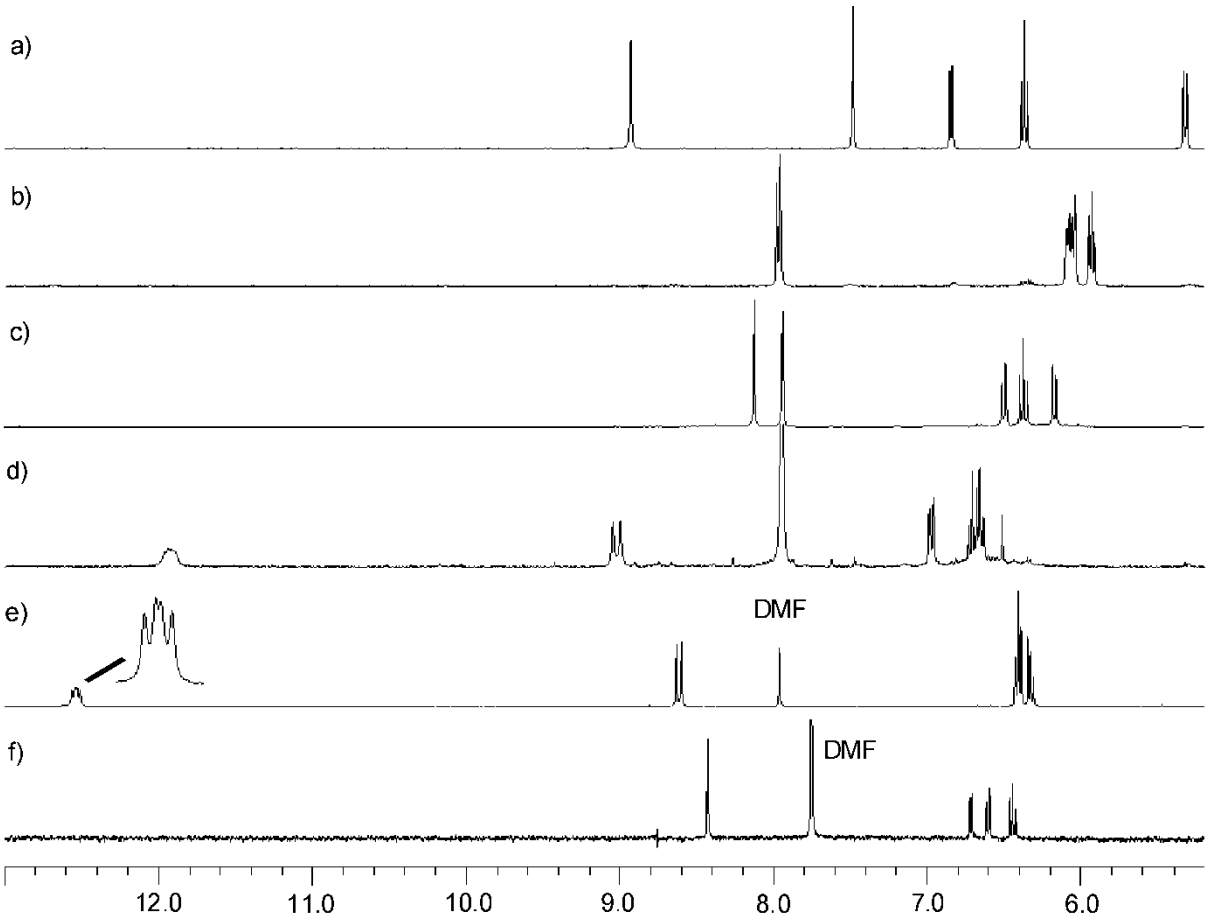


Abbildung 16: *^{1}H-NMR-Spektrum des „low-field"-Bereiches von **1**-H_6 (**a**), Na_2[Na(**1**)Ga] (**b**), Na[Na(**1**)Ti] (**c**), [H_3(**1**)Ti]$^+$ (**d**) und [H_3(**1**)Ga] (**e**) in D_6-DMSO und von [D_3(**1**)Ga] in D_2O (**f**).*

Um die Stabilität der Protonenanbindung genauer zu untersuchen, wurde eine Deprotonierung der Verbindung mittels unterschiedlicher Basen (Kaliumhydroxid, Kaliumhydrid, *tert*-Kaliumbutoxid, *tert*-Butyllithium und Rubidiumhydroxid) versucht. Die erwünschte Deprotonierung gelingt mit keiner der angegebenen Basen, was den Schluss nahelegt, dass kein einfaches protoniertes Imin vorliegt, das vergleichsweise leicht zu deprotonieren sein sollte. Bei dem Einsatz von Natriumhydroxid konnte eine Deprotonierung beobachtet werden, die mit einen Austausch innerhalb der Cavität einhergeht und zu Na_2[Na(**1-3**)Ga] führt. Das ist leicht nachzuweisen, da die analogen Komplexe Na_2[Na(**1-3**)Ga] hergestellt wurden. Der Austausch ist bedingt reversibel, denn bei Zugabe von Schwefelsäure ist die protonierte Form des Komplexes [H_3(**1-3**)Ga] wieder zugänglich. Allerdings kommt es im Zuge der erneuten Protonierung zur partiellen Zersetzung des Ligandengerüstes (ca. 10%). In einem weiteren Experiment wird dem ^{1}H-NMR Spektrum deuteriertes Methanol zugegeben. Hiernach konnte die Abwesenheit der Protonensignale im „low-field"-Bereich festgestellt werden, was einen Protonenaustausch gegen Deuterium vermuten lässt. Daraus resultiert, dass die N-H-Bindung am protonierten Imin zwar labil aber wenig acide ist.

Auf der Basis früherer Ergebnisse anhand einer Kristallstruktur von Iminocatecholat-Komplexen, ist bekannt, dass Konformation **a** (Abbildung 17) im Vergleich zu Konformation **b** aufgrund der Abstoßung der freien Elektronenpaare zwischen Iminstickstoff und Catecholatsauerstoff bevorzugt ist[72]. Betrachtungen von Modellen der mononuklearen Komplexe legen allerdings den Schluss nahe, dass die Konformation **a** nicht eingenommen werden kann, denn die TREN-Einheit ist mangels ausreichender Größe nicht in der Lage die dazu nötige Gestalt unzersetzt einzunehmen. Folglich sollten die „nackten" Komplexe [(**1**Ga)]$^{3-}$ und [(**1**)Ti)]$^{2-}$ durch die Elektronenpaarabstoßung stark destabilisiert werden.

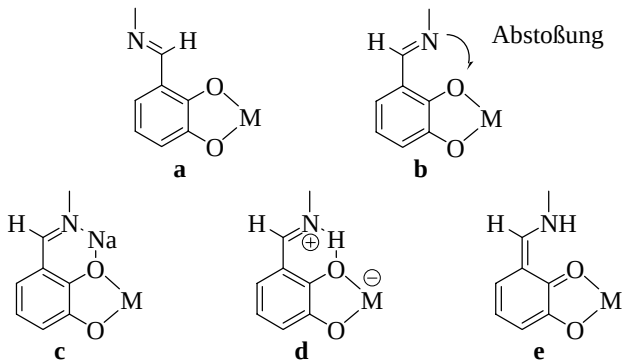


Abbildung 17: *Konformationen der Catecholatimin-Einheit.*

Trotzdem können monomere Komplexe gebildet werden, wenn die Abstoßung durch ein Kation (Natrium) kompensiert wird (**c**), welches von den Iminstickstoffen und den inneren Catecholatsauerstoffen chelatisiert wird. Alternativ können auch die Iminstickstoffatome protoniert werden, die dann über eine Wasserstoffbrücke zu den inneren Catecholatsauerstoffatomen die Abstoßung kompensieren, hierbei sind allerdings zwei mesomere Grenzstrukturen möglich: 1. Die protonierte Imin-Struktur (**d**) und 2. Eine Enamin/Chinomethin-Struktur (**e**). Die ^{1}H-NMR Spektren (Abbildung 16, **d**)-**f**)), sowie die Austausch- und Deprotonierungsversuche legen nahe, dass die Komplexe [H_3(**1-3**)Ga] und [H_3(**1-3**)Ti]$^+$ am besten über die Strukturen **d** und **e** beschrieben werden können[73]. Die Signale im Bereich des „low-field"-Bereichs entsprechen denen einer Wasserstoffbrücke zwischen N und O, die eine Kopplung zum Imin-CH aufweist. Ähnliche Komplexe mit protonierten Salicyliminen wurden schon mehrfach (z. B. von K. Binnemans an Lanthanoidkomplexen) beschrieben[74]. In dem hier beschriebenen Fall muss die Protonierung dreimal innerhalb der Cavität stattfinden, um die ungünstige N/O Wechselwirkung zu kompensieren [(**1**)M]$^{n-}$ (M = Ga, n = 3; M = Ti, n = 2). Die damit verbundene hohe positive Ladung der dreifach protonierten Spezies [H_3(**1**)M]$^{n+}$ (M = Ga, n = 0; M = Ti, n = 1) wird jedoch zu einem Teil durch den negativ geladenen Metallkomplex kompensiert. Außerdem kann die Ladung analog **e** über das aromatische System verteilt werden und so ein neutraler Komplex [H_3(**1**)Ga] bzw. ein schwach geladener Komplex [H_3(**1**)Ti]$^{1+}$ vorliegen (Abbildung 18)[75].

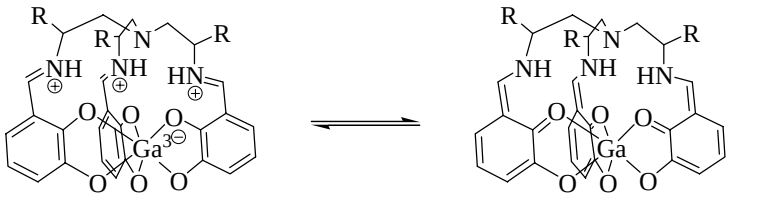


Abbildung 18: *Mesomere Grenzstrukturen des [H_3(**1-3**)Ga] Komplexes.*

Als neutraler Komplex ist [H_3(**3**)Ga] nicht direkt im Massenspektrometer detektierbar. Der Komplex [Na(**3**)Ga]$^{2-}$ ist im Kontrast hierzu ein Dianion, welches einer hohen gegenseitigen Abstoßung in der Gasphase unterliegt. Folglich sind die beiden Verbindungen schlecht für Massenspektrometrie geeignet. Deshalb werden die entsprechenden Titan(IV)-Komplexe

$[H_3(\mathbf{3})Ti]^+$ und $[Na(\mathbf{3})Ti]^-$ hierzu verwendet, die problemlos detektierbar sein sollten (Methode: Electrospray Ionization Fourier-transform Ion-Cyclotron-Resonance (ESI FT-ICR))[76].

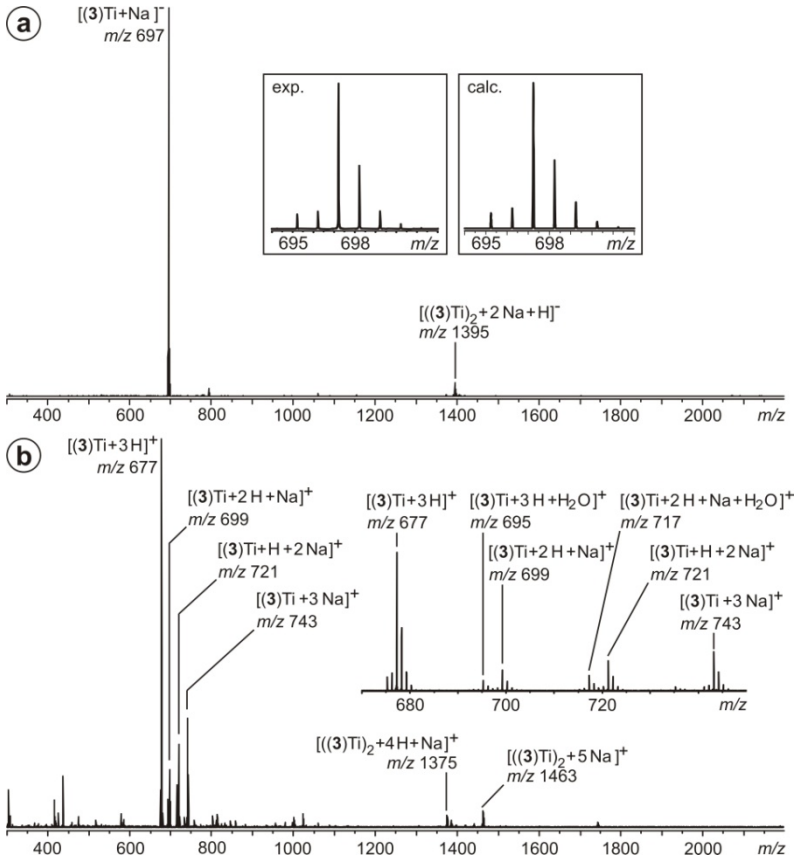


Abbildung 19: a) *ESI FT-ICR Massenspektrum einer 100 µM-Lösung von Na[Na(**1**)Ti] in THF (Negativ-Modus). Die Vergrößerung zeigt das beobachtete und das berechneten Isotopenmuster;* ***b)*** *ESI FT-ICR Massenspektrum einer 100 µM-Lösung von Na[Na(**3**)Ti] in THF (Positiv-Modus). Der Bereich von m/z = 670 – 750 ist vergrößert dargestellt. Die Wasseraddukte und der Natriumkation/Proton-Austausch können auf Restwasser im Lösungsmittel zurückgeführt werden.*

Eine 100 µM-Lösung von Na[Na(**1**)Ti] in Tetrahydrofuran zeigt im Negativ-Modus ein dominierendes Signal, welches dem Anion $[Na(\mathbf{1})Ti]^-$ entspricht (Abbildung 19). Neben diesem Signal ist nur noch ein weiterer Peak bei m/z = 1395 vorhanden, der einem Dimer $\{[Na(\mathbf{1})Ti]_2H\}^-$ zugeordnet wird, das aus zwei Einheiten $[Na(\mathbf{1})Ti]^-$ besteht, die unspezifische über ein Proton verbrückt werden. Im positiven Modus wird ein wesentlich komplexeres Spektrum erhalten, welches Signale aufweist, die durch einen Na^+/H^+-Austausch zustande kommen und dem Kation $[H_3(\mathbf{1})Ti]^+$ entsprechen, welches kein Natrium mehr enthält.

Bemerkenswerterweise ist das $[H_3(\mathbf{1})Ti]^+$ Kation die dominierende Verbindung im Massenspektrum, auch wenn als Protonenquelle zur Bildung des Kations nur das Restwasser im Tetrahydrofuran zur Verfügung steht. Auf Grund dieser Tatsache lässt sich eine hohe Basizität der Imine annehmen (Abbildung 20).

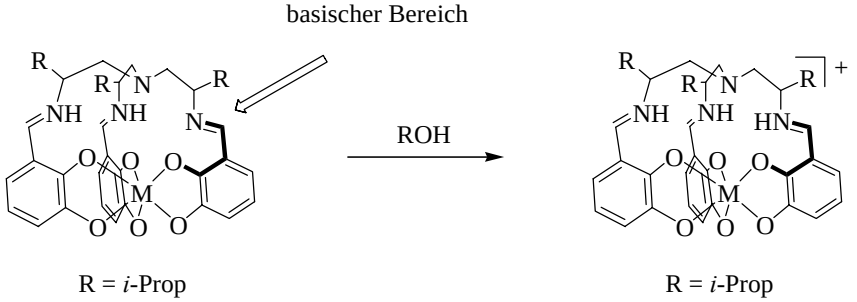


Abbildung 20: *Protonierung des basischen Imins***.**

In einer neutralen zweifach protonierten Spezies $[H_2(\mathbf{1})Ti]$ unterliegt immer ein Imin der Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren des Stickstoffs und des Sauerstoff, folglich besitzt diese Position ein verstärktes Bestreben dieser Abstoßung auszuweichen, was allerdings nicht durch eine Änderung der Geometrie erfolgen kann, da dies durch die Beschaffenheit des Ligandengerüstes nicht möglich ist. Daraus resultiert die hohe Basizität dieses Molekülbereiches, der in der Lage ist auch nur leicht acide Verbindungen wie Alkohole und Wasser zu deprotonieren. Um diesen Umstand genauer zu untersuchen, wurden im Negativ-Modus des Massenspektrometers Spektren des Na[Na(**1**)Ti] Komplexes in Tetrahydrofuran bei Anwesenheit jeweils eines substituierten Alkohols (Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *tert*-Butanol) aufgenommen (Abbildung 21). Neben dem erwarteten Anion $[Na(\mathbf{1})Ti]^-$ konnten mehrere Spezies identifiziert werden, in denen ein Natriumkation durch ein Proton ersetzt wird: $[H(\mathbf{1})Ti]^-$, $[H_2(\mathbf{1})Ti]\bullet RO^-$, $[H_2(\mathbf{1})Ti]\bullet Cl^-$, und $[H_3(\mathbf{1})Ti]^+\bullet RO^-\bullet Cl^-$ (Das beobachtete Chlorid gehört wahrscheinlich zum Hintergrundspektrum des Massenspektrometers und kann im Negativ-Modus häufig beobachtet werden). Die übrigen Signale entsprechen dem neutralen oder dem dreifach protonierten, kationischen Komplex, in welchen eine bestimmte Anzahl von Anionen für eine insgesamt negative Ladung sorgen, die für ein Experiment im Negativ-Modus unerlässlich ist. Bemerkenswerterweise ändern sich die Intensitätsverhältnisse zwischen den vier protonierten Komplexen nicht signifikant in Abhängigkeit vom verwendeten Alkohol, während das Verhältnis zwischen der Summe aller protonierten Spezies im Verhältnis zum Natrium-Komplex $[Na(\mathbf{1})Ti]^-$ mit zunehmender Größe des Substituenten R am Alkohol stark abnimmt.

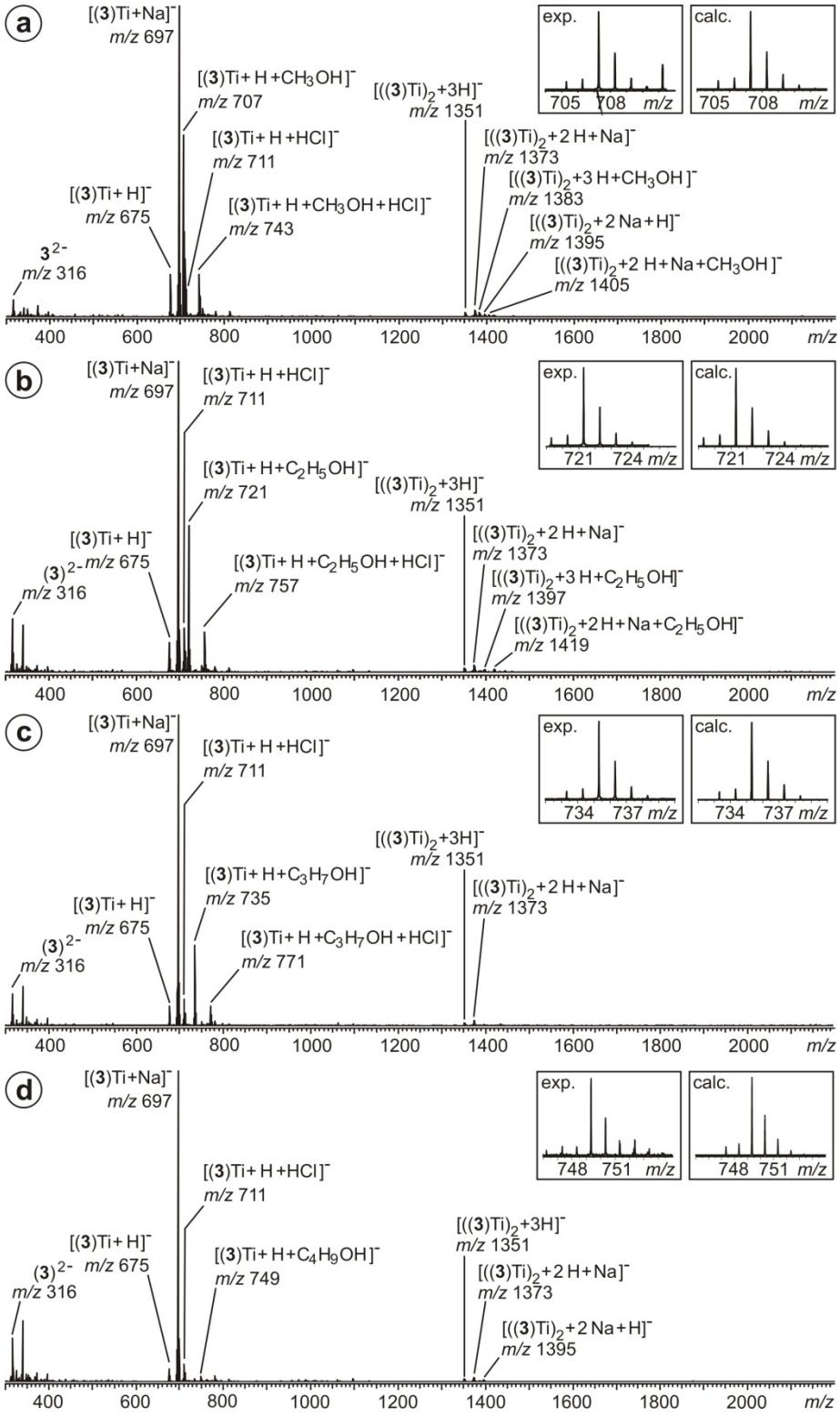


Abbildung 21: *ESI FT-ICR Massenspektrum einer 100 µM-Lösung Na_2[(3)Ti] in THF (Negativ-Modus) in Gegenwart des jeweils gleichen Anteils an unterschiedlichen Alkoholen:* ***a****) Methanol;* ***b****) Ethanol;* ***c****) iso-Propanol;* ***d****) tert-Butanol. Die beobachteten und die berechneten Isotopenmuster der Verbindungen mit dem jeweiligen Alkohol werden ebenfalls angegeben. Alle Spektren wurden unter den gleichen Bedingungen aufgenommen.*

Dieser Trend entspricht der Acidität der Alkohole (pK_a-Werte für Alkohole in Wasser : MeOH: 15.49, EtOH: 15.90, *i*-PrOH: 16.57, *t*-BuOH: 16.84)[77]. Die Anwesenheit von Methanol als acidestem Alkohol dieser Serie führt zu den Intensitäts-stärksten Signalen der protonierten Komplexe im Verhältnis zum Natrium-Komplex. *Tert*-Butanol hingegen führt als der am wenigsten acide Alkohol zu den Intensitäts-schwächsten Signalen der protonierten Komplexe im Verhältnis zum Natrium-Komplex. Der beobachtete Trend folgt nicht der Gasphasen-Protonenaffinität der Alkohole (MeOH: 1596 kJ/mol, EtOH: 1583 kJ/mol, *i*-PrOH: 1569 kJ/mol, *t*-BuOH: 1568 kJ/mol)[78]. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die massenspektrometrischen Experimente uns einen Einblick in das Protonierungsgleichgewicht der Flüssigphase geben.

Die Züchtung von Einkristallen des [H_3(**1**)Ga]-Komplexes aus Dimethylformamid/Dietylether mit ausreichender Qualität zur Röntgenstrukturanalyse gelang. Die Struktur ist Abbildung 23 zu entnehmen. Der Komplex kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3$ (No. 173) und konnte auf R = 0.051 verfeinert werden. Das Molekül weist eine C_3-Symmetrie auf.

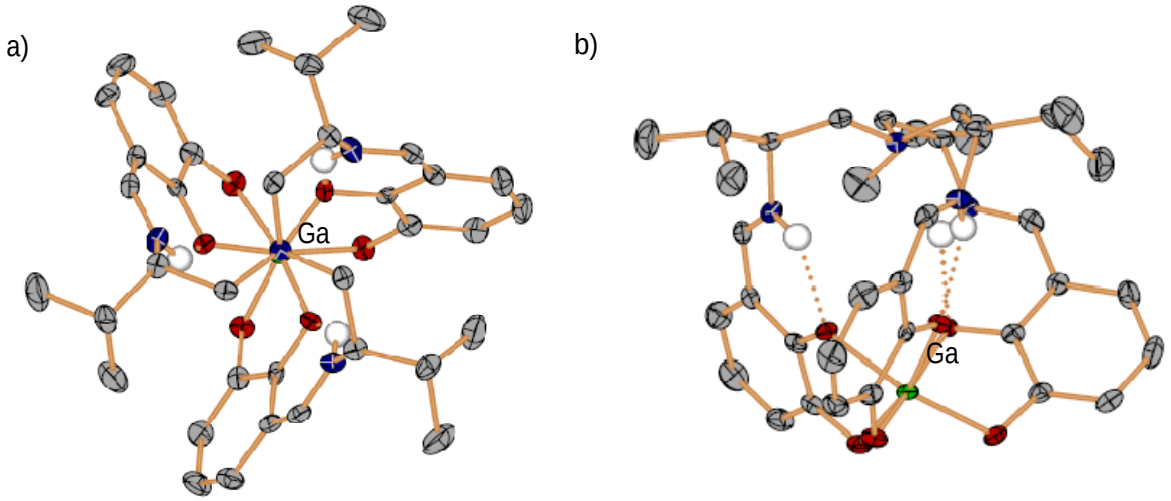


Abbildung 22: *Molekülstruktur von [H_3(**1**)Ga] im Kristall. a) Ansicht entlang der N_{amin} -Ga C_3-Achse. b) Seitenansicht. Die Wasserstoffatome sind bis auf die N-H···O -Einheit zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.*

Abbildung 22 zeigt die Molekülstruktur des neutralen [H_3(**1**)Ga] Komplexes. Der chirale tripodale Ligand **1** koordiniert das Gallium(III)-Kation und induziert eine Δ-Konfiguration an der Triscatecholateinheit. Das chirale TREN-Derivat, welches als Spacer fungiert, bildet eine

geschlossene, planare Plattform, deren Isopropylgruppen in der Ebene nach außen ausgerichtet sind. In dieser Gestalt liegt die Konformation mit der geringsten sterischen Hinderung vor. Die Imineinheiten sind protoniert und bilden Wasserstoffbrücken zum inneren Sauerstoff der Catecholate. Die besagten Protonen der Wasserstoffbrücken ließen sich verfeinern und somit deren Position innerhalb der Struktur exakt lokalisieren. Tabelle 2 gibt die Bindungslängen des Komplexes [H_3(**1**)Ga] im Vergleich mit den Bindungslängen des verwandten **TRENcim** Liganden und des Na[Na(**TRENcim**)Ti] Komplexes an[79,45].

Für das Catecholimin **A** des **TRENcim** liegen die Bindungslängen im erwarteten Bereich. Die Imin-Bindung (a) ist eine typische C=N Bindung mit einer Länge von 1.280 Å. Die Distanz $C(sp^2)_{imin}$ – $C(sp^2)_{aromatisch}$ beträgt 1.450 Å (b). Innerhalb des Aromatensystems werden typische Bindungslängen von C-C = 1.38 Å (c-h) gefunden. Die $C\text{-}O_{Catechol}$ Distanz beträgt ungefähr 1.36 Å (i, j). Eine ähnliche Situation wird für den Komplex Na[Na(**TRENcim**)Ti] beobachtet. In den Catecholimineinheiten **B** und **C** des **TRENcim** wird jedoch eine alternierende Bindungslänge der aromatischen Einheiten (c-h) gefunden. Auch die beiden C-O Bindungslängen differieren signifikant: **B**: C-OH = 1.360 Å (i), C=O = 1.299 Å (j). Im Falle des [H_3(**1**)Ga] Komplexes ist der Unterschied zwischen den alternierenden Bindungslängen noch signifikanter, was der beschriebenen Situation in Abbildung 23 entspricht, denn es werden hier vier relativ lange Bindungen von 1.408-1.439 Å und zwei kurze von 1.358 und 1.383 Å beobachtet.

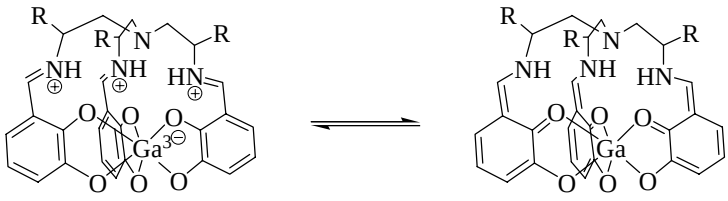
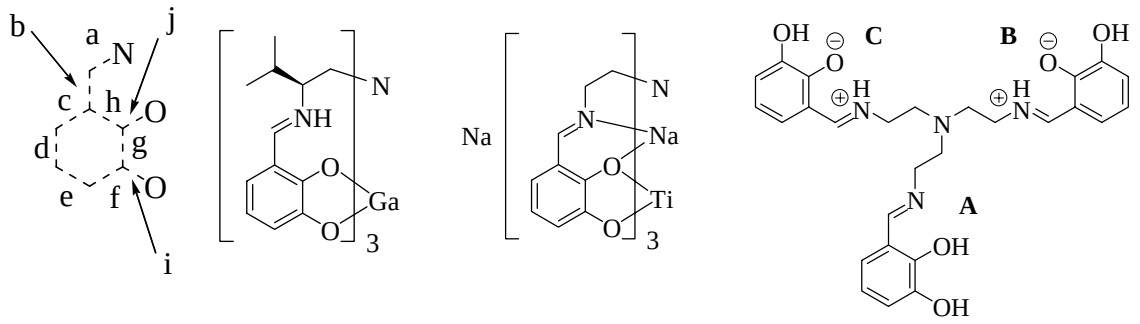


Abbildung 23: *Mesomere Grenzstrukturen des [H_3(**1**)Ga] Komplexes.*

Ein bemerkenswerter Unterschied liegt auch bei den $C\text{-}O_{Catechol}$ Bindungen vor. Die innere Bindung ist relativ kurz mit einer Länge von 1.296 Å, was gut mit einem verstärkten Doppelbindungscharakter übereinstimmt, während die andere mit 1.333 Å signifikant länger ist und eher einer Einfachbindung entspricht.



	$[H_3(\mathbf{1})Ga]$	Na[Na(**TRENcim**)Ti]	**TRENcim (A)**	**TRENcim (B)**	**TRENcim (C)**
a	1.298	1.263-1.272	1.280	1.287	1.295
b	1.425	1.442-1.478	1.450	1.420	1.424
c	1.426	1.375-1.412	1.398	1.416	1.411
d	1.358	1.377-1.405	1.377	1.360	1.365
e	1.408	1.361-1.405	1.390	1.400	1.402
f	1.383	1.350-1.385	1.375	1.366	1.365
g	1.439	1.398-1.424	1.393	1.428	1.428
h	1.419	1.387-1.405	1.399	1.424	1.424
i	1.333	1.348-1.371	1.373	1.360	1.367
j	1.296	1.316-1.344	1.355	1.299	1.291

Tabelle 2. *Vergleich der Bindungslängen [Å] der Catecholimineinheit von $[H_3(\mathbf{1})Ga]$, Na[Na(**TRENcim**)Ti] und **TRENcim** im Kristall. Da im Na[Na(**TRENcim**)Ti] Komplex die verschiedenen Bereiche kristallographisch unabhängig sind, werden nur die längsten und kürzesten Werte angegeben. Im Falle des **TRENcim** beobachtet man eine „normale" Catecholimineinheit (**A**) und zwei Catecholimineinheiten (**B**, **C**), die einen Protonentransfer vom Catechol OH zum Stickstoffatom aufweisen.*

Neben dem ausgiebig untersuchten Liganden **1-H$_6$** und den Zentralmetallionen Gallium(III) und Titan(IV) wurden auch die anderen Liganden, die sich vom TREN oder einem seiner

chiralen Derivate ableiten, hinsichtlich der Bildung von protonierten Spezies untersucht. Außerdem wurde überprüft, ob sich analoge Verbindungen auch mit anderen Zentralmetallen bilden. Tabelle 3 gibt Auskunft über die durchgeführten Experimente.

Bedingungen	Ligand			
	TRENcim	**1-H_6**	**2-H_6**	**3-H_6**
$Ga(acac)_3$, NaOH, DMF	Na_2[Na(**TRENcim**)Ga]	Na_2[Na(**1**)Ga]	Na_2[Na(**2**)Ga]	Na_2[Na(**3**)Ga]
$Ga(acac)_3$, Na_2CO_3, DMF	Na_2[Na(**TRENcim**)Ga]	Na_2[Na(**1**)Ga]/ [H_3(**1**)Ga]	--	--
$Ga(acac)_3$, DMF (oder MeOH)	nicht definiert	[H_3(**1**)Ga]	[H_3(**2**)Ga]	[H_3(**3**)Ga]
$Ga(acac)_3$, KOH, DMF (oder D_6-DMSO)	nicht definiert	[H_3(**1**)Ga]	[H_3(**2**)Ga]	[H_3(**3**)Ga]
$TiO(acac)_2$, NaOH, DMF	Na[Na(**TRENcim**)Ti]	--	--	--
$TiO(acac)_2$, Na_2CO_3, DMF	Na[Na(**TRENcim**)Ti]	Na[Na(**1**)Ti]	Na[Na(**2**)Ti]	Na[Na(**3**)Ti]
$TiO(acac)_2$, DMF	nicht definiert	nicht definiert	nicht definiert	[H_3(**3**)Ti]OH
$TiO(acac)_2$, K_2CO_3, DMF (oder D_6-DMSO)	nicht definiert (Tetraeder)	[H_3(**1**)Ti]OH	[H_3(**2**)Ti]OH	[H_3(**3**)Ti]OH
$TiO(acac)_2$, KOH, DMF	nicht definiert	nicht definiert	nicht definiert	nicht definiert
$FeCl_3$, Na_2CO_3, DMF	--	Na_2[Na(**1**)Fe]	--	--
$Fe(acac)_3$, DMF	--	[H_3(**1**)Fe]	--	--
$Al(acac)_3$, NaOH, DMF	--	[H_3(**1**)Al]	--	--
$Al(acac)_3$, KOH, DMF	--	[H_3(**1**)Al]	--	--
$Al(acac)_3$, DMF	--	nicht definiert	--	--

Tabelle 3: *Die Komplexierungsstudien mit den unterschiedlichen vom TREN abgeleiteten Liganden; -- bedeutet, dass dieses Experiment nicht durchgeführt wurde.*

Bei den Komplexierungsstudien fällt zunächst auf, dass sich mit allen Liganden die einkernigen Natriumkomplexe des Titan(IV) und des Gallium(III) erhalten lassen. Hinsichtlich der Bildung von protonierten Spezies divergieren die Ergebnisse allerdings

beträchtlich. Mit Ligand **1-H$_6$-3-H$_6$** lassen sich die beiden protonierten Spezies [H$_3$(**1**-**3**)Ga] und [H$_3$(**1**-**3**)Ti]OH leicht erhalten, wobei im Falle der Spezies [H$_3$(**3**)Ti]OH nicht einmal die Hilfsbase Kaliumcarbonat verwendet werden muss. Im Falle des **TRENcim** können allerdings keine protonierten Komplexe beobachtet werden. Es entstehen nur die schon früher beschriebenen undefinierten Mischungen verschiedener oligonuklearer Spezies. Allerdings bildet sich im Falle von Titan(IV) als Zentralmetallion, wie von der Literatur beschrieben, in Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Kaliumkationen langsam die tetraedrische M_4L_4 Spezies. Eine analoge Beobachtung bei den Liganden **1-H$_6$-3-H$_6$** kann nicht gemacht werden.

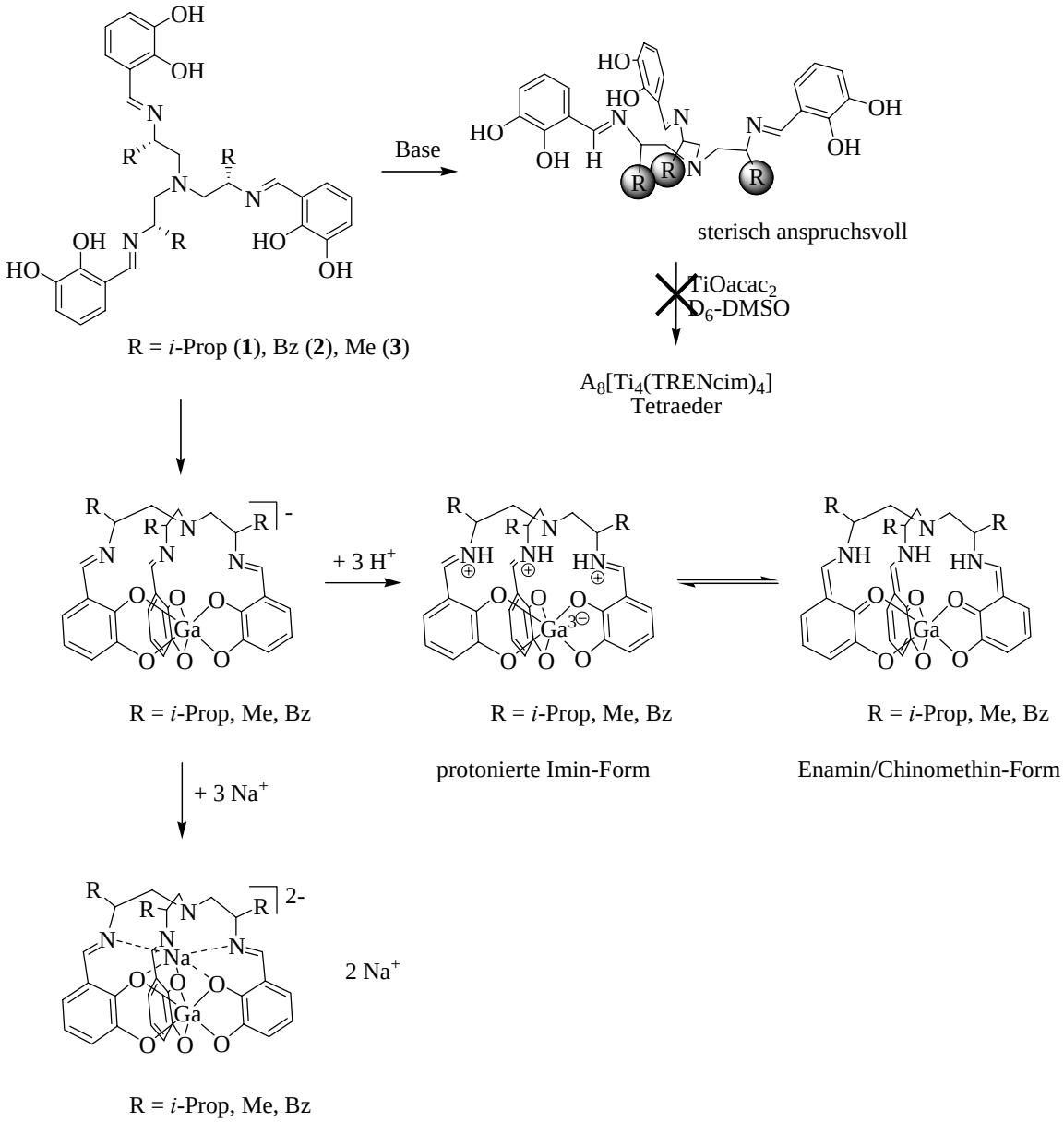


Abbildung 24: *Einfluss des Restes R auf die bevorzugte Bildung von protonierten Komplexen im Vergleich zur benachteiligten Bildung des molekularen M_4L_4 Tetraeders.*

Der Grund für das in diesem Punkt abweichende Verhalten ist voraussichtlich die zusätzliche Gruppe am Ligandengerüst (Abbildung 24). So sind *M. Albrecht und Mitarbeiter* im Falle des **TRENcim** von einer Aufspannung des Ligandengerüstes ausgegangen, die durch die Abstoßung zwischen freien Elektronenpaaren am Stickstoffatom der Imingruppe und der Catecholateinheit zustande kommt und schließlich zur Bildung des metallosupramolekularen Tetraeders $[(\mathbf{TRENcim})_4Ti_4]^{8-}$ führt[45]. Ein solcher Mechanismus kann durch die sterisch anspruchsvolle Restgruppe, die bei den Liganden **1-H$_6$**, **3-H$_6$** und **3-H$_6$** am TREN-Gerüst vorhanden ist, verhindert werden.

Desweiteren fällt auf, dass sich der molekulare Tetraeder nicht aus **TRENcim** und Gallium(III) in Gegenwart von Kaliumhydroxid in Dimethylsulfoxid bildet.
Die Komplexierungsstudien mit Eisen(III) und Ligand **1-H$_6$** führen zu Komplexen, die den Galliumkomplexen analog sind. Allerdings ist die Verwendung von Natriumcarbonat als Base ausreichend um den Natriumkomplex $Na_2[Na(\mathbf{1})Fe]$ zu synthetisieren. Im Falle von Aluminium(III) und Ligand **1-H$_6$** wird beobachtet, dass sich in Abwesenheit einer Base keine protonierte Spezies bildet, sondern nur eine nicht definierte Mischung oligomerer Spezies. In Anwesenheit einer Base bildet sich in beiden untersuchten Fällen der protonierte Komplex $[H_3(\mathbf{1})Al]$. Die Diskrepanz zwischen Gallium(III) und Eisen(III) auf der einen Seite und Aluminium(III) auf der anderen kommt voraussichtlich durch den Ionenradius des Zentralmetallions zustande. So ähneln sich die Ionenradien von Eisen(III) mit 0.67 Å (KZ = 6), Gallium(III) mit 0.62 Å (KZ = 6) und Titan(IV) 0.64 Å (KZ = 6) weitgehend, während Aluminium(III) nur über einen Ionenradius von 0.57 Å (KZ = 6) verfügt, der den Platz in der Kappe des monomeren Komplexes so stark limitiert, dass nur die protonierten Spezies erhalten werden[80]. Die Aufnahme eines Natriumkations in die Cavität ist auf Grund der im Vergleich zum Proton beträchtlichen Größe des Natriumkations (1.16 Å) [80] nicht möglich.

3.1.2.2 Untersuchungen zum Protonierungsverhalten von weiteren Komplexen

Zur weiteren Untersuchung des Auftretens von protonierten Spezies werden neben den vom TREN abgeleiteten Liganden (**TRENcim**, **1-H$_6$**, **2-H$_6$** und **3-H$_6$**) auch der Ligand **TAPA-2,3-Cat** und die Liganden **6-H$_2$**-**12-H$_4$** hinsichtlich der Bildungen eines protonierten Komplexes untersucht. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Komplexierungsstudien. Wie aus der Tabelle hervorgeht, kann nur bei dem monotopen Ligand **6-H$_2$** eine Mischung zweier protonierter Spezies $[H(\mathbf{6})_2Ga]$ und $[H_3(\mathbf{6})_3Ga]$ erhalten werden[81]. Allerdings ist eine

Reinigung bzw. Trennung der beiden Komplexe auf Grund ihres dynamischen Verhaltens nicht möglich. In Falle der monotopen Liganden **6-H_2**-**10-H_6** können die Kalium-Komplexe als Bestandteil einer Mischung verschiedener Komplexe erhalten werden. Der Versuch einer anschließenden Protonierung mittels Schwefelsäure schlug allerdings fehl.

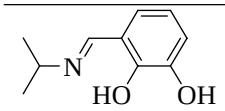
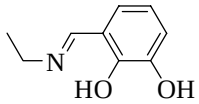
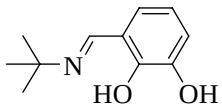
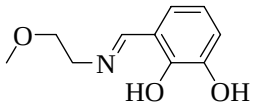
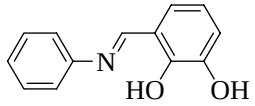
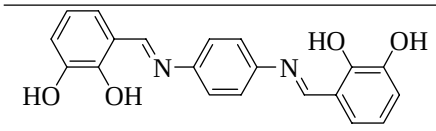
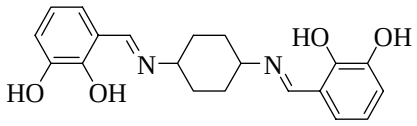
Ligand	Komplexierungsbedingungen			
	$Ga(acac)_3$, DMF	$TiO(acac)_2$, DMF	$TiO(acac)_2$, K_2CO_3, DMF	+ H_2SO_4 D_6-DMSO (DMF)
TAPA-2,3-Cat	--	--	$K_8[(Lig)_4Ti_4]$	--
 **6-H_2**	(**6**)$_2$GaH (**6**)$_3$GaH3	--	$K_2[(\mathbf{6})_3Ti]$ + Zersetzung	Zersetzung
 **7-H_2**	--	--	$K_2[(\mathbf{7})_3Ti]$ + [(**7**)Ti] + Zersetzung	Zersetzung
 **8-H_2**	--	--	$K_2[(\mathbf{8})_3Ti]$ + Zersetzung	Zersetzung
 **9-H_2**	--	--	--	nicht durchgeführt
 **10-H_2**	--	--	$K_2[(\mathbf{10})_3Ti]$ Zersetzung	Zersetzung
 **11-H_4**	--	--	$K_4[(\mathbf{11})_3Ti_2]$	Zersetzung
 **12-H_4**	--	--	$K_4[(\mathbf{12})_3Ti_2]$	$[H_6(\mathbf{12})_3Ti_2]^{2+}$ + Zersetzung

Tabelle 4: *Protonierungsstudien; Es wurden immer die stöchiometrisch korrekten Eduktmengen in DMF zur Reaktion gebracht. Die Detektion erfolgte über Massenspektrometrie und ^{1}H-NMR Spektroskopie; -- steht für eine undefinierbare Mischung oligonuklearer Komplexe.*

Die ditopen Liganden führen nicht direkt zu den protonierten Komplexen. Allerdings lassen sich die Helicate $K_4[(\mathbf{11})_3Ti_2]$ und $K_4[(\mathbf{12})_3Ti_2]$ in beiden Fällen erhalten. Eine Protonierung

mittels Schwefelsäure in Dimethylformamid oder deuteriertem Dimethylsulfoxid führt nur im Falle des Liganden **12-H$_4$** zu der Bildung eines protonierten Komplexes des Typs [H$_6$(**12**)$_3$Ti$_2$]SO$_4$. Während der Protonierung kommt es allerdings zu einer teilweisen Zersetzung der Helicats, was gut mit den Ergebnissen hinsichtlich der Protonierung der Komplexe Na[Na(**1**)Ti] und Na$_2$[Na(**1**)Ga] übereinstimmt.

In einem weiteren Experiment wurde das Helicat K$_4$[(**12**)$_3$Ti$_2$] mit Schwefelsäure schrittweise in D$_6$-DMSO protoniert und die Protonierung per ^{1}H-NMR Spektroskopie verfolgt (Abbildung 25, 26 und 27).

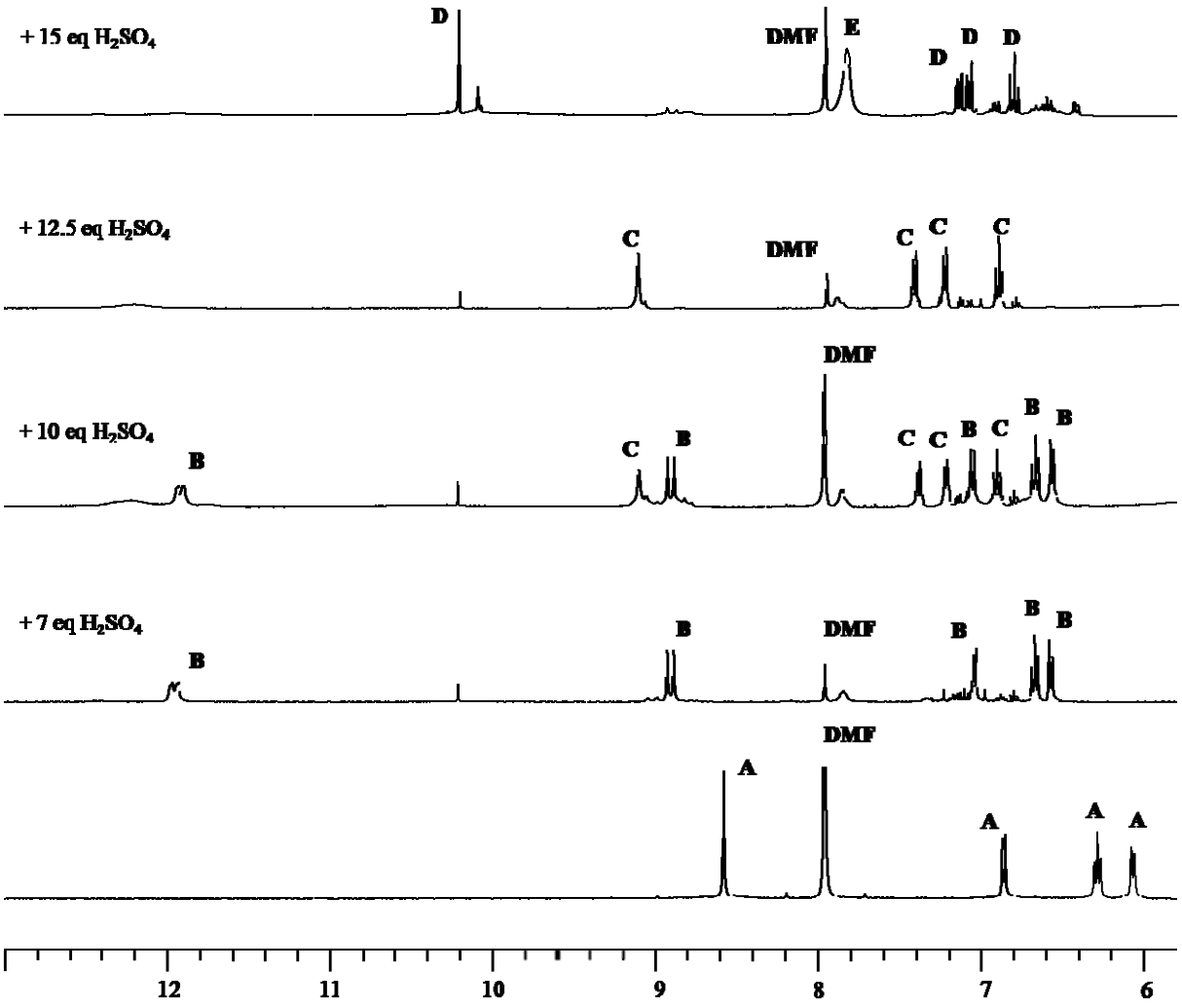


Abbildung 25: *Änderung des „low-field"-Bereiches des ^{1}H-NMR Spektrums von K$_4$[(**4**)$_3$Ti$_2$] in D$_6$-DMSO während der kontrollierten Zugabe von H$_2$SO$_4$ in D$_6$-DMSO wobei das unterste Spektrum dem Helicat K$_4$[(**4**)$_3$Ti$_2$] entspricht.*

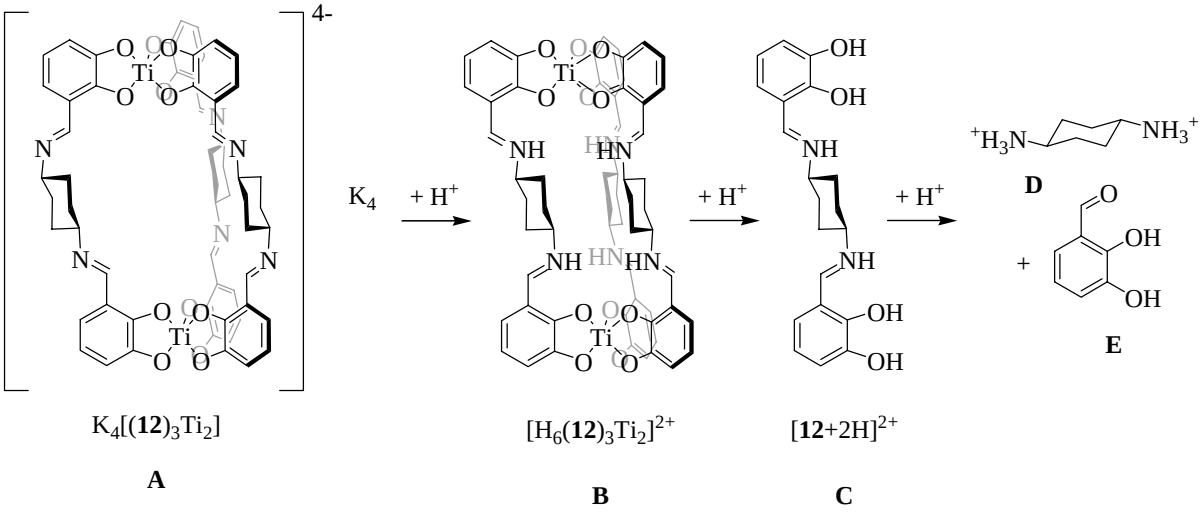


Abbildung 26: *Schrittweise Protonierung der Helicats $K_4[(\mathbf{4})_3Ti_2]$ in D_6-DMSO.*

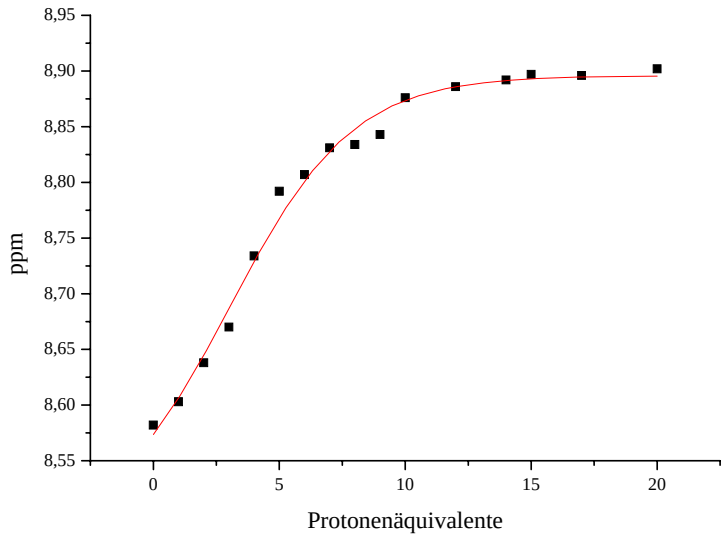


Abbildung 27: *Änderung der chemischen Verschiebung des Signals der Iminprotonen von $[(\mathbf{4})_3Ti_2]^{4-}$ in D_6-DMSO während der sukzessiven Zugabe von Protonen (H_2SO_4).*

In den ^{1}H-NMR Spektren erscheinen die Signale der Catechol-Protonen von $K_4[(\mathbf{12})_3Ti_2]$ (**A**) bei δ = 6.86, 6.29 und 6.07 ppm, die des Imins bei δ = 8.58 (s). Nach Zugabe von Schwefelsäure in Intervallen von je 1 eq H^+ (= 0.5 eq. H_2SO_4) ändert sich das Spektrum deutlich. Am einfachsten lassen sich die Experimente am Signal des Iminprotons verfolgen.

Am Anfang erfolgt eine teilweise Protonierung, welche zu dynamischen Spezies (Protonierung ⇔ Deprotonierung) führt. Nach der Addition von 5-8 eq Protonen wird die vollständig protonierte Spezies beobachtet **B** (Abbildung 25 und Abbildung 26). Die Signale der Catecholprotonen von **B** werden bei δ = 7.04, 6.67 und 6.57 gefunden. Das Signal des Iminprotons wird als Duplett bei δ = 7.40 (J = 15.7 Hz) beobachtet, welches mit einem Signal bei δ = 11.95 (dd, J = 15.7, 5.2 Hz) koppelt. Das erhaltene Spektrum entspricht somit der Spezies $[H_6(\mathbf{4})_3Ti_2]^{2+}$, in welcher die sechs Protonen innerhalb des dreisträngigen Helicats analog der monomolekularen Komplexe $[H_3(\mathbf{1\text{-}3})Ti]^+$ und $[H_3(\mathbf{1\text{-}3})Ga]$ lokalisiert sind. Im ESI-MS-Spektrum der Verbindung **B** können die erwarteten Signale bei m/z = 1151.6 ($[(\mathbf{12})_3Ti_2H_5]^+$), 1256.1 ($[(\mathbf{12})_3Ti_2H_6SO_4Li]^+$) und 1452.5 ($[(\mathbf{12})_3Ti_2H_6SO_4(H_2SO_4)_2Li]^+$) beobachtet werden. Eine weitere Zugabe von Schwefelsäure führt zu der Bildung einer neuen Spezies **C**, welche nach einer Zugabe von 12.5 eq. Schwefelsäure zum Hauptprodukt wird. Hierbei wird der Komplex zerstört und der protonierte Ligand $[\mathbf{12\text{-}H_4}+2H]^{2+}$ als unzersetzte Spezies erhalten. Das gleiche Spektrum (also die gleiche Verbindung) wurde bei Zugabe von Schwefelsäure zum freien Liganden **12-H$_4$** in D_6-DMSO erhalten. Eine weitere Zugabe von Schwefelsäure führt zur Hydrolyse des Imins durch Restwasser und somit zu der Zersetzung des Liganden. Das ^{1}H-NMR Spektrum zeigt nur noch die Anwesenheit von 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **E** und protoniertem *trans*-1,4-Diaminocyclohexan **D** an.

3.1.2.3 Berechnung der bevorzugten Struktur mittels DFT-Rechnungen

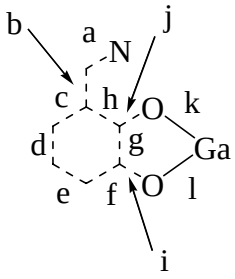
Um einen tieferen Einblick in das Bindungsverhalten der Iminocatecholate zu erhalten wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Das einfachste Modell für den Ligand **1-H$_6$** scheint das Iminocatechol **I** (Tabelle 5) zu sein. Folglich werden **I** und das entsprechende Enaminon-Tautomer **II** mittels der Hybrid B3LYP density functional method (DFT) unter Verwendung des TZVP Basissatzes[82], sowie einer zweiten Ordnung Moeller-Plesset Störungstheorie (MP2), die den 6-311G (d,p) Basissatz verwendet, berechnet[83]. Das Ergebnis zeigt, dass das Imin **I** um 25 kJ/mol (unter Verwendung der MP2-Level Theorie) stabiler ist als das Enaminon **II**. Dasselbe Resultat wird bei der einfach protonierten Spezies erhalten. Die kristallographischen Daten stehen hiermit allerdings im Widerspruch, da hier die Enaminonstruktur **II** gegenüber der Iminocatechol **I** bevorzugt ist. Die unterschiedlichen Bindungslängen sind in Tabelle 5 aufgelistet.

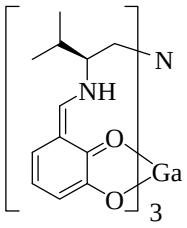
Im nächsten Schritt wurde computergestützt die Stabilität der beiden tautomeren Formen in verschiedenen Metallkomplexen ermittelt, was zu dem Ergebnis führt, dass im Falle der

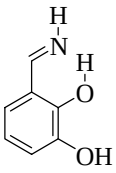
Gallium(III)-Komplexe keine stabile Iminstruktur existiert. Hiernach sollten alle Komplexe bevorzugt in der Enaminonstruktur vorliegen. Diese Beobachtung kann man auf die Schwächung der OH-Bindung zurückführen, die Auftritt, wenn das Metallion komplexiert wird. Als einfachstes mögliches Modell für den Komplex [H_3(**1-3**)Ga] wurde Verbindung **III** angenommen und deren Bindungslängen berechnet, die sehr gut mit den Bindungslängen der Kristallstruktur von [H_3(**1**)Ga] übereinstimmen. Der größte Komplex, der auf dem B3LYP/TZVP-Niveau berechnet wurde, war das TREN-Derivat [H_3(**TRENcim**)Ga]. Für das Galliumatom wurde das skalar relativistische effektive Kernpotential (effective core potential = ECP) verwendet. Für die kleineren Komplexe wie **III** wurde der MDF 10 ECP[84] mit dem korrespondierenden cc-pVTZ-PP Basissatz [85] eingesetzt. In allen Komplexen mit drei Catecholateinheiten wurde das einfachere ECCP SDF28 mit dem entsprechenden Basissatz verwendet[86]. Die Bindungslängen von [H_3(**TRENcim**)Ga] weichen nicht wesentlich von dem deutlich einfacheren Komplex **III** ab und zeigen so, dass die Interaktion der drei Catecholateinheiten die Bindungseigenschaften in diesem Fall nicht wesentlich beeinflussen. Sehr ähnliche Resultate werden für einen Gallium(III)-triscatecholat-Komplex mit drei einfachen Iminliganden erhalten.

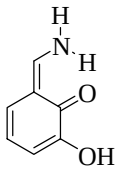
Eine genauere Betrachtung der Tabelle zeigt eine Abweichung der berechneten und der gemessenen Abstände für die Imingruppe. Die Kristallstruktur zeigt $C_{aromatisch}$-C_{imin} und C_{imin}-N Abstände, die zwischen der Iminstruktur **I** und der Enaminonstruktur **II** liegen. Die bevorzugte Bildung des Enaminon-Tautomers im Vergleich zum Imin-Tautomer konnte so per Berechnung bestätigt werden. Eine weitergehende Aussage sollte allerdings erst unter Anwendung verfeinerter Methoden zugänglich sein.

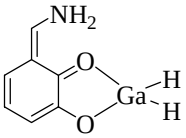
Die Resultate der Computerstudien unterstützen die Interpretationen, die wir auf Basis unserer Experimente machen konnten. Somit liegt in den Catecholatimin-Gallium-Komplexen ein Enaminon/Chinomethin-Typ als bevorzugte mesomere Form vor.

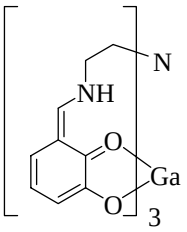










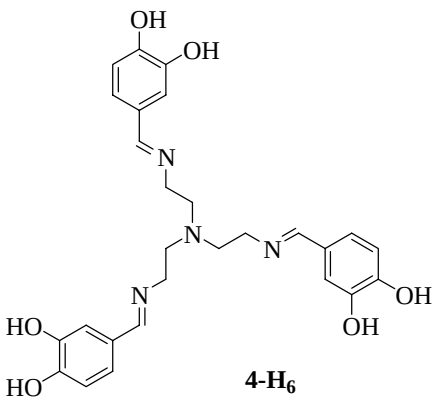


	[H_3(**1**)Ga]	I	II	III	[H_3(**TRENcim**)Ga]
	X-ray	DFT	DFT	DFT	DFT
a	1.298	1.282	1.324	1.320	1.326
b	1.425	1.451	1.390	1.397	1.395
c	1.426	1.406	1.433	1.434	1.435
d	1.358	1.381	1.360	1.365	1.365
e	1.408	1.398	1.426	1.418	1.422
f	1.383	1.384	1.363	1.385	1.383
g	1.439	1.403	1.448	1.444	1.444
h	1.419	1.406	1.448	1.430	1.432
i	1.334	1.359	1.352	1.309	1.311
j	1.296	1.348	1.264	1.296	1.289
k	2.020	n/a	n/a	2.070	2.080
l	1.947	n/a	n/a	1.920	1.916

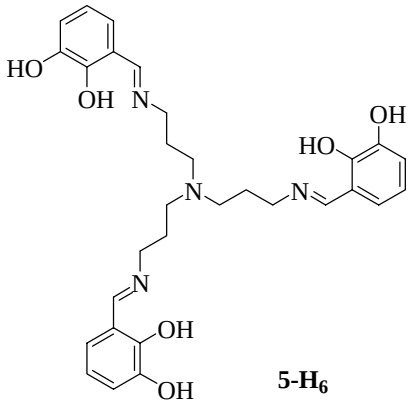
Tabelle 5: *Vergleich der Bindungslängen [Å] der Catecholimineinheit des [H_3(**1**)Ga] (aus der Kristallstruktur ermittelte Größen) und **I**, **II**, **III** sowie [H_3(**TRENcim**)Ga] (per DFT-Rechnungen ermittelte Größen).*

3.1.2.4 Komplexierungsstudien mit den Liganden 4-H_6 und 5-H_6

Zur Komplexierung werden die Liganden **4-H_6** und **5-H_6** mit Titanoylacetylacetonat oder Galliumacetylcetonat in Anwesenheit einer Base umgesetzt. Die folgenden Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Experimente und deren Ergebnisse.



4-H_6



5-H_6

Abbildung 28: *Die beiden Liganden **4-H_6** und **5-H_6**.*

Bedingungen	Ligand **4-H_6**	Ligand **5-H_6**
$TiO(acac)_2$, Li_2CO_3, DMF	--	--
$TiO(acac)_2$, Na_2CO_3, DMF	--	--
$TiO(acac)_2$, K_2CO_3, DMF	--	--
$TiO(acac)_2$, Li_2CO_3, MeOH	--	--
$TiO(acac)_2$, Na_2CO_3, MeOH	--	$Na_4[Ti_2(\mathbf{5})_2]Na_4Ti_2\mathbf{5}_2$ + Oligonukleare Komplexe
$TiO(acac)_2$, K_2CO_3, MeOH	--	--
$TiO(acac)_2$, NMe_4OH, MeOH	--	$(NMe_4)_4[Ti_2(\mathbf{5})_2]$ + Oligonukleare Komplexe
$Ga(acac)_3$, Li_2CO_3, DMF	--	--
$Ga(acac)_3$, Na_2CO_3, DMF	--	--
$Ga(acac)_3$, K_2CO_3, DMF	--	--

Tabelle 6: *Komplexierungsstudien für die Liganden **4-H_6** und **5-H_6**; -- bedeutet, dass das Experiment zu nicht identifizierbaren Koordinationspolymeren führte.*

Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich wird, können keine definierten Komplexverbindungen isoliert erhalten werden. Bei der Umsetzung von Ligand **5-H_6** mit Titanoylacetylacetonat und Natriumcarbonat oder Tetramethylammoniumhydroxid in Methanol wird gemäß ^{1}H-NMR Spektroskopie ein Hauptprodukt gebildet. Allerdings wird in den Spektren eine hohe

Dynamik beobachtet, so dass neben dem Produkt immer ein großer Anteil von >20% an Oligomer im Gleichgewicht vorliegt. Das ^{1}H-NMR Spektrum von $Na_4[Ti_2(\mathbf{5})_2]$ in D_6-DMSO zeigt einen dominanten, symmetrischen Signalsatz bei δ = 8.43 (s, NCH), 6.81 (d, J = 7.7 Hz, CH_{arom}), 6.26 (t, J = 7.7 Hz, CH_{arom}), 6.78 (d, J = 7.7 Hz, CH_{arom}), 3.48 (m, CH_{alk}), 2.56 (m, CH_{alk}) und 1.68 (m, CH_{alk}), sowie Signale im ESI-MS-Spektrum bei m/z = 1190.1 ($\mathbf{5}_2Ti_2H_4Li^+$), 1200.4 ($\mathbf{5}_2Ti_2H_5O^-$) die eine dimere Spezies vermuten lassen. Allerdings widerspricht die hohe Symmetrie des ^{1}H-NMR Spektrums dieser Vermutung, da im Falle einer dimeren Spezies zwei unterschiedliche Catecholatsignalsätze im Verhältnis 1:2 zu erwarten wären. Folglich kann keine sichere Aussage über die Natur des gebildeten Komplexes gemacht werden. Im Falle der Komplexierung mit Tetramethylammoniumhydroxid als Base entsteht ebenfalls ein nicht eindeutig identfizierbarer Komplex $(NMe_4)_4[Ti_2(\mathbf{5})_2]$.

3.1.2.5 Komplexierungsstudien mit dem Ligand 13-H_6

Der Ligand **13-H_6** kann gemäß Abbildung 29 mit Titanoylacetylacetonat und einer Base (Natriumcarbonat, Rubidiumcarbonat oder Cäsiumcarbonat) in Dimethylformamid zum einkernigen Komplex umgesetzt werden.

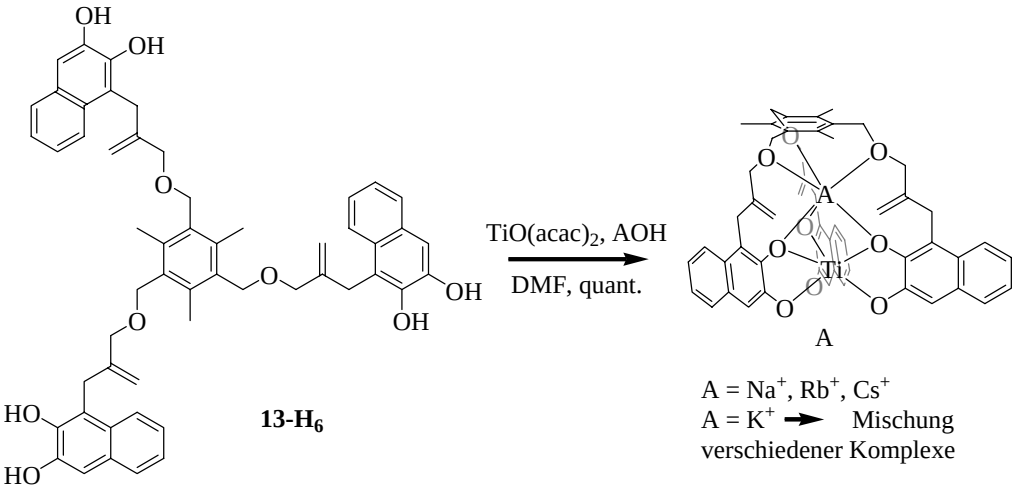


Abbildung 29: *Umsetzung von Ligand **13-H_6** zu einkernigen Komplexen.*

Nach Entfernung des Lösungsmittels können die Komplexe des Typs A[A(**13**)Ti] isoliert werden, wobei A für ein Natrium-, Rubidium- oder Cäsiumkation steht. Exemplarisch für die Komplexe des Typs A[A(**13**)Ti] sei hier die Charakterisierung des Na[Na(**13**)Ti] Komplexes angegeben. Das ^{1}H-NMR Spektrum von Na[Na(**13**)Ti] zeigt die erwarteten Signale bei δ =

7.61 (d, J = 8.5 Hz, 3H, CH_{arom}), 7.27 (d, J = 8.5 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.90 (m, 6H, CH_{arom}), 6.14 (s, 3H, CH_{arom}), 5.03 (m, 6H, CH_{alken}), 4.79 (s, 6H, CH_{alk}), 3.80 (s, 6H, CH_{benzyl}), 3.1-3.5 (s, 6H, CH_{alk}) und 2.2 (s, 9H, CH_{alk}). Im ESI-MS-Spektrum wird der erwartete Peak bei m/z = 912.1 ($M\text{-}Na^-$) beobachtet. Auffallend ist, dass keine definierten Komplexe mit Kaliumkationen als Gegenionen erhalten werden. Wahrscheinlich liegt hier ein Problem hinsichtlich der Größe des Hohlraums bzw. des Gastes vor (Abbildung 30).

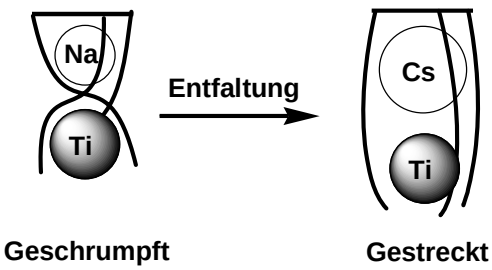


Abbildung 30: *Gastinduzierte Schrumpfung und Streckung der Kavität.*

So passt das kleine Natriumkation gut in den geschrumpften Komplex hinein, während die viel größeren Rubidium- und Cäsiumkationen in der gestreckten (geweiteten) Form des Komplexes Platz finden.

In einer Reihe von Austauschexperimenten kann festgestellt werden, dass Cäsiumkationen die bevorzugten Gäste innerhalb der Kavität sind. Dementsprechend ist es möglich, das Natriumkation sowohl durch ein Rubidiumkation als auch durch ein Cäsiumkation zu ersetzen. Der umgekehrte Austausch ist nicht möglich. Das Rubidiumkation läßt sich durch ein Cäsiumkation ersetzten aber nicht durch ein Natriumkation. Das Cäsiumkation schließlich ist durch kein anderes Kation ersetzbar (Abbildung 31).

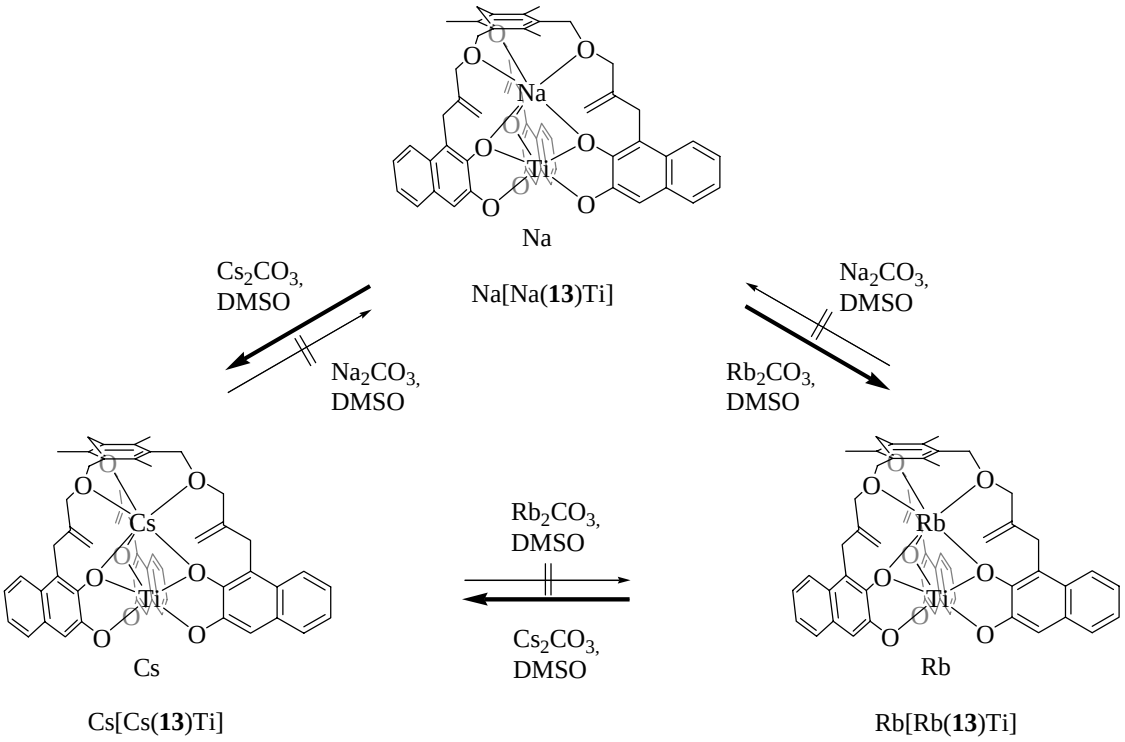


Abbildung 31: *Austauschexperimente zur Bestimmung des bevorzugten Gastes.*

In weiteren ESI-MS Experimenten kann weiterhin die Präsenz von Komplexen mit dem Kaliumkation als auch dem Lanthan(III)kation und dem Blei(II)kation festgestellt werden. Allerdings kann diese Beobachtung nicht durch die ^{1}H-NMR Spektroskopie gestützt werden, so dass hier nur Hinweise auf die potentielle Aufnahme von mehrwertigen Kationen vorliegen. Außerdem kann nachgewiesen werden, dass das Tetrabutylammoniumkation, das Silber(I)kation und das Barium(II)kation nicht als Gast aufgenommen werden. Auf Basis dieser Ergebnisse lässt sich neben der Bevorzugung von Alkalikationen keine Präferenz für eine bestimmte Ionengröße oder Valenz ableiten. Allerdings kann man die Aufnahmebereitschaft der getesteten Kationen miteinander vergleichen und erhält damit folgende Reihe: [Ba^{2+}, Ag^{+}, NBu_4^{+}]<Pb^{2+}, La^{3+}<K^{+}<Na^{+}<Rb^{+}<<**Cs^{+}**.

Zur Überprüfung der postulierten 1:1 Stöchiometrie der Gastaufnahme wird die Job's Methode verwendet[87]. Hierzu werden verschiedene Stoffmengen Na[Na(**13**)Ti] (Wirt) mit Cäsiumchlorid (Gast) so kombiniert, dass die Gesamtstoffmenge während aller durchgeführten Experimente konstant bleibt. Dann wird der Anteil an Produkt im Gleichgewicht über ^{1}H-NMR Spektroskopie bestimmt und gegen den Molenbruch aufgetragen (Abbildung 32). Hierbei zeigt sich die größte Menge an Produkt bei der äquivalenten Zugabe von Wirt und Gast, was die 1:1-Stöchiometrie verifiziert, die für die Aufnahme nur eines Cäsiumkations in die Cavität spricht. Das zweite Kation der Verbindung

A[Cs(**13**)Ti] hatt keinen weiteren Einfluss auf das ^{1}H-NMR-Spektrum, kann allerdings bei den synthetisierten Komplexen Cs[Cs(**13**)Ti], Rb[Rb(**13**)Ti] und Na[Na(**13**)Ti] per Elementaranaylse nachgewiesen werden.

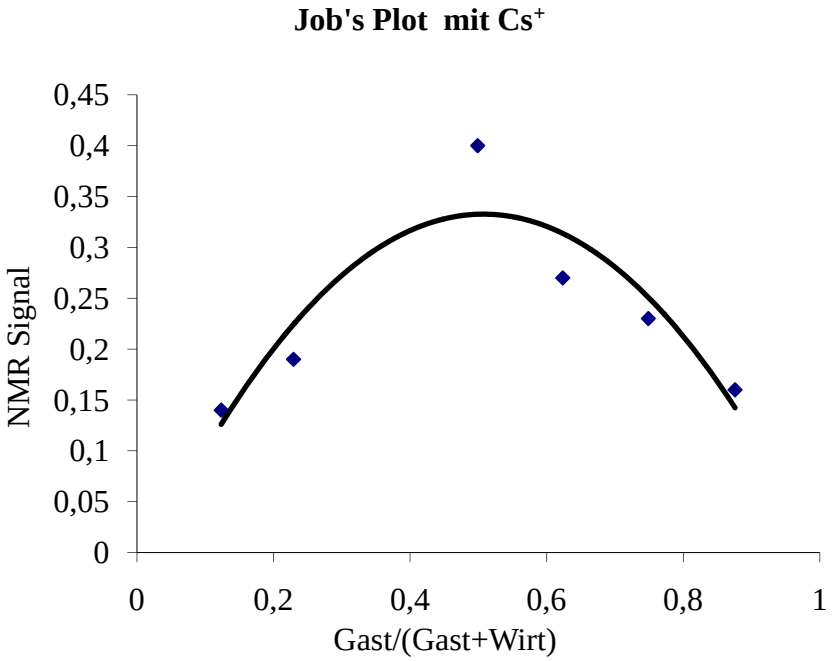


Abbildung 32: *Job's Plot zur Verifizierung der 1:1-Stöchiometrie der Gastaufnahme.*

Die Bildung von metallosupramolekularen Tetraedern unter Verwendung von Ligand **13-H$_6$** konnte bis jetzt nicht erreicht werden.

3.2 Starre Liganden

Unter starren Liganden werden in dieser Arbeit Liganden verstanden, deren Gerüst primär aus starren, unflexiblen Einheiten besteht. Diese Ligandenklasse ist nicht in der Lage mit einem Zentralmetall in der Stöchiometrie 1:1 zu reagieren, da sich ihre Koordinationsstellen nicht in dem dafür erforderlichen Maße annähern können. Folglich ist die Tendenz zur Aggregatbildung deutlicher ausgeprägt, als es bei den flexiblen Liganden der Fall ist[47-51]. Natürlich besteht auch bei den starren Liganden immer die Möglichkeit, dass sie nicht wohldefinierte oligonukleare (tetranukleare) Komplexe sondern Koordinationspolymere bilden. Ein weiteres allgemeines Charakteristikum der starren Liganden liegt in dem häufig sehr hohen Anteil an aromatischen Gruppen, der die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (Wasser, Alkohole) stark herabsetzt.

3.2.1 Imin-Liganden

Unter Iminliganden werden Liganden verstanden, in deren Synthese der zweifache oder dreifache Kupplungsschritt von der Kerneinheit zu den Catecholeineiten über eine Iminbildung verläuft[68,88,89].

3.2.1.1 Modellsystem für die Iminbindung

Da die Iminbildung in vielen Fällen einen guten Weg zur Einführung der Catecholgruppe darstellt, wurde sie anhand eines linearen, ditopen Catecholimin-Ligand **14-H_4** als Modellsystem (Abbildung 33) überprüft.

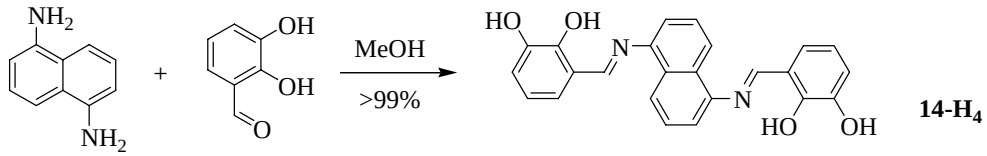


Abbildung 33: *Synthese des Modellsystems.*

Wie Abbildung 33 angedeutet ist die Umsetzung von 1,5-Diaminonaphthalin mit 2,3-Dihydroxybenzaldehyd in Methanol in nahezu quantitativen Ausbeuten möglich. Einen wesentlichen Anteil hieran hat die Tatsache, dass sich der gebildete Ligand nicht in Methanol löst sondern ausfällt, was das Reaktionsgleichgewicht weiter auf die Produktseite verschiebt.

Das ^{1}H-NMR Spektrum in D_6-DMSO zeigt die charakteristischen Signale des Liganden **14-H_4** bei δ = 13.17 (s, 2H, OH), 9.37 (s, 2H, OH), 9.03 (s, 2H, NCH), 8.15 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.71 (dd, J = 8.4, 7.3 Hz, CH_{arom}), 7.55 (d, J = 7.3 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.23 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.03 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 2H, CH_{arom}) und 6.86 (t, J = 7.8 Hz, 2H, CH_{arom}). Das MS Spektrum weist ebenfalls das erwartete Signal bei m/z = 398.15 (M^+) auf.

3.2.2 C_3-symmetrische starre Iminliganden

3.2.2.1 Synthese des Liganden 15-H_6

Der kleinste hergestellte *C_3*-symmetrische Iminligand **15-H_6** leitet sich vom Phosphoryltrimethylhydrazin ab[90]. Die Synthese verläuft gemäß Abbildung 34.

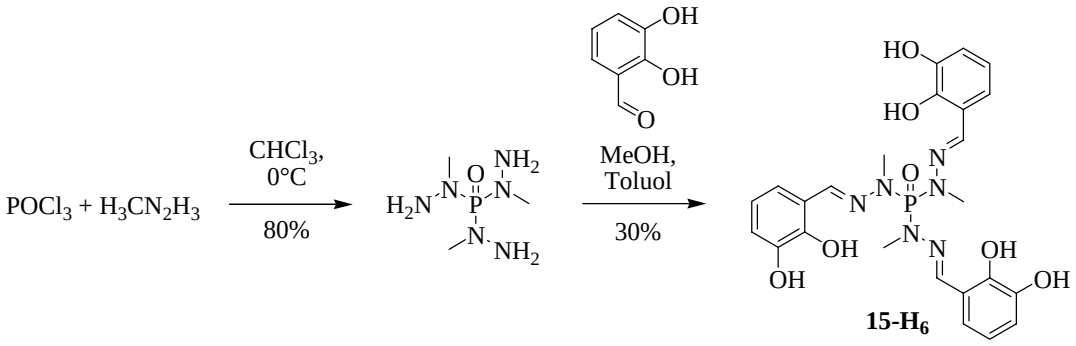


Abbildung 34: Synthese des Liganden **15-H_6**.

Im ersten Schritt wird Phosphoryltrimethylhydrazin aus Phosphoryltrichlorid und Methylhydrazin in Chloroform hergestellt. Im nächsten Schritt wird das Phosphoryltrimethylhydrazin mit 2,3-Dihydroxybenzaldehyd in einer 1:1 Mischung von Methanol und Toluol umgesetzt und der Ligand **15-H_6** in 30% Ausbeute erhalten. Die geringe Ausbeute liegt in der guten Löslichkeit des Liganden in heißem Toluol begründet, mit welchem die Verunreinigungen herausgewaschen werden. Eine alternative Reinigungsmethode wurde bisher nicht gefunden. Das ^{1}H-NMR Spektrum in $CDCl_3$ zeigt die charakteristischen Signale des Liganden **15-H_6** bei δ = 3.28 (d, J = 7.4 Hz, 9H, N-Me), 6.74 (m, 6H, C_{arom}) und 6.81 (m, 3H, C_{arom}). Im ^{31}P-NMR Spektrum wird nur das erwartete Singulett bei δ = 11.50 (s) gefunden. Im ESI-MS Spektrum beobachtet man nur das Signal des Liganden bei m/z = 542.2 (M^+).

3.2.2.2 Synthese des Liganden 16-H_6

Der Ligand **16-H_6** ist in einer drei stufigen Reaktionssequenz gemäß Abbildung 35 erhältlich. Im ersten Schritt werden drei Moleküle 4-Nitroacetophenon in einer Mischung aus Ethanol und Siliciumtetrachlorid zyklisiert und das gewünschte 1,3,5-Tris-(4-nitrophenyl)benzol wird in 20%iger Ausbeute erhalten[91]. Anschließend wird das 1,3,5-Tris-(4-nitrophenyl)benzol in Dichlormethan unter 30 bar Wasserstoffdruck in Gegenwart von Palladium auf Kohle zum 1,3,5-Tris-(4-aminophenyl)benzol in 99% Ausbeute hydriert. Im letzten Schritt wird der Ligand aus 1,3,5-Tris-(4-aminophenyl)benzol und 2,3-Dihydroxybenzaldehyd in Methanol in 74% Ausbeute hergestellt.

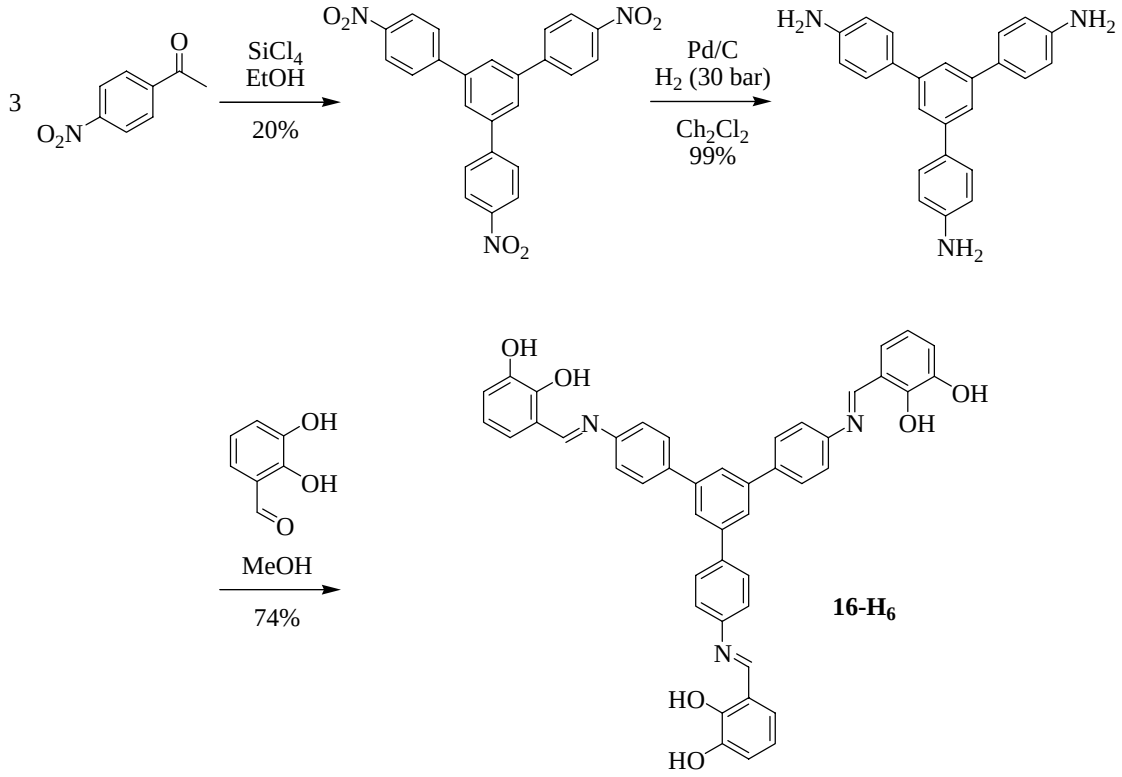


Abbildung 35: *Synthese des Liganden* ***16-H_6****.*

Das ^{1}H-NMR Spekrum in D_6-DMSO zeigt die erwarteten Signale der Hydroxygruppen bei δ = 13.23 (s) und 9.01 (s), das der Imingruppe bei δ = 9.20 (s, 3H, NCH), die der aromatischen Protonen des Linkers bei δ = 8.03 (d, J = 8.7 Hz), 8.00 (s) und 7.57 (d, J = 8.7 Hz) und des Catechols bei δ = 7.13 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz), 6.95 (dd, J = 7.7, 1.5 Hz) und 6.80 (dd, J = 7.9, 7.7 Hz). Im MS Spektrum beobachtet man das charakteristische Signal des Liganden **16-H_6** bei m/z = 712.2 ($M+H^+$).

3.2.2.3 Synthese des Liganden 17-H_6

Der Ligand **17-H_6** ist in einer vier stufigen Reaktionssequenz erhältlich (Abbildung 36). Im ersten Schritt wird Triphenylmethylchlorid in Toluol mit Methyllithium umgesetzt und das resultierende 1,1,1-Triphenylethan in 82% Ausbeute erhalten[92]. Im nächsten Schritt wird das 1,1,1-Triphenylethan mit 65% Salpetersäure dreifach nitriert und das 1,1,1-Tris-(4-nitrophenyl)ethan in 82% Ausbeute erhalten. Die anschließende Reduktion unter 30 bar Wasserstoffdruck mit Palladium auf Kohle als Katalysator in Dichlormethan liefert das 1,1,1-Tris-(4-aminophenyl)ethan in 82% Ausbeute. Der abschließende Schritt ist wiederum eine dreifache Iminbildung mit 2,3-Dihydroxybenzaldehyd wobei der Ligand **17-H_6** in 80%iger Ausbeute erhalten wird.

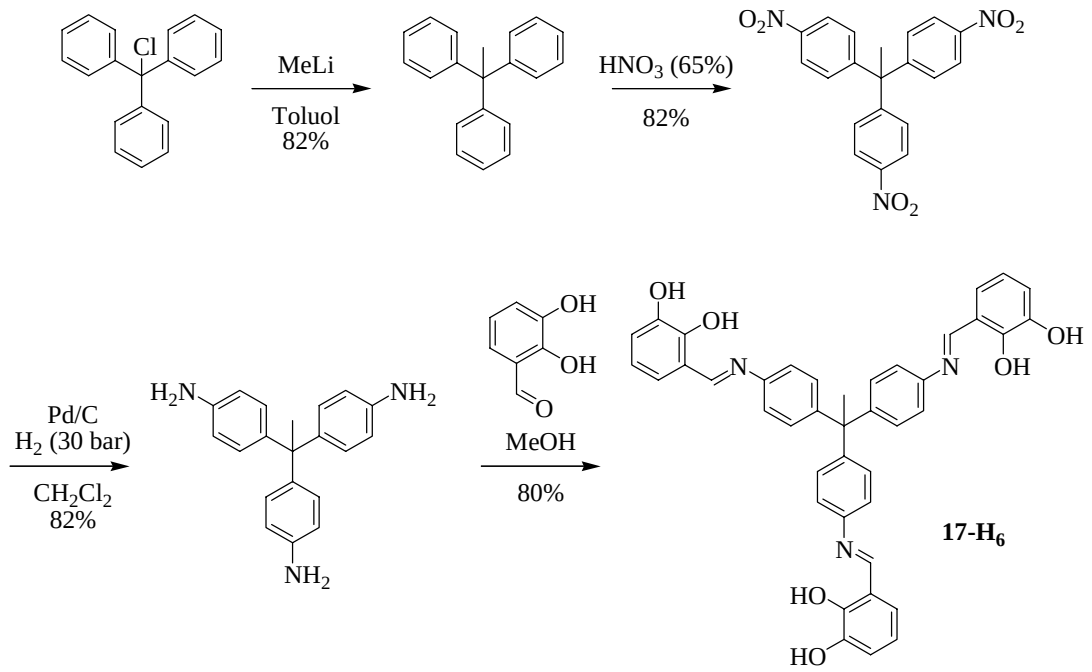


Abbildung 36: *Synthese des Liganden* ***17-H_6****.*

Das ^{1}H-NMR Spektrum in $CDCl_3$ weist die charakteristischen Signale des Liganden **17-H_6** bei δ = 13.75 (s, OH), 8.56 (s, NCH), 7.19 - 7.13 (m, CH_{arom}), 6.98 (dd, J = 7.7, 1.3 Hz, CH_{arom}), 6.90 (dd, J = 8.0, 1.3 Hz, CH_{arom}), 6.77 (dd, J = 8.0, 7.7 Hz, CH_{arom}), 5.68 (s, OH) und 2.19 (s, CH_{alk}) auf. Das MS Spektrum zeigt ebenfalls das erwartete Signal bei m/z = 664.5 ($M+H^+$).

3.2.2.4 Synthese des Liganden 18-H_6

Der chirale Ligand **18-H_6** ist in einer fünf stufigen Reaktionssequenz erhältlich (Abbildung 37). Im ersten Schritt wird der 2,3-Dimethoxybenzylalkohol zweimal durch eine Mischung aus Butyllithium und TMEDA (Tetramethylenethylendiamin) lithiiert. Die Lithiierung erfolgt zuerst an der Hydroxygruppe und dann in ortho-Position des Aromaten. Das entstandene Dianion wird anschließend mit (*S*)-1-Phenylethylisocyanat zum chiralen (*S*)-4-(Hydroxymethyl)-2,3-dimethoxy-*N*-(1-phenylethyl)benzamid in 17%iger Ausbeute umgesetzt [93].

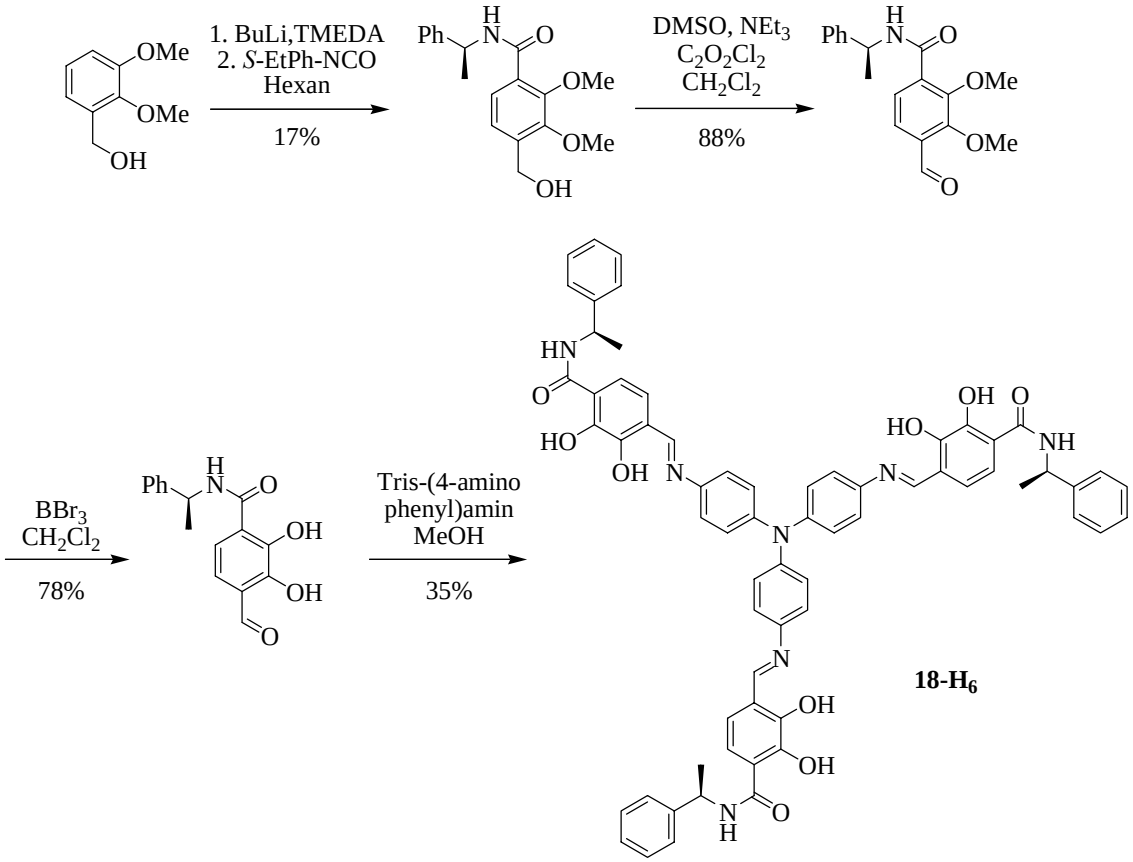


Abbildung 37: *Synthese des Liganden* ***18-H_6****.*

Die niedrige Ausbeute von nur 17% liegt sowohl in der starken Bildung von Nebenprodukten als auch in der aufwendigen Reinigung begründet. Der chirale Benzylalkohol wird im nächsten Schritt mittels einer Swern-Oxidation zum chiralen (*S*)-4-Formyl-2,3-dimethoxy-*N*-(1-phenylethyl)benzamid in 88%iger Ausbeute umgesetzt. Die anschließende Entschützung der Hydroxygruppen erfolgt unter Einwirkung von Bortribromid in Dichlormethan bei -78°C. Das chirale (*S*)-4-Formyl-2,3-dihydroxy-*N*-(1-phenylethyl)benzamid wird in 78%iger Ausbeute erhalten. Der letzte Schritt ist die dreifache Iminbildung zwischen Tris-(4-

aminophenyl)amin und (*S*)-4-Formyl-2,3-dihydroxy-*N*-(1-phenylethyl)benzamid, die mit Ausbeuten von 35% durchgeführt werden kann. Die schlechte Ausbeute bei der Iminbildung liegt in der vergleichsweise guten Löslichkeit des Liganden **18-H$_6$** begründet. So sind mindestens fünf Umkristallisations- bzw. Umfällungsschritte nötig, um die Verunreinigungen vom Produkt abzutrennen. Der Ligand **18-H$_6$** zeigt im ^{1}H-NMR Spektrum in $CDCl_3$ das Singulet des Iminprotons bei δ = 8.56 (s). Die aromatischen Protonen sind bei δ = 7.35-7.12 (m), 7.12 (d, J = 8.8 Hz), 7.08 (d, J = 8.5 Hz) und 6.87 (d, J = 8.5 Hz) zu finden. Ein Hydroxyproton erscheint bei δ = 10.06 (s) während das andere durch das Multiplett bei δ = 7.35-7.12 (m) verdeckt wird. Das Amidproton wird bei δ = 7.01 (d, J = 7.4 Hz) beobachtet. Außerdem kann das Signal des Methinprotons bei δ = 5.28 (dq, J = 7.4, 6.9 Hz) und die der Methylprotonen bei δ = 1.57 (d, J = 6.9 Hz) gefunden werden. Das ESI-MS Spektrum zeigt das erwartete Signal bei m/z = 1092.3 ($M+H^+$).

3.2.2.5 Synthese des Liganden 19-H$_6$

Der Ligand **19-H$_6$** wird aus dem 2,3-Dihydroxy(aniliniumchlorid) und Triformylphloroglucinol in Ethanol unter Anwesenheit von Hünigbase bei 70°C in 64% Ausbeute gebildet (Abbildung 38)[94]. Hierbei werden allerdings immer zwei Isomere des Liganden erhalten. Zum einen das unerwünschte C_S-symmetrische Isomer und zum anderen das erwünschte C_3-symmetrische Isomer. Da jedoch zwischen den beiden Formen ein Gleichgewicht vorliegt, sollte diese Mischung in der Komplexierung einsetzbar sein. Das Triformylphoroglucinol wird aus Phloroglucinol, Hexamethylentetraamin und Trifluoressigsäure in 30%iger Ausbeute hergestellt. Das 2,3-Dihydroxy(aniliniumchlorid) wird aus 2,3-Dihydroxynitrobenzol durch Reduktion mit Wasserstoff unter Palladiumkatalyse und der anschließenden Einwirkung von Salzsäure auf das frisch gebildete 3-Aminobenzol-1,2-diol erhalten. 2,3-Dihydroxynitrobenzol ist über die direkte Nitrierung von Catechol mittels 65%iger Salpetersäure erhältlich, wobei man das gewünschte 2,3-Dihydroxynitrobenzol vom unerwünschten 3,4-Dihydroxynitrobenzol über eine mehrmalige Extraktion mit kochendem Hexan abtrennt[95].

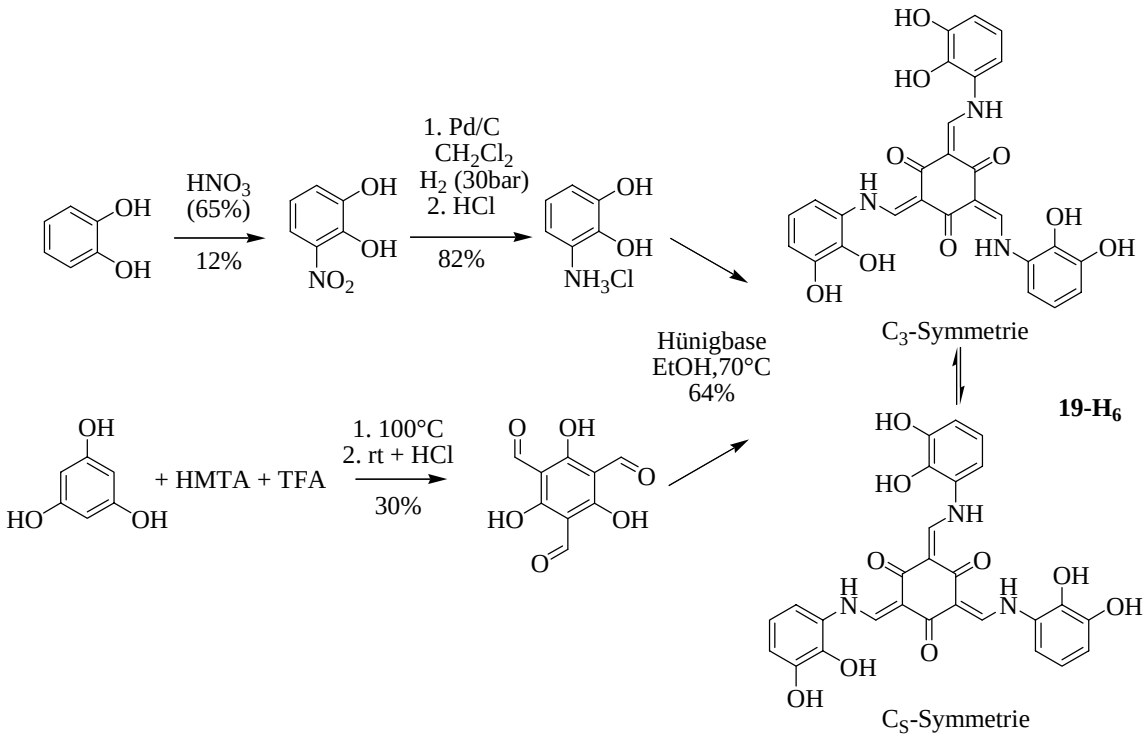


Abbildung 38: *Synthese des Liganden* ***19-H$_6$****.*

Das ^{1}H-NMR Spektrum in D_6-DMSO zeigt die Bildung der beiden Isomere an: δ = 13.40-13.35 (m, NHO_{C3}), 12.70-12.60 (m, NHO_{CS}), 9.77-9.75 (m, OH_{beide}), 9.41-9.37 (m, OH_{beide}), 8.73-8.63 (m, NCH_{beide}) und 7.11-6.65 (m, $CH_{arom,beide}$). Im ESI-MS Spektrum wird wie erwartet ein Signal für beide Isomere bei m/z = 530.4 ($M-H^-$) gefunden.

3.2.2.6 Synthese des Liganden 20-H$_6$

Die Synthese des Liganden **20-H$_6$** verläuft über eine zwei stufige Reaktion (Abbildung 39)[94]. Im ersten Schritt wird in Anwesenheit von Salzsäure *trans*-1,4-Diaminocyclohexan mit Triformylphloroglucinol zum dreifachen Ammoniumchlorid des 2,4,6-Tris((4-aminocyclohexylamin)methylen)-cyclohexan-1,3,5-trion in 73% Ausbeute umgesetzt. Im nächsten Schritt wird der Ligand **20-H$_6$** aus dem dreifachen Ammoniumsalz und 2,3-Dihydroxybenzaldehyd in 61% Ausbeute hergestellt. Auch hier wird wieder ein Gemisch des C_S- und des C_3-symmetrische Isomers erhalten.

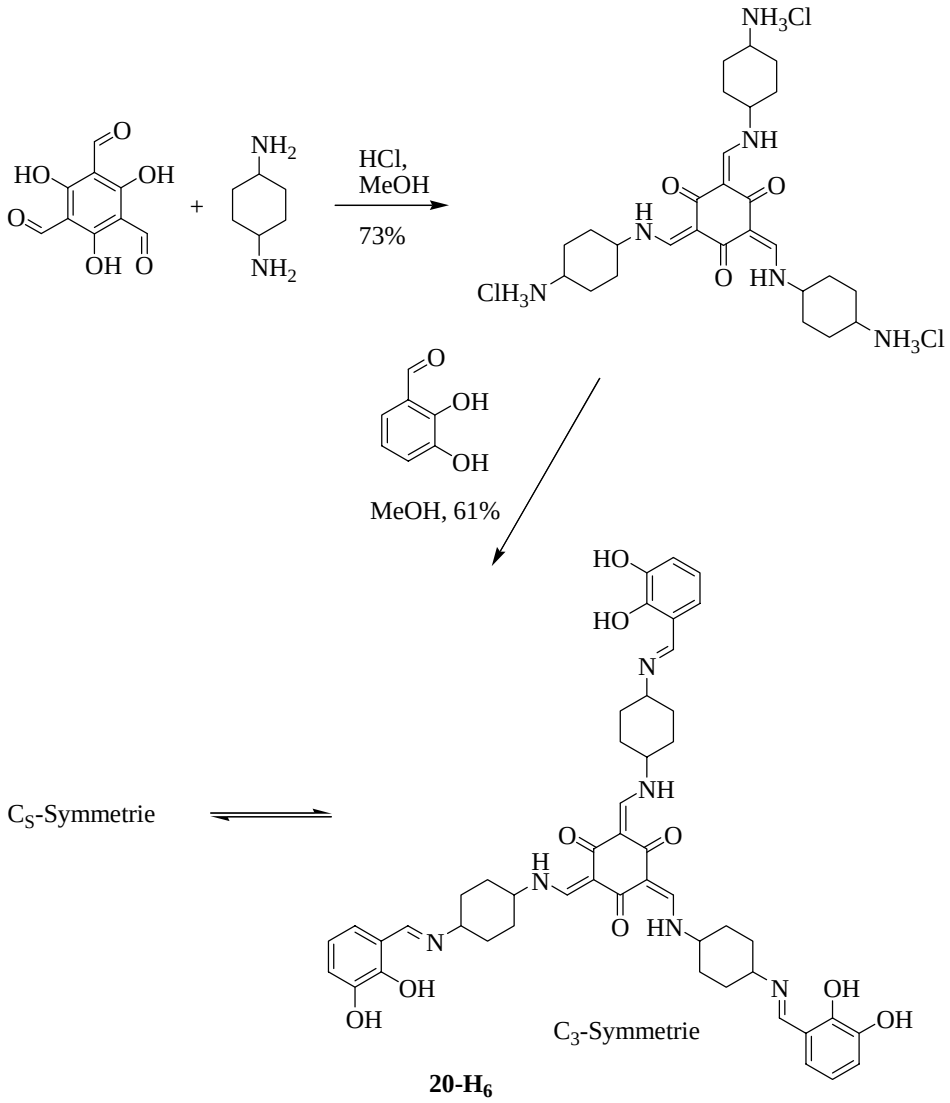


Abbildung 39: *Synthese des Liganden* ***20-H$_6$****.*

Das ^{1}H-NMR Spektrum in D_6-DMSO zeigt die Bildung der beiden Isomere an: δ = 13.6 (brs, OH_{beide}), 11.56-11.49 (m, NHO_{C3}), 11.08-10.32 (m, NHO_{CS}), 8.67 (s, OH_{beide}), 8.27-8.15 (m, NCH_{beide}), 6.85 (d, J = 8 Hz, $CH_{arom,beide}$), 6.81 (d, J = 8 Hz, $CH_{arom,beide}$), 6.66 (t, J = 8 Hz, $CH_{arom,beide}$), 3.48 (m, $CH_{alk,beide}$), 2.11-1.97 (m, $CH_{alk,beide}$) und 1.72-1.65 (m, $CH_{alk,beide}$). Das ESI-MS Spektrum weist wie erwartet nur ein Signal für beide Isomere bei m/z = 859.5 ($M+H^+$) auf.

3.2.3 Alkylverbrückte Liganden

Unter alkylverbrückten Liganden werden in dieser Arbeit Liganden verstanden, in denen die Kerneinheit mit der Catecholeinheit nur über Kohlenstoffatome verbrückt ist. Diese Liganden sind im Vergleich mit den Imin-Liganden nicht mehr hydrolyseinstabil, sollten aber den Imin-Liganden analoge metallosupramolekulare Komplexe bilden können. Bei der Synthese der Liganden werden prinzipiell zwei Strategien verfolgt, die beide als Schlüsselschritt eine Wittigreaktion aufweisen: 1. Es kann ein dreifaches Triphenylphosphoniumsalz zuerst in ein Triylid überführt und anschließend mit 2,3-Dimethoxybenzaldehyd (z.B. Ligand **21-H$_6$** und **23-H$_6$**) umgesetzt werden; 2. Alternativ kann ein dreifacher Aldehyd mit dem Ylid des 2,3-Dimethoxybenzyltriphenylphosphoniumbromids (z.B. Ligand **22-H$_6$**) umgesetzt werden.

3.2.3.1 Synthese des Liganden 21-H$_6$

Der kleinste Vertreter der alkylverbrückten Liganden wird über eine sechs stufige Reaktion synthetisiert (Abbildung 40).

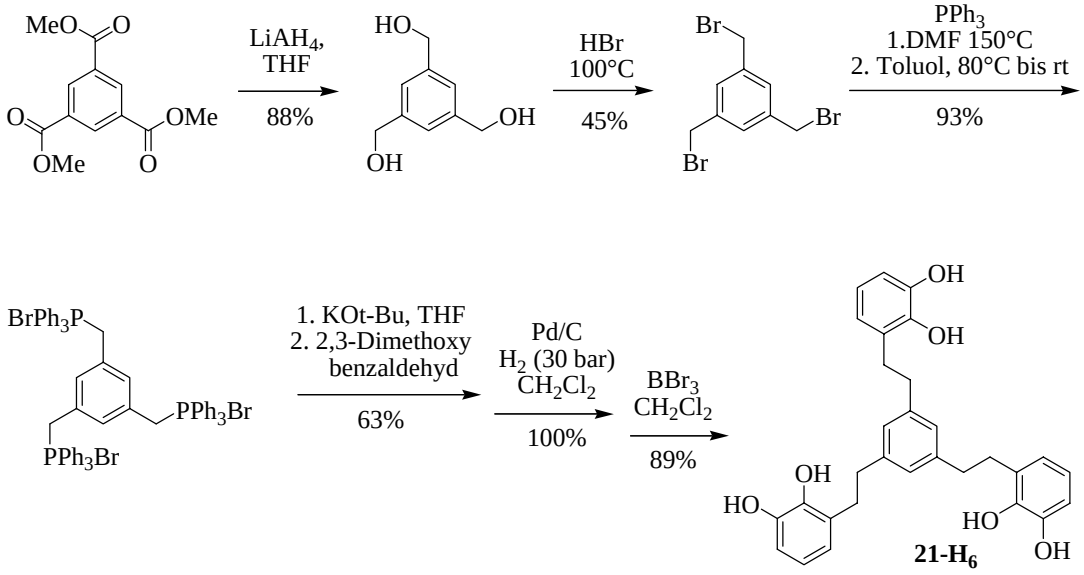


Abbildung 40: Synthese des Liganden **21-H$_6$**.

Zuerst wird das dreifache Wittigsalz 1,3,5-Tris((triphenylhosphonium)-methyl)benzol-tribromid aus 1,3,5-Trimethylbenzoltricarboxylat über Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, anschließender Substitution der Hydroxylgruppe durch Bromid mittels Einwirkung von Bromwasserstoff und schließlich der Umsetzung des erhaltenen 1,3,5-Tribrommethylbenzol mit Triphenylphospan in einer Gesamtausbeute von 37% hergestellt[96].

Die anschließende Wittigreaktion zwischen 1,3,5-Tris((triphenylhosphonium)methylen)-benzol-tribromid und 2,3-Dimethoxybenzaldehyd in Gegenwart von Kalium-*tert*-butanolat verläuft inTetrahydrofuran in 63% Ausbeute. Die erhaltenen vier E/Z-Isomere des 1,3,5-Tris(2,3-dimethoxyphenylethenyl)benzol werden nicht weiter aufgereinigt, sondern direkt mittels Wasserstoff unter Palladiumkatalyse zum 1,3,5-Tris(2,3-dimethoxyphenyletyl)benzol in quantitativer Ausbeute reduziert. Im letzten Schritt werden die Hydroxygruppen des Liganden **21-H_6** unter Einwirkung von Bortribromid in Dichlormethan in 89%iger Ausbeute entschützt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum in CD_3OD weist folgende Signale auf δ = 6.75 (s, 3H, CH_{arom}), 6.54 (dd, J = 1.65, 7.69 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.47 (t, J = 7.69 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.42 (dd, J = 1.65, 7.69 Hz, 3H, CH_{arom}) und 2.71 (s, 12H, CH_{alk}) die mit dem hochsymmetrischen Liganden konsistent sind. Das Ergebniss wird vom Massenspektrum gestützt, das das erwartete Signal bei m/z = 486 zeigt.

3.2.3.2 Die Synthese des Liganden 22-H_6

Der Ligand **22-H_6** wird in einer vier stufigen Reaktionssequenz erhalten (Abbildung 41).

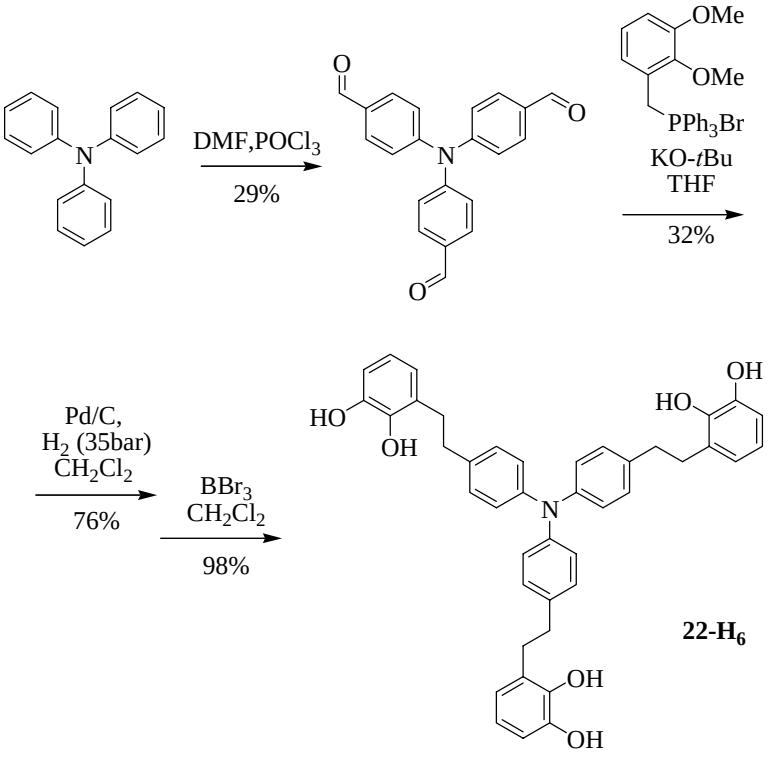


Abbildung 41: *Synthese des Liganden* ***22-H_6****.*

Im ersten Schritt findet eine dreifache Vilsmeier-Reaktion an Triphenylamin statt, die mit 29% Ausbeute durchgeführt wird[97]. Anschließend wird das erhaltene Tris-(4-

formylphenyl)amin unter Einwirkung von Kalium-*tert*-butanolat in Tetrahydrofuran mit 2,3-Dimethoxybenzyltriphenylphosphoniumbromid in einer Wittigreaktion in einer Ausbeute von 32% umgesetzt. Die folgende Reduktion mit Wasserstoff unter Palladiumkatalyse verläuft zum Tris(4-(2,3-dimethoxyphenylethyl)phenyl)amin in 76% Ausbeute. Im letzten Schritt werden die Hydroxygruppen des Liganden **22-H$_6$** unter Einwirkung von Bortribromid in Dichlormethan in 98% Ausbeute entschützt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum in CD_3OD zeigt die erwarteten Dupletts der inneren Aromaten bei δ = 7.09 (d, J = 8.2 Hz, 6H) und 6.89 (d, J = 8.2 Hz, 6H), die Signale der Catecholeinheit bei δ = 6.62-6.54 (m, 9H) und die Signale der Alkylprotonen bei δ = 2.83 (brs, 12H). Das Massenspektrum weist das erwartete Signal bei m/z = 653 auf.

3.2.3.3 Die Synthese des Liganden 23-H$_6$

Der größte Vertreter der kohlenstoffverbrückten Liganden wird in einer sechs stufigen Reaktionssequenz erhalten (Abbildung 42). In der ersten Stufe wird 4-Methylacetophenon in Siliciumtetrachlorid und Ethanol trimerisiert und das erwünschte 1,3,5-Tris(4-methylphenyl)benzol in 91% Ausbeute erhalten. In der nächsten Stufe werden alle Methylgruppen des 1,3,5-Tris(4-methylphenyl)benzol unter Verwendung von *N*-Bromsuccinimd und Dibenzoylperoxid in Tetrachlorkohlenstoff in 58% Ausbeute bromiert. Problematisch gestaltet sich hier die Aufreinigung des Rohproduktes, denn es liegt eine Mischung aus dem dreimal einfach bromierten Produkt und dem unerwünschten zweimal einfach und einmal zweifach bromierten Produkt vor. Die beiden Verbindungen weisen ein sehr ähnliches Verhalten auf und sind nur mit hohem Aufwand per Säulenchromatographie trennbar[91]. In der folgenden Stufe wird das dreifache Phosphoniumsalz durch Umsetzung des 1,3,5-Tris(4-brommethylphenyl)benzol mit Triphenylphosphan in 41% Ausbeute erhalten. Die anschließende Reaktionssequenz von Wittigreaktion, Reduktion und Entschützung entspricht der analogen Reaktionsequenz bei Ligand **21-H$_6$** und wird in einer Ausbeute von 25% durchgeführt.

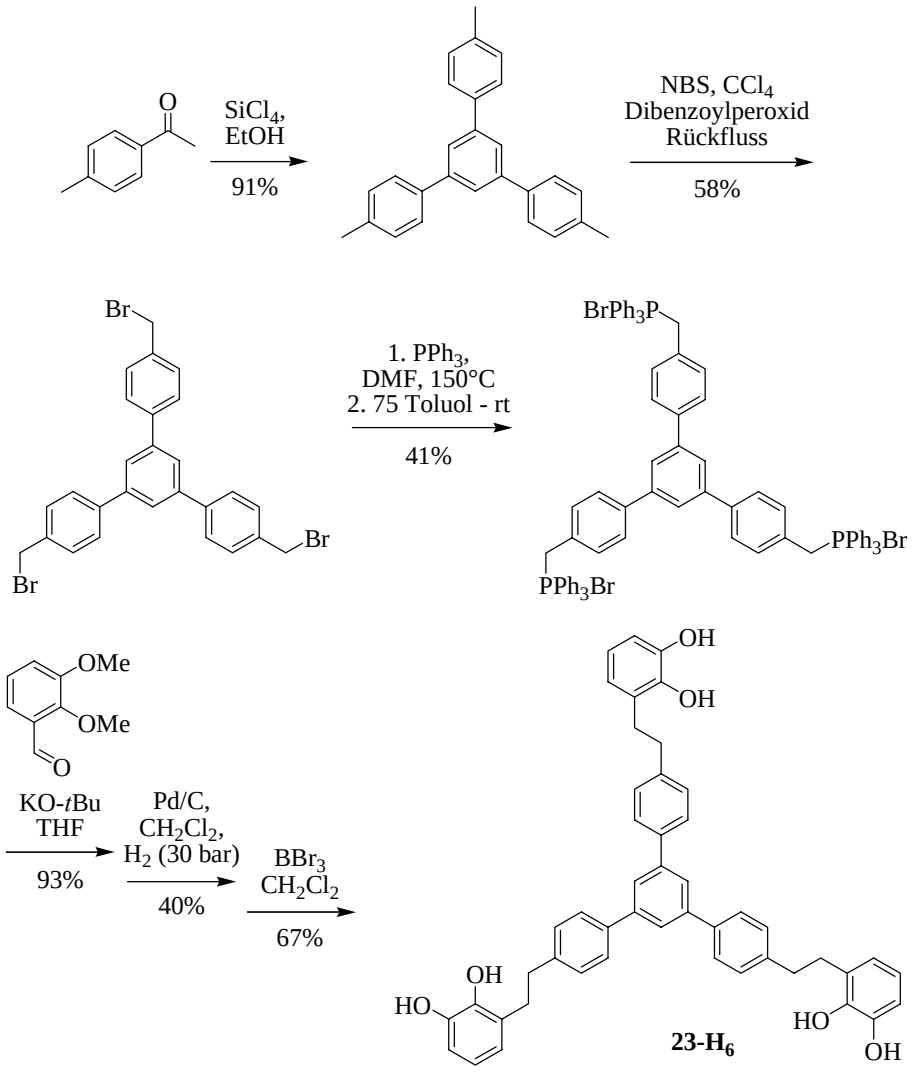


Abbildung 42: *Synthese des Liganden* ***23-H$_6$***.

Das ^{1}H-NMR Spekrum in CD_3OD zeigt die charakteristischen Signale der inneren Aromaten bei δ = 7.56 (s, 3H, CH_{arom}), 7.43 (d, J = 8.2 Hz, 6H, CH_{arom}) und 7.17 (d, J = 8.2 Hz, 6H, CH_{arom}), sowie die Signale der Catecholeinheit bei δ = 6.59 (dd, J = 6.7, 3.0 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.48 (t, J = 6.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.45 (dd, J = 6.7, 3.0 Hz, 3H, CH_{arom}) und auch der Alkylprotonen bei δ = 2.80 (m, 12H, CH_{alk}). Im Massenspektrum wird der erwartete Peak bei m/z = 798.6 gefunden.

3.2.4 Komplexe mit den starren Liganden

Die durchgeführten Komplexierungsstudien orientieren sich an den Experimenten von *M. Albrecht und Mitarbeitern* und sollen im einem Selbstorganisationsprozess selektiv zum metallosupramolekularen Tetraeder führen (Abbildung 43)[51].

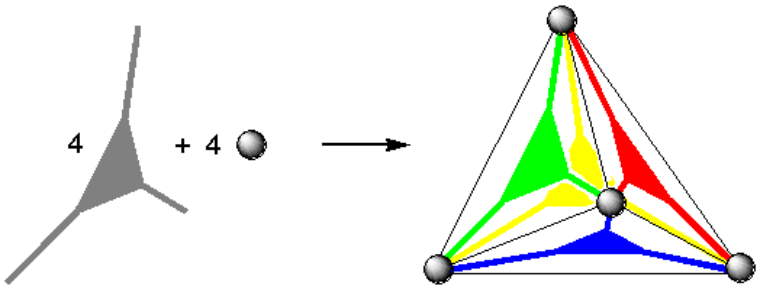


Abbildung 43: *Syntheseprinzip des metallosupramolekularen Tetraeders.*

3.2.4.1 Komplexierungsstudien von 14-H_4

Bei der Reaktion von Ligand **14-H_4** mit Titanoylacetylacetonat und Natriumcarbonat bzw. Lithiumcarbonat als Base wird das Helicat $A_4[(\mathbf{14})_3Ti_2]$ (mit A = Na^+ oder Li^+) in quantitativen Ausbeuten erhalten (Abbildung 44).

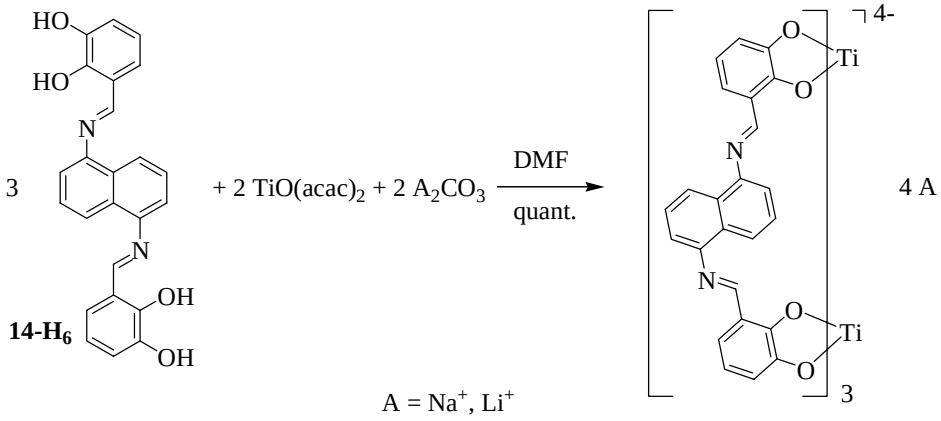
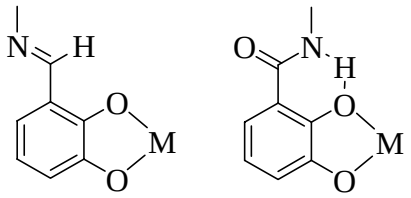


Abbildung 44: *Komplexierung des Liganden **14-H_4** zum Helicat.*

In beiden Fällen wird ein hochsymmetrisches ^{1}H-NMR Spektrum gemessen, das durch ein hochaufgelöstes ESI-MS Spektrum ergänzt wird. Das ^{1}H-NMR Spektrum in D_6-DMSO von $Li_4[(\mathbf{14})_3Ti_2]$ weist folgende Signale auf δ = 8.26 (s, NCH), 7.60 (d, J = 8.6 Hz, CH_{arom}), 7.18 (dd, J = 8.0 Hz, J = 7.5 Hz, CH_{arom}), 7.02 (dd, J = 8.0 Hz, J = 1.2 Hz, CH_{arom}), 6.68 (d, J = 7.1

Hz, CH_{arom}), 6.36 (dd, J = 8.6 Hz, J = 7.1 Hz, CH_{arom}), 6.12 (dd, J = 1.2 Hz, J = 7.5 Hz, CH_{arom}) die sehr gut mit dem hochsymmetrischen Helicat übereinstimmen. Das ESI-MS-Spektrum des Komplexes $Li_4[(\mathbf{14})_3Ti_2]$ liefert zudem Klarheit über die Beschaffenheit der Verbindung, denn es zeigt nur Signale die einem Helicat zugeordnet werden können m/z: 1299 ($M\text{-}Li^+$), 646 ($M\text{-}2Li^{2+}$). Analog verhält es sich mit dem Komplex $Na_4[(\mathbf{14})_3Ti_2]$ dessen ^{1}H-NMR (D_6-DMSO) (δ = 8.34 (s, NCH), 7.65 (t, J = 7.9 Hz, CH_{arom}), 7.25 (d, J = 7.8 Hz, CH_{arom}), 7.11 (d, J = 7.8 Hz, CH_{arom}), 6.78 (m, CH_{arom}), 6.44 (d, J = 7.9 Hz, J = 7.4 Hz, CH_{arom}), 6.21 (d, J = 7.4, CH_{arom})) und ESI-MS Spektrum (m/z = 1347 ($M\text{-}Na^+$)) die gleichen Merkmale aufweisen wie die des Helicates $Li_4[(\mathbf{14})_3Ti_2]$. Das Ergebnis steht im Gegensatz zu den Arbeiten von *K. N. Raymond*, der mit dem entsprechenden Catecholamid des 1,5-Diaminonaphthalin und Gallium(III)ionen einen metallosupramolekularen Tetraeder in quantitativen Ausbeuten synthetisiert[59]. Die Diskrepanz der beiden Ergebnisse ist auf die Orientierung der Amidgruppe im Komplex zurückzuführen. Sie wird durch eine Wasserstoffbrücke zwischen Catecholatsauerstoff und Amidstickstoff festgelegt und führt zu einer stark sterischen Überfrachtung nahe der Catecholateinheit (**II** Abbildung 45), die die Bildung des Helicates nicht erlaubt. Ligand **14-H$_4$** hingegen verfügt über eine Imineinheit, die den sterisch anspruchsvollen Teil des Liganden nach außen orientiert und somit die Bildung des Helicates begünstigt (**I** Abbildung 45).



I **II**

Abbildung 45: *Stellung der Amid- bzw. der Imineinheit im Komplex.*

3.2.4.2 Komplexierungsstudien mit dem Ligand 15-H_6

Der Ligand **15-H_6** ließ sich bisher nicht zu einem definierten Komplex umsetzen (Abbildung 46).

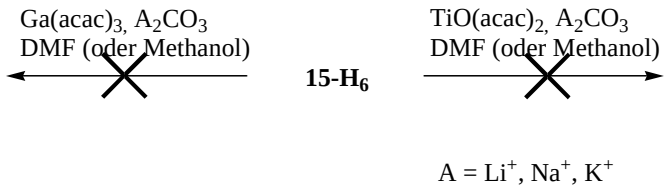


Abbildung 46: *Komplexierungsstudien mit Ligand* ***15-H_6****.*

Die erhaltenen Produkte sind nicht analysierbar, da es sich um schwerlösliche Koordinationspolymere handelt. Eine Variation des Lösungsmittels zu Chloroform, Dichlormethan oder Dimethylsulfoxid führte bisher zu keiner Verbesserung.

3.2.4.3 Komplexierungsstudien von 16-H_6

Bei der Umsetzung von Ligand **16-H_6** mit Titanoylacetylacetonat und Lithiumcarbonat wird ein tetranuklearer Komplex $Li_4[Li_4(\mathbf{16})_4Ti_4]$ erhalten, der einem metallosupramolekularen Tetraeder entspricht (Abbildung 47).

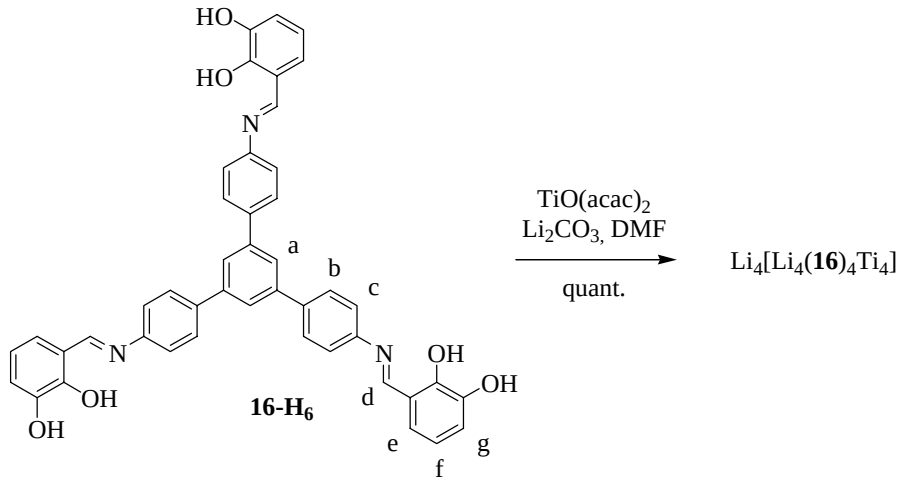


Abbildung 47: *Synthese des metallosupramolekularen Tetraeders* $Li_4[Li_4(\mathbf{16})_4Ti_4]$.

Der metallosupramolekulare Tetraeder kann mittels der üblichen Analytikmethoden nachgewiesen werden (Abbildung 48).

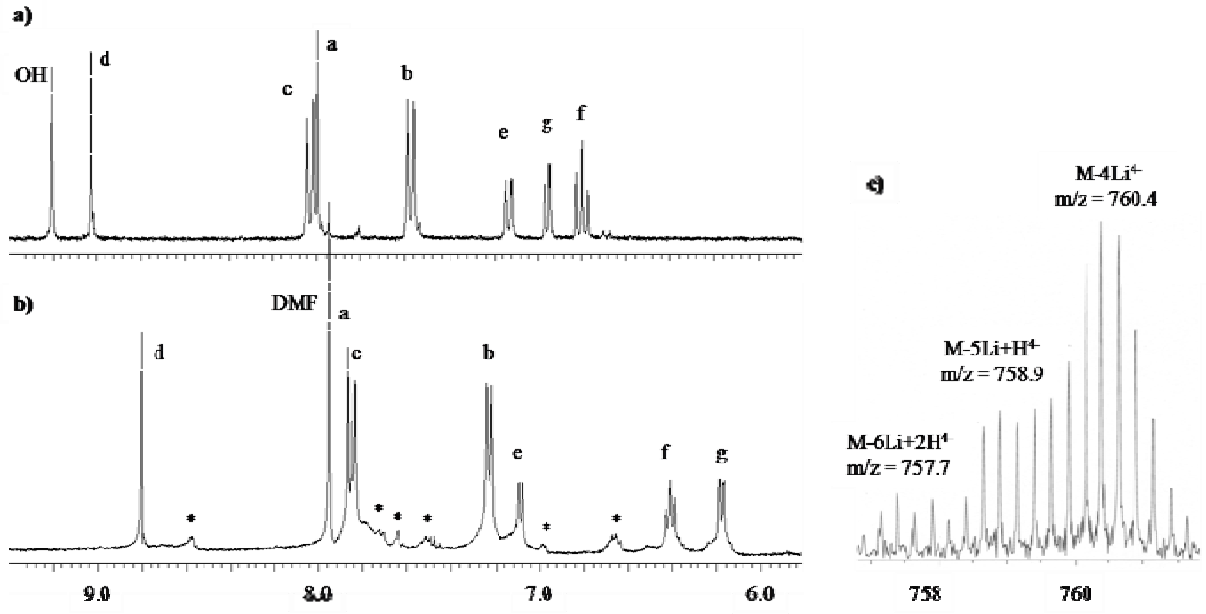


Abbildung 48: *^{1}H-NMR Spektrum von* ***16-H$_6$*** *(**a**) und dem metallosupramolekularen Tetraeder $Li_4[Li_4(\mathbf{16})_4Ti_4]$ (**b**) in D_6-DMSO; ein Ausschnitt aus dem ESI-MS Spektrum (**c**).*

Das ^{1}H-NMR Spektrum in D_6-DMSO weist die erwarteten Signale bei δ = 8.80 (s, NCH), 7.87 (s, CH_{arom}), 7.84 (d, J = 8.4 Hz, CH_{arom}), 7.33 (d, J = 8.4 Hz, CH_{arom}), 7.09 (d, J = 7.7 Hz, CH_{arom}), 6.41 (t, J = 7.7 Hz, CH_{arom}) und 6.18 (d, J = 7.7 Hz, CH_{arom}) auf. Allerdings zeigt das Spektrum auch einige breite Signale die nicht eindeutig zugeordnet werden können (mit * gekennzeichnet). Sie rühren wahrscheinlich von Oligomeren her, die im Gleichgewicht mit dem metallosupramolekularen Tetraeder liegen.

Im ESI-MS Spektrum hingegen werden nur Signale, die mit dem metallosupramolekularen Tetraeder übereinstimmen (m/z = 1016.2 ($M\text{-}3Li^{3-}$), 760.4 ($M\text{-}4Li^{4-}$), 758.9 ($M\text{-}5Li+H^{4-}$) und 757.7 ($M\text{-}6Li+2H^{4-}$)), gefunden. In einer analogen Reaktion mit Natriumcarbonat als Base erhält man den metallosupramolekularen Komplex $Na_4[Na_4(\mathbf{16})_4Ti_4]$. Der ^{1}H-NMR Signalsatz des $Na_4[Na_4(\mathbf{16})_4Ti_4]$ in D_6-DMSO bei δ = 8.80 (s, NCH), 7.87 (s, CH_{arom}), 7.84 (d, J = 8.4 Hz, CH_{arom}), 7.33 (d, J = 8.4 Hz, CH_{arom}), 7.09 (d, J = 7.7 Hz, CH_{arom}), 6.41 (t, J = 7.7 Hz, CH_{arom}) und 6.18 (d, J = 7.7 Hz, CH_{arom}) weicht nur wenig vom dem des $Li_4[Li_4(\mathbf{16})_4Ti_4]$ ab und legt somit nahe, dass es sich um eine strukturell ähnliche Verbindung handelt. Die Signale des ESI-MS Spektrum bei m/z = 1043.2 ($M\text{-}3Na^{3-}$), 776.6 ($M\text{-}4Na^{4-}$), 771.1 ($M\text{-}5Na+H^{4-}$) und 765.6 ($M\text{-}6Na+2H^{4-}$) zeigen ebenfalls die Anwesenheit des metallosupramolekularen Tetraeders $Na_4[Na_4(\mathbf{16})_4Ti_4]$ an.

3.2.4.4 Komplexierungsstudien von 17-H_6

Die Reaktion zwischen Ligand **17-H_6**, Titanoylacetylacetonat und Natriumcarbonat bzw. Lithiumcarbonat führt zu einer Mischung isomerer Komplexe (Abbildung 49), die nicht aufgetrennt werden kann. Da der Ligand über eine schüsselförmige Gestalt verfügt, können bis zu 5 unterschiedliche in- bzw. out-Isomere (all in; 3 in 1 out; 2 in 2 out; 1 in 3 out; all out) erzeugt werden, die sich hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften ähneln, aber eine unterschiedliche Symmetrie aufweisen und so zu einem sehr komplizierten ^{1}H-NMR Spektrum führen[92].

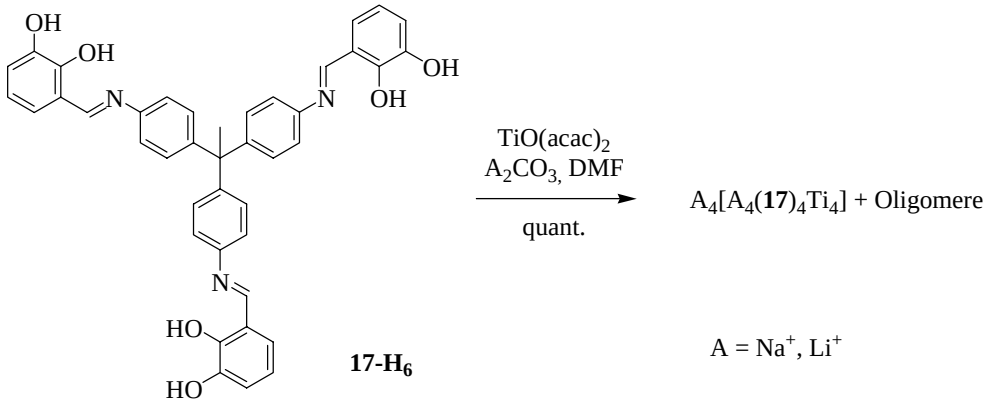


Abbildung 49: *Komplexierung von **17-H_6** mit $TiO(acac)_2$ und A_2CO_3 ($A = Na^+$, Li^+).*

Um zu überprüfen, ob sich ein metallosupramolekularer Tetraeder des Typs $A_4[A_4(\mathbf{17})_4Ti_4]$ (mit $A = Na^+$, Li^+) gebildet hat ist man auf das ESI-MS Spektrum angewiesen. Es zeigt die Präsenz mehrerer Verbingen an. Im Falle des $Na_4[Na_4(\mathbf{17})_4Ti_4]$ wird zwar das Signal des metallosupramolekularen Tetraeders bei m/z = 706.4 ($M-8Na+4H^{4-}$) beobachtet, aber es liegt neben einer Vielzahl weiterer Signale bei m/z = 649.6 ($C_{143}H_{102}N_{12}O_{18}Na_{14}^{4-}$), 676.5 ($C_{164}H_{124}N_{12}O_{24}Li_2Na_2^{2-}$), 646.4 ($C_{143}H_{96}N_{12}O_{18}Ti_4Na_2K_2^{4-}$), 575.0 ($C_{34}H_{24}NaLi_2N_3O_4^-$), 564.2 ($C_{31}H_{26}LiN_3O_5Ti^-$) und 542.2 ($C_{34}H_{28}N_3O_4^-$) vor, die nicht als Produktsignale interpretiert werden können. Somit wird der erwünschte Tetraeder nur als Bestandteil eines Gemisches oligonuklearer Komplexe erhalten.

Im Falle des $Li_4[Li_4(\mathbf{17})_4Ti_4]$ konnte ebenfalls ein Signalsatz erhalten werden, der dem des metallosupramolekularen Tetraeders entspricht: m/z = 712.4 ($M-4Li^{4-}$), 710.6 ($M-5Li_{+3}H^{4-}$). Allerdings wurden auch hier Signale gemessen die nicht mit dem erwünschten Produkt konsistent sind: m/z = 1147.6 ($C_{55}H_{41}Na_2LiN_3O_{16}Ti_2^-$), 509.1 ($C_{27}H_{19}Na_4N_3O_2^-$), 924.2

($C_{102}H_{71}N_9O_{12}Ti_2Na_6^{2-}$) 871.2 ($C_{102}H_{75}N_9O_{12}Ti_2LiNa^{2-}$), 864.2 ($C_{102}H_{75}N_9O_{12}Ti_2Li_2^{2-}$), 861.2 ($C_{102}H_{75}N_9O_{12}Ti_2LiH^{2-}$), 712.2 ($Lig_2Ti_2Li_2^{2-}$), 709.2 ($Lig_2Ti_2LiH^{2-}$). Damit muss festgestellt werden, dass der erwünschte Tetraeder nicht rein gebildet wird.

3.2.4.5 Komplexierungsstudien von 18-H_6

Diastereomerenreine metallosupramolekulare Tetraeder sind bisher nur in einigen wenigen Fällen erfolgreich hergestellt worden. Dabei kann man zwischen einer diastereoselektiven Synthese oder der Auftrennung der gebildeten Diastereomere über chirale HPLC oder über Racematspaltung unterscheiden. Die bisher einzigen diastereoselektiven Synthesen basieren entweder auf der Verwendung eines chiralen ditopen Liganden[60] oder auf der Anwendung eines chiralen Templates, welches nach der erfolgten Synthese zur Auftrennung der Diastereomere hinzugegeben wird und anschließend durch einen achiralen Gast verdrängt werden kann[98]. Bei der Umsetzung des chiralen Liganden **18-H_6** mit Titanoylacetylacetonat und einem Alkalicarbonat in DMF bildet sich ein metallosupramolekulare Tetraeder des Typs $A_4[A_4(\mathbf{18})_4Ti_4]$ (A = K^+, Na^+, Li^+) (Abbildung 50), dessen Chiralität an den Metallzentren vollständig kontrolliert werden sollte.

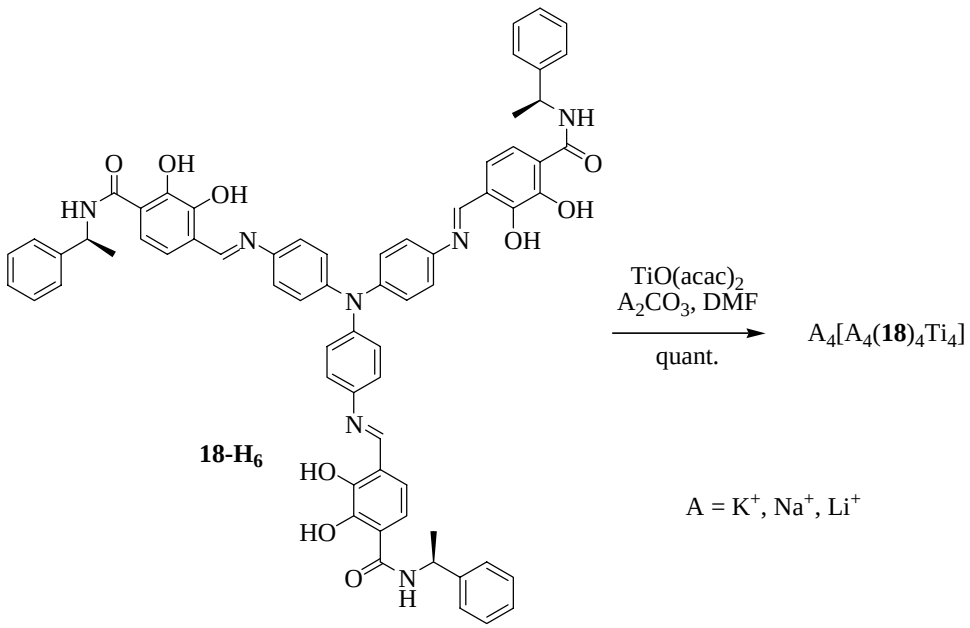


Abbildung 50: *Komplexierungstudien mit dem Liganden* ***18-H_6****.*

Ins besonders die Lage der chiralen Gruppen der Catecholateinheiten sollte eine starke Induktion auf die Helicale-Chiralität des Komplexes ausüben (Abbildung 51). Die Amideinheit wurde als Verbindungseinheit zwischen Catecholeinheit und chiralem Substituent ausgewählt, weil sie im koordinierten Zustand über eine Wasserstoffbrücke verfügt, die zwischen dem Catecholatsauerstoff und dem Amidstickstoff verbrückt und somit die chirale Gruppe nahe an das Metallzentrum heranbringt[99]. Ein ähnliches Prinzip wurde schon bei der Synthese von enantiomerenreinen Helicaten genutzt[100].

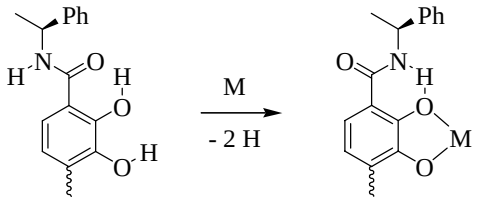


Abbildung 51: *Chirale Induktion am Metallzentrum.*

Der Ligand **18-H$_6$** zeigt im ^{1}H-NMR Spektrum in D_6-DMSO das Singulett des Imin C-H-Protons bei δ = 8.56 (s). Die aromatischen Protonen sind bei δ = 7.35-7.12 (m), 7.12 (d, J = 8.8 Hz), 7.08 (d, J = 8.5 Hz) und 6.87 (d, J = 8.5 Hz) zu finden. Ein Hydroxyproton erscheint bei δ = 10.06 (s) während das andere Hydroxyproton durch das Multiplett bei δ = 7.35-7.12 (m) verdeckt wird. Das Amidproton ist bei δ = 7.01 (d, J = 7.4 Hz) zu finden. Als Sonde für ^{1}H-NMR spektroskopische Untersuchungen eignet sich besonders das Methinproton bei δ = 5.28 (dq, J = 7.4, 6.9 Hz) sowie die Methylprotonen der Phenylethylgruppe bei δ = 1.57 (d, J = 6.9 Hz). Nach der Komplexierungsreaktion ändert sich das ^{1}H-NMR Spektrum. Abbildung 52 zeigt exemplarisch das Spektrum des $Li_4[Li_4(\mathbf{18})_4Ti_4]$ Komplexes.

Das ^{1}H-NMR Spektrum von $Li_4[Li_4(\mathbf{18})_4Ti_4]$ weist neben dem stark verschobene Signal des Amidprotons bei δ = 10.10 auch das Iminsignal bei δ = 8.82 auf. Die Verschiebung des Amidprotons kommt durch die Wasserstoffbrücke zwischen Catecholatsauerstoffatom und Amidstickstoffatom zustande[99,100]. Der aromatische Bereich des Spektrums ist sehr schlecht aufgelöst und zeigt viele überlappende Signale im Bereich von δ = 7.4-6.8. Wie zuvor schon beschrieben, sind die Methyl- bzw. Methinprotonen besonders informativ. Sie sind bei δ = 5.20 (CH) und 1.30 (CH_3) zu finden. Die Tatsache, dass hier nur ein Signalsatz gefunden wird, legt den Schluss nahe, dass nur ein Stereoisomer vorliegt, bzw. dass ein Stereoisomer die dominierende Spezies darstellt.

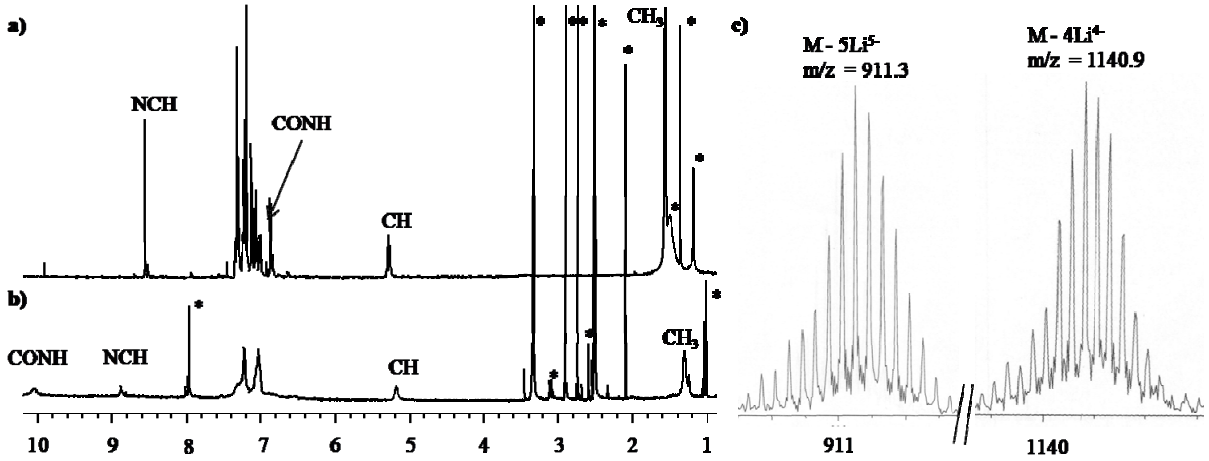


Abbildung 52: *Das ^{1}H-NMR Spektrum des Liganden **18-H$_6$** (**a**) und des metallosupramolekularen Tetraeders Li$_4$[Li$_4$(**18**)$_4$Ti$_4$] (**b**) in D$_6$-DMSO, Lösungsmittelsignale sind mit * gekennzeichnet; **c**) zeigt einen Ausschnitt aus dem ESI-MS Spektrum des Li$_4$[Li$_4$(**18**)$_4$Ti$_4$] Tetraeders.*

Die Zusammensetzung des metallosupramolekularen Tetraeders Li$_4$[Li$_4$(**18**)$_4$Ti$_4$] wird außerdem durch das ESI-MS Spektrum bestätigt. Es werden ausschließlich Signale, die mit dem tetraedrischen Komplex übereinstimmen (m/z = 1140.9 (M-4Li^{4-}), 911.3 (M-5Li^{5-}) und 758.4 (M-6Li^{6-})), gefunden. Die beiden anderen Komplexe Na$_4$[Na$_4$(**18**)$_4$Ti$_4$] und K$_4$[K$_4$(**18**)$_4$Ti$_4$] zeigen entsprechende Spektren. Allerdings ist die Kristallstruktur des entsprechenden Komplexes ohne chirale Substituenten Na$_4$[Na$_4$(**TAPA-2,3-Cat**)$_4$Ti$_4$][72] bekannt und so kann mittels MMFF-Methoden (molecular mechanics force field) die Struktur des Tetraeders berechnet werden (Abbildung 53)[101]. Die Ergebnisse der Rechnung entsprechen den Ergebnissen von *K. N. Raymond und Mitarbeitern*, die bei der Verwendung der (S)-Phenylethylamidgruppe in ortho-Stellung eines Catechols die Induzierung einer Λ-Konfiguration beobachten konnten[99]. Gestützt auf diese Ergebnisse kann eine Λ-Konfiguration am Metallzentrum angenommen werden. Die chirale Information wird so von außen in den Innenraum des Tetraeders transferiert. Eine weitere Verstärkung des Chiralitätstransfers könnte durch die Verdrillung des Triphenylrückgrats des Liganden **18-H$_6$** zustande kommen.

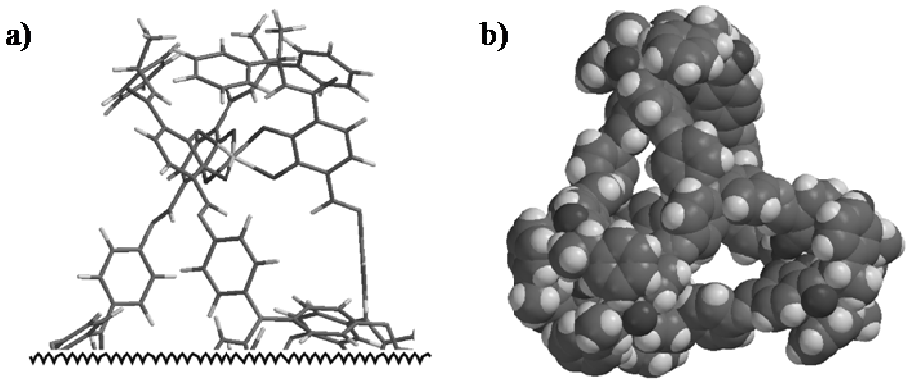


Abbildung 53: *a) Darstellung einer Ecke der berechneten Struktur des [(**18**)$_4$Ti$_4$]$^{8-}$-Käfigs. Sie weist eine Λ-Konfiguration am Catecholat-Metallzentrum auf; b)Vollständige Darstellung der berechneten Struktur.*

Zur Unterstützung der Überlegungen zur Stereochemie, wurden CD-Messungen des Liganden **18-H$_6$** und der Komplexe Li$_4$[Li$_4$(**18**)$_4$Ti$_4$] und Na$_4$[Na$_4$(**18**)$_4$Ti$_4$] in Methanol bei Raumtemperatur durchgeführt (Abbildung 54).

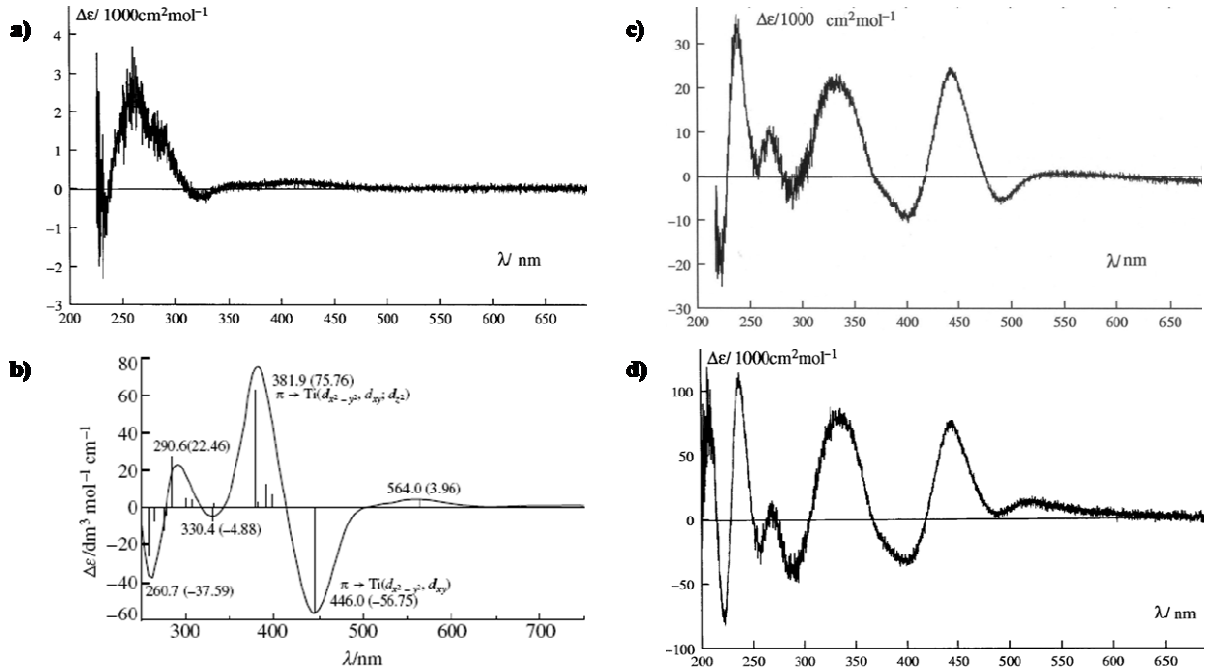


Abbildung 54: *CD-Spektren des Liganden **18-H$_6$** (**a**), des Komplexes Li$_4$[Li$_4$(**18**)$_4$Ti$_4$] (**c**) und des Komplexes Na$_4$[Na$_4$(**18**)$_4$Ti$_4$] (**d**); berechnetes CD-Spektrum eines Δ-konfigurierten Cat$_3$Ti-Komplexes (**b**).*

Der Ligand zeigt einen starken Cottoneffekt bei 260 nm (wahrscheinlich ein π→π* Übergang). Die Komplexe zeigen stärker ausgeprägte Spektren, die sich stark ähneln. Der Bereich des LMCT-Bandes ist besonders bedeutsam, da gemäß früherer Untersuchungen[102] und theoretischer Berechnungen bei einer Δ-Konfiguration ein positiver Cottoneffekt (π→Ti($d_x2_{-y}2$, d_{xy}) Übergang) bei ca. 450 nm vorliegt und ein negativer Cottoneffekt (π→Ti($d_x2_{-y}2$, d_{xy}, d_z2) Übergang) bei ca. 400 nm auftritt. Die gemessenen Spektren zeigen genau die gegenteiligen Cottoneffekte. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme einer Λ-Konfiguration am Metallzentrum, was letztlich bedeutet, dass die Konfiguration des Liganden **18-H_6** die Konfiguration der metallosupramolekularen Tetraeder kontrolliert.

3.2.4.6 Komplexierungsstudien von 19-H_6 und 20-H_6

Die beiden vom Phloroglucinol abgeleiteten Liganden **19-H_6** und **20-H_6** werden entsprechend Abbildung 55 in Komplexierungsstudien mit Titan(IV) und Gallium(III) eingesetzt.

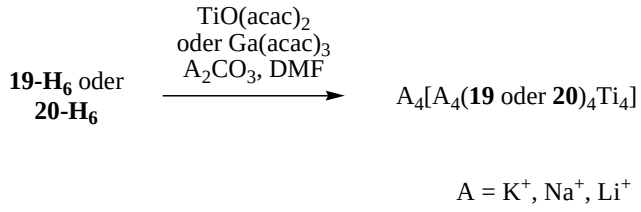


Abbildung 55: *Komplexierungsstudien mit den Liganden **19-H_6** und **20-H_6**.*

Die Komplexierungen mit dem Liganden **19-H_6** verlaufen erfolglos. In allen Fällen wird ausschließlich Koordinationspolymer erhalten. Ein ähnliches Resultat wird mit dem Liganden **20-H_6** erhalten. Auch mit diesem Ligand wird in den meisten Fällen nur Koordinationspolymer erhalten. Die einzige erfolgreiche Komplexierung erfolgt mit Titanoylacetylacetonat und Natriumcarbonat. Das hieraus resultierende Produkt besteht aus einer Mischung von verschiedenen oligonuklearen Spezies. Hierbei weist die Produktmischung eine so schlechte Löslichkeit auf, dass kein aussagekräftiges ^{1}H-NMR Spektrum erhalten wird.

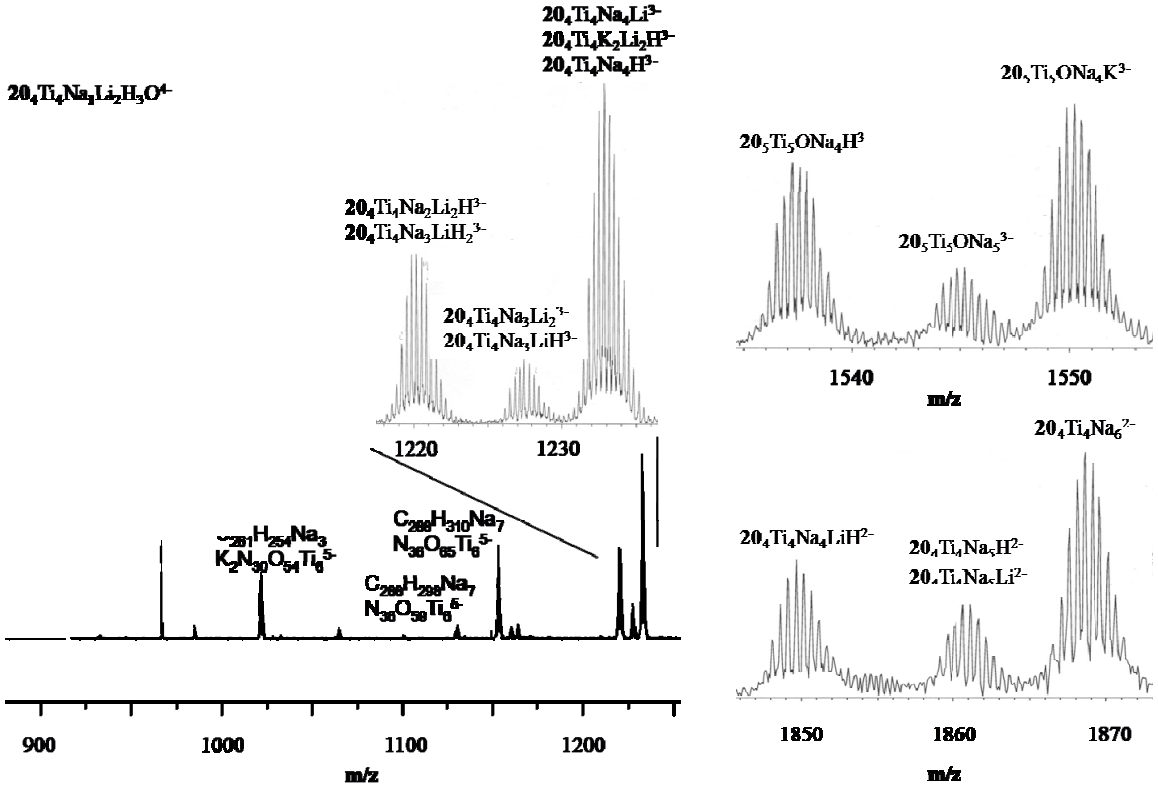


Abbildung 56: *ESI-MS-Spektrum der oligonuklearen Mischung von Komplexen mit dem Ligand* ***20-H₆****.*

Das ESI-MS-Spektrum (Abbildung 56) zeigt die Signale eines metallosupramolekularen Tetraeders: m/z = 1869.6 $(\mathbf{20}_4Ti_4Na_6)^{2-}$, 1862.6 $(\mathbf{20}_4Ti_4Na_5Li)^{2-}$, 1859.6 $(\mathbf{20}_4Ti_4Na_5H)^{2-}$, 1850.6 $(\mathbf{20}_4Ti_4Na_4HLi)^{2-}$, 1234.1 $(\mathbf{20}_4Ti_4Na_4Li)^{3-}$, 1232.1 $(\mathbf{20}_4Ti_4K_2Li_2H)^{3-}$, 1231.7 $(\mathbf{20}_4Ti_4Na_4H)^{3-}$, 1228.7 $(\mathbf{20}_4Ti_4Na_3Li_2)^{3-}$, 1226.7 $(\mathbf{20}_4Ti_4Na_3LiH)^{3-}$, 1221.1 $(\mathbf{20}_4Ti_4Na_2Li_2H)^{3-}$, 1219.4 $(\mathbf{20}_4Ti_4Na_3LiH_2)^{3-}$, 914.9 $(\mathbf{20}_4Ti_4NaLi_2H_3O^{4-})$, sowie eines pentanuklearen Aggregates: m/z = 1550.1 $(\mathbf{20}_5Ti_5ONa_4K)^{3-}$, 1545.1 $(\mathbf{20}_5Ti_5ONa_5)^{3-}$, 1537.5 $(\mathbf{20}_5Ti_5ONa_4H)^{3-}$. Außerdem liegen die Fragmente eines hexanuklearen Aggregates vor: m/z = 1152.9 $(C_{288}H_{310}Na_7N_{36}O_{65}Ti_6^{5-})$, 1130.4 $(C_{288}H_{298}Na_7N_{36}O_{59}Ti_6^{5-})$, 1021.9 $(C_{261}H_{254}Na_3K_2N_{30}O_{54}Ti_6^{5-})$, 985.4 $(C_{254}H_{248}Na_3Li_3N_{31}O_{51}Ti_6^{-})$. Damit können zwar Hinweise auf die Bildung eines metallosupramolekularen Tetraeders gefunden werden, aber eine gezielte Synthese bzw. die Auftrennung des Produktgemisches konnte nicht erreicht werden.

3.2.4.7 Komplexierungsstudien mit den alkylverbrückten Liganden 21-H_6, 22-H_6 und 23-H_6

Die zwei Liganden **21-H_6** und **22-H_6** können erfolgreich in Komplexierungsstudien mit Titan(IV)ionen unter Verwendung unterschiedlicher Alkalimetallcarbonate oder -hydroxide als Base eingesetzt werden. Die Reaktion wird entweder in Dimethylformamid oder Methanol durchgeführt. Hierbei können die Komplexe $M_4[M_4(\mathbf{21})_4Ti_4]$ (M = Li, Na) und $M_4[M_4(\mathbf{22})_4Ti_4]$ (M = Li, Na, K) in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Bei der Verwendung des Liganden **23-H_6** werden keine löslichen Verbindungen erhalten, sondern es erfolgt die ausschließliche Bildung von Koordinationspolymeren. Die Komplexe sind in Dimethylformamid, Methanol und Wasser löslich und in letzterem auch über lange Zeit stabil. Die Elementaranalyse zeigt eine große Menge Lösungsmittel im Festkörper an (z.B. 50 Moleküle Wasser im Falle des $Li_4[Li_4(\mathbf{23})_4Ti_4]$). Diese Beobachtung ist durch den Einschluss von Lösungsmittel in der Cavität des tetraedrischen Komplexes erklärbar. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei anderen metallosupramolekularen Tetraedern gemacht die auf Imin-Liganden basieren[51]. Die ^{1}H-NMR Spektroskopie zeigt in allen Fällen die Bildung eines hochsymmetrischen Systems an (Abbildung 57). Das Auftreten von diastereotopen Protonen wird am alkylischen Spacer des Liganden erwartet und kann im Falle des Komplexes $Na_4[Na_4(\mathbf{21})_4Ti_4]$ bei δ = 2.96 (m, 12H, CH_{alk}), 2.74 (m, 12H, CH_{alk}) und 2.44 (d, J = 9.1 Hz, 24H, CH_{alk}) auch beobachtet werden[103]. Bei dem wesentlich größeren Komplex $Na_4[Na_4(\mathbf{22})_4Ti_4]$ besteht eine größere Beweglichkeit des Ligandenrückgrats, was dazu führt, dass keine isolierten Signale für den Alkylspacer gemessen werden. Hier wird nur ein breites Singulett bei δ = 2.75 (48H, CH_{alk}) erhalten. Da die Epimerisierung am Metallkomplex schnell von statten geht, wurden Tieftemperaturmessungen in deuteriertem Methanol durchgeführt. Im Falle des $Na_4[Na_4(\mathbf{22})_4Ti_4]$ kommt es bis 220 K zu keiner Aufspaltung der Signale. Allerdings ist beobachtbar, dass es zu einer signifikanten Verbreiterung des Alkylsignals kommt. Der Koaleszenspunkt ist also bei sehr niedrigen Temperaturen zu vermuten (< 220 K) und legt den Schluss nahe, dass die Epimerisierungsbarriere am Metallzentrum sehr niedrig ist.

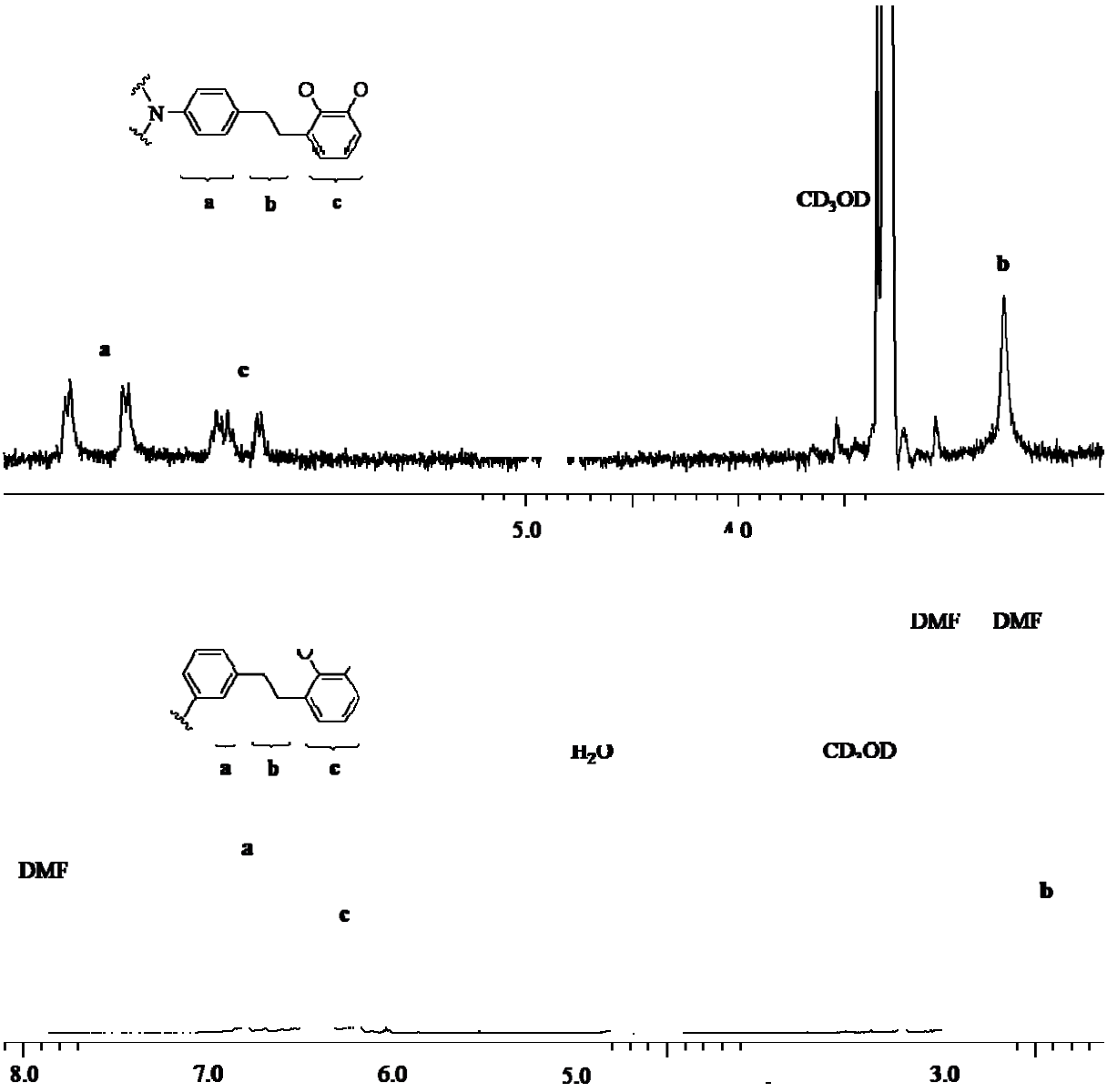


Abbildung 57: *oben: ^{1}H-NMR Spektrum von $Na_4[Na_4(\mathbf{22})_4Ti_4]$ in CD_3OD bei Raumtemperatur; unten: ^{1}H-NMR Spektrum von $Na_4[Na_4(\mathbf{21})_4Ti_4]$ in CD_3OD bei Raumtemperatur.*

Das ESI-MS Spektrum zeigt nur die Anwesenheit der tetraedrischen Spezies an (Abbildung 58). Für alle hergestellten Komplexe wird ein eindeutiges ESI-MS Spektren erhalten, so dass hier nur das Spektrum von $Na_4[Na_4(\mathbf{22})_4Ti_4]$ diskutiert wird. Es können mehrere verschieden geladene Spezies beobachtet werden, die alle eine Stöchiometrie von 4:4 aufweisen. Außerdem werden Spezies gefunden deren interne Natriumkationen teilweise oder sogar vollständig durch Protonen ersetzt sind. Ein solcher Austausch kommt durch eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel (in diesem Falle Methanol) zustande.

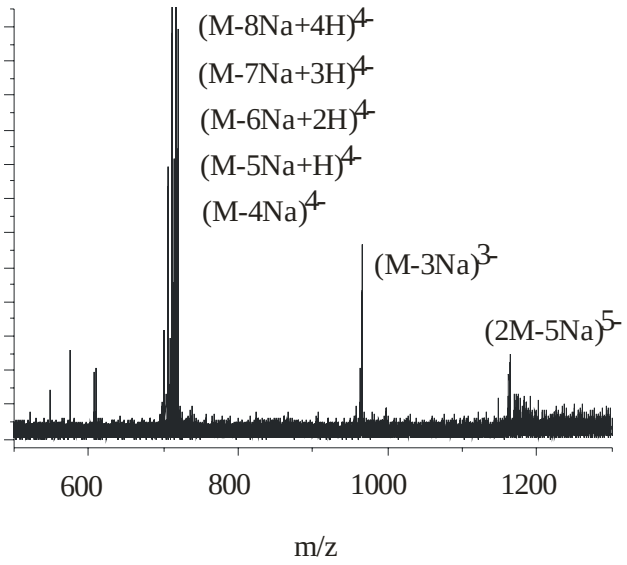


Abbildung 58: *ESI-MS-Spektrum von $Na_4[Na_4(\mathbf{22})_4Ti_4]$ in Methanol.*

3.2.4.8 Wirt-Gast Chemie mit den Komplexen aus Kapitel 3.2.2.7

In weiteren Experimenten sollen die erhaltenen Hohlräume hinsichtlich ihrer Wirt-Gast Chemie untersucht werden. Hierbei werden die Hohlräume des Typs $[(\mathbf{21})_4Ti_4]^{8-}$ nicht eingehend untersucht, da dieser Hohlraum so klein ist, dass er gerade den Alkalikationen Platz bieten kann. Folglich werden nur die Tetraeder des Typs $[(\mathbf{22})_4Ti_4]^{8-}$ für die Wirt-Gast Experimente verwendet. Da der $Li_4[Li_4(\mathbf{22})_4Ti_4]$ Komplex die beste Löslichkeit aufweist, wird er als Wirt verwendet. Die Experimente werden in situ per ^{1}H-NMR Spektroskopie verfolgt und müssen folglich in deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Hierbei kommt deuteriertes Dimethylsulfoxid, Methanol und Wasser zum Einsatz. Die in den Experimenten verwendeten Kationen sind Abbildung 59 zu entnehmen.

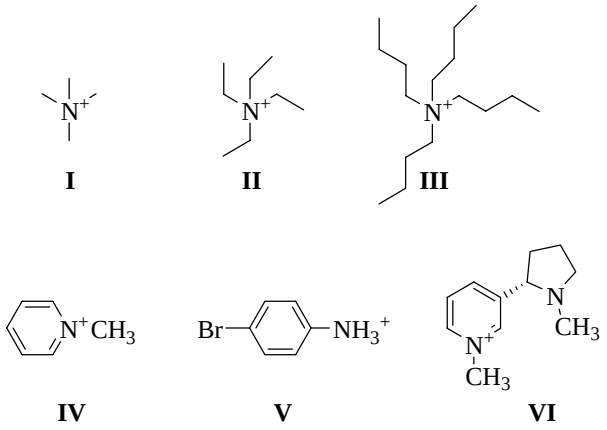


Abbildung 59: *Die verwendeten organischen Kationen.*

Ihr Einsatz erfolgt entweder als Chlorid oder als Iodid. Der Ablauf der Experimente gestaltet sich wie folgt. Zuerst wird eine exakt ausgewogene Menge Wirt im Lösungsmittel gelöst und das ^{1}H-NMR Spektrum gemessen. Dann wird nach und nach jeweils 1 Äquivalent des Gastes in dem gleichen Lösungsmittel hinzugegeben und das ^{1}H-NMR-Spektrum gemessen. Das Ergebniss eines dieser Experimente soll hier exemplarisch für die anderen Experimente diskutiert werden (Abbildung 60), da alle ähnlich verlaufen.

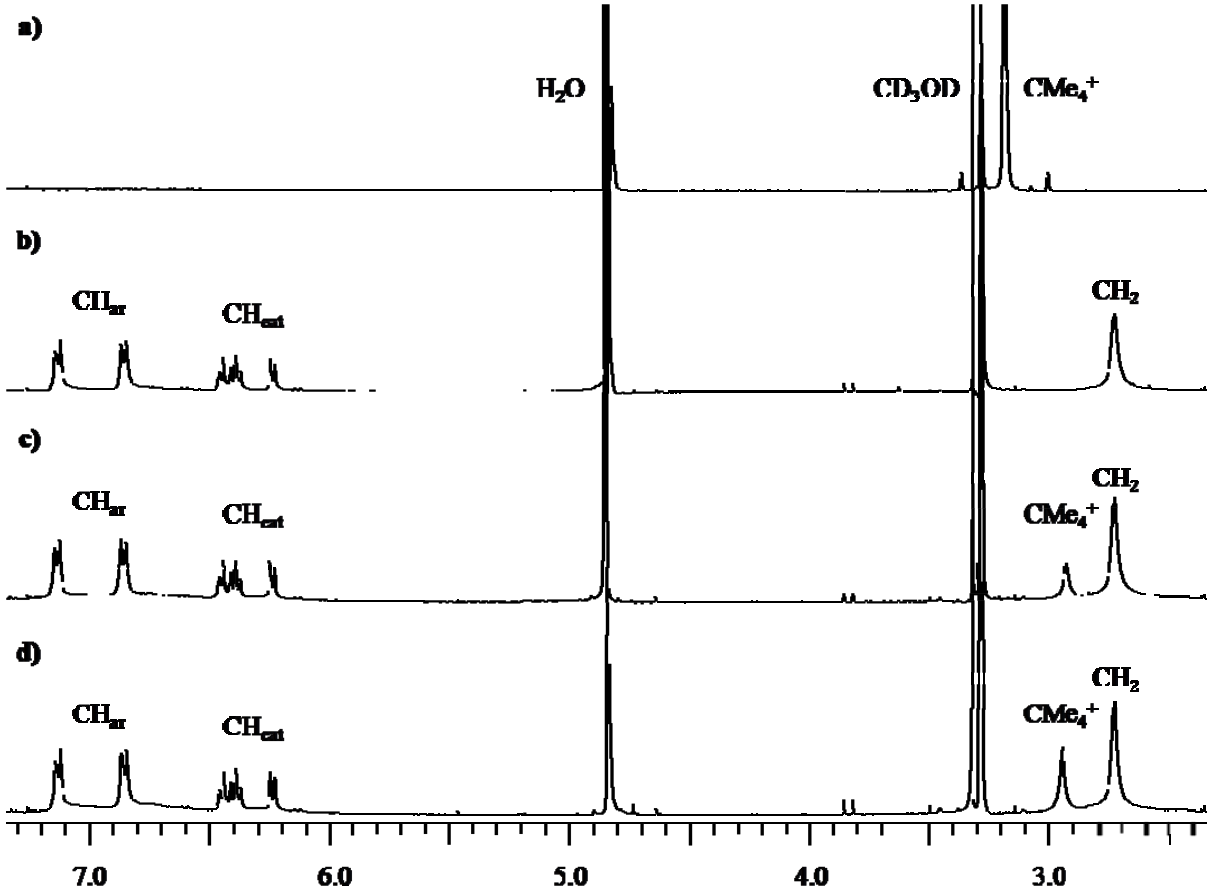


Abbildung 60: *^{1}H-NMR Spektren des Wirt-Gast Experimentes zwischen $Li_4[Li_4(\mathbf{22})_4Ti_4]$ (Wirt) und NMe_4Cl (Gast) in CD_3OD;* ***a)*** *^{1}H-NMR Spektren von NMe_4Cl,* ***b)*** *^{1}H-NMR-Spektren von $Li_4[Li_4(\mathbf{22})_4Ti_4]$,* ***c)*** *^{1}H-NMR Spektren von $Li_4[Li_4(\mathbf{22})_4Ti_4]$ mit 2 eq NMe_4Cl,* ***d)*** *^{1}H-NMR Spektren von $Li_4[Li_4(\mathbf{22})_4Ti_4]$ mit 4 eq NMe_4Cl.*

Man erwartet, dass bei der Aufnahme eines Gastes das ^{1}H-NMR Spektrum in Übereinstimmung mit dem gebildeten Wirt-Gast System unsymmetrisch wird. Bei weiterer Gastaufnahme (vierfacher) sollte das Spektrum wieder symmetrisch werden (Abbildung 61)[104]. Gäste, die über eine hohe Beweglichkeit innerhalb der Kavität verfügen, könnten

alternativ ein symmetrisches Spektrum aufweisen. Folglich kann das Ausbleiben eines Symmetrieverlustes nicht als hinreichendes Kriterium für eine nicht erfolgte Gastaufnahme ausreichen.

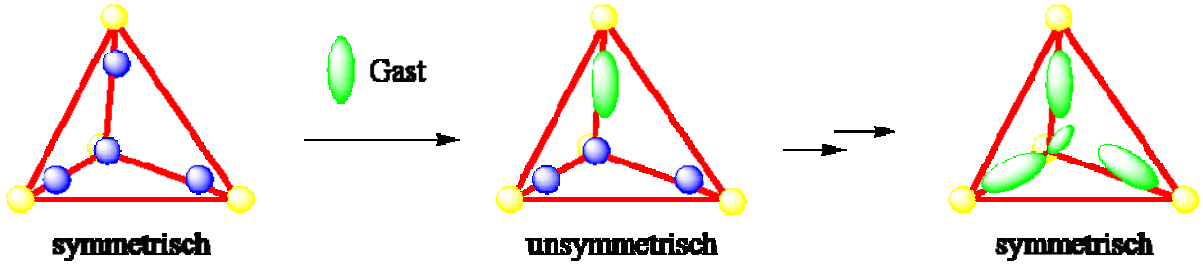


Abbildung 61: *Änderung der Symmetrie bei der Gastaufnahme.*

Es kann in diesem Fall keine Änderung des ^{1}H-NMR Spektrums beobachtet werden. Es wird zwar beobachtet, dass sich das Signal des Tetramethylammoniums von δ = 3.2 (reines NMe_4Cl) nach δ = 2.9 (2 eq NMe_4Cl mit $Li_4[Li_4(\mathbf{22})_4Ti_4]$) verschiebt, allerdings ändert sich die Verschiebung des Signals auch bei weiterer Zugabe von Gast nicht. Die Verschiebung ist somit nur durch die Präsenz eines achtfach negativ geladenen Anions zu erklären. Um diese These zu unterstützen, wird ein Spektrum der Mischung von 4 eq NMe_4Cl und 1 eq Helicat **A** in D_6-DMSO (Abbildung 62) zum Vergleich gemessen[104].

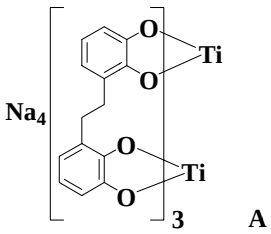


Abbildung 62: *Das zur Kontrolle verwendete Helicat* ***A****.*

Auch in diesem Fall kann eine Verschiebung des Signals des Tetramethylammoniums von δ = 3.2 (reines NMe_4Cl) nach δ = 3.1 (4 eq NMe_4Cl mit $Li_4[Li_4(\mathbf{22})_4Ti_4]$) beobachtet werden. Die Beobachtung ist im Falle des Helicats **A** nur durch den Einfluss eines stark geladenen Anions auf das Signal des Tetramethylammoniums zu erklären, da der vorhandene Hohlraum maximal zur Aufnahme eines Natriumkations in der Lage ist. Damit kann eine Gastaufnahme in den Hohlraum des Tetraeders $[(\mathbf{22})_4Ti_4]^{8-}$ ausgeschlossen werden[105]. Man kann auch bei keinem anderen Gast eine Aufnahme feststellen.

3.3 Metallhaltige Liganden

Unter metallhaltigen Liganden werden in dieser Arbeit Liganden verstanden, deren Zentraleinheit durch ein Metallkation gebildet wird. Hierbei wird je nach verwendeten Metallion eine bestimmte Geometrie des Ligandensystems vorgegeben. Der Vorteil solcher Liganden besteht darin, dass sehr große Liganden in wenigen Schritten synthetisiert werden können und über einen eventuellen zweiten Co-Liganden am Metallzentrum (z. B. PPh_3, PEt_3, $P(OEt)_3$, etc.) weitere Eigenschaftsverbesserungen eingeführt werden können[106].

3.3.1 Synthese des Ligand 24-H_6

Der Ligand **24-H_6** ist in einer dreistufigen Reaktionssequenz erhältlich (Abbildung 63). Im ersten Schritt wird Platindichlorid mit Triphenylphosphan in Gegenwart von Diethylsulfid umgesetzt. Dabei wird *trans*-$Pt(PPh_3)_2Cl_2$ in 87% Ausbeute erhalten. Anschließend wird *trans*-Di(4-aminoethinyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) aus *trans*-$Pt(PPh_3)_2Cl_2$ und 4-Ethinylanilin in Gegenwart von Kupferiodid als Katalysator in einer Ausbeute von 68% hergestellt[107]. Im letzten Schritt wurde der Ligand **24-H_6** in 89% Ausbeute über eine Iminbildung erhalten.

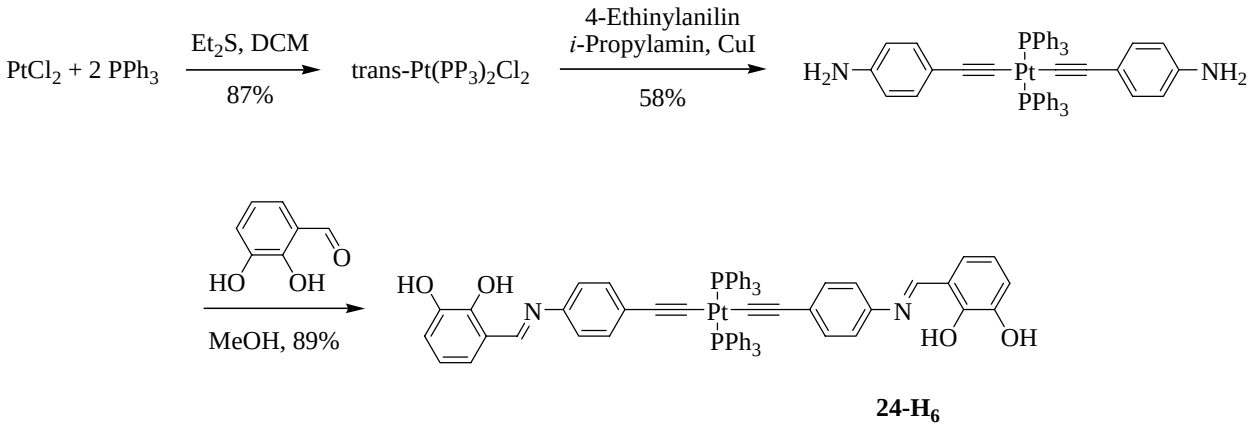


Abbildung 63: *Synthese des Liganden* ***24-H_6***.

Das ^{1}H-NMR Spektrum in D_6-DMSO zeigt die charakteristischen Signale des Produktes bei δ = 13.17 (s, 2H, OH), 9.10 (s, 2H, NCH), 8.77 (s, 2H, OH), 7.74-7.69 (m, 12H, CH_{arom}), 7.49-7.47 (m, 18H, CH_{arom}), 6.99 (d, J = 8.5 Hz, 4H, CH_{arom}), 6.98 (m, 2H, CH_{arom}), 6.86 (dd, J = 7.7, 1.4 Hz, 2H, CH_{arom}), 6.71 (t, J = 7.7 Hz, 2H, CH_{arom}) und 6.21 (d, J = 8.5 Hz, 4H, CH_{arom}). Das ^{31}P-NMR Spektrum weist nur ein Signal für die beiden Phosphangruppen bei δ

= 18.49 (s, PPh_3) auf. Im ESI-MS Spektrum beobachtet man ebenfalls nur die erwarteten Produktsignale bei m/z = 1214.2 ($M+Na^+$) und 1190.3 ($M-H^-$).

3.3.2 Synthese des Liganden 25-H_6

Die Synthese von Ligand **25-H_6** erfolgt in einer fünfstufigen Reaktionssequenz (Abbildung 64). Im ersten Schritt wird 1 eq 4-Nitrobenzaldehyd mit 2 eq Pyrrol in Gegenwart von Trifluoressigsäure als Katalysator umgesetzt. Hierbei wird das erwünschte 2,2‘-((4-Nitrophenyl)methylen)bis(1*H*-pyrrol) in 85% Ausbeute erhalten. Anschließend wird mit DDQ oxidiert und ohne Aufreinigung mit Cobalt(III)tetrapyridiniumtrichlorid[108] zum Tris[5-(4-nitrobenzyl)-4,6-dipyrrinato]Cobalt(III) umgesetzt (26% Ausbeute über 2 Stufen). Die anschließende Reduktion mit Wasserstoff unter Palladiumkatalyse führt in 46% Ausbeute zum Tris-[5-(4-aminobenzyl)-4,6-dipyrrinato]Cobalt(III)[109]. Der Ligand wird im letzten Schritt per Iminbildung aus Tris-[5-(4-aminobenzyl)-4,6-dipyrrinato]Cobalt(III) und 2,3-Dihydroxybenzaldehyd in 78% Ausbeute hergestellt.

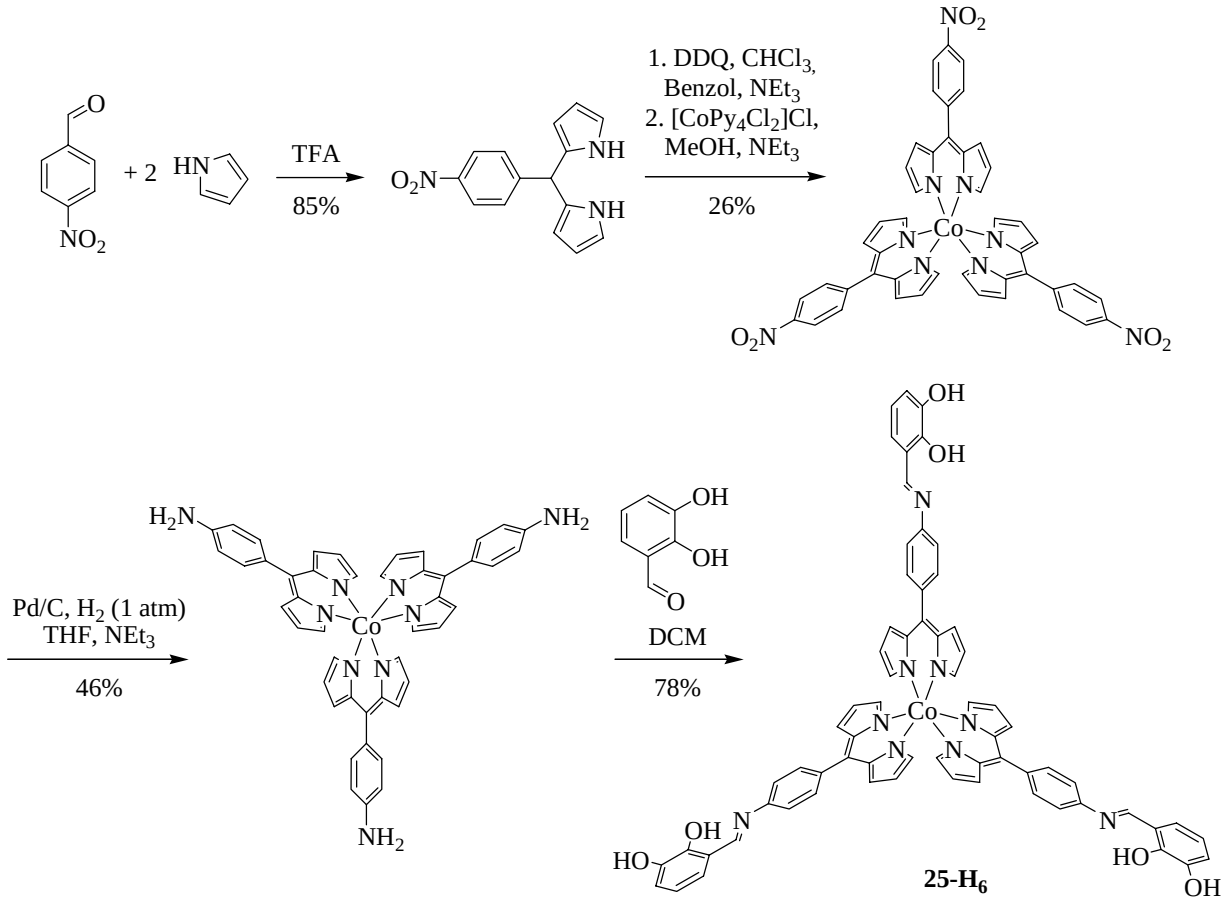


Abbildung 64: *Synthese des Liganden* ***25-H_6***.

Das ^{1}H-NMR Spektrum in D_6-DMSO weist die charakteristischen Signale des Imins bei δ = 9.27 (s, 3H, NCH), der Hydroxygruppen bei δ = 13.06 (s, 3H, OH) und 9.06 (s, 2H, OH), der aromatischen Protonen des Linkers bei δ = 7.56 (m, 12H, CH_{arom}), der aromatischen Protonen der Catecholeinheit bei δ = 7.16 (d, J = 7.9 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.98 (d, J = 7.7 Hz, 6H, CH_{arom}) und 6.82 (dd, J = 7.9, 7.7 Hz, 6H, CH_{arom}) und der Pyrrolgruppen bei δ = 6.74 (m, 6H, CH_{arom}), 6.47 (m, 6H, CH_{arom}) und 6.36 (m, 6H, CH_{arom}) auf. Das ESI-MS Spektrum zeigt ebenfalls nur das erwartete Signal bei m/z = 1120.3.

3.3.3 Komplexierungsstudien mit den metallhaltigen Liganden 24-H_6 und 25-H_6

Die zwei Liganden **24-H_6** und **25-H_6** werden in Komplexierungsstudien mit Titan(IV)ionen unter Verwendung unterschiedlicher Alkalimetalcarbonate als Base eingesetzt. Die Reaktion wird in Dimethylformamid bei Raumtemperatur durchgeführt.

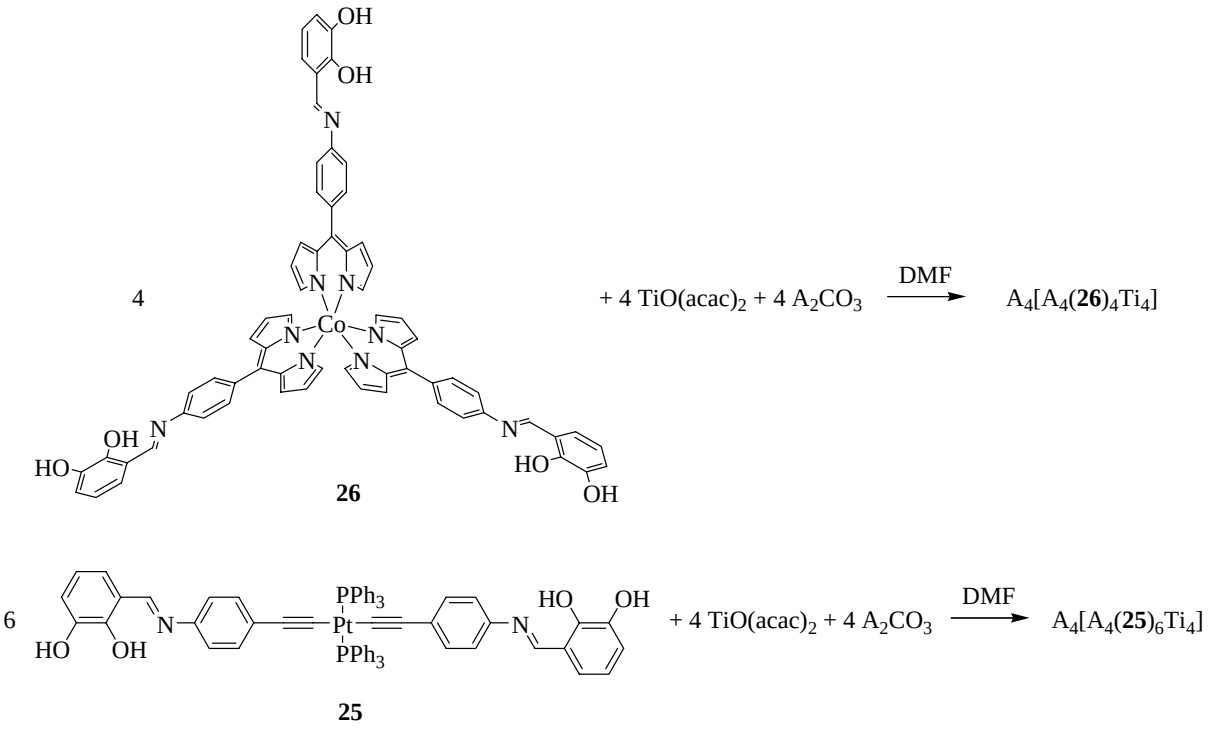


Abbildung 65: *Komplexierungsstudien mit den Liganden **24-H_6** und **25-H_6** (A = K^+, Na^+, Li^+).*

Bei der Umsetzung von Ligand **25-H_6** mit Titan(IV)ionen und Kaliumcarbonat gemäß Abbildung 65 wird eine unlösliche, nicht charakterisierbare Mischung oligonuklearer Spezies

erhalten. Wird als Base jedoch Natrium- oder Lithiumcarbonat verwendet, kann ein lösliches Produkt isoliert werden.

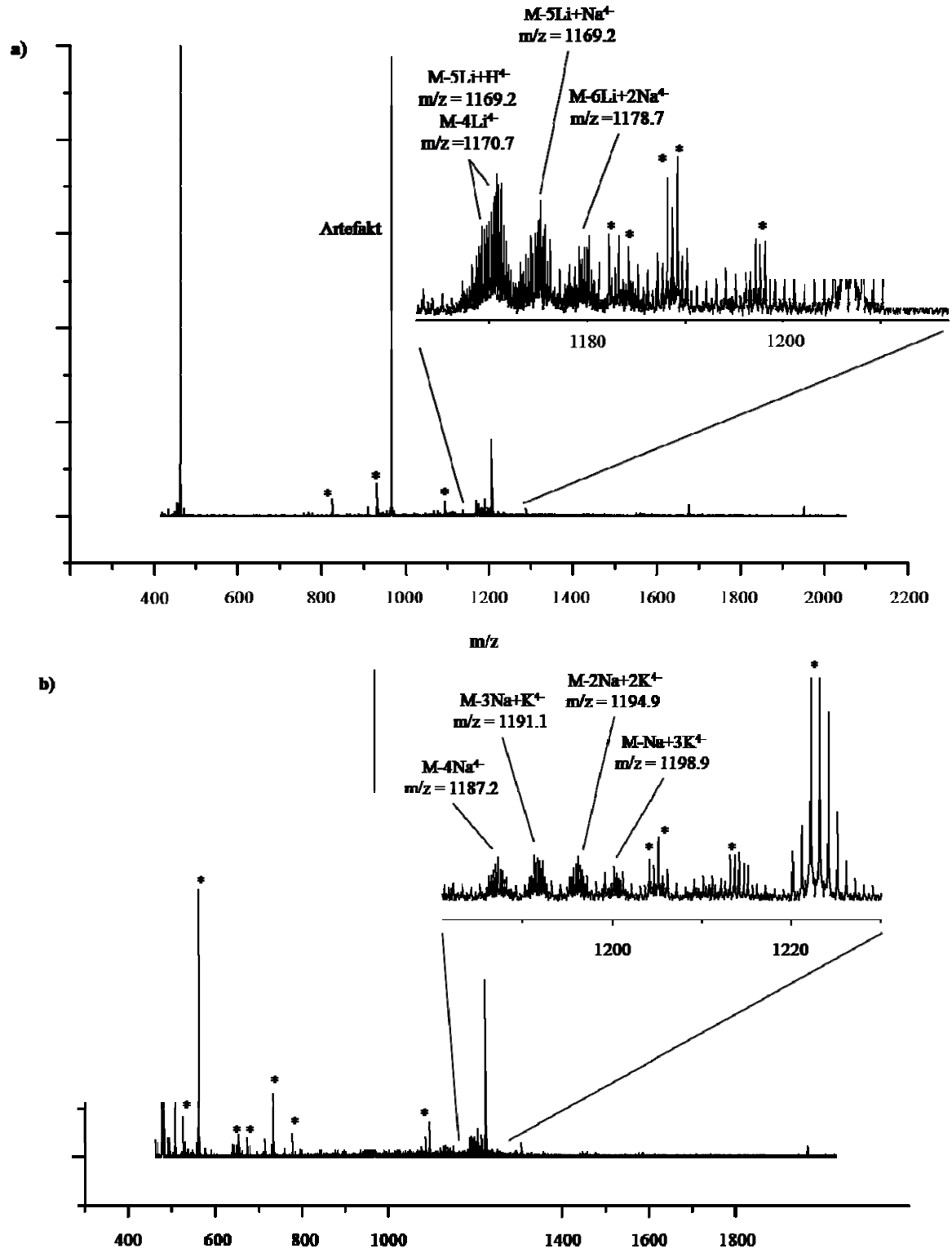


Abbildung 66: *ESI-MS Spektrum der oligonuklearen Komplexmischungen von $Li_4[Li_4(\mathbf{25})_4Ti_4]$* ***a)*** *und $Na_4[Na_4(\mathbf{25})_4Ti_4]$* ***b)*** *in Methanol; Signale die nicht zu einem $A_4[A_4(\mathbf{25})_4Ti_4]$ Komplex gehören sind mit einem * gekennzeichnet.*

Da allerdings der Ligand **25-H_6** schon als racemische Mischung vorliegt, muss mit einem wenig aussagekräftigen ^{1}H-NMR Spektrum gerechnet werden, was sich in D_6-DMSO experimentell bestätigt. Mittels ESI-MS Spektroskopie kann versucht werden, die Bildung des erwünschten Produktes nachzuweisen (Abbildung 66).

Im ESI-MS Spektrum können die Signale des metallosupramolekularen Tetraeders neben einer Vielzahl weiterer Spezies beobachtet werden. Dem entsprechend kann die Anwesenheit des metallosupramolekularen Tetraeders $A_4[A_4(\mathbf{25})_4Ti_4]$ (A = Na^+, Li^+) im Gemisch der oligomeren Komplexe angenommen werden. Allerdings gelingt weder eine Isolierung noch die gezielte Synthese der erwünschten metallosupramolekularen Tetraeder. Die Umsetzung von Ligand **24-H_6** mit Titan(IV)ionen und einem Alkalicarbonat führt zu oligonuklearen Komplexen, die bisher nicht charakterisiert sind.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit sollten tetranukleare, tetraedrische Komplexe der Stöchiometrie M_4L_4 über eine metallgesteuerte Selbstorganisation synthetisiert werden. Hierzu wurden C_3-symmetrische Liganden hergestellt und hinsichtlich ihrer Eignung zur Synthese von metallosupramolekularen Tetraedern überprüft. Diese C_3-symmetrischen Liganden bestehen aus drei Untereinheiten: Kerneinheit, Linker/Spacer und Endeinheit (Abbildung 67).

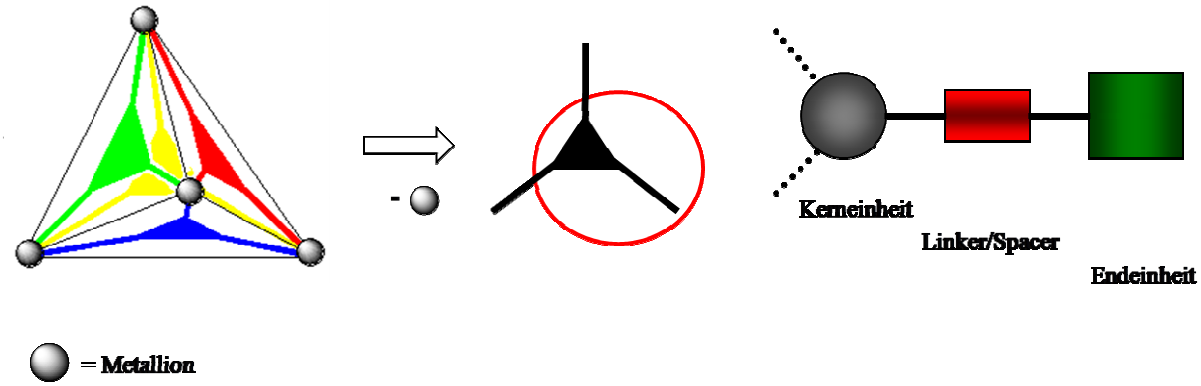


Abbildung 67: *Schematische Darstellung des metallosupramolekularen Tetraeders, sowie die Untereinheiten der C_3-symmetrischen Liganden.*

Um einen Liganden bzw. metallosupramolekularen Tetraeder mit optimalen Eigenschaften zu erhalten wurde jede dieser Untereinheiten entsprechend substituiert.

Die Endgruppen der Liganden konnten chiral modifiziert werden und führten zu einem chiralen, C_3-symmetrischen Liganden. Dieser bildet diastereoselektiv einen metallosupramolekularen Tetraeder. Die vollständige Kontrolle der Diastereoselektivität während des Selbstorganisationsschritts zum metallosupramolekularen Tetraeder ist hier zum erstenmal unter Verwendung eines chiralen C_3-symmetrischen, tritopen Liganden realisiert worden. Die bisher einzigen bekannten Beispiele für die diastereoselektive Synthese metallosupramolekularer Tetraeder basieren auf C_2-symmetrischen, ditopen Liganden, die entweder chiral modifiziert wurden oder deren Diastereomere per Racematspaltung getrennt werden können. Allerdings besitzen diese Systeme nur einen sehr kleinen Hohlraum, der ein bis maximal zwei Gäste aufnehmen kann. Der in dieser Arbeit beschriebene Komplex kann

bis zu vier Gäste aufnehmen und ist somit der größte bisher bekannte diastereoselektiv hergestellte, enantiomerenreine metallosupramolekulare Tetraeder.

In weiteren Studien war ins besonders der Linker/Spacer von verstärktem Interesse. Seine Beschaffenheit kann einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Liganden ausüben. Die Einführung eines chiralen Linkers/Spacers sollte zur diastereoselektiven Synthese von metallosupramolekularen Tetraedern führen. Außerdem kann durch die Einführung von rein alkylischen Linkern/Spacern die Löslichkeit der Liganden und Komplexe deutlich verbessert werden. Um beide Eigenschaften zu nutzen, wurden Liganden synthetisiert, die über chirale, alkylische Linker/Spacer verfügen. Die erhofften enantiomerenreinen, metallosupramolekularen Tetraeder konnten allerdings nicht erhalten werden. Stattdessen werden während des Selbstorganisationsprozesses mononukleare Komplexe erhalten. Es zeigte sich, dass chirale **TRENcim**-Liganden (**1**-**3**) zu monomolekularen Komplexen führen, die drei Protonen als Gäste in ihren Hohlraum (Kappe) aufnehmen können. Hiermit kann sogar die Ladung der Catecholat-Metallkomplex-Einheit teilweise kompensiert werden. Die Struktur der erhaltenen Komplexe wird folglich exakter durch zwei mesomeren Grenzformen beschrieben (Abbildung 68).

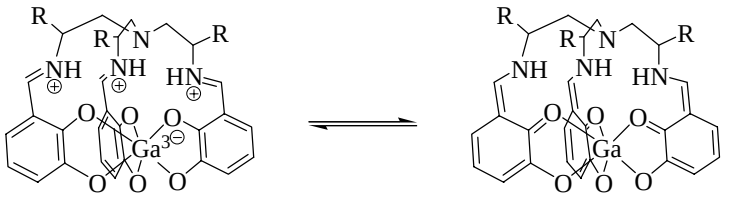


Abbildung 68: *Mesomere Grenzformen der protonierten Komplexe.*

In weiteren Untersuchungen konnte eine hohe Basizität des Hohlraumes nachgewiesen werden. So sind Natrium-haltige Komplexe Na[Na(**1**-**3**)Ti] in der Lage Alkohole zu deprotonieren. Die Bildung analoger protonierter Spezies konnte auch bei Komplexen mit ditopen und monotopen Liganden beobachtet werden.

Neben den chiralen **TRENcim**-Liganden wurde ein Ligand synthetisiert, der über Ethergruppen in seinem rein alkylischen Linker/Spacer verfügt. Ihre Verwendung führte zu mononuklearen Komplexen, deren Hohlraum (Kappe) eine hohe Affinität für Cäsiumkationen besitzen.

Zusätzlich wurden starre Liganden hergestellt, die zu metallosupramolekularen Tetraedern umgesetzt werden können. Die erhaltenen Komplexe besitzen alle eine Imingruppe im Linker/Spacer. Man beobachtet zwei generelle Probleme: geringe Löslichkeit und Hydrolyse-empfindlichkeit. Um diesen zu begegnen, wurden C_3-symmetrische Liganden hergestellt, deren Linker/Spacer aus einem alkylischen und einem aromatischen Teil bestehen und über keine Heteroatome verfügen. Die erhaltenen Liganden sind gut in Wasser und Methanol löslich. Außerdem sind sie sehr stabil gegenüber äußeren Einflüssen. Die günstigen Eigenschaften der Liganden werden während der Komplexierung auf die metallosupramolekularen Tetraeder übertragen und es bilden sich Systeme mit nahezu idealen Eigenschaften. Die Komplexe besitzen eine den Liganden ähnelnde Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (z. B. Wasser, Methanol). Auch sind sie stabil gegenüber Säuren, Basen sowie erhöhten Temperaturen (> 200°C) und sollten in der Wirt-Gast Chemie oder als Reaktionshohlräume Verwendung finden können.

Unter Berücksichtigung der modularen Planung der Synthesen sind die beschriebenen Konzepte leicht kombinierbar und ermöglichen die Herstellung maßgeschneiderter Liganden bzw. metallosupramolekularer Tetraeder, die nahezu allen Anforderungen genügen können. Es lassen sich zum Beispiel gut lösliche, chirale Hohlräume in Selbstorganisationsschritten aufbauen, die den natürlichen Enzymen ähnliche Funktionen erfüllen können. Besonders hervorzuheben ist die gute Löslichkeit der metallosupramolekularen Tetraeder in Wasser, ihre potentielle diastereoselektive Synthese und ihre enorm großen Hohlräume. Das gleichzeitige Auftreten dieser Eigenschaften ist bisher Literatur-unbekannt. In Wirt-Gast Experimenten konnte eine bemerkenswert hohe Selektivität mononuklearer Hohlräume für bestimmte Gäste (Cäsiumkationen) festgestellt werden. Ähnliche Ergebnisse sind auch mit den metallosupramolekularen Tetraedern zu erwarten.

5 Experimenteller Teil

5.1.1 Anmerkungen zum präparativen Arbeiten

Alle Reaktionen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurden in Schlenckgefäßen durchgeführt, die mit Teflonmagnetrührkernen und Septen ausgestattet waren. Die Reaktionsgefäße wurden vor jeder Reaktion unter Hochvakuum ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff befüllt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Die zur Reaktion benötigten Lösungsmittel oder flüssigen Reagenzien wurden mittels V2A-Kanülen durch das Septum zugegeben. Eine Entnahme von Flüssigkeiten aus begasten Kolben erfolgte ebenfalls nach der obigen Methode. Feststoffe wurden in mit Stickstoff befüllten Kolben eingewogen, die danach noch einmal ausgeheizt wurden. Während der Reaktion wurden die Kolben ständig unter einem schwachen Stickstoffüberdruck gehalten. Reduktionen bei Wasserstoffüberdruck wurden in 100 mL V2A-Stahl Autoklaven der Firma Roth durchgeführt, wobei ein offenes gläserenes Reaktionsgefäß mit Rührkern als Reaktionsbehälter innerhalb des Autoklaven diente. Bei Tieftemperaturreaktionen wurden die Kolben in Flach-Dewar-Gefäßen der Firma Isotherm, Karlsruhe, mit folgenden Kältemischungen gekühlt.

0° bis -15°C: Eis/ Wasser/ NaCl
-78°C: Ethanol/ Trockeneis oder Aceton/ Trockeneis
-100°C: Ethanol/ flüssiger Stickstoff

Die verwendeten Lösungsmittel wurden alle vordestilliert und bei Bedarf nach folgenden Methoden getrocknet:

Dichlormethan:	Säulenchromatographie über trockenem Aluminiumoxid. Die Aufbewahrung erfolgt über Molsieb A3 und unter Stickstoff.
Diethylether:	Eine Woche verbleibt der Roh-Ether über KOH und wird anschließend abdestilliert. Anschließend wird über Natrium-Blei-Legierung unter Stickstoff refluxiert und abdestilliert. Die Aufbewahrung erfolgte im Schlenckgefäß unter Stickstoff über Molsieb A4.
Ethanol:	Wurde über Natriumethanolat unter Stickstoffatmosphäre refluxiert und anschließend unter Stickstoffatmosphäre abdestilliert. Die

	Aufbewahrung erfolgte im Schlenckgefäß über Molsieb A4 unter Stickstoffatmosphäre.
Hexan:	Es wird über Natrium-Blei-Legierung unter Stickstoffatmosphäre refluxiert und anschließend abdestilliert. Die Aufbewahrung erfolgt über Molsieb A4 und unter Stickstoffatmosphäre.
Tetrahydrofuran:	Eine Woche verbleibt das Roh-Tetrahydrofuran über KOH und wird anschließend abdestilliert und über Natrium-Blei-Legierung unter Stickstoff refluxiert. Dann wird abdestilliert und das Lösungsmittel über Molsieb A4 und unter Stickstoff im Schlenckgefäß aufbewahrt.

Sämtliche unter Stickstoff destillierten Lösungsmittel wurden mit Spritzen unter schwachem Stickstoffüberdruck entnommen. Alle übrigen Lösungsmittel wurden in der handelsüblichen Form ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Käufliche Reagenzien wurden von den Firmen *Aldrich*, *Fluka*, *Merck*, *Acros*, *Nova BioChem* und *Avocado* bezogen. Die Reaktionskontrolle erfolgte dünnschichtchromatographisch mittels Kieselgelplatten der Firma *Merck*. Die UV-aktiven Verbindungen wurden per Fluoreszenzsindikator, der in den Kieselgelplatten (Kieselgel F_{254}) vorhanden war und einer UV-Lampe (254 nm) detektiert. Zur Reinigung der Produkte durch Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60, 0.063-0.100 µm (Merck) verwendet. Die Laufmittel sind bei den einzelnen Produkten angegeben. Zur Herstellung der Laufmittel wurden die einzelnen Löungsmittel volumetrisch abgemessen.

5.1.2 Anmerkungen zur Analytik

Ausbeuten: Die Ausbeuten beziehen sich auf die gereinigten Produkte (inklusive eventuell enthaltenem Lösungsmittel).

NMR-Spektren: ^{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, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, m = Multiplett.

^{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).

^{31}P-NMR-Spektroskopie: Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben. Als interner Standard für die chemische Verschiebung diente Phosphorsäure (δ = 0). Ferner sind die Spinmultiplizitäten und die Kopplungskonstanten *J* in Hertz (Hz) angegeben. Für die Spinmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet : s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, m = Multiplett.

IR-Spektren: Die Flüssigkeiten wurden als Film zwischen zwei NaCl-Platten gelöst in $CHCl_3$, die Feststoffe als KBr-Presslinge vermessen. Die Banden-intensität, wenn sie 30% Intensität überschreitet, wird als Prozentzahl angegeben. Eine Ausnahme bilden hier die in Japan gemessenen Spektren, bei denen nicht die Intensität in Prozent angegeben werden, sondern die Bande durch die

	Buchstaben w (weak 30-45%), m (medium 45-70%), s (strong 70-100%) beschrieben werden.
MS-Spektren:	Es wurden nur Peaks mit einer Intensität von > 5% aufgeführt. In Klammern sind das Hauptfragment (M) und ein eventueller Gegenionaustausch bzw. das Fragment in der Form $E_xC_cH_hO_oN_z$ (E = Element z.B. P, S, Ti, Ga, Alkali...) angegeben.
Elementaranalyse:	Eine Substanz mit $\Delta \leq 0.5\%$ wurde als authentisch betrachtet. Vorhandene Lösungsmittel wurden mit angegeben.
UV-Spektren:	Die Lage der Maxima der UV-Spektren werden in nm angegeben.
CD-Spektren:	Die Lage der Maxima der CD-Spektren werden in nm angegeben. Außerdem wird das relative Vorzeichen der Maxima angegeben.

5.1.3 Geräte

Kernresonanzspektren:	Die ^{1}H-, ^{13}C-, und ^{31}P-NMR-Spektren wurden mit folgenden Geräten gemessen: Bruker AM-400, Bruker DRX-500, Varian Gemini 300, Mercury 300, Varian Inova 400, Varian Unity 500.
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. 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 FTICR Massenspektrometer im Arbeitskreis von Prof. Dr. C. Schalley gemessen.
Elementaranalyse:	Die Elementaranalysen wurden in einem Verbrennungs-automaten 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 Schmelz-punktmessgerät 540 bestimmt und sind nicht korrigiert.
UV-Spektren:	Perkin-Elmer LS-50 B.
CD-Spektren:	Lakewood 62DS
Röntgenstrukturanalyse:	Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. R. Fröhlich am Institut für Organische Chemie der Universität Münster durchgeführt.

5.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften AAV

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Ti-Komplexen [110]

Für zweikernig dreisträngige Komplexe oder M_4L_6-Tetraeder:
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. Das Gemisch wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Feststoff muss nicht weiter gereinigt werden.

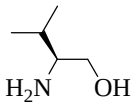
Für ML-Komplexe und molekulare M_4L_4-Tetraeder:
Ein Äquivalent Ligand, ein Äquivalent Titanylacetylacetonat ($TiO(acac)_2$) und ein Äquivalent M_2CO_3 (M = Li, Na, K) werden in DMF oder Methanol über Nacht gerührt. Das Gemisch wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Feststoff muss nicht weiter gereinigt werden.

Synthesen literaturbekannter Verbindungen werden im Falle von abgeänderten Durchführungen und/oder einem abgeänderten Reinigungsverfahren angegeben. Ansonsten wurden sie gemäß der Literatur hergestellt.

5.3 Synthese der Verbindungen von Kapitel 3.1

5.3.1 Liganden

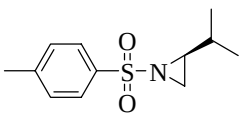
(*S*)-Valinol[64]



Man legt 1.62 g (42.7 mmol) Natriumboranat in 50 mL THF vor. Dazu werden in einer Portion 2.00 g (17.1 mmol) (*S*)-Valin gegeben und das Reaktionsgemisch auf 0°C heruntergekühlt. Hierzu werden 4.33 g (17.1 mmol) Iod (in 10 mL THF gelöst) über einen Zeitraum von 30 min. getropft. Nach der erfolgten Zugabe und der abgeschlossenen Wasserstoffentwicklung sowie der vollständigen Entfärbung der Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 h gerührt. Die Reaktion wird mit 15 mL Methanol gequencht und für 30 min gerührt. Der weiße Niederschlag löst sich hierbei vollständig auf. Die organische Phase wird getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der sich bildende weiße Feststoff wird in 20% KOH gelöst und für 4 Std. gerührt. Die wässrige Phase wird 3 mal mit 30 mL Dichlormethan extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es verbleibt eine hochviskose Flüssigkeit, die langsam als farbloser Feststoff auskristallisiert.

Ausbeute: 1.59 g (92.9 mmol, 90%)
Schmelzpunkt: 31°C
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a5081156): δ = 3.60 (dd, J = 4.0, 11.1 Hz, 1H, CH_{alk}), 3.24 (t, J = 8.9 Hz, 1H, CH_{alk}), 2.53 (m, 1H, CH_{alk}), 1.53 (m, 1H, CH_{alk}), 0.87 (t, ^{3} = 6.9 Hz, 6H, CH_{alk}) ppm.

(*S*)-2-Isopropyl-1-tosylaziridin[62]



Man gibt 7.90 g (41.4 mmol) Tosylchlorid, 20.2 mL Triethylamin und 3.72 g (36.0 mmol) (*S*)-Valinol in 300 mL Dichlormethan bei -10°C zusammen und rührt für 45 min. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2.5 h. Hierauf werden unter Rühren bei -10°C über 7 min 2.93 g (37.8 mmol) Mesitylchlorid zugegeben. Man lässt 24 h rühren und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionsmischung wird zweimal mit 65 mL 0.5 m Salzsäure und danach zweimal mit 70 mL Na_2CO_3 gewaschen. Man trocknet die

organische Phase über Natriumsulfat und erhält ein gelbes Öl als Rohprodukt. Dieses Rohprodukt wird mehrmals aus ca. 5 mL (AcOEt/Hex 1/10) umkristallisiert. Als Produkt werden farblose Nadeln erhalten.

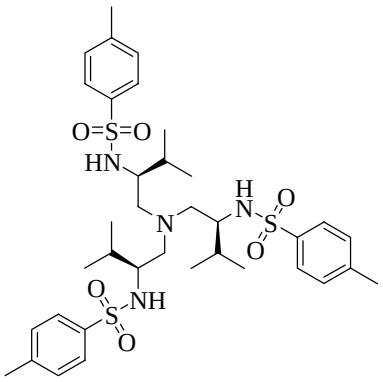
Ausbeute: 7.25 g (30.28 mmol, 84%)

Schmelzpunkt: 134°C

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a5081593): δ = 7.86 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.35 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{arom}), 2.64 (d, J = 6.9 Hz, 1H, CH_{alk}), 2.53 (dt, J = 7.3, 4.7 Hz, 1H, CH_{alk}), 2.46 (s, 3H, CH_{alk}), 2.12 (d, J = 4.7 Hz, 1H, CH_{alk}), 1.43 (ddd, J = 6.7, 6.9, 7.3 Hz, 1H, CH_{alk}), 0.92 (d, J = 6.9 Hz, 3H, CH_{alk}), 0.82 (d, J = 6.7 Hz, 3H, CH_{alk}) ppm.

(*S*,*S*,*S*)-Tris(*N*-tosyl-2-amino-3-methylbutyl)amin[41,62]

Man löst 0.50 g (2.1 mmol) (*S*)-2-Isopropyl-1-tosylaziridin in 0.5 mL einer heißen 2 N NH_3-Lsg in MeOH und lässt für 3 Tage rühren. Währenddessen werden nach und nach 0.6 mL 2 N NH_3-Lsg in MeOH langsam hinzugegeben. Der mikrokristalline Niederschlag wird in 10 mL MeOH gelöst und für 10 h refluxiert. Die organische Phase wird eingeengt und der farblose Niederschlag im Kühlschrank auskristallisiert. Das farblose Produkt wird abfiltriert und mit MeOH/Ether (1:1) gewaschen.



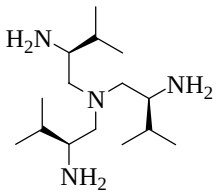
Ausbeute: 0.33 g (0.45 mmol, 21%)

Schmelzpunkt: 186°C

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a6030964): δ = 7.76 (d, J = 8.2 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.18 (d, J = 8.2 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.12 (d, J = 7.1 Hz, 3H, NH), 3.75 (m, 3H, CH_{alk}), 2.90 (t, J = 12.6 Hz, 3H, CH_{alk}), 2.31 (s, 9H, CH_{alk}), 2.08 (dd, J = 4.7, 12.6 Hz, 3H, CH_{alk}), 1.62 (m, 3H, CH_{alk}), 0.73 (d, J = 6.9 Hz, 9H, CH_{alk}), 0.82 (d, J = 6.9 Hz, 9H, CH_{alk}) ppm.

MS (CI, Methan): m/z: 735.4 (MH^+), 508.2 ($C_{25}H_{38}N_3O_4S_2^+$), 226.1 ($C_{11}H_{16}NO_2S^+$).

(*S*,*S*,*S*)-Tris(2-amino-3-methylbutyl)amin

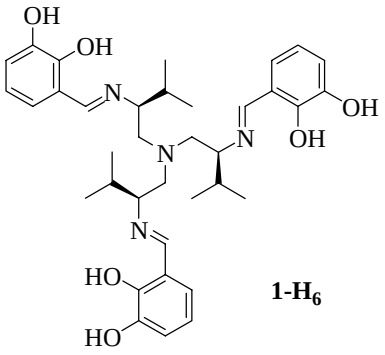


Man legt unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss 126 mg (5.58 mmol, 40 eq) Natrium und 51 mg (0.40 mmol, 3 eq) Naphthalin in 12 mL THF vor und lässt bei 50°C rühren. Nach der Bildung von grünem Natriumnaphthalid gibt man 100 mg (0.14 mmol) des Tosyl-geschützten Triamins hinzu und lässt über Nacht abreagieren. Man quencht mit Methanol und entfernt das Lösungsmittel. Der pH-Wert wird mit 3 N HCl auf <1 eingestellt und es wird 3 mal mit je ca. 20 mL Essigester extrahiert. Die wässrige Phase wird anschließend mit KOH auf pH = 13 eingestellt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mittels Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel wird entfernt. Ein gelbes Öl verbleibt als Produkt.

Ausbeute: 32 mg (0.12 mmol, 84%)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a6021018): δ = 2.68 (q, J = 6.6, 4.7 Hz, 3H, CH_{alk}), 2.25 (d, J = 6.1 Hz, 6H, CH_{alk}), 1.54 (s, 6H, NH), 1.47 (m, 3H, CH_{alk}), 0.90 (d, J = 6.6 Hz, 9H, CH_{alk}), 0.89 (d, J = 6.6 Hz, 9H, CH_{alk}) ppm.

Ligand 1-H_6



1-H_6

118 mg (0.43 mmol) des Triamins werden mit 185 mg (1.34 mmol, 3.1 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd in 10 mL MeOH über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt das Produkt in Form gelber Kristalle (bzw. ein gelber Feststoff) aus. Die Kristallbildung wird deutlich unterstützt wenn nur wenig Lösungsmittel verwendet wird. Der Feststoff wird abfiltiert und mit Pentan gewaschen. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 126 mg (0.20 mmol, 46%)

Schmelzpunkt: 259°C

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a6012106): δ = 14.06 (s, 3H, OH), 8.92 (s, 3H, OH), 7.47 (s, 3H, CHO), 6.84 (dd, J = 1.4, 7.8 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.36 (t, J = 7.8 Hz, 3H, CH_{arom}), 5.33 (dd, J = 1.4, 7.8 Hz, 3H, CH_{arom}), 2.84 (m, 3H, CH_{alk}), 2.70 (dd, J = 13.5, 8.5 Hz, 3H, CH_{alk}),

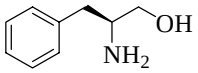
2.57 (d, J = 13.5 Hz, 3H, CH_{alk}), 1.79 (m, 3H, CH_{alk}), 0.85 (d, J = 6.9 Hz, 9H, CH_{alk}), 0.80 (d, J = 6.6 Hz, 9H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *v* = 3392.3 (75.3%), 3290.2 (65.1%), 2961.1 (79.8%), 2877.2 (61.3%), 1636.7 (96.9%), 1544.2 (47.0%), 1522.3 (45.9%), 1465.4 (88.4%), 1395.8 (72.1%), 1230.7 (96.6%), 1055.4 (45.7%), 1016.7 (50.0%), 856.0 (39.1%), 780.0 (31.6%), 736.7 (79.4%), 490.8 (48.1%), 465.9 (45.3%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 632.3 (M^+), 440.2 ($C_{25}H_{35}N_3O_4^+$), 303.1 ($C_{17}H_{25}N_3O_2^+$), 318.1 ($C_{18}H_{28}N_3O_2^+$), 192.1 ($C_{11}H_{11}NO_2^+$), 123.0 ($C_7H_7O_2^+$).

CHN-Analyse: $C_{36}H_{48}N_4O_6 \cdot 0.5\ H_2O$ (FG: 641.80 g/mol): ber.: C 67.37%, H 7.70%, N 8.73%; gef.: C 67.68%, H 7.43%, N 8.38%.

(*S*)-Phenylalaninol[63]



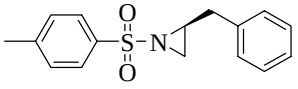
Man legt 4.80 g (126 mmol) $LiAlH_4$ in 40 mL abs. THF vor und gibt langsam 10.0 g (61 mmol) (*S*)-Phenylalanin hinzu. Man lässt bei Raumtemperatur rühren und refluxiert über Nacht. Nach abgeschlossener Reaktion wird der Niederschlag durch Zugabe von ca. 10 mL 40% KOH-Lsg. aufgelöst und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Zurück bleibt der erwünschte Aminoalkohol als weißer Feststoff.

Ausbeute: 8.77 g (58 mmol, 95%)

Schmelzpunkt : 91°C

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a6031646): δ = 7.35 – 7.22 (m, 5H, CH_{arom}), 3.67 (dd, J = 10.6, 3.8 Hz, 1H, CH_{alk}), 3.40 (dd, J = 10.6, 6.9 Hz, 1H, CH_{alk}), 3.15 (m, 1H, CH_{alk}), 2.82 (dd, J = 13.6, 5.3 Hz, 1H, CH_{alk}), 2.54 (dd, J = 13.6, 8.4 Hz, 1H, CH_{alk}), 1.67 (s, 1H, OH), 1.15 (s, 2H, NH) ppm.

(*S*)-2-Benzyl-1-tosylaziridin[65]



Man legt 8.00 g (58.3 mmol) (*S*)-Phenylalaninol in 20 mL Acetonitril vor und fügt 14.7 g (106 mmol) Kaliumcarbonat hinzu. Langsam werden 11.1 g (58.3 mmol) Tosylchlorid unter Rühren hinzugegeben. Die Reaktion wird über Nacht komplettiert und man gießt die weiße

Suspension in 200 mL Toluol. Nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird die organische Phase eingeengt, in Dichlormethan gelöst und über Silicagel filtriert. Das Produkt kristallisiert aus wenig Methanol als farbloser Feststoff.

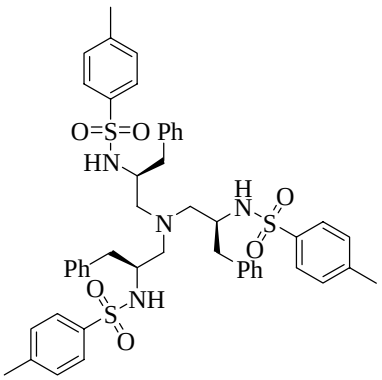
Ausbeute: 4.29 g (15.7 mmol, 27%)

Schmelzpunkt: 91°C

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a6040663): δ = 7.69 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.21 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.13 (m, 3H, CH_{arom}), 7.04 (m, 2H, CH_{arom}), 2.95 (tt, J = 5.2, 7.1 Hz, 1H, CH_{alk}), 2.81 (dd, J = 5.2, 14.3 Hz, 1H, CH_{alk}), 2.71 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH_{alk}), 2.69 (dd, J = 7.0, 14.3 Hz, 1H, CH_{alk}), 2.43 (s, 3H, CH_{alk}), 2.16 (d, J = 4.7 Hz, 1H, CH_{alk}) ppm.

(*S*,*S*,*S*)-Tris(*N*-Tosyl-2-amino-3-phenylpropyl)amin[41,62]

Man löst 4.29 g (15.0 mmol) (*S*)-2-Benzyl-1-tosylaziridin in 1 mL einer 2 N NH_3-Lsg. in MeOH bei 50°C und lässt es für 3 Tage rühren. Über diesen Zeitraum werden dreimal weitere 0.5 ml 2 N NH_3-Lsg. in MeOH hinzugegeben. Der entstandene mikrokristalline Niederschlag wird in siedendem MeOH gelöst und für 10 h refluxiert. Die organische Phase wird eingeengt und der Niederschlag im Kühlschrank auskristallisiert. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und mit MeOH/Ether gewaschen.



Ausbeute: 2.56 g (2.9 mmol, 19%)

Schmelzpunkt: 132°C

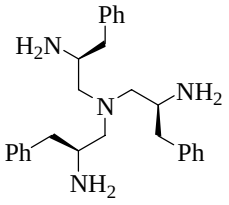
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a6032509): δ = 7.64 (d, J = 8.2 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.16 (m, 15H, CH_{arom}), 7.02 (d, J = 8.2 Hz, 6H, CH_{arom}), 5.96 (d, J = 6.3 Hz, 3H, NH), 3.8 (m, 3H, CH_{alk}), 2.82 (dd, J = 5.8, 13.7 Hz, 3H, CH_{alk}), 2.52 (dd, J = 10.7, 13.2 Hz, 3H, CH_{alk}), 2.39 (dd, J = 8.0, 13.7 Hz, 3H, CH_{alk}), 2.35 (s, 9H, CH_{alk}), 2.04 (dd, J = 4.0, 13.2 Hz, 3H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *ν* = 3271.4 (90.5%), 3029.6 (36.8%), 2926.3 (50.6%), 2861.8 (34.1%), 1734.7 (48.6%), 1598.8 (41.9%), 1495.1 (41.6%), 1441.4 (75.0%), 1326.8 (89.0%), 1157.0 (96.9%), 1087.2 (87.3%), 964.2 (77.4%), 816.1 (82.1%), 749.2 (50.9%), 670.1 (92.1%), 553.5 (82.2%), 500.0 (46.8%) cm^{-1}.

MS (ESI): m/z = 879.9 (MH^+), 901.8 (MNa^+) amu.

CHN-Analyse: $C_{48}H_{52}N_4O_6S_3$ (FG: 879.16 g/mol): ber.: C 65.58%, H 6.19%, N 6.37%; gef.: C 65.52%, H 6.07%, N 6.33%.

(*S*,*S*,*S*)-Tris(2-amino-3-phenylpropyl)amin

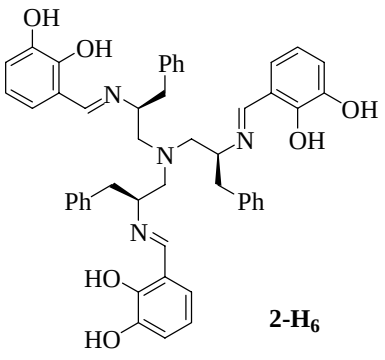


Man legt unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss 0.68 g (29.6 mmol, 17.4 eq) Natrium und 1.09 g (8.5 mmol, 5 eq) Naphthalin in 12 mL abs. THF vor und lässt bei 50°C rühren. Nach der Bildung von grünem Natriumnaphthalid gibt man 1.50 g (1.7 mmol) des Tosyl-geschützten Triamins hinzu und lässt über Nacht abreagieren. Man quencht mit 3 mL Methanol und destilliert das Lösungsmittel ab. Anschließend wird bei pH <1 (3 N HCl) mit Essigester (3 mal mit ca. 20 mL) ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird mit festem NaOH auf pH = 13 eingestellt und mit Dichlormethan extrahiert. Ein gelbes Öl verbleibt als Produkt.

Ausbeute: 108 mg (0.26 mmol, 15%)

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD, a6032793): δ = 7.24 (m, 15H, CH_{arom}), 3.20 (m, 3H, CH_{alk}), 2.62 (m, 3H, CH_{alk}), 2.52 (m, 3H, CH_{alk}), 2.40-2.15 (m, 6H, CH_{alk}) ppm.

Ligand 2-H_6



2-H_6

137 mg (0.33 mmol) des Triamins werden mit 138 mg (1.0 mmol, 3.0 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd in 10 mL MeOH über Nacht bei Raumtemperatur belassen. Da kein Produkt ausfällt, wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Ether/Dichlormethan (1:1) aufgenommen und in Pentan getropft. Der braungelbe Niederschlag wird gesammelt und mit Pentan gewaschen. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederhohlt. Zurück bleibt das braungelbe Produkt.

Ausbeute: 141 mg (0.18 mmol, 55%)

Schmelzpunkt: 133°C

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a6033045): δ = 13.70 (s, 3H, OH), 8.90 (s, 3H, OH), 7.38 (s, 3H, NCH), 7.19 (dd, J = 7.1, 7.4 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.11 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH_{arom}), 7.03 (d,

J = 7.1 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.77 (dd, J = 7.7, 1.4 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.35 (t, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 5.55 (dd, J = 7.7, 1.4 Hz, 3H, CH_{arom}), 3.37 (m, 3H, CH_{alk}), 2.86 (dd, J = 4.7, 13.7 Hz, 3H, CH_{alk}), 2.78-2.62 (m, 6H, CH_{alk}), 1.27 (m, 3H, CH_{alk}) ppm.

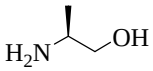
IR (KBr): *v* = 3676.7 (33.6%), 3400.3 (72.7%), 3025.3 (53.1%), 2922.8 (75.9%), 2853.4 (60.6%), 2362.0 (81.2%), 2337.3 (66.8%), 1635.6 (96.8%), 1543.9 (42.2%), 1500.3 (42.3%), 1462.2 (76.5%), 1389.8 (49.9%), 1232.2 (90.9%), 1056.2 (39.7%), 1023.6 (40.7%), 851.1 (43.2%), 737.1 (82.4%), 701.6 (74.8%) cm^{-1}.

MS (EI, 70eV): m/z = 776.6 (M^+), 639.4 ($C_{41}H_{41}N_3O_4^+$), 536.3 ($C_{33}H_{35}N_3O_4^+$), 414.2 ($C_{26}H_{28}N_3O_2^+$).

CHN-Analyse: $C_{48}H_{48}N_4O_6 \cdot 2\ H_2O$ (FG: 812.95 g/mol): ber.: C 70.92%, H 6.45%, N 6.89%; gef.: C 70.83%, H 6.41%, N 6.65%.

(*S*)-Alaninol[63]

Man legt 10.0 g (264 mmol) $LiAlH_4$ in 80 mL abs. THF vor und gibt 16.0 g (180 mmol) (*S*)-Alanin langsam zu. Anschließend lässt man bei Raumtemperatur über Nacht rühren. Nach Abschluss der Reaktion wird mit 5 mL einer 2 N KOH-Lsg. und 5 mL Wasser gequencht. Der feine weiße Rückstand wird abfiltriert und die organische Phase am Rotationsverdampfer eingeengt. Zurück bleibt ein gelbliches Öl als Produkt.

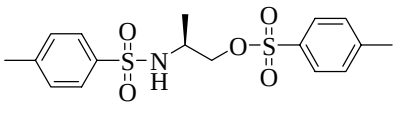


Ausbeute: 6.11 g (81 mmol, 45%)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a7010805): δ = 4.74 (m, 2H, NH), 3.64 – 3.44 (m, 2H, CH_{alk}), 3.18 (dd, J = 10.4, 7.7 Hz, 1H, CH_{alk}), 1.90 (m, 1H, OH), 0.97 (d, J = 5.7 Hz, 1H, CH_{alk}) ppm.

(*S*)-2-(4-Methylphenylsulfonamido)propyl-4-methylphenylsulfonat[41]

Man legt 6.10 g (81.2 mmol) des (*S*)-Alaninol in 150 mL Pyridin vor und gibt bei 0°C 38.1 g (200 mmol) Tosylchlorid über einen Zeitraum von 40 min hinzu. Die Reaktion wird für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und dann auf -78°C abgekühlt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rühren aufgetaut. Es wird auf 40 g Eis gegossen und 10 mL 2 N HCl werden zugegeben. Die wässrige Suspension wird 3 mal mit ca. 20 mL

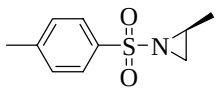


Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 3 mal mit ca. 20 mL einer 2 N Hydrogencarbonatlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird aus Ether/Ethanol (1:1) umkristallisiert, wobei ein farbloses Produkt erhalten wird.

Ausbeute: 9.58 g (25.0 mmol, 30%)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a6112497): δ = 7.66 (d, J = 7.9 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.63 (d, J = 8.2 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.28 (d, J = 7.9 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.21 (d, J = 8.2 Hz, 2H, CH_{arom}), 4.64 (d, J = 7.9 Hz, 1H, NH), 3.82 (dd, J = 10.1, 25.7 Hz, 1H, CH_{alk}), 3.82 (dd, J = 10.1, 26.2 Hz, 1H, CH_{alk}), 2.81 (dd, J = 5.2, 14.3 Hz, 1H, CH_{alk}), 3.47 (m, 1H, CH_{alk}), 2.39 (s, 3H, CH_{alk}), 2.36 (s, 3H, CH_{alk}), 1.01 (d, J = 6.7 Hz, 3H, CH_{alk}) ppm.

(*S*)-2-Methyl-1-tosylaziridin[41]

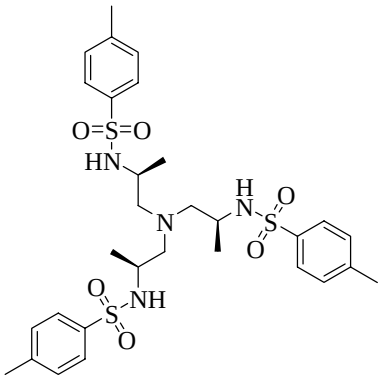


Man legt in einem trockenem Kolben 2.18 g (50.0 mmol) NaH vor und wäscht dreimal mit jeweils 5 mL trockenem Hexan. Dann wird in 10 mL abs. THF suspendiert und es werden 9.58 g (25.0 mmol) Toslyl-geschütztes Alaninol (gelöst in 40 mL) unter Rühren zugetropft. Nach 2.5 h ist die Reaktion abgeschlossen und das restliche NaH wird mit 3 mL Wasser gequencht. Die organische Phase wird abgetrennt. Die wässrige Phase wird 3 mal mit 10 mL Ether extrahiert und dann werden die organischen Phasen vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird über eine kleine Säule (SiO_2, Essigester/Hexan: 1/4) filtriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und ein farbloser Rückstand wird als Produkt erhalten.

Ausbeute: 5.10 g (24.2 mmol, 97%)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a6112912): δ = 7.75 (d, J = 8.1 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.21 (d, J = 8.1 Hz, 2H, CH_{arom}), 2.76 (m, 1H, CH_{alk}), 2.55 (d, J = 6.6 Hz, 1H, CH_{alk}), 2.38 (s, 3H, CH_{alk}), 1.96 (dd, J = 6.0, 10.4 Hz, 1H, CH_{alk}) 1.19 (d, J = 6.0 Hz, 3H, CH_{alk}) ppm.

(*S*,*S*,*S*)-Tris(*N*-Tosyl-2-aminopropyl)amin[41,62]

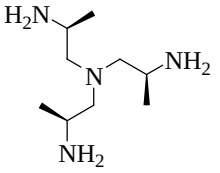


Man löst 5.11 g (24.2 mmol) (*S*)-2-Methyl-1-tosylaziridin in 1.1 mL einer methanolischen 2 N NH_3-Lsg. bei 50°C und lässt es für 3 Tage rühren. Über diesen Zeitraum werden dreimal je 1.0 ml einer 2 N methanolischen NH_3-Lsg. zugegeben. Der entstandene mikrokristalline Niederschlag wird in siedendem MeOH gelöst und für 10 h refluxiert. Dann wird die organische Phase eingeengt und der Niederschlag im Kühlschrank auskristallisiert. Der farblose Feststoff wird in 20 mL Ether suspendiert und für 20 min in ein Ultraschallbad gebracht. Der Ether wird abdekantiert und der Vorgang wird mehrmals wiederhohlt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.51 g (2.3 mmol, 28%)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a6120629): δ = 7.84 (d, J = 8.3 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.22 (d, J = 8.3 Hz, 6H, CH_{arom}), 5.96 (d, J = 5.2 Hz, 3H, NH), 3.64 (m, 3H, CH_{alk}), 2.50 (dd, J = 11.0, 12.9 Hz, 3H, CH_{alk}), 2.37 (s, 9H, CH_{alk}), 2.13 (dd, J = 3.9, 12.9 Hz, 3H, CH_{alk}), 0.95 (d, J = 6.3 Hz, 9H, CH_{alk}) ppm.

(*S*,*S*,*S*)-Tris(2-aminopropyl)amin



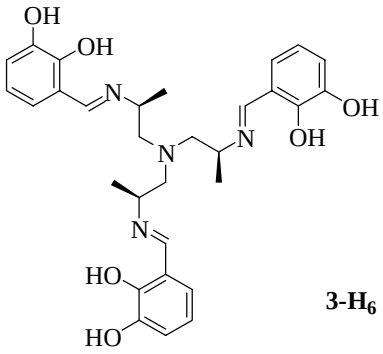
Man legt unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss 0.93 g (7.3 mmol, 3.2 eq) Natrium und 1.10 g (47.8 mmol, 20.8 eq) Naphthalin in 12 mL THF vor und lässt bei 50°C rühren. Nach der Bildung von grünem Natriumnaphthalid gibt man 1.51 g (2.3 mmol) des Tosyl-geschützten Triamins hinzu und lässt über Nacht abreagieren. Dann quencht man mit Methanol und entfernt das Lösungsmittel. Anschließend wird mit 3 N HCl auf pH <1 eingestellt und mit Essigester (3-mal mit ca. 20 mL) ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird mit KOH auf pH = 13 eingestellt und mit Dichlormethan extrahiert. Ein gelbes Öl verbleibt als Produkt.

Ausbeute: 0.40 mg (2.1 mmol, 91%)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a6120833): δ = 3.03 (m, 3H, CH_{alk}), 2.13 (m, 6H, CH_{alk}), 1.58 (m, 6H, NH), 0.93 (d, J = 6.32 Hz, 9H, CH_{alk}) ppm.

Ligand 3-H_6

0.40 g (2.1 mmol) (*S*,*S*,*S*)-Tris(2-aminopropyl)amin werden mit 0.87 g (6.3 mmol, 3.1 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd in 10 mL Dichlormethan gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird solange Ether hinzugegeben bis das braungelbe Produkt ausfällt, das abfiltriert und an der Luft getrocknet wird.



3-H_6

Ausbeute: 0.42 g (0.73 mmol, 35%)

Schmelzpunkt: 235-236 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a6121257): δ = 7.42 (s, 3H, NCH), 6.83 (dd, J = 7.7, 1.4 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.24 (dd, J = 7.9, 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 5.32 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 6H, CH_{arom}), 3.32 (m, 3H, CH_{alk}), 2.58 (m, 6H, CH_{alk}), 1.17 (d, J = 8.2 Hz, 9H, CH_{alk}) ppm.

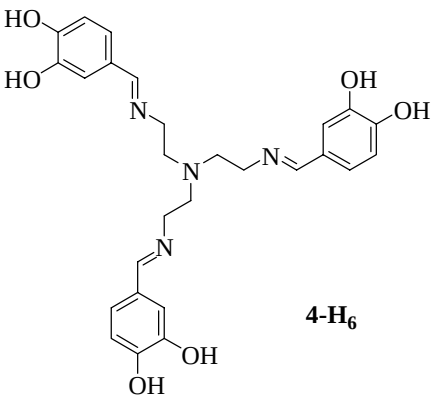
IR (KBr): *v* = 3402.7 (69.3%), 2972.0 (35.8%), 2927.1 (40.0%), 1638.4 (96.8%), 1512.7 (52.1%), 1462.9 (78.3%), 1389.3 (62.9%), 1233.5 (95.5%), 1133.2 (32.0%), 1060.2 (66.3%), 1018.2 (47.0%), 915.7 (30.6%), 858.2 (37.6%), 732.8 (75.3%), 701.6 (74. cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 548.2 (M^+), 384.1 ($C_{21}H_{27}N_3O_4^+$), 262.1 ($C_{14}H_{20}N_3O_2^+$).

CHN-Analyse: $C_{30}H_{36}N_4O_6 \cdot 3.33\ H_2O$ (FG: 572.65 g/mol): ber.: C 59.20%, H 7.07%, N 9.20%; gef.: C 59.19%, H 6.67%, N 9.47%.

Ligand 4-H_6

0.25 g (1.7 mmol) Tris(2-aminoethyl)amin werden mit 0.73 g (5.3 mmol, 3.1 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd in 20 mL MeOH über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mit eiskaltem Methanol gewaschen wird.



4-H_6

Ausbeute: 0.126 g (0.25 mmol, 15%)

Schmelzpunkt: 259°C

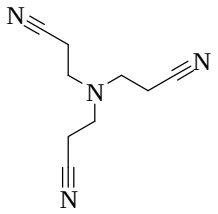
^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD, a7011591) (Gleichgewicht zwischen Imin und Chinomethin)**:** δ = 9.52 (s, 1H, $NH_{chinomethin}$), 7.96 (d, J = 8.1 Hz, 1H, $NCH_{chinomethin}$), 7.71 (s, 2H, NCH), 7.18 (m, 1H, $CH_{arom/chinomethin}$), 7.18 (s, 2H, CH_{arom}), 6.84 (d, J = 8.1 Hz, 1H, $CH_{arom/chinomethin}$), 6.74 (m, 1H, $CH_{arom/chinomethin}$), 6.58 (m, 6H, CH_{arom}), 3.50 (m, 6H, $CH_{alk/beide}$), 2.76 mt, 6H, $CH_{alk/beide}$) ppm.

IR (KBr): *v* = 2820.6 (26.6%), 1652.9 (86.8%), 1597.6 (88.4%), 1502.5 (96.8%), 1430.4 (75.4%), 1330.6 (94.1%), 1283.8 (92.6%), 1118.1 (31.6%), 1019.6 (31.5%), 867.6 (45.1%), 821.6 (86.1%), 582.7 (60.6%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: z/m = 507.2 ($M+H^+$); negativ: z/m = 505.4 ($M-H^-$).

CHN-Analyse: $C_{27}H_{30}N_4O_6 \cdot 2\ H_2O$ (FG: 542.58 g/mol): ber.: C 59.77%, H 6.32%, N 10.33%; gef.: C 59.40%, H 6.63%, N 10.88%.

3,3‘,3‘‘-Nitrilotripropanamin[66]

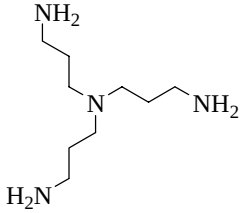


5 mL (76.0 mmol) Acrylonitril werden langsam mit 1.5 mL Ammoniak versetzt (1 h) und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird im Verlauf eines Tages weiterer Ammoniak addiert (5 mal 0.1 mL). Nach weiteren 24 h wird am Rotationsverdampfer eingeengt und im Hochvakuum restliches Lösungsmittel entfernt. Ein farbloser Rückstand verbleibt als Produkt.

Ausbeute: 4.46 g (25.3 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a5101308): δ = 2.48 (t, J = 6.6 Hz, 6H, C_{alk}), 2.92 (t, J = 6.6 Hz, 6H, C_{alk}) ppm.

Tris(3-aminopropyl)amin[66]



Man löst 3.00 g (75.0 mmol) Natriumhydroxid, 10 mL (Fw: 50.06 g/mol) Hydrazinhydrat sowie 7.00 g (40.0 mmol) Trinitril in 70 mL Ethanol. Es wird auf 0°C abgekühlt und 1.81 g (31.0 mmol) Raney-Nickel in Portionen über einen Zeitraum von 3 h hinzugegeben. Nachfolgend wird für 30 min refluxiert und heiß filtriert. Das Filtrat

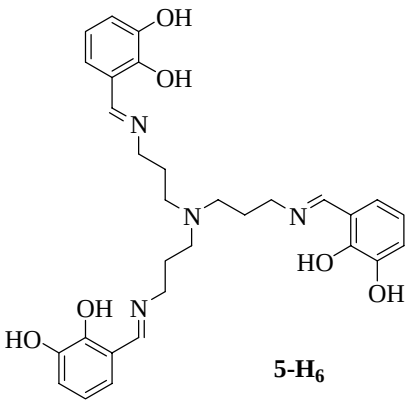
wird mit HCl und NH_3 neutralisiert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und 6 mal durch Destillation mit Cyclohexan (30 mL) azeotrop von Wasser und Hydrazin befreit. Dann wird der Rückstand vakuumdestilliert. Als Produkt fällt eine farblose Flüssigkeit an.

Ausbeute: 3.79 g (20.0 mmol, 50%)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a5111127): δ = 1.45 (s, 6H, NH_2), 1.61 (quin, J = 6.9 Hz, 6H, CH_{alk}), 2.64 (t, J = 6.9 Hz, 6H, CH_{alk}), 2.73 (t, J = 6.9 Hz, 6H, CH_{alk}) ppm.

Ligand 5-H_6

1.00 g (5.31 mmol) Triamin werden mit 2.27 g (10.3 mmol, 3.1 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd in MeOH über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Methanol abdestilliert und der Rückstand mehrmals in heißem Chloroform aufgenommen und abfiltriert. Danach lässt man in Chloroform über Nacht auskristallisieren und filtriert das gelbe Produkt ab.



5-H_6

Ausbeute: 1.80 g (3.30 mmol, 62%)

Schmelzpunkt: 135°C

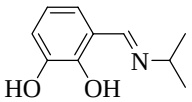
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a5112215): δ = 8.32 (s, 3H, NCH), 6.81 (dd, J = 1.7 Hz, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.78 (dd, J = 1.7, 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.58 (t, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 3.60 (m, 6H, CH_{alk}), 2.60 (m, 6H, CH_{alk}), 1.75 (quin, J = 6.7 Hz, 6H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): ν = 3431.7 (53.1%), 3059.1 (31.7%), 2882.6 (55.7%), 2830.3 (55.0%), 2763.4 (34.3%), 2714.6 (35.4%), 1627.9 (96.8%), 1458.0 (96.1%), 1334.2 (45.0%), 1281.1 (87.1%), 1252.9 (83.1%), 1077.2 (34.3%), 905.0 (33.2%), 831.8 (60.1%), 775.5 (38.9%), 728.5 (81.3%), 609.1 (58.1%), 559.5 (61.8%), 492.0 (75.8%) cm^{-1}.

MS (ESI): m/z = 548.3 (M^+), 372.1 ($C_{20}H_{25}N_3O_4^+$), 234.9 ($C_{13}H_{18}N_2O_2^+$), 191.9 ($C_{10}H_{12}N_2O_2^+$), 123.1 ($C_7H_8O_2^+$).

CHN-Analyse: $C_{30}H_{36}N_4O_6$ (FG: 548.63 g/mol): ber.: C 65.68%, H 6.61%, N 10.21%; gef.: C 65.23%, H 6.56%, N 10.76%.

3-((*E*)-(Isopropylimino)metylbenzol-1,2-diol (6-H_2)[67]


6-H_2

0.5 g (3.6 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd werden in 5 mL Isopropylamin gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die entstandene tiefrote Lösung wird eingeengt und restliches Amin per Hochvakuum abdestilliert. Zurück bleibt als Produkt ein gelbbrauner Feststoff.

Ausbeute: 0.65 g (3.6 mmol, >99%)

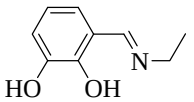
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a6080424): δ = 8.08 (s, 1H, NCH), 6.86 (d, J = 7.4 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.64 (d, J = 7.9 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.49 (dd, J = 7.9, 7.4 Hz, 1H, CH_{arom}), 3.64 (septet, J = 6.4 Hz, 1H, CH_{alk}), 1.31 (d, J = 6.4 Hz, 6H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *v* = 3214.8 (85.2%), 3038.3 (41.7%), 2972.8 (59.1%), 2925.8 (31.1%), 1642.0 (97.2%), 1543.4 (71.5%), 1518.6 (79.1%), 1465.6 (76.1%), 1402.9 (89.7%), 1362.5 (62.4%), 1230.7 (97.3%), 1127.1 (83.7%), 1021.9 (71.8%), 900.9 (47.7%), 862.1 (34.8%), 749.2 (89.7%), 718.3 (80.8%), 490.0 (52.7%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 179.0 (M^+), 137.0 ($C_7H_7NO_2^+$), 136.0 ($C_7H_6NO_2^+$), 109.0 ($C_6H_5O_2^+$).

CHN-Analyse: $C_{10}H_{13}NO_2$ (FG: 179.22 g/mol): ber.: C 67.02%, H 7.31%, N 7.82%; gef.: C 67.29%, H 7.00%, N 7.89%.

3-((*E*)-(Ethylimino)metylbenzol-1,2-diol (7-H_2)[67]


7-H_2

0.5 g (3.6 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd werden in 5 mL Ethylamin gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die entstandene tiefrote Lösung wird eingeengt und restliches Amin im Hochvakuum abdestilliert. Zurück bleibt als Produkt ein tiefbraunschwarzer amorpher Feststoff.

Ausbeute: 0.60 g (2.8 mmol, 77%)

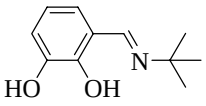
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a6081512): δ = 8.07 (s, 1H, NCH), 6.85 (dd, J = 7.4, 1.4 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.64 (dd, J = 8.2, 1.4 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.49 (dd, J = 8.2, 7.4 Hz, 1H, CH_{arom}), 3.58 (q, J = 7.1 Hz, 2H, CH_{alk}), 1.32 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *v* = 2979.1 (53.8%), 1641.9 (81.7%), 1448.8 (40.7%), 756.0 (96.8%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 165.1 (M^+), 83.0 ($C_5H_7O^+$).

CHN-Analyse: $C_9H_{11}NO_2 \cdot MeOH \cdot H_2O$ (FG: 215.25 g/mol): ber.: C 55.80%, H 7.96%, N 6.51%; gef.: C 55.22%, H 7.13%, N 7.76%.

3-((*E*)-(*tert*-Butylimino)metylbenzol-1,2-diol (8-H_2)[67]



8-H_2

0.5 g (3.6 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd und 0.27 g (3.6 mmol) *tert*-Butylamin werden in 5 mL Methanol gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die entstandene tiefrote Lösung wird eingeengt und restliches Amin im Hochvakuum abdestilliert. Zurück bleibt als Produkt ein gelbbrauner Feststoff.

Ausbeute: 0.70 g (3.1 mmol, 86%)

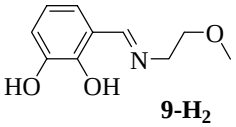
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a6081513): δ = 8.08 (s, 1H, NCH), 6.88 (dd, J = 7.4, 1.7 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.67 (dd, J = 8.2, 1.3 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.46 (dd, J = 7.4, 8.2 Hz, 1H, CH_{arom}), 1.19 (s, 9H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *v* = 2971.1 (80.4%), 2930.9 (44.1%), 1631.7 (96.8%), 1464.5 (42.5%), 1376.5 (78.3%), 1187.0 (89.2%), 741.0 (51.7%) cm^{-1}.

MS (EI, 70eV): m/z = 193.1 (M^+), 137.1 ($C_7H_7NO_2^+$).

CHN-Analyse: $C_{11}H_{15}NO_2 \cdot MeOH$ (FG: 225.28 g/mol): ber.: C 63.98%, H 8.50%, N 6.22%; gef.: C 62.65%, H 8.44%, N 7.78%.

(*E*)-3-((2-Methoxyethylimino)metyl)benzol-1,2-diol (9-H_2)[67]



9-H_2

0.50 g (3.6 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd werden in 5 mL 2-Methoxyethylamin gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die entstandene tiefrote Lösung wird eingeengt und restliches Amin im Hochvakuum abdestilliert. Es wird in Dichlormethan aufgenommen und mit Pentan ausgefällt und abfiltriert. Das Produkt wird als ein braunschwarzer amorpher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.67 g (3.4 mmol, 95%)

Schmelzpunkt: 74 - 77°C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a6110833): δ = 8.14 (s, 1H, NCH), 6.87 (dd, J = 7.7, 1.5 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.69 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.55 (dd, J = 8.0, 7.7 Hz, 1H, CH_{arom}), 3.69 (t, J = 5.5 Hz, 2H, CH_{alk}), 3.59 (t, J = 5.5 Hz, 2H, CH_{alk}), 3.31 (s, 3H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *v* = 3225.1 (61.2%), 2912.0 (43.0%), 2815.4 (28.8%), 1649.7 (96.6%), 1519.1 (77.8%), 1460.0 (72.4%), 1394.1 (68.1%), 1353.2 (63.0%), 1224.7 (96.8%), 1119.3 (48.9%),

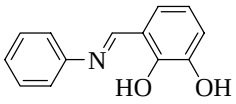
1091.7 (43.9%), 1020.9 (63.8%), 891.8 (68.0%), 732.5 (89.9%), 574.5 (28.1%), 495.8 (34.2%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 195.1 (M^+), 164.0 ($C_9H_{10}NO_2^+$), 150.0 ($C_8H_9NO_2^+$), 137.0 ($C_7H_6O_3^+$), 123.0 ($C_7H_7O_2^+$).

CHN-Analyse: $C_{10}H_{13}NO_3 \cdot 1/3\ H_2O$ (FG: 201.22 g/mol): ber.: C = 59.69%, H = 6.85%, N = 6.96%; gef.: C = 59.61%, H = 6.61%, N = 7.60%.

3-((*E*)-(phenylimino)methylbenzol-1,2-diol (10-H_2)[67]

0.74 g (5.4 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd und 0.50 g (5.4 mmol) Anillin werden in 5 mL Methanol gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus Dichlormethan/Hexan (1/20) umkristallisiert. Zurück verbleibt ein roter Feststoff als Produkt.



10-H_2

Ausbeute: 0.82 g (3.8 mmol, 71%)

Schmelzpunkt: 132-134°C

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a6091421): δ = 8.61 (s, 1H, NCH), 7.48-7.40 (m, 2H, CH_{arom}), 7.34-7.27 (m, 3H, CH_{arom}), 7.05 (dd, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.96 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.82 (dd, J = 7.9, 7.6 Hz, 1H, CH_{arom}) ppm.

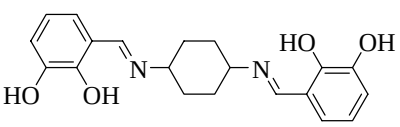
IR (KBr): *v* = 3414.3 (65.9%), 3300.1 (68.4%), 1622.6 (76.4%), 1578.6 (60.4%), 1456.5 (75.8%), 1363.0 (77.2%), 1269.5 (81.2%), 1214.1 (96.8%), 1072.9 (33.9%), 1021.2 (59.0%), 970.3 (36.1%), 865.1 (33.8%), 834.8 (46.7%), 759.8 (47.7%), 727.1 (76.3%), 684.3 (46.3%), 564.0 (58.4%), 524.4 (47.0%), 500.3 (41.4%) cm^{-1}.

MS (EI, 70eV): m/z = 213.0 (M^+).

CHN-Analyse: $C_{13}H_{11}NO_2$ (FG: 213.23 g/mol): ber.: C 73.23%, H 5.20%, N 6.57%; gef.: C 73.69%, H 5.80%, N 6.47%.

3,3-((*E*,*E*)-(Cyclohexyldiimino)dimetylbenzol-1,2-diol (12-H_4)[68]

0.50 g (4.38 mmol) *trans*-Diaminocyclohexan werden mit 1.33 g (9.63 mmol, 2.2 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd in 20 mL MeOH über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt fällt als gelber Feststoff aus, wird abfiltriert und



12-H_4

mit kaltem Methanol gewaschen.

Ausbeute: 1.31 g (3.69 mmol, 84%)

Schmelzpunkt: 133°C

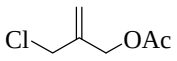
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a6082354): δ = 8.49 (s, 2H, NCH), 6.83 (m, 4H, CH_{arom}), 6.64 (m, 2H, CH_{arom}), 3.34 (m, 2H, CH_{alk}), 2.07 (m, 4H, CH_{alk}), 1.78 (m, 4H, CH_{alk}) ppm.

^{1}H-NMR (300 MHz, d_6-DMSO, a6092017): δ = 8.58 (s, 2H, NCH), 6.87 (dd, J = 7.6, 1.5 Hz, 2H, CH_{arom}), 6.83 (dd, J = 7.6, 1.5 Hz, 2H, CH_{arom}), 6.65 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{arom}), 3.73 (m, 2H, CH_{alk}), 2.50 (q, J = 1.7 Hz, 4H, CH_{alk}), 2.27 (t, J = 1.7 Hz, 4H, CH_{alk}) ppm.

Nach Zugabe von H_2SO_4 erhält man protonierten Ligand aber auch etwas Zersetzungsprodukt (max. 15%-20%).

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a6091293): δ = 12.2 (s, 2H, OH), 9.11 (s, 2H, NCH), 7.87 (m, 2H, OH), 7.40 (dd, J = 7.9, 1.1 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.21 (dd, J = 7.9, 1.1 Hz, 2H, CH_{arom}), 6.90 (t, J = 7.9 Hz, 2H, CH_{arom}), 4.02 (m, 2H, CH_{alk}), 2.17 (m, 4H, CH_{alk}), 1.84 (t, J = 9.6 Hz, 4H, CH_{alk}) ppm.

2-(Chloromethyl)allylacetat[69]

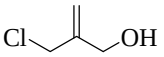


Man mischt Lösungen von 22.1 g (177 mmol) 3-Chloro-2-(chloromethyl)prop-1-en, 17.6 g (179 mmol) Kaliumacetat und 1.70 g (5.0 mmol) Tetrabutylammoniumbromid in je 30 ml Xylol und Wasser. Dann erhitzt man für 1.5 h unter Rückfluss und lässt anschließend abkühlen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase 3 mal mit 25 mL Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird im Vakuum mittels einer Kugelrohrdestille destilliert (70°C/1 mmHg). Das Produkt fällt als farblose Flüssigkeit an.

Ausbeute: 10.8 g (0.072 mol, 40%)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.36 (s, 1H, CH_{alken}), 5.29 (s, 1H, CH_{alken}), 4.70 (s, 2H, CH_{alk}), 4.12 (s, 2H, CH_{alk}), 2.10 (s, 3H, CH_{alk}) ppm.

2-(Chloromethyl)prop-2-en-1-ol

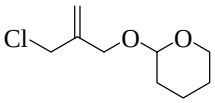


Man löst 4.01 g (27.0 mmol) 2-(Chloromethyl)allylacetat in 20 mL Methanol und gibt 0.5 g Amberlyst 15 hinzu. Es wird für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Ionenaustauscher abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird mittels Destillation in der Kugelrohrdestille gewonnen (Vakuum ca. 5 mmHg und 90°C am Sumpf und Eiskühlung an der Vorlage). Das Produkt fällt als farblose Flüssigkeit an.

Ausbeute: 2.19 g (21.0 mmol, 76%)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.27 (m, 2H, CH_{alken}), 4.27 (s, 2H, CH_{alk}), 4.15 (s, 2H, CH_{alk}), 1.62 (s, 1H, OH) ppm.

2-(2-(Chloromethyl)allyloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran



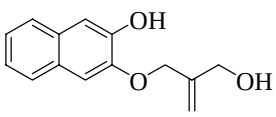
Man löst 2.19 g (21.0 mmol) 2-(Chloromethyl)prop-2-en-1-ol, 2.62 g (32.0 mmol, 1.5 eq) 3,4-Dihydropyran und 53 mg (0.21 mmol, 0.01 eq) Pyridiniumtoluolsulfonat unter Argon in trockenem Dichlormethan. Acnschließend wird 3.5 h gerührt. Nach Reaktionsende wird die Reaktionsmischung auf 25 mL 5% $NaHCO_3$-Lsg. gegossen, die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und im Vakuum eingeengt. Zurück bleibt ein farbloses Öl in ausreichender Reinheit.

Ausbeute: 3.819 g (20.0 mmol, 97%)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.29 (s, 1H, CH_{alken}), 5.27 (s, 1H, CH_{alken}), 4.66 (m, 1H, CH_{alkyl}), 4.34 (d, J = 12.5 Hz, 1H, $CH_{alk/diastereotop}$), 4.13 (s, 2H, CH_{alk}), 4.07 (d, J = 12.5 Hz, 1H, $CH_{alk/diastereotop}$), 3.88 (m, 1H, $CH_{alk/diastereotop}$), 3.53 (m, 1H, $CH_{alk/diastereotop}$), 1.52-1.85 (m, 6H, CH_{alk}) ppm.

3-(2-(Hydroxymethyl)allyloxy)naphthalin-2-ol[70]

1. Schritt:



Man löst 1.27 g (8.6 mmol, 1.3 eq) 2-(2-(Chloromethyl)allyloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran und 1.75 g (6.6 mmol) 2-Natrium-(3-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy))naphthalat in 10 mL abs. DMF und

lässt bei 60°C für 20 Stunden rühren. Das Lösungsmittel wird entfernt und ein bräunliches Öl als Produkt erhalten.

2. Schritt:

Das bräunliche Öl wird in Methanol aufgenommen und 0.5 g Amberlyst 15 werden zugegeben. Anschließend lässt man über Nacht unter Rückfluss kochen und filtriert nach Beendigung der Reaktion den Ionenaustauscher ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (SiO_2, $CHCl_3$/EtOAc: 5/1) gereinigt. Die 2. Fraktion enthält das bräunliche, ölige Produkt.

Ausbeute: 0.64 g (2.6 mmol, 39%)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.65 (m, 2H, CH_{arom}), 7.26-7.34 (m, 3H, CH_{arom}), 7.20 (s, 1H, CH_{arom}), 6.15 (s, 1H, OH), 5.38 (s, 1H, CH_{alken}), 5.35 (d, J = 12.5 Hz, 1H, CH_{alken}), 4.81 (s, 2H, CH_{alk}), 4.34 (d, J = 5.5 Hz, 2H, CH_{alk}), 1.67 (s, J = 5.5 Hz, 1H, OH) ppm.

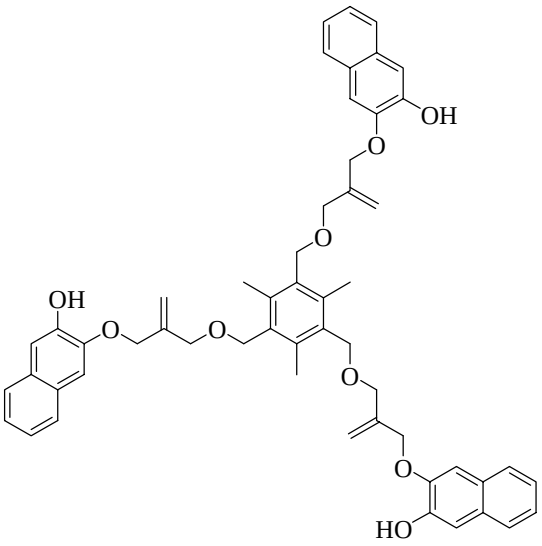
IR ($CHCl_3$): ν = 3415.3 (m), 3057.6 (w) 2930.3 (w), 2873.4 (w), 2360.4 (m), 2342.1 (m), 1658.5 (w), 1631.5 (w), 1603.5 (w), 1511.9 (s), 1483.0 (s), 1459.9 (w), 1415.5 (w), 1380.8 (w), 1261.2 (s), 1216.9 (m), 1166.7 (s), 1111.8 (m), 1062.6 (w), 1010.5 (m), 947.8 (w) 921.8 (w), 857.2 (m), 747.3 (m), 669.2 (w), 650.9 (w) cm^{-1}.

MS (ESI): m/z = 229.2 ($M\text{-}H^-$), 467.4 ($2M\text{-}H+Li^-$), 337.6 ($M\text{-}2H+Na+THP^-$).

CHN-Analyse: $C_{14}H_{14}O_3 \cdot H_2O$ (FG: 248.27 g/mol): ber.: C 67.73%, H 6.50%; gef.: C 67.34%, H 6.75%.

Precursor des Liganden 13-H_6

0.64 g (2.6 mmol) 3-(2-(Hydroxymethyl)allyloxy)naphthalin-2-ol werden in 15 mL trockenem, entgastem DME vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Dann werden 0.27 g (6.2 mmol, 2.2 eq) NaH hinzugegeben. Die Suspension wird für 20 min bei 0°C gerührt und auf RT erwärmt. Anschließend werden 0.37 g (0.9 mmol, 0.33 eq) 1,3,5-Tris(bromomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol hinzugegeben und für 1 h gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Suspension mit 10 mL 5% NH_4Cl-Lsg.



gequencht und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Anschließend wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2, Gradient 100% Chloroform bis zu 40 Vol% Ethylacetat). Die 1. Fraktion enthält das Produkt als bräunlichen, amorphen Feststoff.

Ausbeute: 0.18 g (0.19 mmol, 21%)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.61 (m, 6H, CH_{arom}), 6.28 (m, 6H, CH_{arom}), 7.21 (s, 3H, CH_{arom}), 7.11 (s, 3H, CH_{arom}), 6.16 (s, 3H, OH), 5.31 (s, 3H, CH_{alken}), 5.30 (s, 3H, CH_{alken}), 4.69 (s, 6H, CH_{alk}), 4.50 (s, 6H, CH_{alk}), 4.11 (s, 6H, CH_{benzyl}), 2.37 (s, 9H, CH_{alk}) ppm.

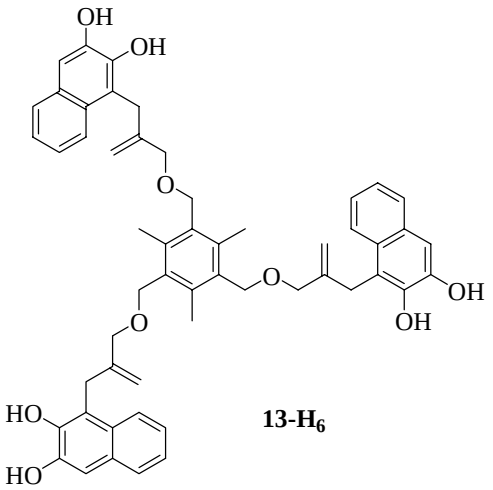
IR ($CHCl_3$): *v* = 3434.6 (s), 3073.0 (m) 2922.6 (m), 2360.4 (s), 2342.1 (m), 1726.0 (w), 1515.8 (w), 1467.6 (s), 1452.1 (s), 1382.7 (s), 1354.7 (m), 1255.4 (s), 1190.8 (m), 1088.6 (s), 1039.4 (s), 913.1 (m), 863.9 (m), 837.0 (m), 777.2 (m), 746.3 (s), 669.2 (w), 650.9 (w) cm^{-1}.

MS (ESI): positive: m/z = 870.0 ($M+Na^+$), 954.0 ($M-H+Na+Rb^+$), 1026 ($M-H+3H_2O+Rb+K^+$); negativ: m/z = 845.7 ($M-H^-$).

CHN-Analyse: $C_{54}H_{54}O_9 \cdot 3.5\ H_2O \cdot 0.5$ AcOEt (FG: 954.11 g/mol): ber.: C 70.50%, H 6.87%; gef.: C 70.31%, H 6.54%.

Ligand 13-H_6

184 mg (0.19 mmol) 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris((2-oxynaphthalin-1-ol)-2-propen-1-yloxymethyl)benzol werden in der trockenem Kugelrohrdestille vorgelegt und unter Vakuum für 2 Stunden auf 160°C erhitzt. Das Produkt wird als bräunlichroter, amorpher Feststoff erhalten.



13-H_6

Ausbeute: 177 mg (0.21 mmol, 95%)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.12 (s, 3H, OH), 7.85 (m, 3H, CH_{arom}), 7.63 (m, 3H, CH_{arom}), 7.30 (m, 6H, CH_{arom}), 7.16 (s, 3H, CH_{arom}), 6.69 (s, 3H, OH), 5.42 (s, 3H, CH_{alken}), 5.26 (s, 3H, CH_{alken}), 4.73 (s, 6H, CH_{alk}), 4.08 (s, 6H, CH_{benzyl}), 3.93 (s, 6H, CH_{alk}), 2.51 (s, 9H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *v* = 3436.1 (s), 2922.6 (m), 2360.4 (s), 2342.1 (m), 1641.1 (w), 1630.5 (w), 1599.7 (w), 1511.9 (m), 1502.3 (w), 1482.0 (m), 1461.8 (m), 1451.2 (m), 1413.6 (m), 1379.8 (m),

1260.3 (s), 1167.7 (m), 1111.8 (m), 1090.6 (m), 922.8 (m), 858.2 (m), 746.3 (m), 669.2 (m), 652.8 (m) cm^{-1}.

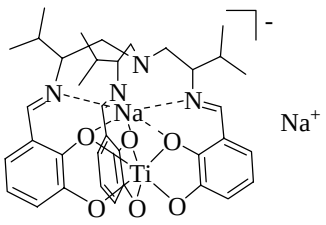
MS (ESI): positiv: m/z = 869.9 ($M+Na^+$), 954.0 ($M-H+Rb+Na^+$); negativ: m/z = 846.2 ($M-H^-$).

CHN-Analyse: $C_{54}H_{54}O_9 \cdot H_2O$ (FG: 865.00 g/mol): ber.: C 74.98%, H 6.53%; gef.: C 75.10%, H 6.58%.

5.3.2 Komplexe

Na[Na(1)Ti]

20.0 mg (0.03 mmol) **1-H_6** werden mit 8.3 mg (0.03 mmol) $TiO(acac)_2$ und 3.4 mg (0.03 mmol) Na_2CO_3 in 30 mL DMF gelöst. Man lässt über Nacht rühren und entfernt das DMF am Rotationsverdampfer. Zurück bleibt ein rotoranges Pulver als Produkt.



Ausbeute: 27.0 mg (0.03 mmol, >99%)

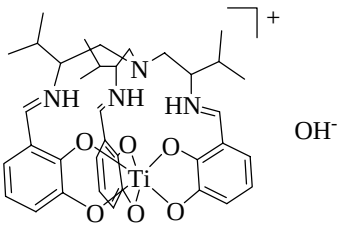
^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a6012656): δ = 8.14 (s, 3H, NCH), 6.51 (dd, J = 7.7, 1.1 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.38 (t, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.18 (dd, J = 7.7, 1.1 Hz, 3H, CH_{arom}), 3.10 (m, 3H, CH_{alk}), 2.89 (m, 3H, CH_{alk}), 2.08 (dd, J = 11.5, 3.6 Hz, 3H, CH_{alk}), 1.57 (m, 3H, CH_{alk}), 0.78 (d, J = 6.7 Hz, 9H, CH_{alk}), 0.75 (d, J = 6.9 Hz, 9H, 3H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *ν* = 3433.9 (89.9%), 2956.3 (75.0%), 2868.2 (62.4%), 1663.6 (96.8%), 1622.8 (93.8%), 1552.1 (39.1%), 1449.4 (96.3%), 1383.9 (82.3%), 1244.1 (93.8%), 1095.9 (38.2%), 1073.3 (40.7%), 865.1 (36.0%), 743.1 (86.7%), 655.8 (69.3%), 565.0 (40.4%), 523.5 (74.7%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 700.7 ($M-Na+2H^+$), 677.7 ($M-2Na+3H^+$); negative: m/z = 676.8 ($M-2Na+2H^-$).

CHN-Analyse: $C_{36}H_{42}N_4O_6TiNa_2 \cdot DMF \cdot 4\ H_2O$ (FG: 865.74 g/mol): ber.: C = 54.11%, H = 6.64%, N = 8.09%; gef.: C = 54.17%, H = 6.42%, N = 8.88%.

[H_3(1)Ti]OH



25.0 mg (0.04 mmol) **1-H_6** werden mit 10.0 mg (0.04 mmol) $TiO(acac)_2$ und 5.5 mg (0.04 mmol) K_2CO_3 in 30 mL DMF gelöst. Man lässt über Nacht rühren und entfernt das DMF am Rotationsverdampfer. Zurück bleibt ein rotoranges Pulver als Produkt.

Ausbeute: 33.0 mg (0.04 mmol, >99%)

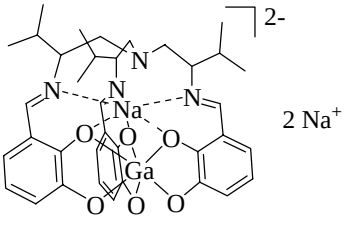
^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a6020849): δ = 11.95 (m, 3H, NH), 9.04 (d, J = 14.6 Hz, 3H, NCH), 6.98 (d, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.72 (t, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.66 (d, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 4.30 (m, 3H, CH_{alk}), 2.85 (m, 3H, CH_{alk}), 2.40 (m, 3H, CH_{alk}), 2.00 (m, 3H, CH_{alk}), 0.81 (brd, J = 6.3 Hz, 18H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *v* = 3425.5 (83.9), 2956.1 (83.3), 2873.3 (56.1), 1648.2 (96.8), 1549.2 (37.2), 1486.7 (80.9), 1385.6 (79.7), 1250.5 (95.3), 1216.3 (93.3), 1084.7 (35.9), 1053.5 (30.3), 966.9 (78.2), 782.7 (34.6), 742.0 (83.0), 668.2 (31.7), 611.0 (65.2), 504.0 (68.6) cm^{-1}.

MS (ESI): negativ: m/z = 675.6 (M-O-3H^-), 1351.6 (2M-2O-5H^-).

CHN-Analyse: $C_{36}H_{46}N_4O_7Ti \cdot K_2CO_3$ (ist für die Herstellung nötig und weist eine dem Komplex ähnliche Löslichkeit auf, so dass es nicht erfolgreich abgetrennt werden konnte) (FG: 832.85 g/mol): ber.: C 52.23%, H 5.69%, N 6.58%; gef.: C 52.84%, H 5.73%, N 7.03%.

Na_2[Na(1)Ga]



30.0 mg (0.05 mmol) **1-H_6** werden mit 17.0 mg (0.05 mmol) $Ga(acac)_3$ und 5.7 mg (0.15 mmol) NaOH in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein rotoranges Pulver als Produkt erhalten.

Ausbeute: 44.0 g (0.05 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a6030212): δ = 7.89 (sbr, 3H, NCH), 6.06 (d, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.02 (d, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 5.91 (t, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 2.90 (m, 3H, CH_{alk}), 2.77 (t, J = 11.5 Hz, 3H, CH_{alk}), 1.91 (m, 3H, CH_{alk}), 1.43 (m, 3H, CH_{alk}), 0.76 (d, J = 6.6 Hz, 9H, CH_{alk}), 0.69 (d, J = 6.9 Hz, 9H, 3H, CH_{alk}) ppm.

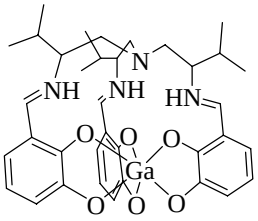
IR (KBr): *v* = 3428.9 (71.6%), 2956.0 (72.9%), 2872.3 (59.7%), 2826.2 (60.5%), 2298.2 (43.7%), 1664.5 (94.9%), 1622.7 (95.3%), 1458.5 (96.8%), 1386.5 (79.0%), 1247.2 (92.4%), 1055.3 (40.9%), 867.8 (38.2%), 738.5 (82.7%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 721.5 ($M-2Na+3H^+$), 743.4 ($M-Na+2H^+$), 1421.2 ($2M-5Na+6H^+$), 1465.2 ($2M-3Na+4H^+$); negativ: m/z = 632.1 (Lig^-), 697.8 ($M-3Na+2H^-$), 719.8 ($M-2Na+H^-$), 1395.2 ($2M-6Na+5H^-$), 1419.2 ($M-5Na+4H^-$).

CHN-Analyse: $C_{36}H_{42}N_4O_6GaNa_3 \cdot DMF \cdot 5\ H_2O$ (FG: 928.60 g/mol): ber.: C 50.44%, H 6.40%, N 7.54%; gef.: C 50.21%, H 6.41%, N 7.49%.

[H_3(1)Ga]

30.0 mg (0.05 mmol) **1-H_6** werden mit 17.0 mg (0.05 mmol) $Ga(acac)_3$ in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein rotoranges Pulver als Produkt erhalten.



Ausbeute: 44.0 mg (0.05 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a6021629): δ = 12.53 (dd, J = 13.5, 11.1 Hz, 3H, NH), 8.62 (d, J = 13.5 Hz, 3H, NCH), 6.40 (m, 6H, CH_{arom}), 6.33 (m, 3H, CH_{arom}), 4.05 (m, 3H, $CH_{alk,\ diastereotop}$), 2.65 (dd, J = 13.5, 11.1 Hz, 3H, $CH_{alk,diastereotop}$), 2.11 (m, 3H, CH_{alk}), 1.78 (m, 3H, CH_{alk}), 0.80 (d, J = 6.6 Hz, 9H, CH_{alk}), 0.68 (d, J = 6.6 Hz, 9H, CH_{alk}) ppm.

^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O, a6022447): δ = 8.43 (s, 3H, NCH), 6.40 (d, J = 7.2 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.33 (d, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.44 (t, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 3.85 (m, 3H, $CH_{alk,diastereotop}$), 2.62 (t, J = 12.2 Hz, 3H, $CH_{alk,diastereotop}$), 2.25 (m, 3H, CH_{alk}), 1.65 (m, 3H, CH_{alk}), 0.68 (d, J = 6.9 Hz, 9H, CH_{alk}), 0.53 (d, J = 6.9 Hz, 9H, CH_{alk}) ppm.

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD, a6021606): δ = 8.46 (s, 3H, NCH), 6.74 (dd, J = 7.4, 1.1 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.54 (dd, J = 8.2, 0.9 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.44 (apt, J = 7.8 Hz, 3H, CH_{arom}), 3.95 (m, 3H, $CH_{alk/diastereotop}$), 2.86 (t, J = 12.1 Hz, 3H, $CH_{alk/diastereotop}$), 2.31 (dd, J = 12.5, 5.6 Hz, 3H, $CH_{alk/diastereotop}$), 1.84 (m, 3H, CH_{alk}), 0.89 (d, J = 6.9 Hz, 9H, CH_{alk}), 0.76 (d, J = 6.9 Hz, 9H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *v* = 3431.7 (69.5), 2957.9 (60.6), 2868.0 (45.6), 1665.0 (93.0), 1631.2 (96.9), 1496.0 (87.0), 1383.8 (80.6), 1325.2 (32.9), 1249.7 (82.4), 1089.1 (41.9), 1021.0 (38.2), 873.4 (58.8), 733.5 (78.6), 593.1 (42.1), 555.5 (43.8) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 699.6 ($M+H^+$), 721.5 ($M+Na^+$), 1399.5 ($2M+H^+$), 1421.4 ($2M+Na^+$); negativ: m/z = 697.9 ($M-H^-$).

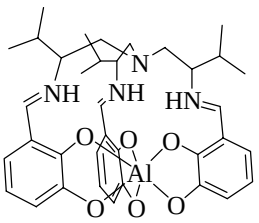
CHN-Analyse: $C_{36}H_{45}N_4O_6Ga \cdot 3\ DMF \cdot H_2O$ (FG: 936.79 g/mol): ber.: C 57.70%, H 7.32%, N 10.47%; gef.: C 57.94%, H 7.15%, N 10.21%.

Kristallstrukturanalyse H_3[(**3**)Ga]: Molekülformel $C_{36}H_{45}GaN_4O_6 * 3\ C_3H_7NO$, M = 918.77, orange Kristalle 0.40 x 0.04 x 0.03 mm, a = 12.216(1), c = 19.119(1)Å, γ =120°, V = 2470.9(3) $Å^3$, ρ_{ber} = 1.235 g cm^{-3}, μ= 0.614 mm^{-1}, empirische Absorptionskorrektur (0.791 ≤ T ≤ 0.982), Z = 2, hexagonal, Raumgruppe $P6_3$ (No. 173), λ= 0.71073 Å, T = 198 K, ω und φ Scans, 10869 Reflexe wurden gesammelt (±h, ±k, ±l), [(sinθ)/λ] = 0.62 $Å^{-1}$, 3070 unabhängige (R_{int} = 0.039) und 2581 beoachtete Reflexe [$I \geq 2\ \sigma(I)$], 194 Verfeinerungsparameter, R = 0.051, wR^2 = 0.082, Flack Parameter 0.01(2), maximale Restelektronendichte 0.44 (-0.30) e $Å^{-3}$, das Wasserstoffatom am N18 wurde per Fourier map ermittelt, die restlichen wurden berechnet und als „riding atoms" verfeinert.

Die kristallographischen Daten (*CCDC 628295*) sind frei erhältlich unter *www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html*

[H_3(1)Ga]

30.0 mg (0.05 mmol) **1-H_6** werden mit 15.0 mg (0.05 mmol) $Al(acac)_3$ und 5.7 mg (0.1420 mmol) NaOH in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein rotoranges Pulver als Produkt erhalten, das mit etwas kaltem Methanol gewaschen wird.



Ausbeute: 36.0 mg (0.05 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a6030189): δ =12.50 (m, 3H, NH), 8.59 (d, J = 13.6 Hz, 3H, NCH), 6.32 (m, 9H, CH_{arom}), 4.00 (m, 3H, CH_{alk}), 2.65 (m, 3H, CH_{alk}), 2.10 (m, 3H, CH_{alk}), 1.75 (m, 3H, CH_{alk}), 0.76 (d, J = 6.7 Hz, 9H, CH_{alk}), 0.64 (d, J = 6.7 Hz, 9H, 3H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): v = 3428.1 (87.1%), 2960.8 (65.5%), 2873.8 (43.5%), 1639.4 (96.8%), 1523.1 (70.3), 1457.7 (55.1%), 1389.7 (82.9%), 1259.4 (88.8%), 1025.4 (57.0%), 874.3 (42.9%), 737.5 (75.2%), 617.4 (42.3%), 576.3 (43.5%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 655.6 ($LigH_6Na^+$), 679.6 ($M+Na^+$), 696.5 ($M+K^+$), 701.5 ($M-H+2Na^+$); negativ: m/z = 632.0 (Lig^-), 677.8 ($M-H^-$).

CHN-Analyse: $C_{36}H_{45}N_4O_6Al \cdot 1.5\ H_2O \cdot 2\ NaOH$ (ist für die Herstellung nötig und weist eine dem Komplex ähnliche Löslichkeit auf, so dass es nicht erfolgreich abgetrennt werden konnte) (FG: 763.77 g/mol): ber.: C 56.22%, H 6.20%, N 7.49%; gef.: C 56.13%, H 6.51%, N 6.85%.

Alternative:

30.0 mg (0.05 mmol) **1-H_6** werden mit 15.0 mg (0.05 mmol) $Al(acac)_3$ und 5.0 mg (0.15 mmol) KOH in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein rotoranges Pulver als Produkt erhalten, das mit etwas kaltem Methanol gewaschen wird.

Ausbeute: 36.0 mg (0.05 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a6030913): δ =12.50 (dd, J = 13.6, 11.0 Hz, 3H, NH), 8.57 (d, J = 13.6 Hz, 3H, NCH), 6.29 (m, 9H, CH_{arom}), 4.00 (m, 3H, CH_{alk}), 2.65 (m, 3H, CH_{alk}), 2.16 (dd, J = 12.4, 5.4 Hz, 3H, CH_{alk}), 1.71 (m, 3H, CH_{alk}), 0.74 (d, J = 6.9 Hz, 9H, CH_{alk}), 0.62 (d, J = 6.9 Hz, 9H, 3H, CH_{alk}) ppm.

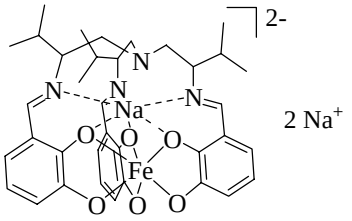
IR (KBr): ν = 3779.0 (54.6%), 3429.6 (67.0%), 2955.8 (89.9%), 1739.7 (59.1%), 1642.6 (96.8%), 1516.2 (86.2), 1460.4 (86.7%), 1389.5 (96.2%), 1222.1 (96.1%), 1023.4 (62.1%), 861.2 (42.9%), 737.4 (85.9%), 623.9 (53.6%), 576.4 (44.9%) cm^{-1}.

MS (ESI): postiv: m/z = 657.7 ($M+H^+$), 679.6 ($M+Na^+$), 695.5 ($M+K^+$), 1335.4 ($2M+Na^+$), 1335.4 ($2M+K^+$); negativ: m/z = 631.6 (Lig^-), 655.5 ($M-H^-$), 677.8 ($M-2H+Na^-$).

CHN-Analyse: $C_{36}H_{45}N_4O_6Al \cdot 0.5$ DMF $\cdot$ $H_2O \cdot$ KOH (ist für die Herstellung nötig und weist eine dem Komplex ähnliche Löslichkeit auf, so dass es nicht erfolgreich abgetrennt werden konnte) (FG: 767.42 g/mol): ber.: C 58.69%, H 6.76%, N 8.21%; gef.: C 58.70%, H 6.70%, N 7.42%.

Na_2[Na(1)Fe]

30.0 mg (0.05 mmol) **1-H_6** werden mit 13.0 mg (0.05 mmol) $FeCl_3$ und 8.0 mg (0.15 mmol) Na_2CO_3 in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein dunkles violettes Pulver als Produkt erhalten.



Ausbeute: 50.0 mg (0.05 mmol, >99%)

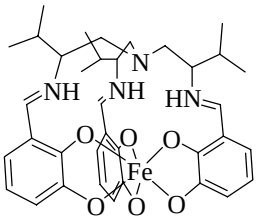
IR (KBr): *v* = 3445.6 (40.1%), 2958.2 (54.6%), 2867.6 (38.1%), 1640.8 (96.8%), 1538.1 (54.3%), 1488.7 (85.1%), 1383.4 (51.3%), 1249.4 (94.2%), 1219.7 (93.3%),1032.1 (47.9%), 860.3 (46.4%), 736.9 (84.6%), 512.3 (47.8) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 706.7 ($M-2Na+2H^+$), 729.1 ($M-Na+H^+$); negativ m/z = 705.4 ($M-2Na^-$), 727.9 ($M-Na^-$), 1414.6 ($2M-4Na+3H^-$).

CHN-Analyse: $C_{36}H_{42}N_4O_6FeNa_3$ · DMF · 9 H_2O · NaCl (FG: 1044.23 g/mol): ber.: C 44.81%, H 6.46%, N 6.70%; gef.: C 44.93%, H 6.18%, N 6.80%.

[H_3(1)Fe]

30.0 mg (0.05 mmol) **1-H_6** werden mit 17.0 mg (0.05 mmol) $Fe(acac)_3$ in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein dunkles violettes Pulver als Produkt erhalten.



Ausbeute: 40.0 mg (0.05 mmol, >99%)

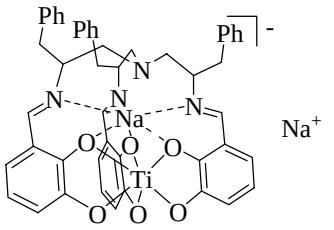
IR (KBr): *v* = 3426.7 (78.8%), 2961.5 (73.4%), 2875.7 (55.1%), 2363.4 (45.3%), 2342.4 (34.3%), 1719.6 (78.2%), 1631.2 (96.8%), 1491.5 (85.5%), 1381.2 (90.9%), 1325.3 (40.3%), 1241.9 (94.6%), 1147.5 (58.8%), 1147.5 (58.8%), 1078.9 (64.7%), 1025.7 (62.2%), 869.0 (63.7%), 737.5 (72.3%), 598.2 (46.9%), 535.7 (69.1%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 686.5 ($M+H^+$), 708.5 ($M+Na^+$), 1371.4 ($2M+H^+$), 1393.2 ($2M^+$); negativ m/z = 684.7 ($M-H^-$), 1369.4 ($2M-H^-$).

CHN-Analyse: $C_{36}H_{45}N_4O_6Fe$ · DMF · 5 H_2O (FG: 848.78 g/mol): ber.: C 58.94%, H 7.10%, N 8.81%; gef.: C 58.83%, H 7.15%, N 8.46%.

Na[Na(2)Ti]

30.0 mg (0.04 mmol) **2-H_6** werden mit 10.0 mg (0.04 mmol) $TiO(acac)_2$ und 4.1 mg (0.04 mmol) Na_2CO_3 in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein rotoranges Pulver als Produkt erhalten.



Ausbeute: 43.0 mg (0.04 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a6041222): δ = 7.84 (s, 3H, NCH), 7.27-7.18 (m, 15H, CH_{arom}), 6.37 (t, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.23 (dd, J = 7.7, 1.1 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.19 (dd, J = 7.7, 1.1 Hz, 3H, CH_{arom}), 3.80 (m, 3H, CH_{alk}), 3.38 (m, 3H, CH_{alk}), 2.68 (m, 3H, CH_{alk}), 2.34 (m, 3H, CH_{alk}), 1.94 (m, 3H, CH_{alk}) ppm.

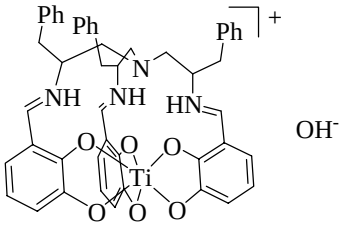
IR (KBr): *v* = 3852.6 (76.5%), 3743.5 (82.5%), 3677.3 (33.2%), 3618.4 (31.5%), 3424.4 (40.5), 2360.8 (100.0%), 2339.6 (99.8%), 1659.3 (96.8%), 1552.9 (74.6%), 1452.0 (87.5%), 1250.1 (82.9%), 1080.4 (48.6%), 874.9 (35.0%), 746.7 (62.1%), 664.2 (70.5%), 523.5 (54.3%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv m/z = 887.6 ($M+Na^+$); negativ m/z = 819.6 ($M-2Na+H^-$), 841.5 ($M-Na^-$).

CHN-Analyse: $C_{48}H_{42}N_4O_6TiNa_2 \cdot 3.5$ DMF (FG: 1120.55 g/mol): ber.: C 65.32%, H 5.27%, N 7.47%; gef.: C 65.09%, H 5.18%, N 7.76%.

[H_3(2)Ti]OH

30.0 mg (0.04 mmol) **2-H_6** werden mit 10.0 mg (0.04 mmol) $TiO(acac)_2$ und 5.3 mg (0.04 mmol) K_2CO_3 in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein rotoranges Pulver als Produkt erhalten.



Ausbeute: 41.0 mg (0.04 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a60412246): δ = 12.00 (m, 3H, NH), 8.56 (d, J = 15.1 Hz, 3H, NCH), 7.30-7.15 (m, 15H, CH_{arom}), 6.80 (d, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.66 (t, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.58 (d, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 4.45 (m, 3H, CH_{alk}), 3.10 (m, 3H, CH_{alk}), 3.05 (m, 3H, CH_{alk}), 3.0 (m, 3H, CH_{alk}), 1.93 (m, 3H, CH_{alk}) ppm.

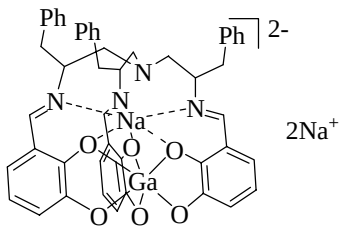
IR (KBr): *v* = 3851.9 (85.1%), 3743.4 (89.9%), 3674.4 (46.9%), 3620.9 (51.0%), 2360.9 (100.0%), 1648.4 (96.8%), 1546.5 (91.3%), 1459.0 (88.7%), 1244.9 (92.1%), 1024.5 (48.2%), 744.9 (64.5%), 670.2 (56.1%), 509.0 (39.7%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 821.6 ($M\text{-}OH^+$); negativ m/z = 819.8 ($M\text{-}O\text{-}3H^-$), 841.7 ($M\text{-}O\text{-}4H\text{+}Na^-$).

CHN-Analyse: $C_{48}H_{46}N_4O_7Ti \cdot 4\ H_2O \cdot 2$ KOH (ist für die Herstellung nötig und weist eine dem Komplex ähnliche Löslichkeit auf, so dass es nicht erfolgreich abgetrennt werden konnte) (FG: 1059.07 g/mol): ber.: C 55.38%, H 5.62%, N 5.38%; gef.: C 55.41%, H 5.37%, N 6.06%.

Na_2[Na(2)Ga]

20.0 mg (0.03 mmol) **2-H_6** werden mit 9.0 mg (0.03 mmol) $Ga(acac)_3$ und 3.0 mg (0.09 mmol) NaOH in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein rotoranges Pulver als Produkt erhalten.



Ausbeute: 25.0 mg (0.03 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a7011588): δ = 7.69 (s, 3H, NCH), 7.20 (m, 15H, CH_{arom}), 6.16 (d, J = 7.2 Hz, 3H, CH_{arom}), 5.97 (dd, J = 7.2, 7.9 Hz, 3H, CH_{arom}), 5.85 (d, J = 7.9 Hz, 3H, CH_{arom}), 3.55 (m, 3H, CH_{alk}), 2.82 (t, J = 11.4 Hz, 3H, CH_{alk}), 2.52 (m, 3H, CH_{alk}), 1.79 (d, J = 11.4 Hz, 3H, CH_{alk}) ppm.

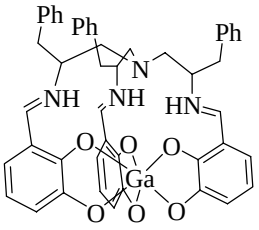
IR (KBr): *v* = 3459.2 (84.6%), 1612.5 (87.5%), 1452.8 (96.8%), 1248.2 (42.0%), 1208.7 (31.9%), 880.2 (45.9%), 745.1 (45.1%), 701.1 (33.2%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 865.4 ($M\text{+}Na^+$), 743.4 ($M\text{+}H^+$); negativ: m/z = 863.5 ($M\text{-}2Na\text{+}H^-$), 841.6 ($M\text{-}3Na\text{+}2H^-$).

CHN-Analyse: $C_{48}H_{42}N_4O_6GaNa_3 \cdot 4\ H_2O$ (FG: 981.62 g/mol): ber.: C 58.73%, H 5.13%, N 5.71%; gef.: C 58.59%, H 5.22%, N 5.93%.

[H_3(2)Ga]

30.0 mg (0.04 mmol) **2-H_6** werden mit 14.0 mg (0.04 mmol) $Ga(acac)_3$ in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein rotoranges Pulver als Produkt erhalten.



Ausbeute: 38.0 mg (0.04 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a6040635): δ = 12.6 (m, 3H, NH), 8.1 (m, 3H, NCH), 7.22 (m, 15H, CH_{arom}), 6.33 (m, 6H, CH_{arom}), 6.18 (m, 3H, CH_{arom}), 4.2 (m, 3H, CH_{alk}), 3.3 (m, 3H, CH_{alk}), 2.95 (m, 3H, CH_{alk}), 2.4 (m, 3H, CH_{alk}), 2.05 (m, 3H, CH_{alk}) ppm.

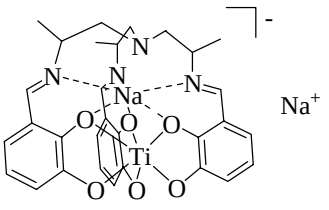
IR (KBr): *v* = 3426.3 (70.1%), 3040.6 (32.9%), 2933.3 (32.6%), 2361.3 (98.4%), 2337.2 (95.1%), 1636.9 (96.9%), 1493.9 (85.0%), 1378.9 (59.5), 1240.9 (90.9), 1066.8 (50.0%), 857.0 (48.4%), 737.8 (72.9) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 843.5 ($M+H^+$), 865.4 ($M+Na^+$); negativ: m/z = 842.0 ($M-H^-$), 1685.2 ($2M-H^-$).

CHN-Analyse: $C_{48}H_{45}N_4O_6Ga \cdot DMF \cdot 4\ H_2O$ (FG: 988.77 g/mol): ber.: C 61.95%, H 6.12%, N 7.08%; gef.: C 61.98%, H 6.00%, N 6.99%.

Na[Na(3)Ti]

20.0 mg (0.04 mmol) **3-H_6** werden mit 9.6 mg (0.04 mmol) $TiO(acac)_2$ und 3.0 mg (0.08 mmol) NaOH in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein rotoranges Pulver als Produkt erhalten.



Ausbeute: 28.0 mg (0.04 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a7010817): δ = 8.24 (s, 3H, NCH), 6.56 (dd, J = 7.9, 1.2 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.44 (dd, J = 7.9, 7.4 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.23 (dd, J = 7.4, 1.2 Hz, 3H, CH_{arom}), 3.90 (m, 3H, CH_{alk}), 2.88 (dd, J = 12.1, 11.6 Hz, 3H, CH_{alk}), 2.20 (m, 3H, CH_{alk}), 1.17 (d, J = 6.2 Hz, 9H, CH_{alk}) ppm.

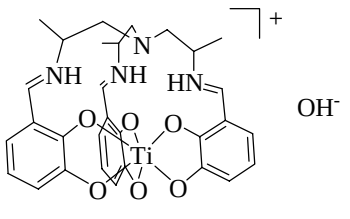
IR (KBr): *v* = 3438.8 (96.9%), 2932.8 (35.1%), 1655.5 (92.3%), 1449.2 (86.6%), 1383.0 (60.2%), 1248.0 (96.3%), 1053.9 (54.1%), 748.8 (86.1%), 646.7 (73.8%), 564.6 (47.0%), 517.0 (75.6%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 593.3 ($M-2Na+3H^+$); negativ: m/z = 613.5 ($M-Na^-$), 591.6 ($M-2Na+H^-$).

CHN-Analyse: $C_{30}H_{32}N_4O_6TiNa_2 \cdot DMF \cdot 3.5\ H_2O$ (FG: 772.58 g/mol): ber.: C 51.30%, H 5.74%, N 9.06%; gef.: C 51.30%, H 6.02%, N 8.81%.

[H_3(3)Ti]OH

20.0 mg (0.04 mmol) **3-H_6** werden mit 9.6 mg (0.04 mmol) $TiO(acac)_2$ in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein gelboranges Pulver als Produkt erhalten. Das Produkt liegt aufgrund seiner Basizität nur als Wasseraddukt vor.



Ausbeute: 29.0 mg (inkl. Lösungsmittel, 0.04 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a6122103): δ = 12.56 (d, J = 12.4 Hz, 3H, NH), 8.88 (d, J = 15.0 Hz, 3H, CH_{arom}), 7.13 (d, J = 7.8 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.75 (dd, J = 7.8, 7.3 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.67 (d, J = 7.3 Hz, 3H, CH_{arom}), 4.45 (m, 3H, CH_{alk}), 3.3 (verdeckt durch das Signal des Lösungsmittel m, 3H, CH_{alk}), 2.21 (m, 3H, CH_{alk}), 1.50 (d, J = 6.4 Hz, 9H, CH_{alk}) ppm.

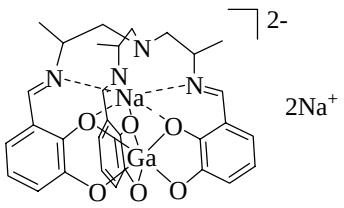
IR (KBr): *v* = 3428.4 (86.8%), 2971.1 (22.2%), 2930.3 (19.1%), 1647.8 (96.8%), 1545.1 (28.1%), 1489.8 (74.2%), 1449. 4 (73.8%), 1387.2 (47.8%), 1252.8 (95.5%), 1057.0 (46.2%), 856.9 (27.3%), 785.4 (44.3%), 745.5 (89.1%), 664.2 (27.1%), 624.4 (40.2%), 500.6 (64.3%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 593.4 ($M+H^+$); negativ: m/z = 613.4 ($M-2H+Na^-$).

CHN-Analyse: $C_{30}H_{32}N_4O_6Ga \cdot 2\ DMF \cdot 3\ H_2O$ (FG: 792.70 g/mol): ber.: C 54.55%, H 6.61%, N 10.60%; gef.: C 55.49%, H 6.65%, N 10.56%.

Na_2[Na(3)Ga]

20.0 mg (0.04 mmol) **3-H_6** werden mit 13.4 mg (0.04 mmol) $Ga(acac)_3$ und 4.5 g (0.12 mmol) NaOH in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein gelboranges Pulver als Produkt erhalten.



Ausbeute: 29.0 mg (0.04 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a6121442): δ = 8.13 (s, 3H, NCH), 6.26 (d, J = 6.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.18 (d, J = 7.9 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.08 (dd, J = 7.9, 6.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 3.64 (m, 3H, CH_{alk}), 2.83 (dd, J = 11.6 Hz, 3H, CH_{alk}, teilweise verdeckt durch Lösungsmittel), 2.03 (m, 3H, CH_{alk}), 1.10 (d, J = 6.4 Hz, 9H, CH_{alk}) ppm.

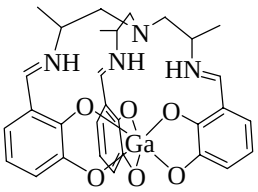
IR (KBr): *v* = 3435.1 (96.8%), 1658.9 (88.5%), 1457.1 (92.5%), 1397.7 (81.2%), 1254.1 (88.4%), 1058.7 (39.1%), 1017.1 (31.3%), 874.4 (35.9%), 742.8 (71.5%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 659.2 ($M-Na+2H^+$), 637.3 ($M-2Na+3H^+$); negativ: m/z = 635.6 ($M-2Na+H^-$), 613.6 ($M-3Na+2H^-$).

CHN-Analyse: $C_{30}H_{30}N_4O_6GaNa_3 \cdot 6\ H_2O$ (FG: 789.37 g/mol): ber.: C 45.65%, H 5.36%, N 7.10%; gef.: C 45.20%, H 5.36%, N 6.79%.

[H_3(3)Ga]

20.0 mg (0.04 mmol) **3-H_6** werden mit 13.4 mg (0.04 mmol) $Ga(acac)_3$ in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein rotoranges Pulver als Produkt erhalten.



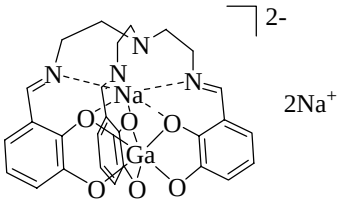
Ausbeute: 36.0 mg (0.04 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a6121442): δ = 13.29 (d, J = 14.0 Hz, 3H, NH), 8.49 (d, J = 14.0 Hz, 3H, NCH), 6.49 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.37 (dd, J = 7.1, 1.4 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.32 (dd, J = 8.0, 7.1 Hz, 3H, CH_{arom}), 4.17 (m, 3H, CH_{alk}), 2.93 (m, 3H, CH_{alk}), 2.09 (d, J = 12.4 Hz, 3H, CH_{alk}), 1.36 (d, J = 6.6 Hz, 3H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *v* = 3429.1 (89.6%), 2928.6 (46.2%), 1645.1 (96.8%), 1495.6 (87.3%), 1385.2 (56.5%), 1329.9 (33.2%), 1252.5 (89.2%), 1127.4 (33.3%), 1094.9 (33.4%), 1045.3 (45.7%), 862.7 (50.3%), 740.6 (77.3%), 623.4 (39.6%), 495.4 (30.4%) cm^{-1}.
MS (ESI): positive: m/z = 615.4 ($M+H^+$), 637.3 ($M+Na^+$), 653.2 ($M+K^+$).
CHN-Analyse: $C_{30}H_{33}N_4O_6Ga \cdot 3\ DMF \cdot 3\ H_2O$ (FG: 978.73 g/mol): ber.: C 54.12%, H 6.93%, N 9.47%; gef.: C 54.13%, H 6.43%, N 9.51%.

Na_2[Na(3)Ga]

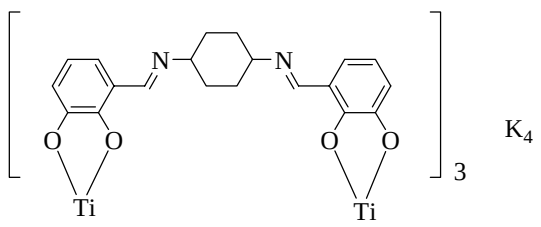
30.0 mg (0.06 mmol) **TRENcim** werden mit 22.0 mg (0.06 mmol) $Ga(acac)_3$ und 7.0 mg (0.18 mmol) NaOH in 30 mL DMF gelöst. Dann lässt man über Nacht rühren. Nach Entfernen des DMF am Rotationsverdampfer wird ein rotoranges Pulver als Produkt erhalten.



Ausbeute: 59.0 mg (0.06 mmol, >99%)
^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a7011420): δ = 7.99 (s, 3H, NCH), 6.20 (d, J = 6.3 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.10 (d, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.00 (dd, J = 7.7, 6.3 Hz, 3H, CH_{arom}), 1.60 (m, 12H, CH_{alk}) ppm.
IR (KBr): *v* = 3423.3 (83.0%), 1662.6 (95.3%), 1586.3 (85.5%), 1457.1 (96.8%), 1255.2 (96.3%), 1212.0 (93.7%), 1098.3 (25.5%), 864.8 (51.1%), 783.8 (30.4%), 739.1 (83.7%), 657.3 (43.1%) cm^{-1}.
MS (ESI): positiv: m/z = 595.1 ($M-2Na+3H^+$).
CHN-Analyse: $C_{27}H_{24}N_4O_6GaNa_3 \cdot 3\ DMF \cdot 8\ H_2O$ (FG: 1002.60 g/mol): ber.: C 43.13%, H 6.13%, N 9.78%; gef.: C 42.81%, H 6.28%, N 9.35%.

K_4[$(12)_3Ti_2$][68]

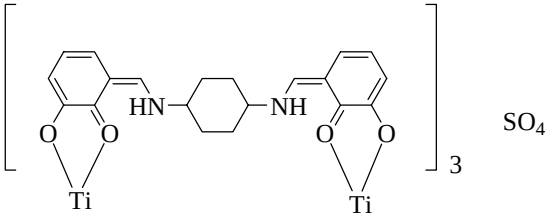
100 mg (0.28 mmol, 3 eq) **12-H_4**, 0.0490 g (0.190 mmol, 2 eq) $TiO(acac)_2$ sowie 21.0 mg (0.38 mmol, 4 eq) KOH werden in 50 mL DMF gelöst. Die Reaktion wird über Nacht unter Rühren vervollständigt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und ein roter Feststoff als Produkt erhalten.



Ausbeute: 122 mg (0.09 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a6083011): δ = 8.58 (s, 6H, NCH), 6.86 (d, J = 8.0 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.29 (t, J = 7.7 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.07 (dd, J = 6.9 Hz, 6H, CH_{arom}), 3.42 (m, 6H, CH_{alk}), 1.90 (m, 12H, CH_{alk}), 1.57 (m, 12H, CH_{alk}) ppm.

Nach Zugabe von ca. 6-8 eq H_2SO_4 zu einer D_6-DMSO-Lösung des Komplexes wurde die vollständig protonierte Spezies als Produkt (>80%) erhalten.



^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a6091130): δ = 11.95 (dd, J = 15.7, 5.2 Hz, 3H, NH), 7.40 (d, J = 15.7 Hz, 3H, NCH), 7.04 (d, J = 8.0 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.67 (dd, J = 8.0, 7.4 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.57 (d, J = 7.4 Hz, 6H, CH_{arom}), 4.27 (m, 6H, CH_{alk}), 2.19 (m, 12H, CH_{alk}), 1.91 (m, 12H, CH_{alk}) ppm.

Wird eine äquivalente Menge an H_2SO_4 zur vollständigen Protonierung beigefügt, so kann nur ein verbreitertes Spektrum gemessen werden. Nach Zugabe von weiterer H_2SO_4 werden die Signale allerdings wieder klar strukturiert.

Die Protonierung wurde alternativ auch in DMF durchgeführt, dann das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Methanol gewaschen, um weitere analytische Daten zu sammeln.

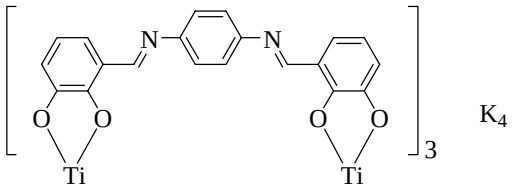
MS (ESI): positive: m/z = 1151.6 ($M+H^+$), 1256.1 ($M+H_2SO_4+Li^+$), 1452.5 ($M+H_6S_3O_{12}+Li^+$).

IR (KBr): *ν* = 3512.7 (67.0%), 3456.6 (78.2%), 3433.4 (77.9%), 3366.3 (70.8%), 2928.2 (40.1%), 2864.2 (41.9%), 2193.2 (73.4%), 1648.5 (96.2%), 1592.7 (55.2%), 1547.7 (56.5%), 1481.9 (79.7%), 1454.7 (72.2%), 1250.5 (96.8%), 1216.9 (84.5%), 1114.0 (86.2%), 747.3 (80.2%), 617.6 (78.9%), 509.6 (51.0%) cm^{-1}.

CHN-Analyse: $C_{60}H_{60}N_6O_{16}STi_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 18\ H_2O$ (FG: 1248.95 g/mol): ber.: C 40.73%, H 5.70%, N 4.75%; gef.: C 40.86%, H 5.66%, N 5.27%.

$K_4[(11)_3Ti_2]$

100 mg (0.29 mmol, 3 eq) **11-H_4**, 50.0 mg (0.19 mmol, 2 eq) $TiO(acac)_2$ sowie 21.0 mg (0.38 mmol, 4 eq) KOH werden in 50 mL DMF gelöst. Die Reaktion wird über Nacht unter Rühren vervollständigt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und ein roter Feststoff als Produkt erhalten.

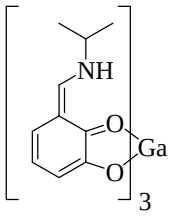


Ausbeute: 125 mg (0.10 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a6083011): δ = 8.64 (s, 6H, NCH), 7.13 (s, 12H, CH_{arom}), 7.01 (dd, J = 8.0, 1.2 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.38 (dd, J = 8.0, 7.4 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.19 (dd, J = 7.4, 1.2 Hz, 6H, CH_{arom}) ppm.

$[H_3(6)_3Ga_2]$

30.0 mg (0.17 mmol, 3 eq) **6-H_2** sowie 20.0 mg (0.06 mmol, 1 eq) $Ga(acac)_3$ werden zusammen in 30 mL DMF gelöst und die Reaktion wird unter Rühren über Nacht durchgeführt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wird als oranger Feststoff erhalten.



Ausbeute: 36.0 mg (0.06 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a6080837): δ = 8.56 (s, 3H, NCH), 6.44-6.28 (m, 9H, CH_{arom}), 3.94 (m, 3H, CH_{alkyl}), 1.20 (d, J = 6.2 Hz, 18H, CH_{alkyl}) ppm.

Bei Zusatz von H_2SO_4 zur ^{1}H-NMR Probe wurden die Signale strukturierter, aber es entsteht auch freier protonierter Ligand und zersetzter Ligand.

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a6092246) nicht alle Signale wurden zugeordnet**:** δ = 11.90 (d, J = 15.4 Hz, 3H, NH), 8.85 (d, J = 15.4 Hz, 3H, NCH), 6.98 (d, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.63 (dd, J = 7.7, 6.8 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.53 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH_{arom}), 4.24 (m, 3H, CH_{alk}), 1.95 (m, 18H, CH_{alk}) ppm.

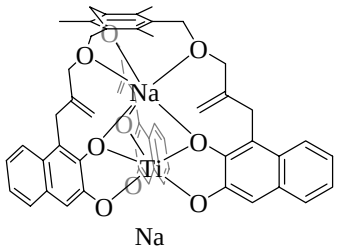
IR (KBr): *v* = 3449.0 (50.0%), 1645.9 (96.8%), 1593.5 (56.6%), 1496.8 (91.1%), 1391.2 (41.4%), 1256.7 (93.5%), 1224.1 (77.0%), 1139.7 (55.4%), 740.0 (68.3%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 626.1 ($M+Na^+$), 425.3 ($C_{20}H_{24}GaN_2O_4^+$); negativ: m/z = 423.4 ($C_{20}H_{22}GaN_2O_4^-$).

CHN-Analyse: $C_{30}H_{36}N_3O_6Ga \cdot 3\ H_2O$ (FG: 658.38 g/mol): ber.: C 54.73%, H 6.43%, N 6.38%; gef.: C 55.09%, H 6.32%, N 7.10%.

Na[Na(13)Ti]

25.0 mg (0.03 mmol) **13-H_6**, 7.7 mg (0.03 mmol) $TiO(acac)_2$ und 2.5 mg (0.06 mmol) NaOH werden in 25 mL DMF gelöst und über Nacht gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel und erhält einen gelben Rückstand als Produkt.



Ausbeute: 35.1 mg (0.03 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (500 MHz, D_6-DMSO): δ = 7.61 (d, J = 8.5 Hz, 3H, CH_{arom}), 7.27 (d, J = 8.5 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.90 (m, 6H, CH_{arom}), 6.14 (s, 3H, CH_{arom}), 5.03 (m, 6H, CH_{alken}), 4.79 (s, 6H, CH_{alk}), 3.80 (s, 6H, CH_{benzyl}), 3.1-3.5 (s, 6H, CH_{alk}, wird durch das Signal von Wasser verdeckt), 2.2 (s, 9H, CH_{alk}) ppm.

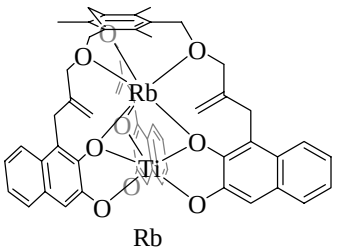
IR (KBr): *v* = 3427.9 (m), 2924.5 (m), 2360.4 (m), 2342.1 (m), 1723.1 (w), 1709.6 (w), 1659.5 (m), 1631.5 (m), 1597.7 (m), 1529.3 (w), 1511.0 (m), 1444.4 (s), 1350.9 (m), 1281.5 (m), 1261.2 (m), 1203.4 (w), 1171.5 (w), 1171.5 (m), 1093.4 (m), 1051.0 (m), 986.4 (m), 913.13 (w), 863.0 (m), 779.1 (m), 745.4 (m), 668.2 (m), 651.8 (m), 573.7 (m) cm^{-1}.

MS (ESI): negativ: m/z = 890.0 ($M-2Na+H^-$), 895.2 ($M-2Na+Li^-$), 912.1 ($M-Na^-$), 927.8 ($M-2Na+K^-$).

CHN-Analyse: $C_{54}H_{48}O_9TiNa_2 \cdot H_2O \cdot 3$ DMF (FG: 1172.10 g/mol): ber.: C 64.56%, H 6.11%, N 3.59%; gef.: C 64.40%, H 6.45%, N 3.34%.

Rb[Rb(13)Ti]

20.0 mg (0.02 mmol) **13-H_6**, 6.2 mg (0.02 mmol) $TiO(acac)_2$ und 5.9 mg (0.04 mmol) $RbOH \cdot H_2O$ werden in 25 mL DMF gelöst und über Nacht gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel und erhält einen gelben Rückstand als Produkt.



Ausbeute: 24.1 mg (0.02 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (500 MHz, D_6-DMSO): δ = 7.52 (d, J = 7.5 Hz, 3H, CH_{arom}), 7.32 (d, J = 8.5 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.92 (m, 6H, CH_{arom}), 6.21 (s, 3H, CH_{arom}), 5.00 (bs, 6H, CH_{alken}), 4.77 (s, 6H,

CH_{alk}), 3.90 (bs, 6H, CH_{benzyl}), 3.1-3.5 (s, 6H, CH_{alk}, wird durch das Signal von Wasser verdeckt), 2.12 (s, 9H, CH_{alk}) ppm.

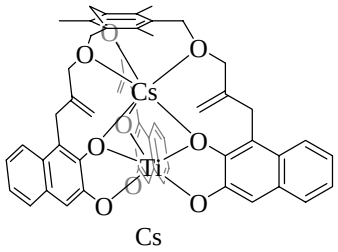
IR (KBr): *v* = 3438.5 (s), 3061.4 (w), 2921.6 (m), 2360.4 (m), 2342.1 (m), 1723.1 (w), 1710.6 (w), 1659.5 (s), 1581.3 (w), 1552.4 (w), 1529.3 (w), 1512.9 (w), 1501.3 (w), 1441.5 (s), 1384.6 (m), 1256.4 (s), 1201.4 (m), 1169.6 (m), 1093.4 (m), 1052.0 (m), 984.5 (m), 860.1 (m), 779.1 (w), 742.5 (m), 653.8 (m), 571.8 (m) cm^{-1}.

MS (ESI): negativ : m/z = 889.9 ($M-2Rb+H^-$), 911.5 ($M-2Rb+Na^-$), 928.1 ($M-2Rb+K^-$), 973.2 ($M-Rb^-$).

CHN-Analyse: $C_{54}H_{48}O_9TiRb_2 \cdot 2\ H_2O \cdot 1.5$ DMF (FG: 1205.43 g/mol): ber.: C 57.77%, H 5.48%, N 2.74%; gef.: C 57.66%, H 5.61%, N 2.26%.

Cs[Cs(13)Ti]

20.0 mg (0.02 mmol) **13-H_6**, 6.2 mg (0.02 mmol) $TiO(acac)_2$ und 8.0 mg (0.04 mmol) $CsOH \cdot H_2O$ werden in 25 mL DMF gelöst und über Nacht gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel und erhält einen rötlichen Rückstand als Produkt.



Ausbeute: 31.7 mg (0.02 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (500 MHz, D_6-DMSO): δ = 7.35 (m, 6H, CH_{arom}), 6.94 (m, 6H, CH_{arom}), 6.30 (s, 3H, CH_{arom}), 4.97 (bs, 6H, CH_{alken}), 4.78 (s, 6H, CH_{alk}), 4.06 (bs, 6H, CH_{benzyl}), 3.1-3.5 (s, 6H, CH_{alk}, wird durch das Signal von Wasser verdeckt), 2.12 (s, 9H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *v* = 3437.5 (s), 2924.5 (m), 2853.2 (w), 2360.4 (m), 2342.1 (m), 1710.6 (w), 1691.3 (w), 1658.5 (m), 1641.1 (m), 1630.5 (m), 1549.5 (w), 1529.3 (w), 1512.9 (w), 1441.5 (m), 1383.7 (m), 1259.3 (m), 1052.0 (m), 669.2 (m), 652.8 (m), 567.0 (m) cm^{-1}.

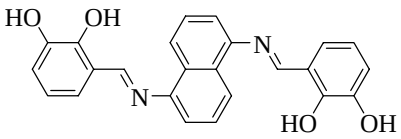
MS (ESI): negativ: m/z = 1021.4 ($M-Cs^-$).

CHN-Analyse: $C_{54}H_{48}O_9TiCs_2 \cdot 12\ H_2O \cdot 3$ DMF (FG: 1590.10 g/mol): ber.: C 47.59%, H 5.90%, N 2.64%; gef.: C 47.61%, H 6.07%, N 2.64%.

5.4 Synthese der Verbindungen von Kapitel 3.2

5.4.1 Liganden

Ligand 14-H_4



14-H_4

0.87 g (6.40 mmol, 2 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd und 0.50 g (3.20 mmol, 1 eq) 1,5-Diaminonaphthalin werden in 25 mL Methanol gelöst und für 6 Stunden gerührt. Nach Reaktionsende wird der entstandene rote Feststoff abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen.

Ausbeute: 1.33 g (3.20 mmol, >99%)

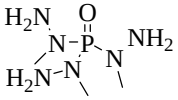
^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a4102773): δ = 13.17 (s, 2H, OH), 9.37 (s, 2H, OH), 9.03 (s, 2H, NCH), 8.15 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.71 (dd, J = 8.4, 7.3 Hz, CH_{arom}), 7.55 (d, J = 7.3 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.23 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.03 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 2H, CH_{arom}), 6.86 (t, J = 7.8 Hz, 2H, CH_{arom}) ppm.

IR (KBr): *v* = 1615.9 (90.9%), 1459.6 (81.8%), 1406.7 (47.0%), 1360.3 (80.0%), 1273.6 (83.5%), 1208.9 (99.5%), 1071.4 (35.5%), 1026.3 (49.1%), 980.8 (38.6%), 927.9 (54.0%), 781.21 (83.4%), 733.96 (80.6%), 521.7 (31.8%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 399.13 ($M+H^+$), 398.15 (M^+).

CHN-Analyse: $C_{24}H_{18}N_2O_4$ (FG: 398.41 g/mol): ber.: C 72.25%, H 4.55%, N 7.03%; gef.: C 71.65%, H 4.46%, N 6.73%.

Phosphoryltrimethylhydrazin[90]



Man legt 3.71 g (78.9 mmol) Methylhydrazin in 30 mL Chloroform bei 0°C vor. Hierzu werden langsam 2.00 g (13.0 mmol) Phosphorylchlorid in 30 mL Chloroform getropft, wobei die Temperatur bei 0°C gehalten wird. Man lässt bei Raumtemperatur über Nacht rühren. Entstandenes Methylhydraziniumchlorid wird abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Der hierbei erhaltene Rückstand wird aus Benzol und Hexan (1:2) mehrmals umkristallisiert. Das Produkt fällt als farbloser Feststoff an.

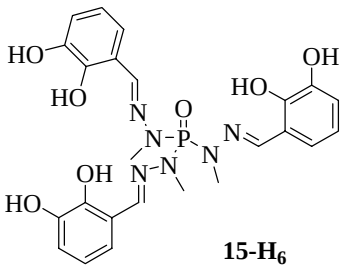
Ausbeute: 1.89 g (10.4 mmol, 80%)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a5091594): δ = 3.1 (bs, 6H, NH_2), 2.86 (d, J = 8.2 Hz, 9H, CH_{alk}) ppm.

^{31}P-NMR (121 MHz, $CDCl_3$, a5092101): δ = 25.75 (s) ppm.

Ligand 15-H_6

1.89 g (10.4 mmol) Phosphoryltrimethylhydrazin wird in 10 mL Methanol und 10 mL Toluol aufgeschlämmt und mit 1.44 g (10.0 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd versetzt. Man lässt über Nacht rühren, filtriert ab und wäscht mehrmals mit heißem Toluol. Als Produkt fällt ein gelber Feststoff an.



15-H_6

Ausbeute: 1.70 g (3.1 mmol, 30%)

Schmelzpunkt: 120-125°C (Zersetzung)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a5092234): δ = 7.77 (s, 3H, NCH), 6.81 (m, 3H, CH_{arom}), 6.74 (m, 6H, CH_{arom}), 3.28 (d, J = 7.4 Hz, 9H, *N*-Me) ppm.

^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$, a5092218): δ = 11.50 (s) ppm.

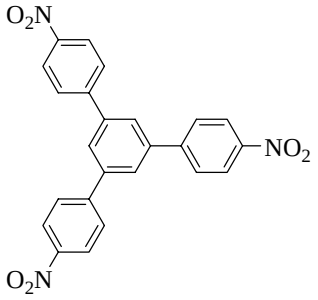
IR (KBr): *v* = 3521.1 (39.1%), 3219.4 (34.0%), 1610.9 (42.9%), 1579.0 (48.6%), 1476.0 (88.6%), 1375.0 (67.3%), 1271.8 (96.8%), 1196.8 (83.7%), 1157.4 (75.8%), 980.9 (90.7%), 854.4 (43.7%), 783.2 (41.5%), 725.0 (82.7%), 490.1 (32.6%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 542.2 (M^+), 166.1 ($C_8H_{10}N_2O_2^+$), 123.1 ($C_7H_8O_2^+$).

CHN-Analyse: $C_{24}H_{27}N_6O_7P$ (FG: 542.48 g/mol): ber.: C 53.15%, H 5.02%, N 15.49%; gef.: C 53.12%, H 5.45%, N 13.86%.

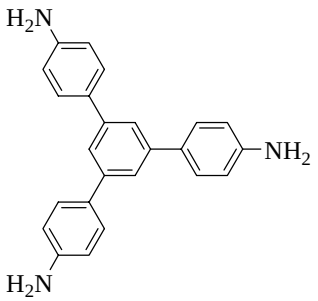
1,3,5-Tris-(4-nitrophenyl)benzol[91]

5.00 g (0.03 mol) 4-Nitroacetophenon werden in 30 mL Ethanol gelöst und mit 12.0 g (0.04 mol) Siliciumtetrachlorid versetzt. Die Mischung wird über 4 Tage bei Raumtemperatur unter Rühren gerührt. Dann wird der Rückstand abfiltriert und mit 30-40 mL heißem Ethanol gewaschen. Das Produkt wird als gelblicher Feststoff erhalten.



Ausbeute: 0.89 g (2.00 mmol, 20%)
MS (EI): m/z = 441.2 (M^+).

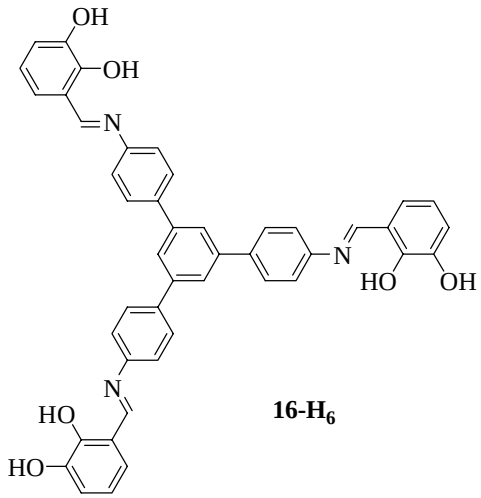
1,3,5-Tris-(4-aminophenyl)benzol[91]



0.88 g (2.00 mmol) 1,3,5-Tris(4-nitrophenyl)benzol werden mit 5 mg (10%) Pd/C versetzt und in 5 mL Dichlormethan suspendiert. Die Hydrierung erfolgt über Nacht im Autoklaven bei 30 bar Wasserstoffdruck und Raumtemperatur. Die Reaktonsmischung wird über Celite abfiltriert und die organische Phase eingeengt. Das Produkt wird als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.70 g (2.00 mmol, 99%)
^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a6030327): δ = 7.52 (s, 3H, CH_{arom}), 7.43 (d, J = 8.4 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.71 (d, J = 8.4 Hz, 6H, CH_{arom}) ppm.

Ligand 16-H_6



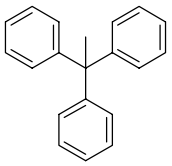
16-H_6

0.55 g (3.50 mmol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd werden mit 0.46 g (1.30 mmol) 1,3,5-Tris-(4-aminophenyl)benzol in 20 mL Methanol gelöst und die Reaktion wird bei Raumtemperatur über Nacht durchgeführt. Der rote Niederschlag wird abfiltriert, gesammelt und mit heißem Ethanol gewaschen. Das Produkt fällt als roter Feststoff an.

Ausbeute: 0.69 g (0.90 mmol, 69%)
^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a6030386): δ = 13.23 (s, 3H, OH), 9.20 (s, 3H, NCH), 9.01 (s, 3H, OH), 8.03 (d, J = 8.7 Hz, 6H, CH_{arom}), 8.00 (s, 3H, CH_{arom}), 7.57 (d, J = 8.7 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.13 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.95 (dd, J = 7.7, 1.5 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.80 (dd, J = 7.9, 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}) ppm.
IR (KBr): *v* = 3431.3 (89.8%), 2961.5 (28.6%), 1626.4 (96.8%), 1506.7 (64.9%), 1462.3 (82.6%), 1368.3 (77.1%), 1270.5 (91.2%), 1213.1 (93.3%), 1021.7 (31.7%), 831.6 (76.3%), 730.2 (75.1%), 571.9 (33.2%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 712.2 ($M+H^+$), 592.3 ($C_{38}H_{29}N_3O_4^+$).
CHN-Analyse: $C_{45}H_{33}N_3O_6 \cdot 3\ H_2O$ (FG: 765.81 g/mol): ber.: C 70.58%, H 5.13%, N 5.49%; gef.: C 70.69%, H 5.56%, N 5.51%.

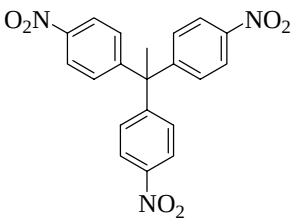
1,1‘,1‘‘-Triphenylethan[92]



1.00 g (3.60 mmol) Triphenylmethylchlorid werden in 15 mL Toluol gelöst und langsam (über 5 min) mit 10 mL Methyllithium (1,6 N in Hexan) versetzt. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser gequencht. Nach der Abtrennung der organischen Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgt per Säulenchromatographie (SiO_2, Pentan). Das Produkt wird als weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 0.76 g (3.00 mmol, 82%)
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a6111533): δ = 7.25 - 7.10 (m, 9H, CH_{arom}), 7.07 - 7.00 (m, 6H, CH_{arom}), 2.12 (s, 3H, CH_{alk}).

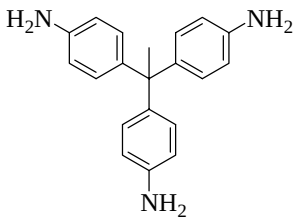
1,1’,1’’-Tris(4-nitrophenyl)ethan[92]



0.76 g (3.00 mol) 1,1‘,1‘‘-Triphenylethan werden in 20 mL 65%iger Salpetersäure gelöst und über Nacht bei 60°C gerührt. Es wird mit gesättigter KOH auf pH 5 eingestellt und mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird aus Ether umkristallisiert wobei das Produkt als weißes Pulver erhalten wird.

Ausbeute: 0.96 g (2.40 mmol, 82%)
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a6112201): δ = 8.13 (d, J = 8.9 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.19 (d, J = 8.9 Hz, 6H, CH_{arom}), 2.23 (s, 3H, CH_{alk}) ppm.

1,1',1''-Tris(4-aminophenyl)ethan[92]

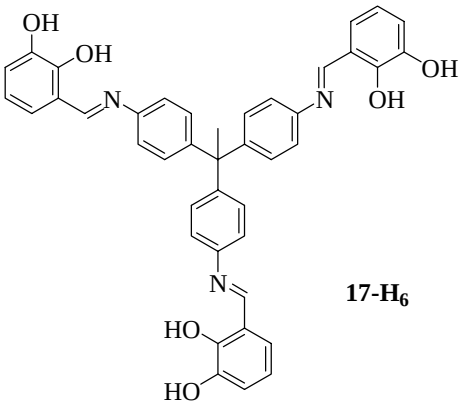


253 mg (0.64 mmol) 1,1',1''-Tris(4-nitrophenyl)ethan werden mit 5 mg (10%) Pd/C in 5 mL Dichlormethan suspendiert. Die Reaktion findet bei 30 bar Wasserstoffdruck über Nacht und Raumtemperatur unter Rühren statt. Anschließend wird über Celite abfiltriert und die organische Phase eingeengt und aus Dichlormethan durch Zugabe von Hexan ausgefällt. Das Produkt wird als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.16 g (0.53 mmol, 82%)

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD, a6121125): δ = 6.78 (d, J = 8.5 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.58 (d, J = 8.5 Hz, 6H, CH_{arom}), 1.95 (s, 3H, CH_{alk}) ppm.

Ligand 17-H_6



17-H_6

220 mg (1.60 mmol, 3.3 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd werden mit 160 mg (0.50 mmol) 1,1',1''-Tris(4-aminophenyl)ethan in 10 mL Methanol gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Dann werden 20 mL Ether hinzugefügt und der rote Niederschlag abfiltriert. Das rote Produkt wird noch mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 266 mg (0.40 mmol, 80%)

Schmelzpunkt: 202°C - 204°C

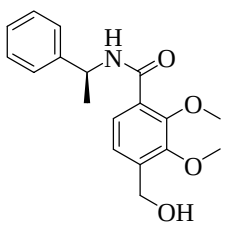
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a6121227): δ = 13.75 (s, 3H, OH), 8.56 (s, 3H, NCH), 7.19 - 7.13 (m wird teilweise vom Signal des Lösungsmittels verdeckt, 12H, CH_{arom}), 6.98 (dd, J = 7.7, 1.3 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.90 (dd, J = 8.0, 1.3 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.77 (dd, J = 8.0, 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 5.68 (s, 3H, OH), 2.19 (s, 3H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *v* = 3419.0 (85.2%), 2977.6 (24.0%), 1623.5 (95.9%), 1585.1 (76.6%), 1501.4 (67.5%), 1464.0 (92.5%), 1367.3 (81.5%), 1272.1 (94.4%), 1214.1 (96.8%), 1066.1 (25.0%), 1016.1 (41.5%), 842.6 (63.7%), 782.4 (26.8%), 732.5 (79.6%), 572.9 (35.7%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 664.5 ($M+H^+$); negativ: m/z = 663.4 (M^-).

CHN-Analyse: $C_{45}H_{33}N_3O_6$ (FG: 663.72 g/mol): ber.: C 74.19%, H 5.01%, N 6.33%; gef.: C 74.03%, H 4.80%, N 6.18%.

(*S*)-4-(Hydroxymethyl)-2,3-dimethoxy-*N*-(1-phenylethyl)benzamid



1.00 g (5.92 mmol) 2,3-Dimethoxybenzylalkohol werden in 60 ml trockenem Hexan unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. 2.06 g (17.8 mmol) TMEDA und 11.2 ml (17.8 mmol) n-BuLi (1,6 N in Hexan) werden zugegeben. Es bildet sich eine gelbe Suspension, die 4 h wird bei RT gerührt wird. 1.99 g (11.8 mmol) (*S*)-1-Phenylethylisocyanat werden bei 0 °C zugegeben. Anschließend wird für weitere 2 h bei 0 °C gerührt. Nach Entfernen der Kühlung wird die Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur komplettiert. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mit einigen Tropfen HCl versetzt und 10 mL ges. NaCl-Lösung werden hinzugefügt. Es wird 3 mal mit je 20 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der gelbe ölige Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2, Pentan/Essiggsäureethylester: 2/3). Die zweite Fraktion enthält das Produkt als gelbes Öl.

Ausbeute: 320 mg (0.99 mmol, 17%)

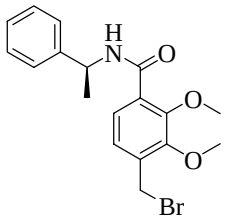
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a7022129): δ = 8.18 (d, J = 7.4 Hz, 1H, NH), 7.80 (d, J = 8.1 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.35-7.20 (m, 5H, CH_{arom}), 7.13 (d, J = 8.1 Hz, 1H, CH_{arom}), 5.29 (quin, J = 7.0 Hz, 1H, CH_{alk}), 4.65 (s, 2H, CH_{alk}), 3.84 (s, 3H, CH_{alk}), 3.79 (s, 3H, CH_{alk}), 1.54 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH_{alk}) ppm.

IR ($CHCl_3$): ν = 3368.9 (84.4%), 3061.26 (27.4%), 3028.4 (33.8%), 2974.0 (61.4%), 2936.5 (64.4%), 2869.0 (41.1%), 1735.8 (37.1%), 1644.7 (96.9%), 1528.9 (95.7%), 1453.8 (80.8%), 1407.5 (70.1%), 1266.6 (85.9%), 1016.9 (91.1%), 839.7 (36.4%), 762.4 (49.3%), 702.0 (63.3%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 315.2 (M^+), 316.2 ($M+H^+$).

CHN-Analyse: $C_{18}H_{21}NO_4$ (FG: 315.36 g/mol): ber.: C 68.55%, H 6.71%, N 4.44%; gef.: C 68.02%, H 6.93%, N 4.96%.

(*S*)-4-(Bromomethyl)-2,3-dimethoxy-*N*-(1-phenylethyl)benzamid

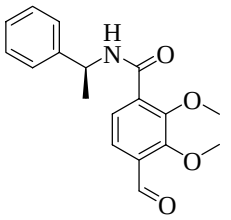


38.0 mg (0.120 mmol) (*S*)-4-(Hydroxymethyl)-2,3-dimethoxy-*N*-(1-phenylethyl)benzamid werden in Ether gelöst und auf 0°C abgekühlt und einige Tropfen Pyridin werden hinzugegeben. Anschließend werden 35.0 mg PBr_3 in 1 mL Ether gelöst über den Zeitraum von 5 min hinzugetropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und auf ca. 50 g Eis gegossen. Es wird dreimal mit ca. 30 mL Ether extrahiert, die organischen Phasen werden vereinigt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein gelber hochviskoser Rückstand.

Ausbeute: 16 mg (0.042 mmol, 35%)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a5071403): δ = 7.79 (d, J = 8.2 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.30 (m, 5H, CH_{arom}), 7.14 (d, J = 8.2 Hz, 1H, CH_{arom}), 5.28 (q, J = 7.4 Hz, 1H, CH_{alk}), 4.65 (s, 2H, CH_{alk}) 3.83 (s, 3H, CH_{alk}), 3.79 (s, 3H, CH_{alk}), 1.54 (d, J = 7.4 Hz, 3H, CH_{alk}) ppm.

(*S*)-4-Formyl-2,3-dimethoxy-*N*-(1-phenylethyl)benzamid



4.10 g (32.3 mmol) Oxalylchlorid werden in trockenem Dichlormethan gelöst und auf -78 °C abgekühlt. 3.61 g (46.1 mmol) DMSO werden unter Rühren zugetropft, wobei es zu einer Gasentwicklung kommt. Nach 5 min werden 1.46 g (4.60 mmol) (S)-4-(Hydroxymethyl)-2,3-dimethoxy-*N*-(1-phenylethyl)benzamid in 5 mL Dichlormethan gelöst und langsam zugetropft. Nach weiteren 5 min werden 5.96 g (46.1 mmol) DIPEA zugetropft. Es wird 5 min gewartet, anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut und über Kieselgel filtriert. Der Rückstand wird mit Dichlormethan und einem 1:1 Pentan/Ether-Gemisch gewaschen, die organischen Phasen werden vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der ölige Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und 2 mal mit ca. 20 mL Essigester extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen, Trocknung über Na_2SO_4 und dem Entfernen des Lösungsmittels, wird das Produkt in Form eines gelben Öls erhalten.

Ausbeute: 1.34 g (4.05 mmol, 88%)

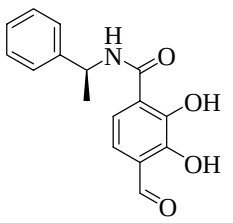
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a6011276): δ = 12.16 (s, 1H, OCH), 8.12 (d, J = 7.7 Hz, 1H, NH), 7.78 (d, J = 8.2 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.51 (d, J = 8.2 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.34 - 7.14 (m, 5H, CH_{arom}), 5.25 (dq, J = 7.7, 6.9 Hz, 1H, CH_{alk}), 3.91 (s, 3H, CH_{alk}), 3.80 (s, 3H, CH_{alk}), 1.52 (d, J = 6.9 Hz, 3H, CH_{alk}) ppm.

IR ($CHCl_3$): ν = 3368.9 (73.0%), 2977.2 (51.3%), 2939.3 (48.2%), 1692.2 (93.5%), 1650.3 (96.8%), 1530.3 (95.5%), 1455.8 (85.7%), 1408.0 (79.2%), 1386.4 (69.3%), 1256.2 (94.6%), 1107.1 (39.1%), 1039.9 (83.8%), 1011.1 (84.4%), 910.9 (56.3%), 828.4 (64.8%), 766.3 (57.4%), 733.9 (68.6%), 701.3 (66.3%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 313.0 (M^+), 314.0 ($M+H^+$).

CHN-Analyse: $C_{18}H_{19}NO_4 \cdot H_2O$ (FG: 331.36 g/mol): ber.: C 65.24%, H 6.39%, N 4.23%; gef.: C 65.79%, H 6.62%, N 4.70%.

(*S*)-4-Formyl-2,3-dihydroxy-*N*-(1-phenylethyl)benzamid



0.80 g (2.60 mmol) (*S*)-4-Formyl-2,3-dimethoxy-N-(1-phenylethyl)benzamid werden in Dichlormethan gelöst. Bei -78°C werden 2 mL = 5.12 g (20.4 mmol) BBr_3 zugetropft. Die Reaktion wird nach 12 h durch Zugabe von MeOH unterbrochen. Die dunkle Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Der ölige Rückstand wird mit Acetessigester aufgenommen und mit leicht salzsaurem Wasser (pH = 4-5) ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt, und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Dann wird in Dichlormethan aufgenommen und durch Zugabe von Pentan ausgefällt. Das Produkt wird als oranges Öl erhalten.

Ausbeute: 0.61 (2.04 mmol, 78%)

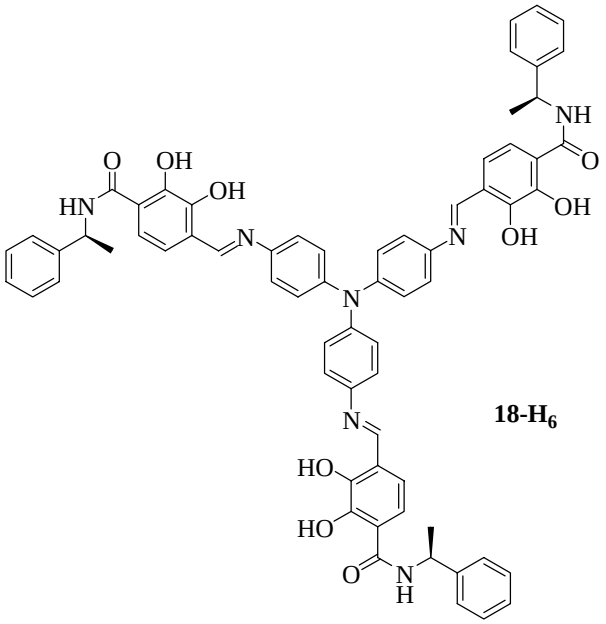
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a5102431): δ = 11.41 (s, 1H, OH), 10.68 (s, 1H, OH), 9.88 (s, 1H, OCH), 7.31-7.23 (m, 5H, CH_{arom}), 7.10 (d, J = 8.4 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.02 (d, J = 8.4 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.93 (m, 1H, NH), 5.25 (dq, J = 7.3, 6.9 Hz, 1H, CH_{alk}), 1.56 (d, J = 6.9 Hz, 3H, CH_{alk}) ppm.

IR ($CHCl_3$): ν = 3372.4 (48.3%), 3022.6 (31.6%), 2977.0 (33.8%), 2932.7 (26.3%), 1657.8 (88.7%), 1610.4 (69.4%), 1539.1 (87.8%), 1447.2 (71.8%), 1390.0 (34.5%), 1292.2 (75.5%), 1217.4 (61.5%), 1104.3 (45.4%), 833.5 (39.0%), 757.9 (96.8%), 700.8 (57.7%), 666.9 (26.1%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 286.3 ($M+H^+$), 331.9 ($C_{18}H_{21}NO_5H^+$ Acetal mit Methanol).
CHN-Analyse: $C_{16}H_{15}NO_4 \cdot 2/3\ H_2O$ (FG: 297.30 g/mol): ber.: C 64.64%, H 5.54%, N 4.71%; gef.: C 64.17%, H 5.03%, N 4.11%.

Ligand 18-H_6

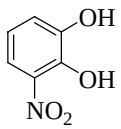
220 mg (0.80 mmol, ca. 4 eq) (*S*)-4-formyl-2,3-dihydroxy-*N*-(1-phenylethyl)benzamid werden mit 58 mg (0.20 mmol) Tris-(4-aminophenyl)amin in 20 mL Methanol gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 10 mL Dichlormethan aufgenommen, filtriert und schließlich sukzessive aus DCM/Pentan (1:1), DCM/Cyclohexan (1:1), DCM/Ether/Cyclohexan (1:1:1) umkristallisiert. Das Produkt wird als roter Feststoff erhalten.



18-H_6

Ausbeute: 81 mg (0.07 mmol, 35%)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, b7030714): δ = 10.60 (s, 3H, OH), 8.56 (s, 3H, NCH), 7.35-7.12 (m, 24H, OH+CH_{arom}), 7.08 (d, J = 8.5 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.01 (d, J = 7.4 Hz, 3H, NH), 6.87 (d, J = 8.5 Hz, 6H, CH_{arom}), 5.28 (dq, J = 7.4, 6.9 Hz, 3H, CH_{alk}), 1.57 (d, J = 6.9 Hz, 9H, CH_{alk}) ppm.
IR (KBr): ν = 3389.0 (54.5%), 1613.0 (90.9%), 1535.5 (87.5%), 1502.2 (96.8%), 1445.1 (31.3%), 1293.3 (90.7%), 1206.6 (60.4%), 832.3 (48.6%), 700.2 (41.0%), 539.6 (36.9%) cm^{-1}.
MS (ESI): positiv m/z = 1092.3 ($M+H^+$), 825.4 ($C_{50}H_{44}N_6O_6H^+$), 558.4 ($C_{34}H_{31}N_5O_3H^+$); negativ m/z = 1090.8 ($M-H^-$), 823.9 ($C_{50}H_{43}N_6O_6^-$).
CHN-Analyse: $C_{66}H_{57}N_7O_9 \cdot 3.5\ H_2O$ (FG: 1155.26 g/mol): ber.: C 68.62%, H 5.58%, N 8.49%; gef.: C 68.25%, H 5.32%, N 8.81%.

2,3-Dihydroxynitrobenzol[95]



2.50 g (23.0 mmol) Catechol werden in einem Kolben vorgelegt und in 125 mL Ether aufgenommen. Unter ständigem Rühren wird 1 mL konzentrierte Salpetersäure hinzugegeben. Hierbei setzt eine heftige Reaktion ein. Die Lösung färbt sich gelbbraun. Die Mischung wird über Nacht gerührt und färbt sich nach Ablauf von 12 h Reaktionszeit tief braun. Nach Abbruch der Reaktion wird dreimal mit 50 mL Wasser gewaschen und der Ether im Vakuum entfernt. Der schwarze Rückstand wird mehrmals mit Petrolether extrahiert und nach Entfernen des Lösungsmittels werden gelbe Nadeln als Produkt erhalten.

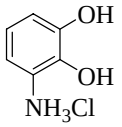
Ausbeute: 372 mg (2.40 mmol, 10%)

Schmelzpunkt: 86°C

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a4111527): δ = 10.76 (s, 1H, OH), 7.58 (dd, J = 8.5, 1.5 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.17 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.17 (dd, J = 8.0, 8.5 Hz, 1H, CH_{arom}), 5.73 (s, 1H, OH) ppm.

CHN-Analyse: $C_6H_5NO_4$ (FG: 155.11 g/mol): ber.: C 46.46%, H 3.25%, N 9.03%; gef.: C 46.50%, H 3.64%, N 8.66%.

2,3-Dihydroxy(aniliniumchlorid)



500 mg (3.20 mmol) 2,3-Dihydroxynitrobenzol werden in ein Glasgefäß gegeben und mit 5 mg (10%) Pd/C versetzt. Dann werden 5 mL Methanol hinzugegeben. Anschließend wird bei 30 bar Wasserstoffdruck und Raumtemperatur hydriert. Nach 8 h wird abfiltriert und HCl hinzugefügt. Der dabei entstandene Feststoff wird gesammelt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 414 mg (2.60 mol, 81%)

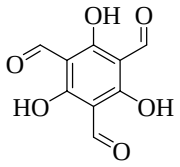
^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a4111617): δ = 9.8 (m, 3H, NH), 6.84 (dd, J = 7.9, 2.0 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.77 (dd, J = 7.9, 2.0 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.70 (t, J = 7.9 Hz, 1H, CH_{arom}) ppm.

IR (KBr): *v* = 3970.5 (97.4%), 3350.2 (93.2%), 2703.5 (80.6%), 2660.8 (91.5%), 2258.9 (94.3%), 2150.8 (96.5%), 1992.8 (95.5%), 1915.5 (73.3%), 1831.3 (94.6%), 1707.0 (90.1%), 1209.4 (78.7%), 1153.0 (60.5%), 1134.3 (62.7%), 1056.6 (89.8%), 879.0 (91.2%), 693.9 (64.1%), 567.7 (64.8%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 125.1 ($M\text{-}Cl^+$).

CHN-Analyse: $C_6H_8NO_2Cl$ (FG: 161.59 g/mol): ber.: C 44.60%, H 4.99%, N 8.67%; gef.: C 44.60%, H 5.07%, N 8.41%.

Triformylphloroglucinol[94]



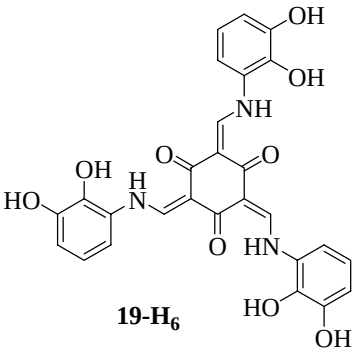
2.01 g (15.8 mmol) Phloroglucinol und 5.05 g (36.0 mmol) Hexamethylentetramin werden in 30 mL Trifluoressigsäure gelöst und auf 100°C erhitzt. Nach 2.5 Stunden wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 50 mL 3 N HCl hinzugegeben. Es wird für eine weitere Stunde auf 100°C erhitzt und nach Erkalten über Celite abfiltriert. Die wässrige Phase wird 3 mal mit je ca. 50 mL Dichlormethan extrahiert und die gesammelten organischen Phasen mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Zurück bleibt ein bräunliches Produkt, welches ohne weitere Aufreinigung verwendet werden kann.

Ausbeute: 332 mg (1.58 mmol, 10%)

Schmelzpunkt: 197 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a4120912): δ = 14.05 (s, 3H, OH), 10.08 (s, 3H, OCH) ppm.

Ligand 19-H_6



19-H_6

226 mg (2.80 mmol, 20.2 eq) 2,3-Dihydroxy(aniliniumchlorid) 84.0 mg (0.40 mmol, 1 eq) Triformylphloroglucinol und 183 mg (2.80 mmol) Hünigbase werden in 40 mL Ethanol gelöst. Es wird auf 70°C erhitzt und über Nacht gerührt. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 135 mg (0.25 mmol, 61%)

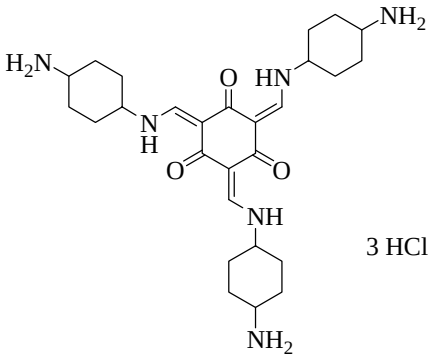
^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a4121370) (Gemisch aus C_s- und C_{3h}-symmetrischem Isomer)**:** δ = 13.40-13.35 (m, 3H, NHO_{C3}), 12.70-12.60 (m, 3H, NHO_{CS}), 9.77-9.75 (m, 6H, OH), 9.41-9.37 (m, 6H, OH), 8.73-8.63 (m, 6H, NCH), 7.11-6.65 (m, 18H, CH_{arom}) ppm.

IR (KBr): ν = 3466.7 (54.4%), 3431.4 (45.7%), 1589.4 (96.8%), 1527.8 (78.8%), 1480.6 (44.7%), 1447.3 (95.2%), 1285.9 (80.2%), 1233.9 (47.8%), 1164.3 (46.4%), 1041.5 (74.3%), 970.0 (48.6%), 843.5 (62.2%), 770.0 (57.5%), 719.8 (32.5%), 472.5 (60.1%) cm^{-1}

MS (ESI): negativ: m/z = 530.4 ($M\text{-}H^-$).

CHN-Analyse: $C_{27}H_{21}N_3O_9 \cdot H_2O$ (FG: 549.49 g/mol): ber.: C 59.02%, H 4.22%, N 7.65%; gef.: C 59.48%, H 4.71%, N 7.53%.

2,4,6-Tris((4-ammoniumcyclohexylamino)methylen)cyclohexan-1,3,5-trion-trichlorid[94]



2.20 g (19.3 mmol, 20.2 eq) *trans*-1,4-Diaminocyclohexan werden in 100 mL Ethanol gelöst und mit 1 mL HCl versetzt. Dann wird auf 70°C erhitzt und es werden sehr langsam 0.20 g (0.95 mmol, 1 eq) Triformylphloroglucinol in Ethanol hinzugetropft. Die Reaktion wird unter Rühren und Rückfluss über Nacht komplettiert. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit siedendem Hexan gewaschen. Es wird in wenig Dichlormethan gelöst und das Produkt mit Hexan ausgefällt. Es verbleibt ein gelber Rückstand als Produkt.

Ausbeute: 407 mg (0.69 mmol, 73%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a6092040) (Gemisch aus C_s- und C_{3h}-symmetrischem Isomer)**:** δ = 11.42-11.37 (m, 3H, NHO_{C3}), 10.87-10.78 (m, 3H, NHO_{CS}), 8.16-8.05 (m, 6H, NCH), 3.46-3.36 (m, 6H, CH_{alk}), 2.67-2.55 (m, 6H, CH_{alk}), 1.99-1.74 (m, 30H, CH_{alk} + NH_2), 1.52-1.34 (m, 12H, CH_{alk}), 1.24-1.03 (m, 18H, CH_{alk}) ppm.

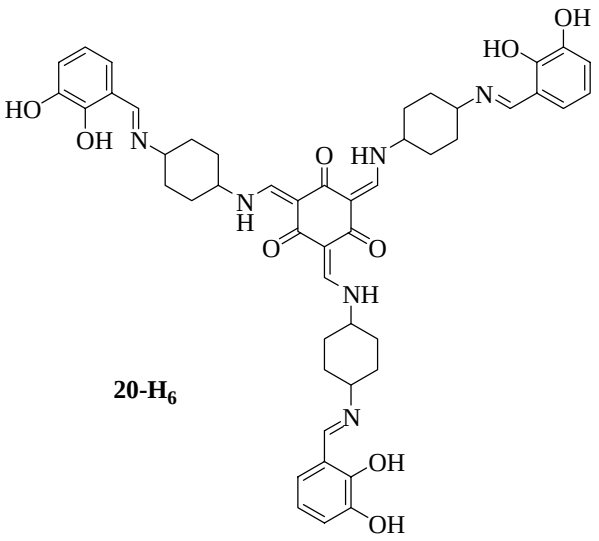
IR (KBr): ν = 3507.2 (66.0%), 2939.1 (81.1%), 2834.4 (65.6%), 1587.8 (75.8%), 1478.8 (96.9%), 1432.1 (88.0%), 1271.4 (95.1%), 1223.5 (84.0%), 1170.7 (63.9%), 1083.7 (87.6%), 1008.1 (91.7%), 792.6 (76.0%), 753.4 (90.6%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z: 499.4 ($M\text{-}2H\text{-}3Cl^+$).

CHN-Analyse: $C_{27}H_{46}Cl_2N_6O_4$ · (ein Molekül HCl ist durch ein Molekül H_2O ersetzt worden) (FG: 589.60 g/mol): ber.: C 55.00%, H 7.86%, N 14.25%; gef.: C 55.03%, H 7.83%, N 13.91%.

Ligand 20-H_6

200 mg (0.33 mmol, 1 eq) 2,4,6-Tris((4-ammoniumcyclohexylamino)methylen)cyclohexan-1,3,5-trion-trichlorid und 172 mg (1.25 mmol, 3.8 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd werden in 15 mL Methanol gelöst und für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Es wird abgekühlt und die Mischung über Nacht gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Anschließend wird unter Hochvakuum getrocknet.



20-H_6

Ausbeute: 193 mg (0.20 mmol, 61%)

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a6092591) (Gemisch aus C_s- und C_{3h}-symmetrischem Isomer)**:** δ = 13.6 (brs, 6H, OH), 11.56-11.49 (m, 3H, NHO_{C3}), 11.08-10.32 (m, 3H, NHO_{CS}), 8.67 (s, 6H, OH), 8.27-8.15 (m, 6H, NCH), 6.85 (d, J = 8 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.81 (d, J = 8 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.66 (t, J = 8 Hz, 6H, CH_{arom}), 3.48 (m, 12H, CH_{alk}), 2.11-1.97 (m, 24H, CH_{alk}), 1.72-1.65 (m, 24H, CH_{alk}) ppm.

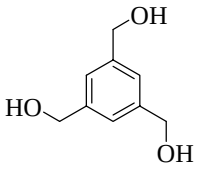
IR (KBr): *v* = 3440.9 (49.1%), 3394.4 (46.6%), 2934.7 (73.4%), 2858.6 (47.1%), 1622.1 (96.5%), 1540.7 (85.1%), 1459.2 (94.7%), 1386.0 (70.4%), 1293.0 (89.5%), 1232.0 (91.8%), 1135.6 (39.1%), 1089.5 (85.0%), 1018.7 (55.5%), 847.2 (71.5%), 738.3 (72.6%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 881.4 ($M+Na^+$), 859.5 ($M+H^+$), 739.5 ($C_{41}H_{50}N_6O_7^+$).

CHN-Analyse: $C_{48}H_{54}N_6O_9 \cdot 5.5\ H_2O$ (FG: 958.06 g/mol): ber.: C 60.18%, H 6.84%, N 8.77%; gef.: C 60.23%, H 6.79%, N 10.21%.

1,3,5-Tri(hydroxymethyl)benzol[96]

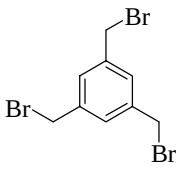
In einem trockenen Kolben mit Rückflusskühler werden 1.25 g (32.0 mmol) $LAlH_4$ unter N_2 in 30 mL trockenen THF suspendiert und auf 80°C erhitzt. Hierzu gibt man langsam unter Rühren und Schutzgas eine Lösung aus 1.91 g (8.00 mmol) 1,3,5-Trimethylbenzoltricarboxylat in 20 mL THF (ca. 1h). Man lässt eine weitere Stunde sieden und kühlt anschließend auf Raumtemperatur



ab. Restliches $LAlH_4$ wird mit 10 mL 3 N Schwefelsäure hydrolysiert und die Mischung mit 15 mL ges. Natriumcarbonat-Lsg. und 1,5 mL konz. Ammoniak basisch gequencht. Nach Zugabe von 80 mL Methanol wird das ausgefallene Aluminiumhydoxid abfiltriert und mit 50 mL Methanol gewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird dreimal mit je 50 mL Ethylacetat in der Hitze extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Das Produkt fällt als weisser Festsoff an

Ausbeute: 1.19 g (7.06 mmol, 88%)
Schmelzpunkt: 75°C
^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a4110884): δ = 7.13 (s, 3H, CH_{arom}), 5.14 (t, J = 5.6 Hz, 6H, CH_{alk}), 4.47 (d, J = 5.6 Hz, 3H, OH) ppm.

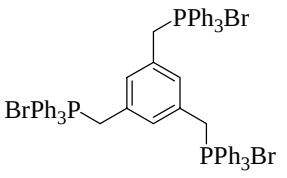
1,3,5-Tri(brommethyl)benzol[96]



1.00 g (11.7 mmol) 1,3,5-Tri(hydroxymethyl)benzol werden in 28 mL konz. HBr aufgenommen und eine halbe Stunde zum Rückfluss erhitzt. Danach wird das Öl im Eisbad eingefroren und der Rückstand abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wird er in 20 mL Dichlormethan aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Es fällt ein bräunliches Produkt an.

Ausbeute: 1.96 g (5.50 mmol, 47%)
Schmelzpunkt: 98°C
^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a4111826): δ = 7.29 (s, 1H, CH_{arom}), 4.39 (s, 2H, CH_{alk}) ppm.

1,3,5-Tris((triphenylphosphonium)methyl)benzol-tribromid[96]



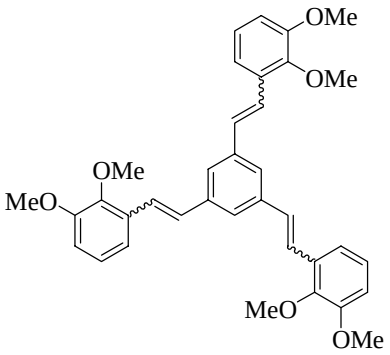
2.20 g (8.40 mmol, 3 eq) Triphenylphosphan und 1.00 g (2.80 mmol, 1 eq) 1,3,5-Tri(brommethyl)benzol werden in einem trockenem Kolben unter Stickstoff vorgelegt. Es wird 5 min evakuiert und anschließend unter Schutzgas 8.5 mL entgastes, trockenes DMF hinzugegeben. Man erhitzt 90 min langsam auf 150°C und lässt dann auf

75°C abkühlen. Bei dieser Temperatur werden 12.5 mL Toluol hinzugegeben und auf RT abgekühlt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.97 g (1.72 mmol, 62%)

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a4112510): δ = 7.87 (t, J = 7.7 Hz , 9H, CH_{arom}), 7.66 (dt, J = 7.7, 3.5 Hz, 18H, CH_{arom}), 7.49 (dd, J = 7.7, 12.1 Hz, 18H, CH_{arom}), 6.70 (s, 3H, CH_{arom}), 4.91 (d, J = 15.8 Hz, 6H, CH_{alk}) ppm.

1,3,5-Tris(2,3-dimethoxyphenylethenyl)benzol



500 mg (0.44 mmol, 1 eq) Phosphoniumsalz werden in einem trockenen Kolben vorgelegt und in 20 mL trockenen THF gelöst. Hierauf werden 148 mg (1.32 mmol, 3 eq) KO*t*-Bu in 10 mL THF bei 0°C zugetropft (rote Färbung). Eine halbe Stunde später werden 217 mg (1.32 mmol, 3 eq) 2,3-Dimethoxybenzaldehyd in 10 mL THF zugetropft (Entfärbung und Bildung von Phosphoniumoxid). Man lässt die Reaktion über Nacht rühren und gießt in Wasser. Man extrahiert mit Toluol, trocknet über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel. Anschließend wird über eine kurze (ca. 8 cm) Säule filtriert (SiO_2, AcOEt/Pentan: 1/1). Das Rohprodukt wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelbliches Wachs erhalten. Eine weitere Reinigung kann per Säulenchromatographie (SiO_2, Dichlormethan/Pentan: 1/1) durchgeführt werden. Es wird ein hochviskoses, gelbliches Öl als Produkt erhalten.

Ausbeute: 157 mg (0.24 mmol, 55%)

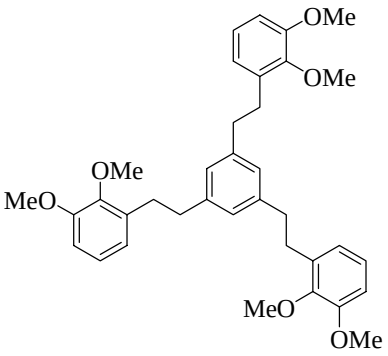
^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a4113031) (Mischung von 4 Isomeren)**:** δ = 7.6 - 6.4 (m, 18H, CH_{alken} + CH_{arom}), 3.9 - 3.5 (m, 18H, CH_{alkyl}) ppm.

IR ($CHCl_3$): ν = 3527.4 (51.1%), 2939.1 (88.2%), 2834.44 (70.5%), 1584.2 (85.2%), 1471.6 (96.9%), 1271.5 (96.3%), 1224.4 (87.2%), 1172.8 (66.6%), 1076.0 (95.3%), 1007.7 (91.7%), 895.1 (37.6%), 752.0 (82.9%) cm^{-1}.

MS (EI, 70 eV): m/z = 564.3 (M^+).

CHN-Analyse: $C_{36}H_{36}O_6 \cdot 4.5\ H_2O$ (FG: 645.74 g/mol): ber.: C 72.41%, H 6.68%; gef.: C 72.50%, H 6.97%.

1,3,5-Tris(2,3-dimethoxyphenylethyl)benzol



157 mg (0.24 mmol) 1,3,5-Tris(2,3-dimethoxyphenylethenyl)benzol sowie 5 mg (10%) Pd/C werden in 5 mL Essigester suspendiert und bei ca. 35 bar Wasserstoffdruck über Nacht bei Raumtemperatur hydriert. Nach Reaktionsende wird die Reaktionsmischung filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann bei Bedarf mittels Säulenchromatographie gereinigt werden (SiO_2, Acetessigester/Pentan: 1/1). Das Produkt wird in der zweiten Fraktion eluiert und liegt nach Entfernen des Lösungsmittels als hochviskoses Öl vor.

Ausbeute: 145 mg (0.24 mmol, 100%)

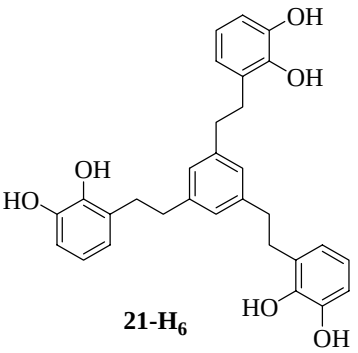
^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a6102715): δ = 6.98 (dd, J = 8.4, 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.87 (dd, J = 1.6, 8.4 Hz , 3H, CH_{arom}), 6.86 (s, 3H, CH_{arom}), 6.87 (dd, J = 1.6, 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 3.78 (s, 9H, CH_{alk}), 3.69 (s, 9H, CH_{alk}), 2.75 (m, 12H, CH_{alk}) ppm.

IR ($CHCl_3$): ν = 3492.3 (35.6%), 3400.8 (41.2%), 3007.9 (77.6%), 2936.8 (90.2%), 2836.3 (69.0%), 1591.5 (71.9%), 1476.2 (96.8%), 1271.2 (94.8%), 1222.5 (84.4%), 1172.6 (51.5%), 1081.2 (93.2%), 1010.3 (91.7%), 754.3 (95.7%), 569.5 (96.7%), 537.9 (96.3%) cm^{-1}.

MS (EI, 70 eV): m/z : 571.2 ($M+H^+$), 435.1 ($C_{28}H_{35}O_4^+$), 419.0 ($C_{27}H_{31}O_4^+$).

CHN-Analyse: $C_{36}H_{42}O_6 \cdot 1.5\ H_2O$ (FG: 597.74 g/mol): ber.: C 72.34%, H 7.59%; gef.: C 72.11%, H 7.23%.

Ligand 21-H_6



21-H_6

126 mg (0.22 mol) 1,3,5-Tris(2,3-dimethoxyphenylethyl)-benzol werden in 10 mL Dichlormethan gelöst und auf 4°C abgekühlt. Anschließend werden ca. 2 mL BBr_3 langsam zugetropft. Die Reaktion wird über Nacht komplettiert. Das Produkt wird nach dem Quenchen mit MeOH/H_2O mittels AcOEt extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Ligand 21-H_6 als hochviskose rötliche Substanz gewonnen.

Ausbeute: 89 mg (0.16 mmol, 72%)

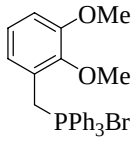
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD, a5011019): δ = 6.75 (s, 3H, CH_{arom}), 6.54 (dd, J = 7.7, 1.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.47 (t, J = 7.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.42 (dd, J = 7.7, 1.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 2.71 (s, 12H, CH_{alk}) ppm.

IR ($CHCl_3$): *ν* = 3765.9 (96.4%), 3016.8 (72.6%), 2931.9 (74.7%), 2860.7 (84.1), 1620.3 (66.0%), 1359.2 (69.5%), 1158.4 (94.4%), 1071.8 (65.4%), 950.6 (70.6%), 863.1 (90.5%), 830.9 (88.4%), 668.2 (76.6%), 569.5 (96.7%), 537.9 (96.3%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 486.1 (M^+), 363.1 ($C_{23}H_{23}O_4^+$), 123 ($C_7H_8O_2^+$).

CHN-Analyse: $C_{30}H_{30}O_6 \cdot 4\ H_2O$ (FG: 558.62 g/mol): ber.: C 65.50%, H 6.86%; gef.: C 65.49%, H 7.11%.

2,3-Dimethoxybenzyltriphenylphosphoniumbromid[93]



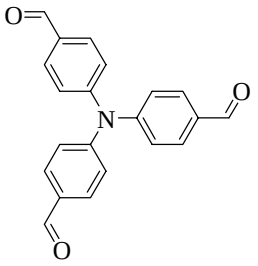
2.00 g (12.0 mmol) 2,3-Dimethoxybenzylalkohol werden in 20 mL HBr gelöst und für 4 Stunden auf 75°C erhitzt. Dann wird neutralisiert und mit Essigester extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird mit 5.00 g (12.0 mmol) Triphenylphosphan in 30 mL DMF gelöst und langsam auf 150°C erhitzt. Nach Erreichen der Endtemperatur wird für weitere 30 min gerührt und hiernach auf 80°C abgekühlt. Es werden 100 mL Toluol zugegeben und der entstandene weiße Rückstand wird abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit Toluol und später mit Pentan fällt ein weißes Pulver als Produkt an.

Ausbeute: 1.94 g (4.00 mol, 32.8% über 2 Stufen)

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a6100828): δ = 7.92-7.58 (m, 15H, CH_{arom}), 6.95 (d, J = 8.2 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.86 (dd, J = 8.2, 7.7 Hz, 1H, CH_{arom}), 6.45 (d, J = 7.7 Hz, 1H, CH_{arom}), 4.95 (d, J = 15.3 Hz, 2H, CH_{alk}), 3.72 (s, 3H, CH_{alk}), 3.40 (s, 3H, CH_{alk}) ppm.

Tris-(4-formylphenyl)amin[97]

<u>1. Schritt:</u>



9.5 mL (102 mmol) Phosphorylchlorid werden langsam bei 0°C zu 7.26 mL (93.8 mmol) DMF getropft und 1 h gerührt. Hierbei erstarrt die Mischung. Es werden 1.00 g (4.08 mmol) Triphenylamin zugegeben und die Reaktionsmischung wird auf 95°C erhitzt. Anschließend wird für 4 h erhitzt und später auf Raumtemperatur abgekühlt. Die entstandene gelbe Lösung wird auf Wasser/Eis (200 g) gegossen und mit festem KOH basisch gemacht. Es wird mit dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert und einmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das entstandene Zwischenprodukt wird ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt verwendet.

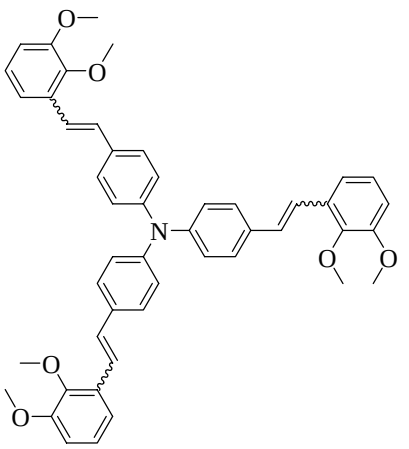
<u>2. Schritt:</u>

7.6 mL (81.5 mmol) Phosphorylchlorid werden langsam bei 0°C zu 5.78 mL (74.7 mmol) DMF getropft und 1 h gerührt. Hierbei erstarrt die Mischung. Hierzu wird das Rohprodukt des 1. Schritts gegeben und die Reaktionsmischung auf 95°C erhitzt. Anschließend wird für exakt 1.5 h erhitzt und später auf Raumtemperatur gebracht. Die entstandene gelbe Lösung wird auf Wasser/Eis (200 g) gegossen und mit festem KOH basisch gemacht. Es wird dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert und einmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet sowie das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird per Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2) gereinigt. Die schwarze Verunreinigung verbleibt auf der Säule während die zweite eluierte Fraktion (UV-Detektion) aus dem gewünschten gelblichen Produkt besteht.

Ausbeute: 384 mg (1.17 mmol, 29%)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a6100632): δ = 9.88 (s, 3H, OCH), 7.78 (d, J = 8.9 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.18 (d, J = 8.9 Hz, 6H, CH_{arom}) ppm.

Tris(4-(2,3-dimethoxyphenylethenyl)phenyl)amin



1.33 g (2.69 mmol, 4 eq) 2,3-Dimethoxybenzyltriphenylphosphoniumbromid und 403 mg (3.59 mmol, 5.4 eq) KO*t*-Bu werden in einem trockenen, entgasten Schlenkgefäß in 10 mL trockenem entgastem THF gelöst. Nach einstündiger Aktivierungsphase werden 222 mg (0.67 mmol, 1 eq) Tris-(4-formylphenyl)amin hinzugefügt. Da dieser sehr schlecht löslich ist wird er als Feststoff hinzugegeben und restlicher Aldehyd mit 10 mL THF nachgespült. Man lässt bei 50°C über Nacht breagieren und bricht dann die Reaktion ab. Dies geschieht indem man zuerst 3 N HCl und dann konz. Ammoniak hinzugibt. Man filtriert ab und engt am Rotationsverdampfer ein. Der orangegelbe Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2, AcOEt/Hex: 2/3, 2 cm Durchmesser 18 cm Länge, R_F: 0.16, 2. Fraktion). Es wird ein leicht gelbliches Öl als Produkt erhalten, welches aus 4 Isomeren besteht.

Ausbeute: 166 mg (0.21 mmol, 31.9%)

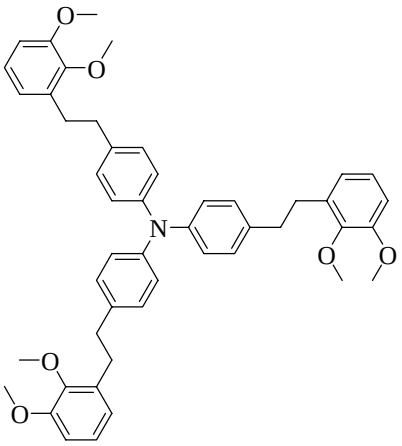
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a5062330) (Hauptisomerfraktion)**:** δ = 7.26 (m, 8H, CH_{arom}), 7.06 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.99 (t, J = 8.0 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.78 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.74 (d, J = 15.9 Hz, 3H, CH_{alken}), 6.25 (dt, J = 15.9, 6.9 Hz, 3H, CH_{alken}), 3.86 (s, 9H, CH_{alk}), 3.80 (s, 9H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *ν* = 3989.4 (77.8%), 3931.2 (75.8%), 3869.7 (65.8%), 3617.8 (74.4%), 3566.1 (86.6%), 3483.6 (91.9%), 3420.2 (91.3%), 3369.8 (84.4%), 3274.0 (68.6%), 2931.9 (76.3%), 1590.4 (87.4%), 1504.7 (96.9%), 1472.2 (96.8%), 1424.1 (90.1%), 1318.3 (82.5%), 1270.4 (95.1%), 1220.5 (68.8%), 1069.2 (90.4%), 1004.7 (76.4%), 743.1 (69.1%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 731.4 (M^+), 365.8 ($C_{25}H_{22}NO_2^+$).

CHN-Analyse: $C_{48}H_{45}NO_6$ · 0.5 Essigester (FG: 775.93 g/mol): ber.: C 77.08%, H 6.62%, N 1.32%; gef.: C 77.40%, H 6.37%, N 1.81%.

Tris(4-(2,3-dimethoxyphenylethyl)phenyl)amin



Man überführt 166 mg (0.21 mmol) Tris(4-(2,3-dimethoxyphenylethenyl)phenyl)amin in ein Präparateglass mit Magnetrührkern, das in einem Edelstahlautoklaven eingesetzt wird. Es werden 10 mL Dichlormethan sowie 5 mg (10%) Pd/C hinzugegeben und bei Raumtemperatur und 30 bar Wasserstoffdruck wird hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und das Produkt nach Entfernen des Löungsmittels per Säulenchromatographie (SiO_2, Hexan/EtOAc: 4/1) gereinigt. Es fällt ein leicht gelbliches Öl als Produkt an.

Ausbeute: 134 mg (0.18 mmol, 82%)

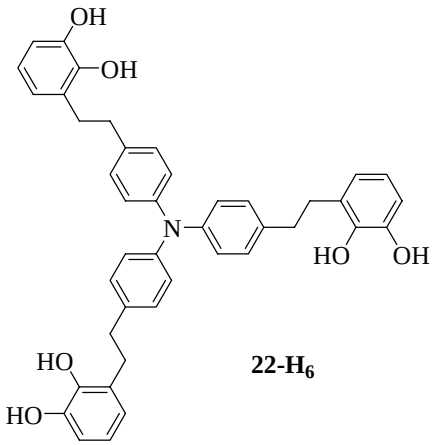
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD, a5070592): δ = 7.10 (d, J = 8.5 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.99 (d, J = 8.5 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.03-6.97 (m, 3H, CH_{arom}), 7.85-6.77 (m, 6H, CH_{arom}), 3.89 (s, 9H, CH_{alk}), 3.83 (s, 9H, CH_{alk}), 2.98-6.84 (m, 12H, CH_{alk}) ppm.

IR ($CHCl_3$): ν = 3011.3 (46.6 %), 2936.6 (56.8 %), 2832.3 (31.7 %), 1588.1 (51.6 %), 1505.4 (81.5 %), 1477.8 (90.1 %), 1272.0 (84.6 %), 1220.1 (62.8 %), 1079.8 (84.0 %), 1009.4 (65.8 %), 814.6 (36.4 %), 754.7 (96.9 %) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 737.3 (M^+), 586.2 ($C_{39}H_{40}NO_4^+$), 573.2 ($C_{38}H_{39}NO_4^+$), 436.2 ($C_{30}H_{31}NO_2^+$), 422.1 ($C_{29}H_{28}NO_2^+$), 271.1 ($C_{20}H_{17}N^+$).

CHN-Analyse: $C_{48}H_{51}NO_6 \cdot 1.5\ H_2O$ (FG: 764.95 g/mol): ber.: C 75.37%, H 7.12%, N 1.83%; gef.: C 75.43%, H 7.35%, N 2.15%.

Ligand 22-H_6



22-H_6

124 mg (0.17 mmol) Tris(4-(2,3-dimethoxyphenylethyl) phenyl)amin werden in 15 mL Dichlormethan vorgelegt. Hierzu tropft man langsam 0.3 mL (ca. 8 eq) BBr_3. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur über Nacht unter ständigem Rühren durchgeführt. Zur Aufarbeitung tropft man unter Eiskühlung 1 mL MeOH zu und nimmt in 20 mL Essigester auf. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 20 mL salzsaurem Wasser (ca. pH = 3.0) ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Na_2SO_4, wird das Lösungsmittel entfernt und der Ligand fällt als dunkle sirupöse Flüssigkeit an.

Ausbeute: 112 mg (0.16 mmol, 95%)

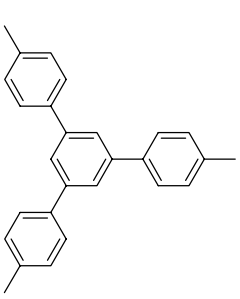
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD, a5070592): δ = 7.09 (d, J = 8.2 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.89 (d, J = 8.2 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.62-6.54 (m, 9H, CH_{arom}), 2.83 (bs, 12H, CH_{alk}) ppm.

IR ($CHCl_3$): ν = 3539.7 (32.5 %), 3390.7 (35.4 %), 3019.9 (45.68 %), 2936.6 (34.5 %), 1707.9 (49.1 %), 1600.2 (43.1 %), 1505.6 (74.6 %), 1479.1 (74.5 %), 1279.8 (63.4 %), 1217.1 (50.1 %), 1076.5 (54.5 %), 758.0 (96.8 %) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 653.4 (M^+), 530.3 ($C_{35}H_{32}NO_4^+$), 394.2 ($C_{27}H_{24}NO_2^+$), 530.3 ($C_{35}H_{32}NO_4^+$), 285.2 ($C_{21}H_{19}N^+$), 246.1 ($C_{18}H_{15}N^+$), 228.1 ($C_{14}H_{14}NO_2^+$), 213.1 ($C_{14}H_{13}O_2^+$), 194.1 ($C_{14}H_{12}N^+$), 110.2 ($C_6H_6O_2^+$), 91.2 ($C_6H_5N^+$).

CHN-Analyse: $C_{42}H_{39}NO_6 \cdot 5\ H_2O$ (FG: 698.80 g/mol): ber.: C 67.82%, H 6.64%, N 1.88%; gef.: C 67.53%, H 6.05%, N 1.63%.

1,3,5-Tris(4-methylphenyl)benzol[91]

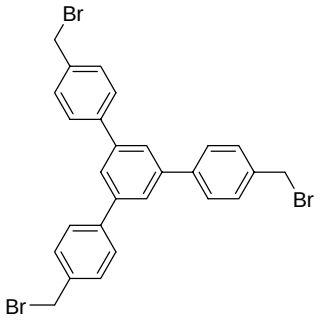


1.00 g (7.45 mmol) 4-Methylacetophenon werden in 10 mL Ethanol aufgenommen und langsam mit 7 mL Siliciumtetrachlorid versetzt. Man lässt über 3 Tage rühren und filtriert den Rückstand ab. Nach mehrmaligen waschen mit Ethanol wird das Produkt als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 788 mg (2.60 mmol, 91%)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a5061419): δ = 7.73 (s, 3H, CH_{arom}), 7.58 (d, J = 8.0 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.28 (d, J = 8.0 Hz, 6H, CH_{arom}), 2.42 (s, 9H, CH_{alk}) ppm.

1,3,5-Tris(4-brommethylphenyl)benzol[91]

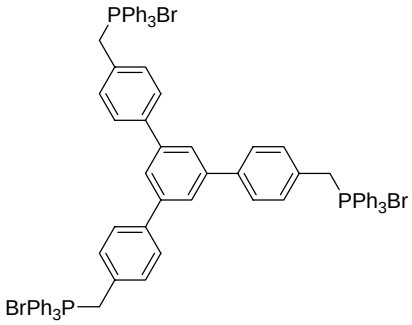


1.00 g (2.87 mmol) 1,3,5-Tris(4-methylphenyl)benzol werden in 15 mL Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und mit 1.79 g (10.0 mmol, 3.5 eq) NBS und 6.0 mg (0.03 mmol, 0.25 %) Dibenzoylperoxid versetzt. Man lässt 4 h refluxieren und filtriert dann denn Feststoff ab. Dieser wird aus 10-15 mL Tetrachlorkohlenstoff/Methanol (1:1) umkristallisiert und säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2, DCM/Hexan: 2/3). Das Produkt wird als 2. Fraktion eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels fällt das Produkt als weißer Feststoff an.

Ausbeute: 978 mg (1.70 mmol, 58%)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a5061419): δ = 7.74 (s, 3H, CH_{arom}), 7.65 (d, J = 8.2 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.50 (d, J = 8.2 Hz, 6H, CH_{arom}), 4.56 (s, 6H, CH_{alk}) ppm.

1,3,5-Tris(4-benzyltriphenyphosphonium)benzoltribromid



200 mg (0.34 mmol) 1,3,5-Tri(4-brommethylphenyl)benzol und 100 mg (0.38 mmol, 1.1 eq) Triphenylphosphan werden vereinigt und die Reaktion wird durch die Zugabe von 1.5 mL DMF gestartet. Man erhitzt langsam auf 150°C und belässt dort für 5 min. Es wird abgekühlt und bei 75°C werden 5 mL Toluol hinzugegeben. Ein weißer Feststoff fällt aus, der abfiltriert wird. Der Rückstand wird mehrmals mit Toluol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 188 mg (0.12 mmol, 34%)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, a5062213): δ = 7.95-7.71 (m, 48H, CH_{arom}), 7.68 (d, J = 8.2 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.06 (d, J = 8.2 Hz, 6H, CH_{arom}), 5.22 (d, J = 15.8 Hz, 6H, CH_{alk}) ppm.

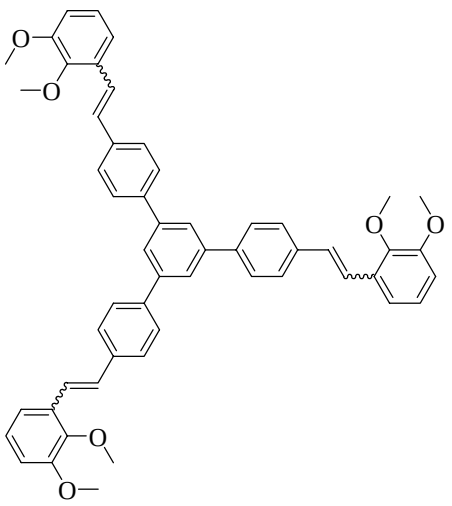
IR (KBr): ν = 3932.7 (74.8%), 3866.2 (70.5%), 3806.7 (34.9%), 3754.0 (48.7%), 3717.1 (68.6%), 3686.3 (53.8%), 3639.7 (63.8%), 3566.8 (48.2%), 3506.8 (74.1%), 3461.3 (85.8%),

3273.4 (37.9.1%), 3138.4 (30.0%), 2957.5 (57.4%), 2933.4 (59.8%), 2446.6 (35.8%), 1657.6 (83.0%), 1597.0 (65.1%), 1510.2 (41.2%), 1437.9 (56.3%), 1386.4 (41.4%), 1110.4 (82.4%), 835.6 (70.1%), 752.2 (48.2%), 718.7 (33.3%), 689.1 (47.4%), 582.7 (60.5%), 504.4 (96.8%) cm^{-1}.

MS (ESI): m/z = 1211.1 ($M\text{-}H\text{-}2Br^+$), 1129.3 ($M\text{-}2H\text{-}3Br^+$), 867.4 ($C_{63}H_{49}P_2^+$), 687.3 ($C_{45}H_{37}P^+$), 605.5 ($C_{45}H_{34}P^+$), 377.7 ($C_{27}H_{22}P^+$).

CHN-Analyse: $C_{81}H_{66}Br_3P_3 \cdot 5\ H_2O \cdot 2$ DMF (FG: 1608.29 g/mol): ber.: C 64.97%, H 5.64%, N 1.74%; gef.: C 64.79%, H 5.19%, N 1.09%.

1,3,5-Tris(4-(2,3-dimethoxyphenylethenyl)phenyl)benzol



500 mg (0.36 mmol, 1 eq) 1,3,5-Tris(4-benzyltriphenyphosphonium)benzoltribromid werden mit 190 mg (1.69 mmol, 4.7 eq) KO-*t*Bu in trockenen 10 mL THF vorgelegt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei färbt sich die Lösung/Suspension tiefrot. Es werden 242 mg (1.46 mmol, 4 eq) 2,3-Dimethyoxybenzaldehyd in 10 mL THF gelöst und zur Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktion wird über Nacht bei 50°C komplettiert. Nach erfolgter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wird verdünnte HCl hinzugegeben und mit Ammoniak basisch gemacht und weiterhin 30 mL Essigester hinzugefügt. Es wird 3 mal mit ca. 30 mL Wasser gewaschen, dann die restliche organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird über Kieselgel abfiltriert (SiO_2, AcOEt/Hex: 1/4) bevor das Rohprodukt hydriert wird.

Ausbeute: 279 mg (0.33 mmol, 93%)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a5063081): δ = 7.66-7.36 (m, 9H, CH_{arom}), 7.26-6.66 (m, 18H, CH_{arom} + CH_{alken}), 4.60 (m, 3H, CH_{alken}), 2.21 (s, 9H, CH_{alk}), 1.94 (s, 9H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): ν = 3932.7 (74.8%), 3866.2 (70.5%), 3806.7 (34.9%), 3754.0 (48.7%), 3717.1 (68.6%), 3686.3 (53.8%), 3639.7 (63.8%), 3566.8 (48.2%), 3506.8 (74.1%), 3461.3 (85.8%), 3273.4 (37.9.1%), 3138.4 (30.0%), 2957.5 (57.4%), 2933.4 (59.8%), 2446.6 (35.8%), 1657.6 (83.0%), 1597.0 (65.1%), 1510.2 (41.2%), 1437.9 (56.3%), 1386.4 (41.4%), 1110.4 (82.4%),

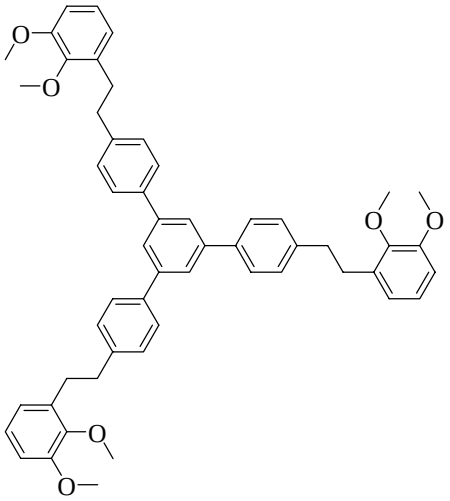
835.6 (70.1%), 752.2 (48.2%), 718.7 (33.3%), 689.1 (47.4%), 582.7 (60.5%), 504.4 (96.8%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 792.4 (M^+), 714.4 ($C_{49}H_{46}O_5^+$), 644.3 ($C_{45}H_{40}O_4^+$), 396.2 ($C_{28}H_{28}O_2^+$).

CHN-Analyse: $C_{54}H_{48}O_6 \cdot 2.5\ H_2O$ (FG: 838.00 g/mol): ber.: C 77.40%, H 6.37%; gef.: C 77.76%, H 6.40%.

1,3,5-Tris(4-(2,3-dimethoxyphenylethyl)phenyl)benzol

Man überführt 113 mg (0.14 mmol) 1,3,5-Tris(4-(2,3-dimethoxyphenylethenyl)phenyl)benzol in ein Präparateglass mit Magnetrührkern, das in einem Edelstahlautoklaven eingesetzt wird. Es werden 10 mL Dichlormethan sowie 5 mg (10%) Pd/C hinzugegeben und bei Raumtemperatur und 30 bar Wasserstoffdruck wird hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und das Produkt nach Entfernung des Lösungsmittels per Säulenchromatographie (SiO_2, AcOEt/Hexan: 1/4) gereinigt. Es fällt ein farbloses Öl/Wachs als Produkt an.



Ausbeute: 0.061 g (0.055 mmol, 39.6%)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a5070718): δ = 7.67 (s, 3H, CH_{arom}), 7.55 (d, J = 7.0 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.26 (d, J = 7.0 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.00-6.90 (m, 3H, CH_{arom}), 6.73 (d, J = 7.7 Hz, 6H, CH_{arom}), 3.80 (s, 9H, CH_{alk}), 3.76 (s, 9H, CH_{alk}), 2.91 (s, 12H, CH_{alk}) ppm.

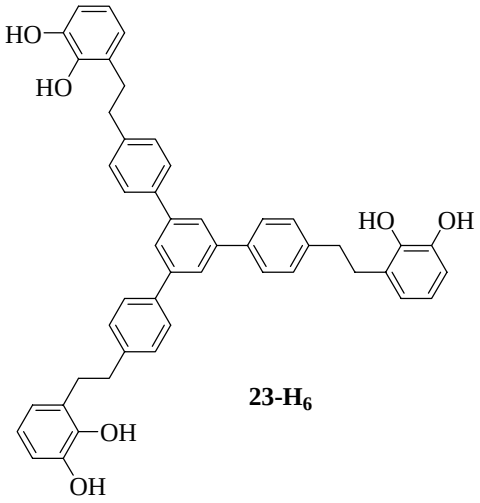
IR (KBr): ν = 3991.3 (51.4%), 3969.4 (45.5%), 3931.8 (41.5%), 3895.7 (33.9%), 3871.7 (38.4%), 3679.1 (42.1%), 3635.5 (49.1%), 3598.0 (52.5%), 3572.7 (56.3%), 3550.0 (54.9%), 3501.7 (59.1%), 3459.3 (59.6%), 3435.9 (61.2%), 3327.1 (46.8%), 3021.9 (46.4%), 2996.7 (50.8%), 2931.1 (85.4%), 2855.9 (54.0%), 2830.9 (61.1%), 1584.8 (82.2%), 1512.3 (61.8%), 1477.4 (96.9%), 1391.8 (33.5%), 1264.4 (93.5%), 1220.7 (79.5%), 1170.3 (34.6%), 1079.0 (96.2%), 1007.6 (86.3%), 818.7 (83.9%), 748.5 (86.4%), 701.8 (46.8%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 798.6 (M^+), 718.5 ($C_{50}H_{54}O_4^+$), 647.4 ($C_{45}H_{43}O_4^+$), 568.4 ($C_{39}H_{36}O_4^+$), 496.3 ($C_{36}H_{32}O_2^+$), 488.3 ($C_{35}H_{36}O_2^+$), 417.3 ($C_{30}H_{25}O_2^+$), 345.3 ($C_{27}H_{22}O_2^+$), 396.2 ($C_{28}H_{28}O_2^+$), 241.3 ($C_{16}H_{17}O_2^+$), 151.2 ($C_9H_{11}O_2^+$).

CHN-Analyse: $C_{54}H_{54}O_6 \cdot 2\ H_2O \cdot 3\ CH_3CO_2C_2H_5$ (FG: 1099.35 g/mol): ber.: C 72.11%, H 7.52%; gef.: C 72.18%, H 7.11%.

Ligand 23-H_6

Man überführt 88 mg (0.11 mmol) 1,3,5-Tris(4-(2,3-dimethoxyphenylethyl)phenyl)benzol in einen Glaskolben und löst in 10 mL Dichlormethan, dann werden 0.1 mL BBr_3 hinzugegeben. Man lässt über Nacht rühren und hydrolysiert mit MeOH. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und in 20 mL Essigester aufgenommen. Es wird 3 mal mit ca. 10 mL salzsauren Wasser (ca. pH = 3) gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 und Entfernung des Lösungsmittels fällt ein dunkler Feststoff als Produkt an.



23-H_6

Ausbeute: 59 mg (0.07 mmol, 67%)

^{1}H-NMR (CD_3OD, 300 MHz, a5071593): δ = 7.56 (s, 3H, CH_{arom}), 7.43 (d, J = 8.2 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.17 (d, J = 8.2 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.59 (dd, J = 6.7, 3.0 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.48 (t, J = 6.7 Hz, 3H, CH_{arom}), 6.45 (dd, J = 6.7, 3.0 Hz, 3H, CH_{arom}), 2.80 (m, 12H, CH_{alk}) ppm.

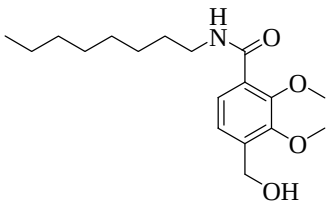
IR (KBr): ν = 3378.2 (96.8%), 3087.9 (63.4%), 3024.8 (76.6%), 2927.3 (87.0%), 2860.2 (67.2%), 1704.2 (93.5%), 1595.4 (93.6%), 1511.1 (86.2%), 1476.9 (93.0%), 1374.3 (74.7%), 1282.1 (91.3%), 1043.7 (62.8%), 824.8 (86.4%), 756.9 (93.7%) cm^{-1}.

MS (EI): m/z = 798.6 (M^+), 718.5 ($C_{50}H_{54}O_4^+$), 647.4 ($C_{45}H_{43}O_4^+$), 568.4 ($C_{39}H_{36}O_4^+$), 496.3 ($C_{36}H_{32}O_2^+$), 488.3 ($C_{35}H_{36}O_2^+$), 417.3 ($C_{30}H_{25}O_2^+$), 345.3 ($C_{27}H_{22}O_2^+$), 396.2 ($C_{28}H_{28}O_2^+$), 241.3 ($C_{16}H_{17}O_2^+$), 151.2 ($C_9H_{11}O_2^+$).

CHN-Analyse: $C_{54}H_{54}O_6 \cdot 4.5\ H_2O$ (FG: 795.91 g/mol): ber.: C 72.43%, H 6.46%; gef.: C 72.11%, H 6.61%.

Alternative zur chiralen Endgruppe:

4-(Hydroxymethyl)-2,3-dimethoxy-*N*-octylbenzamid



Die Synthese erfolgt unter Schutzgasatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluß. 1.00 g (5.92 mmol) 2,3-Dimethoxybenzylalkohol werden in 60 mL trockenem Hexan vorgelegt. 2.06 g (17.8 mmol) TMEDA und 11.2 mL (17.8 mmol) 1.6 N n-BuLi werden zugegeben. Es bildet sich eine gelbe Suspension. 4 h wird bei RT gerührt. Anschließend werden bei 0 °C 1.99 g (11.8 mmol) Octylisocyanat zugegeben. Es wird für weitere 2 h bei 0°C gerührt, dann wird die Kühlung entfernt und die Reaktion über Nacht bei RT komplettiert.

Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mit einer Pipettenspitze HCl versetzt und in 30 mL Diethylether aufgenommen. Anschließend wird dreimal mit 20 mL wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der gelbe ölige Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2, Pentan/Essiggsäureethylester: 2/3). Das Produkt wird als gelbes Öl erhalten.

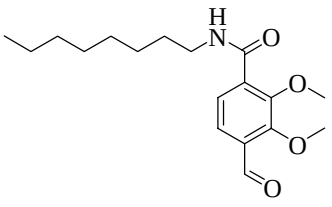
Ausbeute: 320 mg (0.94 mmol, 16%)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a5081831): δ = 7.82 (m, 1H, NH), 7.80 (d, J = 8.2 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.30 (d, J = 8.2 Hz, 1H, CH_{arom}), 4.66 (s, 2H, CH_{alk}), 3.86 (s, 3H, CH_{alk}), 3.85 (s, 3H, CH_{alk}), 3.39 (dtr, J = 6.9, 8.2 Hz, 2H, CH_{alk}), 1.64-0.80 (m, 15H, CH_{alk}) ppm.

MS (EI): m/z = 323.2 ($M+H^+$), 225.1 ($C_{11}H_{15}NO_4^+$), 195.1 ($C_{10}H_{11}O_4^+$).

CHN-Analyse: $C_{18}H_{29}NO_4 \cdot H_2O$ (FG: 341.44 g/mol): ber.: C 63.32%, H 9.15%, N 4.15%; gef.: C 62.74%, H 9.60%, N 4.35%.

4-Formyl-2,3-dimethoxy-*N*-octylbenzamid



2.62 g (20.7 mmol) Oxalylchlorid werden in 20 mL trockenem Dichlormethan gelöst und auf –78 °C abgekühlt. 2.31 g (29.5 mmol) DMSO werden unter Rühren zugetropft, wobei es zu Gasentwicklung kommt. Nach 5 min werden in 5 mL

Dichlormethan gelöste 955 mg (2.80 mmol) 4-(Hydroxymethyl)-2,3-dimethoxy-*N*-octylbenzamid zugegeben. Nach weiteren 5 min werden 3.82 g (29.5 mmol) DIPEA zugetropft. Nach erneuten 5 min wird auf RT aufgetaut und über Kieselgel abfiltriert. Es wird mit Dichlormethan und einem 1:1 Pentan/Ether-Gemisch gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der ölige Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit Essigester extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen, Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt in Form eines gelben Öls in ausreichender Reinheit erhalten.

Ausbeute: 903 mg (2.66 mmol, 96%)

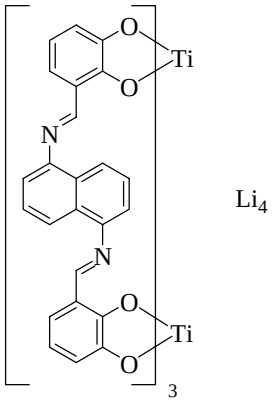
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, a5050539): δ = 10.33 (s, 1H, NCH), 7.86 (d, J = 8.6 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.76 (m, 1H, NH), 7.58 (d, J = 8.6 Hz, 1H, CH_{arom}), 3.96 (s, 3 H, CH_{alk}), 3.91 (s, 3H, CH_{alk}), 3.41 (dtr, J = 7.1, 5.2 Hz, 2H, CH_{alk}), 1.61-0.80 (m, 15H, CH_{alk}) ppm.

MS (EI): m/z = 322.2 ($M+H^+$), 321.2 (M^+).

CHN-Analyse: $C_{18}H_{27}NO_4 \cdot H_2O$ (FG: 339.43 g/mol): ber.: C 63.69%, H 8.61%, N 4.13%; gef.: C 62.86%, H 6.74%, N 4.62%.

5.4.2 Komplexe

$Li_4[(14)_3Ti_2]$



100 mg (0.25 mmol, 1.5 eq) **14-H_4**, 44.0 mg (0.17 mmol, 1 eq) $TiO(acac)_2$ und 12.0 mg (0.17 mmol, 1 eq) Li_2CO_3 werden in 40 mL DMF gelöst und über Nacht gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 177 mg (0.09 mmol, >99%)

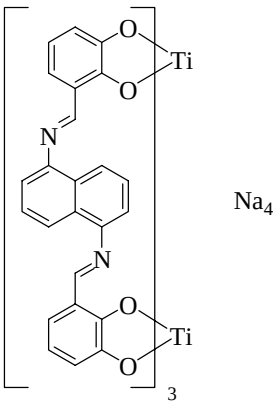
^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a4110222): δ = 8.26 (s, 2H, NCH), 7.60 (d, J = 8.6 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.18 (dd, J = 8.0 Hz, J = 7.5 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.02 (dd, J = 8.0, 1.2 Hz, 2H, CH_{arom}), 6.68 (d, J = 7.1 Hz, 2H, CH_{arom}), 6.36 (dd, J = 8.6, 7.1 Hz, 2H, CH_{arom}), 6.12 (dd, J = 1.2, 7.5 Hz, 2H, CH_{arom}) ppm.

IR (KBr): *v* = 3411.6 (47.1%), 1664.3 (95.3%), 1607.8 (88.0%), 1551.2 (40.5%), 1501.0 (51.2%), 1445.0 (91.8%), 1286.4 (75.3%), 1249.6 (96.8%), 1098.8 (47.6%), 1053.4 (43.3%), 924.3 (48.6%), 854.7 (33.0%), 789.0 (82.0%), 741.7 (64.1%), 711.6 (63.5%), 670.9 (44.1%), 617.0 (62.2%), 518.9 (60.6%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 1299 ($M\text{-}Li^+$), 646 ($M\text{-}2Li^{2+}$).

CHN-Analyse: $C_{72}H_{42}N_6O_{12}Ti_2Li_4 \cdot 7$ DMF $\cdot 7$ H_2O (FG: 1944.40 g/mol): ber.: C 57.45%, H 5.44%, N 9.36%; gef.: C 57.71%, H 5.11%, N 9.27%.

$Na_4[(14)_3Ti_2]$



100 mg (0.25 mmol, 1.5 eq) **14-H_4**, 44.0 mg (0.17 mmol, 1 eq) $TiO(acac)_2$ und 18.0 mg (0.17 mmol, 1 eq) Na_2CO_3 werden in 40 mL DMF gelöst und über Nacht gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.178 g (0.091 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a4110221): δ = 8.34 (s, 2H, NCH), 7.65 (t, J = 7.9 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.25 (d, J = 7.8 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.11 (d, J = 7.8 Hz, 2H,

CH_{arom}), 6.78 (m, 2H, CH_{arom}), 6.44 (d, J = 7.9, 7.4 Hz, 2H, CH_{arom}), 6.21 (d, J = 7.4, 2H, CH_{arom}) ppm.

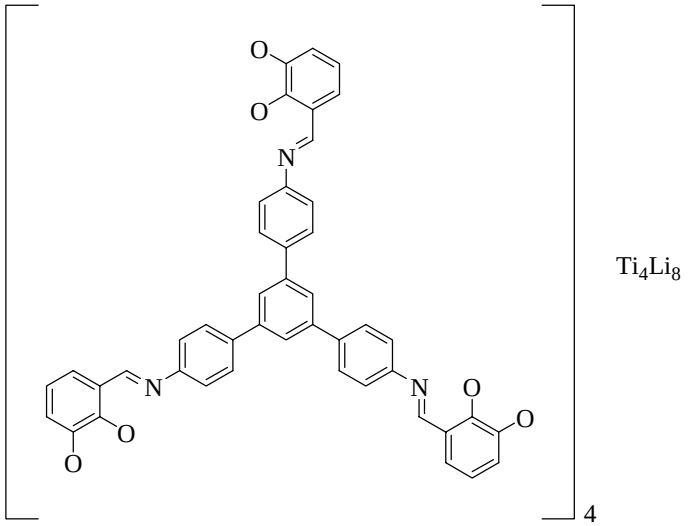
IR (KBr): *v* = 2927.0 (24.4%), 1665.2 (95.3%), 1609.7 (83.1%), 1551.2 (40.5%), 1500.8 (48.0%), 1446.1 (84.7%), 1388.2 (46.0%), 1250.2 (96.8%), 1213.1 (88.1%), 1095.1 (53.8%), 1053.3 (35.4%), 1006.3 (23.0%), 923.3 (43.8%), 853.5 (34.5%), 788.8 (71.3%), 740.9 (55.2%), 710.8 (59.5%), 666.1 (42.0%), 616.6 (54.9%), 518.9 (51.1%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 1347 ($M\text{-}Na^+$).

CHN-Analyse: $C_{72}H_{42}N_6O_{12}Ti_2Na_4 \cdot 6$ DMF $\cdot$ 8 H_2O (FG: 1889.32 g/mol): ber.: C 57.21%, H 5.33%, N 8.90%; gef.: C 56.99%, H 4.91%, N 9.14%.

$Li_4[Li_4(16)_4Ti_4]$

25 mg (0.04 mmol) **16-H_6**, 9.2 mg (0.04 mmol) $TiO(acac)_2$ und 2.6 mg (0.04 mmol) Li_2CO_3 werden in 40 mL DMF gelöst und über Nacht gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Es wird ein rotes Pulver als Produkt erhalten.



Ti_4Li_8

Ausbeute: 39 mg (0.01 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a7020433): δ = 8.80 (s, 12H, NCH), 7.87 (s, 12H, CH_{arom}), 7.84 (d, J = 8.4 Hz, 24H, CH_{arom}), 7.33 (d, J = 8.4 Hz, 24H, CH_{arom}), 7.09 (d, J = 7.7 Hz, 12H, CH_{arom}), 6.41 (t, J = 7.7 Hz, 12H, CH_{arom}), 6.18 (d, J = 7.7 Hz, 12H, CH_{arom}) ppm.

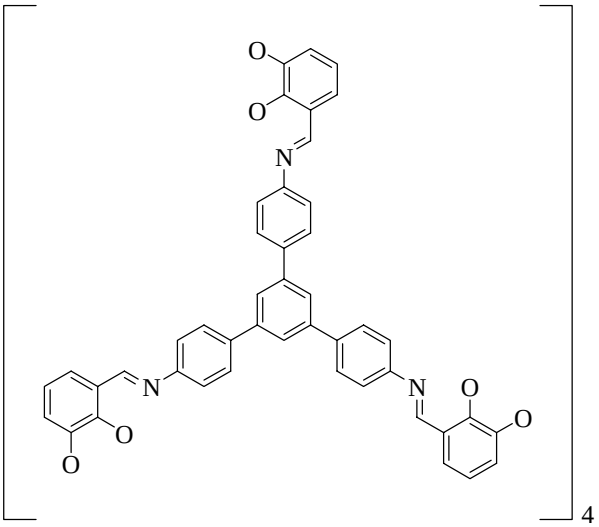
IR (KBr): *v* = 3427.1 (65.2%), 1665.9 (96.8%), 1620.6 (72.3%), 1591.5 (76.0%), 1549.2 (28.5%), 1504.1 (64.6%), 1445.2 (90.4%), 1384.6 (46.9%), 1251.1 (96.4%), 1092.7 (45.0%), 874.9 (48.7%), 837.2 (58.6%), 737.8 (73.7%), 671.3 (61.3%), 598.9 (45.4%), 516.1 (56.3%) cm^{-1}.

MS (ESI): negativ: m/z = 1016.2 ($M\text{-}3Li^{3-}$), 760.4 ($M\text{-}4Li^{4-}$), 758.9 ($M\text{-}5Li\text{+}H^{4-}$), 757.7 ($M\text{-}6Li\text{+}2H^{4-}$).

CHN-Analyse: $C_{180}H_{108}N_{12}O_{24}Ti_4Li_8 \cdot 14$ DMF $\cdot$ 19 H_2O (FG: 4435.45 g/mol): ber.: C 58.42%, H 5.39%, N 7.98%; gef.: C 58.45%, H 5.30%, N 7.85%.

$Na_4[Na_4(16)_4Ti_4]$

25 mg (0.04 mmol) **16-H_6**, 9.2 mg (0.04 mmol) $TiO(acac)_2$ und 3.7 mg (0.04 mmol) Na_2CO_3 werden in 40 mL DMF gelöst und über Nacht gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Es wird ein rotes Pulver als Produkt erhalten.



Ti_4Na_8

Ausbeute: 42 mg (0.01 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a7020431): δ = 8.85 (s, 12H, NCH), 7.80 (m, 28H, CH_{arom}), 7.26 (d, J = 6.3 Hz, 24H, CH_{arom}), 7.13 (d, J = 7.5 Hz, 12H, CH_{arom}), 6.42 (m, 12H, CH_{arom}), 6.21 (d, J = 6.3 Hz, 12H, CH_{arom}) ppm.

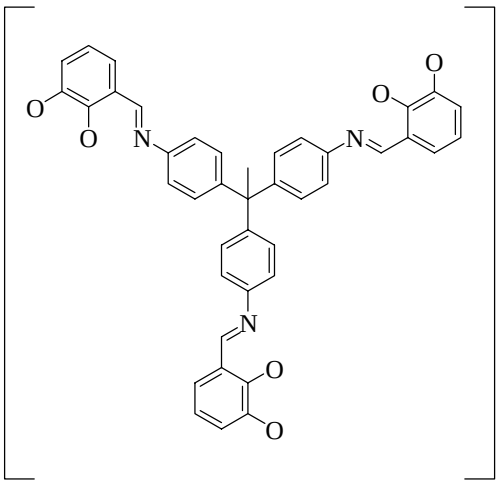
IR (KBr): *ν* = 3425.5 (73.9%), 2926.4 (68.6%), 1668.4 (89.0%), 1588.5 (73.7%), 1504.1 (74.3%), 1444.3 (83.2%), 1385.6 (72.5%), 1249.6 (87.5%), 1212.1 (82.0%), 1094.0 (72.8%), 1006.5 (67.2%), 876.0 (67.2%), 833.8 (71.2%), 739.6 (76.5%), 664.9 (85.2%), 592.2 (71.6%), 507.1 (74.0%) cm^{-1}.

MS (ESI): negativ: m/z = 1043.2 ($M-3Na^{3-}$), 776.6 ($M-4Na^{4-}$), 771.1 ($M-5Na+H^{4-}$), 765.6 ($M-6Na+2H^{4-}$).

CHN-Analyse: $C_{180}H_{108}N_{12}O_{24}Ti_4Na_8$ · 18 DMF · 18 H_2O (FG: 4838.20 g/mol): ber.: C 58.09%, H 5.62%, N 8.69%; gef.: C 58.06%, H 5.61%, N 8.80%.

$Li_4[Li_4(17)_4Ti_4]$

25 mg (0.04 mmol) **17-H_6**, 9.9 mg (0.04 mmol) $TiO(acac)_2$ und 2.8 mg (0.04 mmol) Li_2CO_3 werden in 40 mL DMF gelöst und über Nacht gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Es wird ein rotes Pulver als Produkt erhalten.



Ti_4Li_8

Ausbeute: 39 mg (0.01 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a7020805): δ = 8.60 (m, 12H, NCH), 7.03 (m, 60H, CH_{arom}), 6.35 (m, 12H, CH_{arom}), 6.12 (m, 12H, CH_{arom}), 2.09 (m, 12H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *v* = 3048.0 (17.8%), 2869.6 (17.1%), 1668.7 (96.7%), 1583.9 (56.8%), 1544.7 (25.3%), 1503.1 (57.7%), 1454.8 (88.8%), 1385.8 (57.2%), 1259.3 (96.9%), 1178.1 (84.8%), 1095.6 (56.6%), 1058.5 (36.4%), 1011.5 (25.5%), 864.2 (52.7%), 843.2 (52.8%), 736.2 (74.9%), 663.3 (40.6%), 577.7 (32.3%) cm^{-1}.

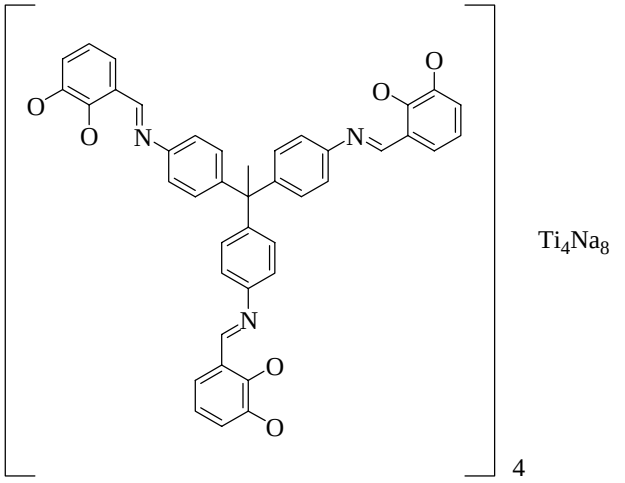
MS (ESI): negativ: m/z = 712.4 ($M-4Li^{4-}$), 710.6 ($M-5Li+H^{4-}$), 924.2 ($C_{102}H_{71}N_9O_{12}Ti_2Na_6^{2-}$) 871.2 ($C_{102}H_{75}N_9O_{12}Ti_2LiNa^{2-}$), 864.2 ($C_{102}H_{75}N_9O_{12}Ti_2Li_2^{2-}$), 861.2 ($C_{102}H_{75}N_9O_{12}Ti_2LiH^{2-}$).

CHN-Analyse: $C_{164}H_{108}N_{12}O_{24}Ti_4Li_8$ · 15 DMF · 9 H_2O (FG: 4136.22 g/mol): ber.: C 60.69%, H 5.63%, N 9.14%; gef.: C 60.01%, H 5.41%, N 9.03%.

Obwohl die Anwesenheit von Nebenprodukten durch das ESI-MS Spektrum gezeigt wird (m/z = 1147.6 ($C_{55}H_{41}Na_2LiN_3O_{16}Ti_2^-$), 509.1 ($C_{27}H_{19}Na_4N_3O_2^-$)), wurde der metallosupramolekulare Tetraeder als dominierender Komplex erhalten.

$Na_4[Na_4(17)_4Ti_4]$

25 mg (0.04 mmol) **17-H_6**, 9.9 mg (0.04 mmol) $TiO(acac)_2$ und 4.0 mg (0.04 mmol) Na_2CO_3 werden in 40 mL DMF gelöst und über Nacht gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Es wird ein rotes Pulver als Produkt erhalten.



Ausbeute: 0.040 g (0.0094 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a7020807): δ = 8.67 (m, 12H, NCH), 7.06 (m, 48H, CH_{arom}), 6.67 (m, 12H, CH_{arom}), 6.36 (m, 12H, CH_{arom}), 6.15 (m, 12H, CH_{arom}), 2.08 (m, 12H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *ν* = 2856.5 (16.6%), 1668.5 (94.0%), 1614.9 (20.6%), 1586.0 (47.4%), 1546.0 (24.9%), 1499.5 (64.0%), 1443.2 (85.6%), 1383.2 (55.0%), 1249.5 (96.8%), 1211.5 (91.8%), 1177.1 (84.8%), 1093.6 (56.5%), 1055.0 (36.4%), 1009.2 (35.1%), 846.9 (56.3%), 737.8 (79.5%), 662.7 (56.6%), 582.4 (47.8%), 502.6 (63.4%), 471.9 (40.8%) cm^{-1}.

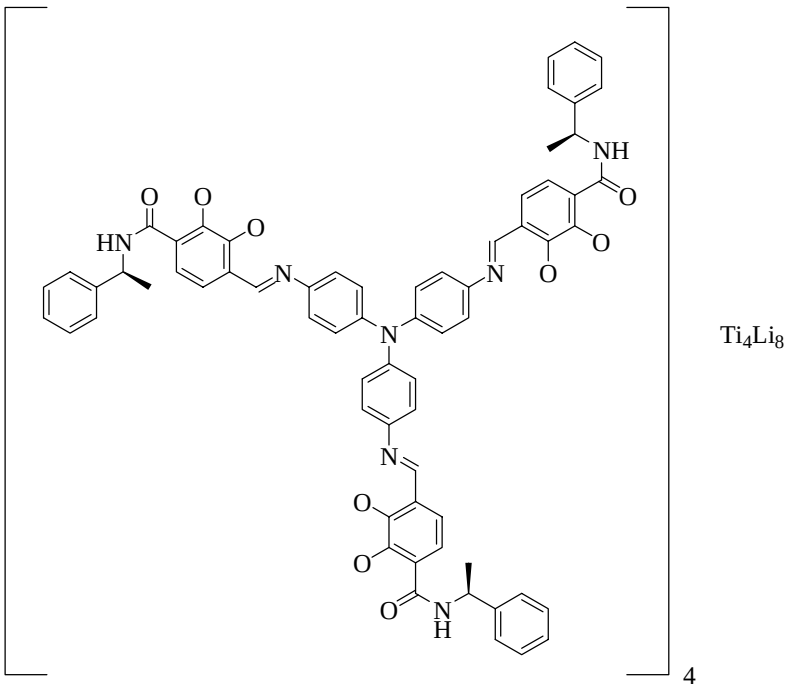
MS (ESI): negativ: m/z = 706.4 ($M-8Na+4H^{4-}$), 649.6 ($C_{143}H_{102}N_{12}O_{18}Na_{14}^{4-}$), 646.4 ($C_{143}H_{96}N_{12}O_{18}Ti_4Na_2K_2^{4-}$), 676.5 ($C_{164}H_{124}N_{12}O_{24}Li_2Na_2^{2-}$).

CHN-Analyse: $C_{164}H_{108}N_{12}O_{24}Ti_4Na_8$ · 16 DMF · 4 H_2O (FG: 4247.63 g/mol): ber.: C 59.95%, H 5.41%, N 9.23%; gef.: C 60.14%, H 5.75%, N 9.18%.

Obwohl die Anwesenheit von Nebenprodukten durch das ESI-MS Spektrum gezeigt wird (m/z = 575.0 ($C_{34}H_{24}NaLi_2N_3O_4^-$), 564.2 ($C_{31}H_{26}LiN_3O_5Ti^-$), 542.2 ($C_{34}H_{28}N_3O_4^-$)), wurde der metallosupramolekulare Tetraeder als dominierender Komplex erhalten.

$Li_4[Li_4(18)_4Ti_4]$

25.0 mg (0.02 mmol) **18-H_6**, 6.0 mg (0.02 mmol) $TiO(acac)_2$ und 1.7 mg (0.02 mmol) Li_2CO_3 werden in 40 mL DMF gelöst und über Nacht gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der rotgelbe Rückstand im Vakuum getrocknet.



Ti_4Li_8

Ausbeute: 38.0 mg (0.01 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a7031434): δ = 10.2-10.0 (m, 12H, NH), 8.82 (s, 12H, NCH), 7.4-6.8 (m, 132H, CH_{arom}), 5.2-5.0 (m, 12H, CH_{alk}), 1.5-1.2 (d, J = 7.4 Hz, 36H, CH_{alk}) ppm.

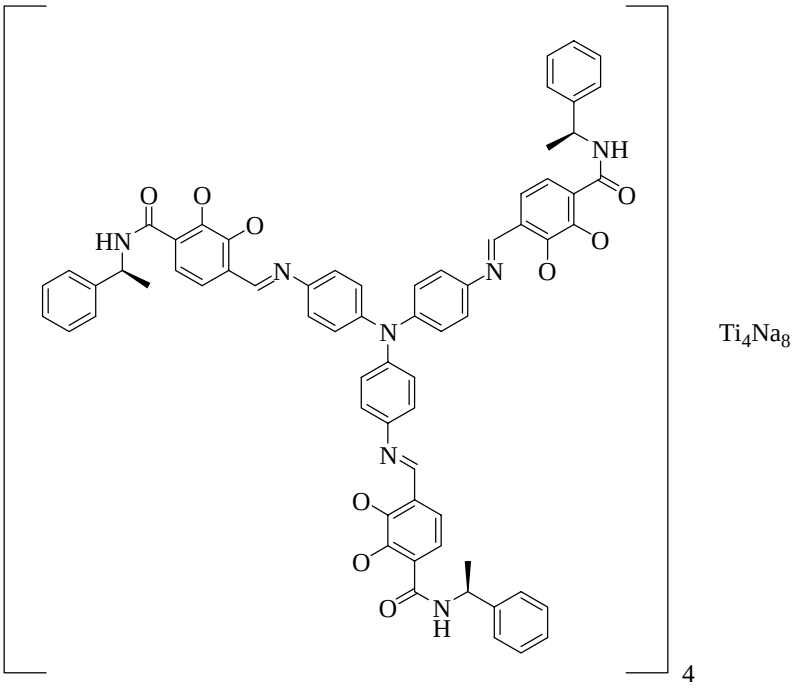
IR (KBr): *v* = 3797.0 (35.7%), 3679.9 (32.5%), 3419.7 (96.1%), 2966.6 (53.4%), 2929.1 (61.6%), 2873.0 (46.3%), 2374.7 (39.1%), 2345.2 (55.2%), 1658.6 (96.8%), 1499.3 (55.5%), 1430.5 (47.1%), 1384.1 (30.6%), 1321.8 (31.8%), 1214.2 (62.0%), 1102.7 (35.3%), 1026.8 (40.5 %), 831.4 (32.1%), 776.2 (38.6%), 686.6 (40.3%), 540.8 (39.8%), 501.1 (44.0%) cm^{-1}.

MS (ESI): negativ: m/z = 1140.9 ($M-4Li^{4-}$), 911.3 ($M-5Li^{5-}$), 758.4 ($M-6Li^{6-}$).

CHN-Analyse: $C_{264}H_{204}N_{28}O_{36}Ti_4Li_8 \cdot 42\ H_2O \cdot 17$ DMF (FG: 6590.85 g/mol): ber.: C 57.40%, H 6.22%, N 9.56%; gef.: C 57.44%, H 6.24%, N 9.36%.

$Na_4[Na_4(18)_4Ti_4]$

25.0 mg (0.02 mmol) **18-H_6**, 6.0 mg (0.02 mmol) $TiO(acac)_2$ und 2.4 mg (0.02 mmol) Na_2CO_3 werden in 40 mL DMF gelöst und über Nacht gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der rotgelbe Rückstand im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 41.0 mg (0.01 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a7031432): δ = 10.1-10.0 (m, 12H, NH), 8.88 (s, 12H, NCH), 7.4-6.8 (m, 132H, CH_{arom}), 5.3-5.1 (m, 12H, CH_{alk}), 1.4-1.2 (d, J = 7.4 Hz, 36H, CH_{alk}) ppm.

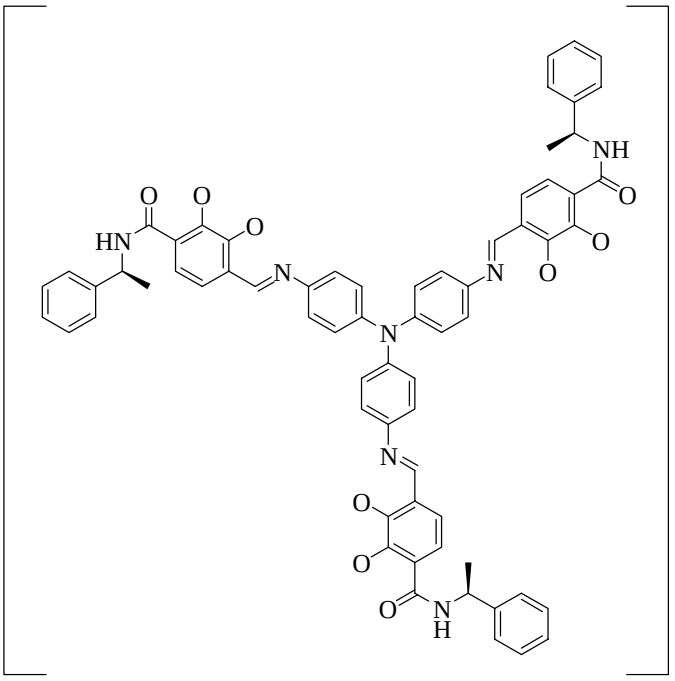
IR (KBr): *v* = 3430.1 (38.6%), 3269.9 (34.1%), 3056.3 (34.1%), 2968.3 (48.8%), 2927.3 (58.3%), 2864.8 (45.9%), 2345.3 (42.5%), 1664.5 (93.6%), 1543.4 (66.6%), 1500.4 (84.2%), 1427.1 (66.5%), 1383.0 (48.0%), 1321.7 (51.0%), 1288.2 (48.1%), 1205.7 (88.8%), 1096.1 (37.7%), 1034.2 (32.2 %), 830.6 (52.7%), 781.7 (54.3%), 699.5 (46.2%), 666.2 (69.8%), 500.9 (96.9%) cm^{-1}.

MS (ESI): negativ: m/z = 1550.1 ($M-3Na^{3-}$), 1543.1 ($M-4Na+H^{3-}$), 1535.8 ($M-5Na+2H^{3-}$), 1156.8 ($M-4Na^{4-}$), 1151.6 ($M-5Na+H^{4-}$), 1146.1 ($M-6Na+2H^{4-}$), 1140.6 ($M-7Na+3H^{4-}$), 920.9 ($M-5Na^{5-}$), 916.5 ($M-6Na+H^{5-}$), 912.3 ($M-7Na+2H^{5-}$), 907.9 ($M-8Na+3H^{5-}$), 763.6 ($M-6Na^{6-}$), 759.9 ($M-7Na+H^{6-}$), 756.4 ($M-8Na+2H^{6-}$).

CHN-Analyse: $C_{264}H_{204}N_{28}O_{36}Ti_4Na_8 \cdot 36\ H_2O \cdot 25$ DMF (FG: 7194.89 g/mol): ber.: C 56.58%, H 6.32%, N 10.32%; gef.: C 56.65%, H 6.37%, N 10.21%.

$K_4[K_4(18)_4Ti_4]$

25.0 mg (0.02 mmol) 18-H_6, 6.0 mg (0.02 mmol) $TiO(acac)_2$ und 3.1 mg (0.02 mmol) K_2CO_3 werden in 40 mL DMF gelöst und über Nacht gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der rotgelbe Rückstand im Vakuum getrocknet.



Ti_4K_8

Ausbeute: 39.0 mg (0.01 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a7031433): δ = 9.9-9.7 (m, 12H, NH), 8.92 (s, 12H, NCH), 7.6-7.0 (m, 132H, CH_{arom}), 5.3-5.1 (m, 12H, CH_{alk}), 1.4-1.2 (d, J = 7.4 Hz, 36H, CH_{alk}) ppm.

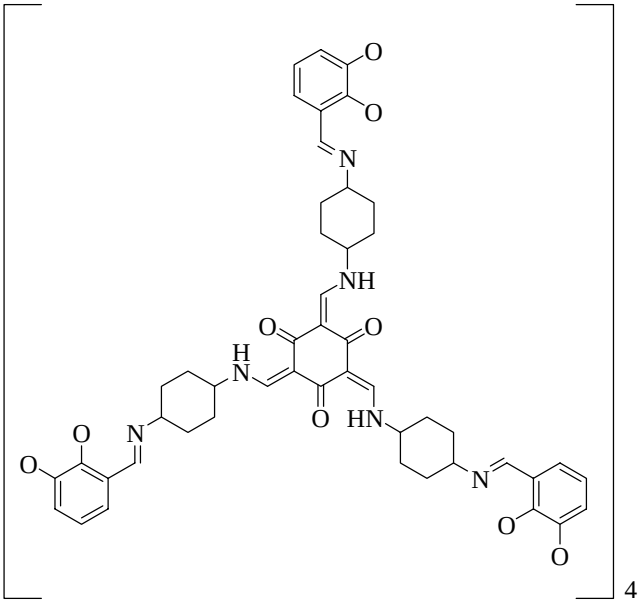
IR (KBr): *v* = 3273.8 (29.8%), 1642.0 (96.8%), 1535.6 (64.5%), 1504.3 (79.7%), 1462.9 (46.8%), 1322.6 (63.8%), 1286.5 (70.5%), 1241.6 (54.1%), 1207.8 (83.6%), 971.9 (56.4%), 832.0 (47.7%), 783.5 (39.4%), 700.0 (50.4%), 673.8 (47.7%), 539.5 (53.3%) cm^{-1}.

MS (ESI): negativ: m/z = 1552.7 ($M-6K+Na+2H^{3-}$), 1539.8 ($M-8K+3Na+2Li^{3-}$), 1527.4 ($M-8K+2Na+3H^{3-}$), 1513.4 ($M-8K+5H^{3-}$), 1154.1 ($M-6K+2H^{4-}$), 1144.6 ($M-7K+3H^{4-}$), 1138.8 ($M-8K+4H+H_2O^{4-}$), 1135.1 ($M-8K+4H^{4-}$), 907.9 ($M-8K+3H^{5-}$).

CHN-Analyse: $C_{264}H_{204}N_{28}O_{36}Ti_4Na_8 \cdot 52\ H_2O \cdot 13$ DMF (FG: 6735.9 g/mol): ber.: C 54.03%, H 5.97%, N 8.53%; gef.: C 54.06%, H 5.98%, N 8.41%.

$Na_4[Na_4(20)_4Ti_4]$

27.0 mg (0.03 mmol) **20-H_6**, 8.0 mg (0.03 mmol) $TiO(acac)_2$ und 5.0 mg (0.05 mmol) Na_2CO_3 werden in DMF gelöst und für 20 h gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt als rötlicher Rückstand erhalten, der mit Methanol gewaschen wird. Einige Signale des ESI-MS Spektrums weisen auf die Präsenz von pentanuklearen und hexanuklearen Komplexen hin.



Ausbeute: 41.0 mg (0.01 mmol, 71%)

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO, a6100902) (sehr schlecht löslich)**:** δ = 8.76 (m, 12H, NHO), 8.49 (m, 12H, HCN), 8.14 (m, 12H, HCN), 6.80-6.73 (m, 12H, CH_{arom}), 6.25-6.20 (m, 12H, CH_{arom}), 6.02-5.98 (m, 12H, CH_{arom}), 3.2 (m, 24H, CH_{alk}), 2.3-1.7 (m, 96H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *v* = 3433.8 (82.3%), 2931.2 (57.4%), 2860.9 (42.2%), 1660.1 (78.2%), 1603.0 (96.9%), 1541.8 (52.8%), 1453.8 (73.5%), 1385.7 (62.2%), 1253.7 (89.5%), 1214.8 (88.2%), 1084.7 (63.2%), 1014.5 (57.5%), 843.9 (46.7%), 738.5 (64.4%), 527.3 (43.7%) cm^{-1}.

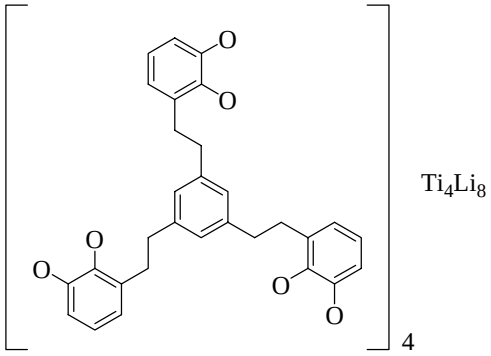
MS (ESI): negativ: m/z: 1869.6 $(Lig_4Ti_4Na_6)^{2-}$, 1862.6 $(Lig_4Ti_4Na_5Li)^{2-}$, 1859.6 $(Lig_4Ti_4Na_5H)^{2-}$, 1850.6 $(Lig_4Ti_4Na_4HLi)^{2-}$, 1234.1 $(Lig_4Ti_4Na_4Li)^{3-}$, 1232.1 $(Lig_4Ti_4K_2Li_2H)^{3-}$, 1231.7 $(Lig_4Ti_4Na_4H)^{3-}$, 1228.7 $(Lig_4Ti_4Na_3Li_2)^{3-}$, 1226.7 $(Lig_4Ti_4Na_3LiH)^{3-}$, 1221.1 $(Lig_4Ti_4Na_2Li_2H)^{3-}$, 1219.4 $(Lig_4Ti_4Na_3LiH_2)^{3-}$; 1550.1 $(Lig_5Ti_5ONa_4K)^{3-}$, 1545.1 $(Lig_5Ti_5ONa_5)^{3-}$, 1537.5 $(Lig_5Ti_5ONa_4H)^{3-}$.

Zusätzliche Signale, negativ: m/z = 1152.9 $(C_{288}H_{310}Na_7N_{36}O_{65}Ti_6^{5-})$, 1130.4 $(C_{288}H_{298}Na_7N_{36}O_{59}Ti_6^{5-})$, 1021.9 $(C_{261}H_{254}Na_3K_2N_{30}O_{54}Ti_6^{5-})$, 985.4 $(C_{254}H_{248}Na_3Li_3N_{31}O_{51}Ti_6^{-})$.

CHN-Analyse: $C_{192}H_{192}N_{24}O_{36}Ti_4Na_8 \cdot 32\ H_2O \cdot 5$ DMF (FG: 4729.1 g/mol): ber.: C 52.57%, H 6.20%, N 8.59%; gef.: C 52.63%, H 6.09%, N 8.62%.

$Li_4[Li_4(21)_4Ti_4]$

45.0 mg (0.09 mmol) **21-H_6**, 24.0 mg (0.09 mmol) $TiO(acac)_2$ und 7.0 mg (0.09 mmol) Li_2CO_3 werden in 40 mL DMF gelöst und über Nacht gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der rote Rückstand im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 75 mg (0.02 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD, a5011226): δ = 6.83 (s, 12H, CH_{arom}), 6.43 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 12H, CH_{arom}), 6.35 (dd, J = 7.7, 7.8 Hz, 12H, CH_{arom}), 6.16 (dd, J = 7.7, 1.4 Hz, 12H, CH_{arom}), 2.86 (m, 12H, $CH_{alk/diastereotop}$), 2.73 (m, 12H, $CH_{alk/diastereotop}$), 2.50 (m, 24H, CH_{alk}) ppm.

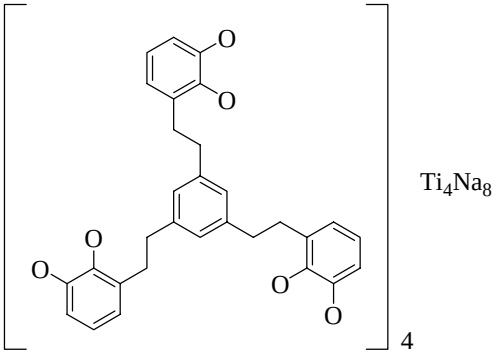
IR (KBr): ν = 3879.7 (38.4%), 3430.6 (96.0%), 2920.2 (52.6%), 2372.5 (34.9%), 2345.0 (38.9%), 1662.8 (96.8%), 1570.8 (31.1%), 1521.2 (58.0%), 1441.6 (88.1%), 1252.6 (91.1%), 1099.4 (58.3%), 1062.0 (39.0%), 1023.9 (32.0%), 971.4 (33.4%), 856.9 (78.4%), 738.9 (83.8%), 667.1 (43.4%), 489.8 (47.0%) cm^{-1}.

MS (ESI): m/z = 1065.27 (M-6Li+2H^{2-}), 1062.77 (M-7Li+5H^{2-}), 1059.26 (M-8Li+6H^{2-}), 529.62 (M-7Li+3H^{4-}), 530.12 (M-8Li+4H^{4-}).

CHN-Analyse: $C_{120}H_{96}O_{24}Ti_4Li_8 \cdot 11$ DMF $\cdot 18$ H_2O (FG: 3297.33 g/mol): ber.: C 53.64%, H 6.15%, N 4.50%; gef.: C 53.59%, H 5.90%, N 4.48%.

$Na_4[Na_4(21)_4Ti_4]$

45.0 mg (0.09 mmol) **21-H_6**, 24.0 mg (0.09 mmol) $TiO(acac)_2$ und 10.0 mg (0.09 mmol) Na_2CO_3 werden in 40 mL DMF gelöst und über Nacht gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der rote Rückstand im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 68.0 mg (0.02 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD, a 4120933): δ = 6.79 (s, 12H, CH_{arom}), 6.43 (d, J = 7.6 Hz, 12H, CH_{arom}), 6.36 (dd, J = 7.6, 7.5 Hz, 12H, CH_{arom}), 6.18 (d, J = 7.5 Hz, 12H, CH_{arom}), 2.96 (m, 12H, $CH_{alk/diastereotop}$), 2.74 (m, 12H, $CH_{alk/diastereotop}$), 2.44 (d, J^3 = 9.1 Hz, 24H, CH_{alk}) ppm.

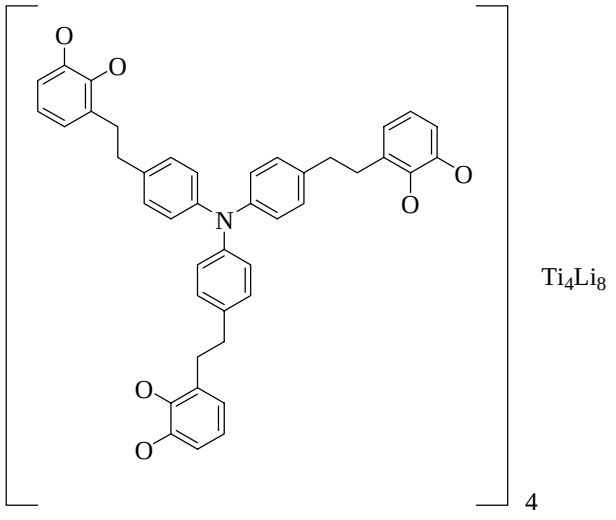
IR (KBr): ν = 3903.5 (42.6%), 3839.5 (41.2%), 3751.3 (44.6%), 3676.8 (41.3%), 3655.4 (46.7%), 3629.6 (53.6%), 3551.3 (83.2%), 3438.3 (96.8%), 3278.8 (41.1%), 2929.6 (40.3%), 1655.1 (66.6%), 1637.5 (62.2%), 473.4 (74.4%) cm^{-1}.

MS (ESI): negativ: m/z = 1125.25 ($M-2Na^{2-}$), 1114.75 ($M-3Na+H^{2-}$), 1103.26 ($M-4Na+2H^{2-}$), 1092.77 ($M-3Na+3H^{2-}$), 742.82 ($M-3Na^{3-}$), 735.49 ($M-4Na+H^{3-}$), 728.17 ($M-5Na+2H^{3-}$), 720.50 ($M-6Na+3H^{3-}$), 545.87 ($M-5Na+H^{4-}$), 535.14 ($M-7Na+3H^{4-}$).

CHN-Analyse: $C_{120}H_{96}O_{24}Ti_4Na_8 \cdot 7$ DMF $\cdot 16$ H_2O (FG: 2968.93 g/mol): ber.: C 57.04%, H 6.01%, N 3.30%; gef.: C 56.89%, H 6.15%, N 3.38%.

$Li_4[Li_4(22)_4Ti_4]$

30.0 mg (0.05 mmol) **22-H_6**, 12.0 mg (0.05 mmol) $TiO(acac)_2$ und 2.3 mg (0.10 mmol) LiOH werden in 40 mL Methanol gelöst und über Nacht gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der gelbe Rückstand im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 43.0 mg (0.01 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD, a7041277): δ = 7.04 (d, J = 8.2 Hz, 24H, CH_{arom}), 6.78 (d, J = 8.2 Hz, 24H, CH_{arom}), 6.37 (d, J = 7.7 Hz, 12H, CH_{arom}), 6.31 (dd, J = 7.7, 7.4 Hz, 12H, CH_{arom}), 6.16 (d, J = 7.4 Hz, 12H, CH_{arom}), 2.65 (bs, 48H, CH_{alk}) ppm.

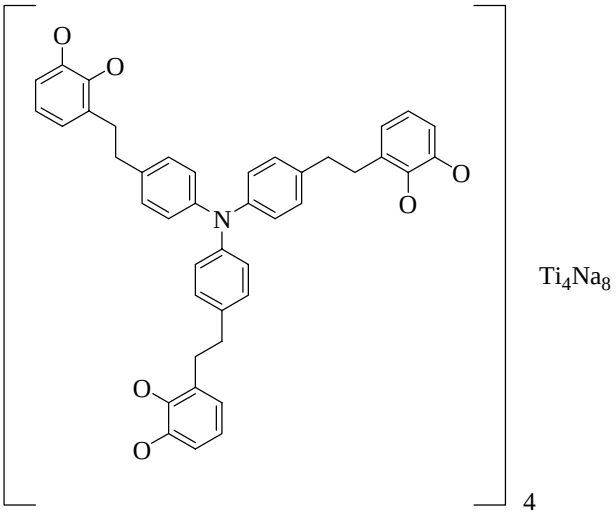
^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O, a7051146): δ = 6.83 (m, 24H, CH_{arom}), 6.47 (m, 48H, CH_{arom}), 6.24 (m, 12H, CH_{arom}), 2.70-2.30 (m, 48H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): *ν* = 3438.6 (91.0 %), 2923.4 (36.6 %), 1601.0 (87.9 %), 1509.4 (90.6 %), 1450.7 (96.3 %), 1256.0 (96.8%), 1061.4 (48.3%), 1026.4 (53.8 %), 847.0 (50.7%), 738.0 (83.2 %), 622.5 (46.3%), 487.9 (57.6%) cm^{-1}.

MS (ESI): negativ: m/z = 1018.5 (M-8Li+4K+Na+3CH_3OH^{3-}), 997.2 (M-8Li+4K+Na+CH_3OH^{3-}), 991.8 (M-8Li+5K^{3-}), 970.5 (M-8Li+K+4Na^{3-}), 965.2 (M-8Li+5Na^{3-}), 943.9 (M-4Li+Na^{3-}), 942.5 (M-5Li+Na+H^{3-}), 938.6 (M-3Li^{3-}), 782.6 (M-8Li+4K+4CH_3OH^{4-}), 770.7 (M-8Li+3K+Na+5CH_3OH^{4-}), 766.2 (M-8Li+4K+4CH_3OH^{4-}), 762.7 (M-8Li+3K+Na+4CH_3OH^{4-}), 762.5 (M-7Li+3Na+6CH_3OH^{4-}), 759.4 (M-8Li+2K+2Na+2CH_3OH^{4-}), 751.0 (M-8Li+2K+2Na+3CH_3OH^{4-}), 750.2 (M-8Li+4K+2CH_3OH^{4-}), 746.1 (M-8Li+3Na+K+3CH_3OH^{4-}), 742.2 (M-8Li+4K+CH_3OH^{4-}), 726.2 (M-8Li+2K+2Na^{4-}), 724.9 (M-5Li+H+3CH_3OH), 722.2 (M-8Li+K+3Na^{4-}), 720.7 (M-8Li+3Na+H+CH_3OH), 719.2 (M-8Li+4H+5H_2O^{4-}),718.2 (M-8Li+4Na^{4-}), 706.4 (M-5Li+Na^{4-}), 704.7 (M-6Li+Na+H^{4-}), 702.2 (M-4Li^{4-}), 700.7 (M-5Li+H^{4-}), 699.2 (M-6Li+2H^{4-}).
CHN-Analyse: $C_{168}H_{132}N_4O_{24}Ti_4Li_8 \cdot 50\ H_2O$ (FG: 3738.62 g/mol): ber.: C 53.97%, H 6.25%, N 1.50%; gef.: C 53.65%, H 5.92%, N 1.39%.

$Na_4[Na_4(22)_4Ti_4]$

30.0 mg (0.05 mmol) **22-H_6**, 12.0 mg (0.05 mmol) $TiO(acac)_2$ und 3.7 mg (0.10 mmol) NaOH werden in 40 mL Methanol gelöst und über Nacht gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der gelbe Rückstand im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 40.0 mg (0.01 mmol, >99%)
^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO, a7011511): δ = 7.17 (d, J = 8.4 Hz, 24H, CH_{arom}), 6.86 (d, J = 8.4 Hz, 24H, CH_{arom}), 6.30 (d, J = 7.4 Hz, 12H, CH_{arom}), 6.24 (t, J = 7.4 Hz, 12H, CH_{arom}), 5.97 (d, J = 7.4 Hz, 12H, CH_{arom}), 2.66 (bs, 48H, CH_{alk}) ppm.
^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O, a7041710): δ = 6.83 (m, 24H, CH_{arom}), 6.47 (m, 48H, CH_{arom}), 6.24 (m, 12H, CH_{arom}), 2.70-2.30 (m, 48H, CH_{alk}) ppm.
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD, a7041278): δ = 7.15 (d, J = 7.2 Hz, 24H, CH_{arom}), 6.88 (d, J = 7.2 Hz, 24H, CH_{arom}), 6.42 (m, 24H, CH_{arom}), 6.25 (d, J = 6.2 Hz, 12H, CH_{arom}), 2.75 (s, 48H, CH_{alkyl}) ppm.

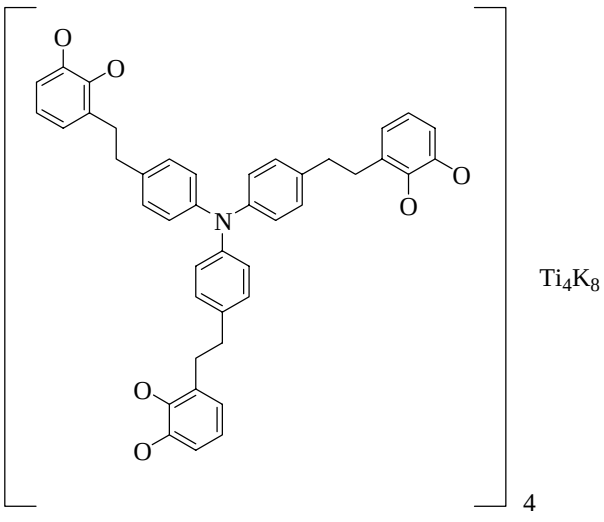
IR (KBr): ν = 3407.7 (92.3 %), 2923.2 (41.0 %), 1661.5 (96.8 %), 1506.2 (83.8 %), 1450.9 (93.2 %), 1387.3 (27.5%), 1320.3 (51.6%), 1257.6 (95.3 %), 1103.1 (32.3%), 1060.4 (45.2 %), 1027.6 (33.2%), 968.7 (30.4%), 843.8 (61.7%), 738.7 (67.2 %), 625.2 (60.3%), 484.3 (38.7%) cm^{-1}.

MS (ESI): negativ: m/z = 1163.4 (2M-5Na^{5-}), 965.2 (M-3Na^{3-}), 718.4 (M-4Na^{4-}), 712.9 (M-5Na+H^{4-}), 707.7 (M-6Na+2H^{4-}), 702.2 (M-7Na+H^{4-}), 696.2 (M-8Na+4H^{4-}).

CHN-Analyse: $C_{168}H_{132}N_4O_{24}Ti_4Na_8 \cdot 30\ H_2O$ (FG: 3506.70 g/mol): ber.: C 57.54%, H 5.52%, N 1.60%; gef.: C 57.33%, H 5.36%, N 1.94%.

$K_4[K_4(22)_4Ti_4]$

30.0 mg (0.05 mmol) **22-H_6**, 12.0 mg (0.05 mmol) $TiO(acac)_2$ und 5.2 mg (0.10 mmol) KOH werden in 40 mL Methanol gelöst und über Nacht gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der gelbe Rückstand im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 43.0 mg (0.01 mmol, >99%)

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD, a7041279): δ = 7.15 (d, J = 8.2 Hz, 24H, CH_{arom}), 6.88 (d, J = 8.2 Hz, 24H, CH_{arom}), 6.47 (d, J = 7.4 Hz, 12H, CH_{arom}), 6.43 (dd, J = 7.4, 7.7 Hz, 12H, CH_{arom}), 6.26 (d, J = 7.7 Hz, 12H, CH_{arom}), 2.74 (bs, 48H, CH_{alk}) ppm.

IR (KBr): ν = 3756.0 (29.5%), 3436.5 (96.8 %), 2927.2 (27.6 %), 2345.1 (25.6%), 1616.1 (65.8 %), 1506.0 (73.2 %), 1448.7 (85.3 %), 1255.6 (88.3%), 1059.7 (31.0%), 1029.4 (35.0 %), 841.6 (35.8%), 732.8 (69.2 %), 626.4 (37.3%), 573.9 (44.0%), 474.2 (35.0%) cm^{-1}.

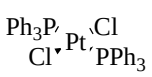
MS (ESI): negativ: m/z = 760.7 (M-6K+Na+H+5CH_3OH^{4-}), 750.7 (M-8K+4Na+4CH_3OH^{4-}), 741.2 (M-6K+Li+H+3CH_3OH^{4-}), 740.7 (M-5K+H+2CH_3OH^{4-}), 736.9 (M-6K+Na+H+2CH_3OH^{4-}), 731.7 (M-6K+2H+2CH_3OH^{4-}), 721.2 (M-8K+3Na+H+CH_3OH^{4-}), 711.4 (M-8K+Na+Li+2H+CH_3OH^{4-}), 702.2 (M-8K+4Li^{4-}).

CHN-Analyse: $C_{168}H_{132}N_4O_{24}Ti_4K_8 \cdot 35\ H_2O \cdot 35\ CH_3OH$ (FG: 3757.69 g/mol): ber.: C 53.09%, H 5.92%, N 1.41%; gef.: C 53.17%, H 5.90%, N 1.99%.

5.5 Synthese der Verbindungen von Kapitel 3.3

5.5.1 Liganden

***trans*-[Pt(PPh$_3$)$_2$Cl$_2$]**[107]



75.8 mg (0.84 mmol) Et_2S und 100 mg (0.38 mmol) $PtCl_2$ werden in 40 mL Dichlormethan suspendiert. Nach zweistündigem Rühren werden 197 mg (0.75 mmol) Triphenylphosphan hinzugegeben und für weitere 20 h gerührt. Dann wird abfiltriert, auf ca. 10 mL eingeengt und Pentan hinzugegeben bis das Produkt als roter weisser Feststoff ausfällt.

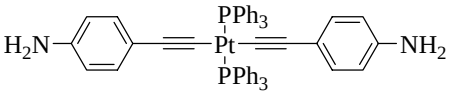
Ausbeute: 261 mg (0.33 mmol, 87%)

^{1}H-NMR (CDCl$_3$, 300 MHz, a6092759): δ = 7.42 (m, 12H, CH_{arom}), 7.25 (m, 6H, CH_{arom}), 7.10 (m, 12H, CH_{arom}) ppm.

^{31}P-NMR (CDCl$_3$, 121 MHz, a6092759): δ = 14.29 (t, J(Pt-P) = 1836.8 Hz, $PtPh_3\mathit{P}$) ppm.

***Trans*-Di(4-aminoethinyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)**

***Trans*-[Pt(PPh$_3$)$_2$(C≡CC$_6$H$_4$NH$_2$)$_2$]** [107]

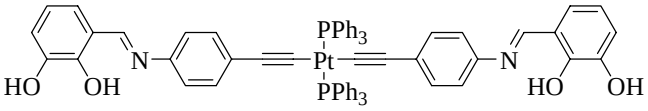


80.0 mg (0.68 mmol) 4-Ethinylanilin sowie 260 mg (0.33 mmol) *trans*-$Pt(PPh_3)_2Cl_2$ werden in 20 mL Diisopropylamin gelöst und dreimal per Gefrier-/Tauzyklus entgast. Im Stickstoffgegenstrom werden 6.2 mg (0.03 mmol) Kupferiodid zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der rötliche Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 183 mg (0.19 mmol, 58%)

^{1}H-NMR (CDCl$_3$, 400 MHz, a6100412): δ = 7.74 (m, 12H, CH_{arom}), 7.42 (m, 18H, CH_{arom}), 6.18 (d, J= 8.2 Hz, 4H, CH_{arom}), 6.02 (d, J= 8.2 Hz, 4H, CH_{arom}), 3.38 (s, 4H, NH) ppm.

Ligand 24-H_6



24-H_6

183 mg (0.19 mmol) *Trans*-Di(4-aminoethinyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) sowie 56.0 mg (0.04 mmol, 2.1 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd werden in 10 mL Methanol suspendiert. Zur Reaktionsmischung wird bis zur vollständigen Lösung der Edukte Dichlormethan gegeben und die Reaktion unter Rühren über Nacht komplettiert. Anschließend wird das Dichlormethan abdestilliert, der Rückstand abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt fällt als roter Feststoff an.

Ausbeute: 210 mg (0.17 mmol, 89%)

Schmelzpunkt: 247°C

^{1}H-NMR (D_6-DMSO, 400 MHz, a6100448): δ = 13.17 (s, 2H, OH), 9.10 (s, 2H, NCH), 8.77 (s, 2H, OH), 7.74-7.69 (m, 12H, CH_{arom}), 7.49-7.47 (m, 18H, CH_{arom}), 6.99 (d, J = 8.5 Hz, 4H, CH_{arom}), 6.98 (m, 2H, CH_{arom}), 6.86 (dd, J = 7.7, 1.4 Hz, 2H, CH_{arom}), 6.71 (t, J = 7.7 Hz, 2H, CH_{arom}), 6.21 (d, J = 8.5 Hz, 4H, CH_{arom}) ppm.

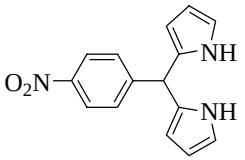
^{31}P-NMR (D_6-DMSO, 161.9 MHz, a6100448): δ = 18.49 (s, PPh_3) ppm.

IR (KBr): *v* = 3768.6 (45.2%), 3605.7 (54.2%), 3463.0 (83.2%), 2103.4 (83.3%), 1617.2 (91.4%), 1462.8 (85.3%), 1367.6 (42.6%), 1270.9 (81.1%), 1209.9 (86.9%), 1096.3 (67.7%), 837.4 (64.8%), 741.9 (80.2%), 694.8 (93.4%), 513.8 (96.8%) cm^{-1}.

MS (ESI): positiv: m/z = 1214.2 ($M+Na^+$), 1110.2 ($C_{59}H_{46}KN_2O_2P_2Pt^+$), 1094.3 ($C_{59}H_{46}N_2NaO_2P_2Pt^+$), 955.2 ($C_{51}H_{40}NO_2P_2Pt^+$), 930.0 ($C_{48}H_{36}N_2O_4PPt^+$), 719.9 ($C_{36}H_{30}P_2Pt^+$), 668.1 ($C_{30}H_{21}N_2O_4Pt^+$); negativ: m/z = 1190.3 ($M-H^-$), 965.4 ($C_{53}H_{44}N_2O_4P_2Pt^-$), 928.2 ($C_{48}H_{35}N_2O_4PPt^-$), 665.4 ($C_{30}H_{19}N_2O_4Pt^-$).

CHN-Analyse: $C_{66}H_{50}N_2O_4P_2Pt \cdot 2\ H_2O$ (FG: 1228.17 g/mol): ber.: C 64.54%, H 4.43%, N 2.28%; gef.: C 64.19%, H 4.84%, N 2.32%.

2,2‘-((4-Nitrophenyl)methylen)bis(1*H*-pyrrol)[109]

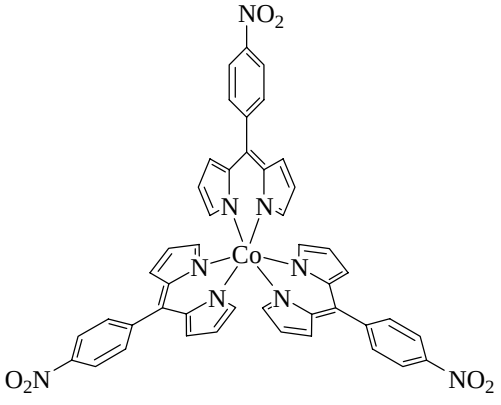


3.00 g (0.02 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd werden in 44.0 g (0.66 mol) Pyrrol unter Stickstoffatmosphäre gelöst und mit 0.15 mL TFA versetzt. Die Reaktion wird unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur durchgeführt und per Dünnschicht-chromatographie kontrolliert. Sobald ein vollständiger Umsatz des Aldehyds beobachtet wird, wird die Reaktion abgebrochen. Das restliche Pyrrol wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 100 mL Dichlormethan aufgenommen. Durch Zugabe von 50 mL Cyclohexan wird das grüne Produkt auskristallisiert.

Ausbeute: 4.49 g (0.02 mmol, 85%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, a7020739): δ = 8.10 (d, J = 8.7 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.92 (brs, 2H, NH), 7.30 (d, J = 8.7 Hz, 2H, CH_{arom}), 6.68 (q, J = 4.0 Hz, 2H, J = 1.6 Hz, 2H, CH_{pyrrol}), 6.11 (q, J = 2.7 Hz, J = 6.0 Hz, 2H, CH_{pyrrol}), 5.80 (m, 2H, CH_{pyrrol}), 5.52 (s, 1H, CH_{alk}) ppm.

Tris[5-(4-nitrobenzyl)-4,6-dipyrrinato]Co(III)[109]



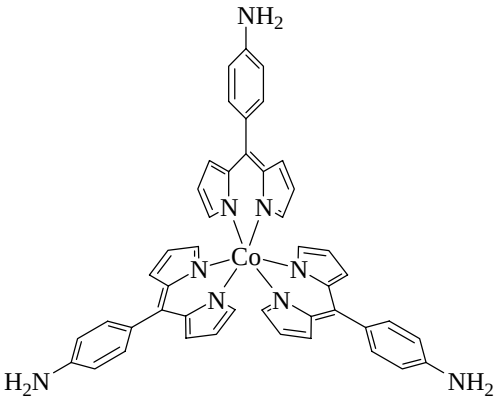
1.00 g (3.74 mmol) 2,2’-((4-Nitrophenyl)methylen)-bis(1*H*-pyrrol) werden in 20 mL Chloroform gelöst und 0.849 g (3.74 mmol) DDQ, das in 5 mL heißem Benzol gelöst wurde, werden zugetropft. Die Mischung wird bei 50°C gerührt und die Reaktion per Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Nach 40-45 min wird 1 mL Triethylamin hinzugegeben und abgekühlt. Es wird über eine kurze Säule (SiO_2, Chloroform) gereinigt und der braungelbe Rückstand in 10 mL Methanol gelöst sowie 1 mL Triethylamin hinzugegeben. Die Lösung wird auf 50°C erhitzt und 0.241 g (0.50 mmol) $[CoPy_4Cl_2]Cl$ werden über den Zeitraum von 30 min zugegeben. Es wird 30 min gerührt und das Lösungsmittel entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt per Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2). Hierbei wird nur die rotorange Fraktion gesammelt und ergibt nach Entfernen des Lösungsmittels das Produkt als roten Feststoff.

Ausbeute: 260 mg (0.32 mmol, 26%)

^{1}H-NMR (D_6-DMSO, 400 MHz, a7013049): δ = 8.38 (d, J = 8.8 Hz, 6H, CH_{arom}), 7.71 (d, J = 8.8 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.65 (dd, J = 4.4, 1.2 Hz, 6H, CH_{pyrrol}), 6.49 (dd, J = 4.4, 1.7 Hz, 6H, CH_{pyrrol}), 6.38 (m, 6H, CH_{pyrrol}) ppm.

Tris-[5-(4-aminobenzyl)-4,6-dipyrrinato]Co(III)[109]

200 mg (0.24 mmol) Tris[5-(4-nitrobenzyl)-4,6-dipyrrinato]Co(III) und 30.2 mg (10%) Pd/C werden in 10 mL THF gelöst und mit 1 mL Triethylamin versetzt. Es wird bei Raumtemperatur unter 1 atm Wasserstoffdruck über Nacht unter Rühren hydriert. Anschließend wird abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird aus ca. 2 mL $CHCl_3$, 2 mL Et_2O und 20 mL Cyclohexan als tiefroter Rückstand ausgefällt.

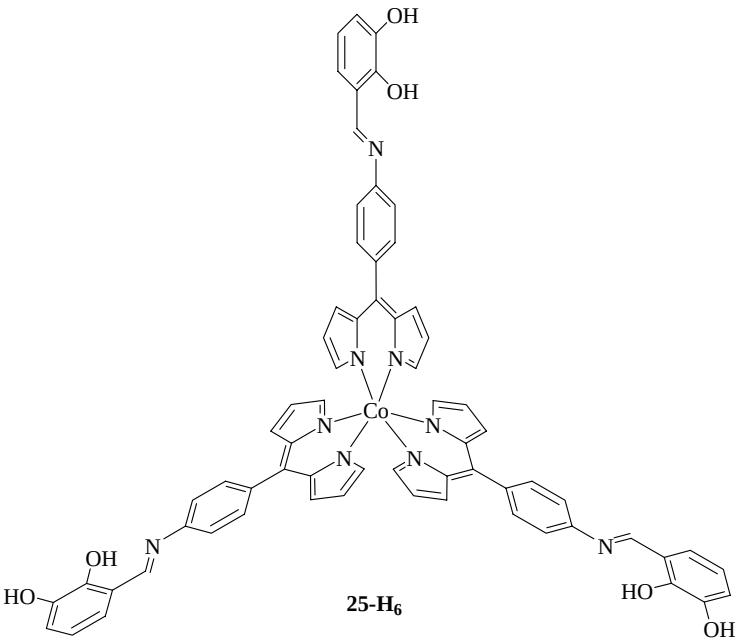


Ausbeute: 84.0 mg (0.11 mmol, 46%)

^{1}H-NMR (D_6-DMSO, 400 MHz, a7021214): δ = 7.13 (d, J = 8.4 Hz, 6, CH_{arom}), 6.79 (dd, J = 4.1, 1.4 Hz, 6H, CH_{pyrrol}), 6.65 (d, J = 8.4 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.36 (dd, J = 4.1, 1.6 Hz, 6H, CH_{pyrrol}), 6.16 (m, 6H, CH_{pyrrol}), 5.54 (s, 6H, NH) ppm.

Ligand 25-H_6

63.0 mg (0.08 mmol) Tris-[5-(4-aminobenzyl)-4,6-dipyrrinato]-Co(III) und 34.7 mg (0.25 mmol, 3.03 eq) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd werden in 20 mL Dichlormethan gelöst und über Nacht gerührt. Es werden 1 mL Methanol und 5 mL Et_2O zugefügt und mit 20 mL Cyclohexan überschichtet. Man lässt unverschlossen stehen, um den Liganden **25-H_6** zu kristallisieren.



25-H_6

Ausbeute: 82.0 mg (0.07 mmol, 78%)

^{1}H-NMR (D_6-DMSO, 400 MHz, a7022042): δ = 13.06 (s, 3H, OH), 9.27 (s, 3H, NCH), 9.06 (s, 2H, OH), 7.56 (m, 12H, CH_{arom}), 7.16 (d, J = 7.9 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.98 (d, J = 7.7 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.82 (dd, J = 7.9, 7.7 Hz, 6H, CH_{arom}), 6.74 (m, 6H, CH_{pyrrol}), 6.47 (m, 6H, CH_{pyrrol}), 6.36 (m, 6H, CH_{pyrrol}) ppm.

IR (KBr): *v* = 3526.8 (37.7%), 3477.8 (33.0%), 3438.9 (33.7%), 2919.5 (37.3%), 1621.4 (57.8%), 1553.2 (94.3%), 1460.9 (66.1%), 1407.8 (55.1%), 1379.4 (94.2%), 1348.0 (91.1%), 1273.7 (66.6%), 1249.4 (87.8%), 1205.9 (66.2%), 1032.6 (93.1%), 999.5 (96.9%), 885.7 (48.2%), 814.6 (77.4%), 771.6 (42.9%), 729.5 (72.3%) cm^{-1}.

MS (ESI): negativ: m/z = 1120.3 ($M\text{-}H^-$), 1000.5 ($C_{59}H_{44}N_9O_4Co^-$).

CHN-Analyse: $C_{66}H_{48}CoN_9O_6 \cdot 3\ H_2O \cdot C_6H_{12}$ (FG: 1260.28 g/mol): ber.: C 68.62%, H 5.28%, N 10.00%; gef.: C 68.29%, H 5.29%, N 10.08%.

(1 Molekül Cyclohexan pro Molekül Ligand wird auch im ^{1}H-NMR Spektrum beobachtet.)

Literaturverzeichnis

[1] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart **1992**; J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; J.-M. Lehn, *Science* **1985**, *227*, 849; J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91.

[2] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim **1995**.

[3] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**.

[4] 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.

[5] F. Vögtle, O. Safarowsky, C. Heim, A. Affeid, O. Braun, A. Mohry, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *77*, 247.

[6] F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1643.

[7] 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.

[8] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053.

[9] G. Ebert, *Biopolymere*, Teubner Verlag, Stuttgart **1993**; Z. A. Sabarova, *Advanced Organic Chemistry of Nucleic Acids*, VCH, Weinheim **1994**.

[10] G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851; H. Dugas, *Bioorganic Chemistry*, Springer-Verlag, New York **1999**.

[11] 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**; J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737; J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 964.

[12] L. Fabbrizzi, A. Poggi (Hrsg.), *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1994**; E. C. Constable, *Chem. Ind.* (London) **1994**, 56; E. C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity*, VCH, Weinheim **1995**, S. 183-231; A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach, *Perspectives in Coordination Chemistry*, VCH, Weinheim **1992**.

[13] E. Fischer, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 1894 *27*, 2985; P. Ehrlich, *Studies on Immunology*, J. Wiley & Sons, New York 1906; 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.

[14] D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6752.

[15] B. W. Purse, A. Gissot, J. Rebek Jr.**,** *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11222-11223; R. J. Hooley, S. M. Biros, J. Rebek Jr., *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3597; A. Scarso, A. Shivanyuk, O. Hayashida, and J. Rebek Jr.**,** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6239**.**

[16] S. Tashiro, M. Tominaga, Y. Yamaguchi, K. Kato, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1; S. Tashiro, M. Tominaga, Y. Yamaguchi, K. Kato, M. Fujita, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3211; T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13576; S. Tashiro, M. Tominaga, M. Kawano, B. Therrien, T. Ozeki, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4546; W.-Y. Sun, T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11570; K. Ono, M. Yoshizawa, T. Kato, K. Watanabe, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1835.

[17] D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6916; D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 759.

[18] J. L. Atwood, K.T. Holmann, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **1996**, 1401

[19] R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Muether and A.X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1697; R. W. Saalfrank, A. Dresel, V. Seitz, S. Trummer, F. Hampel, M. Teichert, D. Stalke, C. Stadler, J. Daub, V. Schünemann and A. X. Trautwein, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 2058.

[20] F.P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609.

[21] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041.

[22] E. C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity*, VCH, Weinheim **1995**, 183; A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach, *Perspectives in Coordination Chemistry*, VCH, Weinheim **1992**.

[23] M. Etienne, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *156*, 201.

[24] L. F. Szczepura, L. M. Witham, K. Takeuchi, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 5; S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.

[25] J. P. Wibaut, G. L. C. La Bastide, *Rec. Trav. Chim.* **1933**, *52*, 493.

[26] W. R. McWhinnie, G. C. Kulasingam, J. C Draper, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1199.

[27] L. Sacchoni, F. Mani, *Transition Met. Chem.* **1982**, *8*, 179.

[28] F. Mani, L. Sacchoni, *Comments Inorg. Chem.* **1983**, *2*, 157.

[29] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobi, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 193.

[30] J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 483.

[31] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 9.

[32] W. Hückel, H. Bretschneider, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, *70*, 2024.

[33] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.

[34] S. Trofimenko, *Scorpionates – The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands,* Imperial College Press, London, **1999**.

[35] N. Kitajima, Y. Moro-Oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737.

[36] N. Fatin-Rouge, E. Toth, D. Perret, R. H. Backer, A. E. Merbach, J.-C. G Bünzli, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10810.

[37] Z. R. Reeves, K. L. V. Mann, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, F. Barigeletti, N. J. Armaroli, *J. Chem. Soc*., *Dalton Trans.* **1999**, 349.

[38] D. D. Cox, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8085.

[39] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939.

[40] T. D. P. Stack, Timothy B. Karpishin, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1992,** *114***,** 1512.

[41] M. Cernerud, H. Adolfsson, Ch. Moberg, *Tetrahedron* **1997**, 2655.

[42] G. E. Greco, A. I. Popa, R. R. Schrock, *Organometallics* **1998**, *17*, 5591.

[43] K. Nomura, R. R. Schrock, W. M. Davis, *lnorg. Chem.* **1996**, *35,* 3695; J. Pinkas, B. Gaul, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115,* 3925.

[44] a) A. Aguiari, E. Bullita, U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, U. Russo, *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, *219*, 135; b) A. Aguiari, E. Bullita, U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 202, 157.

[45] M. Albrecht, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, P. Weis, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6832.

[46] A. J. Amoroso, J. C. Jefferey, P. L. Jones, J. A. McCleverty, P.Thornton, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1577.

[47] T. Kusukawa, T. Nakai, T. Okano, M. Fujita, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 284.

[48] S. Hiraoka, T. Yi, M. Shiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14510; S. Hiraoka, T. Tanaka, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13038; K. Harano, S. Hiraoka, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5300.

[49] R. W. Saalfrank, H. Glaser, B. Demleitner, F. Hampel, M. M. Chowdhry, V. Schönemann, A. X. Trautwein, G. B. M. Vaughan, R. Yeh, A. V. Davis, K. N. Raymond, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 493.

[50] C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1937; 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.

[51] M. Albrecht, I. Janser, S. Meyer, P. Weis, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2003**, 2854.

[52] D. J. Cram, J. M. Cram, *Container molecules and their guests*, RSC, Cambridge **1994**.

[53] A. Jasat, J. C. Sherman, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 931; R. C. Helgeson, K. Paek, C. B. Knobler, E. F. Maverick, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5590; J. C. Sherman, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4527.

[54] B. R. Beno, C. Sheu, K. N. Houk, R. Warmuth, D. J. Cram, *Chem. Commun.* **1998**, 301.

[55] D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6916.

[56] M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, *Science* **2006**, *312*, 251.

[57] L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Nature* **1997**, *389*, 469; R. M. Grotzfeld, N. Branda, J. Rebek, *Science* **1996**, *271*, 487.

[58] D. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1185

[59] D. L. Caulder, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1940.

[60] R. L. Paul, A. J. Amoroso, P. L. Jones, S. M. Couchman, Z. R. Reeves, L. H. Rees, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1563; S. P. Argent, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, L. P. Harding, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2005**, 4647.

[61] S. Tashiro, M. Tominaga, M. Kawano, T. Ozeki, M. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 371.

[62] Y. Pei, K. Brade, E. Brulé, L. Hagberg, F. Lake, Ch. Moberg, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2835; Ch. Moberg, Angew. Chem. **1998**, *110*, 260.

[63] J. Granander, R. Scott, G. Hilmersson, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4717.

[64] M. J. McKennon, A. I. Meyers, K. Drauz, M. Schwarm, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3568.

[65] L. W. Bieber, M. C. F. de Araújo, *Molecules* **2002**, *7*, 902.

[66] A. M. Dittler-Klingemann, F. E. Hahn, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1996; C. Ochs, F. E. Hahn, T. Lügger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1279.

[67] H. Pizzala, M. Carles, W. E. E. Stone, A. Thevand, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 935.

[68] M. Albrecht, I. Janser, S. Kamptmann, P. Weis, B. Wibbeling, R. Fröhlich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 37-43.

[69] M. Suzuki, S. Yoshida, K. Shiraga, T. Saegusa, *Macromolecules* **1998,** *31,* 1716.

[70] M. Hayashi, M. Ishii, K. Hiratani, K. Saigo, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6215; K. Hiratani, T. Takahashi, K. Kasuga, H. Sugihara, K. Fujiwara, K. Ohashi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5567; K. Hiratani, K. Kasuga, M. Goto, H. Uzawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12677; M. Hayashi, K. Hiratani, S. Kina, M. Ishii, K. Saigo, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6211; M. Hayashi, M. Ishii, K. Hiratani, K. Saigo, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6125.

[71] S. J. Rodgers, C. W. Lee, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1622; T. M. Garrett, P. W. Miller, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 128; F. E. Hahn, S. Rupprecht, K. H. Moock, *Chem. Commun.* **1991**, 224.

[72] M. Albrecht, I. Janser, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2005**, 157.

[73] H. Pizzala, M. Carles, W. E. E. Stone, A. Thevand, *Perkin Trans.* **2000**, 935.

[74] K. Binnemans, K. Lodewyckx , T.N. Parac-Vogt, R. Van Deun, B. Goderis, B. Tinant, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3028.

[75] E. E. Weinert, R. Dondi, S. Colloredo-Melz, K. N. Frankenfield, C. H. Mitchell, M. F reccero, S. E. Rokita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11940-11947.

[76] C. A. Schalley, *Mass Spectrom. Rev.* **2001**, *20*, 253; B. Baytekin, H. T. Baytekin, C.A. Schalley, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2825.

[77] M. G. Hutchings, J. Gasteiger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 455.

[78] Die Daten entstammen: NIST Standard Reference Database Nummer 69, Juni **2005** (Im Internet erhältlich als NIST webbook: http://webbook.nist.gov/)

[79] M. Albrecht, I. Janser, R. Fröhlich, *Synthesis* **2004**, 1977.

[80] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B.***1969**, *25*, 925.

[81] A. M. El-Hendawy, A. El-Ghany El-Kourashy, M. M. Shanab, *Polyhedron* **1992**, *11*, 523.

[82] Turbomole 5.8, see: R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Letters* **1989,** *162*, 165.

[83] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci,

M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

[84] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.

[85] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11099.

[86] G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1988**, *90*, 1730.

[87] J. Polster, H. Lachmann, *Spectrometric Titrations*, VCH: Weinheim, **1989**.

[88] M. Albrecht, S. Kamptmann, R. Fröhlich, *Polyhedron* **2003**, *22*, 643.

[89] J. Sanmartin, M. R. Bermejo, A. M. Garcia-Deibe, O. Piro, E. E. Castellano, *Chem. Commun.* **1999**, 1953.

[90] V. Chandrasekhar, R. Azhakar, G. T. S. Andavan, V. Krishnan, S. Zacchini, J. F. Bickley, A. Steiner, R. J. Butcher, P. Kögerler, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5989.

[91] H. K. Young, R. Beckerbauer, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1968; R. M. Yeh, J. Xu, G. Seeber, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6228.

[92] J. Franke, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 224.

[93] Vergleiche: M. Albrecht, K. Witt, O. Blau, *J. prakt. Chemie* **1998**, *562*.

[94] J. H. Chong, M. Sauer, B. O. Patrick, M. J. MacLachlan, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3823.

[95] M.J. Astle, S.P. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 2399.

[96] W. Stork, G. Manecke, *Macromol. Chem.* **1975**, 97; M. Formigni, I. Johannsen, K. Boubekeur, C. Nelsen, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3752.

[97] O. Mongin, *Synthesis* **2005**, 1771; G. Lai, X. R. Bu, J. Santos, E. A. Mintz, *Synlett* **1997**, 1275.

[98] A. J. Terpin, M. Ziegler, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 161.

[99] T. D. P. Stack, T. B. Karpishin, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1512.

[100] M. Albrecht, *Synlett* **1996**, 565.

[101] Modelling package, *PC Spartan O2*, Wavefunction Inc., Irvine, **2002**.

[102] M. Albrecht, I. Janser, J. Fleischhauer, Y. Wang, G. Raabe, R. Fröhlich, *Mendeleev Commun.* **2004**, 250.

[103] M.Albrecht, M. Schneider, H. Röttele, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 615.

[104] M. Albrecht, I. Janser, S. Burk, P. Weis, *Dalton Trans.* **2006**, 2875.

[105] M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1299.

[106] P. Coppo, M. Duati, V. N. Kozhevnikov, J. W. Hofstraat, L. De Cola, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1840; B. Quinodoz, G. Labat, H. Stoeckli-Evans, A. v. Zelewsky, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7994.

[107] I. Collamati, A. Furlani, *J. Organometal. Chem.* **1969**, *17*, 457; A. J. Deeming, G. Hogarth, M.-Y. (Venus) Lee, M. Saha, S. P. Redmond, H. (Taya) Phetmung, A. G. Orpen, *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *309*, 109; M. Albrecht, C. Riether, *Synlett* **1995**, 309.

[108] Christine N. Elgy, Cecil F. Wells, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **1980**, 2405.

[109] C. Brückner, V. Karunaratne, S. J. Rettig, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2182. C. Brückner, Y. Zhang, S. J. Rettig, D. Dolphin, *lnorg. Chim. Acta* **1997**, *263*,279; S. G. Telfer, J. D. Wuest, *Chem. Commun.* **2007**, 3166.

[110] I. Janser, Dissertation, RWTH-Aachen **2004**.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen Danken, die mich bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit unterstützt haben.

Prof. Dr. Markus Albrecht danke ich für die interessante Themenstellung, ausgezeichnete Betreuung und die zahlreichen und kritischen Diskussion.
Prof. Dr. Kazuhisa Hiratani und seiner Gruppe danke ich für die freundliche Aufnahme während meines dreimonatigen Aufenthalts in Japan.
Meinen Kolleginnen und Kollegen Yeni, Anna Exarchos, Triyanti, Olga Ossetska, Dr. Yun Song, Miriam Baumert, Sebastian Mirtschin, Stefanie Schiffers, Marcel Fiege, Sabrina Dehn, Dr. Rainer Nolting, Dr. Sören Schmid und nicht zuletzt Marita de Groot danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit, die die Arbeit im Labor erleichtert hat, und für die stets vorhandene Hilfsbereitschaft.

Ich bedanke mich bei Frau Müller und Herrn Dr. Runsink für die Aufnahme der NMR Spektren, bei Frau Küpper, Frau Dittmer und Frau Schellenberg für das Anfertigen der IR-Spektren und massenspektrometrischen Untersuchungen. Ferner möchte ich mich bei Frau Schleep für die Durchführung der Elementaranalysen bedanken.
Für die Messung von CD-Spektren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Raabe bedanken. Desweiteren möchte ich Herrn Prof. Lüchow für die Durchführung theoretischer Berechnungen danken.

Herrn Dr. Weis vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe (TH), sowie Frau Dr. Engeser, Herrn Prof. Dr. Schalley und Herrn Micheal Kogej vom Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn bzw. der Technischen Universität Berlin danke ich für die Messung von ESI-Massenspektren.

Für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse danke ich Herrn Dr. Fröhlich vom Institut für Organische Chemie der Universität Münster.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Laboranten, Auszubildenden und Studenten bedanken, die meine Arbeit während der letzten Jahre begleitet haben und mir hilfreich zur

Seite standen. Besonders erwähnen möchte ich an dieser Stelle Marita de Groot, Pierre Winandy, Tobias Storp, Björn Dreindl, Veit Houben und Anna Helmin.

Ferner danke ich Anna Exarchos, Michael Krings, Manuel Krott und Yeni für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich durch alle Höhen und Tiefen dieser Arbeit begleitet hat.

Lebenslauf

Name	Simon Burk
Geburtsdatum / Ort	7. 10. 1978 in Wuppertal
Familienstand	ledig

Ausbildung

07.1985 - 06.1998	Besuch von Grundschule und Gymnasium
10.06.1998	Erwerb des Abiturs am Städt. Wilhelm Dörpfeld Gymnasium
07.1998 - 08.1999	Zivil Dienst bei der Johanniter-Unfall-Hilfe mit Hauptschwerpunkt Behindertenbetreuung und Essen auf Rädern
10.1999 - 08.2001	Grundstudium der Chemie an der Bergischen Universität Wuppertal.
16.08.2001	Erwerb des Vordiploms
08.2001 - 09.2004	Hauptstudium der Chemie an der RWTH Aachen mit den Schwerpunkten Technische und Organische Chemie: Katalyse, Organische Synthese, Naturstoffe, Reaktionsführung
03.2004 - 09.2004	Diplomarbeit in der Technischen Chemie mit dem Titel: Neue chirale Liganden vom Quinaphostyp und ihre Anwendung in der enantioselektiven Katalyse.
03.09.2004	Erwerb des Diploms
10.2004 - 10.2007	Promotion in der organischen Chemie an der RWTH Aachen mit dem Thema: Synthese und Eigenschaften metallosupramolekularer Tetraeder.

Praktika

04.2003 - 07.2003	Praktikum am CEA/CNRS Grenoble (Frankreich). Synthese und Anwendung von biomimetischen Wasserstoffüberträgern.
05.2006 - 08.2006	Forschungsprojekt an der Universität Utsunomiya (Japan). Entwicklung von Cäsiumbindenden Hohlräumen.